

Research Article

Agricultural Engineering., 47(3) (2024) 429-444

ISSN (P): 2588-526X

DOI: 10.22055/agen.2024.47640.1738

ISSN (E): 2588-5944

Improving the accuracy of soil heavy metal concentration estimation based on spectral reflectance by minimizing the effect of moisture with the external parameter orthogonalization algorithm

S. Alioghli¹, M. Shabanpour^{2*} and H.A. Bahrami³

1. Ph.D, Department of Soil Science, Faculty of Agricultural Sciences, University of Guilan, Rasht, Gilan, Iran.
2. Associate Professor, Department of Soil Science, Faculty of Agricultural Sciences, University of Guilan, Rasht, Gilan, Iran.
3. Professor, Department of Soil Sciences, Faculty of Agriculture, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran

Received: 2 August 2024 Accepted: 26 September 2024 *Corresponding Author: shabanpour@guilan.ac.ir

Abstract

Introduction: Rapid global industrial development has led to a significant increase in the risk of environmental contamination with heavy metals. Soil contamination with heavy metals is a challenge due to the risks associated with human health and the environment, as well as soil-related food security. Soil moisture, as one of the influential parameters on soil spectral reflectance and its high spatio-temporal variability, is considered the most important confounding factor in using Visible and Near Infrared Reflectance Spectroscopy (VNIR) technique to estimate heavy metals contents of the soil. In this study, the ability of external parameter orthogonal (EPO) algorithm to mitigate the effect of moisture on soil spectral reflectance and to improve the performance of machine learning algorithms for heavy metal estimation was evaluated.

Materials and Methods: In this study, a modeling approach based on spectral information obtained from VNIR technique is used to investigate the effect of soil moisture contents on the estimation of heavy metals nickel and lead concentration. Soil samples were obtained from areas subjected to heavy metals contamination. For this purpose, 129 soil samples were collected from 0 to 30 cm depth of the soil surface from contaminated fields in Tehran, Guilan and East Azerbaijan provinces. Nickel and lead concentrations in soil samples were measured in the laboratory using the ISO 11466 method. Then the soil samples were coded and transferred to the dark room for spectroscopy measurements. Spectral reflectance of soil samples at 7 moisture levels (air-dried, 6, 12, 18, 24, 30 and 36% w/w) using a FieldSpec-3 spectrometer and a contact probe in the spectral range of 350-2500 nm was measured. After applying the necessary pre-processing, the soft and de-noised spectra related to the soil samples were randomly separated into two subsets of the original dataset for modeling and validation. An EPO algorithm using a set of calibration samples was developed. To estimate heavy metals, machine learning algorithms including Partial least squares regression (PLSR) and Support vector regression (SVR) were used.

Results and Discussion: The results indicate that with the increase in soil moisture content, the spectral reflectance in the entire range of 2450-400 nm decreases non-linearly. This means that the amount of reduction in different wavelengths is not the same. The greatest reduction occurs in the range of absorption peaks located in the range of wavelengths of 1600-1400 nm and 1850-2000 nm. VNIR spectroscopy had a good ability to estimate nickel and lead heavy metals in dry soil samples. The presence of moisture in the soil, even at the level of 6%, resulted in a significant decrease in the ability of this technique to accurately



estimate heavy metals in the soil. At the moisture contents greater than 24% w/w, the performance of both machine learning models evaluated for both heavy metals are in the medium class.

Conclusion: In a general conclusion, it can be stated that the use of EPO algorithm significantly improves the ability of machine learning methods for the estimation of Ni and Pb concentrations in soil samples in the presence of moisture. SVR algorithm showed a better performance compared to PLSR algorithm for modeling soil heavy metals. On the other hand, VNIR reflectance spectrum information is more effective for estimating nickel than lead.

Keywords: *Machine learning. Soil moisture. Soil pollution. VNIR Spectroscopy.*

بهبود صحت برآورد غلظت فلزات سنگین خاک مبتنی بر بازتابندگی طیفی با کمینه‌سازی اثر رطوبت با الگوریتم متعامدسازی پارامتر خارجی

سهیلا علی اوغلی^۱، محمود شعبان پور^{۲*} و حسینعلی بهرامی^۳

۱- دانشجوی دکتری خاک‌شناسی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه گیلان، رشت، ایران

۲- دانشیار گروه خاک‌شناسی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه گیلان، رشت، ایران

۳- استاد گروه خاک‌شناسی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

تاریخچه مقاله	چکیده
دریافت: ۱۴۰۳/۰۵/۱۲	<p>رطوبت خاک به دلیل تأثیرگذاری زیاد بر بازتاب طیفی خاک و تغییرپذیری زمانی و مکانی بالا، مهم‌ترین عامل مخرب در به‌کارگیری تکنیک طیف‌سنجی بازتابی مرئی و مادون قرمز نزدیک (VNIR) جهت برآورد فلزات سنگین خاک به حساب می‌آید. در این پژوهش، قابلیت الگوریتم متعامدسازی پارامتر خارجی (EPO) در کاهش اثر رطوبت از بازتابندگی طیفی خاک به منظور بهبود قابلیت روش‌های یادگیری ماشین در برآورد فلزات سنگین مورد ارزیابی قرار گرفته است. بدین منظور، تعداد ۱۲۹ نمونه خاک از عمق ۰ تا ۳۰ سانتیمتری سطح خاک از مزارع آلوده به فلزات سنگین در استان‌های تهران، گیلان و آذربایجان شرقی برداشت شد. میزان نیکل و سرب نمونه‌های خاک در آزمایشگاه اندازه‌گیری شدند. بازتابندگی طیفی نمونه‌های خاک در ۷ سطح رطوبتی (هوا خشک، ۶، ۱۲، ۱۸، ۲۴، ۳۰ و ۳۶ درصد وزنی) با استفاده از طیف‌سنج FieldSpec-3 و پروب تماسی در محدوده ۳۵۰-۲۵۰۰ نانومتر در اتاق تاریک اندازه‌گیری شدند. الگوریتم EPO با استفاده از مجموعه نمونه‌های واسنجی توسعه داده شد. از الگوریتم‌های یادگیری ماشین رگرسیون حداقل مربعات بخشی و رگرسیون ماشین بردار پشتیبان به منظور برآورد محتوای (غلظت) کل فلزات سنگین استفاده شد. نتایج نشان داد که روش VNIR قابلیت خوبی در برآورد غلظت فلزات سنگین به صورت هوا خشک دارد. حضور رطوبت در خاک، حتی در سطح ۶ درصد، منجر به کاهش معنی‌داری در قابلیت این تکنیک در برآورد دقیق غلظت کل فلزات سنگین می‌گردد. در رطوبت بیشتر از ۲۴ درصد، عملکرد مدل‌های یادگیری ماشین برای برآورد محتوای (غلظت) کل فلزات سنگین در کلاس متوسط ($2 < RPD < 1.4$) قرار می‌گیرند. به‌طورکلی، به‌کارگیری روش EPO، از طریق اصلاح اثر رطوبت بر بازتابندگی طیفی، سبب بهبود قابلیت روش‌های یادگیری ماشین مبتنی بر VNIR در برآورد</p>
پذیرش نهایی: ۱۴۰۳/۰۷/۰۵	
<p>کلمات کلیدی: آلودگی خاک، رطوبت خاک، طیف‌سنجی، یادگیری ماشین</p>	
<p>* عهده‌دار مکاتبات Email: shabanpour@guilan.ac.ir</p>	

غلظت کل فلزات سنگین خاک می‌شود. در میان دو روش یادگیری ماشین، روش SVR بهترین عملکرد را برای مدل‌سازی نیکل و سرب به دست داد. نتایج حاکی از آن است که VNIR در برآورد نیکل نسبت به سرب قابلیت بیشتری دارد.

مقدمه

آلودگی خاک به فلزات سنگین به دلیل خطرات مرتبط با بحث سلامت انسان و محیط‌زیست و همچنین امنیت غذایی وابسته به خاک، به‌عنوان یک چالش جهانی به‌حساب می‌آید (۲،۶،۳۹).

توسعه سریع صنعتی جهانی منجر به افزایش قابل‌توجه خطر آلودگی محیط‌زیست به فلزات سنگین شده است (۳۹). فعالیت‌های انسانی مانند صنعتی‌سازی، مصرف سوخت‌های فسیلی، ذوب، استخراج معادن، فعالیت‌های کشاورزی مانند کودهای معدنی و استفاده از آفت‌کش‌ها، فاضلاب شهری و صنعتی، دفع زباله‌های حاوی فلزات سنگین و فعالیت‌های نظامی مانند آزمایش تسلیحات از انواع منابع آلودگی به فلزات سنگین ناشی از انسان به‌شمار می‌روند (۲،۲۲،۳۰).

بر همین اساس، بهره‌گیری از یک روش اندازه‌گیری قابل‌اعتماد و سازگار با محیط‌زیست برای شناسایی و بررسی سریع توزیع مکانی فلزات سنگین خاک، تشخیص مناطق مشکوک آلوده و همچنین کنترل فرایندهای احیاء ضرورت دارد (۳۲).

با این حال، این رویکرد به دلیل نمونه‌برداری‌های فشرده خاک در مزرعه و تجزیه‌وتحلیل در آزمایشگاه بسیار پرهزینه و زمان‌بر است (۱۰). علاوه بر این، چنین رویکردهایی فقط می‌توانند اطلاعات محدودی را در مکان‌ها و زمان‌های خاص ارائه دهند و نمی‌توانند پویایی مکانی - زمانی غلظت فلزات سنگین را در نواحی وسیع توصیف کنند (۳۴).

مطالعات اخیر نشان داده‌اند که تکنیک طیف‌سنجی بازتابی مرئی و مادون‌قرمز نزدیک^۱ (VNIR) می‌تواند عملکرد مؤثری در ارائه تخمین‌های قابل‌اعتماد از غلظت فلزات سنگین خاک نیز داشته باشد (۱۱،۲۱،۲۷،۲۹).
رطوبت خاک مهم‌ترین پارامترهای خارجی است که به دلیل تغییرپذیری زمانی - مکانی بالا تخمین خواص خاک از طریق تجزیه‌وتحلیل بازتابندگی طیفی در سطح مزرعه را با محدودیت مواجه می‌سازد (۴،۲۵).

روش‌های متفاوتی برای کاهش اثر پارامتر خارجی توسط محققان مورد‌استفاده قرار گرفته است. در برخی مطالعات از رویکرد بهینه‌سازی نمونه‌های واسنجی استفاده شده است. از محدودیت‌های این رویکرد می‌توان به دشواری در تهیه مجموعه داده‌ای که تمامی حالت‌های ممکن را پوشش دهد، اشاره کرد. روش‌های پیش‌پردازش طیفی نیز در برخی مطالعات مورد‌توجه قرار گرفته‌اند که قابلیت محدودی در بهبود عملکرد مدل نشان داده‌اند (۱۷).

اخیراً پژوهشگران از چندین روش شیمی آماری^۲، مانند متعامدسازی پارامتر خارجی^۳ (EPO) (۳۱)، استانداردسازی مستقیم (۱۵)، استانداردسازی مستقیم قطعه‌ای، اصلاحات سیگنال متعامد (۲۶)، اصلاح اریبی شیب، مدل‌سازی طول-موج انتخابی، مدل‌سازی کلی رطوبت (۳۶)، اصلاح طیفی نزدیک‌ترین همسایه، حداقل مربعات وزنی (۱۶) و روش خوشه‌بندی (۱۶)، جهت اصلاح اثر رطوبت از بازتاب طیفی خاک استفاده نموده‌اند. بررسی‌ها نشان می‌دهد که الگوریتم EPO نسبت به سایر روش‌ها، بیشترین قابلیت را در کمینه‌کردن اثر رطوبت به‌عنوان مهم‌ترین پارامتر خارجی

- 1- Visible and Near Infrared Reflectance Spectroscopy
- 2- Chemometrics
- 3- External Parameter Orthogonalization

نرم و رفع نویز شده مرتبط با نمونه‌های خاک به طور تصادفی به دودسته مجموعه داده جهت مدل‌سازی و اعتبارسنجی تفکیک شدند. مجموعه داده مدل‌سازی در دو حالت بدون اعمال الگوریتم EPO (بدون حذف اثر رطوبت خاک) و پس از اعمال آن (حذف اثر رطوبت خاک) به منظور مدل‌سازی تخمین غلظت فلزات سنگین در سطوح رطوبتی مختلف استفاده شدند. بدین منظور از مدل‌های تخمین گر مبتنی بر یادگیری ماشین شامل رگرسیون حداقل مربعات جزئی^۱ (PLSR) و رگرسیون ماشین بردار پشتیبان^۲ (SVR) بهره گرفته شد. در نهایت نتایج مدل‌ها با هم و در دو حالت وجود رطوبت و بدون رطوبت از طریق روش‌های ارزیابی آماری مورد اعتبارسنجی و مقایسه قرار گرفتند.

نمونه برداری خاک

باتوجه به هدف مطالعه پیرامون تخمین غلظت فلزات سنگین، لذا نواحی دارای خاک مشکوک به فلزات سنگین در استان‌های تهران، گیلان و آذربایجان شرقی مورد مطالعه قرار گرفت (شکل ۱). منطقه مورد مطالعه اول در اراضی (بایر، زیر کشت گندم و سبزی‌ها) پیرامون نواحی صنعتی واقع در جنوب شرقی کلان‌شهر تهران واقع شده است که جهت نمونه برداری خاک مدنظر قرار گرفت. این منطقه دارای اقلیم غالب گرم و خشک است. به طور کلی در این منطقه سه منبع آلاینده‌گی شامل تخلیه فاضلاب شهری کلان‌شهر، پالایشگاه نفت تهران و کارخانه‌های مواد شیمیایی آلوده به فلزات سنگین وجود دارد (شکل ۱-الف). از این منطقه ۷۰ نمونه خاک برداشت گردید. منطقه مورد مطالعه دوم شامل سه محدوده است که در استان گیلان و حوالی شمال و جنوب غربی شهر رشت (اراضی زیر کشت برنج و سبزی‌ها) واقع شده است (شکل ۱-ب). منابع آلاینده‌گی در این منطقه عمدتاً فاضلاب شهری، زهاب کشاورزی و کارخانه‌های سیمان است. این منطقه دارای اقلیم غالب معتدل و مرطوب است. در مجموع ۱۹ نمونه خاک از این منطقه برداشت گردید. منطقه مورد مطالعه سوم

مؤثر از بازتاب طیفی خاک دارد (۳۷). قابلیت روش EPO برای کاهش اثر رطوبت خاک بر صحت برآورد خواص مختلف خاک از جمله رس و کربنات کلسیم (۲۴، ۱۳)، مواد آلی، محتوای کربن آلی و غیرآلی خاک (۳۸، ۷، ۳۳)، و نمک خاک (۱۹) به اثبات رسیده است. در این میان، محدود مطالعاتی (۱۸) به اثر رطوبت خاک بر صحت برآورد غلظت فلزات سنگین خاک توجه داشته‌اند و این مهم تا حد زیادی به‌عنوان یک چالش و خلأ پژوهشی مغفول مانده است.

از این رو، در مطالعه پیشرو بر آنیم تا با به‌کارگیری الگوریتم متعامدسازی پارامتر خارجی (EPO) به‌عنوان یکی از روش‌های پرکاربرد پیشنهادی توسط مطالعات پیشین (۳۸، ۲۴)، در راستای کمی‌کردن اثر رطوبت خاک بر صحت برآورد غلظت فلزات سنگین خاک شامل نیکل و سرب مبتنی بر مدل‌های یادگیری ماشین و روش‌های ارزیابی آماری گام برداریم.

مواد و روش‌ها

در مطالعه حاضر یک رویکرد مدل‌سازی مبتنی بر اطلاعات طیفی به‌دست‌آمده از تکنیک VNIR به‌منظور بررسی اثر رطوبت خاک بر تخمین غلظت فلزات سنگین (نیکل و سرب) به کار گرفته شده است. نخست نمونه‌های خاک از نواحی مشکوک به آلودگی فلزات سنگین به‌دست‌آمده است. در ادامه نمونه‌های برداشت‌شده به آزمایشگاه منتقل و در هفت تیمار/ سطح رطوبتی (هوا خشک، ۶، ۱۲، ۱۸، ۲۴، ۳۰ و ۳۶ درصد وزنی) آماده‌سازی شده‌اند. غلظت کل فلزات سنگین موردنظر در نمونه‌ها از طریق روش تیزاب‌سلطانی (ISO 11466) در آزمایشگاه اندازه‌گیری شدند. سپس نمونه‌های خاک کدگذاری و به اتاق تاریک جهت طیف‌سنجی منتقل شدند. از طریق دستگاه طیف‌سنج Fieldspec-3-ASD بازتاب طیفی نمونه‌ها در محدوده طیفی ۳۵۰ تا ۲۵۰۰ نانومتر اندازه‌گیری شدند. پس از اعمال پیش‌پردازش‌های ضروری، طیف‌های

1- Partial least squares regression

2- Support Vector Machine Regression

اندازه‌گیری غلظت فلزات سنگین

در این مرحله، نمونه‌های خاک برداشت شده کوبیده و سپس از الک ۲ میلیمتری عبور داده و هوا خشک شدند. غلظت کل فلزات سنگین نیکل و سرب در نمونه‌های خاک از طریق روش تیزاب‌سلطانی مبتنی بر استاندارد ISO 11466 (۵) و هضم در اسیدکلریدریک و اسید نیتریک؛ توسط دستگاه جذب اتمی شعله‌ای مدل SpectrAA-220 در آزمایشگاه خاک‌شناسی دانشگاه گیلان اندازه‌گیری شدند.

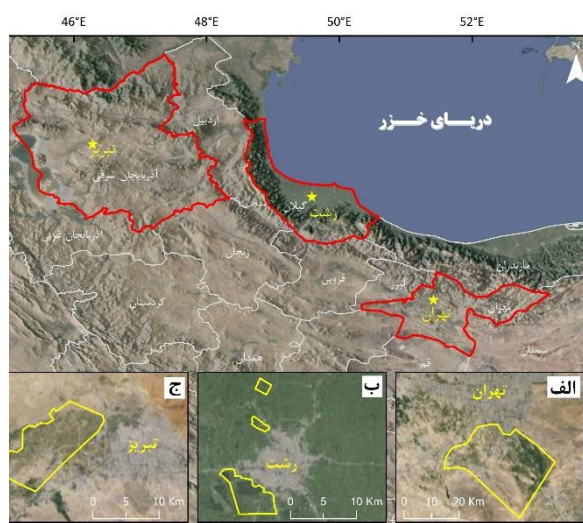
برای واسنجی مدل هوا خشک پایه (مجموعه نمونه D0) ۱۰۰ نمونه از کتابخانه طیفی ملی خاک ایران استفاده شد. از بین ۱۲۹ نمونه استفاده‌شده در این تحقیق، ۵۰ نمونه برای توسعه الگوریتم (D1) و ۷۹ نمونه برای مدل‌سازی (D2) به طور تصادفی تفکیک شدند.

طیف‌سنجی و پیش‌پردازش طیفی

در این مطالعه، اندازه‌گیری‌های طیف‌سنجی توسط دستگاه طیف‌سنج (Analytic Fieldspec-3-ASD Spectral Devices Inc. USA) در محدوده طول‌موج ۳۵۰-۲۵۰۰ نانومتر در سطح پتری دیش‌های تهیه‌شده مرتبط با تیمارهای رطوبتی مختلف نمونه خاک‌های برداشت‌شده در اتاق تاریک آزمایشگاه طیفی انجام شده است. در این دستگاه زمان نمونه‌برداری برای هر طیف ۰/۱ ثانیه است. برای جلوگیری از تأثیر دمای لامپ بر میزان رطوبت خاک، عدد ۲۰ انتخاب شد که در مدت‌زمان ۲ ثانیه انجام می‌شود. از ابزار پروب تماسی^۱ برای اندازه‌گیری استفاده شد. در این ابزار لامپ نوع هالوژن ۶/۵ وات، از فاصله ۴/۵ سانتیمتری به صورت قائم نسبت به نمونه تعبیه شده است. فاصله سنجنده از نمونه ۳ سانتیمتر و زاویه نور و سنجنده نسبت به یکدیگر ۳۰ درجه تنظیم شد. برای پوشش‌دادن تنوع احتمالی در نمونه‌ها، هشت اندازه‌گیری طیفی برای هر نمونه خاک از مناطق

در استان آذربایجان شرقی در نواحی غرب و جنوب غربی شهر تبریز (اراضی بایر، زیر کشت گندم و سبزی‌ها) واقع شده است (شکل ۱-ج). منابع آلاینده‌گی اصلی در این منطقه کارخانه‌های سرامیک‌سازی و تولید مواد شوینده است. این منطقه دارای اقلیم غالب سرد و کوهستانی است. مجموعاً ۴۰ نمونه خاک از این منطقه برداشت شد.

نمونه‌برداری از نواحی نامبرده به صورت تصادفی از مزارع زیردست متأثر از پساب‌های منابع آلاینده صورت گرفت و به‌طورکلی تعداد ۱۲۹ نمونه از عمق ۰ تا ۳۰ سانتیمتری سطح خاک برداشت گردید. باتوجه‌به نواحی انتخابی جهت نمونه‌برداری، نمونه‌ها از شرایط اقلیمی (گرم و خشک، سرد و کوهستانی و معتدل و مرطوب) و پوشش/کاربری زمین (شامل اراضی زراعی، بایر، شهری، صنعتی) متنوعی برداشت شدند که این مهم وابستگی نتایج به شرایط محیطی خاص را حداقل می‌نماید.



شکل (۱) موقعیت جغرافیایی نواحی انتخابی به‌منظور نمونه‌برداری خاک (پلیگون‌های زرد) در شهرهای تهران (الف)، رشت (ب) و تبریز (ج).

Figure (1) Geographical location of selected areas for soil sampling (yellow polygons) in the cities of Tehran (a), Rasht (b) and Tabriz (c).

مدل‌سازی غلظت فلزات سنگین مبتنی بر اطلاعات طیفی VNIR

برای توسعه مدل هوا خشک از مجموعه داده هوا خشک (D0) استفاده می‌شود. سپس الگوریتم EPO بر روی مجموعه داده‌های D0 اعمال و طیف‌های تبدیل شده (*D0) برای واسنجی مدل مقاوم به رطوبت استفاده می‌شود. همچنین الگوریتم EPO بر روی مجموعه داده D2 اعمال شد و طیف‌های اصلاح شده (*D2) برای مدل‌سازی مورد استفاده قرار گرفت. در این مطالعه، برای مدل‌سازی فلزات سنگین خاک از دو روش یادگیری ماشین شامل رگرسیون حداقل مربعات بخشی (PLSR)، و رگرسیون ماشین بردار پشتیبان (SVR) از استفاده می‌شود که مبنای آنها در ادامه ارائه شده است.

رگرسیون حداقل مربعات بخشی (PLSR)

رگرسیون حداقل مربعات بخشی (PLSR)، پرکاربردترین روش برای مدل‌سازی رابطه خطی بالقوه (احتمالی) بین ویژگی‌های خاک و بازتاب طیفی محسوب می‌شود که تعمیم و ترکیبی از ویژگی‌های تجزیه و تحلیل مؤلفه‌های اصلی^۲ (PCA) و رگرسیون خطی چندگانه^۳ (MLR) است (۱۴). این روش نسبت به سایر روش‌های یادگیری ماشین در برابر نویز (سیگنال ناخواسته) مقاومت بالاتر و بهترین قدرت پیش‌بینی را دارند (۱۴).

رگرسیون ماشین بردار پشتیبان (SVR)

روش رگرسیون ماشین بردار پشتیبان (SVR) از ایجاد رگرسیون بر روی صفحات پشتیبان در فضای چندبعدی ایجاد می‌شود. الگوریتم epsilon-SVR علی‌رغم ارائه نتایج بهتر، احتمالاً برازش بیش از حد را در مدل‌سازی افزایش می‌دهد (۱۴). روش SVR قابلیت بالایی در واسنجی با نمونه‌ها را داراست.

اعتبارسنجی

این رویکرد صحت‌سنجی برای مطالعاتی با تعداد نمونه کم (مانند این مطالعه) توصیه شده است. علاوه بر

مختلف پتری دیش صورت پذیرفت. براین اساس، باتوجه به تعداد کل نمونه‌ها (۱۲۹) و تعداد تیمارهای رطوبتی (۷) در مجموع ۱۰۳۲ طیف اندازه‌گیری شده است.

به دلیل استفاده از ۳ مجموعه آشکارساز مختلف در دستگاه طیف‌سنجی Fieldspec-3-ASD، طیف‌های اندازه‌گیری شده ممکن است به دلیل عدم کالیبراسیون یکسان این آشکارسازها در طول موج‌های ۱۰۰۰ و ۱۸۳۰ نانومتر دارای افتادگی شوند. این افتادگی‌ها با تابع تصحیح افتادگی^۱ برطرف گردید. باندهای واقع شده در محدوده طیفی ۳۵۰-۴۰۰ و ۲۴۵۰-۲۵۰۰ نانومتر به دلیل عدم ثبات در تکرارهای مختلف طیف‌سنجی در هشت تکرار (± 3) انحراف معیار از میانگین) به عنوان باندهای غیرقابل اطمینان تعریف و از مجموعه داده حذف شدند. سپس از فیلتر هموارکننده چندجمله‌ای متحرک درجه سوم Savitzky Golay با اندازه پنجره ۱۵ برای نرم کردن تمامی طیف‌های بازتابی اندازه‌گیری شد. در نهایت میانگین حسابی هشت طیف پیش‌پردازش شده در محدوده طیفی ۴۰۰ تا ۲۴۵۰ نانومتر محاسبه و برای پردازش‌های بعدی مورد استفاده قرار گرفت.

توسعه الگوریتم EPO

الگوریتم EPO برای اولین بار توسط روگر (۳۱) ارائه شد و برای اولین بار توسط میناسنی (۲۳) برای مطالعات خاک مورد استفاده قرار گرفت. در این الگوریتم اگر X فضای چندبعدی از طیف‌های اندازه‌گیری شده از خاک باشد، به صورت رابطه (۱) قابل بیان است:

$$X = XP + XQ + R \quad (1) \text{ رابطه}$$

که در رابطه ۱، P ماتریس تبدیل از بخش مفید طیف خاک ($X^* = XP$)، Q ماتریس تبدیل بخش زائد (اثر رطوبت) طیف ($X^\# = XQ$) و R نیز ماتریس باقیمانده است.

2- Principal Component Analysis

3- Multiple linear regression

1- Splice Correction

یابد. به بیانی دیگر افزایش رطوبت باعث افزایش خطا شده و صحت مدل‌سازی کاهش می‌یابد.

تخمین غلظت فلزات سنگین بعد از اصلاح اثر رطوبت

پلات سه‌بعدی مقادیر برآورد شده در مقابل مقادیر اندازه‌گیری شده هر یک از فلزات سنگین خاک با استفاده از الگوریتم‌های مدل‌سازی PLSR و SVR و مبتنی بر طیف بازتابی VNIR بعد از اعمال EPO در سطوح رطوبتی مختلف (هوا خشک، ۶، ۱۲، ۱۸، ۲۴، ۳۰ و ۳۶ درصد) در شکل (۴) ارائه شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود نسبت به قبل از اعمال EPO، نقاط تمرکز بیشتری در اطراف خط هدف دارند. عملکرد الگوریتم‌های PLSR و SVR در مدل‌سازی غلظت فلزات سنگین خاک با استفاده از طیف بازتابی VNIR بعد از اعمال EPO در سطوح رطوبتی مختلف (هوا خشک، ۶، ۱۲، ۱۸، ۲۴، ۳۰ و ۳۶ درصد) در شکل (۵) ارائه شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود با افزایش سطح رطوبت مقدار RMSE اندکی افزایش و مقدار RPD اندکی کاهش می‌یابد. درحالی‌که در مقایسه با نتایج قبل از اعمال EPO، افت دقت مدل‌سازی با افزایش رطوبت چشمگیر نیست.

تأثیر رطوبت خاک بر تخمین غلظت فلزات سنگین

افزایش رطوبت در محدوده ۴۰۰-۲۴۵۰ نانومتر منجر به کاهش غیرخطی میزان بازتاب طیفی خاک می‌گردد. این رفتار غیرخطی بدان معناست که تأثیر رطوبت بر بازتاب خاک در طول موج‌های مختلف با شدت‌های مختلفی منجر به کاهش میزان بازتاب می‌شود (۲۰). بیشترین افت بازتاب در پدیده‌های جذبی واقع در ۱۴۵۰ و ۱۹۵۰ نانومتر اتفاق می‌افتد. دو پدیده جذبی نامبرده به دلیل فراتون^۳ ارتعاشات کششی موجود در پیوندهای O-H و H-O-H ایجاد می‌شوند (۱۰). افزون بر این، میرزایی و همکاران^۴ (۲۴) اثبات نمودند که تأثیر رطوبت بر بازتاب طیفی خاک‌های با بافت سنگین بیشتر است.

این، در این رویکرد امکان شناسایی داده‌های پرت و همچنین تشخیص تخمین‌های نارایب وجود دارد (۱۴). این فرایند برای ۷۹ بار تکرار و در انتها میانگین میزان خطای آن محاسبه گردید. نتایج ارزیابی دقت مدل با آماره‌های ریشه میانگین مربعات خطای نسبی اعتبار متقاطع^۱ (RMSECV) و درصد انحراف نسبی^۲ (RPD) سنجیده می‌شود.

برای تفسیرپذیری بهتر نتایج بر طبق پیشنهاد (۱۰) خروجی آماره RPD به سه کلاس تفکیک شدند. مدل قوی ($RPD > 2$) که در آن مدل قادر است ویژگی مورد مطالعه خاک را با دقت بالا برآورد نماید، مدل با عملکرد متوسط ($1/4 < RPD < 2$) و ویژگی مورد نظر مواجه است و مدل ضعیف ($RPD < 1/4$) که در آن مدل قابلیت برای برآورد ویژگی هدف ندارد.

نتایج و بحث

تخمین غلظت فلزات سنگین قبل از اصلاح اثر

رطوبت

پلات سه‌بعدی مقادیر برآورد شده در مقابل مقادیر اندازه‌گیری شده هر یک از فلزات سنگین خاک با استفاده از الگوریتم‌های مدل‌سازی PLSR و SVR مبتنی بر طیف بازتابی VNIR قبل از اعمال EPO در سطوح رطوبتی مختلف (هوا خشک، ۶، ۱۲، ۱۸، ۲۴، ۳۰ و ۳۶ درصد) در شکل (۲) ارائه شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود در سطوح رطوبت بالا فاصله نقاط از خط هدف بیشتر می‌شود و نتایج مدل‌سازی غلظت فلزات سنگین به‌طور کلی با واگرایی همراه می‌شود. عملکرد الگوریتم‌های PLSR و SVR در مدل‌سازی فلزات سنگین خاک با استفاده از طیف بازتابی VNIR قبل از اعمال EPO در سطوح رطوبتی مختلف (هوا خشک، ۶، ۱۲، ۱۸، ۲۴، ۳۰ و ۳۶ درصد) در شکل (۳) ارائه شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود با افزایش سطح رطوبت مقدار RMSE افزایش و مقدار RPD کاهش می‌-

3- Overtone

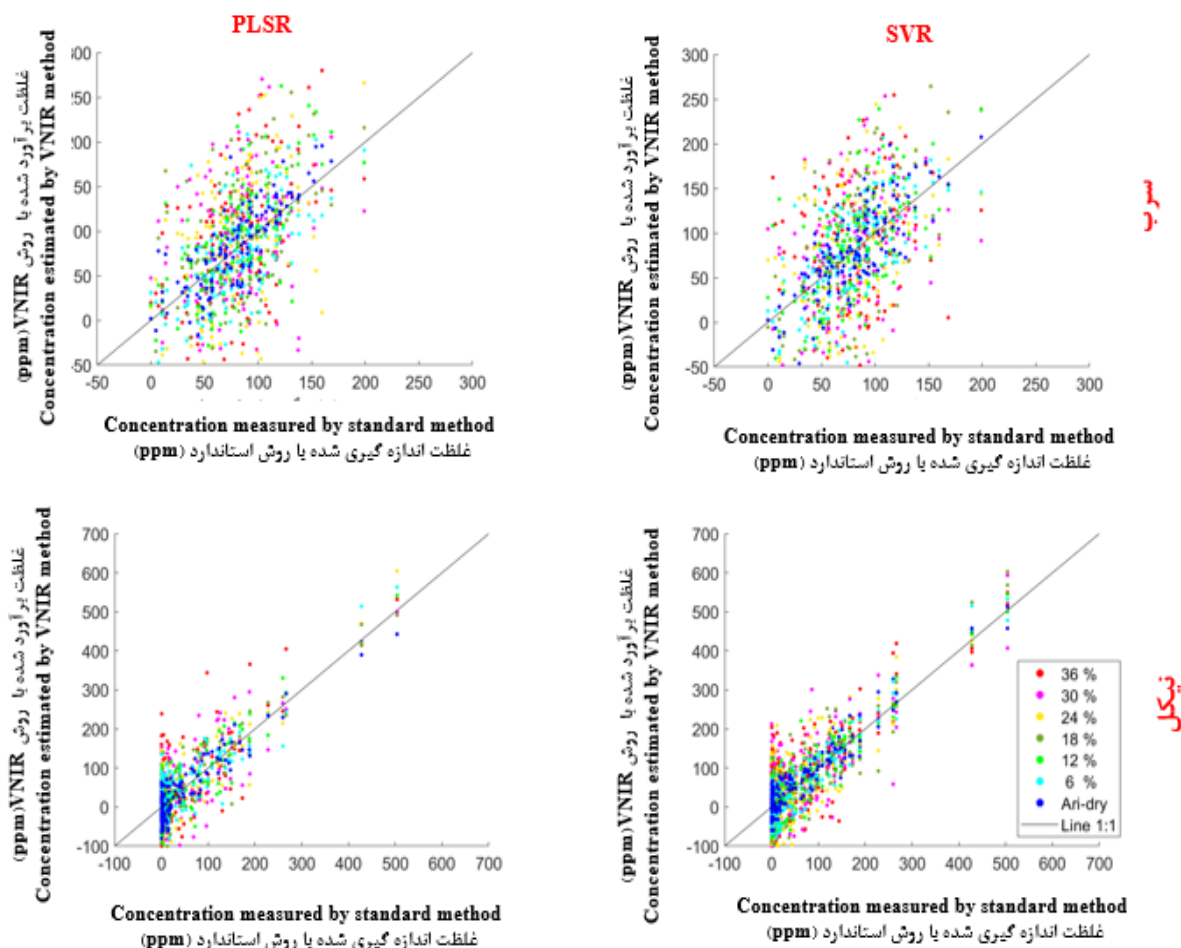
4- Mirzaei et al.

1- Cross-Validated Root Mean Square Error

2- Relative Percent Deviation

خاک افت زیادی را تجربه می کنند. با این حال، علی رغم افزایش RMSE، مدل های ساخته شده توسط الگوریتم های PLSR و SVR برای نیکل همچنان در کلاس RPD قوی قرار گرفتند. نرخ دقت مدل ها پس از سطح ۶ درصد رطوبت کاهش یافته و در سطح ۳۶ درصد بیشترین خطا و کمترین دقت را به دست دادند. برای فلزات سنگین سرب نیز در سطوح رطوبت بالاتر از ۶ درصد، الگوریتم SVR و PLSR در کلاس مدل با عملکرد متوسط ($1/4 < RPD < 2$) قرار گرفت.

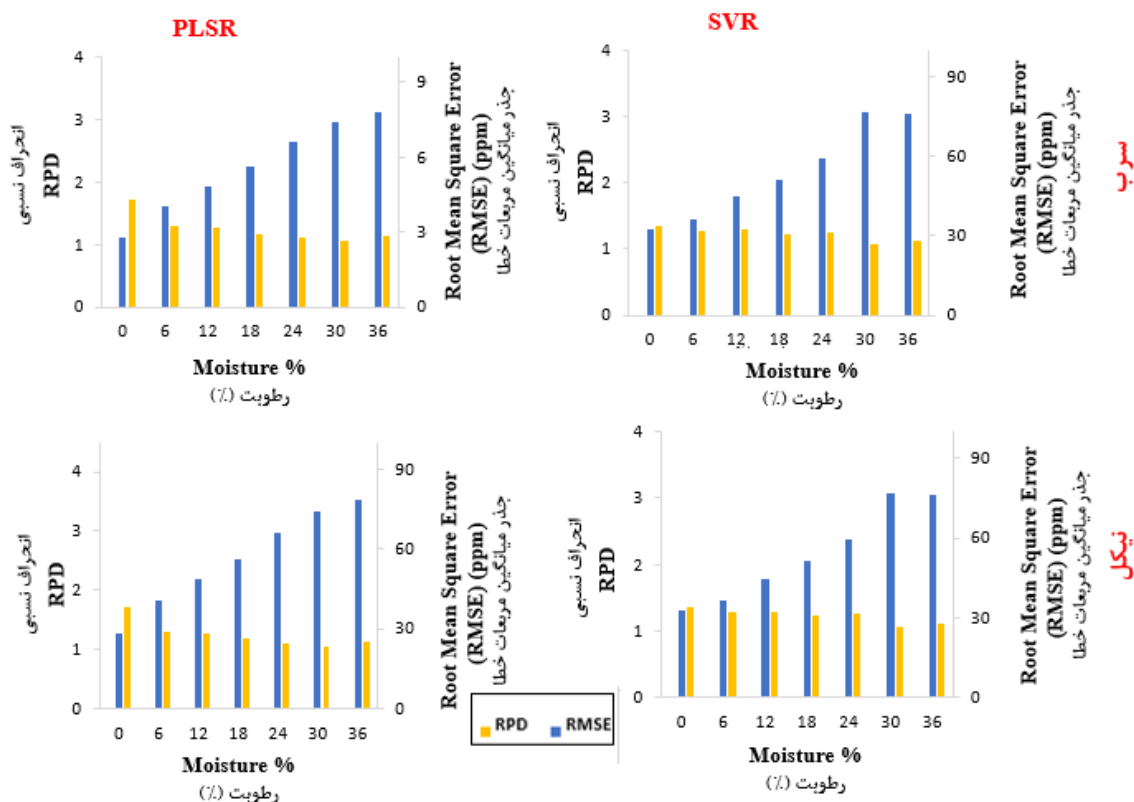
همان طور که در شکل (۲) آمده است، برای هر دو فلز سنگین در سطوح رطوبت هوا خشک توزیع نقاط در اطراف خط هدف است. با افزایش سطح رطوبت نمونه ها از خط هدف فاصله می گیرند. در حالت هوا خشک، نیکل نسبت به سرب با دقت بیشتری مدل سازی می شود و مدل ساخته شده توسط هر دو روش های یادگیری ماشین برای نیکل در کلاس قوی ($RPD > 2$) قرار می گیرد (شکل ۳). این مهم با یافته های مطالعات پیشین نیز همخوانی دارد (۴۳). پس از نیکل، سرب نیز بهترین دقت مدل سازی مبتنی بر طیف سنجی را ارائه داده اند. با افزایش رطوبت به سطح ۶ درصد میزان دقت مدل های تعلیم یافته در برآورد غلظت فلزات سنگین



شکل (۲) برآورد غلظت فلزات سنگین خاک با تکنیک های مدل سازی PLSR و SVR مبتنی بر بازتاب طیفی VNIR قبل از اعمال EPO. رنگ ها نشان دهنده سطوح رطوبتی مختلف هستند.

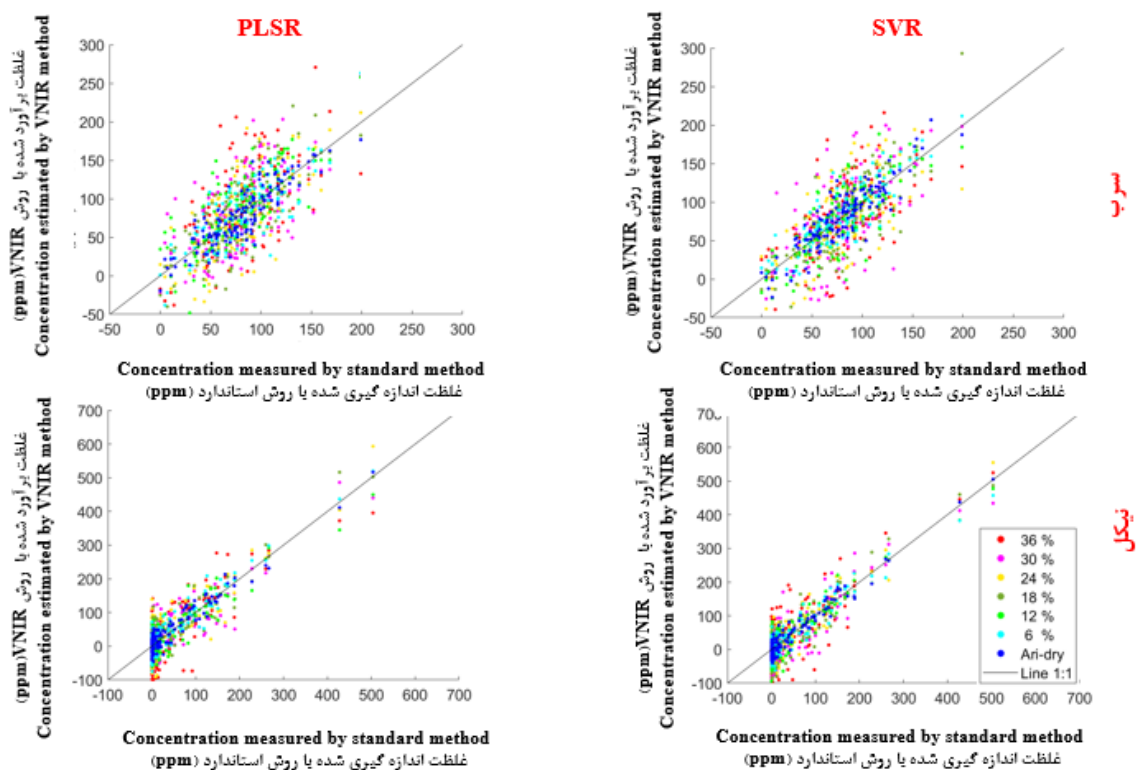
Figure (2) Estimation of soil heavy metal concentration with PLSR and SVR modeling techniques based on VNIR spectral reflectance before EPO application. The colors indicate different humidity levels.

علی اوغلی و همکاران: بهبود صحت برآورد غلظت فلزات...



شکل (۳) مقادیر RPD و RMSE به دست آمده در برآورد غلظت کل فلزات سنگین خاک در سطوح مختلف رطوبتی (هوا خشک، ۶، ۱۲، ۱۸، ۲۴، ۳۰ و ۳۶ درصد) از طریق تکنیک‌های مدل سازی PLSR و SVR مبتنی بر بازتاب طیفی VNIR قبل از اعمال EPO.

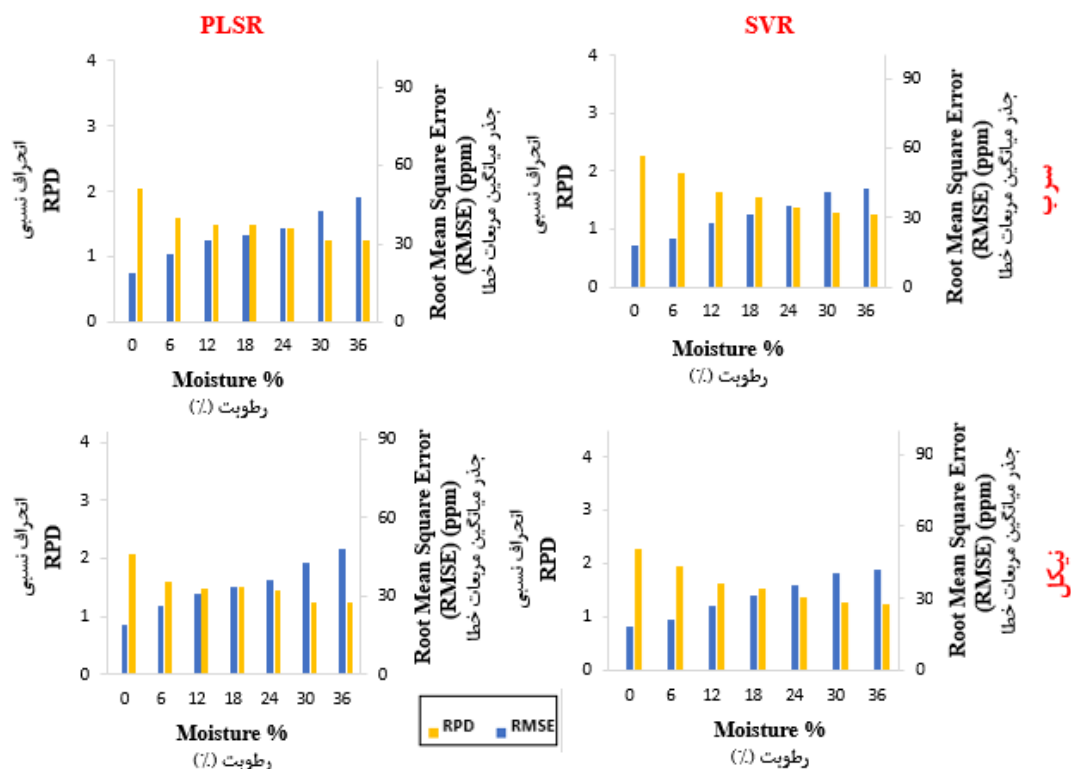
Figure (3) RMSE and RPD values obtained in estimating soil heavy metal concentration at different moisture levels (dry air, 6, 12, 18, 24, 30 and 36%) through PLSR and SVR modeling techniques based on VNIR spectral reflectance before applying EPO.



شکل (۴) برآورد غلظت فلزات سنگین خاک با تکنیک‌های مدل‌سازی PLSR و SVR مبتنی بر بازتاب طیفی VNIR بعد از اعمال EPO. رنگ‌ها نشان‌دهنده سطوح رطوبتی مختلف هستند.

Figure (4) Estimation of soil heavy metal concentration with PLSR and SVR modeling techniques based on VNIR spectral reflectance after EPO application. The colors indicate different humidity levels.

علی اوغلی و همکاران: بهبود صحت برآورد غلظت فلزات...



شکل (۵) مقادیر RPD و RMSE به دست آمده در برآورد غلظت فلزات سنگین خاک در سطوح مختلف رطوبتی (هوا خشک، ۶، ۱۲، ۱۸، ۲۴، ۳۰ و ۳۶ درصد) از طریق تکنیک‌های مدل‌سازی PLSR و SVR مبتنی بر بازتاب طیفی VNIR بعد از اعمال EPO. Figure (5) RMSE and RPD values obtained in estimating the concentration of heavy metals in soil at different moisture levels (dry air, 6, 12, 18, 24, 30 and 36%) through PLSR and SVR modeling techniques based on VNIR spectral reflectance. of EPO actions.

نمونه‌ها را به خط هدف (۱:۱) نزدیک نموده است (شکل ۵). اعمال EPO منجر به افزایش دقت برآورد در همه سطوح رطوبتی می‌شود. با این حال، در سطوح رطوبتی بالا میزان خطای برآورد قابل توجه است (شکل ۵).

کارایی مدل‌های تخمین‌گر مبتنی بر یادگیری ماشین در تخمین غلظت فلزات سنگین

نتایج نشان می‌دهد که مدل‌های یادگیری ماشین واسنجی شده برای برآورد غلظت فلزات سنگین خاک نمونه‌های هوا خشک در کلاس قوی ($RPD > 2$) قرار می‌گیرند. این در حالی است که با افزایش سطح رطوبت عملکرد همه این مدل‌ها به‌طور کلی کاهش می‌یابد. در رابطه با فلز سنگین نیکل الگوریتم SVR در مقایسه با PLSR و در فلز سنگین سرب الگوریتم PLSR در مقایسه با SVR قبل از اصلاح اثر

کارایی الگوریتم EPO در کمینه‌سازی اثر رطوبت خاک

با افزایش رطوبت در سطوح مختلف، دقت مدل‌سازی غلظت فلزات سنگین مبتنی بر بازتاب VNIR دچار افت می‌شود. با به‌کارگیری الگوریتم PLSR و SVR سعی بر بهبود نتایج و نزدیک کردن آن به نتایج حالت هوا خشک است. نتایج نشان می‌دهد که در شرایطی که الگوریتم EPO اعمال نمی‌شود، با افزایش سطح رطوبت دقت مدل‌سازی بسیار کاهش می‌یابد. در همین خصوص، در ادبیات تحقیق نتایج مشابهی توسط (۹، ۱۲) در مدل‌سازی ماده آلی و در مدل‌سازی رس (۲۸) گزارش شده است. در مطالعه حاضر، اعمال الگوریتم EPO بر روی طیف بازتابی VNIR منجر به بهبود دقت برآورد غلظت فلزات سنگین خاک شده و توزیع

به کارگیری الگوریتم EPO باعث بهبود قابل توجهی در قابلیت روش های یادگیری ماشین در برآورد فلزات سنگین خاک در شرایط وجود رطوبت در نمونه های خاک می شود. به طور کلی الگوریتم SVR بهترین عملکرد را نسبت به روش PLSR برای مدل سازی فلزات سنگین خاک دارا است. از طرف دیگر، اطلاعات طیف بازتابی VNIR در برآورد نیکل نسبت به سرب قابلیت بیشتری ارائه می دهد.

سپاس گذاری

بدین وسیله نویسندگان این مقاله از عوامل آزمایشگاه خاک شناسی دانشگاه گیلان بابت مساعدت و ارائه خدمات آزمایشگاهی جهت اندازه گیری فلزات سنگین نمونه های خاک مراتب قدردانی خود را اعلام می نمایند. همچنین از آزمایشگاه طیف سنجی دانشکده کشاورزی، دانشگاه تربیت مدرس که تجهیزات لازم جهت اندازه گیری بازتاب طیفی نمونه های خاک را ارائه نمودند، تشکر می نمایم.

رطوبت از طیف بازتابی VNIR توسط EPO عملکردی بهتری را در مدل سازی غلظت فلزات سنگین ارائه نمود (شکل ۳). پس از اصلاح اثر رطوبت از طریق اعمال EPO، عملکرد همه روش ها بهبود یافت و برای فلز سنگین نیکل مدل های توسعه یافته از الگوریتم های PLSR و SVR حتی در سطح رطوبت ۲۴ درصد (اصلاح شده) نیز در کلاس قوی (۲) ($RPD >$) قرار گرفتند (شکل ۵). پس از اصلاح اثر رطوبت از طریق اعمال EPO، مدل های توسعه یافته توسط الگوریتم های SVR و PLSR در سطح رطوبت ۳۶ درصد در کلاس متوسط قرار گرفتند. به طور کلی الگوریتم SVR و PLSR ارزیابی شده جهت مدل سازی فلزات سنگین خاک، بهترین عملکرد را نشان داد. باین حال، گفتنی است که اجرای این مدل پردازنده های قوی نیاز دارد و هزینه محاسباتی آن نسبت به سایر روش ها بیشتر است.

نتیجه گیری

در این مطالعه قابلیت روش EPO به منظور کمینه کردن اثر پارامتر اختلال گر رطوبت خاک بر قابلیت طیف سنجی VNIR در بهبود دقت مدل سازی غلظت فلزات سنگین خاک شامل نیکل و سرب مبتنی بر روش های یادگیری ماشین PLSR و SVR مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج حاکی از آن است که با افزایش رطوبت خاک بازتاب طیفی در تمامی محدوده ۴۰۰-۲۴۵۰ نانومتر به صورت غیرخطی کاهش می یابد. بدین معنا که میزان کاهش در طول موج های مختلف یکسان نیست. بیشترین کاهش در محدوده پیک های جذبی قرار گرفته در محدوده طول موج های ۱۶۰۰-۱۴۰۰ نانومتر و ۱۸۵۰-۲۰۰۰ نانومتر رخ می دهد. طیف سنجی VNIR قابلیت بالایی در برآورد فلزات سنگین نیکل و سرب در خاک خشک دارد. وجود رطوبت در خاک، حتی در سطح ۶ درصد، منجر به کاهش معنی داری در قابلیت این فناوری در برآورد دقیق فلزات سنگین خاک می گردد. در رطوبت بیشتر از ۲۴ درصد، هر دو مدل یادگیری ماشین مورد ارزیابی برای هر دو فلز سنگین در کلاس متوسط قرار می گیرند.

Reference

1. Abdu, N., Abdulkadir, A., Agbenin, J. O., and Buerkert, A. 2011. Vertical distribution of heavy metals in wastewater-irrigated vegetable garden soils of three West African cities. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 89, 387–397. <https://doi.org/10.1007/s10705-010-9403-3>
2. Abdu, N., Abdullahi, A. A., and Abdulkadir, A. 2017. Heavy metals and soil microbes. *Environmental Chemistry Letters*, 15(1), 65–84. <https://doi.org/10.1007/s10311-016-0587-x>
3. Abdu, N., Agbenin, J. O., and Buerkert, A. 2011. Geochemical assessment, distribution, and dynamics of trace elements in urban agricultural soils under long-term wastewater irrigation in Kano, northern Nigeria. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 174(3), 447–458. <https://doi.org/10.1002/jpln.201000333>
4. Ackerson, J. P., Demattê, J. A. M., and Morgan, C. L. S. 2015. Predicting clay content on field-moist intact tropical soils using a dried, ground VisNIR library with external parameter orthogonalization. *Geoderma*, 259, 196–204. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2015.06.002>
5. Angelopoulou, T., Dimitrakos, A., Terzopoulou, E., Zalidis, G., Theocharis, J., Stafilov, T., and Zouboulis, A. 2017. Reflectance spectroscopy (Vis-NIR) for assessing soil heavy metals concentrations determined by two different analytical protocols, based on ISO 11466 and ISO 14869-1. *Water, Air, and Soil Pollution*, 228, 1–12. <https://doi.org/10.1007/s11270-017-3609-9>
6. Briffa, J., Sinagra, E., and Blundell, R. 2020. Heavy metal pollution in the environment and their toxicological effects on humans. *Heliyon*, 6(9). DOI: 10.1016/j.heliyon.2020.e04691
7. Cao, Y., Bao, N., Liu, S., Zhao, W., and Li, S. 2020. Reducing moisture effects on soil organic carbon content prediction in visible and near-infrared spectra with an external parameter orthogonalization algorithm. *Canadian Journal of Soil Science*. 100(3), 1–10. <http://dx.doi.org/10.1139/cjss-2020-0009>
8. Castaldi, F., Palombo, A., Pascucci, S., Pignatti, S., Santini, F., and Casa, R. 2015. Reducing the influence of soil moisture on the estimation of clay from hyperspectral data: a case study using simulated PRISMA data. *Remote Sensing*, 7(11), 15561–15582. <https://doi.org/10.3390/rs71115561>
9. Chakraborty, S., Li, B., Weindorf, D.C., and Morgan, C.L.S. 2019. External parameter orthogonalisation of Eastern European VisNIR-DRS soil spectra. *Geoderma*, 337, 65–75. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2018.09.015>
10. Chang, C.-W., Laird, D. A., Mausebach, M. J., and Hurburgh, C. R. 2001. Near-infrared reflectance spectroscopy–principal components regression analyses of soil properties. *Soil Science Society of America Journal*, 65(2), 480–490. <https://doi.org/10.2136/sssaj2001.652480x>
11. Cheng, H., Shen, R., Chen, Y., Wan, Q., Shi, T., Wang, J., Wan, Y., Hong, Y., and Li, X. 2019. Estimating heavy metal concentrations in suburban soils with reflectance spectroscopy. *Geoderma*, 336, 59–67. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2018.08.010>
12. de Santana, F.B., de Giuseppe, L.O., de Souza, A.M., and Poppi, R.J. 2019. Removing the moisture effect in soil organic matter determination using NIR spectroscopy and PLSR with external parameter orthogonalization. *Microchemical Journal*, 145, 1094–1101. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2018.12.027>
13. Ge, Y., Morgan, C.L.S., and Ackerson, J.P. 2014. VisNIR spectra of dried ground soils predict properties of soils scanned moist and intact. *Geoderma*, 221–222, 61–69. <https://dx.doi.org/10.1016/j.geoderma.2014.01.011>

14. Geladi, P. and Kowalski, B.R. 1986. Partial least-squares regression: a tutorial. *Analytical chemistry*, 185, 1-17. [https://doi.org/10.1016/0003-2670\(86\)80028-9](https://doi.org/10.1016/0003-2670(86)80028-9)
15. Ji, W., Viscarra Rossel, R.A., and Shi, Z. 2015. Accounting for the effects of water and the environment on proximally sensed vis–NIR soil spectra and their calibrations. *European Journal of Soil Science*, 66, 555–565. <https://doi.org/10.1111/ejss.12239>
16. Jiang, Q., Chen, Y., Guo, L., Fei, T., and Qi, K. 2016. Estimating soil organic carbon of cropland soil at different levels of soil moisture using VIS-NIR spectroscopy. *Remote Sensing*, 8(9), 755. <https://doi.org/10.3390/rs8090755>
17. Knadel, M., Castaldi, F., Barbetti, R., Ben-Dor, E., Gholizadeh, A., and Lorenzetti, R. 2023. Mathematical techniques to remove moisture effects from visible–near-infrared–shortwave-infrared soil spectra. *Applied Spectroscopy Reviews*, 58(9), 629–662. <https://doi.org/10.1080/05704928.2022.2128365>
18. Liu, Z., Lu, Y., Peng, Y., Zhao, L., Wang, G., and Hu, Y. 2019. Estimation of soil heavy metal content using hyperspectral data. *Remote Sensing*, 11(12), 1464. <https://doi.org/10.3390/rs11121464>
19. Liu, Y., Pan, X., Wang, C., Li, Y., and Shi, R., 2015. Predicting soil salinity with Vis–NIR spectra after removing the effects of soil moisture using External Parameter Orthogonalization. *PLOS ONE*, 10(10), 1-13. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0140688>.
20. Lobell, D.B., and Asner, G.P. 2002. Moisture effects on soil reflectance. *Soil Science Society Of America Journal*. J. 66, 722-727. <https://doi.org/10.2136/sssaj2002.7220>
21. Mao, Y., Liu, J., Cao, W., Ding, R., Fu, Y., and Zhao, Z. 2021. Research on the quantitative inversion model of heavy metals in soda saline land based on visible-near-infrared spectroscopy. *Infrared Physics and Technology*, 112, 103602. <https://doi.org/10.1016/j.infrared.2020.103602>
22. Masindi, V., and Muedi, K. L. 2018. Environmental contamination by heavy metals. *Heavy Metals*, 10(4), 115–133. <http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.71185>
23. Minasny, B., Mcbratney, A.B., Bellon-Maurel, V., Roger, J.M., Gobrecht, A., Ferrand, L., and Joall, S. 2011. Removing the effect of soil moisture from NIR diffuse reflectance spectra for the prediction of soil organic carbon. *Geoderma*, 167-168, 118-124. <https://dx.doi.org/10.1016/j.geoderma.2011.09.008>
24. Mirzaei, S., Boloorani, A. D., Bahrami, H. A., Alavipanah, S. K., Mousivand, A., and Mouazen, A. M. 2022. Minimising the effect of moisture on soil property prediction accuracy using external parameter orthogonalization. *Soil and Tillage Research*, 215, 105225. <https://doi.org/10.1016/j.still.2021.105225>
25. Mouazen, A.M., and Al-Asadib, R.A. 2018. Influence of soil moisture content on assessment of bulk density with combined frequency domain reflectometry and visible and near infrared spectroscopy under semi field conditions. *Soil and Tillage Research*, 176, 95–103. <https://doi.org/10.1016/j.still.2017.11.002>
26. Nawar, S., Abdul Munnaf, M., and Mouazen, A.M. 2020. Machine learning based on-line prediction of soil organic carbon after removal of soil moisture effect. *Remote Sensing*, 12(8), 1308. <https://doi.org/10.3390/rs12081308>
27. Nyarko, F., Tack, F. M. G., and Mouazen, A. M. 2022. Potential of visible and near infrared spectroscopy coupled with machine learning for predicting soil metal concentrations at the regional scale. *Science of The Total Environment*, 841, 156582. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.156582>
28. Ogen, Y., Faigenbaum-Golovin, S., Granot, A., Shkolnisky, Y., Goldshleger, N., and Ben-Dor, E. 2019. Removing moisture effect on soil reflectance properties: A case study of clay content prediction. *Pedosphere*, 29(4), 421–431. [https://doi.org/10.1016/S1002-0160\(19\)60811-8](https://doi.org/10.1016/S1002-0160(19)60811-8)
29. Pyo, J., Hong, S. M., Kwon, Y. S., Kim, M. S., and Cho, K. H. 2020. Estimation of heavy metals using deep neural network with visible and infrared spectroscopy of soil. *Science of the Total Environment*,

741, 140162. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140162>

30. Rodrigues, A. A. Z., De Queiroz, M. E. L. R., De Oliveira, A. F., Neves, A. A., Heleno, F. F., Zambolim, L., Freitas, J. F., and Morais, E. H. C. 2017. Pesticide residue removal in classic domestic processing of tomato and its effects on product quality. *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, 52(12), 850–857. <https://doi.org/10.1080/03601234.2017.1359049>
31. Roger, J.M., Chauchard, F., and Maurel, V. 2003. EPO-PLS external parameter orthogonalisation of PLS application to tempera-ture-independent measurement of sugar content of intact fruits. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 66 (2), 191-204. [https://doi.org/10.1016/S0169-7439\(03\)00051-0](https://doi.org/10.1016/S0169-7439(03)00051-0)
32. Schwartz, G., Eshel, G., and Ben Dor, E. 2011. Reflectance spectroscopy as a tool for monitoring contaminated soils. *Soil Contamination*, 6790.
33. Seidel, M., Vohland, M., Greenberg, I., Ludwig, B., Ortner, M., Thiele-Bruhn, S., and Hutengs, C. 2022. Soil moisture effects on predictive VNIR and MIR modeling of soil organic carbon and clay content. *Geoderma*, 427, 116103. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2022.116103>
34. Shi, T., Chen, Y., Liu, Y., and Wu, G. 2014. Visible and near-infrared reflectance spectroscopy—An alternative for monitoring soil contamination by heavy metals. *Journal of Hazardous Materials*, 265, 166–176. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.11.059>
35. Wang, Y.P., Lee, C.K., Dai, Y.H., and Shen, Y. 2020. Effect of wetting on the determination of soil organic matter content using visible and near-infrared spectrometer. *Geoderma*, 376, 114528. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2020.114528>
36. Wijewardane, N.K., Ge, Y., and Morgan, C.L.S. 2016b. Prediction of soil organic and inorganic carbon at different moisture contents with dry ground VNIR: a comparative. *European Journal of Soil Science*, 67, 605–615. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2010.04.008>.
37. Wijewardane, N.K., Hetrick, S., Ackerson, J., Morgan, C.L.S., and Ge, Y. 2020. VisNIR integrated multi-sensing penetrometer for in situ high-resolution vertical soil sensing. *Soil and Tillage Research*, 199, 104604, <https://doi.org/10.1016/j.still.2020.104604>.
38. Xu, J., Liu, Y., Yan, C., and Yuan, J. 2024. Estimation of Soil Organic Matter Based on Spectral Indices Combined with Water Removal Algorithm. *Remote Sensing*, 16(12), 2065. <https://doi.org/10.3390/rs16122065>
39. Zwolak, A., Sarzyńska, M., Szczyrka, E., and Stawarczyk, K. 2019. Sources of soil pollution by heavy metals and their accumulation in vegetables: A review. *Water, Air, and Soil Pollution*, 230, 1–9. <https://doi.org/10.1007/s11270-019-4221-y>