



**SPEKTROSKÓPIAI MÓDSZEREK ALKALMAZÁSA A TALAJ
TÁPANYAGTARTALMÁNAKMEGHATÁROZÁSÁRA: SZAKIRODALMI
FELDOLGOZÁS**

DORKA-VONA VIKTÓRIA¹, - KALOCSAI RENÁTÓ¹ - TÓTH ENDRE¹ - GICZI
ZSOLT¹ - KOVÁCS ATTILA²

¹Széchenyi István Egyetem, Mezőgazdasági- és Élelmiszertudományi Kar,
Víz- és Tanszék,
Mosonmagyaróvár

²Széchenyi István Egyetem, Mezőgazdasági- és Élelmiszertudományi Kar,
Biológiai Rendszerek és Élelmiszertudományi Műszaki Tanszék, Mosonmagyaróvár

ÖSSZEFOGLALÁS

A talajok tápanyagtartalmának meghatározása jelenleg hagyományos laboratóriumi vizsgálati módszerekkel történik, amelyek számos hátránya (pl. idő- és anyagszükséglet, magas költségek) miatt az elmúlt évtizedben megnőtt az igény új mérési módszerek és technológiák kidolgozására. A spektroszkópiai módszerek kemometriai módszerrel történő kombinálása ígéretes alternatíva a hagyományos laboratóriumi módszer helyettesítésére, vagy kiegészítésére. Ezek a technikák alig, vagy egyáltalán nem igényelnek vegyi anyagokat és éppen ezért képesek gyors, megfizethető megoldást kínálni, továbbá akár terepi körülmények között is alkalmazhatók. Egyik fő területük a reflektancia spektroszkópia, amely talajvizsgálatban történő alkalmazásának egyik legnagyobb kihívása a módszer kalibrálása és validálása. Ennek során alapvető feladat a referencia (kalibrációs) talajminták összegyűjtése és olyan megbízható kalibrációs modellek megalkotása, amelyek összevetik a talajok spektrumait azok laboratóriumi eredményeivel. A spektroszkópiai módszerek sikerességének kulcsa a megfelelő kemometriai modellek kidolgozása. Jelen irodalmi áttekintés célja összefoglalni és azonosítani azokat a szabályokat, amelyek alapján kiderülhet, hogy mely kísérleti

paraméterek befolyásolják a kemometriai modellek teljesítményét (pontosságát). Ezen belül jelen cikkben elsősorban a növényi tápanyagok talajból történő felvehetőségének becslését vizsgáljuk azok infravörös spektrumának meghatározása alapján.

Az utóbbi két-három évtizedben több száz tanulmány született, amelyben az infravörös spektroszkópia talajvizsgálatokban történő alkalmazhatóságát vizsgálták. A legfontosabb alapvető vizsgálatok nagy részét *Ben-Dor és Banin* (1995), *Viscarra Rossel és McBratney* (1998), *Shepherd és Walsh* (2002), valamint *Mouazen et al.* (2007) végezték el.

Soriano-Disla et al. (2014) a talajok infravörös spektroszkópiás módszerrel mért tulajdonságait értékelő kísérleteket foglalták össze kéziratukban, amely jelenleg a legátfogóbb tanulmánynak tekinthető a témában.

Az infravörös spektroszkópiai módszerek elméletéről és gyakorlati alkalmazási lehetőségeiről számos nemzetközi tanulmány született, ezért jelen irodalmi áttekintésben azt vizsgáljuk, hogy mely tényezők befolyásolják a kemometriai modellek (a reflektancia spektroszkópia eszközei és matematikai-statisztikai módszerek együttes alkalmazása) teljesítményét, hiszen a reflektancia spektroszkópia talajvizsgálatban történő alkalmazásának a legnagyobb kihívása, hogy megfelelő modelleket állítsunk fel.

Az elérhető tanulmányok közül azokat az összehasonlító tanulmányokat választottuk ki, amelyek esetében a kísérleti paramétereket két vagy annál több kombinációban vizsgálták ugyanazon az adatsoron, illetve ahol azonos kísérleti paramétereket vizsgáltak különböző adatsorokon. Ezekből az egyedi tanulmányokból olyan általános trendeket, szabályokat próbáltunk azonosítani, amiből kiderül, hogy a kísérleti paraméterek milyen módon befolyásolják a kemometriai modellek előrejelző képességét.

Kulcsszavak: talajvizsgálat, infravörös spektroszkópia, kemometriai módszerek, növényi tápanyagok

A NÖVÉNYI TÁPANYAGOK HAGYOMÁNYOS VIZSGÁLATI MÓDSZEREI

A hagyományos vizsgálati módszerekkel a minta laboratóriumi előkészítését követő vizsgálatok (mint például AAS, ICP-AES, UV/VIS spektrofotometria) révén meghatározhatjuk az elemek talajban megtalálható koncentrációját (*Read*, 1921; *Rayment et al.*, 1992). Erős savat/savakat alkalmazó kivonásos módszerrel, esetleg

ömlesztéses vagy hamvasztásos/égetéses eljárással az adott elem teljes koncentrációját becsülhetjük meg. Azokkal az extrakciós módszerekkel, amelyek gyenge savakat, gyenge bázisokat vagy só oldatokat használnak, meghatározható egy adott elem növények által felvehető koncentrációja. Annak ellenére, hogy ezek a vizsgálati módszerek jól kivitelezhetőek és analitikai teljesítőképességük megfelelő, általában időigényesek és olyan anyagokat kell felhasználni az elvégzésükkor, mint savak, sók és ioncserélt víz. A mérgező és környezetre káros anyagok használata és az alkalmazandó berendezések és műszerek jellemzői miatt a vizsgálatokat csak laboratóriumi körülmények között lehet elvégezni, ahol ezeknek a vegyi anyagoknak a használata és ártalmatlanítása engedélyezett és biztosítottak a vizsgálatok megbízható elvégzéséhez szükséges szervezeti, környezeti, műszaki és személyi feltételek (MSZ EN ISO/IEC 17025, 2005).

A SPEKTROSKÓPIA ALKALMAZÁSA A TALAJTUDOMÁNYOKBAN

A fent említett hagyományos módszerek használata során felmerülő problémák elkerülése érdekében a növény által felvehető tápanyagtartalom vizsgálatának egy másik lehetséges módja a spektroszkópiai módszerek (röntgen-fluoreszcencia, vagy az infravörös spektroszkópia) alkalmazása. Míg a hagyományos módszereknek számos hátrányuk van (pl. idő-, anyag-, költségigényesek, környezetre káros anyagok keletkezésével járnak), addig a spektroszkópiai módszerek segítségével ezek a problémák áthidalhatók. Az ilyen technikák (pl. infravörös spektroszkópia) gyorsabbak, alig, vagy nem igényelnek vegyi anyagokat és éppen ezért képesek gyors, megfizethető megoldást kínálni, továbbá akár terepi körülmények között is végrehajthatók (*Viscarra et al.*, 2006; *Cohen et al.*, 2005).

Az utóbbi két-három évtizedben több száz tanulmány született, amelyekben az infravörös spektroszkópia talajvizsgálatokban történő alkalmazhatóságát vizsgálták. Jelenlegi kutatások rámutattak, hogy laboratóriumi körülmények között a talajok számos szervetlen és szerves alkotója, kémiai és fizikai tulajdonságai is megbízhatóan meghatározhatók a reflektancia spektroszkópia eszközei és matematikai-statisztikai (együtt: kemometriai) módszerek együttes alkalmazásával (*Viscarra et al.*, 2006). A kemometria a többváltozós kémiai vagy hasonló jellegű mérési adatok kiértékelésére szolgáló módszerek összességét jelenti (*Rajkó*, 2011).

A hagyományos laboratóriumi talajvizsgálatok közvetlen szemléletmódjával ellentétben az infravörös spektroszkópiát leginkább közvetett módszerként tartják számon. A legfontosabb növényi tápanyagok közül például a Ca^{2+} , Mg^{2+} és K^+ optikailag nem eléggé aktív az általánosan alkalmazott hullámhossz-tartományokban (700–25000 nm). Az infravörös spektroszkópia a növényi tápanyag koncentrációja és az optikailag aktív talajalkotók összefüggéseit veszi alapul. Mivel ezeket az összefüggéseket még nem vonták egy alaposan tanulmányozott, elméleti alapokon nyugvó keretrendszerbe, és mivel az összefüggések talajtípusonként változhatnak, általában többváltozós prediktív statisztikát használnak az adott növény által felvehető tápanyag koncentrációja és a talaj optikai tulajdonságai közötti összefüggések meghatározására (*Viscarra et al.*, 2006; *Daniel et al.*, 2003). Az adott talajom azon talajtulajdonságok becslése tekinthető megbízhatónak, melyek szoros korrelációt mutatnak egy vagy több – a vizsgált tartományban spektrálisan aktív – talajalkotó mennyiségével (*Csorba*, 2017). A kemometriai modellek pontosságát lokális validációkkal tudjuk igazolni. Az algoritmusok, matematikai modellek kulcsfontosságú szerepet töltenek be a spektroszkópiai talajvizsgáló eszközök megbízható működésénél, melyek a cégek szellemi tulajdonai (gyógyszeripari termékeknél a hatóanyag titkos, a hatása kontrolálható, értékelhető).

AZ INFRAVÖRÖS SPEKTROSKÓPIA MEGJELENÉSE A TALAJTUDOMÁNYOKBAN

Az infravörös spektroszkópia alapja az infravörös sugárzás molekuláris rezgési frekvenciákon történő abszorpciója. Ezek a frekvenciák előfordulhatnak relatív könnyű, hidrogén atomot tartalmazó C-H, N-H és O-H csoportok rezgésekor, valamint a „nehezebb” atomokat tartalmazó C-O, C-N, N-O és C-C kötésekkel rendelkező szerves anyagok, úgymint az Al-O, Fe-O vagy Si-O kötésekkel rendelkező ásványok esetében. A könnyű atomok felhang és kombinációs rezgései a NIR – közeli infravörös tartományban (700–2500 nm; $4000\text{--}14286\text{ cm}^{-1}$), míg a nehezebb atomcsoportokkal kialakított kötések rezgései a MIR – közép-infravörös tartományban (2500–25000 nm; $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$) jelennek meg. Az elektronátmenetek az ultraibolya (250–400 nm; $25000\text{--}40000\text{ cm}^{-1}$) és a látható (400–700 nm; $14286\text{--}25000\text{ cm}^{-1}$) tartomány régiókban abszorbeálódnak (*Soriano-Disla et al.*, 2014).

A NIR reflektancia spektroszkópiai mérések során a szilárd és folyékony halmazállapotú anyagokról visszaverődő elektromágneses (EM) sugárzást vizsgáljuk a hullámhossz függvényében. A különböző minták az eltérő kémiai összetételükből adódóan különböző hullámhosszúságú sugárzást nyelnek el. Az abszorbeált sávokat rögzítve egy olyan spektrumot kapunk, mely függ az adott anyag fizikai és kémiai tulajdonságaitól. Az oldatban lévő minták esetén szükséges a mintát egy infravörös sugárzás számára átlátszó küvetába helyezni, majd a beeső sugárzással ellentétes oldalon mérni a transzmissziót. A gáz halmazállapotú minták esetén hasonló az eljárás, viszont a gázt egy zárható cellában tartjuk. A talajminták majdnem teljesen átjáratlanok a fény számára, ezért a transzmisszió mérése nem jöhet szóba, helyette a visszaverődést mérjük, amely révén ugyanazokat az intenzitás értékeket kapjuk eredményül, mintha a transzmissziót mérnénk (Nocita et al., 2015).

A múltban számos stratégiát dolgoztak ki a vizsgálandó minta infravörös spektrumának leképezésére (Bates, 1976), melyek közül népszerű példa a Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópia (FTIR, Fourier Transform Infrared Spectroscopy). Az FTIR esetében egy szélessávú fényforrás világítja meg a talajt, ami a sugárzás hullámhosszainak egy részét elnyeli, a többit visszaveri. A visszavert fényt egy interferométerbe irányítják, ami az áthaladó fény minden egyes hullámhosszát periodikusan kioltja, illetve erősíti. A különböző hullámhosszak különböző ütemben modulálódnak, így az interferométerből kilépő fény spektruma pillanatról-pillanatra más lesz. Ebből az idő függvényében rögzített jelből egy Fourier-transzformációs algoritmus segítségével a talaj infravörös spektrumát kapjuk meg.

A talaj reflektancia spektrumának gazdag információtartalma lehetővé teszi, hogy egyetlen görbéből számos ásványtani, kémiai és fizikai információt nyerjünk. Ezáltal lehetőség nyílik korrelációs analízisek elvégzésre a spektrum és az egyéb talajvizsgáló módszerek által kapott kémiai és fizikai paraméterek összevetésével. Pusztán a közeli-infravörös spektrumokból a legtöbb esetben nem lehetséges messzemenő következtetéseket levonni, szükség van a spektrum és valamely vizsgált tulajdonság közti összefüggés (korreláció) feltárására (Soriano-Disla et al., 2014), ehhez pedig olyan öntanuló módszerre (ún. gépi tanulás – machine learning) van szükség, amely nagy mintasokaságra vonatkozóan tartalmaz spektrális adatokat és referencia értékeket olyan paraméterekre, amelyeket a jövőben becsülni kívánunk (Goodacre, 2003). kombinálása révén matematikai-statisztikai módszerekkel becsülő modelleket lehet

felállítani, amelyek segítségével az újonnan beérkező minták kérdéses tulajdonságai (pl. Mg tartalom) NIR-spektrumuk alapján becsülhetők (*Soriano-Disla et al.*, 2014). A talajtulajdonságok reflektanciaspektrum-alapú származtatása többváltozós kalibrációs-eljárások alkalmazásával valósítható meg (*Martens és Naes*, 1989).

TÖBBVÁLTOZÓS KALIBRÁCIÓS ELJÁRÁSOK

Annak érdekében, hogy a spektrum és a talajtulajdonság közötti komplex kapcsolatot modellezni tudjuk, a többváltozós regressziós módszer előnyösebb az egyszerű kétváltozós kapcsolatoknál, amelynek alapjai például a csúcsintenzitás mérések (*Viscarra et al.*, 2010).

A többváltozós kalibrációs eljárások alkalmazásának célja független változók (X-változók, pl. spektrális adatok) és függő változók (Y-változók, pl. talajparaméter értékek) közötti kvantitatív kapcsolat modellezése. Leggyakrabban lineárisregresszió-alapú módszereket alkalmaznak: Multiple Linear Regression (MLR) (*Andrews*, 1974), Stepwise Multiple Linear Regression (SMLR), Principal Component Regression (PCR) és a Partial Least Squares Regression (PLSR) (*Geladi*, 1985; *Stenberg et al.*, 2010). Manapság egyre gyakrabban alkalmazott módszerek még a Multivariate Adaptive Regression Splines (MARS); Support Vector Machines; Randomforest (SVMR); Boosted Trees, valamint a Wavelet Analízis és a Srtificial Neural Networks (*Viscarra et al.*, 2010).

A PLSR és a PCR alkalmazásának fő előnye a hagyományos SMLR és MLR módszerekhez képest, hogy bizonyos hullámhossz-tartományok spektrumból való kiválasztása helyett a teljes spektrumot alapul véve, az abban rejlő információt néhány változóba sűrítve, megbízhatóbb modellek hozhatók létre. Jóllehet, a PCR és a PLSR is jól kezeli a nagyszámú független (spektrális) változót tartalmazó adatokat, utóbbi mégis elterjedtebb a többváltozós modellezésben. Ez annak köszönhető, hogy a PLSR a modellezési folyamat során a függő változók és a független változók közötti kovariancia maximalizálásra törekszik (*Stenberg et al.*, 2010), így a függő változóban rejlő variancia kevesebb faktorról (a varianciát leíró származtatott változóval) magyarázható. Ennek köszönhetően a számítási idő lerövidül, és csökken annak a kockázata, hogy a talajparaméterek származtatása szempontjából irreleváns információt (zajt) is a modellbe integráljunk (*Soriano-Disla et al.*, 2014).

A spektroszkópiai modell teljesítménye (hitelesség és pontosság) általánosságban a determinációs együttható (R^2) és az átlagos négyzetes gyökeltérés (RMSE) tekintetében értékelhető. A becslt eredmények szintén tartalmaznak hibát, – amelyek kivétel nélkül nagyobbak a kalibrációnál (*Williams, 1987*).

Sajnos az RPD és a hibabecslők nem elérhetőek minden publikált cikknél (a hibák gyakran nem összehasonlíthatóak az eltérő adattartományok miatt, vagy a log/gyök transzformált változók miatt), míg az R^2 az összes felhasznált tanulmányban szerepel és a becslés pontosságának durva mérésére használják (*Soriano-Disla et al., 2014*).

REFERENCIA MÉRÉSEK

A talajtulajdonságok spektrum alapján történő becslések az egyik fő probléma a nem megfelelő, téves, vagy nem megegyező laboratóriumi referencia adatok használata. Szakmai gyakorlatban és tapasztalatok alapján elfogadott a standard analitikai módszerekről, hogy alkalmazásukkal megbízható és értékelhető kalibrációt kapunk. Sok esetben a probléma akkor merül fel, amikor különböző adathalmazból származó talajokat hasonlítunk össze, amelyek esetében a kérdéses talajtulajdonságot olyan különböző analitikai módszerekkel határozzák meg, amelyek eltérő eredményeket adnak (*Reeves et al., 2009*). Ez a probléma különösen releváns az összes szerves szén (total organic carbon – TOC) meghatározásakor, ahol a Walkley és Black féle (*Walkley et al., 1934*), valamint a száraz égetés (pl. Leco CNS-2000, St Joseph, Michigan, USA) módszerrel teljesen különböző eredményeket kapunk (*Conyers et al., 2011*). Ehhez hasonló probléma merül fel a szerves szén (*Hammes et al., 2007*), valamint a talaj kémhatásának (*Davies et al., 1971*) meghatározásakor is. Más esetekben – mégha az összes talaj ugyanazzal a módszerrel is lett vizsgálva – maga a módszer tartalmazhat zavaró faktorokat, amelyek negatívan befolyásolhatják a modelleket. Ez a helyzet például a részecskeméret analízissel, ahol pl. meszes talajok esetén a kalibrációra komoly hatást gyakorolhat, ha a karbonátokat előzőleg nem vonjuk ki a talajból (*Bowman et al., 2002*).

ADATGYŰJTÉS

Soriano-Disla et al. (2014) kéziratában bemutatott tanulmányokban a tápanyagok különböző frakciója jelenik meg, mint például a teljes, kicserélhető, megkötődő és kivonható frakció. Néhány tanulmányban a foszfor és a kén esetében felvehető frakció becsléséről is írnak (*Viscarra et al.*, 2006; *Vagen et al.*, 2006; *Shao és He*, 2011). Az adott frakció meghatározása függ az alkalmazott kémiai módszertől. A teljes frakció kivételével – amelyet száraz égetéssel (összes N, összes C), vagy röntgen fluoreszcenciás spektroszkópiával (összes K, Mg és Ca) határoznak meg – a frakciók meghatározása többnyire kivonáson alapuló kémiai módszerrel történik. A kivonás során az örölt és átszítált talajmintát megfelelő oldószerrel extrahálják, majd a vizsgált elem koncentrációját például spektrofotometriás módszerrel vagy induktív csatolású plazma atomemissziós spektrometriával (ICP-AES) határozzák meg. Az oldószer kémiai tulajdonságaitól függően lehet meghatározni az adott tápanyag felvehető, kicserélhető, kivonható vagy megkötődő mennyiségét. A felvehető frakció az a tápanyagmennyiség, ami könnyen oldódik vízben és pont emiatt könnyen és közvetlenül hozzáférhető a növények számára. A kicserélhető jelző azokra a kationokra utal, amelyek talajrészecskék felszínéhez kötődnek, míg a kivonható frakció az a tápanyagmennyiség, amelyet híg savakkal lehet kivonni. Ez a frakció a növények számára közvetlenül nem felvehető, de hosszútávon elérhetővé válhat (*Bates*, 1976). A megkötődő kifejezést a foszfor megkötődésének vizsgálatokor használják, amikor a talaj foszformegkötő-képességéből következtetni lehet az adott talaj foszotmegkötő-képességére. A talaj foszfor-megtartó képességének mérése a műtrágyázás során a talajba mesterségesen juttatott foszfor esetében különösen releváns (*Jolford*, 1997).

A növényi tápanyagok felvehetőségének infravörös spektroszkópiás vizsgálati modelljét számos tanulmány írja le: kicserélhető kalcium (*Kusumo et al.*, 2011), kicserélhető magnézium (*Kodaira és Shibusawa*, 2013), kicserélhető kálium (*Christy*, 2008), kivonható foszfor (*Genot et al.*, 2011) és felvehető foszfor (*Malley et al.*, 2002). További négy talajparaméter becslése szerepelt az általunk feldolgozott tanulmányban, amelyek a következők voltak: teljes nitrogén (*Couteaux et al.*, 2003), teljes szén (*Freschet et al.*, 2011), szerves szén (*Dunn et al.*, 2002) és a pH (*Terhoeven-Urselmans et al.*, 2006). Ezek a modellek megbízható eredményeket mutattak annak ellenére, hogy különböző adatsorokat használtak fel.

Az előrejelzési modellek kísérleti paramétereinek és a vonatkozó kapcsolódó mérési adatok összegyűjtésének célja a két adatsor közötti összefüggés feltárása, illetve egy prediktív modell optimális teljesítményéhez szükséges alapszabályok meghatározása. Az elérhető tanulmányok közül azokat az összehasonlító tanulmányokat választottuk ki, amelyek esetében a kísérleti paramétereket két vagy annál több kombinációban vizsgálták ugyanazon az adatsoron, illetve ahol azonos kísérleti paramétereket vizsgáltak különböző adatsorokon. Ezekből az egyedi tanulmányokból aztán megkíséreltünk olyan általános trendeket, szabályokat azonosítani, amelyekből kiderül, hogy a kísérleti paraméterek milyen módon befolyásolják a kemometria modellek előrejelző képességét.

ÖSSZEHASONLÍTÓ TANULMÁNYOK

Az előzőekben említett meghatározás alapján a szakirodalomban összesen 35 összehasonlító tanulmányt találtunk, amelyeket az 1. táblázatban foglalunk össze, az általuk összehasonlított paraméterek alapján.

1. táblázat: Az összehasonlítás alapját képező paraméterek

Table 1: ...

Az összehasonlítás alapját képező paraméterek	Publikációk
Hullámhossz-tartomány	Viscarra et al., 2009 Delhoven et al., 2003 Reeves et al., 2009 Bogreki és Lee, 2007 Shao és He, 2011 Chang et al., 2001 Madari et al., 2006 Pirie et al., 2005 Van Groenigen et al., 2003 Islam et al., 2003 McCarty és Reeves, 2006 Brunet et al., 2008 Xie et al., 2011 Yang et al., 2012
Szántó föld helye	Maleki et al., 2006 Wetterlind et al., 2010 Leone et al., 2012 Brunet et al., 2007 Kuang és Mouazen, 2011
Minta nedvességtartalma	Daniel et al., 2003; Malley et al., 2002; Chang et al., 2005; Terhoeven-Urselmans et al., 2006; Fystro, 2002
Validációs módszer	Maleki et al., 2006 Dick et al., 2013 McCarty és Reeves, 2006 Chang és Laird, 2002
Textúra és talajtípus	Linker et al., 2006 St. Luce et al., 2012 Mutuo et al., 2006
Maximális részecske méret	Fystro, 2002 Brunet et al., 2007
Kemometriai módszer	Janik et al., 2009 Mouazen et al., 2010

Az 1. táblázatban felsoroltak alapján az alábbi az alábbi általános következtetéseket vonhatjuk le.

HULLÁMHOSSZ-TARTOMÁNY

Az infravörös spektrométer által használt hullámhossz-tartományokat 14 tanulmány hasonlította össze. Kilenc tanulmány esetében az összehasonlítást a közeli-infravörös (NIR) és a közép-infravörös (MIR) tartományok között végezték. Ezek közül hat

esetben a közép-infravörös tartomány alkalmazásával javultak a predikciók (*Viscarra et al.*, 2006; *Madari et al.*, 2006; *McCarty és Reeves*, 2006; *Xie et al.*, 2011; *Yang et al.*, 2012). Két esetben nem találtak szignifikáns különbséget a két tartomány között (*Reeves és Smith*, 2009; *Shao és He*; 2011). Egy tanulmány arról számolt be, hogy a közép-infravörös tartománnyal szemben a közeli infravörös spektrométer alkalmazásával jobb eredményeket értek el az olyan növényi tápanyagok esetében, mint az ásványi nitrogén, a kivonható foszfor, a kicserélhető kalcium és a kicserélhető magnézium (*Van Groenigen et al.*, 2003). Annak ellenére, hogy a különböző hullámhossz-tartományok kombinált alkalmazásával nem javult a tanulmányokban szereplő modellek teljesítménye, egy esetben a MIR és az UV-VIS-NIR spektrometriát kombinálva az egyes tartományokhoz tartozó értékekre épülő modelleknél jobb teljesítmény volt tapasztalható (*Pirie et al.*, 2005).

SZÁNTÓFÖLD ELHELYEZKEDÉSE, MEGFELELŐ MINTAVÉTELEZÉS FONTOSSÁGA

A megbízható predikciós modellek felállításához fontos, hogy reprezentatív kalibráló, illetve validáló mintákkal dolgozzunk. A kalibráló mintáknak le kell fedniük a várható variabilitást egyaránt a teljes mintahalmazra és a jövőbeli ismeretlen mintákra vonatkozóan is (a spektrum és a referencia adatok terén) (*Shenk et al.*, 1991).

A terület elhelyezkedéséből adódó különbségek, mint talajtípus, vízgazdálkodás, ásványi összetétel, szerves anyag mennyiség/minőség és számtalan más tulajdonság befolyásolhatja a spektrumot (*Soriano-Disla et al.*, 2014).

Eltérő területekről és régiókból származó mintákra épített öt összehasonlító tanulmány prediktív modelleket állított fel oly módon, hogy a kísérleti paramétereket fixálták ahelyett, hogy egy bizonyos adathalmaz kísérleti paramétereinek különböző beállításait hasonlították volna össze. Ezek a kísérletek értékes információval szolgálnak a talajtípusnak a modell teljesítményére gyakorolt hatásával kapcsolatban:

- Nagy különbségeket tapasztaltak a modellek teljesítményét illetően négy tanulmányban (*Maleki et al.*, 2006; *Wetterlind et al.*, 2010; *Brunet et al.*, 2007; *Kuang és Mouazen*, 2011).
- Egy tanulmányban találtak némi különbséget a régiók között, de ez elhanyagolható volt (*Leone et al.*, 2012).

- Három esetben egy további modellt is fejlesztettek, amely kombinálta a különböző területeket és régiókat, hogy kiderüljön, melyeket érdemes összevetni az egyes modellekkel (*Leone et al.*, 2012; *Brunet et al.*, 2007; *Kuang és Mouazen*, 2011).

A kombinált értékekre épített modellek teljesítményei a szeparált területek és régiók adataira épült modellek teljesítményeinek értékei között fekszenek. A hely-specifikus modellek relatív homogén területekhez, vagy kisebb léptékben történő alkalmazáshoz illeszthetők leginkább. A nagy modellek általában szélesebb körben reprezentálják a mintatulajdonságokat, gyakran különböző geológiai, geográfiai vagy eltérő klímájú régiókból (*Soriano-Disla et al.*, 2014).

A MINTA NEDVESSÉGTARTALMA

A víz intenzíven nyeli el az infravörös sugárzást (több normálrezgés és felhang átmenetet eredményez) és spektrális interferenciát okozhat, ennek következményeként a talajnedvesség befolyásolja a spektroszkópia eredményét. A talajok nedvességtartalmát mindig figyelembe kell venni, amikor a talajtulajdonságok méréséről van szó (*Soriano-Disla et al.*, 2014). Ez azért rendkívül fontos, mert ez az egyik alapja a technológia terepi alkalmazhatóságának, így a validációt és a kalibrációt a minták aktuális nedvességtartalmára is el kell végezni.

A friss talajmintáknak nagy lehet a nedveségtartalma, ezért is fontos a talaj szárítása a mérések előtt. A friss és a szárított talajminta spektrumát öt tanulmányban hasonlították össze. Szárított minta esetében jobb eredmény volt tapasztalható három tanulmány esetében (*Daniel et al.*, 2003; *Malley et al.*, 2002; *Terhoeven-Urselmans et al.*, 2008), egy esetben nem tapasztaltak szignifikáns különbséget (*Chang et al.*, 2005), míg egy másik esetben még rosszabb eredményeket kaptak, mint amikor nedves minták adataira épített modellekkel dolgoztak (Fystro, 2002). Az eredményekre magyarázat lehet, hogy a különböző talajalkotókra felépített modelleket leíró tanulmányok nem ugyanazt a víz-elnyelési vonalak révén létrejött interferenciát tartalmazták.

VALIDÁCIÓS MÓDSZER

A hagyományos laboratóriumi módszerrel és a különféle spektroszkópiai módszerrel kapott eredmények között összefüggést találni összetett és kihívást jelentő feladat, mely szélesspektrumú, többtényezős megközelítést igényel. A különböző kemometriai algoritmusok nagy varianciája miatt eltérések lehetnek a modellek teljesítményeit illetően. A szakirodalomban négy cikket találtunk, amelyben a különböző validációs módszerek eredményeit hasonlították össze. Az összehasonlításnál az RPD (Relative Percent Deviation) értéket vették alapul, amely a referencia talajparaméter-értékek szórásának (SD, Standard Deviation) a négyzetes középérték hibához (RMSE, Root Mean Square Error) viszonyított arányát jelenti és lehetővé teszi a modell teljesítmények összehasonlítását különböző adathalmazokon keresztül. Minden esetben a kereszt-validáció magasabb RPD értékeket eredményezett, mint a független validáció (*Maleki et al., 2006; Dick et al., 2013; McCarty és Reeves, 2006; Chang és Laird, 2002*). Megjegyzendő, hogy ez nem feltétlenül jelenti azt, hogy az adott modell jobban teljesít. Sokkal inkább arról van szó, hogy a kereszt-validáció érdemi értéke optimistább.

Általánosságban a kalibrációs modellek prediktív képessége az olyan tanulóminták (training samples) jelenlétére támaszkodik, amelyek hasonló jellemzőkkel bírnak, mint azok az ismeretlen minták, amelyek tulajdonságait szeretnénk megbecsülni. Mivel a kereszt-validáció algoritmusát által véletlenszerűen vannak kiválasztva a tesztminták a teljes mintahalmazból, azt várnánk, hogy a tanulóminták és a tesztminták között nagy lesz a hasonlóság. Független validáció esetén a magas fokú hasonlóság nem garantált. Tehát a független validációval összehasonlítva, a kereszt-validáció során általában több pozitív érdemi értéket kapunk (*Maleki et al., 2006; Dick et al., 2013; McCarty és Reeves, 2006; Chang és Laird, 2002*).

TEXTÚRA ÉS TALAJTÍPUS

Számos spektroszkópiai módszer került kidolgozásra a textúrasajátságok meghatározására is. A tanulmányok közül három esetben történt előválogatás a minták talajtípusa vagy a talaj textúrája alapján. A talajtípusok összehasonlításakor külön modellt építettek minden egyes talajtípusra, melyeket később összevetettek egy olyan

modellel, amely vegyesen tartalmazta a különböző talajtípusok adatait (*Jahn et al., 2006*). Az eredmények alapján a talajspecifikus modellek teljesítményei jobbnak bizonyultak a kombinált modellekéhez képest (amelyek vegyes talajtípusokat tartalmaztak).

Egy másik tanulmányban (*St. Luce et al., 2012*) szitálással különítették el a talajmintákat a különböző textúrájú részekre (durva és finom). Ezt követően az adott textúrájú minták adataira külön modelleket fejlesztettek, majd tesztelték őket. Annak ellenére, hogy a különböző textúrájú mintákra épülő specifikus modellek teljesítményei között nem találtak szignifikáns különbséget, a teljesítményük így is jobb lett a szitálás nélküli mintákra épült modellekhez képest.

Mutuo et al. (2006) a talaj aggregátumok közül a szervesanyag-frakció eltávolításának lehetséges előnyeit vizsgálta és egyedi kalibrációs modelleket fejlesztett, azonban a tanulóminták között tapasztalható nagy eltérések miatt a szervesanyag-kalibrációs modellek jobb teljesítménye továbbra is vitatható maradt.

St. Luce et al. (2012) és *Mutuo et al.* (2006) tanulmányaiban tapasztalt pontosabb modell-eredmény egy valószínű magyarázata a talajalkotók infravörös spektroszkópiás mérések elvi alapjaiban keresendő. A talajalkotók egy része, különösen a növényi tápanyagok nem jellemezhetőek erős infravörös abszorpcióval (*Linker et al., 2006; St. Luce et al., 2012*) és emiatt nem is mérhetőek közvetlenül. A kalibrációs modellek teljesítménye nagymértékben függ az infravörös-aktív alkotóelemek kovarianciájától. A laboratóriumban és az infravörös spektroszkópiával mért talajösszetevők közötti korreláció valószínűleg egy talajtípuson vagy textúrán belül összhangban van, míg különböző talajtípusok/textúrák esetén nagyon különböző lehet (*Soriano-Disla et al., 2014*).

MAXIMÁLIS RÉSZECSKEMÉRET

A laboratóriumban a talajmintákon végzett vizsgálatokat megelőzően a szárítás mellett szintén megszokott eljárás a talajminta aprítása és szitálása a kívánt 2 mm, vagy ennél kisebb maximális részecskeméret elérése érdekében. Ez a lépés megakadályozza, hogy a spektrumot néhány nagyobb méretű talajaggregátum befolyásolja, illetve javítja a vizsgálat precizitását (*Sadeghi et al., 2018; Bogreki és Lee, 2005; Fystro, 2002; Brunet et al., 2007*).

A szakirodalomban kevés információ található arról, hogy a talajminták vizsgálata előtti aprítás és szitálás milyen mértékben befolyásolják a kalibrációs modellek teljesítményét. A szakirodalmi áttekintés során két összehasonlító tanulmányt találtunk: az egyikben a terepi nedves, a szárított és a szárított-aprított-szitált talajminták eredményeit, míg a másikban a 0,2 és 2,0 mm maximális részecske méretű minták adataira épülő kalibrációs modellek teljesítményét hasonlították össze (*Fystro, 2002; Brunet et al., 2007*). A szárított és a szárított-aprított-szitált talajminták összehasonlításakor nem találtak különbséget a modellek teljesítményében, míg a 0,2 és 2,0 mm maximális részecskeméretű minták összehasonlítása esetén a finomabb szemcséjű minták eredményei kedvezőbbek lettek, vagyis a modellek jobban teljesítettek.

KEMOMETRIAI MÓDSZER

Az infravörös spektrum és a talajalkotók koncentrációja közötti összefüggések felkutatása általánosságban egy nagy kihívást jelentő feladat, amelyhez egyváltozós módszerek alkalmazása nem elegendő. Többváltozós kiértékelési módszerekre van szükség, amelyeket nagyrészt az elmúlt két-három évtizedben fejlesztettek ki. A kemometriai algoritmusok többféle változata miatt várható, hogy az egyes módszerek által megalkotott modellek eltérő teljesítményűek lesznek (*Janik et al., 2009; Leone et al., 2012; Brunet et al., 2007*).

Két tanulmányban (*Janik et al., 2009; Mouazen et al., 2010*) vizsgálták a többszörös algoritmusok alkalmazását egyazon mintahalmazon. *Geladi és Kowalski* (1985) tanulmányában a részleges legkisebb négyzetek regressziós modellt (PLS - Partial Least Squares Regression) hasonlította össze egy másik modellel, amely a PLS-t és a mesterséges neurális hálózatot kombinálta (ANN, Artificial Neural Network). Az összetettebb modell teljesítménye felülmúlta a csak PLS-t használó modell teljesítményét számos talajalkotó esetében (*Janik et al., 2009*). A másik tanulmányban (*Mouazen et al., 2010*) a hiba-visszacsatolásos neurális hálózat (BPNN - Back Propagation Neural Network) algoritmus két változatát hasonlították össze: az egyik látens változók értékeit használja inputként (BPNN-LV), míg a másik a főkomponens-elemzés pontszámait használja (BPNN-PC). Továbbá ezen kívül alkalmaztak PLS regressziót és főkomponens regressziót is. Az utóbbi algoritmus teljesített

leggyengébben, míg a BPNN-LV modell mutatatta a legerősebb előrejelző képességet (Mouazen *et al.*, 2010).

Következtetések

A munka célja az volt, hogy összefoglalást adjon az infravörös spektroszkópiai módszerek gyakorlati alkalmazási lehetőségeiről és kiértékelési módszereiről a hazai és a nemzetközi irodalomban fellelhető információk alapján. A téma rendkívül aktuális, mivel napjainkban soha nem látott igény mutatkozik költség- és időhatékony, környezetbarát talajvizsgálati módszerekre, melyek megbízható kiegészítőjét, vagy akár alternatíváját jelentik a hagyományos laboratóriumi módszereknek.

A talajok aktuális állapotának ismerete elengedhetetlenül fontos a természetstechnológiai beavatkozások tervezésekor. A talaj tápanyag-ellátottságának ismeretében lehet csak a tápanyag-utánpótlás időpontját, a kijuttatott műtrágya összetételét és mennyiségét a növények igényéhez minél jobban igazítva megállapítani. A mérés és a beavatkozás között a lehető legrövidebb időnek kell eltelnie annak érdekében, hogy valóban az aktuális talajállapot kerüljön figyelembevételre, így a spektroszkópiai talajvizsgálati módszerek ígéretes alternatívái lehetnek Magyarországon is a hagyományos laboratóriumi módszereknek. E technikák gyorsabbak és alig, vagy nem igényelnek vegyi anyagokat és éppen ezért képesek on-line, megfizethető megoldást kínálni, továbbá akár terepi körülmények között is végrehajthatók.

A reflektanci spektroszkópia talajvizsgálatban történő alkalmazásának a legnagyobb kihívása, hogy megfelelő modelleket állítsunk fel. Az irodalmi áttekintésben is látható, hogy nincsen olyan általánosan elfogadott egzakt eljárás a modellalkotásra és nincs univerzális modell sem. A megalkotott modellek csak bizonyos szűk feltételek között működnek, mert sok a változó. Tehát a célnak (tápelem, helyszín, textúra etc.) megfelelő modell kiválasztása/megalkotása kulcskérdés.

THE APPLICATION OF SPECTROSCOPY METHODS TO DETERMINE AVAILABLE NUTRIENTS IN SOIL: LITERATURE REVIEW

VIKTÓRIA DORKA-VONA ¹ - RENÁTÓ KALOCSAI ¹ - ENDRE TÓTH ¹ - ZSOLT
GICZI ¹ - ATTILA KOVÁCS ²

¹ Széchenyi István University, Faculty of Agricultural and Food Sciences,
Department of Water and Environmental Sciences,
Mosonmagyaróvár

² Széchenyi István University, Faculty of Agricultural and Food Sciences,
Department of Biosystems and Food Engineering,
Mosonmagyaróvár

SUMMARY

Since traditional soil testing is time consuming and expensive, there is a need for techniques and instruments that allow rapid, affordable, and precise routine soil testing. The combination of spectroscopic methods with chemometric methods is a promising alternative to replace or supplement the conventional laboratory methods. These techniques are generally much faster, involve little to no consumables, and may therefore be shown to offer a fast, cheap alternative to the traditional methods, with the potential of being applicable in a field environment. One of the biggest challenges of using reflectance spectroscopy in soil analyses is the validation and calibration of the method. The basic task is to collect reference (calibration) soil samples and to create reliable calibration models which compare soil spectra with their laboratory results. The key to the success of spectroscopic methods is the development of reliable chemometric models. The purpose of this review is to investigate whether general rules can be determined, linking the experimental parameters to the performance of chemometric models predicting plant nutrient availability in soil based on infrared spectra. The past two to three decades, several hundreds of studies have been conducted to investigate the applicability of infrared spectroscopy in determining various soil attributes. Some of the major core studies were conducted by *Ben-Dor and Banin (1995)*, *Viscarra Rossel and McBratney (1998)*, *Shepherd and Walsh (2002)*, *Mouazen et al. (2007)* among others. A list of papers reporting original research on the assessment of soil attributes by means of

infrared spectroscopy was collected from *Soriano-Disla et. al.* 2014, which appears to be the most extensive literature review currently available. Several international studies have been conducted on the theory and practical application of infrared spectroscopy methods. Therefore, in the present literature review, we examine the factors which influence the performance of chemometric models, because setting up the appropriate model is the biggest challenge to use reflectance spectroscopy in soil testing. Those studies were selected in which two or more combinations of experimental parameters were applied to the same sample set, or studies in which the same set of experimental parameters were applied to different sample sets. From these individual studies, it was then attempted to discover general trends in the influence individual experimental parameters have on the predictive capabilities of the reported chemometric models.

Keywords: soil analysis, infrared spectroscopy, chemometric methods, plant nutrients

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

A publikáció elkészítését az **EFOP-3.6.3-VEKOP-16-2017-00008 számú „Innovatív tudományos műhelyek a hazai agrár felsőoktatásban”** című projekt támogatta. A projekt az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósult meg.

IRODALMI ÁTTEKINTÉS

Andrews, D. F. (1974): A robust method for multiple linear regression, *Technometrics*, 16: 523-531

Bates, J. B. (1976): Fourier transform infrared spectroscopy, *Science*, 191: 31-37

Bogrecki, I. and Lee, W.S. (2007): Comparison of ultraviolet, visible, and near infrared sensing for soil phosphorus. *Biosyst. Eng.*, 96: 293–299.

Bogrecki, I., Lee, W.S. (2005): Improving phosphorus sensing by eliminating soil particle size effect in spectral measurement. *Transactions of the American Society of Agricultural Engineers* 48 (5), 1971–1978

Bowman, G. and Hutka, J. (2002): Particle size analysis. In *Soil Physical Measurement and Interpretation for Land Evaluation*, McKenzie, N., Coughlan, K., and Cresswell, H., Eds.

- Brunet, D., Barthes, B.G., Chotte, J., and Feller, C.* (2007): Determination of carbon and nitrogen contents in Alfisols, Oxisols and Ultisols from Africa and Brazil using NIRS analysis: Effects of sample grinding and set heterogeneity. *Geoderma*, 139: 106–117
- Brunet, D., Bernoux, M., and Barthes, B.G.* (2008): Comparison between predictions of C and N contents in tropical soils using a VIS-NIR spectrometer including a fibre-optic probe versus a NIR spectrometer including a sample transport module. *Biosyst. Eng.*, 100: 448–452
- Chang, C. and Laird, D.A.* (2002): Near-infrared reflectance spectroscopic analysis of soil C and N. *Soil Sci.*, 167: 110–116
- Chang, C.W., Laird, D.A., and Hurburgh, C.R., Jr.* (2005): Influence of soil moisture on nearinfrared reflectance spectroscopic measurement of soil properties. *Soil Sci.*, 170: 244–255.
- Chang, C.W., Laird, D.A., Mausbach, M.J., and Hurburgh C.R., J.* (2001): Near-infrared reflectance spectroscopy—Principal components regression analyses of soil properties. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 65: 480–490
- Christy, C.D.* (2008): Real-time measurement of soil attributes using on-the-go near infrared reflectance spectroscopy. *Comput. Electron. Agric.*, 61: 10–19
- Cohen, M.J., Prenger, J.P., and DeBusk, W.F.* (2005): Visible–near infrared reflectance spectroscopy for rapid, nondestructive assessment of wetland soil quality. *J. Environ. Qual.*, 34: 1422–1434.
- Couteaux, M.M., Berg, B., and Rovira, P.* (2003): Near infrared reflectance spectroscopy for determination of organic matter fractions including microbial biomass in coniferous forest soils. *Soil Biol. Biochem.*, 35: 1587–1600
- Conyers, M.K., Poile, G.J., Oates, A.A., Waters, D., and Chan, K.Y.* (2011): Comparison of three carbon determination methods on naturally occurring substrates and the implication for the quantification of “soil carbon.” *Soil Res.*, 49: 27–33
- Csorba, Á.* (2017): Reflektancia spektroszkópia alkalmazása talajtulajdonságok és talajosztályozási egységek meghatározásában, Doktori (Ph.D.) értekezés Gödöllő
- Daniel, K.W., Tripathi, N.K., and Honda, K.* (2003): 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.*, 41: 47–59

- Davies, B.E.* (1971): A statistical comparison of pH values of some English soils after measurement in both water and 0.01M calcium chloride. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 35: 551–552.
- Dick, W.A., Thavamani, B., Conley, S., Blaisdell, R., and Sengupta, A.* (2013): Prediction of β -glucosidase and β -glucosaminidase activities, soil organic C, and amino sugar N in a diverse population of soils using near infrared reflectance spectroscopy. *Soil Biol. Biochem.*, 56: 99–104
- Dunn, B.W., Beecher, H.G., Batten, G.D., and Ciavarella, S.* (2002): The potential of nearinfrared reflectance spectroscopy for soil analysis—A case study from the Riverine Plain of south-eastern Australia. *Aust. J. Exp. Agric.*, 42: 607–614
- Freschet, G.T., Barthes, B.G., Brunet, D., Hien, E., and Masse, D.* (2011): Use of near infrared reflectance spectroscopy (NIRS) for predicting soil fertility and historical management. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 42: 1692–1705
- Fystro, G.* (2002): The prediction of C and N content and their potential mineralisation in heterogeneous soil samples using Vis-NIR spectroscopy and comparative methods. *Plant Soil*, 246: 139–149
- Geladi, P., Kowalski, B. R.* (1985): Partial least squares regression: a tutorial, *Anal. Chim. Acta* 185: 1-17
- Genot, V., Colinet, G., Bock, L., Vanvyve, D., Reusen, Y., and Dardenne, P.* (2011): Near infrared reflectance spectroscopy for estimating soil characteristics valuable in the diagnosis of soil fertility. *J. Near Infrared Spectrosc.*, 19: 117–138
- Goodacre, R.* (2003): Explanatory analysis of spectroscopic data using machine learning of simple, interpretable rules. *Vibr. Spectrosc.*, 32: 33-45
- Hammes, K., Schmidt, M.W.I., Smernik, R.J., Currie, L.A., Ball, W.P., Nguyen, T.H., Louchouart, P., Houel, S., Gustafsson, O., Elmquist, M., Cornelissen, G., Skjemstad, J.O., Masiello, C.A., Song, J., Peng, P., Mitra, S., Dunn, J.C., Hatcher, P.G., Hockaday, W.C., Smith, D.M., Hartkopf-Fröder, C., Böhmer, A., Lauer, B., Huebert, B.J., Amelung, W., Brodowski, S., Huang, L., Zhang, W., Gschwend, P.M., Flores-Cervantes, D.X., Largeau, C., Rouzaud, J., Rumpel, C., Guggenberger, G., Kaiser, K., Rodionov, A., Gonzalez-Vila, F.J., Gonzalez-Perez, J.S., de la Rosa, J.M., Manning, D.A.C., Lopez-Capel, E., and Ding, L.* (2007): Comparison of quantification methods to measure fire-derived (black-elemental) carbon

in soils and sediments using referencematerials from soil, water, sediment and atmosphere. *Global Biogeochem. Cycles*, 21:

Islam, K., Singh, B., and McBratney, A. (2003): Simultaneous estimation of several soil properties by ultra-violet, visible, and near-infrared reflectance spectroscopy. *Aust. J. Soil Res.*, 41: 1101–1114

Jahn, B.R., Linker, R., Upadhyaya, S.K., Shaviv, A., Slaughter, D.C., and Shmulevich, I. (2006): Mid-infrared spectroscopic determination of soil nitrate content. *Biosyst. Eng.*, 94: 505–515.

Janik, L.J., Forrester, S.T., and Rawson, A. (2009): The prediction of soil chemical and physical properties from mid-infrared spectroscopy and combined partial least-squares regression and neural networks (PLS-NN) analysis. *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, 97: 179–188.

Janik, L.J., Merry, R.H., and Skjemstad, J.O. (1998): Can mid infrared diffuse reflectance analysis replace soil extractions? *Aust. J. Exp. Agric.*, 38: 681–696.

Kodaira, M. and Shibusawa, S. (2013): Using a mobile real-time soil visible–near infrared sensor for high resolution soil property mapping. *Geoderma*, 199: 64–79

Kuang, B. and Mouazen, A.M. (2011): Calibration of visible and near infrared spectroscopy for soil analysis at the field scale on three European farms. *Eur. J. Soil Sci.*, 62: 629–636

Kusumo, B.H., Hedley, M.J., Hedley, C.B., and Tuohy, M.P. (2011): Measuring carbon dynamics in field soils using soil spectral reflectance: Prediction of maize root density, soil organic carbon and nitrogen content. *Plant Soil*, 338: 233–245

Leone, A.P., Viscarra-Rossel, R.A., Amenta, P., and Buondonno, A. (2012): Prediction of soil properties with PLSR and Vis-NIR spectroscopy: Application to mediterranean soils from southern Italy. *Curr. Anal. Chem.*, 8: 283–299

Linker, R., Weiner, M., Shmulevich, I., and Shaviv, A. (2006): Nitrate determination in soil pastes using attenuated total reflectance mid-infrared spectroscopy: Improved accuracy via soil identification. *Biosyst. Eng.*, 94: 111–118.

Madari, B.E., Reeves, J.B., III, Machado, P.L.O.A., Guimaraes, C.M., Torres, E., and McCarty, G.W. (2006): Mid- and near-infrared spectroscopic assessment of soil compositional parameters and structural indices in two Ferralsols. *Geoderma*, 136: 245–259

- Maleki, M.R., Van Holm, L., Ramon, H., Merckx, R., De Baerdemaeker, J., and Mouazen, A.M.* (2006): Phosphorus sensing for fresh soils using visible and near infrared spectroscopy. *Biosyst. Eng.*, 95: 425–436
- Malley, D.F., Yesmin, L., and Eilers, R.G.* (2002): Rapid analysis of hog manure and manure amended soils using near-infrared spectroscopy. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 66: 1677–1686
- Martens, H., Naes, T.* (1989): *Multivariate Calibration*. John Wiley & Sons, Chichester, Egyesült Királyság, 419 p.
- McCarty, G.W. and Reeves, J.B. III.* (2006): Comparison of near infrared and mid infrared diffuse reflectance spectroscopy for field-scale measurement of soil fertility parameters. *Soil Sci.*, 171: 94–102
- Mouazen, A.M., Kuang, B., De Baerdemaeker, J., and Ramon, H.* (2010): Comparison among principal component, partial least squares and back propagation neural network analyses for accuracy of measurement of selected soil properties with visible and near infrared spectroscopy. *Geoderma*, 158: 23–31
- Mouazen, A.M., Maleki, M.R., De Baerdemaeker, J., and Ramon, H.* (2007): On-line measurement of some selected soil properties using a VIS-NIR sensor. *Soil Tillage Res.*, 93: 13–27
- Mouazen, A.M., Maleki, M.R., De Baerdemaeker, J., and Ramon, H.* (2007): On-line measurement of some selected soil properties using a VIS-NIR sensor. *Soil Tillage Res.*, 93: 13–27
- MSZ EN ISO/IEC 17025:2005 Vizsgáló- és kalibrálólaboratóriumok felkészültségének általános követelményei
- MSZ-08 1783/-1:1983 Növényi anyagok kémiai minta előkészítési eljárása ásványi tápanyagok mennyiségi meghatározásához
- Mutuo, P.K., Shepherd, K.D., Albrecht, A., and Cadisch, G.* (2006): Prediction of carbon mineralization rates from different soil physical fractions using diffuse reflectance spectroscopy. *Soil Biol. Biochem.*, 38: 1658–1664
- Nocita, M., Stevens, A., Wesemael, B., Aitkenhead, M., Bachmann, M., Barthès, B., Bendor, E., Brown, D., Clairotte, M., Csorba, A., Dardenne, P., Dematté, J.A., Genot, V., Guerrero, C., Knadel, M., Montanarella, L., Noon, C., Ramirez-Lopez, L., Robertson, J., Wetterlind, J.* (2015): *Soil Spectroscopy: An Alternative to Wet Chemistry for Soil Monitoring*. *Advances in Agronomy*. 10.1016/bs.agron.2015.02.002.

- Pirie, A., Singh, B., and Islam, K.* (2005): Ultra-violet, visible, near-infrared, and mid-infrared diffuse reflectance spectroscopic techniques to predict several soil properties. *Aust. J. Soil Res.*, 43: 713–721
- Rajkó, R.* (2011): Kemometria (többváltozós, többdimenziós adatelemzés). SZTE JGYPK, Szeged
- Rayment, G. E., Lyons, D. J.* (1992): Soil chemical methods – Australasia. CSIRO Publishing
- Read, J. W.* (1921): Rapid dry combustion method for the simultaneous determination of soil organic matter and organic carbon. *Ind. Eng. Chem.*, 13: 305-307
- Reeves, J.B., Smith, D.B.* (2009): The potential of mid- and near-infrared diffuse reflectance spectroscopy for determining major- and trace-element concentrations in soils from a geochemical survey of North America. *Appl. Geochem.*, 24: 1472–1481.
- Reeves, J.B., III, McCarty, G.W., and Meisinger, J.J.* (1999): Near infrared reflectance spectroscopy for the analysis of agricultural soils. *J. Near Infrared Spectrosc.*, 7: 179–193.
- Sadeghi, Morteza & Babaeian, Ebrahim & Tuller, Markus & Jones, Scott.* (2018): Particle size effects on soil reflectance explained by an analytical radiative transfer model. *Remote Sensing of Environment*. 210. 10.1016/j.rse.2018.03.028.
- Shenk, J.S. and Westerhaus, M.O.* (1991): New standardisation and calibration procedures for NIRS analytical systems. *Crop Sci.*, 31: 1694–1696.
- Shao, Y. and He, Y.* (2011): Nitrogen, phosphorus, and potassium prediction in soils, using infrared spectroscopy. *Soil Res.*, 49: 166–172
- Soriano-Disla, J. M., Janik, L. J., Viscarra Rossel, R. A., Macdonald, L. M., and McLaughlin, M. J.* (2014): The Performance of Visible, Near-, and Mid-Infrared Reflectance Spectroscopy for Prediction of Soil Physical, Chemical, and Biological Properties, *Appl. Spectrosc. Rev.* 49: 139-186
- St. Luce, M., Ziadi, N., Nyiraneza, J., Tremblay, G.F., Zebarth, B.J., Whalen, J.K., and Laterriere, M.* (2012): Near infrared reflectance spectroscopy prediction of soil nitrogen supply in humid temperate regions of Canada. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 76: 1454–1461
- Stenberg, B., Viscarra Rossel, A., Mouazen, A., Wetterlind, J.* (2010): Visible and near infrared spectroscopy in soil science. In: Sparks, D. L.: *Advances in Agronomy*. 107, 163 – 215

- Terhoeven-Urselmans, T., Michel, K., Helfrich, M., Flessa, H., and Ludwig, B.* (2006): Nearinfrared spectroscopy can predict the composition of organic matter in soil and litter. *J. Plant Nutr. Soil Sci.*, 169: 168–174
- Terhoeven-Urselmans, T., Schmidt, H., Georg Joergensen, R., and Ludwig, B.* (2008): Usefulness of near-infrared spectroscopy to determine biological and chemical soil properties: Importance of sample pre-treatment. *Soil Biol. Biochem.*, 40: 1178–1188
- Tóth, T., Bázár, Gy., Romvári, R.* (2018): Állattenyésztés haszonállat állattartás Mezőgazdaság NIR infravörös spektroszkópia laboratórium Élelmiszeripar Élelmiszer: 99-100
- Vagen, T.G., Shepherd, K.D., and Walsh, M.G.* (2006): Sensing landscape level change in soil fertility following deforestation and conversion in the highlands of Madagascar using Vis-NIR spectroscopy. *Geoderma*, 133: 28
- Van Groenigen, J.W., Mutters, C.S., Horwath, W.R., and Van Kessel, C.* (2003): NIR and DRIFT-MIR spectrometry of soils for predicting soil and crop parameters in a flooded field. *Plant Soil*, 250: 155–165
- Viscarra Rossel, R.A., Walvoort, D.J.J., McBratney, A.B., Janik, L.J., and Skjemstad, J.O.* (2006): Visible, near infrared, mid infrared or combined diffuse reflectance spectroscopy for simultaneous assessment of various soil properties. *Geoderma*, 131: 59–75
- Viscarra-Rossel, R.A. and Behrens, T.* (2010): Using data mining to model and interpret soil diffuse reflectance spectra. *Geoderma*, 158: 46–54
- Walkley, A., and Black, I. A* (1934): An examination of the Degtjareff method for determining soil organic matter and a proposed modification of the chromic acid titration method. *Soil Sci.* 37, 29–38.
- Wetterlind, J., Stenberg, B., and Soderström, M.* (2010): Increased sample point density in farm soil mapping by local calibration of visible and near infrared prediction models. *Geoderma*, 156: 152–160
- Williams, P.C.* (1987): Variables affecting near-infrared reflectance spectroscopy. In *NearInfrared Technology in the Agricultural and Food Industries*, Isted., Williams, P.C. and Norris, K.H., Eds. American Association of Cereal Chemists: St Paul, MN, pp. 143–167.

Xie, H.T., Yang, X.M., Drury, C.F., Yang, J.Y., and Zhang, X.D. (2011): Predicting soil organic carbon and total nitrogen using mid- and near-infrared spectra for Brookston clay loam soil in Southwestern Ontario, Canada. *Can. J. Soil Sci.*, 91: 53–63

Yang, H., Kuang, B., and Mouazen, A.M. (2012): Quantitative analysis of soil nitrogen and carbon at a farm scale using visible and near infrared spectroscopy coupled with wavelength reduction. *Eur. J. Soil Sci.*, 63: 410–420

Yang, X.M., Xie, H.T., Drury, C.F., Reynolds, W.D., Yang, J.Y., and Zhang, X.D. (2012): Determination of organic carbon and nitrogen in particulate organic matter and particle size fractions of Brookston clay loam soil using infrared spectroscopy. *Eur. J. Soil Sci.*, 63: 177–188

A szerző levélcíme – Address of the author:

Dorka-Vona Viktória - Kalocsai Renátó –Tóth Endre - Giczi Zsolt - Kovács Attila

Széchenyi István Egyetem,

Mezőgazdaság- és Élelmiszertudományi Kar,

H-9200 Mosonmagyaróvár, Vár tér 2.

E-mail: viktoriam.dorka-vona@csernozjom.com, kalocsai.renato@sze.hu,

tóth.endre@sze.hu, giczi.zsolt@sze.hu, kovacs.attila@sze.hu