

การทำนายค่าอินทรีย์วัตถุ ไนโตรเจน ฟอสฟอรัส และโพแทสเซียมในดินโดยใช้แสงอินฟราเรดย่านใกล้

Prediction of organic matter, nitrogen, phosphorus and potassium in soils using infrared spectroscopy

ชลันธร วิชาศิลป์^{1*} และ สมศักดิ์ ระยัน¹

Chaluntorn Vichasilp^{1*} and Somsak Rayan¹

บทคัดย่อ: การทดลองนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาการใช้เทคนิคแสงอินฟราเรดย่านใกล้ (Near infrared spectroscopy; NIR) ในการทำนายค่าอินทรีย์วัตถุ ไนโตรเจน ฟอสฟอรัสและโพแทสเซียมในดิน ดินจำนวน 62 ตัวอย่าง ถูกนำมาวัดสเปกตรัมแสงที่ความยาวคลื่น 1000-25000 nm โดยวัดแบบการส่องผ่านแบบสะท้อนก่อนนำไปวิเคราะห์ค่าทางเคมี นำค่าสเปกตรัมแสงและค่าเคมีที่ได้มาสร้างสมการวิเคราะห์การถดถอยกำลังน้อยที่สุดบางส่วน (Partial least square regression; PLS) ด้วยโปรแกรม unscrambler พบว่า สมการที่ได้สามารถทำนายปริมาณอินทรีย์วัตถุ ไนโตรเจน และโพแทสเซียมในดินได้ค่อนข้างแม่นยำ โดยมีความคลาดเคลื่อนมาตรฐาน (Standard error of cross-validation: SECV) ต่ำที่ 0.12% 0.007% และ 11.62 ppm ตามลำดับ แต่ไม่ให้ผลที่ดีนักในการทำนายค่าฟอสฟอรัส

คำสำคัญ: แสงอินฟราเรดย่านใกล้, อินทรีย์วัตถุ, ไนโตรเจน, ฟอสฟอรัส, โพแทสเซียม

ABSTRACT: This study aims to study the feasibility of near infrared spectroscopy to predict organic matter, nitrogen, phosphorus, and potassium in soils. Sixty two soil samples were collected and acquired for NIR spectra in the range of 1000-25000 nm with reflectance mode. The NIR spectra and soil chemicals were imported to Unscrambler software to create partial least square regression, PLS). It was found that the models can predict organic matter, nitrogen and potassium with high accuracy at low stand error of cross validation (SECV) of 0.12%, 0.007% and 11.62 ppm, respectively. However, NIR could not give a good model to predict phosphorus in soils.

Keywords: Near infrared spectroscopy, organic matter, nitrogen, phosphorus, potassium

บทนำ

องค์ประกอบของดินประกอบด้วย อินทรีย์วัตถุ (Organic matter) ได้แก่ ซากพืช ซากสัตว์ที่ย่อยสลาย และสาร อนินทรีย์ (inorganic matter) ได้แก่ แร่ธาตุต่างๆ เช่น ไนโตรเจน (N) ฟอสฟอรัส (P) และโพแทสเซียม (K) ซึ่งมีความสำคัญต่อคุณภาพของดินและการเจริญเติบโตของพืช การทดสอบปริมาณของ

สารดังกล่าว ต้องอาศัยการใช้สารเคมี และเวลาในการวิเคราะห์ ดังนั้น เพื่อพัฒนาวิธีวิเคราะห์ที่รวดเร็ว ประหยัด จึงเป็นที่ต้องการในการวิเคราะห์องค์ประกอบของดินเป็นอย่างมาก

เทคโนโลยีแสงอินฟราเรดย่านใกล้ (Near infrared spectroscopy : NIR) ได้รับความสนใจจากนักวิทยาศาสตร์หลากหลายสาขา เนื่องจากมีข้อดี ดังนี้ เป็นวิธีทำสอบแบบไม่ทำลายตัวอย่าง (non destruc-

¹ คณะทรัพยากรธรรมชาติ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลอีสาน วิทยาเขตสกลนคร, จังหวัดสกลนคร, 47160

Faculty of Natural Resources, Rajamangala University of Technology Isan, Sakon Nakhon 47160 Thailand

* Corresponding author: jettocv@gmail.com

tive analysis) ประหยัด รวดเร็ว มีการเตรียมตัวอย่างน้อย และสามารถวิเคราะห์องค์ประกอบที่ต้องการศึกษาได้ในเวลาเดียวกัน แสงอินฟราเรดย่านใกล้คือแสงในช่วงความยาวคลื่น 700 - 2500 nm อาศัยหลักการสั่นสะเทือนของสสารที่ประกอบด้วยพันธะไฮโดรเจน (X-H) โดย อะตอม X ได้แก่ C, O, N, S ซึ่งแสง NIR มีผลต่อการสั่นของพันธะต่างๆ ในโมเลกุลและการดูดกลืนแสงที่ต่างกัน จึงทำให้สามารถวิเคราะห์สารทั้งในเชิงปริมาณและคุณภาพ ตลอดระยะเวลา 30 ปี ได้มีการพัฒนาเครื่องมือ เช่น การพัฒนาอุปกรณ์แยกค่าแสง ตัวรับแสง (NIR detector) และการพัฒนาทางคณิตศาสตร์และสถิติศาสตร์ มาใช้ในการวิเคราะห์ทำนายผลทางทางเคมี (Chemometrics) ทำให้ปัจจุบันแสงอินฟราเรดย่านใกล้ถูกนำมาใช้ในวงการต่างๆ เช่น ทางการแพทย์ เช่น การตรวจเชื้อมะเร็ง (Vahrmeijer et al., 2013) การหาองค์ประกอบของอาหาร เช่น การวิเคราะห์สารแอนติออกซิแดนท์ในน้ำผึ้ง (Escuredo et al., 2013) ใช้ในการหาองค์ประกอบเพื่อดูความสุกในผักและผลไม้ (Kurz et al., 2010) และวิเคราะห์คุณภาพของดิน (Liu et al., 2009) ในการทดลองนี้ได้ทำการศึกษาความเป็นไปได้ในการนำแสงอินฟราเรดมาวิเคราะห์หิอนทรีย์วัตถุ N, P และ K ของดินในภาคตะวันออกเฉียงเหนือ

วิธีการศึกษา

ตัวอย่างดิน: ทำการเก็บตัวอย่างดินร่วนทั้งหมด 62 ตัวอย่างจาก อ. ยางตลาด จ. กาฬสินธุ์ และ ต.เมืองใหม่ อ. ศรีบุญเรือง จ. หนองบัวลำภู ที่ความลึกจากพื้นดิน 0-25 เซนติเมตร ซึ่งจากการวิเคราะห์เบื้องต้นเป็นกลุ่มดินเค็ม (ไม่ได้แสดงข้อมูลในการรายงานฉบับนี้) โดยเก็บดินใส่ถุงพลาสติก ปิดให้สนิท กรอกรหัส แล้วส่งมาเก็บข้อมูล NIR spectrum ที่ห้องทดลองแสงอินฟราเรดย่านใกล้ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลอีสาน วิทยาเขตขอนแก่น

การเตรียมตัวอย่างและเก็บสเปกตรัมแสงอินฟราเรดย่านใกล้: นำตัวอย่างดินมาอบที่อุณหภูมิ 60

องศาเซลเซียส เวลา 2 ชั่วโมง ทิ้งไว้ให้เย็น แล้วบดและนำไปร่อนผ่านตะแกรงขนาด 2 มิลลิเมตร นำตัวอย่างดินที่ได้มาวิเคราะห์แสงอินฟราเรดย่านใกล้ในห้องทดลองที่ควบคุมอุณหภูมิ ที่ 25 องศาเซลเซียส ใส่น้ำดินปริมาณ 200 กรัม ใน NIR plate ทำการกระจายดินให้สม่ำเสมอ ก่อนนำไปวัด NIR spectrum

การวัดแสงอินฟราเรดย่านใกล้ในการทดลองนี้ใช้เครื่อง Buchi NIRFlex N-500 (Buchi, Switzerland) ต่อเข้ากับแท่นวัดแบบ NIRFlex Solid ใช้วิธีการวัดแบบการส่องผ่านแบบสะท้อน (Reflectance mode) ที่ความยาวคลื่น 1000-2500 nm ทำการสแกนตัวอย่าง 32 ครั้งต่อหนึ่งสเปกตรัม ใช้ Spectralon (Labshpere, North Sutton, NH) เป็นตัวอ้างอิง (Reference material) ในการวัดสเปกตรัมเปรียบเทียบกับตัวอย่างดิน เมื่อทำการวัดแสงของตัวอย่างเสร็จ ทำความสะอาด NIR plate ด้วยแอลกอฮอล์ก่อนทำการวัดตัวอย่างถัดไป ตัวอย่างดินที่วัด NIR spectrum เสร็จแล้วเก็บใส่ถุงพลาสติกแล้วส่งไปวิเคราะห์ค่าทางเคมี ณ ส่วนวิเคราะห์ดิน สำนักงานพัฒนาที่ดินเขต 5 จังหวัดขอนแก่น

การวิเคราะห์องค์ประกอบของดิน: การวิเคราะห์ปริมาณอินทรีย์วัตถุ (Organic matter): ใช้วิธีการไตเตรท ของ Walkley-Black (1947) มีวิธีการโดยสรุปดังนี้ ชั่งดิน 1 กรัม นำมาละลายในสารโพแทสเซียมไดโครเมต ($K_2Cr_2O_7$) 1.0 N 10 มล. แล้วย่อยสารด้วยกรดซัลฟิวริกเข้มข้น (Conc. H_2SO_4) แล้วทำการไตเตรทกับสารละลายเฟอร์รัสแอมโมเนียมซัลเฟต (Ferrous Ammonium Sulfate; FAS) 0.5 N โดยใช้อร์โทโรฟีแนนโทรลีนเป็นอินดิเคเตอร์

การวิเคราะห์ปริมาณอินทรีย์ไนโตรเจน (%) โดยคำนวณจากปริมาณอินทรีย์วัตถุ (%) เนื่องจากอินทรีย์วัตถุมีปริมาณอินทรีย์ไนโตรเจนอยู่ประมาณร้อยละ 5 (ไพบูลย์, 2528)

การวิเคราะห์ปริมาณฟอสฟอรัสที่เป็นประโยชน์ ใช้วิธีการสกัดด้วยน้ำยา Bray-II (Bray and Kurtz, 1945) แล้ววัดปริมาณฟอสฟอรัสที่สกัดได้ด้วยวิธี Ascorbic acid

การวิเคราะห์ปริมาณโพแทสเซียม (K) สกัดด้วย น้ำยา 1N, pH7 NH_4OAc แล้ววัดปริมาณด้วย Flame spectrophotometer โดยเปรียบเทียบกับค่ามาตรฐาน ตามวิธีการของสำนักวิทยาศาสตร์เพื่อการพัฒนาที่ดิน (2547)

การวิเคราะห์ผล

นำค่าข้อมูลของแสงสเปกตรัมอินฟราเรดย่านใกล้แต่ละตัวอย่างที่วิเคราะห์ได้ และค่าวิเคราะห์ทางเคมีของดินได้แก่ ปริมาณอินทรีย์วัตถุ ปริมาณอินทรีย์ไนโตรเจน ปริมาณฟอสฟอรัสที่เป็นประโยชน์ และปริมาณโพแทสเซียม (K) ลงในโปรแกรม Unscrambler (version 9.8, GAMO, Oslo, Norway) ทำการปรับแต่งสเปกตรัมก่อนการวิเคราะห์ด้วย ทำการปรับเรียบแบบซาวิตซ์กีโกเลย์ (Savitzky-Golay smooth) เพื่อลดสัญญาณรบกวน และการแปลงค่าอนุพันธ์ (Derivative transformation) เพื่อลดผลกระทบจากการกระเจิงแสงของดิน นำค่าสเปกตรัมและค่าเคมีมาวิเคราะห์การถดถอยกำลังน้อยที่สุดบางส่วน (Partial

Least Square Regression; PLS) สมการที่ได้นำมาวัดค่าสถิติค่าสัมประสิทธิ์ของการตัดสินใจ (R^2) และค่าความคลาดเคลื่อนมาตรฐาน (SECV) มาพิจารณาความแม่นยำของโมเดลที่ได้

ผลการศึกษาและวิจารณ์

ผลการวิเคราะห์ทางเคมีของดินตัวอย่าง

ผลวิเคราะห์อินทรีย์วัตถุ (OM) พบอยู่ในช่วง 0.07-1.91% ไนโตรเจน (N) พบอยู่ในช่วง 0.0035-0.095% ฟอสฟอรัส (P) ในช่วง 3.5-95 ppm และ โพแทสเซียม (K) ในช่วง 16-241 ppm พบการกระจุกตัวของปริมาณสารอยู่ในช่วงแคบๆ

สเปกตรัมแสงอินฟราเรดย่านใกล้ (NIR spectrum)

NIR spectrum ก่อนการปรับแต่ง (original spectrum) ของดิน 62 ตัวอย่างแสดงใน Figure 1 พบว่ามีระดับความแตกต่างของการดูดกลืนแสงของดินอย่างเด่นชัดในช่วง 1870-2500 nm

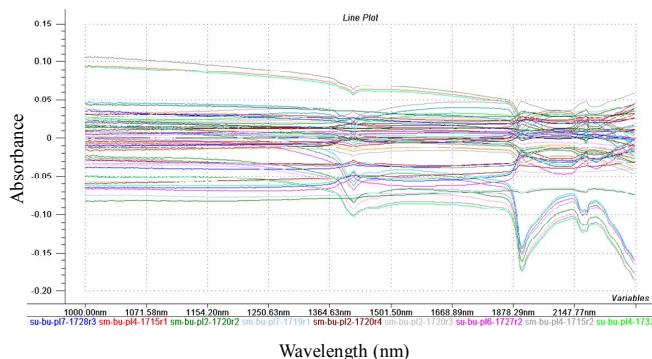


Figure 1 Original NIR spectra of soil at wavelength of 1000-2500 nm.

การวิเคราะห์ผล

นำผลวิเคราะห์ทางเคมีและค่า NIR spectrum มาคำนวณในโปรแกรม Unscrambler เพื่อสร้างสมการ PLS โดยสมการ PLS เป็นสมการเมทริกซ์ (matrix) ซึ่งคำนวณจากค่า regression coefficients ของช่วง NIR

wavelength ทั้งหมดที่ทำการศึกษา เป็นสมการที่มีความซับซ้อน สามารถแสดงในรูปสมการได้ดังนี้ $C = k_0 + k_1 A_1 + k_2 A_2 + \dots + k_n A_n$ เมื่อ C คือความเข้มข้นของสารที่ทำการศึกษา k_0 คือค่าความเอนเอียง (Bias) k_1 คือค่า regression coefficients ที่ช่วงความยาวคลื่น

เริ่มต้นที่ 1 A_1 คือค่าการดูดกลืนแสงความยาวคลื่นเริ่มต้นที่ 1 และ n คือความยาวคลื่นแสงช่วงต่างๆ ในการทดลองนี้ สามารถแสดงผลของสมการได้ดังนี้

$$\begin{aligned} \text{อินทรีย์วัตถุ (\%)} &= -0.003 - 356.614(A_{1000\text{nm}}) + k_{1001\text{nm}} A_{1001\text{nm}} + \dots + k_{2500\text{nm}} A_{2500\text{nm}} \\ \text{ไนโตรเจน (\%)} &= 0.000 + 0.001(A_{1000\text{nm}}) + k_{1001\text{nm}} A_{1001\text{nm}} + \dots + k_{2500\text{nm}} A_{2500\text{nm}} \end{aligned}$$

$$\text{ฟอสฟอรัส (ppm)} = 0.332 + 0.003(A_{1000\text{nm}}) + k_{1001\text{nm}} A_{1001\text{nm}} + \dots + k_{2500\text{nm}} A_{2500\text{nm}}$$

$$\text{โพแทสเซียม (ppm)} = 0.26 + 0.007(A_{1000\text{nm}}) + k_{1001\text{nm}} A_{1001\text{nm}} + \dots + k_{2500\text{nm}} A_{2500\text{nm}}$$

ผลการคำนวณและค่าทางสถิติแสดงใน Table 1

Table 1. Calibration and validation for organic matter, nitrogen, phosphorus and potassium using NIR wavelength (1000-2500 nm).

Item	F	$R^2\text{-cal}$	SEC	$R^2\text{-val}$	SECV	Bias
Organic matter (%)	5	0.95	0.08	0.90	0.12	-0.003
Nitrogen (%)	7	0.97	0.003	0.87	0.007	-0.000
Phosphorus (ppm)	6	0.81	8.4	0.54	13.27	-0.332
Potassium (ppm)	7	0.97	7.705	0.93	11.62	0.26

F: number of factors; R^2 : the coefficient of multiple determination; SEC: standard error of calibration, SECV: standard error of cross-validation; Bias: the average of differences between reference value and NIR value.

เมื่อพิจารณา $R^2\text{-val}$ ซึ่งเป็นค่าความเชื่อมั่นในการทำนายผล พบว่า แสงอินฟราเรดย่านใกล้สามารถทำนายปริมาณของอินทรีย์สาร (OM) ไนโตรเจน (N) และโพแทสเซียม (K) ได้ค่อนข้างแม่นยำ มีความคลาดเคลื่อนมาตรฐาน (SECV) ต่ำที่ 0.12% 0.007% และ 11.62 ppm ตามลำดับ แต่ให้ผลการวิเคราะห์ที่ไม่ดีใน

วิเคราะห์ค่าฟอสฟอรัส (P)

กราฟการกระจาย (Scatter plot) ใน Figure 2 เป็นการเปรียบเทียบค่าที่ได้จากการวิเคราะห์ทางเคมี และค่าที่ทำนายจากสมการพบว่า ค่าทำนายสารอินทรีย์วัตถุ (A) ไนโตรเจน (B) และโพแทสเซียม (D) ใกล้เคียงกับค่าที่วัดได้ทางเคมี

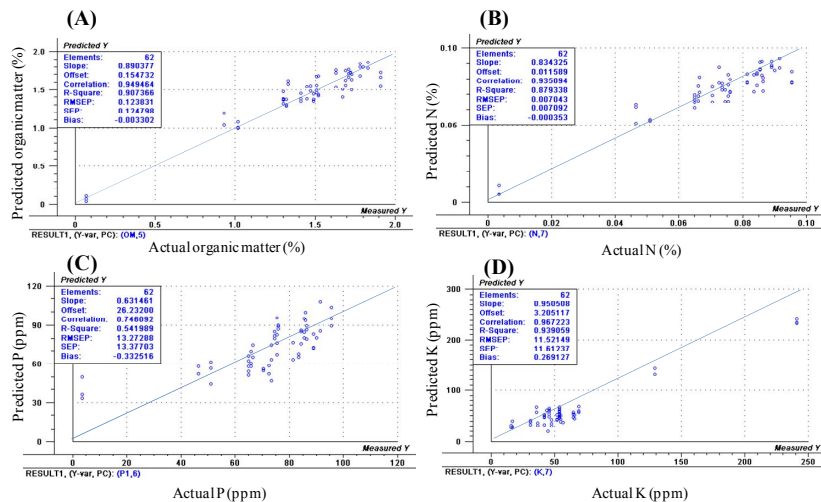


Figure 2 Scatter plot between actual values and predicted values of organic matter (A) nitrogen (B), phosphorus (C) and potassium (D).

สังเกตได้ว่าสารอินทรีย์วัตถุ (OM) และไนโตรเจน (N) มีกราฟและค่าทางสถิติใกล้เคียงกัน เนื่องจากค่าไนโตรเจนที่ได้คำนวณจากสัดส่วนของสารอินทรีย์วัตถุคือ 5% ของสารอินทรีย์วัตถุทั้งหมด จึงสามารถนำค่าไนโตรเจนมาวิเคราะห์ห้วงร่วมกันสารอินทรีย์วัตถุได้ ถึงแม้ว่าค่าไนโตรเจนในการทดลองนี้ได้จากการคำนวณจากค่าสารอินทรีย์วัตถุแต่พบว่า NIR สามารถสร้าง

สมการที่แม่นยำในการทำนายค่าไนโตรเจน (%) ในดินโดยตรงโดยใช้เทคนิคการเผาให้แห้ง (Dry combustion method) (Confalonieri et al., 2001) ดังนั้นจึงนำสมการของอินทรีย์วัตถุและโพแทสเซียม (K) มาสร้างกราฟระหว่าง Regression coefficients กับความยาวคลื่นเพื่อวิเคราะห์หาความยาวคลื่นที่ส่งผลต่อสมการ

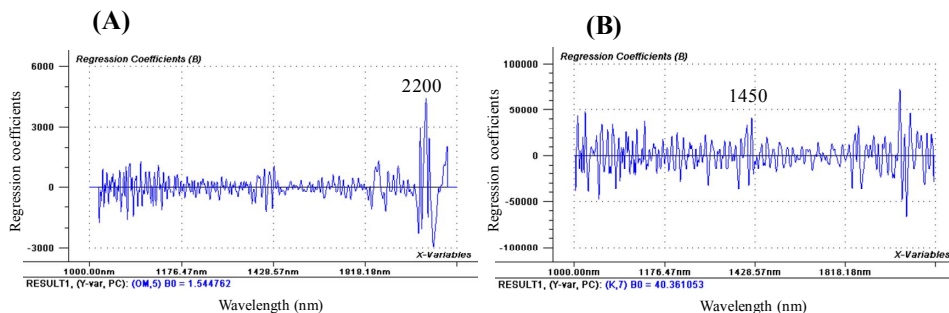


Figure 3 Regression plot of organic matter (A) and potassium (B).

จากกราฟในการทดลองนี้พบว่ามีค่าความสัมพันธ์ที่สูงในช่วงคลื่น 2200 nm (Figure 3) ซึ่งตรงกับการสั่นสะเทือนของสารอินทรีย์วัตถุ ตามรายงานของ Confalonieri et al. (2001) คาร์บอน (carbon) เป็นองค์ประกอบที่สำคัญของอินทรีย์วัตถุ พันธะ C-H ซึ่งมีผลต่อการสั่นสะเทือนและการดูดซับแสงอินฟราเรดย่านใกล้ได้ดี ทำให้ได้ผลการทำนายที่ดีเช่นเดียวกับค่าไนโตรเจน ส่วนค่าฟอสฟอรัส (P) ให้สมการไม่ค่อยแม่นยำ เพราะเมื่อพิจารณาโครงสร้างของฟอสฟอรัสแล้ว จะไม่มีผลกระทบจากการการสั่นสะเทือนของโมเลกุลเมื่อถูกกระตุ้นด้วยแสงอินฟราเรดย่านใกล้ ซึ่งให้ผลเช่นเดียวกับรายงานของ Confalonieri et al. (2001) สำหรับโพแทสเซียมในการทดลองนี้ให้ผลการวัดด้วยแสงอินฟราเรดย่านใกล้ได้ดี อาจเนื่องมาจากการดูดซับที่ตรงระหว่างน้ำกับโพแทสเซียม ซึ่งจะมีผลต่อความชื้นของดิน (Soil moisture) จึงอาจเป็นการทำนายผลทางอ้อมของค่าโพแทสเซียม ซึ่งสังเกตได้จากค่า regression coefficients ที่สูงขึ้นในช่วงคลื่นที่

1450 nm ซึ่งเป็นช่วงคลื่นที่แสงอินฟราเรดย่านใกล้มีผลต่อโมเลกุลน้ำ อย่างไรก็ตามเมื่อพิจารณาชุดข้อมูลพบว่า ตัวอย่างดินมีค่าเคมีที่กระจุกตัว และมีช่วงห่างของค่าทางเคมีที่กว้าง ซึ่งมีผลต่อการสร้างสมการและการนำไปประยุกต์ใช้ในสภาพจริง การเพิ่มจำนวนของตัวอย่างและการหาตัวอย่างที่มีความกระจายเพิ่มมากขึ้นจะช่วยในการสร้างสมการที่มีความแม่นยำเพิ่มมากขึ้น

สรุป

แสงอินฟราเรดย่านใกล้ช่วงคลื่น 1000-25000 nm สามารถนำมาวิเคราะห์ปริมาณของอินทรีย์วัตถุ สารไนโตรเจน และโพแทสเซียมในดินได้ค่อนข้างแม่นยำที่มีความคลาดเคลื่อนมาตรฐานต่ำที่ 0.12% 0.007% และ 11.62 ppm ตามลำดับ แต่ไม่ให้ผลการทำนายที่แม่นยำในการวิเคราะห์ค่าฟอสฟอรัส

คำขอบคุณ

คณะผู้วิจัยขอขอบคุณคณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลอีสาน วิทยาเขต ขอนแก่น และส่วนวิเคราะห์ดิน สำนักงานพัฒนาที่ดิน เขต 5 จังหวัดขอนแก่น

เอกสารอ้างอิง

- ไพบุลย์ ประพฤติธรรม. 2528. เคมีของดิน. โรงพิมพ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์. 502 หน้า.
- สำนักวิทยาศาสตร์เพื่อการพัฒนาที่ดิน. 2547. คู่มือวิเคราะห์ ตัวอย่างดิน น้ำ ปุ๋ย พืช วัสดุปรับปรุงดิน และการตรวจวิเคราะห์เพื่อการรับรองมาตรฐานสินค้าเล่ม 1. กรมพัฒนาที่ดิน. 184 หน้า.
- Bray II, R.H., and L.T. Kurtz. 1945. Determination of total, organic and available forms of phosphorus in soils. *Soil Sci.* 59: 39-45.
- 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.
- Escuredo, O., M.C. Seijo, J. Salvador, and M.I. González-Martín. 2013. Near infrared spectroscopy for prediction of antioxidant compounds in the honey. *Food Chem.* 141: 3409-3414.
- Kurz, C., M. Leitenberger, R. Carle, and A. Schieber. 2010. Evaluation of fruit authenticity and determination of the fruit content of fruit products using FT-NIR spectroscopy of cell wall components. *Food Chem.* 119: 806-812.
- Liu, H., Y. Zhang, and B. Zhang. 2009. Novel hyperspectral reflectance models for estimating black-soil organic matter in Northeast China. *Environ. Monit. Assess.* 154: 147-154.
- Vahrmeijer, A.L., M. Hutteman, J.R. van der Vorst, C.J. van de Velde, and J.V. Frangioni. 2013. Image-guided cancer surgery using near-infrared fluorescence. *Nat. Rev. Clin. Oncol.* 10: 507-518.
- Walkley, A., and I.A. Black. 1947. Chromic acid titration method for determination of soil organic matter. *Soil. Sci. Amer. Proc.* 63: 257.