

Predicción de propiedades del suelo de importancia agronómica por espectroscopia de reflectancia de infrarrojo cercano*

Predicting soil traits of agronomic importance by of near infrared reflectance spectroscop

Maritza Argelia Macias Corral¹, José Antonio Cueto Wong^{1§}, Jesús Arcadio Muñoz Villalobos¹ y Óscar Landeros Márquez¹

Centro Nacional de Investigación Disciplinaria Relación Agua-Suelo-Planta-Atmósfera (CENID-RASPA)-INIFAP. Margen derecha Canal de Sacramento, km 6.5. Gómez Palacio, Durango, México, C. P. 35140. (maritza.macias@cimav.edu.mx; villalobos.arcadio@inifap.gob.mx; oscar_landeros@hotmail.com). [§]Autor para correspondencia: cueto.jose@inifap.gob.mx.

Resumen

El creciente interés por obtener información sobre las propiedades del suelo de forma rápida, precisa y a bajo costo ha resultado en un aumento en el uso de la espectroscopia de infrarrojo cercano (NIRS, por sus siglas en inglés) para esta aplicación. El principal objetivo de este estudio fue evaluar la capacidad del NIRS para la predicción de 12 propiedades de suelo de importancia agronómica en el norte de México. Las muestras fueron recolectadas en parcelas agrícolas de dos regiones denominadas como sitio 1, Baja California (BC, n = 128) y sitio 2, Chihuahua (n = 143). Los espectros de infrarrojo fueron obtenidos a partir de dos tamaños de partículas de suelo: gruesos (< 2 mm) y finos (< 0.5 mm), creando dos librerías. Se obtuvo una predicción acertada (RPD > 1.4) para pH, CE, CEC, K, contenido de arena, arcilla y limo en el grupo de muestras de la validación cruzada para al menos un sitio. Los resultados fueron consistentes con los obtenidos en el grupo de validación independiente, excepto para pH y limo los cuales tuvieron un RPD < 1.4. Las propiedades sin capacidad de predicción por NIRS fueron N-NO₃, N-NH₄, P, carbonatos totales (CO₃) y materia orgánica. Una ventaja importante del NIRS para análisis de suelos es que a partir de un espectro pueden determinarse muchas propiedades. Una de las limitaciones de este estudio fue la cantidad de muestras empleadas para la validación independiente, la cual consistió de 10% del total de muestras.

Abstract

The growing interest in information about soil traits quickly, accurately and cheaply has resulted in an increase in the use of near-infrared spectroscopy (NIRS) for this application. The main objective of this study was to evaluate the ability of NIRS to predict soil traits on 12 agronomically important in northern Mexico. Samples were collected from agricultural plots of two regions designated as site 1, Baja California (BC, n = 128) and site 2, Chihuahua (n = 143). Infrared spectra were obtained from two sizes of soil particles: thick (< 2 mm) and thin (< 0.5 mm), creating two libraries. An accurate prediction (RPD > 1.4) for pH, EC, CEC, K content of sand, clay and silt in the group of cross-validation samples for at least one site was obtained. The results were consistent with those obtained in the group of independent validation, except for pH and silt which had a RPD < 1.4. The traits without predictability by NIRS were N-NO₃, N-NH₄, P, total carbonates (CO₃) and organic matter. An important advantage of NIRS for soil analysis is that from a spectrum can be determined many traits. One limitation of this study was the number of samples used for independent validation, which consisted of 10% of total samples.

Keywords: conventional analysis, NIRS, prediction accuracy, spectral libraries.

* Recibido: diciembre de 2014
Aceptado: marzo de 2015

Palabras clave: análisis convencional, exactitud de predicción, librerías espectrales, NIRS.

Introducción

En la actualidad, hay un creciente interés en conocer las propiedades del suelo de una manera rápida, precisa y a bajo costo. El contar con información disponible de manera inmediata permite a los productores, científicos y otros grupos interesados, implementar estrategias de mejora de manejo de suelos basándose en las propiedades del suelo (Sørensen y Dalsgaard, 2005). La mayoría de las técnicas analíticas tradicionales empleadas en el análisis de suelos son laboriosas, consumen mucho tiempo y generan subproductos y residuos que si no son manejados y desechados adecuadamente tienen efectos adversos en el medio ambiente y la salud. Esto es especialmente importante en países donde las tecnologías de tratamiento de residuos no están disponibles, o bien en donde el manejo y desecho de residuos no está regulado y debidamente implementado. Por lo tanto, los métodos analíticos capaces de generar resultados tan precisos como los métodos convencionales, pero a menor precio y con menor impacto ambiental, son sumamente atractivos.

El NIR ha sido utilizado durante décadas en el análisis de forrajes y granos y su aplicación en el análisis de suelos ha ido en aumento debido a sus beneficios (Chang *et al.*, 2001). Entre las ventajas del NIR están: ser un método rápido, no destructivo, menos costoso y tan preciso como las técnicas tradicionales para algunas propiedades (Cohen *et al.*, 2005; Viscarra-Rossel *et al.*, 2006; Terhoeven-Urselmans *et al.*, 2008). Además, los requerimientos de pretratamiento de la muestra son simples y en la mayoría de los casos sólo requiere del secado (al aire o en estufa), molido y tamizado convencionales (Cécillon and Brun, 2007).

Los espectros de infrarrojo cercano están dominados por sobretonos débiles y combinaciones de bandas vibracionales fundamentales de ciertos grupos funcionales, principalmente C-H, N-H y O-H (Chang *et al.*, 2001; Jimaré-Benito *et al.*, 2008). Además de la estructura química, los espectros están influenciados por la estructura física de los materiales, incluyendo tamaño y forma de partícula, espacio entre ellas, contenido de humedad y presencia de residuos, entre otros factores (Chang *et al.*, 2001; Gomez *et al.*, 2008). Por lo tanto, debido a que la respuesta de radiación de materiales heterogéneos no puede ser predicha, el NIR requiere de

Introduction

Currently, there is a growing interest in knowing the soil traits quickly, accurately and inexpensively. Having immediately available information allows producers, scientists and other groups to implement strategies for improving soil management based on soil traits (Sørensen and Dalsgaard, 2005). Most of the traditional analytical techniques used in soil analysis are laborious, time consuming and generates by-products and residues if they are not properly handled and disposed of have adverse effects on the environment and health. This is especially important in countries where waste treatment technologies are not available or where the handling and disposal of waste is not regulated and properly implemented. Therefore, analytical methods capable of generating results as accurate as conventional methods, but at a lower price and with less environmental impact, are extremely attractive.

NIR has been used for decades in the analysis of forage and grain and its application in the analysis of soil has increased because of its benefits (Chang *et al.*, 2001). Among the advantages of NIR: less expensive, rapid non-destructive method, and as accurate as traditional techniques for some traits (Cohen *et al.*, 2005; Viscarra-Rossel *et al.*, 2006; Terhoeven-Urselmans *et al.*, 2008). Furthermore, requirements sample pretreatment are simple and in most cases requires only drying (in air or in an oven), conventional grinding and sieving (Cécillon and Brun, 2007).

NIR spectra are dominated by weak overtones and combinations of fundamental vibrational bands of certain functional groups, mainly CH, N-H and O-H (Chang *et al.*, 2001; Jimaré-Benito *et al.*, 2008). Besides the chemical structure, spectra are influenced by the physical structure of materials, including size and particle shape, space including moisture content and residues, among other factors (Chang *et al.*, 2001; Gomez *et al.*, 2008). On the other hand, due to the radiation response of heterogeneous materials that cannot be predicted, NIR requires calibration methods in which samples of known composition (reference values) are used, which must be determined by methods Conventional analysis (Ramírez-Rodríguez *et al.*, 2005).

Due to the complexity to interpret the signal produced by the NIR spectra, quantitative analysis of the traits of soils makes use of statistical techniques as multivariate analysis

métodos de calibración en los que se utilizan muestras de composición conocida (valores de referencia), los cuales tienen que ser determinados por métodos de análisis convencionales (Ramírez-Rodríguez *et al.*, 2005).

Debido a la complejidad para interpretar directamente la señal producida por los espectros de NIR, el análisis cuantitativo de las propiedades de suelos hace uso de técnicas estadísticas como el análisis multivariado (Kooistra *et al.*, 2003; Cécillon and Brun, 2007; Gomez *et al.*, 2008). Este proceso se conoce como quimiometría. La combinación del NIR y quimiometría permite que más de una propiedad pueda ser predicha a partir de un espectro (Cohen *et al.*, 2005; Janik *et al.*, 2007).

Sin embargo, hay que tener cautela y no asumir que el método puede predecir o estimar todas las propiedades con el mismo nivel de certeza o exactitud. A este respecto, algunos autores han identificado lo que se conoce como propiedades primarias y secundarias. Las primarias son aquellas que tienen bases teóricas para su predicción por NIR, tales como tamaño de partícula, contenido de humedad, carbono total y nitrógeno total (Chang *et al.*, 2001). En cuanto a la predicción de propiedades secundarias, se ha sugerido que se debe a la correlación que existe con propiedades primarias que tienen una respuesta espectral, aun cuando la propiedad secundaria no responda directamente al infrarrojo cercano (Chang *et al.*, 2001). Las propiedades secundarias incluyen pH, conductividad eléctrica (CE), capacidad de intercambio catiónico (CIC), nitrógeno potencialmente mineralizable, área superficial específica, actividad enzimática, respiración y biomasa microbiana (Chang *et al.*, 2001; Nduwamungu *et al.*, 2009a). Adicionalmente, para que sea posible predecir con precisión las propiedades del suelo a través de NIR, es recomendable que se calibre el modelo para cada región geográfica o para un conjunto de muestras con características similares. Sin embargo, para reducir las restricciones para el uso de esta tecnología con una selección más amplia de muestras, se ha propuesto crear librerías espectrales regionales o globales (Vásques *et al.*, 2009).

El NIR está siendo empleado actualmente en varios países para la predicción de propiedades del suelo, entre ellos Australia (Viscarra-Rossel *et al.*, 2006), Brasil (Brunet *et al.*, 2007; Viscarra-Rossel *et al.*, 2010), Canadá (Abdi *et al.*, 2012; St. Luce *et al.*, 2012), Dinamarca (Sørensen and Dalsgaard, 2005; Knadel *et al.*, 2013) y Estados Unidos (Chaudhary *et al.*, 2012). En México, la tecnología NIR está siendo muy poco utilizada para esta aplicación. Sin embargo, debido a la gran extensión del territorio y la diversidad de

(Kooistra *et al.*, 2003; Cécillon and Brun, 2007; Gomez *et al.*, 2008). This process is known as chemometrics. The combination of NIR and chemometrics allows more than one property can be predicted from a spectrum (Cohen *et al.*, 2005; Janik *et al.*, 2007).

However, we must be cautious and not assume that the method can predict or estimate all traits with the same level of certainty or accuracy. In this respect, some authors have identified what is known as primary and secondary traits. Primaries are those having theoretical basis for prediction NIR, such as particle size, moisture content, total carbon and total nitrogen (Chang *et al.*, 2001). Regarding the prediction of secondary traits, it has been suggested to be due to correlation with primary traits that have a spectral response, even when the secondary property does not respond directly to the near infrared (Chang *et al.*, 2001). Secondary traits include pH, electrical conductivity (EC), cation exchange capacity (CEC), potentially mineralized nitrogen specific surface area, enzymatic activity, respiration and microbial biomass (Chang *et al.*, 2001; Nduwamungu *et al.*, 2009a). Additionally, in order to make it possible to accurately predict soil traits through NIR, it is recommended that the model for each geographic region or for a set of samples with similar characteristics. However, to reduce restrictions on the use of this technology with a wider selection of samples, it has been proposed to create regional or global spectral libraries (Vásques *et al.*, 2009).

NIR is being used currently in various countries for the prediction of soil traits, including Australia (Viscarra-Rossel *et al.*, 2006), Brazil (Brunet *et al.*, 2007; Viscarra-Rossel *et al.*, 2010), Canada (Abdi *et al.*, 2012; St. Luce *et al.*, 2012), Denmark (Sørensen and Dalsgaard, 2005; Knadel *et al.*, 2013) and the US (Chaudhary *et al.*, 2012). In Mexico, NIR technology is being little used for this application. However, due to the large territory and diversity of soils that exist in the country, ranging from arid areas to forests and wetlands it is important to create an inventory of national land and regional libraries in NIR, which could be used subsequently to characterize soil more quickly, efficiently and at lower cost.

The objectives of this study were 1) to evaluate the ability of NIR to predict soil traits agronomically important for two regions of northern Mexico; 2) determining the correlation between measured and predicted values by the NIR; and 3) identify the soil traits in the NIR it could be used as an alternative to conventional analysis.

suelos que existe en el país y que varía de regiones áridas a selvas y humedales, es importante crear un inventario de suelos nacional y librerías regionales en NIR, las cuales podrían ser empleadas posteriormente para caracterizar los suelos de manera más rápida, eficiente y a menor costo.

Los objetivos de este estudio fueron: 1) evaluar la capacidad del NIR para predecir propiedades del suelo de importancia agronómica para dos regiones del norte de México; 2) determinar la correlación entre los valores medidos y los predichos por el NIR; y 3) identificar las propiedades del suelo que en las pudiera utilizarse el NIR como método alternativo al análisis convencional.

Materiales y métodos

Procedencia y pretratamiento de muestras

Las muestras fueron recolectadas durante septiembre y octubre de 2012 en múltiples parcelas localizadas en los estados de Baja California (BC, $n=128$) y Chihuahua ($n=143$). Los cultivos más comunes son trigo, en Baja California y, maíz, avena, frijol y manzana en Chihuahua. Del total de muestras, aproximadamente 85% se obtuvo a 0-30 cm y el resto de 30-60 cm de profundidad. Las muestras fueron analizadas en el laboratorio del Centro Nacional de Investigación Disciplinaria en Relación Agua-Suelo-Planta-Atmósfera (CENID- RASPA), ubicado en Gómez Palacio, Durango, el cual pertenece al Instituto Nacional de Investigaciones Forestales, Agrícolas y Pecuarias (INIFAP). Las muestras se secaron a temperatura ambiente y posteriormente se molieron y tamizaron a través de mallas de 2 y 0.5 mm de abertura para obtener las fracciones de gruesos y finos, respectivamente.

Análisis convencional

Los porcentajes de arena, arcilla y limo se obtuvieron por el método del hidrómetro de Bouyoucos usando la fracción de gruesos. El pH y la conductividad eléctrica (CE) se analizaron en el extracto de saturación. Las demás propiedades se analizaron en la fracción de finos. El nitrógeno nítrico ($N-NO_3$) se determinó por colorimetría (nitración del ácido salicílico) y el amoniacal ($N-NH_4$) por destilación. El fósforo disponible fue analizado por los métodos de Olsen y/o Bray, dependiendo del pH del suelo. Los carbonatos totales (CO_3) se determinaron por el método del calcímetro y la materia orgánica (MO) por Walkley-Black.

Materials and methods

Origin and pretreatment of samples

The samples were collected during September and October 2012 in multiple plots located in the States of Baja California (BC, $n=128$) and Chihuahua ($n=143$). The most common crops are wheat, in Baja California, corn, oats, beans and apple in Chihuahua. Of the total sample, approximately 85% was obtained at 0-30 cm and the remaining 30-60 cm deep. Samples were analysed in the laboratory of the National Centre for Disciplinary Research in Relation Water-Soil-Plant-Atmosphere (CENID- RASPA) located in Gomez Palacio, Durango, which belongs to the National Research Institute for Forestry, Agriculture and Livestock (INIFAP). The samples were dried at room temperature and then crushed and sieved through meshes of 0.5 mm 2 and opening for the coarse and fine fractions respectively.

Conventional analysis

The percentages of sand, clay and silt were obtained by Bouyoucos hydrometer method using coarse fraction. The pH and electrical conductivity (EC) were analysed in the saturation extract. The other traits were analysed in the fine fraction. Nitrate nitrogen ($N-NO_3$) was determined by colorimetry (nitration of salicylic acid) and ammonia ($N-NH_4$) by distillation. Available phosphorus was analysed by the methods of Olsen and Bray, depending on the soil pH. The total carbonates (CO_3) were determined by the method of calcimeter and organic matter (MO) by Walkley-Black. The cation exchange capacity (CEC) was analysed by the methods of ammonium acetate or of gypsum, depending on the characteristics of the samples. Potassium was analysed by atomic emission. The detailed descriptions of the analytical methods are available at Plenecassagne *et al.* (1997). In total 12 soil traits were analysed.

NIR analysis

The analytical procedure for NIR includes four main steps: 1) the analysis of reference samples by conventional methods; 2) obtaining the infrared spectrum of each sample to be used as a reference, after separation of the group of samples for calibration and validation; 3) Calibration of the regression models (equations); and 4) model validation samples with similar characteristics.

La capacidad de intercambio catiónico (CIC) se analizó por los métodos del acetato de amonio o del yeso, dependiendo de las características de las muestras. El potasio se analizó por emisión atómica. La descripción detallada de los métodos analíticos empleados se puede consultar en Plenecassagne *et al.* (1997). En total se analizaron las 12 propiedades de suelo.

Análisis NIR

El procedimiento analítico para el NIR incluye cuatro etapas principales: 1) el análisis de referencia de las muestras por métodos convencionales; 2) la obtención del espectro en infrarrojo de cada muestra que será usada como referencia, previa separación del grupo de muestras para calibración y validación; 3) la calibración de los modelos de regresión (ecuaciones); y 4) la validación del modelo con muestras de características similares.

Debido a que el NIR es un método empírico, es necesario validar la ecuación de calibración que fue seleccionada usando un grupo de muestras independientes (Ben-Dor and Banin, 1995; Christy, 2008). El número de muestras requerido depende de la fortaleza de la calibración para un atributo o propiedad en particular, así como al nivel de exactitud requerido. Para maximizar la probabilidad de desarrollar una ecuación de calibración o modelo robusto para cada propiedad, en la calibración se utilizó aproximadamente 90% de cada conjunto de muestras (por localidad y tamaño de partícula). Las muestras fueron seleccionadas aleatoriamente para la calibración y el resto (~10%) se conservaron para la validación independiente. Otros autores han empleado diferentes porcentajes para cada grupo; por ejemplo, Volkan-Bilgili *et al.* (2010) dividieron las muestras en dos conjuntos, 70% para calibración y 30% para validación, mientras que Abdi *et al.* (2012) utilizaron 80 y 20%, respectivamente. El valor de cada propiedad fue predicho usando la ecuación de calibración correspondiente a dicha propiedad y los resultados predichos fueron comparados a los obtenidos por el análisis convencional. Los procedimientos de calibración y validación se llevaron a cabo para los dos grupos de muestras (Baja California y Chihuahua) y para ambos tamaños de partícula (<2 mm y <0.5 mm).

Captura de espectros

Se capturaron los espectros en infrarrojo cercano (NIR) para cada muestra en los dos tamaños de partícula. Aproximadamente 25 cm³ de cada muestra secada al aire, tamizada (<2 mm y <0.5 mm) y homogenizada con una espátula fueron colocadas en la celda propia del equipo.

Because the NIR is an empirical method, it is necessary to validate the calibration equation was selected using a group of independent samples (Ben-Dor and Banin, 1995; Christy, 2008). The required number of samples depends on the strength of the calibration for a particular attribute or property, and the level of accuracy required. To maximize the chance of developing a robust calibration equation or model for each property, in the calibration approximately 90% of each sample set was used (by location and particle size).

The samples were randomly selected for calibration and the rest (~10%) were retained for independent validation. Other authors have used different percentages for each group; eg Volkan-Bilgili *et al.* (2010) divided the samples into two sets, 70% to 30% for calibration and validation, while Abdi *et al.* (2012) used 80 and 20%, respectively. The value of each property was predicted using the calibration equation corresponding to such property and the predicted results were compared to those obtained by conventional analysis. The calibration and validation procedures were carried out for the two groups of samples (Baja California and Chihuahua) and two particle sizes (<2 mm and <0.5 mm).

Capture spectra

Spectra in the near infrared (NIR) for each sample in two particle sizes were captured. About 25 cm³ of each air dried sample, sieved (<2 mm and <0.5 mm) and homogenized with a spatula were placed in the own cell computer. The samples were scanned on a computer 6500 Composite (FOSS Analytical A/S, Hillerød, Denmark) recording the absorbance [$\log(1/R)$, where R is reflectance] in the visible and infrared region, between 400 and 2500 nm an interval of 2 nm. Each spectrum represents the average of 32 consecutive scans. The software used to operate the instrument, store and process the spectra is the ISIscan version 3.10 (Intrasoft International, LLC, 2010).

Calibration

In applications of NIR, a calibration model is a statistical correlation between the spectral data of a group of samples with the value obtained by the conventional analysis for a property (Malley *et al.*, 2002; Brunet *et al.*, 2007). Calibration models were generated using the modified method of least squares regression (MPLS) with the WinISI-4 software version 4.2 (Intrasoft International, LLC, 2010). Two types

Las muestras se escanearon en un equipo 6500 Composite (FOSS Analytical A/S, Hillerød, Denmark) registrándose la absorbancia [$\log(1/R)$, donde R es reflectancia] en la región visible e infrarroja, entre 400 y 2 500 nm a un intervalo de 2 nm. Cada espectro representó la media de 32 escaneos consecutivos. El software utilizado para operar el instrumento, almacenar y procesar los espectros es el ISIscan version 3.10 (Intrasoft International, LLC, 2010).

Calibración

En las aplicaciones del NIR, una calibración es un modelo de correlación estadística entre los datos espectrales de un grupo de muestras con el valor obtenido por el análisis convencional para una propiedad (Malley *et al.*, 2002; Brunet *et al.*, 2007). Los modelos de calibración fueron generados utilizando el método de regresión de mínimos cuadrados modificados (MPLS) por sus siglas en inglés con el software WinISI-4 version 4.2 (Intrasoft International, LLC, 2010). Se identificaron dos tipos de valores atípicos ("outliers"); el H-outlier el cual se determina usando la distancia de Mahalanobis H (outlier espectral) y el t-outlier determinado con la prueba de Student (outliers de calibración) y el error estándar (Nduwamungu *et al.*, 2009a).

Validación

Las ecuaciones de calibración fueron validadas usando el software WinISI-4 (Intrasoft International, LLC, 2010), comparando los valores predichos y los de referencia medidos por métodos convencionales. La exactitud de predicción del NIR fue evaluada de acuerdo con dos de los parámetros más citados en la literatura, el coeficiente de determinación (R^2) y la relación entre el error estándar de predicción y la desviación estándar. Sin embargo, como lo reportan Nduwamungu *et al.* (2009a), hay inconsistencias entre los investigadores con relación no solamente a la definición de términos para la exactitud de predicción (por ejemplo, algunos utilizan el término "bueno", mientras que otros usan "aceptable" o "exitoso") sino para los valores de R^2 y RPD que se consideran buenos, aceptables o exitosos.

Por lo tanto, no hay valores críticos globalmente aceptados para las propiedades de suelo relacionadas con agronomía, en parte porque estos estadísticos cambian según el rango y desviación estándar de las muestras de referencia en el grupo de validación (Volkan-Bilgili *et al.*, 2010) y algunos autores (Sørensen and Dalsgaard, 2005; Bornemann *et al.*, 2010) incluso se refieren a más de un valor de RPD, según los datos

of outliers (outliers) were identified; H-outlier which is determined using the Mahalanobis distance H (spectral outlier) and determined outlier t-Student test (outliers calibration) and the standard error (Nduwamungu *et al.*, 2009a).

Validation

Calibration equations were validated using the software WinISI-4 (Intrasoft International, LLC, 2010), comparing the predicted values and the measured reference by conventional methods. The prediction accuracy of NIR was evaluated according to two of the most cited in the literature parameters, the coefficient of determination (R^2) and the relationship between the standard error of prediction and standard deviation. However, as reported by Nduwamungu *et al.* (2009a), there are inconsistencies between researchers in relation not only to the definition of terms for the prediction accuracy (for example, some use the term "good" while others use "fair" or "successful"), but for R^2 values and RPD considered good, acceptable or successful.

Therefore, there is no globally accepted critical values for soil traits related to agriculture, in part because these statistics change depending on the range and standard deviation of the reference samples in the validation group (Volkan-Bilgili *et al.*, 2010) and some authors (Sørensen and Dalsgaard, 2005; Bornemann *et al.*, 2010) even refer to more than one RPD value, according to data that are used in its calculation. Nduwamungu *et al.* (2009a) have a data table showing the differences between the reference values of R^2 and RPD used by various authors for determining the accuracy of the NIR in soil analysis. For example, shows that while some researchers consider a RPD of between 1.4 and 2.0 as satisfactory, for other it must be between 3 and 4.

For the purposes of this study, the values used for determining the level of accuracy of predictions three categories defined by Chang *et al.*, (2001) is used, which are cited and used by other authors in the field of soil science (Gomez *et al.*, 2008; Kinoshita *et al.*, 2012). The categories are: A- $RPD > 2.0$, models that can accurately predict the property of interest; B- $RPD = 1.4-2$, predictions possibly mean accuracy can be improved by using different calibration strategies; and C- $RPD < 1.4$, without predictability by NIR. In general, the higher the value of RPD, the better the predictive power of the model calibration (Bornemann *et al.*, 2010).

que se empleen en su cálculo. Nduwamungu *et al.* (2009a) presentan un cuadro de datos que ilustra las diferencias entre los valores de referencia de R^2 y RPD empleados por varios autores para la determinación de la exactitud del NIR en análisis de suelos. Por ejemplo, se muestra que mientras algunos investigadores consideran un RPD de entre 1.4 y 2.0 como satisfactorio, para otros éste tiene que estar entre 3 y 4.

Para los fines de este estudio, los valores usados para la determinación del nivel de exactitud de las predicciones se utilizaron las tres categorías definidas por Chang *et al.* (2001), las cuales son citadas y utilizados por otros autores en el área de la ciencia del suelo (Gomez *et al.*, 2008; Kinoshita *et al.*, 2012). Las categorías son: A - RPD >2.0, modelos que pueden predecir con exactitud la propiedad de interés; B - RPD = 1.4-2, predicciones de exactitud media que posiblemente pueden ser mejoradas utilizando diferentes estrategias de calibración; y, C - RPD <1.4, sin capacidad de predicción por NIR. En general, entre mayor sea el valor de RPD, mejor es la capacidad de predicción del modelo de calibración (Bornemann *et al.*, 2010).

Resultados y discusión

Los estadísticos descriptivos de las propiedades de suelo determinadas por análisis convencional para los cuatro grupos de muestras se presentan en el Cuadro 1. El número de muestras (N_{Cal}) varía debido a los valores atípicos (outliers) que se eliminaron en el paso de calibración. De las 12 propiedades del suelo analizadas, la conductividad eléctrica, los carbonatos totales y los componentes de la textura son las que mostraron mayor variación entre los dos sitios. El coeficiente de variación (CV) para las muestras analizadas varió para las diferentes propiedades, siendo bajo (<10%) para el pH; relativamente bajo (<45%) para ambos sitios para nitrógeno nítrico y amoniacal, materia orgánica, arena, limo, fósforo y potasio y, también para la conductividad, carbonatos totales y CIC para un grupo. El coeficiente de variación fue relativamente alto (>50%) para arcilla en ambos grupos y para CE, carbonatos totales y CIC en uno de ellos. Apesar de que todas las muestras fueron analizadas en el mismo laboratorio siguiendo los mismos protocolos y por los mismos analistas, los valores de CV variaron también entre los dos sitios para una misma propiedad. Por ejemplo, la diferencia en la concentración de carbonatos totales entre los dos sitios fue >40% y la CIC <30%. Se cree que estas diferencias están relacionadas con el tipo de suelo y no necesariamente con errores analíticos.

Results and discussion

The descriptive statistics of the soil traits determined by conventional analysis for the four groups' samples are presented in Table 1. The number of samples (N_{Cal}) varies due to outliers (outliers) that were removed in step calibration. Of the 12 analysed soil traits, electrical conductivity, total carbonates and texture components are showing greater variation between the two sites. The coefficient of variation (CV) for the analysed samples varied for different traits, with low (<10%) to pH; relatively low (<45%) for both sites for nitrate and ammonia nitrogen, organic matter, sand, silt, phosphorus and potassium and also for conductivity, total carbonates and CIC for a group. The coefficient of variation was relatively high (> 50%) in both groups to clay and EC total and CIC in one carbonates. Although all samples were analysed in the same laboratory using the same protocol and the same analysts, CV values also differ between the two sites for the same property. For example, the difference in concentration of total carbonates between the two sites was >40% and CIC <30%. It is believed that these differences are related to soil type and not necessarily for analytical errors.

The Table 2 presents the statistics NIR calibration, cross validation and independent validation and prediction accuracy for each property. In this study, it was found that the R^2 was acceptable calibration ($R^2 > 0.70$) mainly for physical traits (sand, $R = 0.80$ to 0.84 ; clay, $R^2 = 0.85$ to 0.98 and silt, $R^2 = .74$ to $.87$). The electrical conductivity correlation ($R^2 = 0.95$) and CIC ($R^2 = 0.88$ to 0.91) were also acceptable for both particle sizes, but only for a site.

The results presented in the literature also show great variation in the accuracy of prediction of soil traits by NIR. Among the factors that could result in obtaining different results between studies the origin of the samples (i.e., different geographical and agro-ecological regions), preparation of the samples (i.e., particle size) and calibration procedures are mentioned (Nduwamungu *et al.*, 2009a; 2009b). Volkan-Bilgili *et al.* (2010) reported that, the best prediction models were obtained for organic matter ($R^2 = 0.80$), total carbonates ($R^2 = 0.79$), CIC ($R^2 = 0.77$), clay ($R^2 = 0.89$) and sand ($R^2 = 0.84$), while less accurate ($R^2 < 0.50$) were for potassium, pH, electrical conductivity and silt.

Viscarra-Rossel *et al.* (2006) present an excellent review of literature which shows the potential of quantitative analysis by infrared. Based on the references present and R^2 values

Cuadro 1. Estadísticos descriptivos para muestras de suelo (calibración) usadas en el análisis convencional con dos tamaños de partícula.**Table 1. Descriptive statistics for soil samples (calibration) used in the conventional analysis with two particle sizes.**

Propiedad	Sitio	Tamaño partícula	N _{Cal}	Media	DS	Min	Max	CV, (%)
pH	Baja California	F	115	8.20	0.18	7.64	8.75	2.2
		G	106	8.21	0.17	7.68	8.74	2.1
	Chihuahua	F	128	7.79	0.42	6.52	9.05	5.4
		G	128	7.81	0.42	6.55	9.07	5.4
CE (dS m ⁻¹)	Baja California	F	103	4.24	2.83	1.13	12.7	66.8
		G	100	3.96	2.28	1.31	10.8	57.6
	Chihuahua	F	120	0.43	0.18	0.12	0.98	41.9
		G	123	0.43	0.18	0.15	0.97	41.9
N-NO ₃ (mg kg ⁻¹)	Baja California	F	95	7.68	0.73	5.47	9.88	9.5
		G	104	10.20	3.54	6.87	20.8	34.8
	Chihuahua	F	112	4.93	1.56	0.24	9.62	31.6
		G	114	4.88	1.57	0.15	9.61	32.2
N-NH ₄ (mg kg ⁻¹)	Baja California	F	103	13.1	3.01	4.06	22.2	23.0
		G	107	12.9	2.81	4.42	21.3	21.8
	Chihuahua	F	125	20.1	5.81	2.65	37.5	28.9
		G	113	20.1	5.68	3.04	37.1	28.3
CO ₃ (%)	Baja California	F	102	7.84	0.99	4.85	10.8	12.6
		G	100	7.70	1.02	4.62	10.8	13.3
	Chihuahua	F	115	0.32	0.17	0.11	0.84	53.1
		G	125	0.32	0.18	0.15	0.87	56.3
Materia orgánica (%)	Baja California	F	119	1.21	0.43	0.14	2.51	35.8
		G	122	1.21	0.42	0.20	2.49	35.0
	Chihuahua	F	117	1.23	0.45	0.28	2.58	36.6
		G	124	1.26	0.49	0.34	2.75	39.2
CIC (cmol kg ⁻¹)	Baja California	F	97	27.4	6.85	6.88	48.0	25.0
		G	100	27.9	7.54	5.27	50.5	27.0
	Chihuahua	F	122	11.9	7.23	2.89	33.6	61.0
		G	125	11.5	6.67	3.00	31.5	58.3
Arena (%)	Baja California	F	129	1.42	0.11	1.10	1.74	7.0
		G	107	22.8	9.67	13.00	51.8	42.5
	Chihuahua	F	125	52.9	15.08	7.60	98.1	28.5
		G	125	53.7	15.52	7.07	100.0	28.9
Arcilla (%)	Baja California	F	110	32.4	18.16	5.00	86.9	56.1
		G	108	31.6	18.22	5.00	86.3	57.7
	Chihuahua	F	133	28.4	12.64	7.00	66.3	44.5
		G	135	27.7	12.79	9.00	66.1	46.2
Limo (%)	Baja California	F	112	42.7	12.87	4.06	81.3	30.2
		G	105	44.5	12.62	6.59	82.4	28.4
	Chihuahua	F	117	18.1	6.41	6.00	37.3	35.5
		G	116	18.3	6.43	8.00	37.6	35.2
P (mg kg ⁻¹)	Baja California	F	113	10.1	3.57	3.80	20.8	35.4
		G	117	10.0	3.56	4.10	20.7	35.5
	Chihuahua	F	109	17.2	6.33	3.93	36.2	36.9
		G	109	17.3	6.06	5.20	35.5	35.0
K (mg kg ⁻¹)	Baja California	F	107	382	100.7	80.1	684	26.4
		G	109	383	104.7	69.2	698	27.3
	Chihuahua	F	125	365	98.0	70.8	659	26.9
		G	124	365	96.4	75.5	654	26.4

N_{Cal}, número de muestras de calibración; F= finos (<0.5 mm); G= gruesos (<2 mm); min, mínimo; max, máximo; DS= desviación estándar; CV= coeficiente de variación [(DS/media) x 100].

El Cuadro 2 presenta los estadísticos de NIR para calibración, validación cruzada y validación independiente y la exactitud de predicción para cada propiedad. En este estudio, se encontró que la R^2 en la calibración fue aceptable ($R^2 > 0.70$) principalmente para las propiedades físicas (arena, $R = 0.80$ - 0.84 ; arcilla, $R^2 = 0.85$ - 0.98 y limo, $R^2 = 0.74$ - 0.87). La correlación para conductividad eléctrica ($R^2 = 0.95$) y CIC ($R^2 = 0.88$ - 0.91) también fueron aceptables para ambos tamaños de partícula, pero únicamente para un sitio.

Los resultados presentados en la literatura también muestran gran variación en la exactitud de predicción de propiedades de suelo por NIR. Entre los factores que pudieran resultar en la obtención de diferentes resultados entre los estudios se mencionan la procedencia de las muestras (i.e., diferentes regiones geográficas y agroecológicas), la preparación de las muestras (i.e., tamaño de partícula) y los procedimientos de calibración (Nduwamungu *et al.*, 2009a; 2009b). Volkan-Bilgili *et al.* (2010) reportaron que los mejores modelos de predicción que obtuvieron fueron para materia orgánica ($R^2 = 0.80$), carbonatos totales ($R^2 = 0.79$), CIC ($R^2 = 0.77$), arcilla ($R^2 = 0.89$) y arena ($R^2 = 0.84$), mientras que los menos exactos ($R^2 < 0.50$) fueron para potasio, pH, conductividad eléctrica y limo.

Viscarra-Rossel *et al.* (2006) presentan una excelente revisión de literatura la cual muestra el potencial del análisis cuantitativo por infrarrojo. Con base en las referencias que presentan y los valores de R^2 para diferentes regiones del NIR, la correlación para pH está en el rango de $R^2 = 0.54$ a 0.74 ; para conductividad eléctrica se reportan dos valores, $R^2 = 0.10$ and 0.65 ; para fósforo y carbonatos totales las correlaciones se reportan únicamente en un estudio, con valores R^2 de 0.81 y 0.69 , respectivamente. El nitrógeno por lo regular se reporta como nitrógeno total, por lo que no hay información específica del NIR para el amoniacal, mientras que para los nitratos sólo se reporta un valor de $R^2 = 0.54$.

En este estudio, el valor de RPD fue calculado para los grupos de muestras de validación cruzada y validación independiente, como se muestra en el Cuadro 2, encontrándose diferencias dependiendo del grupo de datos utilizado. Las propiedades que fueron predichas dentro de las categorías A y B (A - RPD > 2 acceptable; B - RPD = 1.4 - 2.0 predicción intermedia) en la validación cruzada para ambos tamaños de partícula y para al menos un sitio, fueron pH (1.5 - 1.6), CE (3.0 - 3.3), CIC (2.5 - 2.8), K (1.5 - 1.6), arena (1.6 - 1.9), arcilla (2.3 - 5.2), y limo (1.5 - 2.3). En la validación independiente, las propiedades que mostraron una capacidad de predicción aceptable fueron la CIC (1.5 - 2.1), K (1.4 - 1.9) y arcilla (2.1 - 3.2) para ambos sitios y CE (2.0 - 2.8) y arena (1.7 - 1.9) para un sitio.

for different regions of the NIR, the correlation for pH is in the range of $R^2 = 0.54$ to 0.74 ; two values for electrical conductivity, $R^2 = 0.10$ and 0.65 are reported; for total phosphorus and carbonates correlations are reported only in one study, with R^2 values of 0.81 and 0.69 , respectively. Nitrogen usually reported as total nitrogen, so that no specific information NIR for ammonia, nitrates while for only one value of $R^2 = 0.54$ is reported.

In this study, the RPD value was calculated for the groups of samples of cross validation and independent validation, as shown in Table 2, differing depending on the data set used. The traits that were predicted in categories A and B (A-RPD > 2 Acceptable; B-RPD = 1.4 - 2.0 intermediate prediction) in the cross-validation for both particle sizes and at least one site, were pH (1.5 - 1.6), CE (3.0 - 3.3), CIC (2.5 - 2.8), K (1.5 - 1.6), sand (1.6 - 1.9), clay (2.3 - 5.2) and silt (1.5 - 2.3). In the independent validation, the traits exhibited acceptable prediction capability were CIC (1.5 - 2.1), K (1.4 - 1.9) and clay (2.1 - 3.2) for both sites and CE (2.0 - 2.8) and sand (1.7 - 1.9) for a site.

In the group of cross-validation samples, the traits showed acceptable values of prediction (RPD < 1.4) were pH, CE, CIC and K for a site, and N-NO₃, N-NH₄, P, CO₃ and organic matter for both. As for independent validation, no predictability traits for a site were CE and sand as well as pH, N-NO₃, N-NH₄, P, CO₃, organic matter and clay for both. In comparison, Volkan-Bilgili *et al.* (2010) achieved excellent predictions for clay, acceptable CO₃, K low pH and EC organic matter, sand, and silt CIC, and. Clearly there are differences in the results for certain traits and the characteristics of the sample site and the procedures used for conventional analyses, such as NIR therefore have an effect on the accuracy of the method. Moreover, the choice of the data used in the validation influences the calculation result RPD. In general, using the values of the cross-validation RPD worth more to higher was obtained independently. However, it recommends increasing the number of samples used for independent validation to take other reference values before making a decision about the accuracy of NIR for the prediction of some property.

Conclusions

The results obtained in this study suggest different degrees of accuracy in predicting NIR soil properties of agronomic importance. The NIR showed promising results in predictive

Cuadro 2. Estadísticos de calibración, validación cruzada, validación (independiente) y exactitud de predicción por NIR.
Table 2. Statistical calibration, cross, validation (independent) and NIR prediction accuracy validation.

Propiedad [‡]	Sitio	Tamaño partícula	Calibración			Validación cruzada				Validación independiente					
			N _{Cal}	Media	DS _{cal}	SEC	R ²	SECV	DS/SECV	Cat [§]	Media	SD _{val}	SEP	DS/SEP	Cat [§]
pH	Baja	F	115	8.20	0.18	0.14	0.42	0.15	1.2	C	8.21	0.10	0.14	1.3	C
	California	G	106	8.21	0.17	0.10	0.61	0.13	1.3	C	8.34	0.23	0.41	0.4	C
	Chihuahua	F	128	7.79	0.42	0.23	0.68	0.28	1.5	B	7.48	0.60	0.52	0.8	C
		G	128	7.81	0.42	0.20	0.75	0.27	1.6	B	7.61	0.62	0.54	0.8	C
Ce (dS m ⁻¹)	Baja	F	103	4.24	2.83	0.59	0.95	0.85	3.3	A	1.86	2.08	1.43	2.0	A
	California	G	100	3.96	2.28	0.50	0.95	0.77	3.0	A	2.93	0.60	0.82	2.8	A
	Chihuahua	F	120	0.43	0.18	0.12	0.55	0.14	1.3	C	0.38	0.21	0.25	0.7	C
		G	123	0.43	0.18	0.12	0.51	0.15	1.2	C	0.34	0.18	0.25	0.7	C
N-NO ₃ (mg kg ⁻¹)	Baja	F	95	7.68	0.73	0.71	0.04	0.99	0.7	C	7.74	0.10	0.85	0.9	C
	California	G	104	10.17	3.54	1.75	0.75	2.91	1.2	C	12.11	2.64	4.54	0.8	C
	Chihuahua	F	112	4.93	1.56	1.49	0.08	1.63	1.0	C	4.39	0.67	1.55	1.0	C
		G	114	4.88	1.57	1.48	0.11	1.64	1.0	C	4.48	0.63	1.64	1.0	C
N-NH ₄ (mg kg ⁻¹)	Baja	F	103	13.11	3.01	2.98	0.01	3.07	1.0	C	13.68	0.66	2.67	1.1	C
	California	G	107	12.85	2.80	2.76	0.02	2.89	1.0	C	13.32	0.86	2.98	0.9	C
	Chihuahua	F	125	20.09	5.18	5.81	0.20	5.60	0.9	C	23.16	1.79	12.69	0.4	C
		G	113	20.08	5.68	5.51	0.05	6.09	0.9	C	19.06	1.93	9.11	0.6	C
P (mg kg ⁻¹)	Baja	F	113	10.10	3.57	3.53	0.02	3.70	1.0	C	9.39	0.57	3.98	0.9	C
	California	G	117	10.02	3.56	3.39	0.04	3.75	0.9	C	9.06	0.53	3.68	1.0	C
	Chihuahua	F	109	17.16	6.33	6.11	0.06	7.14	0.9	C	15.31	3.38	8.46	0.7	C
		G	109	17.31	6.06	5.85	0.07	6.84	0.9	C	16.47	2.87	8.58	0.7	C
CO ₃ (%)	Baja	F	102	7.84	0.99	0.91	0.16	1.08	0.9	C	7.43	0.22	1.42	0.7	C
	California	G	100	7.70	1.02	0.97	0.10	1.03	1.0	C	7.36	0.52	1.30	0.8	C
	Chihuahua	F	115	0.32	0.17	0.15	0.14	0.18	0.9	C	0.36	0.10	0.18	0.9	C
		G	125	0.32	0.18	0.15	0.26	0.18	1.0	C	0.27	0.11	0.14	1.3	C
Materia orgánica (%)	Baja	F	119	1.20	0.43	0.41	0.08	0.42	1.0	C	1.10	0.11	0.42	1.0	C
	California	G	122	1.20	0.42	0.40	0.12	0.41	1.0	C	1.07	0.14	0.40	1.1	C
	Chihuahua	F	117	1.23	0.45	0.27	0.62	0.34	1.3	C	0.82	0.77	0.58	0.8	C
		G	124	1.25	0.49	0.32	0.56	0.36	1.4	B	1.34	0.41	0.56	0.9	C

F= finos (<0.5 mm); G= gruesos (>2 mm); N_{cal}= número de muestras de calibración; DS= desviación estándar; SEC= error estándar de calibración; R²= coeficiente de determinación; SECV= error estándar de validación cruzada; SEP= error estándar de predicción; ‡: unidades aplican únicamente a la media, DS, SEC, SECV y SEP; §= categorías de habilidad de predicción de la técnica NIR para propiedades de suelo como las definen Chang *et al.* (2001). A: RPD>2; B: RPD= 1.4-2; C: RPD<1.4.

Cuadro 2. Estadísticos de calibración, validación cruzada, validación (independiente) y exactitud de predicción por NIR (Continuación).
Table 2. Statistical calibration, cross, validation (independent) and NIR prediction accuracy validation (Continuation).

Propiedad*	Sitio	Tamaño partícula	Calibración			Validación cruzada			Validación independiente						
			N _{Cal}	Media	DS _{cal}	SEC	R ²	SECV	DS/SECV	Cat [§]	Media	SD _{val}	SEP	DS/SEP	Cat [§]
CIC (cmol kg ⁻¹)	Baja	F	97	27.44	6.85	3.92	0.67	5.15	1.3	C	22.09	2.65	3.57	1.9	B
	California	G	100	27.89	7.54	3.72	0.75	4.49	1.7	B	23.45	4.35	5.09	1.5	B
	Chihuahua	F	122	11.85	7.23	2.06	0.91	2.57	2.8	A	6.48	4.18	3.38	2.1	A
		G	125	11.45	6.67	2.23	0.88	2.70	2.5	A	8.04	3.09	3.40	2.0	A
K (mg kg ⁻¹)	Baja	F	107	382.16	100.69	85.08	0.28	92.30	1.1	C	338.29	25.91	74.28	1.4	B
	California	G	109	383.36	104.73	88.99	0.27	91.12	1.1	C	322.25	53.74	73.95	1.4	B
	Chihuahua	F	125	364.90	98.03	54.87	0.68	61.91	1.6	B	271.32	63.15	53.69	1.8	B
		G	124	364.71	96.40	52.13	0.70	62.41	1.5	B	302.69	43.16	51.28	1.9	B
Arena (%)		G	129	1.42	0.10	0.06	0.67	0.07	1.4	B	1.47	0.11	0.09	1.1	C
	Baja	F	108	22.90	9.69	4.25	0.80	5.95	1.6	B	36.79	7.26	18.22	0.5	C
	California	G	107	22.75	9.67	4.12	0.81	5.89	1.6	B	35.93	5.37	20.07	0.5	C
	Chihuahua	F	125	52.87	15.08	6.16	0.83	8.55	1.8	B	69.61	17.72	8.00	1.9	B
Arcilla (%)		G	125	53.65	15.52	6.07	0.84	8.27	1.9	B	65.96	17.20	9.24	1.7	B
	Baja	F	110	32.38	18.16	2.89	0.97	3.59	5.1	A	10.19	6.70	5.74	3.2	A
	California	G	108	31.58	18.22	2.56	0.98	3.53	5.2	A	11.50	6.29	6.19	2.9	A
	Chihuahua	F	133	28.38	12.64	4.86	0.85	5.49	2.3	A	17.93	8.97	4.49	2.8	A
Limo (%)		G	135	27.66	12.79	5.03	0.86	5.63	2.3	A	20.85	7.70	6.06	2.1	A
	Baja	F	112	42.67	12.87	4.49	0.87	6.23	2.1	A	51.13	6.99	20.25	0.6	C
	California	G	106	44.47	12.62	4.91	0.84	5.55	2.3	A	55.66	4.81	24.62	0.5	C
	Chihuahua	F	117	18.08	6.41	3.24	0.74	4.19	1.5	B	14.46	7.37	6.35	1.0	C
		G	116	18.25	6.43	2.81	0.80	3.58	1.8	B	16.88	6.28	4.79	1.3	C

F= finos (<0.5 mm); G= gruesos (>2 mm); N_{cal}= número de muestras de calibración; DS= desviación estándar; SEC= error estándar de calibración; R²= coeficiente de determinación; SECV= error estándar de validación cruzada; SEP= error estándar de predicción; †: unidades aplican únicamente a la media, DS, SEC, SECV y SEP; §= categorías de habilidad de predicción de la técnica NIR para propiedades de suelo como las definen Chang *et al.* (2001). A: RPD>2; B: RPD= 1.4-2; C: RPD<1.4

En el grupo de muestras de validación cruzada, las propiedades que no mostraron valores aceptables de predicción ($RPD < 1.4$) fueron pH, CE, CIC y K para un sitio, así como $N-NO_3$, $N-NH_4$, P, CO_3 , y materia orgánica para los dos. En cuanto a la validación independiente, propiedades sin capacidad de predicción para un sitio fueron CE y arena, así como pH, $N-NO_3$, $N-NH_4$, P, CO_3 , materia orgánica y limo para ambos. En comparación, Volkan-Bilgili *et al.* (2010) obtuvieron excelentes predicciones para arcilla, aceptables para CO_3 , materia orgánica, arena, CIC y limo, y bajas para K, pH y CE. Es evidente que hay diferencias en los resultados obtenidos para ciertas propiedades y que las características del sitio muestreado y de los procedimientos utilizados tanto para el análisis convencional como el NIR, tienen un efecto en la precisión del método. Mas aun, la selección de los datos usados en la validación tiene influencia en el resultado del cálculo de RPD. En general, al utilizar los valores de la validación cruzada se obtuvo un valor de RPD más alto que con la independiente. Sin embargo, se recomienda incrementar el número de muestras empleado para la validación independiente para tener otros valores de referencia antes de tomar una decisión sobre la precisión del NIR para la predicción de alguna propiedad.

Conclusiones

Los resultados obtenidos en este estudio sugieren diferentes grados de exactitud en la predicción por NIR de propiedades de suelo de importancia agronómica. El NIR mostró resultados promisorios en la exactitud de predicción de CIC, K, arena, limo y arcilla. Las propiedades que no mostraron resultados satisfactorios ($RPD < 1.4$) ni en la validación cruzada ni en la independiente fueron $N-NO_3$, $N-NH_4$, P, CO_3 , y materia orgánica. Teniendo en cuenta la gran variabilidad espacial de las muestras, así como el costo y tiempo requeridos para el análisis convencional, el NIR ha probado ser un método útil como sustituto o complemento a varios de esos análisis. La técnica es rápida y hace posible el análisis de lotes de muestras numerosos en un tiempo mínimo. El trabajo futuro estará enfocado a expandir la procedencia de las muestras y a incrementar el número de ellas usadas en la validación.

Agradecimientos

Este estudio fue financiado por el INIFAP, Proyecto No. 1537577A "Incremento de la eficiencia de uso de fertilizantes con base al método racional, usando análisis de suelo, planta y emisiones gaseosas determinadas con sensores infrarrojos y cromatografía de gases". INIFAP-SINASO Núm. 1051231968.

accuracy of CIC, K, sand, silt and clay. Properties showed satisfactory results ($RPD < 1.4$) or cross-validation were independent of $N-NO_3$, $N-NH_4$, P, CO_3 , and organic matter. Given the large spatial variability of the samples, as well as the cost and time required for conventional analysis, NIR has proven to be a useful method as a substitute or complement to many of these analyzes. The technique is fast and enables batch analysis of numerous samples in a short time. Future work will focus on expanding the origin of the samples and increase the number of them used in the validation.

End of the English version



Literatura citada

- Abdi, D.; Tremblay, G. F.; Ziadi, N.; Bélanger, G. and Parent, L. E. 2012. Predicting soil phosphorus-related properties using near-infrared reflectance spectroscopy. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 76:2318-2326.
- Ben-Dor, E. and Banin, A. 1995. Near-infrared analysis as a rapid method to simultaneously evaluate several soil properties. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 59:364-372.
- Bornemann, L.; Welp, G. and Amelung, W. 2010. particulate organic matter at the field scale: rapid acquisition using mid-infrared spectroscopy. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 74:1147-1156.
- Brunet, D.; Barthès, B. G.; Chotte, J. L. 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.
- Cécillon, L. and Brun, J. J. 2007. Near-infrared reflectance spectroscopy (NIRS): A practical tool for the assessment of soil carbon. *In*: Jandl, R. and Olsson, M. (Eds.). COST Action 639: Greenhouse-gas budget of soils under changing climate and land use (burnout). Vienna. 103-110 pp.
- Chang, C. W.; Laird, D. A.; Mausbach, H. J. and Hurburgh, C. R. 2001. Near-infrared reflectance spectroscopy - principal components regression analyses of soil properties. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 65:480-490.
- Chaudhary, V. P.; Sudduth, K. A.; Kitchen, N. R. and Kremer, R. J. 2012. Reflectance spectroscopy detects management and landscape differences in soil carbon and nitrogen. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 76:597-606.
- Christy, C. D. 2008. Real-time measurement of soil attributes using on-the-go near infrared reflectance spectroscopy. *Computers Electronics 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.
- Gomez, C.; Viscarra-Rossel, R. A. and McBratney, A. B. 2008. Soil organic carbon prediction by hyperspectral remote sensing and field vis-NIR spectroscopy: an Australian case study. *Geoderma*. 146:403-411.
- Janik, L. J.; Skjemstad, J. O.; Shepherd, K. D. and Spouncer, L. R. 2007. The prediction of soil carbon fractions using mid-infrared-partial least square analysis. *Aust. J. Soil Res.* 45:73-81.

- Jimaré-Benito, M. T.; Bosch-Ojeda, C. and Sánchez-Rojas, F. 2008. Química y medio ambiente - química analítica de procesos: aplicaciones de la espectrometría de absorción en el infrarrojo cercano al análisis de biocombustibles y al análisis de alimentos. *Anales de Química*. 104:290-301.
- Kinoshita, R.; Moebius-Clune, B. N.; Van Es, H. M.; Hively, W. D. and Bilgili, A. V. 2012. Strategies for soil quality assessment using visible and near-infrared reflectance spectroscopy in a Western Kenya chronosequence. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 76:1776-1788.
- Knadel, M.; Viscarra-Rossel, R. A.; Deng, F.; Thomsen, A. and Greve, M. H. 2013. Visible-near infrared spectra as a proxy for topsoil texture and glacial boundaries. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 77:568-579.
- Kooistra, L.; Wanders, J.; Epema, G. F.; Leuven, R. S. E. W.; Wehrens, R. and Buydens, L. M. C. 2003. The potential of field spectroscopy for the assessment of sediment properties in river floodplains. *Analytica Chimica Acta*. 484:189-200.
- LLC (Infrasoft International). 2010. Windows near-infrared software: ISI Scan and WinISI-4 version 4.2.
- 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.
- Nduwamungu, C.; Ziadi, N.; Parent, L. E.; Tremblay, F. and Thuries, L. 2009a. Opportunities for, and limitations of, near infrared reflectance spectroscopy applications in soil analysis: a review. *Can. J. Soil Sci.* 89:531-541.
- Nduwamungu, C.; Ziadi, N.; Tremblay, G. F. and Parent, L. E. 2009b. Near-infrared reflectance spectroscopy prediction of soil properties: effects of sample cups and preparation. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 73:1896-1903.
- Plenecassagne, A.; Romero, F. and López, C. 1997. Manual de laboratorio Núm. 1: análisis de suelos, aguas, plantas. CENID-RASPA INIFAP. Gómez Palacio, Durango, México. ISBN: 968-6990-08-9.
- Ramírez-Rodríguez, E.; Anaya-Escalera, A. M. and Mariscal-Landín, G. 2005. Predicting the chemical composition of sorghum grain by near infrared reflectance spectroscopy (NIRS). *Téc. Pec. Méx.* 43:1-11.
- Shepherd, K. D. and Walsh, M. G. 2002. Development of reflectance spectral libraries for characterization of soil properties. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 66:988-998.
- Siebielec, G.; McCarty, G. W.; Stuczynski, T. I. and Reeves, J. B. 2004. Near- and mid-infrared diffuse reflectance spectroscopy for measuring soil metal content. *J. Environ. Qual.* 33:2056-2069.
- Sørensen, L. K. and Dalsgaard, S. 2005. Determination of clay and other soil properties by near infrared spectroscopy. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 69:159-167.
- St. Luce, M.; Ziadi, N.; Nyiraneza, J.; Tremblay, G. F.; Zebbarth, B. J.; Whalen, J. K. and Laterrière, 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.
- Tekin, Y.; Tumsavas, Z. and Mouazen, A. M. 2012. Effect of moisture content on prediction of organic carbon and pH using visible and near-infrared spectroscopy. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 76:188-198.
- Terhoeven-Urselmans, T.; Schmidt, H.; Joergensen, R. G. 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.
- Valenciaga, D. and De Oliveira, E. 2006. La espectroscopia de reflectancia en el infrarrojo. *Revista Cubana de Ciencias Agrícolas*. 40:259-267.
- Vasques, G. M.; Grunwald, S. and Harris, W. G. 2009. Spectroscopic models of soil organic carbon in Florida, USA. *J. Environ. Qual.* 39: 923-34.
- Viscarra-Rossel, R. A.; Rizzo, R.; Demattê, J. A. M. and Behrens, T. 2010. Spatial modeling of a soil fertility index using visible-near-infrared spectra and terrain attributes. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 74:1293-1300.
- Viscarra-Rossel, R. A.; Walvoort, D. J. J.; McBratney, A. B.; Janik, J. L. 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.
- Volkan-Bilgili, A.; Van Es, H. M.; Akbas, F.; Durak, A. and Hively, W. D. 2010. Visible-near infrared reflectance spectroscopy for assessment of soil properties in a semi-arid area of Turkey. *J. Arid Environ.* 74:229-238.