

TOPRAK BİLİMİNDE KIZIL ÖTESİ SPEKTROMETRENİN POTANSİYEL KULLANIMI

Hikmet GÜNAL Sabit ERŞAHİN Fevzi AKBAŞ Mesut BUDAK
Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Toprak Bölümü, Taşlıçiftlik, Tokat

Sorumlu yazar: hgunal@gop.edu.tr

Geliş Tarihi: 15.11.2006

Kabul Tarihi: 23.02.2007

ÖZET:Hassas tarım tekniklerinin uygulanması, küresel olarak topraktan karbon zenginleşmesinin gözlemlenmesi ve toprak kalitesinin sürdürülebilirliğini sağlayacak toprak özelliklerinin daha hızlı belirlenebileceği, ucuz ve güvenilir yöntemlere olan gereksinim sürekli artmaktadır. Toprakların fiziksel, kimyasal, biyolojik ve mineralojik özelliklerinin mevcut laboratuvar yöntemler ile belirlenmesi pahalı ve oldukça zaman ve işçilik gerektirdiği gibi, analiz için kullanılan güçlü kimyasalların atıkları çevreye zarar verebilmektedir. Geleneksel olarak kullanılan laboratuvar yöntemlerine alternatif olarak son zamanlarda yaygın bir şekilde kullanılmaya başlanan *dağılmış yansıma spektroskopisi* (morötesi, görülebilir, yakın kızıl ötesi ve orta kızıl ötesi) tekniği, pH, organik karbon, su içeriği, parçacık büyüklük dağılımı, katyon değişim kapasitesi, değişebilir katyonlar, kil mineralojisi ve daha bir çok toprak özelliğinin hızlı bir şekilde belirlenmesine olanak vermektedir. Yansıma özelliklerinden gidilerek toprak özelliklerinin belirlenmesinde gelişmiş istatistiksel yöntemlerden faydalanılmaktadır. Çoklu regresyon analizi, temel bileşenler analizi, kısmi en az-karelerin regresyonu ve sınır ağırları kalibrasyonu yaygın olarak kullanılan yöntemlerdir. Toprak özelliklerinin bozulmadan, yerinde incelenbilmesine olanak veren taşınabilir spektroskopik cihazları, arazideki değişkenliğin daha güvenilir şekilde incelenmesine olanak tanımaktadır. Tüm bu avantajlarının yanında, spektroskopik yöntemlerin doğruluğu kalibrasyona ve kullanılan referans metodun hassasiyeti ve doğruluğuna oldukça bağlıdır. Bu nedenle aletin kalibrasyonunda doğruluğu kabul edilmiş olan referans metodların kullanılması kaçınılmazdır.

Anahtar Kelimeler: Yakın kızıl ötesi, NIRS, Toprak özellikleri, Toprak analizleri

THE POTENTIAL USE OF INFRARED SPECTROSCOPY IN SOIL SCIENCE

ABSTRACT:Application of precision agriculture techniques, monitoring of carbon sequestration in soils throughout the world and sustaining the soil quality require reliable, fast and cheap soil analysis techniques. The determination of soil physical, chemical, biological and mineralogical characteristics with conventional laboratory analysis can be great time and labor consuming and expensive. The waste of strong chemicals used in soil analysis is hazardous to environment. Diffuse reflectance spectroscopy (ultraviolet, visible, near infrared, mid infrared) as an alternative to conventional laboratory methods has been recently used to determine soil characteristics (soil pH, organic carbon, water content, particle size distribution, cation exchange capacity, exchangeable cations, clay mineralogy and many others) rapidly and inexpensively. Spectroscopic methods require the development of calibrations that relate the spectral information to the property of interest using several statistical methods. Multiple regression analysis, principal component analysis, partial least square regression and neural network are the commonly used multivariate statistical procedures. Portable spectroscopy equipments allow in situ characterization of soil characteristics; thereby variability of soil properties can be also determined in the field. Furthermore, the accuracy of spectroscopic techniques depends on the calibration and the precision and accuracy of the reference method. Therefore, reliable analytical methods need to be used in calibration of spectroscopic technique used in the analysis.

Key Words: Near infrared, Soil characteristics, NIRS, Soil analysis

1. GİRİŞ

Spektroskopisi, bir örnekteki atom, molekül veya iyonların, bir enerji düzeyinden diğerine geçişleri sırasında absorplanan veya yayılan elektromanyetik ışımının ölçülmesi ve yorumlanmasıdır. Elektromanyetik ışımaya, uzayda yüksek hızla hareket eden bir enerji türüdür. Elektromanyetik ışımının en çok karşılaşılan türleri, gözle algıladığımız görünür ışık ve ısı şeklinde algıladığımız infrared ışınlarıdır (Kılıç ve ark., 1998).

Kuantum kuramına göre atomlar, ancak elektron konfigürasyonuna ve dış elektronlarının belirli enerji düzeyleri arasındaki geçişlerine bağlı belirli potansiyel enerji düzeylerinde bulunabilirler. Elektronların bir enerji düzeyinden diğerine geçişleri ile ilgili atomik spektrumlar belirlenmiştir. Atomlar, elektromanyetik ışımaya absorbe ederek en düşük enerji düzeyinden (temel düzey) uyarılmış düzeylere geçerler; bu geçişlerle ilgili olarak söz konusu atomun absorpsiyon spektrumları da belirlenmiştir (Gündüz, 1997).

Elektromanyetik ışımaya absorbe ederek en düşük enerji düzeyinden uyarılmış düzeylere geçmiş olan atomlar, temel düzeye dönüş sırasında ultraviyole veya görünür bölge sınırları içinde ışık enerjisi yayırlar. Her bir atom kendine özgü emisyon spektrumuna sahiptir. Moleküller de atomlarda olduğu gibi uygun enerjideki fotonlarla etkileştiklerinde bu fotonları absorplayarak uyarılmış hale geçerler. Uyarılmış moleküller daha sonra bu kararsız durumdan fazla enerjilerini yayarak kurtulurlar. Tıpkı atomlarda olduğu gibi moleküllerde kendilerine özgü spektrumlarına sahiptirler, ancak bunun belirlenmesi daha karmaşıktır. Absorplanan fotonların sayısı, ortamdaki absorpsiyon yapan türlerin sayısı ile orantılıdır.

Bir çözülden geçen ışık miktarı, ışığın çözelti içinde aldığı yol ve çözelti konsantrasyonu ile logaritmik olarak ters orantılı, emilen ışık miktarı ile doğru orantılıdır. Bir maddenin rengi, o maddeden gözümüze ulaşan görünür bölgedeki elektromanyetik

ışınlardır. Bu ışınlar, saydam maddeler için maddenin içinden geçenler, saydam olmayanlar için ise yansıyan ışınlardır. Çözelti içindeki madde miktarını çözültiden geçen veya çözeltinin tuttuğu ışık miktarından faydalanarak ölçme işlemine *fotometri*, bu tip ölçümde kullanılan cihazlara da *fotometre* denir. Fotometrik ölçümde, saydam çözültülerin konsantrasyonu da ölçülebilir. Analiz edilen örnek üzerine ışık demetinin bir kısmını filtreler kullanarak ayıran ve gönderen aletler *kolorimetre* veya *fotometre* olarak adlandırılırken, kanallar ya da prizmalar aracılığı ile bu seçiciliği yapan aletler *spektrofotometre* olarak adlandırılırlar. Maddenin ışığı absorplamasını incelemek için kullanılan düzeneğe *absorpsiyon spektrometresi* veya *absorpsiyon spektrofotometresi* adı verilir (Kılıç ve ark., 1998).

Bu çalışma son yıllarda tarımsal uygulamalarda kullanım alanı hızla gelişen kızıl ötesi teknolojisini tanıtmak ve özellikle toprak bilimindeki kullanım olanaklarını ortaya koymak amacı ile yapılmıştır.

2. SPEKTROSKOPİK YÖNTEMLER

Günümüzde kullanılan spektroskopik yöntemlerin başlıcaları şöyle sıralanabilir: Ultraviyole-görünür bölge absorpsiyon spektroskopisi, Floresans ve fosforesans spektroskopisi, Atomik absorpsiyon spektroskopisi, Atomik emisyon ve atomik flüoresans spektroskopisi, Kızılötesi (IR) spektroskopisi, Nükleer manyetik rezonans (NMR) spektroskopisi ve Kütle spektrometresi.

Bir spektrofotometre düzeneği, başlıca ışık kaynağı, dalga boyu seçicisi (monokromatör) ve detektörden oluşur. Detektörde elektrik akımına çevrilen optik sinyal, bir kaydedici veya bir galvanometre ile ölçülür. Dalga boyu seçicileri (monokromatörler), ışık kaynağından gelen polikromatik ışıktan tek bir dalga boyunda monokromatik ışık elde edilmesini gerçekleştiren düzeneklerdir. Monokromatör, filtreli fotometrelerde ışık filtresidir; spektrofotometrelerde ise ışık prizmasıdır.

Örnek üzerine gönderilen ışığın daha monokromatik olmasını sağlamak için bazı spektrofotometrelerde çift monokromatör kullanılır. Spektrofotometre ile bir maddenin nicel analizinin yapılacağı dalga boyunu kararlaştırmak için absorpsiyon spektrumunu bilmek gerekir. Bunun için, maddenin 1 molar çözeltisinin çeşitli dalga boylarındaki absorbans değerleri ölçülür. Çözünün ve çözültide bulunan başka türlerin ışığı absorplamadığı, Lambert-Beer eşitliğine uyulduğu ve nicel analiz için en duyarlı biçimde yapılabileceği dalga boyu değeri saptandıktan sonra analizi yapılacak maddeyi içeren ve derişikleri bilinen bir dizi standart çözelti ile bu dalga boyundaki absorbans (A) değerleri ölçülür. A değerleri, standart çözültülerin bilinen derişiklerine karşı grafiğe geçirilir. Standart çözültülerin bilinen derişiklerine karşı A değerlerini grafiğe geçirmek suretiyle elde edilen doğruya

kalibrasyon doğrusu denir (Kılıç ve ark., 1998; Gündüz, 1997).

Nicel analiz, kalibrasyon eğrisinin doğrusal olduğu bölgede yapılır. Derişimi bilinmeyen örneğin A değeri ölçülür ve kalibrasyon doğrusunda bu değere karşılık gelen derişim saptanır. Çözelti içersindeki bir bileşen Beer yasasına uyar, yani konsantrasyon ve absorbans değerleri arasında linear bir ilişki bulunmaktadır (Gündüz, 1997).

Molekülleri oluşturan atomlar sürekli bir hareket içinde olduklarından, molekülün öteleme hareketleri, bir eksen etrafında dönme hareketleri ve bir kimyasal bağın uzunluğunun periyodik olarak kısalıp uzamasına veya moleküldeki açılımların periyodik olarak değişmesine neden olan titreşim hareketleri doğar. Moleküllerde ortaya çıkan titreşimler gerilme ve eğilme hareketlerini oluşturur (Pasquini, 2003). Katı örneklerin dağılmış yansıma değerleri NIR spektrometresi ile yapılan çok ayırt edici bir ölçümdür. Dağılmış yansıma da katı parçacıkların neden olduğu saçılma ve absorbans sinyalin yoğunluğuna etki etmektedir (Pasquini, 2003).

2.1. Spektroskopik Tekniklerin Tarımda Kullanımı

Yakın kızıl ötesi spektrumunu tekniği (NIRS) teknolojisinin en yoğun olarak kullanıldığı alanlardan birisi tarımdır. NIRS teknolojisinin günümüzde ulaştığı noktaya gelmesine olanak sağlayan araştırmalar çoğunlukla tarım ile ilgili alanlarda yapılmıştır. Yakın-Kızılötesi Spektrumunu 1960'lı yıllarda Amerika Tarım Bakanlığında Karl Norris tarafından geliştirilmiş olan bir tekniktir. Karl Norris NIRS ile yaptığı ilk çalışmada tarımsal ürünlerdeki nem miktarını ölçmek için yeni bir metot geliştirmeyi amaçlamıştır (Pasquini, 2003).

NIRS teknolojisi kullanılarak yapılan ilk çalışmalardan en önemlisi tarım ürünlerindeki protein miktarının belirlenmesi için kullanılan Kjeldahl metodunun yerine bu tekniğin kullanılmasıdır. Organik moleküller tarafından NIR radyasyonunun absorbe edilmesinin nedeni O-H, C-H, N-H ve C=O gruplarından kaynaklanmaktadır. Bu temel moleküllerin atomları arasında bulunan bağların esnemeleri ve eğilmeleri neticesinde ortaya çıkan enerji orta-kızılötesinde absorbe edilir (Chang ve ark., 2001; Pasquini, 2003; Viscarra Rossel ve ark., 2006). Yüksek frekanslı olan orta kızıl ötesindeki ışınlar düzensiz yapıdadır. Bu nedenle orta kızıl ötesi spektra, başka spektra bölgeleri gibi direk olarak yorumlanamaz. Çoğu toprak özelliklerinin en yaygın bilinen sinyalleri orta kızıl ötesi bölgesinde yer almaktadır (2500-25000 nm arasında). Yakın kızıl ötesinde ise ikinci veya üçüncü derecedeki sinyaller (orijinal dalga boyunun yansı, 1/3 veya 1/4'ü) veya sinyallerin bileşimleri bulunmaktadır (Brown ve ark., 2006).

Yakın kızıl ötesi spektra (NIRS), materyalin kimyasal özelliklerinin yanında, fiziksel yapısından da etkilenmektedir. NIRS toprağın organik maddesi, primer mineralleri, kil mineralleri, tuzlar ve zayıf

kristal yapıdaki andik materyal içeriğinden etkilenmektedir (Brown ve ark., 2006). Parçacıkların büyüklüğü ve şekli, parçacıklar arasındaki boşluk ve parçacıkların dizilimleri de örnekten olan yansımayı etkilemektedir (Wetzel, 1983). Mouazen ve ark. (2005) farklı toprak tekstür gruplarından elde edilen absorbansların şekillerinde gözle görülür bir farklılığın olduğunu ifade etmişlerdir. Bogreki ve Lee (2006) ve Mouazen ve ark. (2006a) ise yansıyan ışığın toprağın nem içeriğinden etkilendiğini ve karbon, azot ve diğer besin elementlerinin daha doğru belirlenebilmesini etkilediğini rapor etmişlerdir. Mouazen ve ark. (2006) yansımadaki artışın veya absorbansdaki azalmanın toprak nemindeki azalmanın bir göstergesi olduğunu rapor etmişlerdir. Lobell ve Asner (2002) ise mineral topraklarda su miktarının artması ile beraber, azot ve karbon için çok tipik olan 2200 nm dalga boyunda gerçekleşen absorpsiyon özelliğinde azalma olduğunu rapor etmişlerdir. Bir başka çalışmalarında Mouazen ve ark. (2005); toprak rengi, parçacık büyüklük dağılımı ve organik madde içeriğinin de toprak yüzeyinden olan elektro manyetik yansımaya etki ettiğini gözlemlemişlerdir.

Yakın kızıl ötesi bölgesinin en önemli avantajlarından birisi absorbans değerlerinin komşu bölgelerden daha düşük olmasıdır. Bu bölgedeki absorbans değerleri genellikle Beer/Lambert yasasına uyar ve konsantrasyona bağlı olarak artış gösterirler. Yakın kızıl ötesi absorpsiyonu orta-kızılötesine göre 10-100 kat daha az olmasından kaynaklanmaktadır. Absorpsiyonların zayıf olmasının en önemli avantajı, kısa dalga boylu ışıklarda olduğu gibi seyreltmeye gereksinim duymadan direkt analiz edilebilmesi veya UV/VIS ve orta-kızılötesi gibi geleneksel örnekleme tekniklerinde kullanılan absorbe edilmeyen matrisin dispersiyonuna gereksinim duyulmayacak olmasıdır.

Geniş ve üst üste binen absorpsiyon bantlarının olmasına rağmen, karmaşık kemometrik teknikler kullanılarak kompleks NIR spektradan çok anlamlı bilgiler alınabilir (Chang ve ark., 2001). NIR spektradan elde edilen bu bilgiler, bilgisayar teknolojisindeki gelişmeler ve kompleks istatistiksel ilişkilerin geliştirilmesi ile beraber mümkün olmuştur. Referans analizler, spektral veriler ve istatistiksel ilişkilerin bütünü *kalibrasyon* olarak adlandırılır.

2.2. Kalibrasyon İşlemi

Kızıl ötesi tekniklerin kullanılması ile geliştirilmiş olan kantitatif modellerin çoğunluğu, içeriği ve özelliği güvenilir kabul edilen standart bir yöntem ile daha önce belirlenmiş olan örneklerin kullanımını esas almaktadır. Kalibrasyon spektral veriler ile referans veriler arasında optimal istatistiksel ilişkiler elde edebilmek için matematiksel olarak hesaplanmış spektral veriler ile yapılmış istatistiksel işlemlerdir. Kalibrasyonlar, içeriği bilinmeyen örneklerin hızlı bir şekilde tahminini gerçekleştirebilmek için yapılan işlemlerin temelini oluşturmaktadır. Bilinen diğer analizlerde olduğu gibi, kalibrasyon spektral verileri

ile bileşenin konsantrasyonu arasında basit doğrusal bir ilişki şeklinde ortaya çıkar.

Toprağın kantitatif spektral analizinin görülebilir ve kızıl ötesi spektrum ile yapılabilmesi için gelişmiş istatistiksel tekniklere gereksinim duyulur. Bu teknikler spektral karakteristiklerin toprak özellikleri ile ilişkilendirilmesine olanak sağlamaktadır (Chang ve ark., 2001). Günümüzde piyasada mevcut çok farklı paket programlar yardımı ile bu kalibrasyon işlemleri ve tahminler yapılabilmektedir (Pasquini, 2003). Bu programlar yaygın matematiksel işlemleri kullanmaktadır, bu işlemlerin bazıları; çoklu regresyon analizi (MRA) (Ben-Dor ve Banin, 1995), çok değişkenli uyarlanabilir regresyon cetvelleri (MARS) (Shepherd ve Walsh (2002), toprak organik maddesi, fosfor ve potasyumunu VIS ve NIR spektrum yardımı ile tahmin edilmesinde yapay sinir ağları (Daniel ve ark., 2003), temel bileşenlerin analizi (PCA) (Chang ve ark., 2001) ve kısmi en küçük kareler regresyon (PLSR) (McCarty ve ark., 2002; Sorensen ve Dalsgaard, 2005) analizlerdir.

Günümüze kadar yapılmış olan çalışmalarda spektral kalibrasyon ve toprak özelliklerinin tahmini için en yaygın kullanılan istatistiksel yöntemler PCA ve PLSR'dir. Bu yöntemlerin dayanakları birbirlerine oldukça benzerlik göstermektedir. PCA'da spektral değerler eigenvektör (has vektör) ve skorlara dönüştürülürler. Daha sonraki aşamada da toprak özellikleri ile regresyon gerçekleştirilir (Viscarra Rossel ve ark., 2006). Bu yöntemde genellikle ilk iki temel bileşen (PC1 ve PC2) verilerdeki değişkenliğin %90'ından fazlasını açıklamaya yetmektedir (Islam ve ark., 2005). Odlare ve ark. (2005), NIR-PCA stratejisinin bir arazideki toprağın değişkenliğini ifade etmekte oldukça güvenilir ve etkin bir metot olarak kullanılabileceğini belirtmişlerdir. PLSR tekniğinde ise toprak özellikleri ilk aşamada yani eigenvektörlerin oluşturulması ve skorların tahmin edilmesi aşamasında kullanılmaktadır. PLSR, spektra ile topraklar arasında var olan korelasyondan faydalanmaktadır, bu şekilde oluşturulan spektral vektörler toprak özellikleri ile doğrudan ilişkilendirilmektedir (Viscarra Rossel ve ark., 2006).

Başarıdaki en kritik adım geleneksel tekniklerin izin verdiği ölçüde hassas ve doğru bir şekilde örneklerin analiz edildiğinden emin olmaktır. Kalibrasyonlar elde edildikten sonra, bunlar NIR spektrometresine girilir. Bilinmeyenler tarandıktan sonra, ilgilenilen bir çok parametre veya bileşen kısa bir zamanda aynı anda tahmin edilebilir. Bu nedenle, NIRS hızlı, ekonomik, örneği tahrip etmeyen, doğru ve etkin bir analiz yöntemidir.

2.3. Kalibrasyonların Geliştirilmesi İçin Gerekli Olan Örnek Gereksinimleri

Minimum 50 örnek, ancak genellikle referans yöntemler ile analiz edilmiş olan 100-150 örnek gereklidir. Örnekler, kalibrasyon ile daha sonra tahmin edilecek örneklerdeki bileşenlerin tüm

konsantrasyonlarını temsil ediyor olmalıdır. Örnekler her bileşen için bir dizi değeri içermelidir. Ör., muhtemel maksimum konsantrasyonların en az iki katı içerilmeli ve hatta gerekirse on kat daha fazla olması tercih edilir. Kalibrasyon örnekleri tahmini yapılacak olan örneklerdeki beklenen fiziksel ve kimyasal bileşenleri ve sıcaklık aralıklarını içermelidir. Örneklerin kimyasal özelliklerinin, örneğin referans metotlarla analiz edildikten sonra NIRS ile taranması arasında geçen sürede özelliklerini değiştirmeyecek nitelikte olması gerekir. Örnekler fiziksel olarak homojen olursa referans metot ve NIRS taraması ile belirlenen özellikler birbirlerini destekleyebilir. İdeal olan, referans metot ve NIRS taraması ile analiz edilen örneğin miktarının aynı olmasıdır. Ancak pratikte bu pek başarılamaz (Pasquini 2003).

Kantitatif uygulamaların çoğunluğunda en temel amaç, örnek içerisindeki ana bileşenlerin belirlenmesidir Genel olarak algılama limiti (detection limit) yaklaşık olarak 0.1% civarında olmakla birlikte, bazı özel uygulamalar ve örnek ve matriksin uygun olduğu koşullarda NIR ile bu daha da düşürülebilir (Pasquini, 2003).

Günümüze kadar yapılmış olan bir çok çalışma, NIRS kullanılarak toprak özelliklerinin ölçülmesi üzerine yoğunlaşmıştır. Kızıl ötesi spektroskopik teknikler toprağın hem organik hem de inorganik fazlarına karşı oldukça hassas olduğundan, tarımsal ve çevre ile ilgili çalışmalarda ilgi odağı haline gelmişlerdir. McBratney ve ark. (2006) toprak özelliklerinin tahmininin yanında, tahmin edilen toprak özelliklerinin pedo-transfer fonksiyonlarında (PTF) ve diğer önemli özelliklerin tahmininde kullanım olanaklarını araştırmışlardır. Viscarra Rossel ve ark. (2006) görülebilir (VIS), yakın kızıl ötesi (NIR) ve orta kızıl ötesi (MIR) bölgesindeki dağılımı yansıma spektroskopisi ile çeşitli toprak özelliklerinin aynı anda belirlenebileceğini göstermişlerdir. Araştırmacılar kullanılacak spektral aralığın; (i) tahminin istenen doğruluk derecesine, (ii) teknolojinin fiyatına ve (iii) örnek hazırlamanın ne kadar zaman alacağına bağlı olduğunu belirtmişlerdir. Toprak organik karbon içeriğinin tahmin edilmesi istendiğinde, toprağın organik karbon içeriğini uzaysal dağılımı belirlenmek isteniyorsa, bu durumda VIS, MIR yerine tercih edilebilir. Zira tahminde MIR tekniği ile VIS'e göre sadece 0.03%'lük bir hassasiyet sağlanması mümkündür ve MIR için çok daha hassas çalışıp örnek hazırlama için daha fazla zaman harcamak gerektiğinden dolayı VIS kullanmak daha mantıklı olacaktır. Başka bir çalışmada kil miktarı belirlenirken eğer NIR yerine MIR kullanılırsa sadece 0.17%'lik bir iyileştirme sağlanacağı rapor edilmiştir. Bu durumda da çok daha pahalı olan MIR teknolojisi yerine NIR kullanılmalıdır.

Günümüzde fiber optik kablolu VIS ve NIR cihazlarını alıp arazide ölçüm yapmak mümkündür, ancak taşınabilir MIR cihazları hala çok pahalı olduğundan dolayı ekonomik değildir. Zamanla

teknolojideki ilerlemelere paralel olarak, MIR cihazlarının temini ve fiyatları azalacak ve arazide kullanım olanakları artacaktır. Ancak mevcut şartlarda MIR spektrometresi laboratuarda bir çok geleneksel toprak analizinin yerine kullanılabilir (Cohen ve ark., 2005; Viscarra Rossel ve ark., 2006).

3. KIZIL ÖTESİ (IR) SPEKTROSKOPİSİ

3.1. Yakın ve Orta Kızılötesi

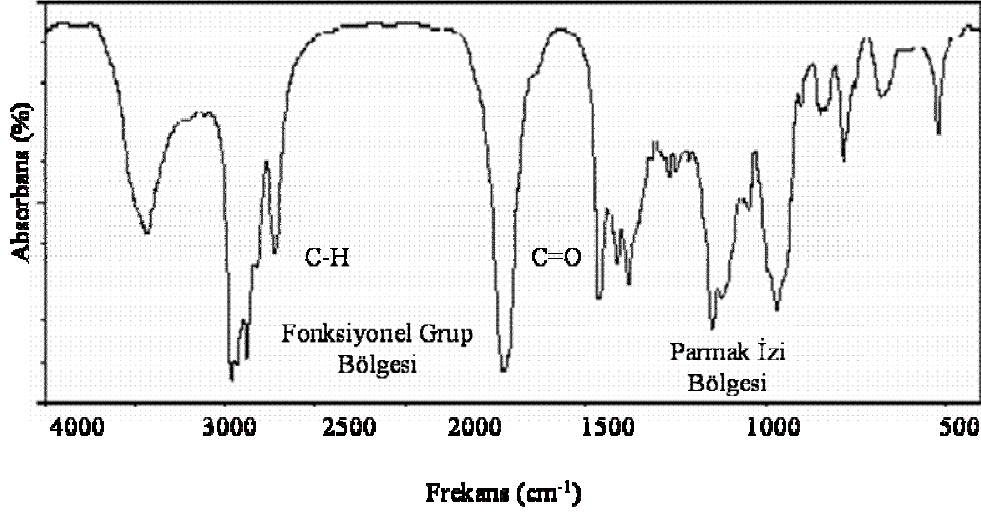
Çok sayıda örneği kısa bir zaman içerisinde analiz ederek, doğruluğu yüksek bilgilere ulaşma olanağı sağladığından dolayı spektroskopik analiz teknikleri çok geniş bir çalışma alanı bulmuştur (McBratney ve ark., 2006). Bu teknik ile tarımsal ürünlerde, endüstriyel gıda üretiminde, polimer kalitesinin belirlenmesinde, yakıt kalitesinin belirlenmesinde, petrolün karakterize edilmesinde, çevre ile ilgili çalışmalarda, tekstil endüstrisinde, tıp ve eczacılıkta bu teknik kullanılarak çok çeşitli çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Kızıl ötesi tekniğini bu kadar cazip yapan en önemli unsur ise direk ve örneğe zarar vermeden uygulanabilir olmasıdır (Pasquini, 2003).

Analitik yöntemlere alternatif olarak gösterilen kızıl ötesi spektrum genel anlamda iki bölgeye ayrılmaktadır: 700nm ile 2500nm arası yakın kızıl ötesi ve 2500nm ile 25000nm arası ise orta kızıl ötesi olarak adlandırılır. Moleküller için kızıl ötesi absorpsiyon spektrumları tanımlanmıştır. Moleküllerin kızıl ötesi absorpsiyon bantlarında ise genel olarak iki bölge tanımlanır. Kızıl ötesi bölgesinin 4000-1000 cm^{-1} arasında kalan kısmı fonksiyonel grup bölgesi; < 1000 cm^{-1} kısmı ise parmak izi bölgesidir (Şekil 1).

İnfrared bölgesinin parmak izi bölgesinde gözlenen bantların her biri farklı bir moleküle özgüdür. Moleküllerin kızıl ötesi spektrumları yardımıyla yapılarının aydınlatılması bu yöntemin en yaygın kullanıldığı alandır. Bilinmeyen maddelerin kızıl ötesi spektrumları, şüpheli maddelerin aynı koşullarda belirlenen yansıma değerleri ile veya kataloglarda bulunan yansıma değerleri ile karşılaştırılır. Bunun için kullanılan cihazlar, kızıl ötesi absorpsiyon spektrofotometreleridir. Kızıl ötesi bölgesindeki ışık enerjisi örneğin yüzeyine geldiğinde bu ışığın bir kısmı örnek tarafından absorbe edilir ve bir kısmı da geriye yansıtılır. Geriye yansıtılan bu ışımaya spektrometre tarafından yakalanır ve ışığın şiddeti örneğin konsantrasyonu ile ilişkilendirilerek analiz edilir.

3.2. Kızılötesi Spektroskopisinin Toprak Biliminde Kullanım Alanları

Günümüz tarımında modern tekniklerin uygulanması ile birlikte birim alandan daha fazla ürün alınmaya başlanmıştır. Hassas tarım ve çevre koruma ile ilgili çalışmaların yapılabilmesi için toprağın bileşiminin daha doğru ve daha hızlı bir şekilde belirlenebilmesi gerekmektedir. Bu tip çalışmalarda bir dizi toprak özelliğinin belirlenmesi kaçınılmazdır.



Şekil 1. Kızıl ötesinde fonksiyonel gruplar ve parmak izi bölgelerinin dağılımları

Toprağın heterojen bir sistem oluşu ve içerisinde devam eden süreç ve mekanizmaların karmaşık olması, onun tam olarak karakterize edilmesini zorlaştırmaktadır (Viscarrá Rossel ve ark., 2006). Standart tekniklerin kullanımı ile fiziksel ve kimyasal toprak özelliklerinin belirlenmesi karmaşık, zaman alıcı ve pahalıdır (Chang ve ark., 2001). Kimyasal analizler toprağın denge halinde olan fazlarını bozduğundan dolayı, elde edilen sonuçların yorumlanmasını da zorlaştırmaktadır. Amerika Birleşik Devletlerinde yapılan bir çalışmada Ulusal Toprak Etüt Merkezinin bir toprak profilinin tam anlamı ile özelliklerinin belirlenmesine yaklaşık olarak 2500 dolar harcadığı ve analizlerin 6 ile 12 ay arasında tamamlandığı rapor edilmiştir (Brown ve ark., 2006). Bu nedenle günümüzde kullanılan toprak haritalarının çoğunluğu Munsell renkleri, el ile belirlenen toprak tekstürü, pH indikatörleri ve asit reaksiyonu (kireç içeriğine) gibi temel arazi gözlemlerine dayanılarak hazırlanmıştır.

Yakın Kızıl Ötesi Spektropisi (NIRS) topraklarımız ile ilgili daha fazla ve güvenilir veri sağlamak amacı ile kullanılan standart analitik yöntemlerin yerine kullanılabilir bir alternatif yöntem olarak görülebilir. Bu yöntemde yakın kızıl ötesi yansıma, materyallerin kimyasal ve fiziksel özellikleri ile ilişkilendirilir (Pasquini, 2003). NIRS çok hızlı ve güvenilir bir analitik yöntemdir. Spektroskopik yöntemlerin en önemli avantajlarından birisi pahalı ve zaman alıcı olan ön işlemlere ve çevreye zarar verebilecek olan kimyasal maddelere gereksinim duyulmamasıdır (Chang ve ark., 2001; Viscarrá Rossel ve ark., 2006; McBratney ve ark., 2006). Spektrel data almadan önce, bazen alınacak verinin kalitesini arttırmak amacı ile örneklerin fiziksel olarak (ufalama gibi) ön muameleye tabi tutulmaları gerekebilir.

Günümüze kadar yapılmış olan bir çok çalışmada görülebilir, yakın ve orta kızıl ötesi bölgedeki ışımaya; organik madde (Ben-Dor ve Banin, 1995; Shepherd ve Walsh, 2004; Islam ve ark.,

2005; Brown ve ark., 2006; McBratney ve ark., 2006), toplam azot (Madari ve ark., 2006), toplam karbon (Odlare ve ark., 2005; Madari ve ark., 2006; Reeves III ve ark., 2006), yarıyıllık fosfor (Bogrekcı ve Lee, 2005; Mouazen ve ark., 2007), demir oksitler (Ben-Dor ve Banin, 1995; Dematte ve ark., 2004; Brown et al., 2006); kil mineralleri (Dematte ve ark., 2004; Brown ve ark., 2006); toprak parçacık büyüklük dağılımı (Cozzolino ve Moron, 2003; Islam ve ark., 2003 ve 2005; Odlare ve ark., 2005; Sorensen ve Dalsgaard, 2005; Mouazen ve ark., 2005; Madari ve ark., 2006; Brown et al., 2006; McBratney ve ark., 2006), kil mineral tipi (Brown ve ark., 2006), katyon değişim kapasitesi (Brown ve ark., 2006; McBratney ve ark., 2006), pH (Islam ve ark., 2005; Odlare ve ark., 2005; McBratney ve ark., 2006), nem içeriği ve agregatlaşma (Hummel ve ark., 2001; Mouzen ve ark., 2006a) gibi toprak özelliklerinin belirlenmesinde, bu özelliklerin ışımaya olan doğrudan etkilerinden dolayı başarılı bir şekilde kullanılabilirliği gösterilmiştir. Viscarrá Rossel ve ark. (2001) toprak pH'sı ve kireç içeriğinin orta kızıl ötesi tekniğinin PLRS yöntemi ile birlikte kullanıldığında oldukça hassas olarak tahmin edilebildiğini rapor etmişlerdir. Dünyanın değişik ülkelerinden, farklı iklimlerde oluşmuş 416 toprak örneğinde ve Amerika Birleşik Devletlerinin elli farklı eyaletinden toplam 3768 toprak örneğinde görülebilir bölge spektroskopisi (VIS) ve NIRS yöntemlerini kullanarak kil tiplerini tahmin eden Brown ve ark. (2006), X-ışınları (XRD) ile belirlenen mineral tiplerinin VIS/NIRS teknikleri ile % 62'lik bir doğrulukla tahmin edilebildiğini rapor etmişlerdir. Kil tipleri içerisinde ise en yüksek doğrulukla tahmin edilen kil minerali tipi montmorillonit olmuştur, bunu sırası ile vermikulit ve diğer kil mineralleri izlemiştir. VIS, NIRS ve MIR kullanılarak yapılmış çalışmalar Viscarrá Rossel ve ark. (2006) tarafından detaylı bir şekilde taranmış ve tablo halinde sunulmuştur.

Teorik olarak tahmin edilmeleri mümkün olmayan bazı toprak özellikleri, yakın ve orta kızıl ötesi teknikleri ile başarılı bir şekilde belirlenen diğer

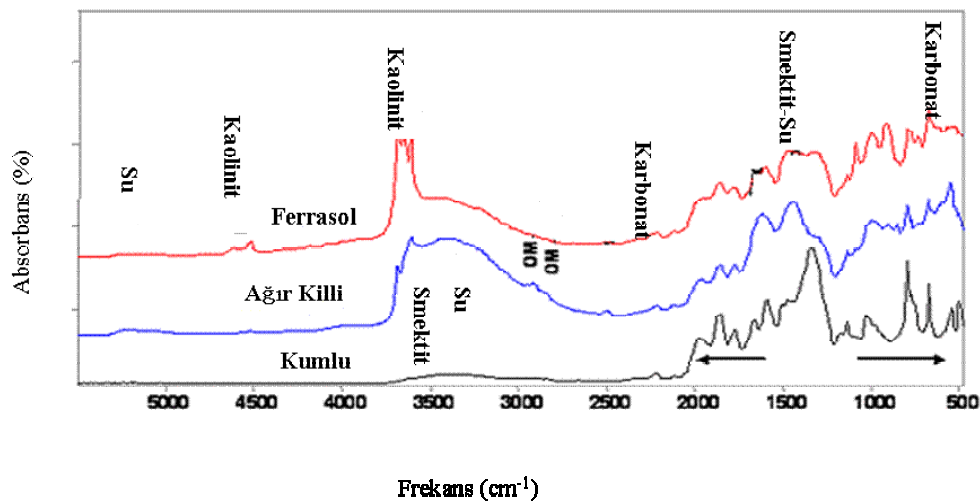
toprak özelliklerinin yardımı ile tahmin edilebilir (Ben-Dor ve Banin, 1995; Chang ve ark., 2001; McBratney ve ark., 2006; Vågen ve ark., 2006). Toprak tekstürü görülebilir yakın kızıl ötesi bölgede spektral olarak aktif olmadığından dolayı, toprak nemi ile dolaylı olarak ilişkilendirilip tahmin edilebilmektedir. Mineral topraklar için, toprağın kil içeriği ne kadar yüksek olursa killerin şişme özelliklerinden dolayı su tutma kapasiteleri de o denli yüksek olacaktır (Mouazen ve ark., 2005). Araştırmacılar VIS ve NIR tekniği ile killi ve tınlı toprakları yaklaşık olarak %90 doğrulukla tahmin ederken, kumlu topraklarda (% 20-30) aynı başarıyı elde edememişlerdir (Şekil 2). Bu durumu kumlu toprak yüzeyinden daha az yansıma olması ile ilişkilendirmişlerdir. Taşınabilir ekipmanlar ile toprak özellikleri yerinde belirlenip arazinin toprak tekstürü bakımından farklılığı ortaya konduğunda gübreleme, tohum yatağı hazırlama, sulama ve diğer işlemlerinde daha hassas yapılması mümkün olacaktır.

Dematte ve ark. (2004) bir topografya boyunca ana materyaldeki değişimin toprak özelliklerinin değişimine dolayısı ile yansıma karakteristiklerinin değişeceğine neden olacağını belirterek, toprakların yansıma karakteristikleri yardımı ile ana materyaldeki değişimin belirlenebileceğini belirtmişlerdir. Araştırmacılar toprakların yansıma özellikleri yardımı ile oluşturulan toprak sınırlarının ise en az detaylı toprak etütleri ile belirlenen sınırlar kadar güvenilir olduğunu ve yarı-detaylı olan toprak etüt sonuçlarından ise kesinlikle daha güvenilir olduğunu rapor etmişlerdir. Benzer bir çalışmada, 0-30 cm toprak derinliğinden 953 noktadan alınan toprak özellikleri spektral özelliklerine göre temel bileşenler analizine (PCA) tabi tutulduğunda, farklı özellikteki arazilerden alınan toprakların farklı bölgelerde toplandığı gözlemlenmiştir (Islam ve ark., 2005).

Günümüze kadar yapılan çalışmaların çoğunda araziden alınan toprak örnekleri laboratuvardaki NIRS cihazlarında analiz edilmektedir. Son dönemlerde yapılan bazı çalışmalarda (Mouazen ve ark., 2006, ve

2007) bu tekniğin arazide de başarılı sonuçlar verme olasılığı olduğunu ortaya koymuştur. Yakın kızıl ötesi için kullanılan spektrofotometreler UV-VIS cihazları için optik bileşenler eklenerek arazide yerinde ölçüm yapma fırsatını vermektedirler (Pasquini, 2003). Laboratuvarda yapılan çalışmalar her ne kadar hassas olsalar dahi topraklar ile ilgili sürekli verinin alınması mümkün değildir. Hassas tarım teknolojisi ile ilgili son dönemlerde yapılan çalışmalarda araştırmacılar toprak özelliklerinin yerinde ölçülmesine olanak sağlayacak sensörlerin geliştirilmesi üzerine çalışmalarını yoğunlaştırmaktadır. Toprak ve bitki özelliklerinin yerinde ölçülmesi farklı tarımsal girdilerin değişken dozda uygulanabilirliğine olanak sağlayacaktır. Uygun dozun uygulanması ise girdinin azalmasına, yüzey ve yüzey altı sularının herbisit, pestisit ve gübreler ile kirliliğinin azalmasına ve genelde verimde artışa neden olacaktır (Mouazen ve ark., 2006).

Çevre ile ilgili çalışmalarda ve tarımsal araştırmalarda çok sayıda alınan toprak örneklerinin hızlı ve doğru olarak tahmin edilmesine gereksinim duyulmaktadır. Bu konu ile ilgili olarak uluslararası iklim anlaşmaları ve 1997 senesinde birçok ülkenin imzaladığı Kyoto Protokolünde yer alan karbon zenginleşmesi anlaşmasına göre toprakların karbon depolarını belirleyebilmek için çok sayıda analize gereksinim duyulacaktır. Bu analizler sonucunda tarım arazileri ve orman alanlarının küresel ısınmaya ne kadar katkı yaptıkları daha net olarak ortaya konulacak ve karbonun yeniden depolanabilmesi için çalışmalar başlatılacaktır. Günümüzde yaygın olarak kullanılan karbon tayini yöntemlerinden kuru yakma yöntemi oldukça doğru sonuç vermesine karşılık oldukça pahalıdır. Diğer bir yöntem olan yaş yakma yöntemi ise hem çok zaman alıcı bir yöntemdir, hem de çok güçlü kimyasalların kullanımını zorunlu kıldığından dolayı zararlı atıkların oluşmasına yol açmaktadır (Madari ve ark., 2006).



Şekil 2. Üç farklı toprakta, toprak özelliklerinin kızıl ötesi bölgelerindeki dağılımları (Anonim, 2007)

Toprak kaynaklarının korunmasına yönelik olarak yürütülmekte olan “toprak kalitesi” çalışmaları için gerekli olan organik madde içeriği ve bileşimi, toprakların kimyasal ve biyolojik özellikleri gibi toprak özellikleri, bu hızlı ve güvenilir olan teknik ile belirlenip, değişimler belirli aralıklar ile izlenebilir (Velasqueza ve ark., 2005). Farklı arazi kullanım sistemleri toprak kalitesi için belirlenen toprak özelliklerinin yardımı ile ayırt edilebilmektedir. Cohen ve ark. (2005), sulak alanlarda toprak kalitesinin belirlenmesinde spektroskopik teknikleri başarılı bir şekilde kullanmışlardır.

NIRS teknolojisi toprak örneğinin pahalı ve tahrip edilmeden analiz edilmesini sağladığından dolayı iş gücü ve paradan kazanç sağlamamıza yardımcı olur. Bu teknolojinin en belirgin avantajları şunlardır: (i) örnekleri hızlı ve örneğe zarar vermeden analiz edilebilir, (ii) çok sayıda bileşen aynı anda analiz edilebilir, (iii) hem bileşenleri hem de fonksiyonları tanımlanabilir, ve (iv) örnekler laboratuarda veya arazide analiz edilebilir.

4. SONUÇLAR

Günümüzde oldukça yoğun kullanılmaya başlanan kızılötesi spektrumu, hassas tarım uygulamalarının daha başarılı uygulanabilmesi için gerekli olan toprak özelliklerine ait verilerinin kısa zamanda ve daha güvenilir bir şekilde elde edilmesini sağlayabilecek bir teknolojidir. Günümüze değin yapılan çalışmalarda bir çok toprak özelliğinin (toplam karbon, toplam azot, nem içeriği, parçacık büyüklüğü, kation değişim kapasitesi, değişebilir kationlar ve daha bir çok toprak özelliği) yakın ve orta kızıl ötesi teknolojileri ile başarıyla tahmin edilebildiği gösterilmiştir. Çok sayıda toprak örneğinin kısa bir sürede analiz edilmesini gerektiren tarımsal ve çevre ile ilgili çalışmalarda, özellikle toprak kalitesinin geliştirilmesi ve gözlemlenmesi istendiğinde spektroskopik teknikler güvenilir bir analiz yöntemi olarak kullanılabilir.

Kızıl ötesi teknikleri ile elde edilecek olan yansıma karakteristikleri toprağın doğasına bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Bilinen birçok analitik metodun aksine, kızıl ötesi tekniğinde kullanılan örneklerin orijinal yapısını tahrip edilmez ve örnek hazırlama safhasına hemen hemen hiç gereksinim duyulmaz. Kimyasal madde kullanılmadığından dolayı çevre kirliliğine neden olabilecek herhangi bir kimyasal atık oluşmaz. Çabuk, taşınabilir ve aynı anda birden fazla parametre veya bileşenin tahmininin yapılmasına imkan sağlar. Özel bir kimya bilgisi gerektirmez ve bu işlem esnasında çeker ocağa, drenaj kanalına veya benzer ekipmana gereksinim duyulmaz.

Tüm bu avantajlarının yanında, kızıl ötesi teknolojisinin bazı sınırlamaları ve dezavantajları da bulunmaktadır. En önemli dezavantajı ise tek başına kullanılacak bir teknoloji olmadığı gerçeğidir. Güvenirliliği kullanılan referans metodun ne kadar

doğru olduğuna bağlıdır. Bu nedenle doğruluğu kabul edilmiş olan referans metodların varlığı son derece önemlidir. Bununla birlikte yenilenebilirliği referans metoda göre çok daha yüksektir. Her bir bileşen için ayrı bir kalibrasyon gereklidir. Kalibrasyonun bozulup bozulmadığını kontrol etmek için içeriği bilinmeyen örneğin bir kısmının referans bir metod ile kontrol edilmesi gerekmektedir. Alet, özellikleri bilinen örnekler yardımı ile bir kez kalibre edildiği vakit, kullanılacak uygun istatistiksel yazılımlar yardımı ile istenen toprak özelliklerinin tahmini başarıyla yapılabilir.

5. KAYNAKLAR

- Anonim. 2007. Rapid Soil Analysis Services. www.clw.csiro.au/services/ 19 şubat 2007.
- Ben-Dor, E., Banin, A., 1995. Near-infrared analysis as a rapid method to simultaneously evaluate several soil properties. *Soil Science Society of America Journal*. 59:364–372.
- Bogrekeci I, Lee W.S., 2005. Improving phosphorus sensing by eliminating soil particle size effect in spectral measurement Source: *Transactions of the ASAE* 48,5: 1971-1978.
- Bogrekeci, I., Lee, W.S., 2006. Effects of soil moisture content on absorbance spectra of sandy soils in sensing phosphorus concentrations using UV-VIS-NIR. *Spectroscopy. Transactions of the ASAE* 49,4: 1175-1180.
- Brown, D.J., K.D. Shepherd, M.G. Walsh, M. D. Mays, T.G. Reinsch. 2006. Global soil characterization with VNIR diffuse reflectance spectroscopy *Geoderma* 132:273–290.
- Chang, C.-W., Laird, D.A., Mausbach, M.J., Hurburgh Jr., C.R., 2001. Near-infrared reflectance spectroscopy—principal components regression analysis of soil properties. *Soil Sci. Soc. of Am. J.* 65:480–490.
- Cohen, M.J., J.P. Prenger, W.F. DeBusk. 2005. Visible-Near Infrared Reflectance Spectroscopy for Rapid, Nondestructive Assessment of Wetland Soil Quality *J. Environ. Qual.* 34:1422-1434.
- Cozzolino, D., Moron, A., 2003. The potential of near-infrared reflectance spectroscopy to analyze soil chemical and physical characteristics. *J. Agric. Sci.* 140:65–71.
- Daniel, K.W., Tripathi, N.K., Honda, K., 2003. Artificial neural network analysis of laboratory and in situ spectra for the estimation of macronutrients in soils of Lop Buri (Thailand). *Australian Journal of Soil Research* 41:47–59.
- Dematte, J.A.M., Campos, R.C., Alves, M.C., Florio, P.R., Nanni, M.R., 2004. Visible-NIR reflectance for soil evaluation. *Geoderma* 121:95-112.
- Gündüz, T. 2002. *Instrumental Analiz*. 6. Baskı. Bilge Yayıncılık. Ankara.
- Hummel, J.W., K.A., Sudduth, S.E., Hollinger. 2001. Soil moisture and organic matter prediction of surface and subsurface soils using an NIR soil sensor. *Computers and Electronics in Agri.* 32:149–165
- Islam, K., A. McBratney, B. Singh. 2005. Rapid estimation of soil variability from the convex hull biplot area of topsoil ultra-violet, visible and near-infrared diffuse reflectance spectra. *Geoderma* 128:249–257.
- Islam, K., B. Singh, A. McBratney, 2003. Simultaneous estimation of various soil properties by ultra-violet, visible and near-infrared reflectance spectroscopy. *Australian Journal of Soil Research* 41:1101–1114.

- Kılıç, E., Köseoğlu, F., Yılmaz, H. (Çeviri Editörleri). 1998. Enstrümental Analiz İlkeleri. Bilim Yayıncılık. Ankara.
- Lobell, D.B., G. Asner. 2002. Moisture effect on soil reflectance. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 66 :722-725.
- Madari, B.E., J.B. Reeves III, P.L.O.A. Machado, C.L. Guimares, E. Torres, G.W. McCarthy. 2006. Mid- and Near infrared spectroscopic assessment of soil compositional parameters and structural indices in two Ferrasols. *Geoderma*. 136:1-2, 245-259.
- McBratney, A.B., B. Minasny, R. Viscarra Rossel. 2006. Spectral soil analysis and inference systems: A powerful combination for solving the soil data crisis *Geoderma*. 136, 1-2:272-278.
- McCarty, G.W., J.B. Reeves III, V.B. Reeves, R.F. Follet, J.M. Kimble. 2002. Mid-infrared and near-infrared diffuse reflectance spectroscopy for soil carbon measurement. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 66:640-646.
- Mouazen, A.M., R. Karoui, J. De Baerdemaeker, H. Ramon. 2005. Classification of soil texture classes by using soil visual near infrared spectroscopy and factorial discriminate analysis techniques. *J. Near Infrared Spectroscopy*. 13:231-240.
- Mouazen, A.M., R. Karoui, J. De Baerdemaeker, H. Ramon. 2006. Characterization of Soil Water Content Using Measured Visible and Near Infrared Spectra. *Soil Sci. Soc. of Am. J.* 70:1295-1302.
- Mouazen, A.M., M.R. Maleki, J. De Baerdemaeker, H. Ramon. 2007. On-line measurement of some selected soil properties using a VIS-NIR sensor. *Soil & Tillage Research*. 93:1,13-27.
- Pasquini, C., 2003. Near infrared spectroscopy: Fundamentals, practical aspects and analytical applications. *J. Braz. Chem. Soc.* Vol. 14:2, 198-219.
- Reeves III J.B., G.W. McCarty, R.F. Follett, J.M. Kimble. 2006. The potential of spectropic methods for rapid analysis of soil samples. *Carbon Sequestration in Soils of Latin America*. Harword Press Publ. Inc. p. 423-442.
- Odlare, M., Svensson, K., Pell, M., 2005. Near infrared reflectance spectroscopy for assessment of spatial soil variation in an agricultural field. *Geoderma* 126:193-202.
- Sørensen, L.K., S.Dalsgaard, 2005. Determination of Clay and Other Soil Properties by Near Infrared Spectroscopy *Soil Science Society of America Journal*. 69:159-167.
- Shepherd, K.D., Walsh, M.G., 2002. Development of reflectance spectral libraries for characterization of soil properties. *Soil Sci. Soc. of Am. J.* 66:988- 998.
- Shepherd, K.D., Walsh, M.G., 2004. Diffuse reflectance spectroscopy for rapid soil analysis. In: Lal, Rattan (Ed.), *Encyclopedia of Soil Science*. Published online by Marcel Dekker 04/26/2004.
<http://www.dekker.com/servlet/product/DOI/101081EESS120017436>. [Ulaşım 30 Haziran 2006].
- Vågen, T.-G., K. D. Shepherd, M.G. Walsh. 2006. Sensing landscape level change in soil fertility following deforestation and conversion in the highlands of Madagascar using Vis-NIR spectroscopy *Geoderma* 133:281-294.
- Velasqueza, E., Lavellea, P., Barrios, E., Joffre, R., Reversat, F. 2005. Evaluating soil quality in tropical agroecosystems of Colombia using NIRS *Soil Biology & Biochemistry* 37: 889-898.
- Viscarra Rossel, R.A., D.J.J. Walvoort, A.B. McBratney, L.J. Janik, J.O. Skjemstad 2006. Visible, near infrared, mid infrared or combined diffuse reflectance spectroscopy for simultaneous assessment of various soil properties *Geoderma* 131:1-2, 59-75.
- Wetzel, D.I., 1983. Infrared reflectance analysis: sleeper among spectroscopic techniques. *Analytical Chemistry* 55:1165-1176.