

Estimation of soil organic carbon content at various moisture levels using visible-near infrared spectroscopy

Mehrdad Aghaei Sadi^۱, Saeid Minaei^۱, Bahareh Jamshidi^۲, HosseinAli Bahrami^۳, Saham Mirzaei^۴

^۱. Biosystems Engineering Department, Faculty of Agriculture, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran

^۲. Smart Agricultural Research Department, Agricultural Engineering Research Institute, Agricultural Research Education and Extension Organization (AREEO), Karaj, Iran

^۳. Dep of Soil Science, Faculty of Agriculture, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran

^۴. Institute of Methodologies for Environmental Analysis, Italian National Research Council, Potenza, Italy

* Corresponding Author: minaei@modares.ac.ir

Abstract

Introduction: Determination of variation of organic carbon content in the field is important due to the importance and role of soil organic carbon content, including its effective role in increasing soil resistance against wind and water erosion. In this research, the ability of reflectance visible-near infrared (Vis/NIR) spectrometry for measurement and prediction of soil organic carbon content and the effect of the type of spectral preprocessing on the accuracy of multivariable predictive models was studied.

Material and methods: In this research, spectroscopy of soil samples was performed at ۷ moisture levels in the intercalance measurement mode in the ۳۵۰-۲۵۰۰ nm spectral range using a contact probe. Spectrophotometry of ۵ different sections of each soil sample was carried out and the data were processed and analyzed using a contact probe. Spectral data obtained from the spectrophotometer included unwanted information, background and noise in addition to the information of the samples. In order to arrive at accurate and reliable analytical models, pre-processing of the spectral data was required prior to regression model simulation. Multivariate calibration models of partial least squares (PLS) were developed based on the reference measurements and the information of the preprocessed spectra using a combination of different methods for assessment and prediction of soil organic carbon content. These included: smoothing (moving average (MA), and Savitzky-Golay (SG)); normalizing (multiplicative scatter correction (MSC), standard normal Variate (SNV)); as well as increasing the spectral resolution (first and second derivatives (D^۱, D^۲)).

Results and discussion: Results showed that NIR spectroscopy is a suitable method for measurement of organic carbon content in soil samples. Prediction utilizing the data analyzed using the PLS model based on SG + MSC, produced the best detection results. Thus, SG+MSC preprocessing ($R_c^2 = 0.81$, RMSEC = ۰.۲۳۹, $R_p^2 = 0.79$, RMSEP = ۰.۲۵۲) is suitable for predicting the amount of soil OC with high accuracy (SDR= ۳.۱۹۱). Results showed that reflectance rate diminishes with increasing moisture content reducing the ability of the PLS model to predict organic carbon content. This is true across all the preprocessing methods. In addition, the determined index values and validation criteria showed that prediction of organic carbon content with the PLS model using SG+D^۱+MSC, SG+MSC, SG+MSC, SG+D^۱+MSC, SG+SNV and SG+SNV combinations gives the best detection results for the following moisture levels, respectively: ۱, ۱۲, ۱۸, ۲۴, ۳۰ and ۳۶%.

Conclusion: Vis/NIR spectroscopy can be used as an alternative method for conventional laboratory methods for determination of soil organic carbon content. The research results showed that the use of Vis/NIR spectroscopy for determination of soil organic carbon content can be considered in the site-specific management of fields, which it leads to saving inputs and reducing the pressure on the environment, ultimately.

Keywords: Spectroscopy, Spectral pre-processing, Validation, Partial least-squares regression, Reflective spectroscopy

بر آورد مقدار کربن آلی خاک در سطوح مختلف رطوبتی با استفاده از طیفسنجی فروسرخ نزدیک

مهرداد آقائی سعدی^۱، سعید مینایی^{۱*}، بهاره جمشیدی^۲، حسینعلی بهرامی^۲، سهام میرزایی^۵

۱- گروه مهندسی مکانیک بیوسیستم، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

۲- بخش تحقیقات هوشمندسازی کشاورزی، موسسه تحقیقات فنی و مهندسی کشاورزی، سازمان تحقیقات، آموزش و ترویج کشاورزی، کرج، ایران

۳- گروه علوم خاک، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

۴- شورای ملی تحقیقات ایتالیا، موسسه روش شناسی، تجزیه و تحلیل محیطی، پوتنزا، ایتالیا

*نویسنده عهده دار مکاتبات: minae@modares.ac.ir

چکیده

سابقه و هدف: تعیین تغییرات مقدار کربن آلی در مزرعه، به دلیل اهمیت و نقش مقدار کربن آلی در خاک از جمله نقش موثر آن در افزایش مقاومت خاک در برابر فرسایش باد و آب از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. در این پژوهش، توانایی روش طیفسنجی Vis/NIR بازتابی به منظور سنجش و پیش‌بینی مقدار کربن آلی نمونه‌های خاک در ۷ تیمار رطوبتی و هم‌چنین اثر پیش‌پردازش‌های مختلف طیفی بر دقت مدل‌های چندمتغیره پیش‌بینی‌کننده، مطالعه شد.

مواد و روش‌ها: در این پژوهش، طیف‌گیری از نمونه‌های خاک در ۷ تیمار رطوبتی در مد اندازه‌گیری برهم‌کنش و در محدوده طیفی ۳۵۰-۲۵۰۰ نانومتر و به‌صورت تماسی از ۵ ناحیه مختلف انجام شد. داده‌های طیفی به دست آمده از اسپکترومتر، افزون بر اطلاعات نمونه شامل اطلاعات ناخواسته، پس‌زمینه و نویزها نیز هستند. به همین دلیل، برای دستیابی به مدل‌های واسنجی پایدار، دقیق و

قابل اعتماد، نیاز به پیش‌پردازش داده‌های طیفی پیش از تدوین مدل‌های رگرسیون است. مدل‌های واسنجی چندمتغیره رگرسیون حداقل مربعات جزئی (PLS) بر پایه اندازه‌گیری‌های مرجع و اطلاعات طیف‌های پیش‌پردازش‌شده با ترکیب روش‌های مختلف هموارسازی (میانگین‌گیری متحرک (MA)، ساویتزکی-گولای (SG))، نرمال‌سازی (تصحیح پخش افزاینده (MSC)، توزیع نرمال استاندارد (SNV)) و افزایش قدرت تفکیک طیفی (مشتق‌های اول و دوم (D_1 و D_2)) برای سنجش و پیش‌گویی مقدار کربن آلی خاک تدوین شدند.

نتایج و بحث: نتایج نشان داد که از روش طیف‌سنجی می‌توان برای سنجش مقدار کربن آلی خاک بهره برد. مدل PLS بر پایه ترکیب $SG+MSC$ ، بهترین پیش‌بینی را در مقدار کربن آلی (OC) نمونه‌های خاک داشت، به گونه‌ای که پیش‌پردازش $SG+MSC$ ($R^2_c = 0.81$, $RMSEC = 0.239$, $R^2_p = 0.79$ و $RMSEP = 0.252$) با دقت مناسبی ($SDR = 2/17$) توانست مقدار OC را پیش‌بینی کند. بررسی نتایج نشان داد که با افزایش رطوبت، مقدار بازتاب کاهش پیدا می‌کند و از توانایی مدل PLS بر پایه روش‌های مختلف پیش‌پردازش در سنجش مقدار کربن آلی نمونه‌ها کاسته می‌شود. هم‌چنین مقادیر شاخص‌های تعیین‌شده و معیارهای اعتبارسنجی نشان داد که مدل PLS بر پایه ترکیب‌های $SG+D1+MSC$ ، $SG+MSC$ ، $SG+MSC$ ، $SG+D1+MSC$ ، $SG+D1+MSC$ ، $SG+SNV$ و $SG+SNV$ بهترین نتایج پیش‌بینی مقدار کربن آلی را به ترتیب برای تیمارهای رطوبتی ۶، ۱۲، ۱۸، ۲۴، ۳۰ و ۳۶ درصد دارد.

نتیجه‌گیری: طیف‌سنجی Vis/NIR می‌تواند به عنوان روشی جایگزین برای روش‌های مرسوم آزمایشگاهی در تعیین مقدار کربن آلی خاک مورد استفاده قرار گیرد. نتایج پژوهش‌ها حاکی از آن است که بکارگیری طیف‌سنجی Vis/NIR در تعیین مقدار کربن آلی خاک می‌تواند در مدیریت ناحیه‌ای مزارع مورد توجه قرار گیرد که در نهایت منجر به صرفه‌جویی در نهاده‌ها و کاهش فشار به محیط‌زیست می‌شود.

کلید واژه‌ها: اسپکتروسکوپی، پیش‌پردازش طیفی، اعتبارسنجی، رگرسیون حداقل مربعات جزئی، طیف‌سنجی انعکاسی

مقدمه

خاک یکی از منابع مهم طبیعی است که بشر برای تولید غذا، فیبر و انرژی از آن استفاده می‌کند. این ماده جریان آب را تنظیم و به عنوان فیلتری برای عناصر سمی و سایر آلاینده‌های موجود در آن عمل می‌کند. خاک نقش مخزن عناصر غذایی برای رشد گیاهان را دارد، هم‌چنین به عنوان مخزنی برای کربن است که می‌تواند آثار گرمایش جهانی را تعدیل کند. توانایی خاک در انجام هر یک از این وظایف به ساختمان، ترکیب و ویژگی‌های شیمیایی، فیزیکی و بیولوژیکی آن بستگی دارد که همه این ویژگی‌ها در طول زمان و مکان تغییر می‌کند (Bouma, ۱۹۹۷). خاک‌ها از نظر فیزیکی، ترکیبی از ذرات معدنی و آلی، آب و هوا هستند. تعیین ویژگی‌های فیزیکی و مکانیکی خاک در چگونگی ایفای نقش خاک برای مقاصد گوناگون و نحوه اعمال مناسب‌ترین مدیریت در آن مهم است. از آنجا که اندازه‌گیری مستقیم ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک مشکل، زمان‌بر و پرهزینه است و هم‌چنین در تعیین این ویژگی‌ها، به دلیل تغییرپذیری زمانی و مکانی نیاز به مطالعه‌های صحرایی و نمونه‌برداری‌هایی فراوان است؛ در دهه‌های اخیر جستجو برای یافتن روش‌هایی غیرمستقیم، ارزان، سریع و در دسترس، به یکی از اولویت‌های مهم پژوهشی در علوم خاک تبدیل شده است (Shepherd & Walsh, ۲۰۰۲). در چند دهه اخیر، به‌منظور جایگزینی روش‌های مرسوم آزمایشگاهی تجزیه و تحلیل خاک از فناوری طیف‌سنجی

استفاده شده است (Nanni & Demattê, ۲۰۰۶). بیش‌تر روش‌های طیف‌سنجی دارای ویژگی‌های مطلوب غیرمخرب، سریع، کم‌هزینه، قابلیت تکرار بالا و نسبتاً آسان هستند و همچنین نیاز به مقدار کمی نمونه خاک برای سنجش دارند. بنابراین، به منظور بررسی تعداد زیادی نمونه، کارآمدتر هستند. در بهره‌گیری از روش‌های طیف‌سنجی نیازی به آماده‌سازی نمونه‌ها یا استفاده از مواد شیمیایی مضر و آلوده‌کننده زیست‌بوم نیست (Aghaei Sadi *et al.*, ۲۰۲۱). طیف‌سنجی مرئی (Vis) و فروسرخ نزدیک (NIR) از انواع مختلف طیف‌سنجی هستند که در زمینه سنجش ترکیبات خاک مورد استفاده قرار می‌گیرد. تاکنون از بازتاب طیفی خاک در دامنه‌های طیفی مرئی (Vis)، فروسرخ نزدیک (NIR) (طول موج‌های بین ۳۵۰ تا ۲۵۰۰ نانومتر) به‌عنوان روشی سریع، مقرون به‌صرفه، غیرمخرب و نسبتاً دقیق برای تخمین برخی از ویژگی‌های فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی خاک استفاده شده است (Kodaira & Shibusawa, ۲۰۱۳; Genot *et al.*, ۲۰۱۱; Janik *et al.*, ۲۰۰۹; Nawar & Mouazen, ۲۰۱۸; Pudalko, ۲۰۲۳; Rasooli *et al.*, ۲۰۲۱; Munaf *et al.*, ۲۰۲۰; Chodak, ۲۰۲۰). در پژوهشی میزان کربن آلی خاک با استفاده از طیف‌سنجی برخط در محدوده ۲۲۰۰-۳۰۵ نانومتر پیش‌بینی شد. هدف این پژوهش مقایسه سه روش انتخاب نمونه برای بهبود عملکرد تشخیص میزان کربن آلی خاک به کمک حسگر بر خط بود. روش‌های انتخاب نمونه شامل انتخاب تصادفی^۱ (RS)، الگوریتم KS^2 و روش SA^3 بود. نتایج نشان داد که مدل PLSR مبتنی بر نمونه‌گیری به روش SA با دقت خوبی می‌تواند میزان کربن آلی خاک را اندازه‌گیری نماید (Nawar and Mouazen, ۲۰۱۸). محققان مختلفی با استفاده از داده‌های طیفی میزان کربن آلی را پیش‌بینی کردند (Sharifi far *et al.*, ۲۰۱۹; Akbari *et al.*, ۲۰۲۲). در پژوهشی دیگر، میزان کربن آلی نمونه خاک معدنی در محدوده طیفی ۲۵۰۰-۱۰۰۰ نانومتر با بهره‌گیری از طیف‌سنجی NIR و با کمک روش‌های شبکه‌های عصبی، PLS^4 و PCR^5 پیش‌بینی شد (Pudalko & Chodak, ۲۰۲۰). طیف‌سنجی Vis/NIR به عنوان یک روش غیرمخرب برای سنجش مقدار کربن آلی خاک در پژوهش‌های بسیاری مورد استفاده قرار گرفته است (De Santana *et al.*, ۲۰۱۹; Minasny *et al.*, ۲۰۱۱). پژوهش‌ها نشان داده‌اند که بازتاب طیفی خاک به‌وسیله برخی از ویژگی‌های خاک هم‌چون رطوبت، بافت، ساختمان و مقدار ماده آلی خاک تحت تأثیر قرار می‌گیرد (Nanni & Demattê, ۲۰۰۶)؛ بنابراین با کمک طیف‌های بازتابی می‌توان بسیاری از ویژگی‌های خاک را ارزیابی کرد. تنوع شرایط اکولوژیکی، هیدرواقليمی و محیطی خاک و ویژگی‌های ناخواسته خاک، تخمین خواص خاک مبتنی بر طیف‌سنجی را با محدودیت مواجه می‌کنند. رطوبت خاک، از مهم‌ترین پارامترهای خارجی است که بدلیل تغییرپذیری زمانی- مکانی بالا تخمین خواص خاک از طریق تجزیه و طیف‌سنجی برخط^۶ را با محدودیت مواجه می‌سازد. برای کاهش اثر عوامل ناخواسته بر دقت مدل‌سازی ویژگی‌های خاک با داده‌های طیفی، روش‌های متفاوتی از قبیل روش‌های تبدیل هندسی، روش‌های شیمی- آماری و مدل‌های انتقال تابش مورد استفاده قرار گرفته است (Mirzaei *et al.*, ۲۰۲۰; ۲۰۲۲; ۲۰۲۴).

با توجه به مطالب ذکر شده، رطوبت خاک، بدلیل سهم بالا در میزان بازتاب طیفی خاک و همچنین بدلیل تغییرپذیری زمانی و مکانی بالا موثرترین عامل ناخواسته در سطح مزرعه است که پیش‌بینی مقدار کربن آلی خاک را دشوار می‌نماید. از این رو پژوهش حاضر با هدف سنجش تأثیر رطوبت بر دقت برآورد مقدار کربن آلی نمونه‌های خاک مبتنی بر طیف‌سنجی فروسرخ نزدیک انجام شد.

مواد و روش‌ها

۱- Random Selection
۲- Kennard-Stone
۳- Similarity Analysis
۴- Partial Least Squares
۵- principal component regression
۶- On-the-go measurement

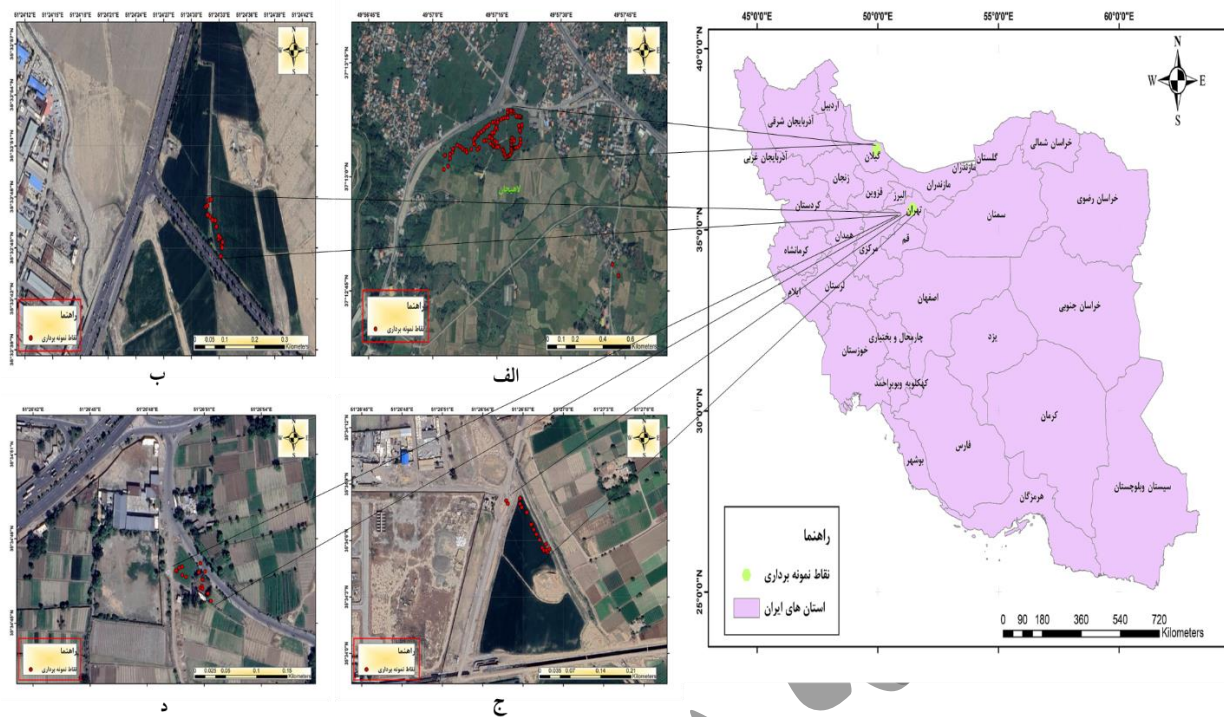
موقعیت جغرافیایی مناطق مورد مطالعه

منطقه مورد مطالعه بخشی از مزارع چای شهرستان لاهیجان و نیز مزارع اطراف پالایشگاه تهران (اسماعیل آباد) و مزارع اطراف تصفیه‌خانه جنوب شهر تهران (شهر ری) می‌باشد. منطقه واقع در مزارع چای شهرستان لاهیجان از نظر موقعیت جغرافیایی حد فاصل $37^{\circ}12.785'$ تا $37^{\circ}12.785'$ عرض شمالی و $49^{\circ}57.045'$ تا $49^{\circ}57.721'$ طول شرقی واقع شده و ارتفاع متوسط آن از سطح دریا معادل ۴- متر است. منطقه واقع در مزارع اطراف پالایشگاه تهران و تصفیه‌خانه جنوب شهر تهران از نظر موقعیت جغرافیایی به ترتیب در حد فاصل $35^{\circ}32.758'$ تا $35^{\circ}32.791'$ عرض شمالی و $51^{\circ}24.524'$ تا $51^{\circ}24.556'$ طول شرقی واقع شده و ارتفاع متوسط آن‌ها از سطح دریا به ترتیب ۱۰۳۸ متر است. این مناطق به دلیل حصول پراکندگی مطلوب در داده‌های آزمایشگاهی و با بررسی منابع موجود در این زمینه انتخاب شده است. خاک‌های مزارع چای لاهیجان دارای مواد آلی و رطوبت بالا بوده و برای مزارع جنوب تهران برعکس است. مناطق مورد مطالعه به طور عمده تحت پوشش اراضی کشاورزی شامل اراضی آبی، دیم و باغات قرار می‌گیرد. اطلاعات حاصل از ایستگاه‌های هواشناسی مناطق مورد مطالعه نشان می‌دهد که متوسط بارندگی سالانه در محدوده شهرستان لاهیجان و محدوده اسماعیل آباد و شهر ری تهران به ترتیب $924/1$ و $95/6$ میلی‌متر و متوسط دمای سالانه به ترتیب $22/84$ و $25/49$ درجه سلسیوس می‌باشد.

نمونه‌برداری خاک

در این پژوهش، تعداد ۱۲۰ نمونه خاک از مزارع چای شهرستان لاهیجان و تعداد ۳۰ نمونه از مزارع اطراف پالایشگاه تهران و تصفیه‌خانه جنوب شهر تهران با دستگاه نمونه‌برداری مارپیچی از عمق ۳۰-۰ سانتی‌متری سطح خاک به صورت تصادفی جمع‌آوری شد (شکل ۱). به کمک سامانه مکان‌یاب جهانی (GPS)، موقعیت نمونه‌ها شناسایی و ثبت گردید. نمونه‌های خاک پس از انتقال به آزمایشگاه، هوا خشک و به نرمی کوبیده و با عبور از الک ۲ میلی‌متری برای تعیین ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی آماده شد. سپس نمونه‌ها بر اساس رطوبت تر پایه و با اندازه‌گیری مقدار رطوبت اشباع خاک در ۷ تیمار رطوبتی هواخشک، ۶، ۱۲، ۱۸، ۲۴، ۳۰ و ۳۶ درصد تهیه و ظروف با استفاده از یک پوشش پلاستیکی برای جلوگیری از تبخیر و نیز پخش آب به صورت یکنواخت در کل نمونه به مدت ۲۴ ساعت پوشانده شد. سپس بازتاب طیفی نمونه خاک‌های مورد مطالعه با دستگاه طیف‌سنج اندازه‌گیری شد.

جدول ۱ توصیف آماری برخی ویژگی‌های فیزیکی و مکانیکی نمونه خاک‌های مورد مطالعه را نشان می‌دهد.

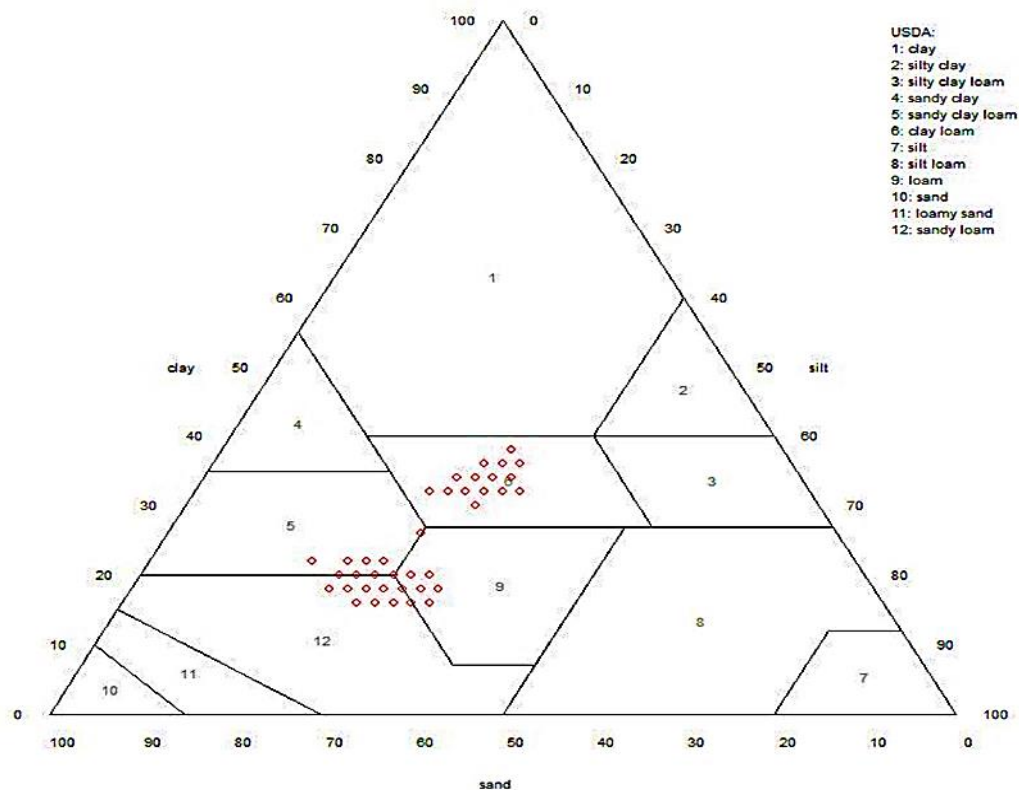


شکل ۱- موقعیت جغرافیایی مناطق مورد مطالعه و نقاط نمونه برداری، (الف) شهرستان لاهیجان (ب)، (ج) و (د) مناطق جنوب

شهر تهران

جدول ۱- توصیف آماری برخی ویژگی های فیزیکی، شیمیایی و مکانیکی نمونه های خاک

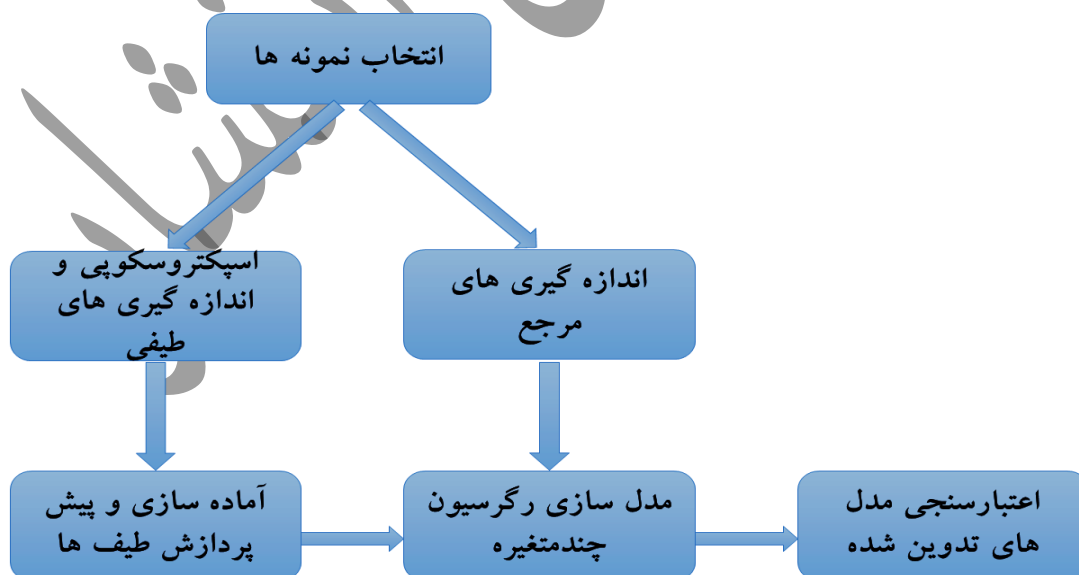
ویژگی ها	کمینه	پیشینه	میانگین	انحراف معیار
رس (%)	۱۶	۳۸	۲۱/۷۶	۶/۱۵
سیلت (%)	۱۸	۳۶	۲۸/۱۸	۳/۲۶
شن (%)	۳۰	۶۰	۵۰/۰۵	۸/۰۶
جرم ویژه ظاهری (g/cm ^۳)	۱/۰۷	۱/۹۳	۱/۴۳	۰/۱۳
جرم ویژه حقیقی (g/cm ^۳)	۲/۱۴	۲/۸۹	۲/۶۰۵	۰/۱۴۴
تخلخل (%)	۰/۲۷	۰/۵۶	۰/۴۵	۰/۰۳۸
کربن آلی (%)	۰/۲۵	۳/۴۶	۱/۴۸	۰/۵۴۸



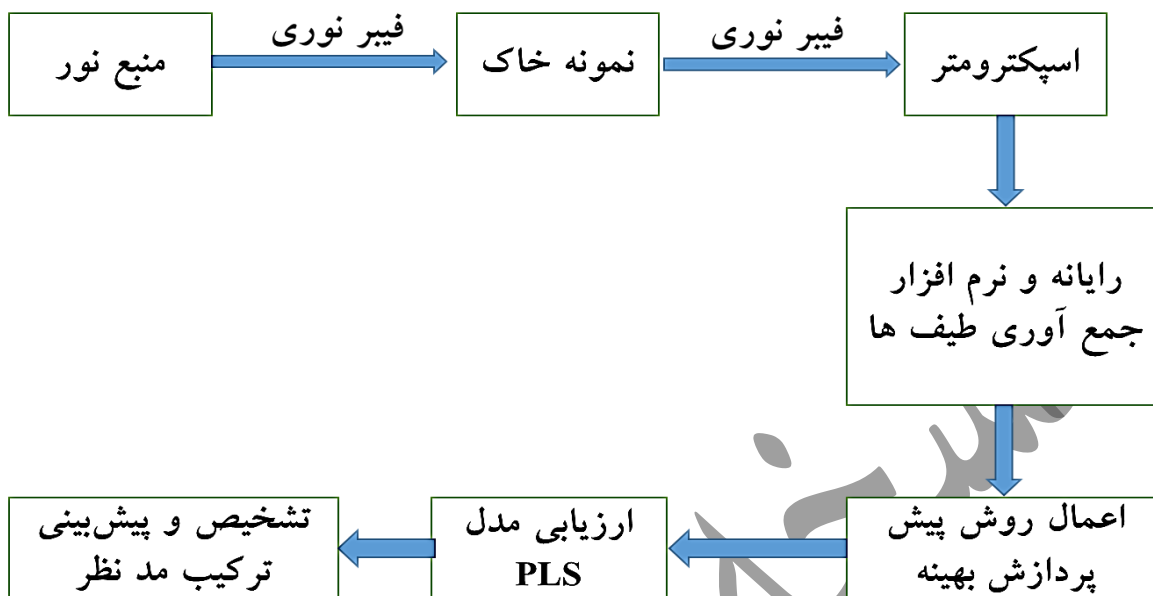
شکل ۲- توزیع کلاس‌های بافتی نمونه خاک‌های مورد مطالعه

طیف‌سنجی نمونه‌های خاک

مراحل اجرای پژوهش و طرح‌واره سامانه طیف‌سنجی به ترتیب در شکل‌های ۳ و ۴ نشان داده شده است.



شکل ۳- مراحل اجرای پژوهش



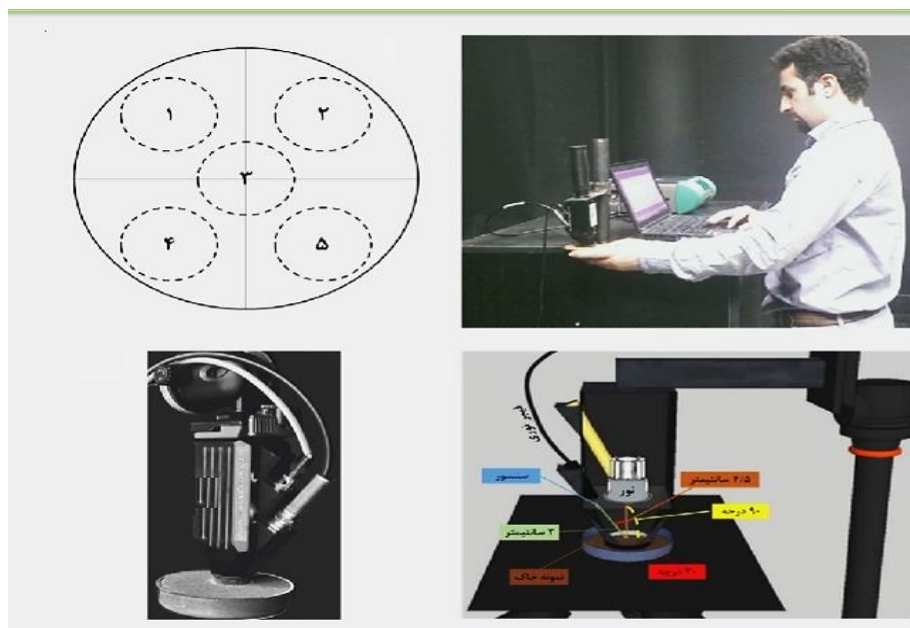
شکل ۴- طرحواره سامانه طیفسنجی

اندازه‌گیری‌های طیفسنجی Vis/NIR از نمونه‌های خاک در مد برهم‌کنش، با استفاده از چیدمان مناسب (شکل ۵) و به‌صورت تماسی و با استفاده از دستگاه طیفسنج FieldSpec^۳ (ASD, Inc. USA) و کاوشگر تماسی^۱ مدل A۱۲۲۳۰۰ در محدوده طیفی ۳۵۰-۲۵۰۰ نانومتر انجام شد. این طیفسنج دارای تکفام‌ساز نوع منشوری و شامل سه آشکارساز در دامنه‌های طول‌موج ۱۰۰۰-۳۵۰ دارای ۵۱۲ عنصر از نوع آرایه سیلیکونی، ۱۸۳۰-۱۰۰۰ از نوع InGaAs و ۱۸۳۰-۲۵۰۰ نانومتر از نوع InGaAs با درجه حساسیت متفاوتی نسبت به تغییرات دما و رطوبت است. از منبع نور هالوژن-تنگستن مدل High Intensity Contact Probe (ASD, Inc. USA) A۱۲۲۳۰۰ دارای توان خروجی ۶/۵ وات و ولتاژ DC ۱۸-۱۲ ولت و یک کاوشگر فیبر نوری تک‌شاخه مدل Ceram Optic ۱۰۶۶۲۲ شامل ۵۷ فیبر نوری موازی که به‌صورت تصادفی توزیع شده‌اند، استفاده گردید. حسگر فیبر نوری که به وسیله یک کابل با طول ۱/۲ متر بازتاب نوری را به طیفسنج منتقل می‌کند، قابلیت انتقال اطلاعات را به کامپیوتر برای نمایش و ذخیره‌سازی طیف‌های به دست‌آمده در نرم‌افزار View Spec Pro ۶,۰,۱۵ (ASD, Inc. USA) از طریق پورت USB دارد. طیف‌گیری از ۱۵۰ نمونه در ۷ تیمار رطوبتی به‌صورت تصادفی و از ۵ ناحیه مختلف و با ۴ تکرار (در مجموع ۲۱ هزار طیف) انجام شد. پس از ایجاد چیدمان و پیش از طیفسنجی، ابتدا طیف تیره^۲ (D) با بستن درپوش فیبر نوری و خاموش کردن منبع نور و طیف مرجع^۳ (Ref) با استفاده از یک صفحه سفید مبنا از جنس تفلون، تعریف و ذخیره شدند.

۱- Contact Probe

۲- Dark

۳- Reference



شکل ۵- چیدمان طیف‌سنجی مورد استفاده

اندازه‌گیری‌های مرجع

کربن آلی به روش Walkley-Black اندازه‌گیری شد. برای این منظور ۵ تا ۱۰ گرم خاک کوبیده و از الک نیم میلی‌متری عبور داده شد. یک گرم خاک را در ارلن مایر ۲۵۰ میلی لیتر ریخته و ۱۰ میلی لیتر بی کرومات پتاسیم یک نرمال به آن اضافه و به آرامی تکان داده شد تا ذرات در محلول پراکنده شود. ۲۰ میلی لیتر اسید سولفوریک غلیظ ۹۶ درصد خیلی سریع به طور مستقیم به محلول اضافه و به آرامی تکان داده شد تا خاک با مواد مخلوط شود. بعد از یک دقیقه تکان دادن، محلول به مدت ۳۰ دقیقه به حال خود واگذار شد و سپس ۱۰۰ میلی لیتر آب مقطر به آن اضافه و بعد از سرد شدن ۱۰ قطره معرف ارتوفانتروپین اضافه و با فرو آمونیوم سولفات تیتراشد. با نزدیک شدن به انتهای تیتراسیون رنگ نمونه سبز کدر می‌شود که با چند قطره اضافی فرو آمونیوم سولفات در مجاورت معرف به رنگ قرمز در می‌آید. قابل ذکر است که با هر سری خاک یک نمونه شاهد باید تهیه شود. در نهایت مقدار درصد کربن آلی با استفاده از رابطه ۱ محاسبه شد.

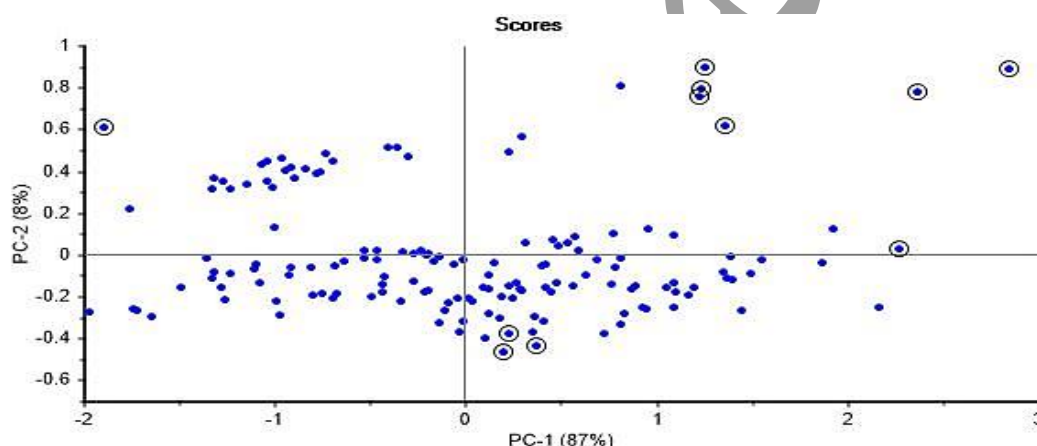
$$\%OC = M * 0.39 * [(V_1 - V_2) / S] \quad (1)$$

که در آن، M نرمالیه فرو آمونیوم سولفات، V_1 فرو آمونیوم سولفات مصرفی برای شاهد (mL)، V_2 فرو آمونیوم سولفات مصرفی برای نمونه مجهول (mL) و S وزن خاک خشک شده در هوای آزاد است.

پیش‌پردازش داده‌ها و مدل‌سازی

برای حذف اطلاعات ناخواسته، پس‌زمینه و انواع نویز و دستیابی به مدل‌های واسنجی دقیق و قابل اعتماد، پیش‌پردازش داده‌های طیفی پیش از تدوین مدل‌های رگرسیون لازم است. برای این منظور، روش‌های پیش‌پردازش بسیاری بر پایه شیوه‌های ریاضی و آماری گسترش یافته و یا در حال تدوین هستند که هر یک کاربرد ویژه‌ای دارند و انتخاب یک روش پیش‌پردازش به‌عنوان بهترین روش که منجر به دقیق‌ترین نتایج مدل‌های پیش‌بینی پارامترهای مختلف در نمونه‌های مختلف شود، امکان‌پذیر نیست و به شرایط

و امکانات آزمایش‌ها، نوع و ویژگی‌های نمونه، پارامتر مورد اندازه‌گیری و غیره بستگی دارد (Jamshidi et al., ۲۰۱۴, Heise & Winzen, ۲۰۰۱; Aghaei sadi et al., ۲۰۱۸). بر این اساس، به منظور آماده‌سازی و پیش‌پردازش طیف‌ها، از برخی روش‌های هموارسازی^۱ و کاهش نویز (میانگین‌گیری متحرک^۲ (MA) و ساویتزکی-گولای^۳ (SG))، نرمال‌سازی^۴ (تصحیح پراکنش افزایشنده^۵ (MSC) و توزیع نرمال استاندارد^۶ (SNV))، افزایش قدرت تفکیک طیف (مشتق‌های اول و دوم (D^۱ و D^۲)) استفاده شد. همچنین اثر ترکیب روش‌های مختلف پیش‌پردازش بر دقت مدل‌های چندمتغیره تدوین‌شده برای سنجش مقدار کربن آلی نمونه‌های خاک مورد مطالعه قرار گرفت. برای اجرای این روش‌ها نرم‌افزارهای (CAMO Software AS, Norway) Unscrambler X ۱۰،۴ و (ASD, Inc. USA) View Spec Pro ۶،۰،۱۵ استفاده شد. برای ایجاد ارتباط بین مقدار کربن آلی اندازه‌گیری‌شده و داده‌های طیفی از روش‌های مدل‌سازی رگرسیون حداقل مربعات جزئی (PLS) بهره‌گیری شد. در این راستا، نمونه‌های پرت^۷ با بهره‌گیری از روش تجزیه مولفه‌های اصلی^۸ (PCA)، مشخص و حذف شدند (شکل ۶). سپس، نمونه‌های باقی‌مانده با روش Full Cross Validation مدل‌سازی و اعتبارسنجی شدند.



شکل ۶- تشخیص داده‌های پرت از نظر طیفی با بهره‌گیری از روش تجزیه مولفه‌های اصلی (PCA)

اعتبارسنجی مدل‌ها و انتخاب بهترین مدل

مدل‌های رگرسیون تدوین شده PLS بر پایه‌ی ۱۰ ترکیب مختلف روش‌های پیش‌پردازش برای سنجش مقدار کربن آلی خاک به روش آزمونی اعتبارسنجی شدند؛ به این ترتیب که پس از تدوین مدل‌های واسنجی با نمونه‌های دسته‌ی آموزش و ارزیابی توانمندی آن‌ها در ایجاد ارتباط میان داده‌های طیفی و ویژگی‌های موردنظر، از نمونه‌های دسته‌ی آزمون برای بررسی دقت پیش‌گویی مدل‌های واسنجی تدوین شده بهره‌گیری شد. در این راستا، خطای مدل‌ها به صورت ریشه‌ی میانگین مربعات خطای واسنجی^۹

- ۱- Smoothing
- ۲- Moving Average
- ۳- Savitzky-Golay
- ۴- Normalizing
- ۵- Multiplicative Scatter Correction
- ۶- Standard Normal Variate
- ۷- Outliers
- ۸- Principal Component Analysis
- ۹- Root Mean Square Error of Calibration

(RMSEC) و ریشه‌ی میانگین مربعات خطای پیش‌گویی^۱ (RMSEP) طبق رابطه‌های ۲ و ۳ محاسبه شدند (Nicolai et al., ۲۰۰۷):

$$RMSEC = \sqrt{\sum_{i=1}^{n_c} (\hat{y}_i - y_i)^2 / n_c} \quad (2)$$

$$RMSEP = \sqrt{\sum_{i=1}^{n_p} (\hat{y}_i - y_i)^2 / n_p} \quad (3)$$

y_i = مقدار اندازه‌گیری شده ویژگی برای نمونه‌ی i ام دسته‌ی آموزش یا آزمون؛

$\hat{y}_i$ = مقدار پیش‌گویی شده ویژگی برای نمونه‌ی i ام دسته‌ی آموزش یا آزمون؛

n_c = تعداد نمونه‌های دسته‌ی آموزش؛ و

n_p = تعداد نمونه‌های دسته‌ی آزمون

هم‌چنین، ضریب هم‌بستگی واسنجی^۲ (r_c) و ضریب هم‌بستگی پیش‌گویی^۳ (r_p) به ترتیب طبق رابطه‌های ۴ و ۵ به دست آمدند (Liu et al., ۲۰۱۰):

$$r_c = \sqrt{\sum_{i=1}^{n_c} (\hat{y}_i - y_i)^2 / \sum_{i=1}^{n_c} (\hat{y}_i - y_m)^2} \quad (4)$$

$$r_p = \sqrt{\sum_{i=1}^{n_p} (\hat{y}_i - y_i)^2 / \sum_{i=1}^{n_p} (\hat{y}_i - y_m)^2} \quad (5)$$

y_m = میانگین مقدارهای اندازه‌گیری شده‌ی ویژگی در دسته‌ی آموزش یا آزمون

شاخص دیگری که برای ارزیابی مدل‌های پیش‌گو در این پژوهش به کار گرفته شد، شاخص SDR^۴ است که به صورت نسبت انحراف استاندارد متغیر وابسته (ویژگی موردنظر) در دسته‌ی آزمون به RMSEP (رابطه‌ی ۶) تعریف می‌شود (Nicolai et al., ۲۰۰۷):

$$SDR = SD / RMSEP \quad (6)$$

۱- Root Mean Square Error of Prediction

۲- Correlation Coefficient of Calibration

۳- Correlation Coefficient of Prediction

۴- Standard Deviation Ratio

یک مقدار SDR بین ۱/۵ و ۲ به این معنی است که مدل می‌تواند مقدارهای پایین متغیر وابسته را از مقدارهای بالای آن متمایز نماید. مقدار بین ۲ و ۲/۵ برای شاخص SDR نشان می‌دهد که پیش‌گویی‌های کمی با دقت کم امکان‌پذیر است. درحالی‌که مقدار SDR بین ۲/۵ و ۳، و بیش‌تر از ۳ به ترتیب بیانگر دقت‌های پیش‌گویی خوب و عالی مدل است در این پژوهش، انتخاب مدل بهینه از بین مدل‌های تدوین‌شده برای سنجش مقدار کربن آلی نمونه‌های خاک بر پایه داشتن RMSEP و RMSEC کم‌تر، و R^2_p ، R^2_c و SDR بیش‌تر انجام شد (Aghaei sadi et al., ۲۰۱۸). به دلیل وجود نویز در ابتدا و انتهای بازه طیف‌سنجی از اطلاعات ناحیه ۴۰۰-۲۴۵۰ nm استفاده شد.

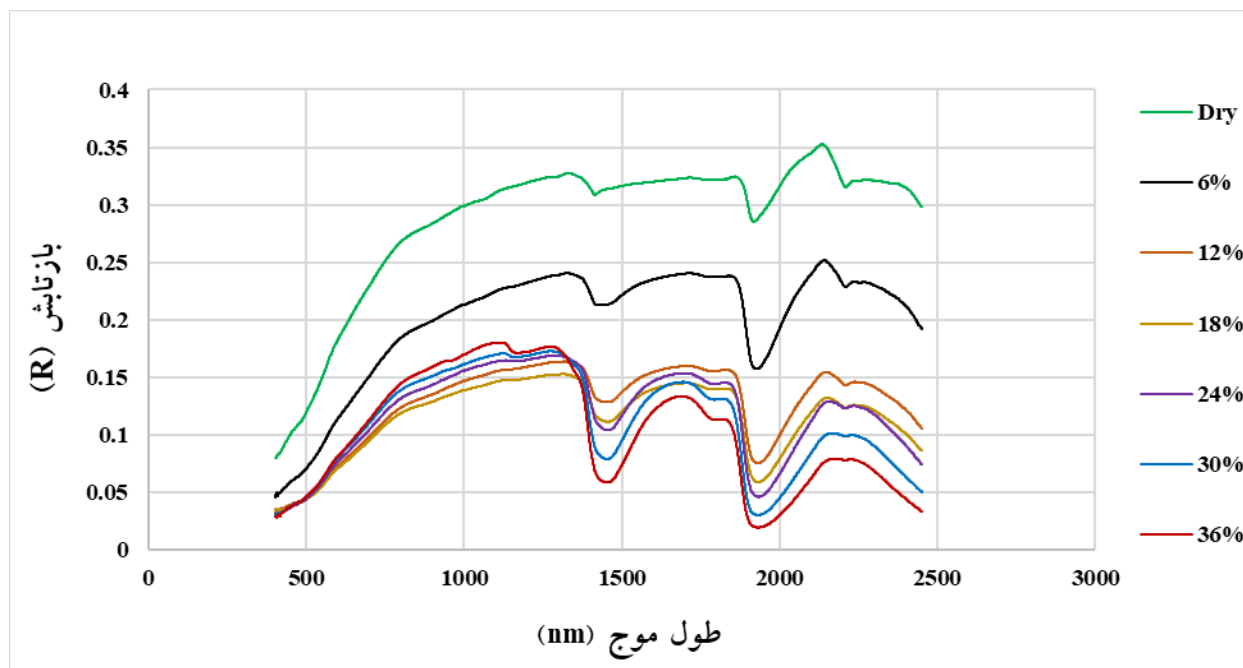
نتایج و بحث

در شکل ۲ توزیع کلاس‌های بافتی نمونه خاک‌های مورد مطالعه روی مثلث بافت خاک ارائه شده است. با توجه به شکل ۲، نمونه خاک‌های مورد مطالعه از نظر کلاس بافتی چهار کلاس بافتی لوم، لوم رسی، لوم شنی و لوم رسی شنی را در بر می‌گیرد. با توجه به جدول ۱ مقادیر رس، سیلت و شن نمونه خاک‌های مورد مطالعه در محدوده ۳۸-۱۶، ۳۶-۱۸ و ۶۰-۳۰ درصد است. همان‌گونه که

در جدول ۱ مشاهده می‌شود جرم ویژه ظاهری و حقیقی نمونه‌های خاک به ترتیب در محدوده ۱/۹۳-۱/۰۷ و ۲/۸۹-۲/۱۴ گرم بر سانتی‌متر مکعب متغیر بوده و میانگین آن‌ها نیز به ترتیب ۱/۴۳ و ۲/۶۰۵ گرم بر سانتی‌متر مکعب است. بررسی نتایج نشان می‌دهد که مقدار جرم ویژه ظاهری و حقیقی نمونه‌های خاک مزارع چای لاهیجان نسبت به نمونه‌های جنوب تهران کم‌تر است که می‌تواند به دلیل مقدار زیاد کربن آلی در این مزارع باشد. همچنین تنوع در نوع اراضی و شیب منطقه و تغییر عمق می‌تواند مقدار جرم ویژه ظاهری و حقیقی خاک را تغییر دهد. اندازه ذرات خاک و ترتیب قرارگیری آن‌ها هیچ‌گونه اثری بر جرم ویژه حقیقی خاک ندارد، بلکه به ترکیب شیمیایی و ساختمان کریستالی ذرات معدنی در منطقه مورد مطالعه وابسته است. جرم ویژه حقیقی خاک معمولاً در محدوده ۲/۶-۲/۷۵ گرم بر سانتی‌متر مکعب تغییر می‌کند و به طور میانگین ۲/۶۵ گرم بر سانتی‌متر مکعب در نظر گرفته می‌شود و تحت شرایط خاص تغییر می‌یابد. میانگین مقدار تخلخل ۴۵ درصد به دست آمد. نتایج نشان می‌دهند که مقدار تخلخل در بین خاک‌ها کاملاً متفاوت است؛ در خاک‌های درشت بافت بین ۲۷ تا ۴۰ درصد و در خاک‌های ریز بافت بین ۴۰ تا ۵۶ درصد متغیر است. در شرایطی که خاک دارای خاک‌دانه‌های پایدار و ساختمان خوب و مواد آلی فراوان باشد، مقدار تخلخل خاک افزایش می‌یابد. مقدار تخلخل با عمق خاک نیز تغییر می‌یابد. مقدار متوسط ماده آلی خاک‌ها در مناطق مورد مطالعه برابر ۲/۵۱ درصد اندازه‌گیری شد که این مقدار ماده آلی با توجه به نقش آن در بهبود ویژگی‌های فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیک خاک قابل قبول است. مقدار بهینه کربن آلی در خاک حداقل بین ۲ تا ۳ درصد برآورد می‌شود (Viscarra Rossel et al., ۲۰۰۶). در صورتی که مقدار کربن آلی خاک کم‌تر از ۲ درصد باشد، اثر آن روی بازتاب طیفی بسیار کم است و هرچه بر مقدار کربن آلی خاک افزوده شود، سبب می‌شود تا بازتابش کم‌تر از حالت معمولی شود (Baumgardner et al., ۱۹۸۶).

تجزیه و تحلیل منحنی‌های طیفی خاک

در شکل ۷ میانگین منحنی‌های خام بازتاب طیفی نمونه‌های خاک مورد مطالعه در ۷ تیمار رطوبتی ارائه شده است. همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود با افزایش رطوبت، مقدار بازتاب کاهش پیدا می‌کند. به طور معمول، کربنات کلسیم باعث افزایش مقدار بازتاب از خاک و کربن آلی و رطوبت خاک باعث کاهش مقدار آن می‌شود. شایان ذکر است رنگ خاک، مقدار رطوبت خاک، مقدار کربن آلی، توزیع اندازه ذرات و اکسیدهای آهن و آلومینیوم از ویژگی‌های رایج خاک هستند که بر مقدار بازتاب طیفی تاثیرگذار هستند (Stenberg, ۲۰۱۰).



شکل ۷- میانگین منحنی‌های خام بازتاب طیفی نمونه‌های خاک در ۷ تیمار رطوبتی

مدل‌سازی رگرسیون چندمتغیره برای سنجش مقدار کربن آلی خاک

نتایج واسنجی و ارزیابی مدل PLS بر پایه ترکیب روش‌های مختلف پیش‌پردازش و طیف‌های Vis/NIR برای سنجش مقدار کربن آلی نمونه‌های خاک در ۷ تیمار رطوبتی در جدول‌های ۲ تا ۸ نشان داده شده است. با توجه به جدول ۲ و مقادیر شاخص‌های SDR، R^2_p ، R^2_c و RMSEC و RMSEP برای مدل‌های توسعه‌یافته، مدل PLS بر پایه ترکیب SG+MSC بهترین نتایج پیش‌بینی مقدار کربن آلی نمونه‌های خاک هوا خشک را داشت. در این راستا پیش‌پردازش SG+MSC ($R^2_c=0.81$ ، $RMSEC=0.239$ ، $RMSEP=0.79$ ، $R^2_p=0.752$ و $RMSEP=0.217$) با دقت (SDR= 2/17) توانست مقدار کربن آلی را شناسایی و پیش‌بینی کند. این در حالی است که تشخیص و پیش‌بینی مقدار کربن آلی نمونه‌های خاک هوا خشک با مدل PLS و ترکیب سایر روش‌های پیش‌پردازش و حتی بدون استفاده از روش‌های پیش‌پردازش نیز امکان‌پذیر است. با توجه به نتایج جدول‌های ۳ تا ۸ و مقادیر شاخص‌های تعیین‌شده و معیارهای اعتبارسنجی، مدل PLS بر پایه ترکیب‌های SG+D1+MSC، SG+MSC، SG+MSC، SG+D1+MSC، SG+SNV و SG+SNV بهترین نتایج پیش‌بینی مقدار کربن آلی را به ترتیب در تیمارهای رطوبتی ۶، ۱۲، ۱۸، ۲۴، ۳۰ و ۳۶ درصد داشت. یافته‌های این پژوهش در پیش‌بینی مقدار کربن آلی نمونه‌های خاک هوا خشک بهتر از نتایج پژوهش مورلس و همکاران (Morellos et al., 2016) است که با مدل PLS توسعه‌یافته در محدوده طیفی ۲۲۰۰-۳۰۵ نانومتر ($R^2_c=0.81$ ، $RMSEC=0.186$ ، $SDR=1/86$ ، $R^2_p=0.711$ و $RMSEP=0.08$) انجام شد که می‌تواند به دلیل استفاده از روش‌های پیش‌پردازش مناسب، افزایش محدوده طیفی، پراکندگی مناسب نمونه‌ها و غیره باشد. شریفی‌فر و همکاران (Sharifi far et al., 2019) نیز با استفاده از داده‌های طیفی در محدوده ۲۵۰۰-۳۵۰ نانومتر، کربن آلی را با ضریب تبیین ۰/۸۹ پیش‌بینی کردند. نتایج پژوهش‌ها حاکی از آن است که طول موج‌های مجاور ۱۱۰۰، ۱۶۰۰، ۱۷۰۰-۱۸۰۰، ۲۰۰۰ و ۲۴۰۰-۲۲۰۰ نانومتر می‌توانند در پیش‌بینی کربن آلی خاک مورد استفاده قرار گیرند (Martin et al., 2002; Stenberg, 2010). ترکیبات آلی اصلی مانند سلولز، نشاسته و لیگنین به گروه‌های عاملی O- H، C-H و N-H وابسته هستند. دو پیک جذب قوی در طول موج‌های ۱۷۳۰ و ۲۳۳۰ نانومتر نقش ویژه‌ای در سنجش کربن آلی

دارند که با توجه به چگونگی توزیع اورتون‌های پیوندهای اصلی می‌توان اولی را به اورتون‌های اول C-H و دومی را به نوارهای ترکیبی O-H نسبت داد. هم‌چنین پیک‌های جذبی ضعیفی در طول‌موج‌های ۱۱۵۰، ۱۶۷۰، ۱۷۶۵، ۲۰۷۰، ۲۱۱۰، ۲۱۴۰، ۲۱۷۰، ۲۱۹۰، ۲۲۸۰، ۲۳۱۰ و ۲۳۹۰ نانومتر در سنجش میزان کربن آلی نقش داشتند که توسط دیگران نیز بدان اشاره شده است (Ben-Dor *et al.*, ۱۹۹۷). نتایج جدول‌های ۲ تا ۸ نشان می‌دهد که با افزایش رطوبت، توانایی مدل PLS بر پایه روش‌های مختلف پیش‌پردازش در سنجش مقدار کربن آلی نمونه‌ها کاهش پیدا می‌کند. با افزایش رطوبت خاک، مولکول‌های آب جایگزین مولکول‌های هوا در خاک‌های خشک می‌شوند که باعث افزایش شاخص انکسار و متعاقباً افزایش میزان پخش می‌شود. به دلیل تباین کمتر، باعث پراکنش روبه‌جلو بیشتر و افزایش قدرت جذب می‌شود. بنابراین کاهش رخ داده در بین سطح رطوبت در طول‌موج‌های بلندتر بهتر قابل تشخیص است (Hadjimitsis, ۲۰۱۳). رطوبت دارای دو پدیده جذبی در ۱۴۵۵~ و ۱۹۱۵~ نانومتر است که توسط فراتن ارتعاشات کششی O-H و H-O-H ایجاد می‌شوند. تأثیر رطوبت بر بازتاب خاک به‌صورت خطی نبوده و در طول‌موج‌های مختلف با شدت‌های مختلفی منجر به کاهش میزان بازتاب می‌شود (Mirzaei *et al.*, ۲۰۲۴). رابطه بین بافت، ساختمان و رطوبت خاک با مقایسه نوع خاک بهتر قابل بیان است. خاک رسی که ظرفیت نگهداری آب در آن بالا است، بازتاب کم‌تری دارد. وقتی که خاک مرطوب باشد، در واقع هر ذره خاک با لایه‌ای از مولکول‌های آب احاطه شده است. از آنجا که خاک‌های ریز بافت سطح ویژه بیش‌تری دارند، آب زیاده‌تری در خود نگه می‌دارند. از این رو زمانی که بازتاب طیفی دو خاک خشک و مرطوب مقایسه شود، این اثر آشکارتر می‌شود (Baumgardner *et al.*, ۱۹۸۶).

جدول ۲- نتایج پیش‌بینی مقدار کربن آلی نمونه‌های خاک هوا خشک

پیش پردازش						نمونه‌های خاک
SDR	R_p^2	RMSEP	R_c^2	RMSEC	LVs	
۲/۲۱	۰/۸۰	۰/۲۴۸	۰/۸۲	۰/۲۳	۸	بدون پیش پردازش
۲/۱۷	۰/۷۹	۰/۲۵۲	۰/۸۱	۰/۲۳۵	۶	MA+MSC
۲/۱۶	۰/۷۹	۰/۲۵۳	۰/۸۱	۰/۲۳۵	۷	MA+SNV
۲/۱۷	۰/۷۹	۰/۲۵۲	۰/۸۱	۰/۲۳۹	۵	SG+MSC
۲/۱۷	۰/۷۹	۰/۲۵۲	۰/۸۲	۰/۲۳۲	۸	SG+SNV
۱/۹۶	۰/۷۵	۰/۲۷۹	۰/۸۳	۰/۲۲۶	۴	SG+D ^۱
۱/۰۹	۰/۱۸	۰/۴۹۹	۰/۹۰	۰/۱۷۱	۷	SG+D ^۲
۱/۹۴	۰/۷۴	۰/۲۸۲	۰/۸۳	۰/۲۲۵	۴	SG+D ^۱ +MSC
۱/۹۴	۰/۷۴	۰/۲۸۲	۰/۸۰	۰/۲۴۸	۳	SG+D ^۱ +SNV
۱/۱۱	۰/۲	۰/۴۹۴	۰/۸۹	۰/۱۸۱	۷	SG+D ^۲ +MSC
۱/۱۱	۰/۲	۰/۴۹۴	۰/۸۹	۰/۱۸۱	۷	SG+D ^۲ +SNV

مقدارهای پرتنگ نشان‌دهنده بهترین مدل توسعه‌یافته (با توجه به معیارهای اعتبارسنجی) برای پیش‌گویی مقدار کربن آلی نمونه‌های خاک است.

جدول ۳- نتایج پیش‌بینی مقدار کربن آلی نمونه‌های خاک با رطوبت ۶ درصد

نمونه های خاک						پیش پردازش
SDR	R_p^2	RMSEP	R_c^2	RMSEC	LVs	
۱/۹۰	۰/۷۲	۰/۲۸۹	۰/۷۸	۰/۲۵۵	۸	بدون پیش پردازش
۱/۹۲	۰/۷۳	۰/۲۸۶	۰/۷۷	۰/۲۶۲	۶	MA+MSC
۱/۹۱	۰/۷۳	۰/۲۸۷	۰/۷۸	۰/۲۵۶	۸	MA+SNV
۱/۹۱	۰/۷۳	۰/۲۸۷	۰/۷۷	۰/۲۶۱	۶	SG+MSC
۱/۸۹	۰/۷۲	۰/۲۹۰	۰/۷۸	۰/۲۵۵	۸	SG+SNV
۱/۸۱	۰/۷۰	۰/۳۰۲	۰/۸۰	۰/۲۵۰	۵	SG+D ^۱
۱/۲۹	۰/۴۱	۰/۴۲۴	۰/۸۳	۰/۲۲۴	۵	SG+D ^۲
۱/۸۶	۰/۷۱	۰/۲۹۵	۰/۷۷	۰/۲۶۴	۴	SG+D ^۱ +MSC
۱/۸۶	۰/۷۱	۰/۲۹۵	۰/۷۷	۰/۲۶۵	۴	SG+D ^۱ +SNV
۱/۳۳	۰/۴۴	۰/۴۱۳	۰/۸۴	۰/۲۲۲	۵	SG+D ^۲ +MSC
۱/۳۲	۰/۴۳	۰/۴۱۴	۰/۸۴	۰/۲۲۱	۵	SG+D ^۲ +SNV

مقدارهای پرتنگ نشان‌دهنده بهترین مدل توسعه‌یافته (با توجه به معیارهای اعتبارسنجی) برای پیش‌گویی مقدار کربن آلی نمونه‌های خاک است.

جدول ۴- نتایج پیش‌بینی مقدار کربن آلی نمونه‌های خاک با رطوبت ۱۲ درصد

نمونه های خاک						پیش پردازش
SDR	R_p^2	RMSEP	R_c^2	RMSEC	LVs	
۱/۶۶	۰/۶۴	۰/۳۳۰	۰/۷۳	۰/۲۸۳	۷	بدون پیش پردازش

۱/۷۶	۰/۶۸	۰/۳۱۲	۰/۷۴	۰/۲۸۰	۶	MA+MSC
۱/۷۸	۰/۶۹	۰/۳۰۸	۰/۷۵	۰/۲۷۴	۷	MA+SNV
۱/۸	۰/۶۹	۰/۳۰۶	۰/۷۷	۰/۲۶۵	۷	SG+MSC
۱/۷۵	۰/۶۸	۰/۳۱۳	۰/۷۴	۰/۲۷۷	۷	SG+SNV
۱/۵۶	۰/۵۹	۰/۳۵۲	۰/۶۷	۰/۳۱۳	۳	SG+D ^۱
۱/۱۹	۰/۲۹	۰/۴۶۲	۰/۷۰	۰/۳۰۱	۳	SG+D ^۲
۱/۶۳	۰/۶۳	۰/۳۳۷	۰/۷۳	۰/۲۸۳	۳	SG+D ^۱ +MSC
۱/۶۱	۰/۶۲	۰/۳۴۰	۰/۸۰	۰/۲۴۶	۴	SG+D ^۱ +SNV
۱/۲۸	۰/۴	۰/۴۲۹	۰/۸۱	۰/۲۳۶	۵	SG+D ^۲ +MSC
۱/۲۵	۰/۳۶	۰/۴۳۹	۰/۸۱	۰/۲۳۷	۵	SG+D ^۲ +SNV

مقدارهای پررنگ نشان‌دهنده بهترین مدل توسعه‌یافته (با توجه به معیارهای اعتبارسنجی) برای پیش‌گویی مقدار کربن آلی نمونه‌های خاک است.

جدول ۵- نتایج پیش‌بینی مقدار کربن آلی نمونه‌های خاک با رطوبت ۱۸ درصد

نمونه های خاک						پیش پردازش
SDR	R _p ^۲	RMSEP	R _c ^۲	RMSEC	LVs	
۱/۶۸	۰/۶۵	۰/۳۲۶	۰/۸۹	۰/۱۷۸	۱۲	بدون پیش پردازش
۱/۷۰	۰/۶۶	۰/۳۲۳	۰/۷۷	۰/۲۶۵	۸	MA+MSC
۱/۶۹	۰/۶۵	۰/۳۲۵	۰/۷۴	۰/۲۷۷	۹	MA+SNV
۱/۷۱	۰/۶۶	۰/۳۲۱	۰/۸۵	۰/۲۱۴	۱۱	SG+MSC
۱/۶۸	۰/۶۵	۰/۳۲۶	۰/۸۱	۰/۲۳۸	۱۱	SG+SNV
۱/۵۹	۰/۶۱	۰/۳۴۴	۰/۶۸	۰/۳۰۹	۴	SG+D ^۱
۱/۱۵	۰/۲۵	۰/۴۷۷	۰/۷۷	۰/۲۶۱	۴	SG+D ^۲
۱/۶۰	۰/۶۱	۰/۳۴۳	۰/۷۴	۰/۲۷۹	۴	SG+D ^۱ +MSC
۱/۶۵	۰/۶۳	۰/۳۳۳	۰/۷۴	۰/۲۷۶	۴	SG+D ^۱ +SNV

۱/۱۹	۰/۳۰	۰/۴۶۰	۰/۸۳	۰/۲۲۷	۶	SG+D ^۲ +MSC
۱/۱۷	۰/۲۷	۰/۴۶۹	۰/۷۵	۰/۲۷۴	۴	SG+D ^۲ +SNV

مقدارهای پررنگ نشان‌دهنده بهترین مدل توسعه‌یافته (با توجه به معیارهای اعتبارسنجی) برای پیش‌گویی مقدار کربن آلی نمونه‌های خاک است.

جدول ۶- نتایج پیش‌بینی مقدار کربن آلی نمونه‌های خاک با رطوبت ۲۴ درصد

نمونه های خاک						پیش پردازش
SDR	R ^۲ _p	RMSEP	R ^۲ _c	RMSEC	LVs	
۱/۷۳	۰/۶۷	۰/۳۱۷	۰/۸۲	۰/۲۳۲	۱۰	بدون پیش پردازش
۱/۷۷	۰/۶۸	۰/۳۱۰	۰/۷۵	۰/۲۷۲	۸	MA+MSC
۱/۷۳	۰/۶۷	۰/۳۱۷	۰/۷۷	۰/۲۶۲	۱۰	MA+SNV
۱/۷۷	۰/۶۸	۰/۳۱۰	۰/۷۶	۰/۲۷۰	۸	SG+MSC
۱/۷۴	۰/۶۷	۰/۳۱۵	۰/۷۶	۰/۳۶۷	۹	SG+SNV
۱/۶۷	۰/۶۴	۰/۳۲۹	۰/۷۸	۰/۲۵۷	۵	SG+D ^۱
۱/۰۶	۰/۱۲	۰/۵۱۵	۰/۷۵	۰/۲۷۲	۵	SG+D ^۲
۱/۷۰	۰/۶۶	۰/۳۲۲	۰/۷۶	۰/۲۶۷	۴	SG+D ^۱ +MSC
۱/۶۵	۰/۶۴	۰/۳۳۲	۰/۷۶	۰/۲۶۸	۴	SG+D ^۱ +SNV
۱/۰۸	۰/۱۵	۰/۵۰۷	۰/۸۲	۰/۲۳۳	۶	SG+D ^۲ +MSC
۱/۰۶	۰/۱۲	۰/۵۱۷	۰/۷۰	۰/۳	۴	SG+D ^۲ +SNV

مقدارهای پررنگ نشان‌دهنده بهترین مدل توسعه‌یافته (با توجه به معیارهای اعتبارسنجی) برای پیش‌گویی مقدار کربن آلی نمونه‌های خاک است.

جدول ۷- نتایج پیش‌بینی مقدار کربن آلی نمونه‌های خاک با رطوبت ۳۰ درصد

نمونه های خاک						پیش پردازش
SDR	R ^۲ _p	RMSEP	R ^۲ _c	RMSEC	LVs	

۱/۵۵	۰/۵۹	۰/۳۵۳	۰/۷۰	۰/۲۹۸	۸	بدون پیش پردازش
۱/۵۵	۰/۵۹	۰/۳۵۴	۰/۶۷	۰/۳۱۴	۷	MA+MSC
۱/۵۷	۰/۶۰	۰/۳۵۰	۰/۷۰	۰/۳۰۳	۹	MA+SNV
۱/۵۴	۰/۵۸	۰/۳۵۵	۰/۶۸	۰/۳۱۱	۷	SG+MSC
۱/۵۶	۰/۵۹	۰/۳۵۱	۰/۶۹	۰/۳۰۶	۸	SG+SNV
۱/۴۷	۰/۵۴	۰/۳۷۳	۰/۶۶	۰/۳۱۷	۵	SG+D ^۱
۰/۹۹	۰/۰۰۱	۰/۵۵	۰/۱۷	۰/۴۹۹	۱	SG+D ^۲
۱/۴۶	۰/۵۴	۰/۳۷۶	۰/۸۰	۰/۲۴۶	۶	SG+D ^۱ +MSC
۱/۴۷	۰/۵۴	۰/۳۷۴	۰/۸۲	۰/۲۳۴	۶	SG+D ^۱ +SNV
۱/۰۳	۰/۰۷	۰/۵۳۲	۰/۲۸	۰/۴۶۴	۱	SG+D ^۲ +MSC
۱/۰۳	۰/۰۶	۰/۵۳۳	۰/۲۹	۰/۴۶۲	۱	SG+D ^۲ +SNV

مقدارهای پررنگ نشان دهنده بهترین مدل توسعه یافته (با توجه به معیارهای اعتبارسنجی) برای پیش گویی مقدار کربن آلی نمونه های خاک است.

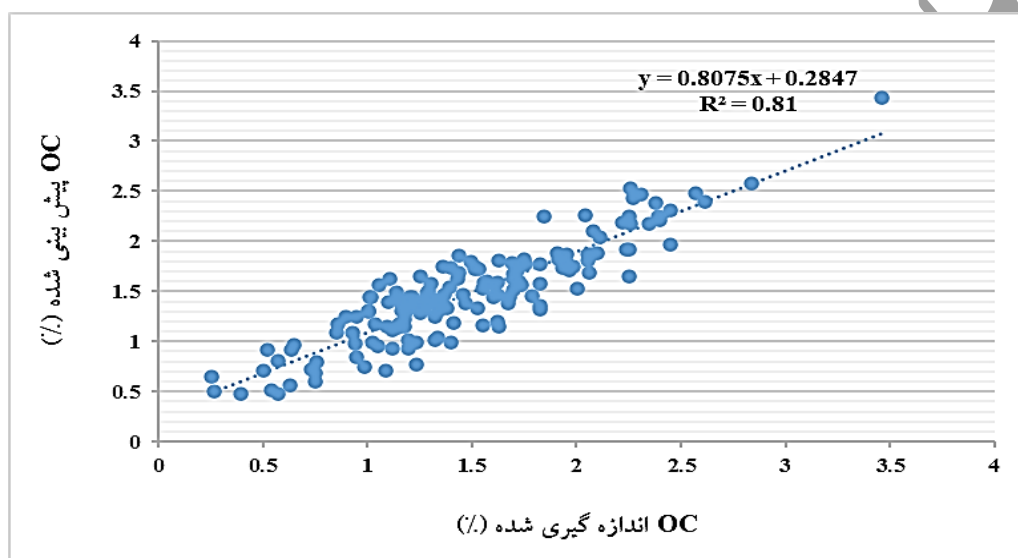
جدول ۸- نتایج پیش بینی مقدار کربن آلی نمونه های خاک با رطوبت ۳۶ درصد

نمونه های خاک						پیش پردازش
SDR	R_p^2	RMSEP	R_c^2	RMSEC	LVs	
۱/۵۷	۰/۶۰	۰/۳۴۸	۰/۷۱	۰/۲۹۴	۸	بدون پیش پردازش
۱/۵۳	۰/۵۸	۰/۳۵۷	۰/۶۹	۰/۳۰۳	۶	MA+MSC
۱/۶۷	۰/۶۵	۰/۳۲۷	۰/۷۳	۰/۲۸۳	۹	MA+SNV
۱/۵۳	۰/۵۸	۰/۳۵۸	۰/۷۲	۰/۲۹۰	۸	SG+MSC
۱/۶۸	۰/۶۵	۰/۳۲۶	۰/۷۴	۰/۲۸۲	۹	SG+SNV
۱/۵۰	۰/۵۶	۰/۳۶۵	۰/۶۵	۰/۳۲۲	۵	SG+D ^۱
۱/۰۵	۰/۱۰	۰/۵۲۲	۰/۷۹	۰/۲۵۰	۱	SG+D ^۲
۱/۴۸	۰/۵۵	۰/۳۷۰	۰/۷۰	۰/۲۹۷	۵	SG+D ^۱ +MSC

۱/۵۲	۰/۵۸	۰/۳۶۰	۰/۷۸	۰/۲۵۶	۶	SG+D ^۱ +SNV
۱/۰۱	۰/۰۲	۰/۵۴۴	۰/۱۰	۰/۵۱۸	۱	SG+D ^۲ +MSC
۱/۰۱	۰/۰۲	۰/۵۴۴	۰/۱۰	۰/۵۱۹	۱	SG+D ^۲ +SNV

مقدارهای پررنگ نشان‌دهنده بهترین مدل توسعه‌یافته (با توجه به معیارهای اعتبارسنجی) برای پیش‌گویی مقدار کربن آلی نمونه‌های خاک است.

نتایج سنجش مقدار کربن آلی نمونه‌های خاک هواخشک (نمودار مقادیر پیش‌بینی‌شده در مقابل مقادیر اندازه‌گیری‌شده) در شکل ۸ نشان داده شده است.



شکل ۸- نمودار مقادیر پیش‌بینی‌شده در مقابل مقادیر اندازه‌گیری‌شده برای نمونه‌های خاک هوا خشک

نتیجه‌گیری

تفسیر و بررسی طیف‌های Vis/NIR نمونه‌های خاک در ۷ تیمار رطوبتی نشان داد که از روش طیف‌سنجی بازتابی در محدوده طیفی ۲۵۰۰-۳۵۰ نانومتر در ترکیب با انواع روش‌های پیش‌پردازش و مدل‌سازی رگرسیون چندمتغیره خطی PLS می‌توان برای سنجش مقدار کربن آلی نمونه‌های مورد مطالعه بهره برد. نتایج آنالیزهای کمی نشان داد که پیش‌پردازش SG+MSC ($R^2_c = 0.81$)، $RMSEC = 0.239$ ، $R^2_p = 0.79$ و $RMSEP = 0.252$ توانسته مقدار کربن آلی نمونه‌های هواخشک را با دقت خوب ($SDR = 2.17$) پیش‌بینی کند. بررسی نتایج نشان داد که با افزایش رطوبت، مقدار بازتاب کاهش پیدا می‌کند و از توانایی مدل PLS بر پایه روش‌های مختلف پیش‌پردازش در سنجش مقدار کربن آلی نمونه‌ها کاسته می‌شود. هم‌چنین مقادیر شاخص‌های تعیین‌شده و معیارهای اعتبارسنجی حاکی از آن است که مدل PLS بر پایه ترکیب‌های SG+MSC، SG+MSC، SG+D^۱+MSC، SG+SNV و SG+D^۱+MSC بهترین نتایج پیش‌بینی مقدار کربن آلی به ترتیب در تیمارهای رطوبتی ۶، ۱۲، ۱۸، ۲۴، ۳۰ و ۳۶ درصد را داشته است. لذا طیف‌سنجی Vis/NIR می‌تواند به عنوان روشی جایگزین برای روش‌های مرسوم آزمایشگاهی در تعیین مقدار کربن آلی خاک مورد استفاده قرار گیرد. نتایج حاکی از آن است که بکارگیری طیف‌سنجی Vis/NIR در تعیین

مقدار کربن آلی خاک می‌تواند در مدیریت ناحیه‌ای مزارع مورد توجه قرار گیرد که در نهایت منجر به صرفه‌جویی در نهاده‌ها و کاهش فشار به محیط‌زیست می‌شود.

منابع

Aghaei Sadi, M., Minaei, S., Jamshidi, B. (۲۰۲۱). Effect of spectral Pre-processing mMethods on developed models for nondestructive prediction of sugar content in Sugar Beet and design of a detection system based on Vis/NIR spectroscopy. *Journal of Researches in Mechanics of Agricultural Machinery*, ۱۰(۱), ۶۹-۸۱. https://jrmam.sku.ac.ir/article_۱۰۰۱۵.html. (In Persian).

Aghaei sadi, M., Minaei, S., Jamshidi, B., Abdollahian Noghabi, M. (۲۰۱۸). Non-Destructive Evaluation of Sugar content Using a Combination of Near-Infrared Spectroscopy (NIRS) and Chemometrics Methods. *Iranian Journal of Biosystems Engineering*, ۴۹(۱), ۹-۱۸. doi: ۱۰.۲۲۰۵۹/ijbse.۲۰۱۷.۲۰۸۴۱۳.۶۶۴۷۸۵. (In Persian).

Akbari, E., Mirzaei, S., Toomanian, A., Darvishi Boloorani, A., Bahrami. H.A. (۲۰۲۲). Integrated noise reduction-data mining method for soil organic matter prediction by VNIR spectrometry. *Journal of RS and GIS for Natural Resources*, ۱۲(۳): ۱-۲۱. (<https://doi.org/۱۰.۳۰۴۹۵/girs.۲۰۲۲.۱۹۳۸۵۵۷.۱۹۳۵>).

Baumgardner, M. F., Silva, L. R. F., Biehl, L. L., & Stoner, E. R. (۱۹۸۶). Reflectance properties of soils. *Advances in Agronomy*, ۲۸(C), ۱-۴۴. ([https://doi.org/۱۰.۱۰۱۶/S۰۰۶۵-۲۱۱۳\(۰۸\)۶۰۶۷۲-۰](https://doi.org/۱۰.۱۰۱۶/S۰۰۶۵-۲۱۱۳(۰۸)۶۰۶۷۲-۰)).

Ben-Dor, E., Inbar, Y., & Chen, Y. (۱۹۹۷). The reflectance spectra of organic matter in the visible near-infrared and short wave infrared region (۴۰۰-۲۵۰۰ nm) during a controlled decomposition process. *Remote sensing of Environment*, ۶۱(۱), ۱-۱۵. ([https://doi.org/۱۰.۱۰۱۶/S۰۰۳۴-۴۲۵۷\(۹۶\)۰۰۱۲۰-۴](https://doi.org/۱۰.۱۰۱۶/S۰۰۳۴-۴۲۵۷(۹۶)۰۰۱۲۰-۴)).

Bouma, J. (۱۹۹۷). Soil environmental quality: A European perspective. *Journal of Environmental Quality*, ۲۶(۱), ۲۶-۳۱. (<https://doi.org/۱۰.۲۱۳۴/jeq۱۹۹۷.۰۰۴۷۲۴۲۵۰۰۲۶۰۰۱۰۰۰۵x>).

De Santana, F. B., de Giuseppe, L. O., de Souza, A. M., & Poppi, R. J. (۲۰۱۹). Removing the moisture effect in soil organic matter determination using NIR spectroscopy and PLSR with external parameter orthogonalization. *Microchemical Journal*, ۱۴۵, ۱۰۹۴-۱۱۰۱. (<https://doi.org/۱۰.۱۰۱۶/j.microc.۲۰۱۸.۱۲.۰۲۷>).

Genot, V., Colinet, G., Bock, L., Vanvyve, D., Reusen, Y., & Dardenne, P. (۲۰۱۱). Near infrared reflectance spectroscopy for estimating soil characteristics valuable in the diagnosis of soil fertility. *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, ۱۹(۲), ۱۱۷-۱۳۸. (<https://doi.org/۱۰.۱۲۵۵/jnirs.۹۲۳>).

Hadjimitsis, D. (۲۰۱۳). Remote Sensing of Environment: Integrated Approaches. BoD-Books on Demand.

Heise, H. M., & Winzen, R. (۲۰۰۱). Chemometrics in near-infrared spectroscopy. *Near-Infrared Spectroscopy: Principles, Instruments, Applications*, ۱۲۵-۱۶۲. (<https://doi.org/۱۰.۱۰۰۲/۹۷۸۳۵۲۷۶۱۲۶۶۶.ch۰۷>).

Jamshidi, B., Minaei, S., Mohajerani, E., & Ghassemian, H. (۲۰۱۴). Prediction of soluble solids in oranges using visible/near-infrared spectroscopy: effect of peel. *International Journal of Food Properties*, ۱۷(۷), ۱۴۶۰-۱۴۶۸. (<https://doi.org/۱۰.۱۰۸۰/۱۰۹۴۲۹۱۲.۲۰۱۲.۷۱۷۳۳۲>).

Janik, L. J., Forrester, S. T., & Rawson, A. (۲۰۰۹). The prediction of soil chemical and physical properties from mid-infrared spectroscopy and combined partial least-squares regression and neural networks (PLS-NN) analysis. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, ۹۷(۲), ۱۷۹–۱۸۸. (<https://doi.org/10.1016/j.chemolab.۲۰۰۹.۰۴.۰۰۵>).

Kodaira, M., & Shibusawa, S. (۲۰۱۳). Using a mobile real-time soil visible-near infrared sensor for high resolution soil property mapping. *Geoderma*, ۱۹۹, ۶۴–۷۹. (<https://doi.org/10.1016/j.geoderma.۲۰۱۲.۰۹.۰۰۷>).

Liu, Y., Sun, X., Zhou, J., Zhang, H. and Yang, C. ۲۰۱۰. Linear and nonlinear multivariate regressions for determination sugar content of intact Gannan navel orange by Vis- NIR diffuse reflectance spectroscopy. *Math. Compute. Model.* ۵۱(۱۱-۱۲): ۱۴۳۸- ۱۴۴۳. (<https://doi.org/10.1016/j.mcm.۲۰۰۹.۱۰.۰۰۳>).

Minasny, B., McBratney, A. B., Bellon-Maurel, V., Roger, J. M., Gobrecht, A., Ferrand, L., & Joalland, S. (۲۰۱۱). Removing the effect of soil moisture from NIR diffuse reflectance spectra for the prediction of soil organic carbon. *Geoderma*, ۱۶۷, ۱۱۸-۱۲۴. (<https://doi.org/10.1016/j.geoderma.۲۰۱۱.۰۹.۰۰۸>).

Mirzaei, S., Hossein A.B., Alavipanah, S.K., Mousivand, A. (۲۰۲۰). Improving the clay, silt and sand of soil prediction by removing the influence of moisture on reflectance using EPO. *Journal of Geospatial Information Technology*, ۸(۲): ۵۹-۷۴. (<http://dx.doi.org/10.۲۹۲۵۲/jgit.۸.۲.۵۹>).

Mirzaei, S., Ali Darvishi Boloorani, Hossein Ali Bahrami, Seyed Kazem Alavipanah, Alijafar Mousivand, Abdul M. Mouazen. (۲۰۲۲). Minimising the effect of moisture on soil property prediction accuracy using external parameter orthogonalization. *Soil and Tillage Research*, ۲۱۵| ۱۰۵۲۲۵. (<https://doi.org/10.1016/j.still.۲۰۲۱.۱۰۵۲۲۵>).

Mirzaei, S., Casa, R., Guarini, R. Laneve, G. Marrone, L. Misbah, K. Pascucci, S. Pignatti, S., Rossi, F., Tricomi, A. ۲۰۲۴. Reduction of the vegetation and soil moisture effects to improve topsoil properties retrieval accuracy from PRISMA images. *IGARSS ۲۰۲۴ - ۲۰۲۴ IEEE International Geoscience and Remote Sensing Symposium*, ۰۷ - ۱۲ July, Athens, Greece (N. ۵۰۶۸). (<https://doi.org/10.11۰۹/IGARSS۵۳۴۷۵.۲۰۲۴.۱۰۶۴۲۳۱۰>).

Morellos, A., Pantazi, X. E., Moshou, D., Alexandridis, T., Whetton, R., Tziotziou, G., Wiebensohn, J., Bill, R., & Mouazen, A. M. (۲۰۱۶). Machine learning based prediction of soil total nitrogen, organic carbon and moisture content by using VIS-NIR spectroscopy. *Biosystems Engineering*, ۱۵۲, ۱۰۴–۱۱۶. (<https://doi.org/10.1016/j.biosystemseng.۲۰۱۶.۰۴.۰۱۸>).

Munnaf, M. A., Guerrero, A., Nawar, S., Haesaert, G., Van Meirvenne, M., & Mouazen, A. M. (۲۰۲۱). A combined data mining approach for on-line prediction of key soil quality indicators by Vis-NIR spectroscopy. *Soil and Tillage Research*, ۲۰۵(June ۲۰۲۰), ۱۰۴۸۰۸. (<https://doi.org/10.1016/j.still.۲۰۲۰.۱۰۴۸۰۸>).

Nanni, M. R., & Demattê, J. A. M. (۲۰۰۶). Spectral reflectance methodology in comparison to traditional soil analysis. *Soil Science Society of America Journal*, ۷۰(۲), ۳۹۳–۴۰۷. (<https://doi.org/10.۲۱۳۶/sssaj۲۰۰۳.۰۲۸۵>).

Nawar, S., & Mouazen, A. M. (۲۰۱۸). Optimal sample selection for measurement of soil organic carbon using on-line vis-NIR spectroscopy. *Computers and Electronics in Agriculture*, ۱۵۱(May), ۴۶۹–۴۷۷. (<https://doi.org/10.1016/j.compag.۲۰۱۸.۰۶.۰۴۲>).

Nicolaï, B. M., Beullens, K., Bobelyn, E., Peirs, A., Saeys, W., Theron, K. I. and Lammertyn, J. (2007). Nondestructive measurement of fruit and vegetable quality by means of NIR spectroscopy: A review. *Postharvest Biol. Technol.* 46: 99-118. (<https://doi.org/10.1016/j.postharvbio.2007.06.024>).

Pudelko, A., & Chodak, M. (2020). Estimation of total nitrogen and organic carbon contents in mine soils with NIR reflectance spectroscopy and various chemometric methods. *Geoderma*, 186(February). (<https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2020.114306>).

Rasooli, N., Farpour, M.H., Mahmoodabadi, M., Esfandiarpour-Boroujeni, I. (2023). Vis-NIR spectroscopy as an eco-friendly method for monitoring pedoenviromental variations and pedological assessments in Lut Watershed, Central Iran. *Soil and Tillage Research*, 233, 105808. (<https://doi.org/10.1016/j.still.2023.105808>).

Sharififar, A., Singh, K., Jones, E., Ginting, F. I., & Minasny, B. (2019). Evaluating a low-cost portable NIR spectrometer for the prediction of soil organic and total carbon using different calibration models. *Soil Use and Management*, 35(4), 607-616. (<https://doi.org/10.1111/sum.12537>).

Shepherd, K. D., & Walsh, M. G. (2002). Development of reflectance spectral libraries for characterization of soil properties. *Soil Science Society of America Journal*, 66(3), 988-998. (<https://doi.org/10.2136/sssaj2002.9880>).

Stenberg, B. (2010). Effects of soil sample pretreatments and standardised rewetting as interacted with sand classes on Vis-NIR predictions of clay and soil organic carbon. *Geoderma*, 158(1-2), 15-22. (<https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2010.04.008>).

Viscarra Rossel, R. A., McGlynn, R. N., McBratney, A. B., Rossel, R. A. V., McGlynn, R. N., & McBratney, A. B. (2006). Determining the composition of mineral-organic mixes using UV-vis-NIR diffuse reflectance spectroscopy. *Geoderma*, 137(1-2), 70-82. (<https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2006.07.004>).