قابلیت روش طیف‌سنجی مرئی- مادون قرمز نزدیک در پیش‌بینی چند ویژگی شیمیایی خاک‌های استان اصفهان

فاطمه خیامیم[۱]، حسین خادمی[۱*]، بو استنبرگ[۲] و یوهانا ویترلیند[۲]

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۳/۳/۹ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۳/۱۱/۲۸)

چکیده

طیف‌سنجی مرئی- مادون قرمز نزدیک یک روش غیرمخرب، سریع، ارزان، دارای حداقل آماده‌سازی نمونه و بدون ضرر و تخریب برای محیط زیست می‌باشد. تاکنون مطالعه‌ای در مورد استفاده از این روش در برآورد ویژگی‌های خاک‌های کشورمان انجام نشده است. این پژوهش با هدف بررسی توانایی این روش در برآورد مقدار ماده آلی، کربنات‌ها و درصد گچ خاک‌های سطحی استان اصفهان انجام شد. تعداد ۲۴۸ نمونه مرکب خاک سطحی از کل استان اصفهان جمع‌آوری شد. مقدار ماده آلی، درصد گچ و آهک خاک با روش‌های استاندارد اندازه‌گیری شد. آنالیز طیفی خاک‌های مورد نظر با استفاده از دستگاه طیف‌سنج زمینی با دامنه طول موج ۲۵۰۰-۳۵۰ نانومتر انجام شد. پس از ثبت طیف‌ها انواع روش‌های پیش‌پردازش مورد ارزیابی قرار گرفت. سپس از رگرسیون حداقل مربعات جزئی برای پیش‌بینی پارامترهای مورد نظر استفاده شد. نتایج نشان داد که مقادیر ضرایب تبیین برای ماده آلی، کربنات‌ها و گچ به‌ترتیب ۰/۶۱، ۰/۴۵ و ۰/۸ می‌باشد. با توجه به مقادیر RPD (Ratio of Prediction to Deviation)، پیش‌بینی مدل برای درصد گچ کاملاً مناسب بود و برای ماده آلی نیز قابل قبول است این درحالی است که پیش‌بینی مدل برای درصد کربنات‌های خاک ضعیف می‌باشد. بنابراین، روش طیف‌سنجی مرئی- مادون قرمز نزدیک قابلیت اندازه‌گیری همزمان چند ویژگی خاک را دارا می‌باشد و دقت مدل‌سازی نیز تا حد زیادی قابل قبول است.

واژه‌های کلیدی: طیف‌سنجی، مرئی- مادون قرمز نزدیک، ماده آلی، گچ، کربنات‌ها

۱. گروه خاک‌شناسی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه صنعتی اصفهان

۲. گروه علوم خاک و محیط زیست، دانشگاه علوم کشاورزی سوئد

*: مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی:hkhademi@cc.iut.ac.ir

Archive of SID

www.SID.ir

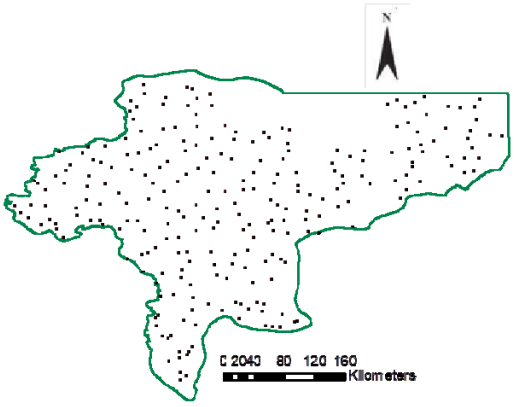
مقدمه

امروزه نیاز جهانی به جمع‌آوری اطلاعات مکانی خاک به‌منظور پایش محیط زیست، مدل‌سازی و مدیریت مکانی خاک بسیار چشم‌گیر است. بنابراین، جمع‌آوری اطلاعات مکانی خاک از سطح وسیع نیازمند تکنیک‌های جدیدی است که به‌صورت ساده، ارزان و در حداقل زمان ممکن بتواند اطلاعات چندین خصوصیت خاک را ثبت نماید (۱۸). استفاده از طیف‌سنجی انعکاسی مرئی- مادون نزدیک در دو دهه اخیر توجهات زیادی را به خود جلب کرده است. این رشد چشم‌گیر به‌علت اطلاعات زیادی است که طیف‌ها با خود به‌همراه دارند. به‌علاوه، توسعه آمار چند متغیره و تکنیک‌های داده‌کاوی باعث افزایش کاربرد این روش در علوم خاک و کشاورزی شده است. از مهم‌ترین مزایای تکنیک طیف‌سنجی مرئی- مادون قرمز نزدیک این است که این روش غیرمخرب، سریع، ارزان، دارای حداقل آماده‌سازی نمونه و بدون ضرر و تخریب برای محیط زیست می‌باشد (۱۰).

به تهیه منحنی بازتاب پدیده یا پدیده‌های مورد نظر در محدوده‌ای از طول موج‌های مشخص طیف‌سنجی گویند (۱۴). طیف‌سنجی می‌تواند به دو شکل زمینی (Field) و تصویری (Imaging) صورت گیرد. در هر دو حالت طیف‌سنجی انرژی الکترومغناطیسی گسیل شده از یک منبع نور به پدیده برخورد نموده، بخشی از آن منعکس، قسمتی جذب و بخشی دیگر عبور داده می‌شود. بنابراین طیف‌سنجی یک نوع اندازه‌گیری کمّی انعکاس، جذب یا عبور است. اسپکترورادیومترها برای این اندازه‌گیری مورد استفاده قرار می‌گیرند (۵ و ۱۴). تقریباً تمام ترکیباتی که پیوند کووالانسی دارند، اعم از آلی یا معدنی فرکانس‌های متفاوتی از اشعه الکترومغناطیس در محدوده مادون قرمز را جذب می‌کنند (۱). جذب تابش مادون قرمز با تغییر انرژی در حدود ۲ تا ۱۰ کیلو کالری بر مول همراه است و فرکانس‌های ارتعاشی کششی و خمشی پیوند کووالانسی اکثر مولکول‌ها را شامل می‌گردد (۱). تمام پیوندهای موجود در مولکول قادر به جذب انرژی مادون قرمز نیستند و تنها آن دسته از پیوندهایی که دارای گشتاور قطبی (Dipole moment) هستند قادر به جذب اشعه مادون قرمز بوده و پیوندهای متقارن نظیر H_2 اشعه مادون قرمز را جذب نمی‌کنند (۱). هر پیوند دارای فرکانس ارتعاش طبیعی خاصی است، بنابراین هیچ دو مولکولی با ساختمان متفاوت طیف مشابهی در محدوده مادون قرمز ندارند. بنابراین، به لحاظ ویژگی‌های خاص ترکیب مولکولی و ساختار خاص، پدیده مورد نظر رفتار طیفی منحصری را ایجاد می‌کند. به‌همین دلیل، به رفتار طیفی در این ناحیه از طیف الکترومغناطیس اثرانگشت (Finger printing) طیفی نیز می‌گویند (۱ و ۵).

در تحقیقات گذشته از روش طیف‌سنجی مرئی- مادون قرمز نزدیک به‌منظور تعیین ویژگی‌های خاک استفاده شده است. اسلام و همکاران (۱۲) توانایی طیف‌سنجی انعکاسی ماوراءبنفش- مرئی- مادون قرمز نزدیک را در پیش‌بینی همزمان برخی از ویژگی‌های خاک مورد بررسی قرار دادند. نتایج آنها نشان داد که دقت این روش برای اندازه‌گیری پ- هاش، مقدار رطوبت وزنی، ظرفیت تبادل کاتیونی، کلسیم و منیزیم تبادلی خوب بود، درحالی‌که پیش‌بینی‌ها برای هدایت الکتریکی، آهن آزاد، شن، سیلت، سدیم و پتاسیم تبادلی ضعیف است. دبائنه و همکاران (۶) از روش طیف‌سنجی مرئی- مادون قرمز نزدیک برای تخمین مقدار کربن آلی خاک، اسیدیته خاک و مقادیر منیزیم، پتاسیم، فسفر و درصد رس خاک سطحی استفاده کردند. نتایج آنها نشان داد که بهترین ضریب تبیین برای درصد کربن آلی خاک (۰/۶۵) و منیزیم خاک (۰/۶۹) به‌دست آمد، درحالی‌که ضرایب تبیین برای سایر پارامترها ضعیف بود. آنها این‌طور نتیجه‌گیری کردند که طراحی مدل کالیبراسیونی و تعداد نمونه‌های کالیبراسیون در مدل‌سازی بسیار مؤثر است. همچنین این محققین تخمین ضعیف درصد رس خاک را به تنوع بالای منطقه از لحاظ بافت خاک مرتبط دانستند. سامرس و همکاران (۱۸) با بررسی ۳۰۰ خاک در منطقه جنوب استرالیا به ارزیابی روش طیف‌سنجی مرئی مادون قرمز نزدیک در برآورد کربن آلی، مقدار رس، اکسیدهای آهن و کربنات‌های خاک پرداختند.

www.SID.ir



شکل ۱. موقعیت جغرافیایی نقاط نمونه‌برداری در استان اصفهان

نتایج آنها نشان داد که ضریب تبیین برای درصد رس، مقدار کربن آلی، اکسیدهای آهن و کربنات‌های خاک به‌ترتیب ۰/۶۶، ۰/۵۷، ۰/۶۱ و ۰/۶۹ می‌باشد و مقادیر RMSE نیز به‌ترتیب ۳/۱۳، ۰/۳۵، ۰/۲۳ و ۲/۹ درصد گزارش شد.

با توجه به این‌که تاکنون مطالعه‌ای مبنی بر استفاده از روش طیف‌سنجی مرئی- مادون قرمز نزدیک در برآورد ویژگی‌های خاک‌های کشورمان انجام نشده است، این پژوهش با هدف بررسی توانایی روش طیف‌سنجی مرئی- مادون قرمز نزدیک در برآورد مقدار ماده آلی، کربنات‌ها و درصد گچ خاک‌های سطحی کل استان اصفهان انجام شد. همچنین تأثیر روش‌های مختلف پیش‌پردازش داده‌های طیفی در مدل‌سازی مورد ارزیابی قرار گرفت.

مواد و روش‌ها

این مطالعه در کل استان اصفهان با وسعت ۱۰۷۰۴۵ کیلومتر مربع انجام شد. استان اصفهان بین ′۴۲ °۳۰ تا ′۲۷ °۳۴ عرض شمالی و ′۳۸ °۴۹ تا ′۳۲ °۵۵ طول شرقی در بخش مرکزی ایران واقع شده است (۲۲).

به‌منظور نمونه‌برداری خاک، منطقه مطالعاتی به‌طور منظم و به ابعاد ۲۰ کیلومتر در ۲۰ کیلومتر شبکه‌بندی شده و در هر شبکه محل نمونه‌برداری به‌طور تصادفی انتخاب شد. نمونه‌برداری به‌صورت مرکب حاصل از ۵ نمونه (رئوس و مرکز مربعی به ابعاد ۲۰×۲۰ متر) و از عمق ۰ تا ۲۰ سانتی‌متر انجام شد. در مجموع با توجه به شبکه‌بندی مورد نظر ۲۴۸ نمونه خاک از کل استان جمع‌آوری شد (شکل ۱).

مقدار ماده آلی خاک در نمونه‌های مورد مطالعه به روش والکی- بلک اندازه‌گیری شد. علاوه‌بر مقدار ماده آلی درصد گچ و کربنات‌های خاک نیز به‌ترتیب با روش‌های آون و تیتراسیون برگشتی مورد ارزیابی قرار گرفتند (۱۵). برای آنالیز طیفی خاک‌های مورد نظر از دستگاه طیف‌سنج زمینی با دامنه طول موج ۲۵۰۰-۳۵۰ نانومتر استفاده شد. تقریباً ۵۰ گرم از هر نمونه خاک هواخشک با اندازه کوچک‌تر از ۲ میلی‌متر برای آنالیز مورد استفاده قرار گرفت. در آزمایشگاه با استفاده از اسپکترومتر مرئی- مادون قرمز نزدیک طیف پخشیده انعکاسی نمونه‌ها ثبت شد و لامپ هالوژنه ۲۰ واتی به‌عنوان منبع نوری مورد استفاده قرار گرفت. سرعت برداشت هر منحنی طیفی ۰/۱ ثانیه بود. این اسپکترومتر با صفحه سفید مبنا (White panel Spectralon) در هر ۵ نمونه واسنجی شد. برای هر نمونه ۵۰ طیف برای به حداکثر رساندن نسبت سیگنال به نویز میانگین گرفته شد. منحنی‌های به‌دست آمده بلافاصله و به‌طور خودکار با استفاده از نرم‌افزار RS[۳] موجود بر روی رایانه قابل حمل متصل به دستگاه میانگین‌گیری شده و به‌صورت یک منحنی طیفی به نمایش در آمد. برای هر نمونه ۳ تکرار ثبت گردید.

به‌دلیل این‌که هنگام اندازه‌گیری‌های طیفی و به‌ویژه در

Archive of SID
www.SID.ir

صحرا این اندازه‌گیری‌ها تحت تأثیر عوامل ناخواسته مثل رطوبت خاک، زبری سطح خاک، بقایای آلی درشت، آلودگی پروب به‌علت گرد و غبار، تغییر فاصله سنسور و خاک و تأثیرات پرتوافکنی جوی قرار می‌گیرند، پیش‌پردازش داده‌های طیفی نقش مؤثری در بهبود کالیبراسیون دارد (۴ و ۱۷). روش‌های پیش‌پردازش به‌منظور حذف و یا به حداقل رساندن تأثیرات یاد شده انجام می‌شوند. این تأثیرات شامل تغییر خط زمینه، تغییرات شیب و تغییرات در صاف کردن منحنی‌ها می‌باشد. به‌منظور انجام پیش پردازش طیف‌ها، ابتدا دو بخش نویزی ابتدا و انتهای طیف‌ها در محدوده بین ۳۵۰ تا ۴۵۰ و ۲۵۰۰-۲۴۵۰ نانومتر حذف گردید. به‌علاوه دو وقفه حاصل از تغییر دیتکتور در محدوده ۹۰۰ و ۱۷۰۰ نانومتر نیز حذف شد (۲۰). پس از ثبت طیف‌ها ابتدا از سه طیف ثبت شده برای هر نمونه میانگین گرفته شد و سپس مقادیر انعکاس به جذب تبدیل شد. انواع روش‌های پیش‌پردازش شامل فیلتر میانه، فیلتر ساویتزکی (Savitzky) و گلای (Golay)، نرمال‌سازی بر اساس میانگین، متغیر نرمال استاندارد (SNV)، تصحیح پخشیده چندگانه (MSC)، مشتق اول به‌همراه فیلتر ساویتزکی و گلای و مشتق دوم به‌همراه فیلتر ساویتزکی و گلای انجام شدند.

پس از انجام پیش‌پردازش، به کمک آنالیز مؤلفه‌های اصلی (PCA) اطلاعات طیفی به‌دست آمده را خلاصه نموده، تا بتوان جهات با حداکثر واریانس داده‌های طیفی را جستجو نمود. سپس از رگرسیون حداقل مربعات جزئی (PLSR) (Partial Least Square Regression) برای پیش‌بینی پارامترهای مورد نظر استفاده شد. بدین منظور ابتدا مجموعه داده‌ها به‌صورت تصادفی به دو گروه کالیبراسیون و اعتبارسنجی تقسیم گردید. تعداد نمونه‌های گروه کالیبراسیون و اعتبارسنجی به‌ترتیب ۱۶۵ و ۸۳ نمونه بود. برای انتخاب بهترین مؤلفه در مدل در گروه کالیبراسیون از روش اعتبارسنجی متقابل با یک نمونه خارج شده (Leave one out cross validation) استفاده شد. در این روش پس از خارج کردن یک نمونه، برای n-۱ مشاهده دیگر مدل رگرسیون حداقل مربعات جزئی برازش داده می‌شود و با این کار همه نمونه‌ها در اعتبارسنجی مدل استفاده خواهند شد. درنهایت بهترین مدل برازش داده شده بر اساس حداقل ریشه میانگین مربعات خطای پیش‌بینی (Root Mean Square Error of Prediction) معرفی شد (۷). به‌علاوه پیش‌بینی مقادیر پارامتر مورد نظر برای گروه اعتبارسنجی انجام شده و دقت مدل مورد ارزیابی قرار گرفت. مراحل توصیف‌های آماری متغیرها، پیش‌پردازش طیف‌ها و مدل‌سازی با استفاده از نرم‌افزار Unscrambler X 10.3 انجام شد.

نتایج و بحث

توصیف آماری ویژگی‌های خاک

جدول ۱ توصیف آماری ویژگی‌های خاک را در دو گروه کالیبراسیون و اعتبارسنجی نشان می‌دهد. میانگین مقادیر ماده آلی، کربنات‌ها و گچ در گروه کالیبراسیون به‌ترتیب ۰/۴، ۲۹/۶ و ۴/۶ درصد می‌باشد. این مقادیر برای گروه اعتبارسنجی تقریباً مشابه است. انحراف معیار مقادیر ماده آلی، کربنات‌ها و گچ در گروه کالیبراسیون به‌ترتیب ۰/۴، ۱۷/۹ و ۶/۳ درصد و در گروه اعتبارسنجی ۰/۴، ۱۷/۱ و ۷/۸ درصد می‌باشد. این مسئله به روشنی نشان می‌دهد که گروه اعتبارسنجی نماینده مناسبی از مجموعهٔ داده‌ها می‌باشد. از بین سه پارامتر مورد بررسی، ماده آلی و گچ چولگی مثبت دارند، بدین معنی که مقادیر کمتر این پارامترها در منطقه مطالعاتی فراوانی بیشتر دارد.

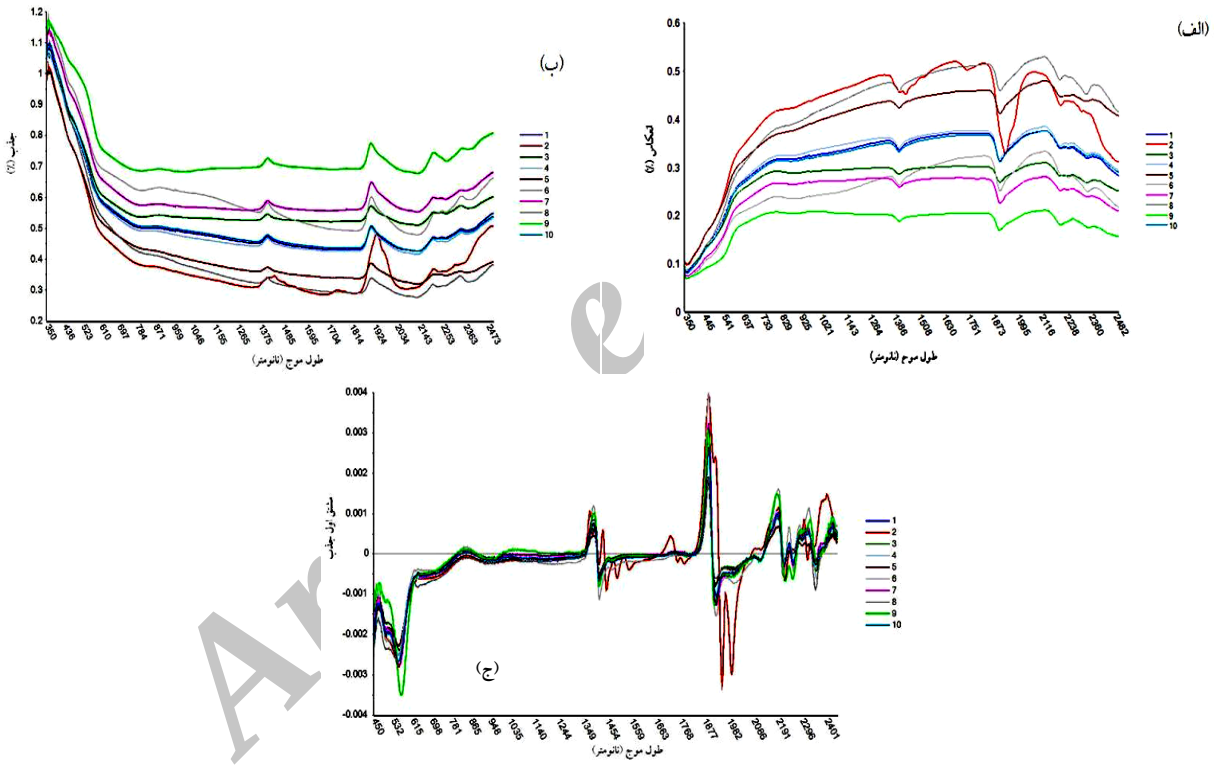
ویژگی‌های طیف‌های خاک

شکل ۲ – الف طیف انعکاسی مجدوده مرئی- مادون قرمز نزدیک به‌دست آمده در ده نمونه خاک را نشان می‌دهد. شکل کلی همه طیف‌ها در همه خاک‌ها تقریباً مشابه است، به‌طوری‌که ویژگی‌های جذبی آب و رس در همه طیف‌ها مشاهده می‌شود، البته اختلافاتی در میزان شدت انعکاس وجود دارد. ویژگی جذبی آب در ۱۴۰۰ و ۱۹۰۰ نانومتر به‌علت فرکانس ارتعاشات پایه مولکول آب شامل کشش متقارن و نامتقارن پیوند O-H و خمش O-H مشاهده می‌شود (۱۱). ویژگی جذبی رس در

www.SID.ir

جدول ۱. توصیف آماری ویژگی‌های خاک در دو گروه کالیبراسیون و اعتبارسنجی

	کالیبراسیون			اعتبارسنجی		
	ماده آلی	کربنات‌ها	گچ	ماده آلی	کربنات‌ها	گچ
میانگین	۰/۴	۲۹/۶	۴/۶	۰/۴	۲۴/۷	۶/۰
حداکثر	۲/۵	۸۰	۴۱/۶	۲/۴	۶۷	۳۸/۸
حداقل	۰/۰۲	۰/۲	۰/۰۱	۰/۰۴	۰/۲	۰/۰۱
انحراف معیار	۰/۴	۱۷/۹	۶/۳	۰/۴	۱۷/۱	۷/۸
واریانس	۰/۲	۳۲۱/۳	۴۰/۴	۰/۲	۲۹۲/۲	۶۰/۸
چولگی	۲/۲	۰/۴	۳/۳	۲/۰	۰/۶	۲/۳
کشیدگی	۴/۴	-۰/۶	۱۴/۶	۴/۳	-۰/۵	۵/۶
میانه	۰/۲	۲۶/۷	۳/۶	۰/۲	۱۹/۹	۴/۲

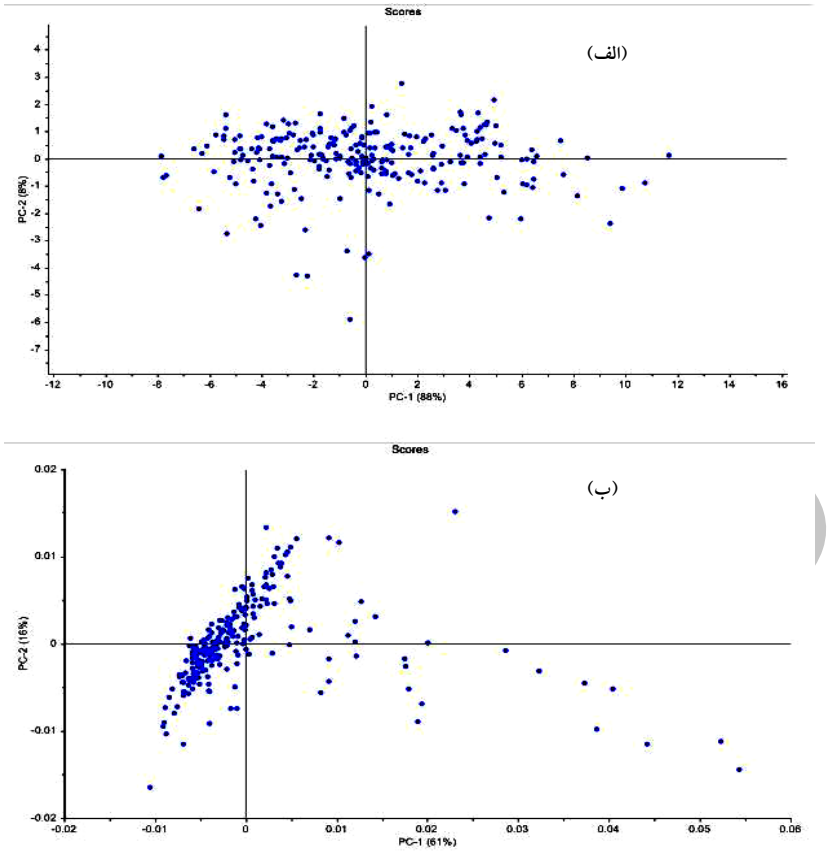


شکل ۲. مقادیر انعکاس الف)، ب) جذب و ج) مشتق اول، طیف‌های محدوده مرئی- مادون قرمز نزدیک در ده نمونه خاک

۲۲۰۰ نانومتر می‌باشد. کانی‌های خاک نور را در ناحیه‌های مرئی- مادون قرمز نزدیک و میانی جذب می‌کنند. پاسخ طیفی کانی‌های رسی در نتیجه ارتعاش مولکول‌های آب ساختمانی، گروه‌های هیدروکسیل، چارچوب سیلیکات و کاتیون‌های اکتاهدرال، تتراهدرال و بین لایه‌ای است (۸). اکسیدهای آهن در در محدوده مرئی و کربنات‌ها در ۲۳۰۰ نانومتر قابل مشاهده‌اند (۵ و۱۹). مقادیر انعکاس از طریق رابطه ۱ به جذب تبدیل شد. شکل ۲- ب نمودارهای جذب طیف مرئی- مادون قرمز ده نمونه خاک را نشان می‌دهد.

$$A=\log(1/R) \qquad [1]$$

www.SID.ir



شکل ۳. الف) تحلیل مؤلفه‌های اصلی مقادیر جذب و ب) مشتق اول داده‌های طیفی خاک‌های استان اصفهان

در رابطه ۱، A و R به‌ترتیب مقادیر جذب و انعکاس بر حسب درصد را نشان می‌دهند. یکی از انواع روش‌های پیش‌پردازش معمول در مطالعات طیف‌سنجی روش مشتق اول+فیلتر ساویتزکی و گلای است.شکل ۲- ج نمودارطیف‌های مرئی- مادون قرمز نزدیک در ده نمونه خاک را پس از انجام پیش‌پردازش (مشتق اول+ فیلتر ساویتزکی و گلای) نشان می‌دهد.

تحلیل مؤلفه‌های اصلی

روش تحلیل مؤلفه اصلی روشی است که متغیرهای موجود در یک فضای چندبعدی همبسته را به یک مجموعه از مؤلفه‌های غیرهمبسته خلاصه می‌کند که هر یک از آنها ترکیب خطی از متغیرهای اصلی می‌باشند. مؤلفه‌های غیرهمبسته به‌دست آمده مؤلفه‌های اصلی (PC) نامیده می‌شوند که از بردارهای ویژه ماتریس کوواریانس یا ماتریس همبستگی متغیرهای اصلی به‌دست می‌آیند. اولین مؤلفه بیشترین اطلاعات را با خود به‌همراه دارد و از نقطه نظر آماری بیشترین واریانس را توضیح می‌دهد. مؤلفه دوم بیشترین اطلاعات باقیمانده که توسط مؤلفه اول توضیح داده نشده است را بیان می‌کند. با انتخاب چند مؤلفه اصلی اول، سایر مؤلفه‌ها از محاسبات بعدی حذف می‌شوند (۷). شکل ۳ الف و ب به‌ترتیب نمودارهای امتیاز (Score) تحلیل مؤلفه‌های اصلی برای مقادیر جذب (الف) و مشتق اول (ب) طیف‌های محدوده مرئی- مادون قرمز نزدیک را نشان می‌دهند. در نمودار جذب مؤلفه اول ۸۸ درصد از واریانس داده‌ها را توجیه می‌کند و مؤلفه‌های دوم و سوم به‌ترتیب ۸ و ۴ درصد از تغییرات را توجیه می‌کند. برطبق این نمودار هیچ گروه‌بندی خاصی در نمونه‌های خاک بر اساس خصوصیات طیفی‌شان مشاهده نمی‌شود. با استفاده از این

www.SID.ir

جدول۲. نتایج مدل‌سازی برخی ویژگی‌های خاک‌های استان اصفهان به روش رگرسیون حداقل مربعات جزئی

ویژگی خاک	کالیبراسیون			اعتبارسنجی		
	R^2	RMSEC	RPD	R^2	RMSEP	RPD
ماده آلی	۰/۷۳	۰/۲۴	۱/۹۵	۰/۶۱	۰/۳۰	۱/۶۳
کربنات‌ها	۰/۵۸	۱۱/۶۳	۱/۵	۰/۴۵	۱۲/۵۱	۱/۳۶
گچ	۰/۶۴	۳/۷۸	۱/۶۷	۰/۸	۳/۴۳	۲/۲۷

نمودار می‌توان نمونه‌هایی که دارای طیف متفاوت از سایر نمونه‌ها هستند را شناسایی کرد و چنان‌چه پس از بررسی‌های لازم داده پرت تشخیص داده شوند، می‌توان از مجموعه داده‌ها حذف نمود. پس از تبدیل داده‌های جذب به مقادیر مشتق اول گرفته شده مشاهده می‌شود که گروهی از نمونه‌ها از سایر نمونه‌ها جدا شده‌اند (شکل ۳ ب). پس از انتخاب این گروه و شناسایی آنها می‌توان دریافت که این نقاط به نمونه‌های خاک با درصد بالای گچ تعلق دارند. این نمونه‌ها دارای طیف مرئی- مادون قرمز متفاوتی در مقایسه با سایر نمونه‌های خاک هستند. با بررسی نمودارهای تأثیر می‌توان دریافت که این گروه از خاک‌ها با خصوصیات طیفی متفاوت از سایر خاک‌ها تأثیر چشم‌گیری بر مدل رگرسیونی دارند. به‌طور مثال طیف خاک شماره ۲ در شکل ۲، خاکی با ۴۱ درصد گچ می‌باشد و طیف کاملاً متفاوتی از سایر خاک‌ها دارد.

پیش‌بینی ویژگی‌های خاک

جدول ۲ مقادیر R^2، RMSE و RPD حاصل از مدل‌سازی توسط رگرسیون حداقل مربعات جزئی را برای سه پارامتر ماده آلی، کربنات‌ها و گچ خاک‌های استان اصفهان نشان می‌دهد. همچنین، شکل ۴ نمودارهای مقادیر اندازه‌گیری شده در برابر مقادیر پیش‌بینی شده ماده آلی، کربنات‌ها و گچ را در گروه اعتبارسنجی نشان می‌دهد. مقادیر ضرایب تبیین در گروه اعتبارسنجی برای ماده آلی، کربنات‌ها و گچ به‌ترتیب ۰/۶۱، ۰/۴۵ و ۰/۸ می‌باشد و مقادیر ریشه حداقل مربعات خطا نیز به‌ترتیب ۰/۳، ۱۲/۵۱ و ۳/۴۳ درصد می‌باشد. علاوه بر RMSEP دقت مدل پیش‌بینی شده توسط RPD که نسبت انحراف معیار مقادیر اندازه‌گیری شده به حداقل مربعات خطای مدل می‌باشد نیز مورد ارزیابی قرار می‌گیرد (۲۱). تفسیر RPD بین محققین متفاوت است ولی آن‌چه که به‌طور کلی قابل قبول است این‌است که زمانی‌که مقدار RPD کمتر از ۱/۵ باشد، پیش‌بینی مدل ضعیف است و اگر بین ۱/۵ تا ۲ باشد پیش‌بینی قابل قبول است و اگر بیش از ۲ باشد پیش‌بینی کاملاً مناسب بوده است (۲۱ و ۱۸). با توجه به مقادیر RPD پیش‌بینی مدل برای درصد گچ کاملاً مناسب بوده و برای ماده آلی نیز قابل قبول است این در حالی‌است که پیش‌بینی مدل برای درصد کربنات‌های خاک ضعیف می‌باشد.

همان‌طور که شکل ۴ (الف) نشان می‌دهد پیش‌بینی مدل رگرسیونی برای ماده آلی تا حد زیادی قابل قبول و مقادیر پیش‌بینی شده توسط مدل مشابه مقادیر اندازه‌گیری شده می‌باشد. درصد گچ موجود در خاک نیز به‌ویژه در مقادیر بالای آن به خوبی توسط مدل رگرسیونی پیش‌بینی شده و در اغلب موارد کم‌برآوردی مشاهده می‌شود (شکل ۴- ج). اختلاف مقادیر واقعی و پیش‌بینی شده توسط مدل درباره تخمین مقادیر کربنات‌ها چشم‌گیر بوده و کم‌برآوردی و بیش‌برآوردی در داده‌های پیش‌بینی شده مشاهده می‌شود. لازم به ذکر است تمامی تفاسیر انجام شده بر اساس نتایج آنالیزهای آزمایشگاهی می‌باشند که خود منشأ خطای فراوانی هستند.

بدون شک بیشترین مطالعات طیف‌سنجی مرئی- مادون قرمز نزدیک به ارزیابی ماده آلی خاک مربوط است. اما محققین مختلف نتایج متفاوتی در ارزیابی مقدار ماده آلی به‌دست آورده‌اند. بن‌دور و بنین (۳) با مطالعه ۹۰ خاک در مناطق خشک و نیمه‌خشک اسرائیل ضریب تبیین ۰/۵۵ را گزارش

Archive of SID

www.SID.ir

جدول۳. تأثیر روش‌های مختلف پیش‌پردازش طیفی بر دقت مدل‌سازی به روش حداقل مربعات جزئی در ویژگی‌های مورد مطالعه

روش پیش‌پردازش	ماده آلی		کربنات‌ها		گچ	
	R^2	RMSE	R^2	RMSE	R^2	RMSE
جذب بدون پیش پردازش	۰/۷	۰/۲۵	۰/۵۳	۱۲/۲۵	۰/۶۲	۳/۸۹
فیلتر میانه	۰/۶۸	۰/۲۶	۰/۵۳	۱۲/۲۵	۰/۶۲	۳/۸۹
فیلتر ساویتزکی و گلای	۰/۶۸	۰/۲۶	۰/۵۳	۱۲/۲۵	۰/۶۲	۳/۸۹
نرمال‌سازی براساس میانگین	۰/۶۸	۰/۲۶	۰/۵۸	۱۱/۶۳	۰/۶۴	۳/۷۸
SNV	۰/۶۱	۰/۲۹	۰/۴۸	۱۲/۸۷	۰/۵۶	۴/۲
MSC	۰/۶۰	۰/۲۹	۰/۴۶	۱۳/۲۱	۰/۴۷	۴/۶۱
مشتق اول+فیلتر ساویتزکی و گلای	۰/۷۳	۰/۲۴	۰/۵۲	۱۲/۳۶	۰/۶۱	۳/۹۵
مشتق دوم+فیلتر ساویتزکی و گلای	۰/۵	۰/۳۳	۰/۵۱	۱۲/۴۶	۰/۶۱	۳/۹۵

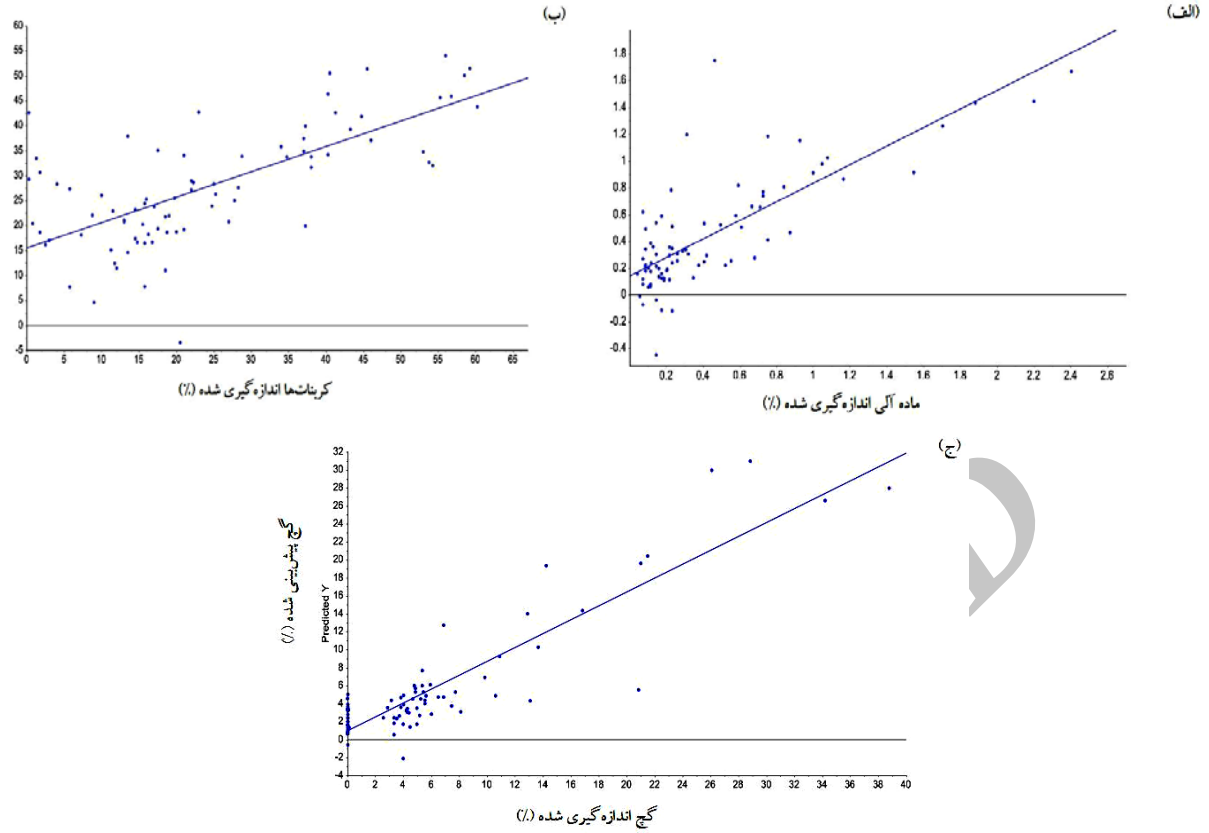
کردند. استنبرگ و همکاران (۱۶) با مطالعه ۲۰۶۰ نمونه خاک سطحی در سوئد ضریب تبیین ۰/۴۶ را به‌دست آوردند. نتایج آیچی و همکاران (۲) برای تخمین مقدار کربن آلی خاک نشان داد که تطابق بالایی بین مقادیر اندازه‌گیری شده و پیش‌بینی شده وجود دارد به‌طوری‌که ضریب تبیین، ریشه حداقل مربعات خطای تخمین و انحراف نسبی پیش‌بینی به‌ترتیب ۰/۹۱، ۰/۳۶ و ۳/۴ بود. استنبرگ و همکاران (۱۷) معتقدند که تنوع نتایج برای تخمین ماده آلی دلایل متفاوتی دارد که در ذیل به آنها اشاره می‌شود: اگرچه مواد آلی ویژگی‌های جذبی خاصی در محدوده مادون‌قرمز نزدیک دارند ولی در اغلب موارد این ویژگی‌های جذبی ضعیف‌اند. بنابراین در خاک‌هایی که تنوع کانی‌شناسی بالایی وجود دارد و یا مقادیر شن در آنها زیاد است، ویژگی‌های جذبی ماده آلی به‌علت پخش نور با حضور کوارتز پوشیده می‌شود بنابراین، تخمین ماده آلی در این نوع خاک‌ها ضعیف خواهد بود.

تأثیر روش‌های مختلف پیش‌پردازش بر پیش‌بینی مدل

جدول ۳ پارامترهای مدل‌های ساخته شده برای پیش‌بینی ماده آلی، کربنات‌ها و گچ در خاک‌های استان اصفهان براساس روش‌های مختلف پیش‌پردازش را نشان می‌دهد. در مورد ماده آلی بهترین و ضعیف‌ترین نتایج مدل‌سازی به‌ترتیب در روش مشتق اول، فیلترساویتزکی و گلای و مشتق دوم، فیلتر ساویتزکی و گلای به‌دست آمد. در مطالعات گذشته نیز نتایج مدل‌سازی با روش پیش‌پردازش مشتق دوم به‌عنوان ضعیف‌ترین روش گزارش شده است چرا که در این روش نویزها افزایش می‌یابند (۹). بهترین و ضعیف‌ترین نتایج مدل‌سازی برای کربنات‌ها و گچ نیز به‌ترتیب در روش‌های نرمال‌سازی بر اساس میانگین و MSC مشاهده شد.

کازنیرک (۱۳) با مطالعه ۶۸ نمونه خاک به بررسی تأثیر روش‌های مختلف پیش‌پردازش طیفی بر دقت کالیبراسیون مدل رگرسیونی حداقل مربعات جزئی پرداخت. نتایج این تحقیق نشان داد که استفاده از روش نرمال‌سازی حداکثر- حداقل به میزان ۳۰ درصد دقت مدل‌سازی را در مقایسه با شرایط بدون پیش‌پردازش بهبود بخشیده است. این محقق روش نرمال‌سازی حداکثر- حداقل را به‌عنوان بهترین روش پیش‌پردازش در مجموعهٔ داده‌ای خود معرفی کرده است. گرس و همکاران (۹) در بخشی از تحقیق خود به تعیین ویژگی‌های خاک با استفاده از طیف‌سنجی مرئی- مادون قرمز نزدیک با روش‌های مختلف نمونه‌برداری خاک در صحرا پرداختند. این محققین ۴۲ روش پیش‌پردازش مختلف را به‌صورت منفرد و ترکیبی استفاده نموده و این‌طور گزارش کردند که بهترین دقت مدل‌سازی کربنات کلسیم، نیتروژن کل و مقدار ماده آلی

Archive of SID
www.SID.ir



شکل ۴. مقادیر اندازه‌گیری شده در مقابل مقادیر پیش‌بینی شده ماده آلی (الف) ، کربنات‌ها (ب) و گچ (ج) توسط مدل PLSR در گروه اعتبارسنجی

به‌ترتیب در روش‌های MSC، SNV و مشتق اول به‌دست می‌آید و برای پتاسیم تبادلی و مقدار فسفر طیف خام بدون پیش‌پردازش و D-trending بهترین روش بودند. این در حالی‌است که مشتق دوم ضعیف‌ترین کالیبراسیون را باعث شده است.

نتیجه‌گیری

پس از ثبت داده‌های طیفی میانگین‌گیری از طیف‌های ثبت شده، تبدیل انعکاس به جذب و پیش‌پردازش داده‌های طیفی امری ضروری است. در این مطالعه ۸ روش مختلف پیش‌پردازش مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج نشان داد که بهترین و ضعیف‌ترین نتایج مدل‌سازی ماده آلی به‌ترتیب در روش مشتق اول+ فیلترساویتزکی و گلای و مشتق دوم+ فیلتر ساویتزکی به‌دست می‌آید. در مطالعات گذشته نیز نتایج مدل‌سازی با روش پیش‌پردازش مشتق دوم به‌عنوان ضعیف‌ترین روش گزارش شده است چرا که در این روش نویزها افزایش می‌یابند (۹). بهترین و ضعیف‌ترین نتایج مدل‌سازی برای کربنات‌ها و گچ نیز به‌ترتیب در روش‌های نرمال‌سازی بر اساس میانگین و MSC مشاهده شد. نتایج مدل‌سازی به روش حداقل مربعات جزئی نشان داد که مقادیر ضرایب تبیین در گروه اعتبارسنجی برای ماده آلی، کربنات‌ها و گچ به‌ترتیب ۰/۶۱، ۰/۴۵ و ۰/۸ می‌باشد و مقادیر ریشه حداقل مربعات خطا نیز به‌ترتیب ۰/۳، ۱۲/۵ و ۳/۴ درصد می‌باشد. علاوه‌بر RMSEP، دقت مدل پیش‌بینی شده توسط RPD که نسبت انحراف معیار مقادیر اندازه‌گیری شده به حداقل مربعات خطای مدل می‌باشد نیز مورد ارزیابی قرار

Archive of SID
www.SID.ir

گرفت. با توجه به مقادیر RPD پیش‌بینی مدل برای درصد گچ کاملاً مناسب بوده و برای ماده آلی نیز قابل قبول است این در حالی‌است که پیش‌بینی مدل برای درصد کربنات‌های خاک ضعیف می‌باشد. بنابراین با توجه به نتایج فوق می‌توان دریافت که روش طیف‌سنجی مرئی- مادون قرمز نزدیک یک روش سریع، غیرمخرب و با حداقل آماده‌سازی نمونه می‌باشد و با انجام یک آزمایش می‌توان چندین ویژگی خاک را پیش‌بینی نمود. همچنین دقت پیش‌بینی پارامترهای خاک برای خاک‌های کشورمان نیز تا حد زیادی قابل قبول است.

سپاسگزاری

کلیه مراحل اندازه‌گیری‌های طیفی، آنالیز و مدل‌سازی داده‌های طیفی مورد استفاده در این مقاله طی فرصت مطالعاتی نویسنده اول در دانشگاه کشاورزی سوئد انجام گرفت که بدین‌وسیله از همکاری‌های آن دانشگاه قدردانی می‌گردد.

منابع مورد استفاده

۱. موثق، ب. (مترجم). ۱۳۷۰. *نگرشی بر طیف‌سنجی*، انتشارات علمی و فنی، تهران.

2. Aïchi, H., Y. Fouad, C. Walter, R. A. Viscarra Rossel, Z. L. Chabaane and M. Sanaa. 2009. Regional predictions of soil organic carbon content from spectral reflectance measurements. Biosys. Eng. 104: 442-446.
3. Ben-Dor, E. and A. Banin. 1995. Near-infrared analysis as a rapid method to simultaneously evaluate several soil properties. Soil Sci. Soc. Am. J. 59: 364-372.
4. Ben-Dor, E., J. R. Irons and G. F. Epema. 1999. Soil reflectance. PP. 111–188. *In:* A. N. Rencz, (Ed.), Remote Sensing for the Earth Sciences: Manual of Remote Sensing. John Wiley & Sons, New York.
5. Clark, R. N. 1999. Spectroscopy of rocks and minerals, principles of spectroscopy. PP. 3-58, *In:* A. N. Rencz (Ed.), Remote Sensing for the Earth Sciences: Manual of Remote Sensing. John Wiley & Sons, New York.
6. Debaene, G., J. Niedźwiecki and A. Pecio. 2010. Visible and near-infrared spectrophotometer for soil analysis: preliminary results. Pol. J. Agronom. 3: 3–9.
7. Esbensen, K. H. 2006. Multivariate Data Analysis. CAMO Software AS. 5th Edition. 589 Pages.
8. Farmer, V. C. and J. D. Russell. 1964. The infrared spectra of layer silicates. Spectrochim. Acta. 20: 1149-1173.
9. Gras, J. P., B. G. Barthès, B. Mahaut and S. Trupin. 2014. Best practices for obtaining and processing field visible and near infrared (VNIR) spectra of topsoil. Geoderma. 215: 126–134.
10. Guerrero, C., R. A. Viscarra Rossel and A. M. Mouazen. 2010. Diffuse reflectance spectroscopy in soil science and land resource assessment. Geoderma. 158: 1-2.
11. Hunt, G. R. 1977. Spectral signatures of particulate minerals in visible and near-infrared. Trans. Am. Geophys. Union. 58: 553.
12. Islam, K., B. Singh and A. McBratney. 2003. Simultaneous estimation of several soil properties by ultraviolet, visible, and near-infrared reflectance spectroscopy. Aust. J. Soil Res. 41: 1101-1114.
13. Kuśnierek, K. 2011. Pre-processing of soil visible and near infrared spectra taken in laboratory and field conditions to improve the within-field soil organic carbon multivariate calibration. The Second Global Workshop on Proximal Soil Sensing, Montreal, Canada. 100-103.
14. Schneider, W. E. and R. Young. 1998. Spectroraidometery Methods: a guide to photometry and visible spectroradiometery. Application note (A14), Optronic Labratories, INC. PP. 47.
15. Smith, K. A. 1991. Soil Analysis. 2nd ed., Marcel Decker, New York. 659 pages.
16. Stenberg, B., A. Jonsson and T. Börjesson. 2002. Near infrared technology for soil analysis with implications for precision agriculture. PP. 279–284. *In:* A. Davies and R. Cho, (Eds.), Near Infrared Spectroscopy: Proceeding of the 10th International Conference. NIR Publications, Chichester, UK.
17. Stenberg, B., R. A. Viscarra Rossel, A. M. Mouazen and J. Wetterlind. 2010. Visible and near infrared spectroscopy in soil science. PP. 163-215. *In:* D. L. Sparks (Ed.), Advances in Agronomy, Academic Press, Barlington.
18. Summers, D., M. Lewis, B. Ostendorf and D. Chittleborough. 2011. Visible near-infrared reflectance spectroscopy as a predictive indicator of soil properties. Ecol. Indic. 11: 123-131.
19. Viscarra Rossel, R. A., R. N. McGlynn and A. B. McBratney. 2006. Determining the composition of mineral-organic mixes using UV-vis-NIR diffuse reflectance spectroscopy. Geoderma. 137: 70-82.

Archive of SID
www.SID.ir

20. Viscarra Rossel, R., Cattle, S. R., Ortega, A. and Y. Fouad. 2009. *In situ* measurements of soil colour, mineral composition and clay content by vis–NIR spectroscopy, Geoderma 150: 253–266.
21. Williams, P. C. 2001. Implementation of near-infrared technology. PP. 145-169. *In:* Williams, P., Norris, K. (Eds.), Near-infrared Technology in the Agricultural and Food Industries. American Association of Cereal Chemists Inc., St. Paul, MN.
22. http://www.isfp.ir/ Accessed on May 25, 2014.

Archive of SID

www.SID.ir