

Jacek Niedźwiecki, Guillaume Debaene

*Instytut Uprawy Nawożenia i Gleboznawstwa – Państwowy Instytut Badawczy
w Puławach*

NOWOCZESNE CHEMOMETRYCZNE METODY OZNACZANIA
SUBSTANCJI ORGANICZNEJ W GLEBACH*

Słowa kluczowe: spektroskopia światła widzialnego i bliskiej podczerwieni VIS-NIRS, węgiel organiczny (SOC), analiza wielowymiarowa, modele cząstkowe najmniejszych kwadratów (PLS)

Wstęp

Spektroskopia w zakresie bliskiej podczerwieni i światła widzialnego (VIS-NIRS) jest szybką, łatwą i nie destrukcyjną techniką użyteczną do ilościowego określania wielu właściwości gleby. Pozyskanie informacji ilościowych nt. gleby jest niezbędne do efektywnego zarządzania rolniczą przestrzenią produkcyjną. Uzyskanie takich danych przy pomocy klasycznego pobierania próbek oraz konwencjonalnych badań i analiz laboratoryjnych jest czasochłonne i kosztowne. Dlatego do opracowań np. cyfrowych map gleb przydatne może być przyjęcie innych technik pozyskania danych i/lub zwiększenia ilości próbek i pomiarów. Metoda VIS-NIR jest techniką szybką, dokładną i bardziej ekonomiczną niż konwencjonalne metody analizy gleb, nie korzystającą z szkodliwych dla środowiska odczynników chemicznych, nie wymagającą dużych ilości materiału glebowego, ponadto jest niedestrukcyjna i w połączeniu z wielowymiarową kalibracją widma glebowego może być wykorzystana do szacowania zawartości węgla organicznego. Ze względu na swą wysoką czułość w stosunku do organicznych jak i nieorganicznych składników gleby, czyni z niej potencjalnie bardzo przydatne narzędzie do oceny i monitorowania właściwości gleb, oraz jej jakości i funkcjonalności (32, 35). Spektroskopia światła odbitego i rozproszonego została wykorzystana w badaniach gleboznawczych już w latach 50-tych i 60-tych XX w. Jednakże, dopiero wykorzystanie chemometrii i wielowymiarowych technik statystycznych w chemii

*Opracowanie wykonano w ramach zadania 2.1 programu wieloletniego IUNG-PIB

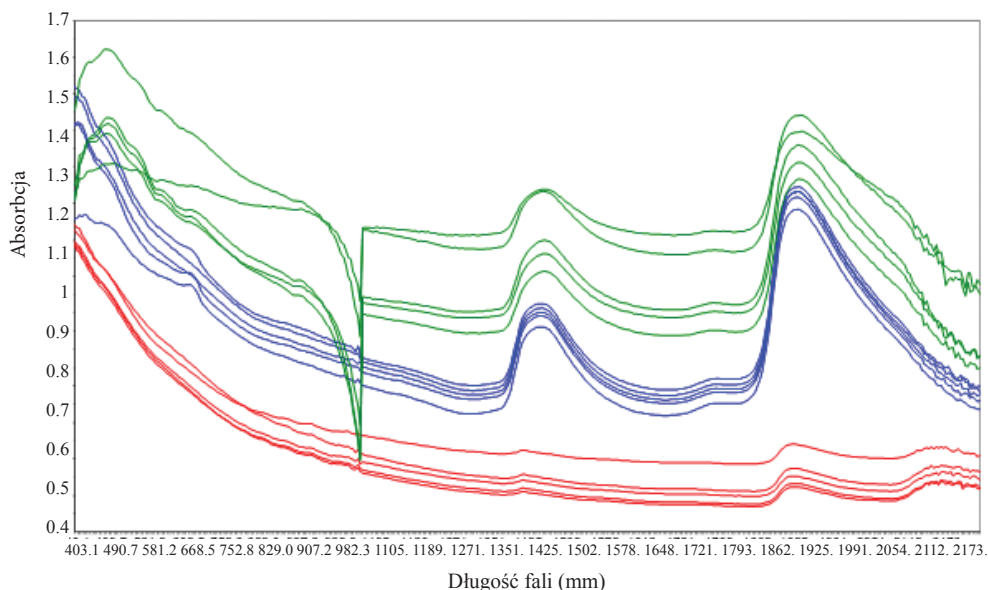
analitycznej, zwiększyło jej przydatność i znaczenie w naukach gleboznawczych. Wiele danych literaturowych wskazuje na przydatność stosowań VIS-NIRS jako techniki uzupełniającej analizy glebowe (31, 32, 35). Ponieważ znajomość zawartości węgla organicznego jest bardzo przydatna w zaleceniach agrotechnicznych dotyczących nawożenia, parametr ten jest jedną z najczęściej analizowanych (przewidywanych) właściwości gleb metodą VIS-NIRS. Węgiel organiczny w glebie jest kluczowym parametrem do oceny jakości gleby (3), zmiennym zarówno w czasie jak i przestrzeni (26, 38). Pomiar światła odbitego gleby, w zakresie światła widzialnego i bliskiej podczerwieni, są użytecznym narzędziem do charakteryzowania tej zmienności. Dane literaturowe wskazują, że światło odbite od gleby uzależnione jest od takich parametrów glebowych jak zawartość węgla organicznego, skład mineralny, wilgotność gleby, tekstura i chropowatość powierzchni (3, 33).

Celem niniejszej pracy jest omówienie potencjału techniki VIS-NIRS jako skutecznego narzędzia analitycznego do badania i cyfrowego mapowania gleb pod kątem zawartości węgla organicznego.

VIS-NIRS: zasady metody

Spektrometria bliskiej podczerwieni NIRS korzysta z długości fal w przedziale od 750 do 2500 nm, ale ten zakres jest często rozszerzony o światło widzialne VIS, tym samym zwiększając zakres pomiarowy od 350-2500 nm (VIS-NIRS). Możliwe jest wykonanie pomiarów w obydwu zakresach przy pomocy jednego urządzenia. Widma bliskiej podczerwieni są zdominowane przez słabe nadtony i kombinacje drgań podstawowych dla H-C, H-H, oraz H-O dla zakresu średniej podczerwieni. Absorpcji promieniowania podczerwonego towarzyszą zmiany energii oscylacyjnej cząsteczek. Ponieważ energia ta jest skwantowana, absorbowane jest tylko promieniowanie o pewnych określonych energiach, charakterystycznych dla grup funkcyjnych wykonujących drgania (tj. O-H, C-H, N-H, S-H, C=O). Ilość promieniowania NIR, która jest absorbowana, określona jest przez właściwości i ilość wiązań obecnych w badanym materiale. Stąd widma w zakresie bliskiej podczerwieni zawierają szczegółowe informacje na temat składu chemicznego badanych substancji. Oprócz składu chemicznego materiału na właściwości spektralne ma również wpływ fizyczna struktura materiału. Rozmiar i kształt cząstek, puste przestrzenie pomiędzy cząstkami wpływają na długość transmisji światła przechodzącego przez próbkę, wszystkie te czynniki wpływają na współczynnik odbicia (7). Widma NIR zależą również od wilgotności (silna absorpcja przy 1450 nm i 1930 nm), dlatego próbki powinny być starannie wysuszone (rys. 1). Widma NIR są bardzo złożone i niezwykle rzadko zdarza się, aby dwa różne związki chemiczne miały w całym zakresie identyczne widma, co praktycznie uniemożliwia jednoznaczną ich identyfikację. W tej sytuacji, konieczna jest wstępna obróbka matematyczna, która ułatwi identyfikację związku (29). Najczęściej wykorzystywane są w tym

celu wyspecjalizowane oprogramowania. Zastosowanie bazy danych z widmami obecnymi w danych związkach chemicznych oraz kalibracje wielowymiarowe, pozwalają na identyfikacje związków chemicznych w badanej próbce. Należy zauważyć, że istnieją również spektroskopia średniej podczerwieni (MIR) oparta na tych samych zasadach jak NIR, ale z innymi długościami fal. W niniejszej pracy to zagadnienie nie będzie poruszane.

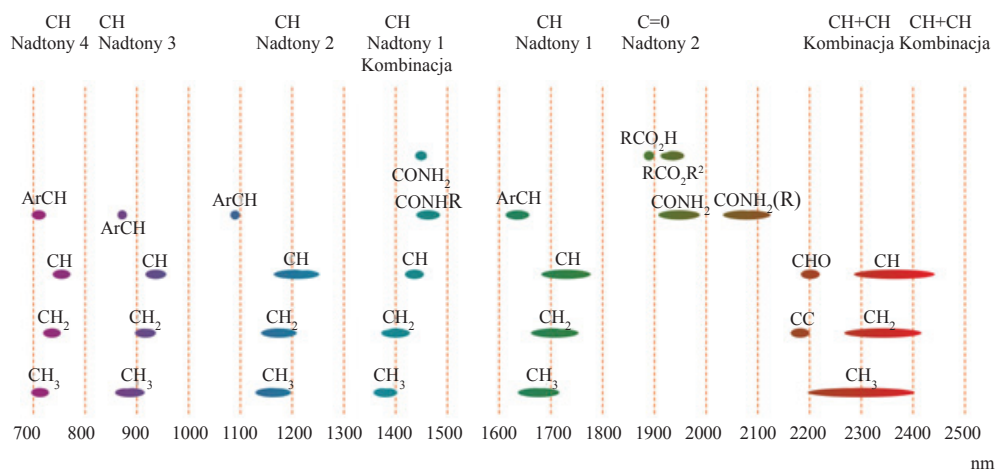


Rysunek 1. Typowe widma VIS-NIR gleby suchej (czerwony), wilgotnej (niebieski) i z pomiarów bezpośrednich na polu "on-the-go" (zielony)

Właściwości spektralne węgla organicznego

Promieniowanie elektromagnetyczne z zakresu bliskiej podczerwieni (NIR) ma częstotliwość zbliżoną do częstotliwości drgań cząsteczek. Przechodząc przez próbkę badanej substancji promieniowanie to jest selektywnie pochłaniane, zwiększając amplitudę drgań w cząsteczkach (czy też kryształach) tej substancji. W analizie tych pasm dla układów wieloatomowych stosuje się pojęcie drgań normalnych, traktując każde pasmo jako wynik wzbudzenia jednego (tony podstawowe) lub kilku (tony kombinacyjne) drgania normalnego. Od symetrii cząsteczki zależy, które drgania normalne znajdą swoje odzwierciedlenie w widmie absorpcyjnym w zakresie podczerwieni. Absorpcji promieniowania podczerwonego towarzyszą zmiany energii oscylacyjnej cząsteczek. Ponieważ energia ta jest skwantowana, absorbowane jest tylko promieniowanie o pewnych określonych energiach, charakterystycznych dla grup funkcyjnych wykonujących drgania. Dzięki temu absorpcyjne widmo NIR

umożliwia ustalenie jakie grupy funkcyjne występują w analizowanej próbce. Funkcje absorpcyjne w glebie są wynikiem nakładania się zarówno składników mineralnych jak i materii organicznej (32). Tabela 1 przedstawia potencjał analizy spektralnej w glebie i wskazuje obszary widma, które mogą być najbardziej odpowiednie dla przewidywania węgla organicznego w glebie i substancji organicznej (SOM). W literaturze można znaleźć informacje, że średnia wartość R^2 wynosi 0,89 dla zakresu średniej podczerwieni (MIR), 0,79 dla bliskiej podczerwieni (NIR) i 0,74 w zakresie światła widzialnego (VIS). Najczęściej stosowana metoda w analizie statystycznej widm glebowych jest regresja cząstkowa najmniejszych kwadratów (PLSR), *Chang i Laird* (6) wykazali dzięki tej metodzie, że widmo odbicia gleby mieści się najczęściej w zakresie 1100-2500 nm, trzech odrębnych szczytach absorpcji około 1400, 1900 i 2200 nm oraz kilku małych pików absorpcji między 2200 i 2500 nm. Substancja organiczna wpływa na widma poprzez zmniejszenie całkowitego odbicia, a tym samym zmniejszenie kontrastu widmowego, co sprawia, że związek między właściwościami fizyko-chemicznymi i widmowych jest trudniejszy do wykrycia. Podstawowe funkcje związane z różnymi składnikami materii organicznej w glebie występują zwykle w połowie zakresu promieniowania termicznego i podczerwieni (2500-25,000 nm), grupy funkcyjne NH, OH i CH zdominowane są głównie w zakresie NIR (700-2500 nm) i VIS (400-700 nm) (30, 35). W zakresie światła widzialnego, do przewidywania zawartości są fale o dł. 410, 570, 660 nm (35) i 520, 540 and 550 nm (5). Materia organiczna zmniejsza odbicie światła w zakresie 550-700 nm (19). Istnieje także silna korelacja między OM i światłem odbitym w zakresie bliskiej podczerwieni. Światło odbite w zakresie około 960, 1100 nm (10), najłatwiej można określić w próbkach wysuszonych podobnie jak dla zakresu 1400 i 1900 nm (28). Więcej informacji na temat relacji między NIR a właściwościami spektralnymi SOC znaleźć w pracy *Ladoni i in.* (23). Materia organiczna w glebie ma złożoną strukturę chemiczną dlatego też jej widmo spektralne w zakresie NIR jest również skomplikowane. Węgiel organiczny wpływa silniej na odbicie światła niż pozostałe składniki materii organicznej (20). Jednak rozpatrywanie poszczególnych etapów rozkładu OM w glebie (i co za tym idzie składu OM) mogą dostarczyć bardziej dokładnych informacji (3). Kwasy huminowe z uwagi na czarny kolor mają silną absorbancję przy stosunkowo słabym odbiciu w zakresie 400 i 2500 nm. Posiadają duży i silny pik absorpcji w zakresie światła widzialnego (rys. 1). W zakresie NIR kwasy humusowe mają minimum absorpcji około 1850 nm, kwasy humusowe mają dwa różne piki absorpcji – około 2310 i 2350 nm i małe piki absorpcji – 1700 i 2150 nm. Przyporządkowanie pików absorpcji do poszczególnych organicznych grup funkcyjnych kwasów huminowych, nie jest możliwe ze względu na złożony skład chemiczny kwasów humusowych i charakter widm NIR (6). Na rysunku 2 pokazano złożoność widm absorpcyjnych w zakresie bliskiej podczerwieni dla węgla (zmodyfikowane na podstawie www.asdi.com, Near-IR absorption bands).



Rysunek 2. Widma absorpcyjne dla węgla w zakresie bliskiej podczerwieni (skala w nm).

Tabela 1

Przykłady wykorzystania różnych widm spektralnych do szacowania zawartości węgla organicznego w glebach (VIS, NIR, VIS-NIRS)

Rodzaj widma	Zakres spektralny (nm)	RMSE	r ²	Autorzy
VIS	400-950	0.36	0.91	Aïchi i in., 2009
VIS-NIR	350-2500	0.79	0.87	Brown et al., 2006
NIR	1100-2500	0.32	0.96	Fidêncio i in., 2002
NIR	700-2500	0.18	0.60	Viscarra Rossel i in., 2006
VIS-NIR	400-2200	0.11	0.68	Debaene i in., 2010
VIS-NIR	400-2200	0.12	0.71	Debaene i in., 2014
VIS-NIR*	430-2500	0.42	0.94	Wetterlind i in., 2010
NIR*	800-2600	1.1	0.71	Moros i in., 2009
MIR	2500-25000	0.84	0.97	Masserschmidt i in., 1999

VIS: światło widzialne; NIR: bliska podczerwień; MIR: średnia podczerwień VIS-NIR światło widzialne i bliska podczerwień;

RMSE: średni błąd predykcji

* materia organiczna (SOM)

Zalety/wady metody

Kwestie te zostały omówione szczegółowo przez M a r k ' a i C a m p b e l l ' a (24).

1. Zalety

- brak potrzeby wcześniejszego przygotowania próbki (nie są wymagane żadne groźne dla środowiska odczynniki chemiczne),

- zdolność do zapewnienia szybkiej analizy,
- analiza nieinwazyjna,
- zdolność do zapewnienia nieinwazyjnej analizy. Po analizie próbki mogą być nadal stosowane do innych celów,
- eliminuje potrzebę stosowania (często toksycznych, żrących i drogich) chemikaliów
- koszt badania jest często dużo niższy niż w przypadku innych metod analitycznych, szczególnie, gdy musi być analizowana duża liczba próbek,
- w jednej próbce można określić wiele właściwości na podstawie jednego pomiaru widma, co również obniża koszt analiz. Dla porównania, ażeby wykonać pomiary wielu właściwości glebowych metodami klasycznymi, potrzebne są różne aparaty, których koszt jednostkowy jest często bardzo wysoki (>300 000. zł),
- zastosowanie światłowodów pozwala na wykorzystanie NIRS w czujnikach “*on-the-go*”,
- można analizować bardzo wysokie stężenia badanych związków (do 100%).

2. Wady

- umiarkowanie duży koszt oprzyrządowania, około 250 000 zł,
- istnieje potrzeba kalibrowania badanych właściwości za pomocą klasycznych metod. W ostatnich latach problem ten został złagodzony przez zapewnienie przez producentów urządzeń, standardowych kalibracji dla niektórych wspólnych parametrów takich jak, skrobia, białka, tłuszcze, występujących w produktach rolno-spożywczych. Mimo to dla wielu substancji np. gleb wymagane jest przeprowadzanie indywidualnych kalibracji.
- granica wykrywalności 0,1%, a czasami wyższa.

Koszty i korzyści z VIS-NIRS

Dwa główne koszty związane z techniką NIRS obejmuje inwestycje początkowe takie jak zakup spektrofotometru i rozwój spektralnej biblioteki. Koszt laboratoryjnego spektrometru VIS-NIR może wynosić około 250 000 zł podobnie jak przenośne urządzenie VIS-NIR. Rozwój spektralnych bibliotek z dobrze scharakteryzowanymi próbkami referencyjnymi gleby może być kosztowny np. w przypadku około 500 dobrze scharakteryzowanych próbek gleby analizowanych w akredytowanym laboratorium pod kątem, pH, materii organicznej, węgla organicznego, azotu ogólnego, CEC i kationów wymiennych, fosforu, składu granulometrycznego, cena tych analiz może być zbliżona do kosztu zakupu spektrometru. Jednakże, liczbę próbek potrzebnych do kalibracji można zmniejszyć poprzez wybór reprezentatywnego podzbioru próbek do konwencjonalnych analiz laboratoryjnych. Należy podkreślić, że jakość kalibracji biblioteki może być tylko tak dobra, jak jest dobra jakość danych wykorzystywanych w celu ich uzyskania. Mimo, że koszt 100,000 \$ może wydawać się ogromną inwestycją, ważne jest, aby uświadomić sobie, że potencjalne oszczędności są ogromne. VIS-NIRS jest jednym

z najprostszymi, najbardziej wydajnymi technikami spektroskopowymi. Potencjalnie NIRS może poprawić analityczne możliwości i wydajność zarówno laboratoriów komercyjnych lub badawczych i jednocześnie zmniejszyć ich koszty. Jest to możliwe, ponieważ: (i) pomiary wymagają minimalnego przygotowania próbki, jak zaledwie kilka gramów powietrznie suchej gleby, przesianej przez sito poniżej 2 mm (możliwe jest też używanie próbek bez wcześniejszego przygotowania) i poniżej 200 μm dla MIR; (ii) możliwe jest szybkie skanowanie dużej ilości próbek glebowych. Oczywiście przy zautomatyzowaniu te liczby mogą być znacznie zwiększone.

Wielowymiarowa kalibracja gleby widmami światła odbitego i rozproszonego w zakresie bliskiej podczerwieni NIRS

Niespecyficzność widm światła odbitego i rozproszonego spowodowana jest w dużej mierze zakłóceniami i szumami wynikającymi z nakładania się widm zróżnicowanych składników glebowych, które są ze sobą powiązane oraz tła wytwarzanego przez pracujące urządzenie.

Wszystkie czynniki zakłócające muszą być odseparowane metodami matematycznymi od widma tak, żeby mogły być skorelowane z konkretną właściwością gleby. Zatem, analiza spektralna gleby w zakresie VIS-NIR wymaga stosowania technik chemometrycznych i kalibracji wielowymiarowych (17). Chemometria dotyczy stosowania technik matematycznych lub statystycznego w analizowaniu danych chemicznych. Metody chemometrii stosowane są m.in. do: klasyfikacji obiektów badań, interpretacji widm, określania zależności pomiędzy budową chemiczną a aktywnością biologiczną związków chemicznych, modelowania przemian chemicznych. Podczas kalibracji wielowymiarowej, wykorzystuje się dane empiryczne do przewidywania nieznannej właściwości glebowej – y na podstawie wielu pomiarowych danych spektralnych x_1, x_2, \dots, x_k . Zatem spektroskopowe kalibracje gleb są funkcjami pedotransferu z dużą ilością zmiennych spektroskopowych.

Wcześniejsze badania zastosowań NIRS do analiz glebowych wykorzystywały kalibracje w oparciu tylko o konkretne długości fal, które zostały wybrane w przy pomocy różnych metod statystycznych takich jak: regresja krokowa postępująca ang. *step-wise multiple linear regression* (SMLR) (np. 3, 9).

Głównym powodem stosowania w badaniach gleboznawczych SMLR były niewystarczające możliwości predykcyjne regresji liniowej wielokrotnej (MLR) oraz niedostateczna wiedza nt. istnienia technik kompresji danych, takich jak analiza regresji składowych głównych (PCR) oraz regresji cząstkowych najmniejszych kwadratów (PLSR). W przeciwieństwie do MLR, PCR i PLSR mogą poradzić sobie z danymi zawierającymi duże ilości zmiennych, które mają charakter nieliniowy. Predykcyjne możliwości technik PCR i PLSR są podobne.

Inne wielowymiarowe techniki analizowania danych spektralnych zostały również wykorzystane do kalibracji gleb np., F i d e n c i o i i n. (18) zastosował radialne sztuczne sieci neuronowe (RBFN) w odniesieniu do relacji zawartości materii organicznej w glebie z widmem gleby w zakresie bliskiej podczerwieni NIR.

S h e p h e r d i W a l s h (30) wykorzystali do oszacowania właściwości gleb Multivariate Adaptive Regression Splines (MARS), co można przetłumaczyć jako Wieloraka Adaptacyjna Regresja Sklejana; natomiast D a n i e l i i n. (11) – sztuczne sieci neuronowe do szacowania ilości materii organicznej gleby, fosforu i potasu z ich widm spektralnych w zakresie NIR. B r o w n i i n., (5), zastosowali drzewa decyzyjne z widm w zakresie VIS-NIR. V i s c a r r a R o s s e l (36) połączył PLSR, z ang. *bootstrap aggregation*, w celu poprawy przewidzianych modeli.

Literatura pokazuje bardzo duży potencjał NIRS i wielowymiarowych kalibracji do przewidywania zawartości materii organicznej w glebach (tab. 1).

W tabeli 1 zestawiono wyniki badań próbek glebowych pochodzących z wierzchnich oraz podpowierzchniowych warstw gleb, wyniki reprezentujące niewielką zmienność gleb (z jednego pola, n.p. (25)) albo dużą zmienność gleb (do tego celu wykorzystano tysiące próbek glebowych – n.p. (5)). Przeważnie jednak badania obejmują dwa do czterech różnych rodzajów gleb i kalibracji 100-200 próbek.

Rozwój spektralnych bibliotek gleb

Aktualnie istnieje bardzo duże zapotrzebowanie na spektralne biblioteki glebowych. Jakkolwiek, do tej pory tylko kilka z nich, które są geograficznie zróżnicowane i zawierają specyficzne właściwości gleby zostały opisane w literaturze (5, 16, 30). Trzy podstawowe wymagania dotyczące rozwoju spektralnej biblioteki gleb to:

(i) powinna zawierać niezbędną ilość próbek, które są konieczne do właściwego opisu zróżnicowania gleb w regionie, dla którego biblioteka ma być wykorzystywana
(ii) próbki powinny być starannie przygotowywane, przechowywane i skanowane,
(iii) referencyjne dane glebowe wykorzystane w kalibracji należy pozyskiwać z wiarygodnych i akredytowanych procedur analitycznych.

Modelowanie zależy od danych wejściowych.

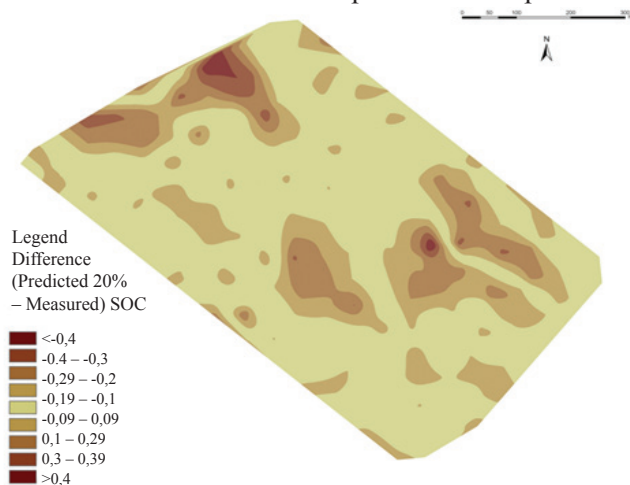
W odniesieniu do (i) – jeśli biblioteka jest rozwijana dla danego regionu od podstaw, kluczowym elementem będzie zastosowana strategia pobierania próbek glebowych (12). Jeśli biblioteka jest rozwijana z nowo pobranych próbek gleby, to zaleca się skanowanie wszystkich próbek, a następnie korelowanie widma z odpowiednimi właściwościami gleby, aby możliwe było ich użycie do oceny jakości historycznych danych glebowych. Procedura tworzenia i rozwoju spektralnych bibliotek gleb została opisana przez V i s c a r r a R o s s e l i i n. (34). Próbki gleby są przygotowane i skanowane. Widma są kompresowane przy użyciu PCA w celu ich grupowania. Analiza obserwacji odstających jest wykonywana dla danych wielowymiarowych, jeśli obserwacje odstające są obecne, próbki są ponownie skanowane w celu ich weryfikacji. Jeśli nie ma żadnych odstających obserwacji.

Widma są łączone z danymi historycznymi i korelowane. Jeśli błędy predykcji są w dopuszczalnych granicach, to spektralna biblioteka gleb może być wykorzystywana do przewidywania właściwości nowych próbek glebowych. I odwrotnie, jeżeli korelacje są nieoczekiwanie słabe, np. pomiędzy zawartością węgla organicznego w próbkach archiwalnych i ich widmem, to najprawdopodobniej jakość danych glebowych jest niewystarczająca. W takim przypadku, należy wybrać z biblioteki reprezentatywny podzbiór próbek, który dobrze opisuje różnorodność spektralną. Próbki te należy przed kalibracją poddać odpowiedniej analizie laboratoryjnej gleby. Jeśli dokładność wzorcowania będzie się mieścić w dopuszczalnych granicach, próbki takie będą mogły być zastosowane do przewidywania wartości właściwości gleby referencyjnej, oczywiście, takie kalibracje mogą być następnie stosowane do przewidywania właściwości gleb w nowych próbkach. Jeżeli próbki nie są reprezentowane przez spektralną bibliotekę gleb, mogą być usunięte i pobrane na nowo, aby uzupełnić bibliotekę próbkami o podobnej charakterystyce. Następnie podobna procedura może przeprowadzona na nowo. Z tego właśnie powodu, rozwój spektralnych bibliotek gleb powinien być procesem ciągłym.

Przykłady zastosowań

Mapowanie i określenie zawartości węgla organicznego (ang. SOC – *soil organic carbon*) w skali pola w Stacji Doświadczalnej IUNG Baborówko

Wykorzystując VIS-NIRS bardzo dokładnie oszacowano zawartość SOC oraz wykonano mapę jego zawartości w skali pola bardzo podobną do otrzymanej na podstawie klasycznych analiz bardzo dużej ilości próbek glebowych. Na rysunku 3 przedstawiono mapę różnic w zawartości SOC pomiędzy wartościami uzyskanymi na podstawie klasycznych analiz 400 próbek glebowych a interpolowanymi na podstawie 80 klasycznie oznaczanych próbek wzorcowych i danych spektralnych (wartości 320 próbek zostało oszacowane na podstawie 80 próbek wzorcowych).

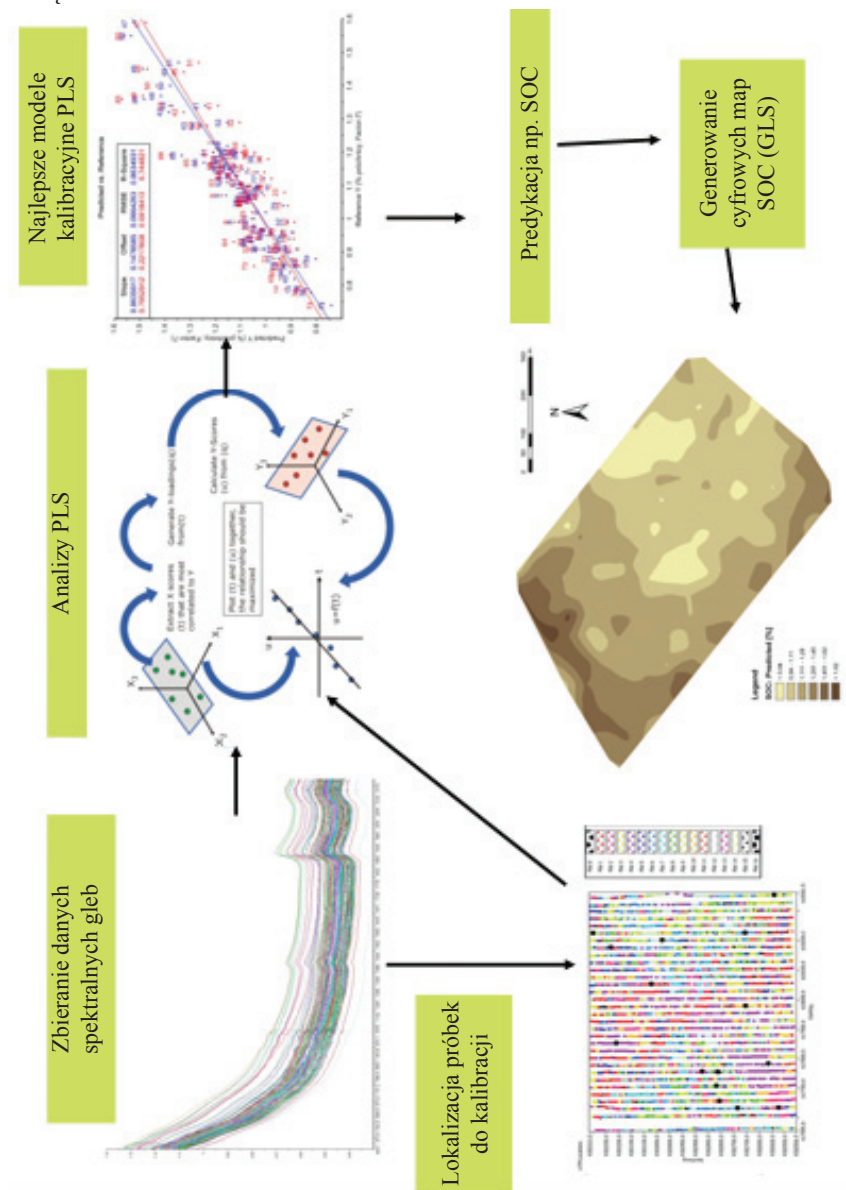


Rysunek 3. Mapa różnic zawartości SOC % między wartościami zmierzonymi a oszacowanymi na podstawie VIS-NIRS

Różnice były bardzo małe 65% mapy różni się o mniej niż 0,1% zawartości SOC oszacowanej na podstawie VIS- NIRS, a uzyskanej na podstawie klasycznych analiz i 88% różni się o mniej niż 0,2%.

Koszt wygenerowania mapy zawartości SOC uzyskanej na podstawie VIS-NIRS był pięciokrotnie niższy w porównaniu do takiej samej mapy uzyskanej na podstawie klasycznych analiz laboratoryjnych.

Poniżej (rys. 4) przedstawiono schemat postępowania podczas mapowania metodą VIS-NIRS.

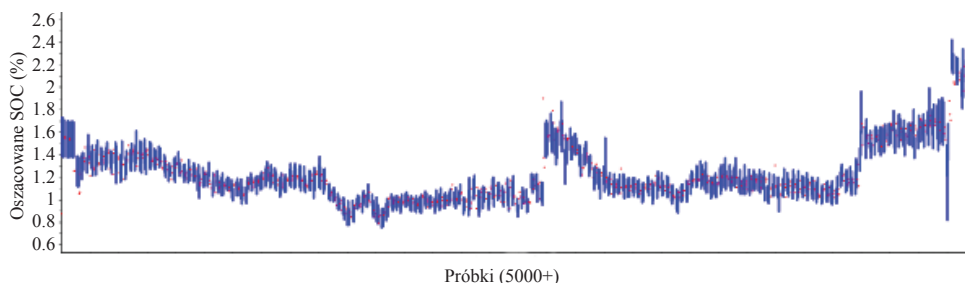


Rysunek 4. Schemat postępowania podczas mapowania metodą VIS-NIRS

Mapowanie „on-the-go”

Jedną z głównych zalet metody VIS-NIR jest to, że może być używana w pomiarach „on-the-go”. Jest to jedno z najnowszych zastosowań metody VIS-NIRS, które zostało opublikowane w niektórych pracach np. (8, 14, 22). Podsumowując metoda polega na pomiarze ciągłym w czasie rzeczywistym, przy wykorzystaniu czujnika, który podczas przejazdu po polu wykonuje pomiary spektralne gleby z ang. „on-the-go” (1).

Przy pomocy metody *on-the-go*, można pozyskać tysiące próbek (widm), które mogą być wykorzystane do oszacowania zawartości SOC. Rysunek 5 jest przykładem z pomiarów „on-the-go” wykonanych w SD IUNG w Baborówku. Uzyskano ponad 5000 widm gleby, na podstawie których oszacowano zawartość SOC w glebie. Są to wstępne wyniki badań, ale już na tym etapie wygenerowano mapę przestrzennego zróżnicowania zawartości SOC w skali pola. Wygenerowana mapa była bardzo zbliżona do otrzymanej na podstawie klasycznych analiz. Jednak na korzyść mapy otrzymanej na podstawie VIS-NIRS przemawia fakt, że do jej wygenerowania wystarczyło zaledwie 20 próbek wzorcowych (tradycyjną mapę wykonano na podstawie wyników 400 próbek).



Rysunek 5. Predykcja ponad 5000 próbek uzyskana na podstawie 20 wzorcowych próbek.

Wyniki pomiarów „on-the-go” uzyskano dzięki zastosowaniu mobilnego spektrofotometru VIS-NIRS (Veris Technologies, Salina, KS, USA). Spektrofotometr ten był ciągnięty przez ciągnik rolniczy, zbierając dane spektralne z wierzchniej warstwy gleby. Możliwe to było dzięki zastosowaniu specjalnego lemiesza, ze źródłem światła w środku, który to zagłębiał się w wierzchnią warstwę gleby na głębokość ok 10 cm, wykonując pomiar w czasie rzeczywistym podczas przejazdu ciągnika (fot. 1.)

Możliwości pomiarowe mobilnego spektrofotometru zostały opisane po raz pierwszy przez Ch r i s t y (8). Dane pozyskane z pomiarów „on-the-go” posłużyły do wygenerowania map zróżnicowania w skali pola, różnych właściwości glebowych w tym SOC (8, 14).



Fot. 1. Pomiar „on-the-go” właściwości spektralnych gleb mobilnym spektrofotometrem (VerisTech. USA)

Wnioski

Wykorzystanie techniki NIRS w cyfrowym mapowaniu glebowej materii organicznej może być bardzo przydatne. Zastosowanie NIRS może być wykorzystywane w różnego rodzaju klasyfikacjach właściwości glebowych, ocenie poprawy jakości glebowej materii organicznej, a także może być pomocne dla wspomagania decyzji w rolnictwie precyzyjnym. Ten ogromny potencjał metod chemometrycznych i wielowymiarowych technik statystycznych w NIRS może być wykorzystany w różnych dziedzinach nauki gleboznawczych m.in. w badaniach spektralnych węgla, które z kolei mogą być zastosowane bezpośrednio jako dane wejściowe do modeli prognostycznych obiegu węgla w środowisku glebowym.

W pracy wykazano, że przy pomocy technik NIRS możliwe jest bardzo dokładne przewidywanie zawartości węgla organicznego w glebach oraz przydatność w cyfrowym mapowaniu gleb, znacznie obniżając koszty wykonania takich map.

Literatura

1. Adamchuk V. I., Hummel J. W., Morgan M. T., Upadhyaya S. K.: On-the-go sensors for precision agriculture. *Comput. Electron. Agric.*, 2004, **44**: 71-91.
2. Aïcha H., Fouad Y., Walter C., Viscarra Rossel R. A., Chabaane Z. L., Sanaa M.: Regional prediction of soil organic carbon content from spectral reflectance measurements. *Biosystems Eng.*, 2009, **104**: 442-446.
3. Ben-Dor E., Banin A.: Near-infrared analysis as a rapid method to simultaneously evaluate several soil properties. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1995, **59**: 364-372.

4. Brown D. J., Brickley R. S., Miller P. R.: Validation requirements for diffuse reflectance soil characterization models with a case study of VNIR soil C prediction in Montana. *Geoderma*, 2005, **129**: 251-267.
5. Brown D. J., Shepherd K. D., Walsh M. G., Dewayne M., Reinsch T. G.: Global soil characterization with VNIR diffuse reflectance spectroscopy. *Geoderma*, 2006, **132**: 273-290.
6. Chang C - W., Laird D. A.: Near-infrared reflectance spectroscopic analysis of soil C and N. *Soil sci.*, 2002, **167**: 110-116.
7. Chang C - W., Laird D. A., Mausbach M. J., Hurburgh C. R.: Near-infrared reflectance spectroscopy-principal components regression analysis of soil properties. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 2001, **65**: 480-490.
8. Christy C.D.: Real-time measurements of soil attributes using on-the-go near infrared reflectance spectroscopy. *Comput. Electron. Agric.*, 2008, **61**: 10-19.
9. Dalal R. C., Henry R. J.: Simultaneous determination of moisture, organic carbon and total nitrogen by near-infrared reflectance spectrophotometry. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1986, **50**: 120-123.
10. Daniel K. W., Tripathi N. K., Honda K., Apisit E.: Analysis of VNIR (400-1100 nm) spectral signatures for estimation of soil organic matter in tropical soil of Thailand. *Int. J. Remote Sens.*, 2004, **25**: 643-652.
11. Daniel K. W., Tripathi N. K., Honda K.: Artificial neural network analysis of laboratory and in situ spectra for the estimation of macronutrients in soils of Lop Buri (Thailand). *Aust. J. Soil Res.*, 2003, **41**: 47-59.
12. De Gruijter J., Brus D. J., Bierkens M. F. P., Knotters M.: Sampling from natural resource monitoring. Springer Verlag, Springer Verlag, 2006, 332ss.
13. Debaene G., Niedźwiecki J., Pecio A., Żurek A.: Effect of the number of calibration samples on the prediction of several soil properties at the farm-scale. *Geoderma*, 2014, 2014-2015: 114-125.
14. Debaene G., Niedźwiecki J., Pecio A.: On-the-go mapping of soil organic carbon content in Western Poland. *Proceedings of the 3rd Global Workshop on Proximal Soil Sensing*, 26-29 May 2013, Potsdam, Germany, 2013, 248-251.
15. Debaene G., Niedźwiecki J., Pecio A.: Visible and near-infrared spectrophotometer for soil analysis: preliminary results. *Polish J. Agr.*, 2010, **3**: 3-9.
16. Dunn B. W., Beecher H. G., Batten G. D., Ciavarella S.: The potential of near-infrared reflectance spectroscopy for soil analysis – a case study from the Riverine Plain of south-eastern Australia. *Aust. J. Soil Res.*, 2002, **42**: 607-614.
17. Esbensen K. H.: *Multivariate Data Analysis – in practice*. 5th Edition. An Introduction to Multivariate Data Analysis and Experimental Design. 2010, Camo, Oslo, Norway, ss 598.
18. Fidêncio P. H., Poppi R. J., De Andrade J. C.: Determination of organic matter in soils using radial basis function networks and near infrared spectroscopy. *Anal. Chim. Acta.*, 2002, **453**: 125-134.
19. Galvao L. S., Vitorello I.: Role of organic matter in obliterating the effects of iron on spectral reflectance and colour of Brazilian tropical soils. *Int. J. Remote Sens.*, 1998, **19**: 1969-1979.
20. Henderson T. L., Baumgardner M. F., Franzmeier D. P., Stott D. E., Coster D. C.: High dimensional reflectance analysis of soil organic matter. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1992, **56**: 865-872.
21. Ingleby H. R., Crowe T. G.: Neural network models for predicting organic matter content in Saskatchewan soils. *Can. Biosyst. Eng.*, 2001, **43**: 7.1-7.5.
22. Knadel M., Thomsen A., Greve M. H.: Multisensor on-the-go mapping of soil organic carbon content. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 2011, **75**: 1799-1806.
23. Ladoni M., Bahrami H. A., Alavipanah S. K., Norouzi A. A.: Estimating soil organic carbon from soil reflectance: a review. *Precision Agric.*, 2010, **11**: 82-99.
24. Mark H., Campbell B.: *An introduction to near infrared spectroscopy and associated chemometrics*. Tutorial, Mark and Campbell eds., 2008, ss. 51.

25. Masserschmidt I., Cuelbas C. J., Poppi R. J., De Andrade J. C., De Abreu C. A., Davanzo C. U.: Determination of organic matter in soils by FTIR/diffuse reflectance and multivariate calibration. *J. Chemom.*, 1999, **13**: 265-273.
26. Mathieu R., Pouget M., Cervelle B., Escadafal.: Relationships between satellite-based radiometric indices simulated using laboratory reflectance data and typical soil color of an arid environment. *Remote Sens. Environ.*, 1998, **66**: 17-28.
27. Moros J., Martínez-Sánchez M. J., Pérez-Sirvent C., Garrigues S., de la Guardia M.: Testing of the Region of Murcia soils by near infrared diffuse reflectance spectroscopy and chemometrics. *Talanta*, 2009, **78**: 388-398.
28. Palacio-Orueta A., Ustin S. L.: Remote sensing of soil properties in the Santa Monica mountains I. Spectral analysis. *Remote Sens. Environ.*, 1998, **65**: 170-183.
29. Rinnan A., van den Berg F., Engelsen S. B.: Review of the most common pre-processing techniques for near-infrared spectra. *Trends Anal. Chem.*, 2009, **28**: 1201-1222.
30. Shepherd K. D., Walsh M. G.: Development of reflectance spectral libraries for characterization of soil properties. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 2002, **66**: 988-998.
31. Siebielec G., McCarty G. W., Stuczynski T. I., Reeves III J. B.: Near- and Mid-Infrared Diffuse Reflectance Spectroscopy for Measuring Soil Metal Content. *J. Environ. Quality*, 2004, **33**: 2056-2069.
32. Stenberg B., Viscarra Rossel R., Mouazen A., Wetterlind J.: Visible and near-infrared spectroscopy in soil science. In Donald L. Sparks, (ed): *Advances in Agronomy*, 2010, **107**: 163-215.
33. Viscarra Rossel R., Fouad Y., Walter C.: Using a digital camera to measure soil organic carbon and iron contents. *Biosystems Eng.*, 2008, **100**: 149-159.
34. Viscarra Rossel R., Jeon Y. S., Odeh I. O. A., McBratney A. B.: Using a legacy soil sample to develop mid-IR spectral library. *Aust. J. Soil Res.*, 2008, **46**: 1-16.
35. Viscarra Rossel R., Walvoort D., McBratney A., Janik L., Skjemsta J.: Visible, near infrared, mid infrared or combined diffuse reflectance spectroscopy for simultaneous assessment of various soil properties. *Geoderma*, 2006, **131**: 59-75.
36. Viscarra Rossel R.: ParLes: Software for chemometric analysis of spectroscopic data. *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, 2007, **90**: 72-83.
37. Viscarra Rossel R.: Robust modeling of soil diffuse reflectance spectra by "bagging-PLSR". *J. Near Infrared Spectrosc.*, 2007, **15**: 39-47.
38. Wang Z., Liu G. B., Xu M. X., Zhang J., Wang Y., Tang L.: Temporal and spatial variations in soil organic carbon sequestration following revegetation in the hilly Loess Plateau, China. *Catena*, 2012, **99**: 26-33.
39. Wetterlind J., Stenberg B., Söderström M.: Increased sample point density in farm soil mapping by local calibration of visible and near infrared prediction models. *Geoderma*, 2010, **156**: 152-160.

Adres do korespondencji

dr inż. Jacek Niedźwiecki
Zakład Gleboznawstwa Erozji i Ochrony Gruntów
IUNG-PIB
ul. Czartoryskich 8
24-100 Puławy
tel. 81 886 34 21 w. 396
e-mail: jacekn@iung.pulawy.pl