

近红外光谱技术实时测定土壤中总氮及磷含量的初步研究

陈鹏飞^{1,2}, 刘良云¹, 王纪华^{1*}, 沈涛¹, 陆安祥¹, 赵春江¹

1. 国家农业信息化工程技术研究中心, 北京 100097

2. 中国农业大学资源与环境学院, 北京 100094

摘要 及时、准确探测土壤中的氮、磷含量, 有利于精准施肥决策, 提高肥料利用率。研究表明近红外技术能够探测土壤的物理和养分状况。针对不同土地利用类型, 在北京大兴地区采集 85 份土壤样品, 测定土壤氮、磷养分及其近红外漫反射光谱, 并利用傅里叶变换光谱技术和偏最小二乘回归法建立了土壤总氮(N)和总磷(P)的近红外光谱校正模型。所建模型的交叉检验决定系数(R_{cv}^2)分别为 0.862 6(N), 0.668 5(P)。用未参与建模的 10 个样品对模型进行外部检验, 总 N、总 P 的预测相关系数(r)分别为 0.969 8, 0.830 7, 预测标准误差(RMSEP)分别为 0.009 5%(N), 0.008 6%(P), RPD 值(检验集样品化学测定值标准差/预测标准误差)分别为 3.78(N), 1.69(P)。结果表明, 采用适当的光谱分析方法可以实现用近红外技术对土壤总 N 的精确探测及对土壤总 P 的粗略估测。

关键词 近红外漫反射光谱; 土壤; 总氮; 总磷

中图分类号: O657.3; S151.9 **文献标识码**: A

文章编号: 1000-0593(2008)02-0295-04

引言

氮和磷是植物生长发育所必需的营养元素, 其丰缺程度直接影响植物长势和收获产量及品质。土壤是植物生长的基质, 为植物生长提供各种营养物质和水分。长期以来, 农民为了提高作物产量, 盲目、大量的施用各种有机、无机肥料, 不仅加剧了环境污染, 也带来巨大的经济损失。因此提高肥料利用率已成为 21 世纪精准农业技术的主要目标之一。

要做到合理施肥就必须及时掌握作物在各个生长期的土壤养分状况及植物生长需养状况, 然后根据这些数据计算出最佳施肥量。但是目前实验室常规分析土壤养分的方法耗时, 繁琐, 不能及时监测土壤养分状况。

近红外技术(NIRS)是 20 世纪 60 年代兴起的一种快速分析技术, 具有简便、快速、低成本、非破坏和多组分同时测定等优点, 目前已广泛应用于医药、化工、农产品品质监测等领域^[1-4]。如近红外技术能用于土壤养分分析, 则可实现土壤养分含量的即时监测, 有利于精准施肥决策。目前, 国内外已有用近红外技术研究土壤肥力的报道, 但多集中于土壤有机质、氮素、水分的研究^[5-8], 关于测定土壤磷含量的报道较少。本研究探讨了应用近红外漫反射技术测定土壤中总氮, 总磷的方法, 建立并优化了近红外定量分析模型, 对

在国内实现用近红外光谱技术分析土壤总氮, 总磷进行了初步研究。

1 材料与方法

1.1 试验材料

根据土地利用方式(耕地, 果园, 林地, 菜地, 草地, 荒地, 湿地)在大兴地区选定 85 个采样点, 收集地表 0~20 cm 土壤作为分析样品。样品经过风干后, 过 1 mm 筛, 再用四分法取两份样品, 一份用于近红外分析, 另一份进行常规化学分析。

1.2 常规分析

土壤氮素用凯氏定氮法测定^[9], 土壤总磷用钼锑抗比色法测定^[10]。

1.3 近红外分析

1.3.1 仪器与样品漫反射光谱测定

近红外仪器采用 BUCHI(瑞士)的傅里叶变换型近红外光谱仪(NIRLab N-200)。仪器工作波数范围 4 000~10 000 cm^{-1} , 扫描 64 次, 分辨率 8 cm^{-1} 。

取适量已制备好的样品装入旋转样品杯中, 上机扫描。扫描 3 次, 求平均光谱存入计算机中。样品的近红外漫反射光谱如图 1 所示。

收稿日期: 2006-10-08, 修订日期: 2007-01-16

基金项目: 国家“973”项目(2007CB714401), 北京市自然科学基金重点项目(4061002)和北京市涌泉行动项目(YQEQ05)资助

作者简介: 陈鹏飞, 1982 年生, 国家农业信息化工程技术研究中心博士研究生 *通讯联系人 e-mail: wangjh@nercita.org.cn

1.3.2 建立近红外漫反射光谱校正模型的方法

将样品分为校正集和验证集。先用校正样品集建立校正模型,再做交叉检验,根据 R^2 , R_{cv}^2 , RMSEC, RMSECV 等指标对模型进行优化,确定模型。最后用验证集样品对模型进行外部验证。试验采用热电公司的 TQ Analyst (6.2) 光谱定量分析软件对模型进行优化。

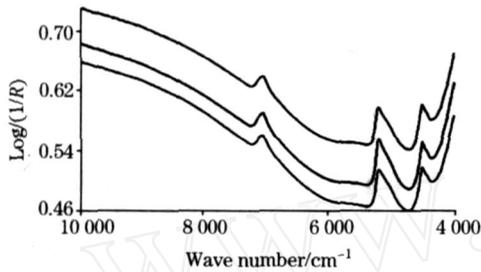


Fig 1 NIRS of soil sample

2 结果与分析

2.1 土壤总氮及总磷的化学分析结果

表 1 是 85 个土壤样品中总氮、总磷的常规分析结果。可以看出各营养成分含量的变幅比较大,所用样品应能很好的建立土壤中总氮,总磷的近红外校正模型。

Table 1 Total N and P of the sample (%)

成分	样品数量	平均数/ %	最小值/ %	最大值/ %	标准差/ %
N	85	0.057 1	0.012 0	0.159 0	0.032 2
P	85	0.064 7	0.043 0	0.122 0	0.014 7

Table 3 The optimum results for the calibration of soil nutrition contents

指标	样品数 n	建标决定系数 R^2	建标标准误差 RMSEC/ %	交叉检验决定系数 R_{cv}^2	交叉检验标准误差 RMSECV/ %
总 N	75	0.945 5	0.007 1	0.862 6	0.011 3
总 P	75	0.822 9	0.004 7	0.668 5	0.006 5

2.3 校正模型对土壤总 N 和 P 含量预测效果分析

校正模型建立后,采用外部验证的方法对所建模型的预测效果进行检验。表 4 为用校正模型对 10 个样品总 N 和总 P 含量的预测结果。从表中可以看出检验样品中总 N 和总 P 的近红外分析值与化学测定值间成对数据双尾 T ($P > 0.05$) 测验均未达到显著水平,表明预测值与常规分析值之间差异不大。校正模型的外部验证误差(RMSEP)分别为 0.009 5 % (N), 0.008 6 % (P)。检验集样品总 N 和总 P 含量的预测值与化学分析值之间的相关系数 (r) 分别为 0.969 8, 0.830 7 (见图 2)。另外,模型的 RPD(SD/ RMSEP)值也是衡量模型好坏的一个重要指标,好的模型具有高的 RPD 值。本实验建立的关于 N 的近红外校正模型的 RPD 值较高为 3.78。关于 P 近红外校正模型的 RPD 值较低为 1.69。上述结果表明,土壤总 N 的近红外校正模型的建模效果与预测效果均较好,可以用来对未知样品中总 N 含量进行实际预测。土壤总 P 的

2.2 氮及磷近红外校正模型的建立与优化

由于仪器、样品背景或其他因素的影响,近红外光谱分析中常出现谱图的偏移或漂移现象,若不处理,则会影响校正模型的质量和未知样品预测结果的准确性。因此,针对特定的样品光谱数据进行适当处理,减弱以至于消除各种非目标因素对光谱的影响,对提高校正模型的质量是必要的。

试验用 TQ 光谱定量分析软件对样品光谱进行求导,多元散射校正等各种预处理,最终根据 R^2 , R_{cv}^2 , RMSEC, RMSECV 等指标确定最优的光谱预处理方法及最佳谱区范围,并确定各模型的主因子数。N 和 P 的最佳光谱预处理方法和谱区范围见表 2, N 的主成分维数为 7, P 的主成分维数为 6。由此条件所建立的模型的决定系数最大,标准误差最小。

Table 2 Optimal conditions for establishing NIRS prediction models

参数	光谱处理方法	波数范围/ cm^{-1}	因子数
总氮	MSC	4 000 ~ 9 700	7
总磷	MSC + 2 nd derive + ND	7 679.90 ~ 595 5.80	6
		5 623.41 ~ 4 008.47	

注: 2 nd derive: 二阶求导; ND: Norris 平滑; MSC: 多元散射校正

利用以上建模条件,最终建立的校正模型见表 3。由表中可以看出所建 N 素近红外校正模型的建标决定系数和交叉检验决定系数均在 0.85 以上,且建标标准误差和交叉检验标准误差分别为 0.007 1, 0.011 3, 接近化学分析的准确度,说明 N 素近红外校正模型具有较好的预测效果。关于 P 近红外校正模型的交叉检验决定系数稍低为 0.668 5,所建模型的效果不是太好。

近红外校正模型的建模效果与预测效果不是太好,可以用来对未知样品中的总 P 含量进行粗略估测。

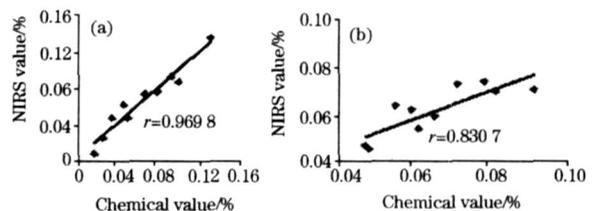


Fig 2 Correlation between the measured and predicted values of total N(a) and total P(b)

3 讨论

本试验建立的关于氮素近红外校正模型的建模决定系数

Table 4 Evaluation of the calibration models with validation data set

指标	样品数 n	近红外分析值平均值 ANL/ %	化学分析值平均值 LAB/ %	化学分析值标准误差 SD / %	预测标准误差 RMSEP/ %	RPD	$T_{0.05}$
总 N	10	0.061 8	0.066 3	0.035 9	0.009 5	3.78	NS
总 P	10	0.065 6	0.062 0	0.014 5	0.008 6	1.69	NS

注: $T_{0.05}$: 双尾 t 测验 (0.05 水平); NS: 差异不显著

与交叉检验决定系数分别为 0.945 5, 0.862 6, 要好于于飞健, 孙建英, 徐永明的结果^[11-13]。4 个实验的结果均表明近红外技术可以用来作为一种快速, 无损的手段来分析土壤样品中的总氮含量。土壤中的 N 素有 95% 以上以有机形式存在^[14], 参与有机物质的构建使它较易从土壤中探测出来, 而土壤总磷主要以无机形态存在, 用近红外分析时存在着一定的困难。目前较少有这方面的报道, 已有的几篇报道也表明基于总磷的近红外校正模型结果较差^[15-17]。本试验获取的关于总磷近红外校正模型的交叉检验决定系数在 0.65 以上, 预测相关系数也在 0.8 以上, 说明可以用近红外技术对其做粗略探测。可对其进行如下分析: 土壤中的磷分为有机磷和无机磷。有机磷部分可用近红外技术进行分析测定。无机磷可分为溶液磷, 吸附磷和矿物磷。溶液磷主要以磷酸根离子形式存在。吸附磷指吸附在土壤固相表面的磷酸根离子。这些磷酸根离子主要以 $H_2PO_4^-$ 和 HPO_4^{2-} 为主。由于这些离子都含有 $-OH$ 键, 理论上可用近红外技术对这部分磷做出估测。土壤矿物磷的类型主要有石灰性土壤中的磷酸钙盐和酸性土壤中的磷酸铁, 磷酸铝盐。其中磷酸铁, 磷酸铝盐都

含有 $-OH$ 键, 而磷酸钙盐又主要以氢氧磷石灰 (含有 $-OH$ 键) 为主, 理论上也可对其用近红外技术进行粗略估测。由于各部分均能用近红外技术进行估测, 所以理论上可以用近红外技术对土壤总磷进行分析。但鉴于模型的实际预测准确度不是很高, 生产中是否值得用近红外预测值来指导磷的施肥实践, 还需要结合其与常规施肥措施的比较试验来确定。

4 结 论

本研究收集了大兴地区多种土地利用方式的土壤样品, 用近红外漫反射技术建立了土壤 N 和 P 的近红外校正模型。模型的预斥范围分别为 0.012% ~ 0.1590% (N), 0.043% ~ 0.1220% (P)。模型的交叉检验决定系数分别为 0.862 6 (N), 0.668 5 (P), 交叉检验误差分别为 0.011 3%, 0.006 5%。用模型对 10 个未参于建标的样品进行预测, 预测相关系数为 0.969 8, 0.830 7, 预测标准误差分别为 0.009 5%, 0.008 6%, RPD 值分别为 3.78, 1.69。以上结果表明, 可实现用 NIRS 技术对土壤总 N 的准确探测及总 P 的粗略估测。

参 考 文 献

- [1] WANG Li, ZHUO Lin, HE Ying, et al (王 丽, 卓 林, 何 鹰, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析), 2004, 24(12): 1537.
- [2] HE Yong, LI Xiao-li, SHAO Yong-ni (何 勇, 李晓丽, 邵咏妮). Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析), 2006, 26(5): 850.
- [3] RUI Yu-kui, LUO Yun-bo, HUANG Kun-lun, et al (芮玉奎, 罗云波, 黄昆仑, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析), 2005, 25(10): 1581.
- [4] BAI Qi-lin, CHEN Shao-jiang, DONG Xiao-ling, et al (白琪林, 陈绍江, 董晓玲, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析), 2004, 24(11): 1345.
- [5] Morra M J, Hall M H, Freeborn L L. Soil Sci. Soc. Am. J., 1991, 55: 288.
- [6] Reeves J B, McCarty G W, Mesinger J J. J. Near Infrared Spectrosc., 1999, 7: 179.
- [7] Chodak M, Ludwig B, Khanna P, Beese F. J. Plant Nutr. Soil Sci., 2002, 165: 27.
- [8] Chang C, Laird D A, Mausbach M J, et al. Soil Sci. Soc. Am. J., 2001, 65: 480.
- [9] Association of Official Analytical Chemists, Official Methods of Analysis 13th ed. Assoc. Office. Anal. Chem., Washington, D C, 1980.
- [10] BAO Shi-dan (鲍士旦). The Analysis for the Agro-Chemistry of Soil (土壤农化分析). Beijing: China Agriculture Press (北京: 中国农业出版社), 2000. 74.
- [11] YU Fei-jian, MIN Shun-geng, JU Xiao-tang, et al (于飞健, 闵顺耕, 巨晓棠, 等). Chinese Journal of Analysis Laboratory (分析试验室), 2002, 21(3): 49.
- [12] SUN Jian-ying, LI Min-zan, ZHENG Li-hua, et al (孙建英, 李民赞, 郑立华, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析), 2006, 26(3): 426.
- [13] XU Yong-ming, LIN Qi-zhong, HUANG Xi-hua, et al (徐永明, 蔺启忠, 黄秀华, 等). Geography and Geo-Information Science (地理与地理信息科学), 2005, 21(1): 19.
- [14] HUANG Chang-yong (黄昌勇). Pedology (土壤学). Beijing: China Agriculture Press (北京: 中国农业出版社), 2004. 192.
- [15] Stenberg B, Jonson A, Borjesson T. Plant and soil., 2005, 269: 251.
- [16] Moron A, Cozzolino D. Journal of Near Infrared Spectroscopy, 2002, 10(3): 215.

[17] Malley D F, Yesmin L, Wray D, et al. Communications in Soil Science and Plant Analysis, 1999, 30: 999.

Real-Time Analysis of Soil N and P with Near Infrared Diffuse Reflectance Spectroscopy

CHEN Peng-fei^{1,2}, LIU Liang-yun¹, WANG J-hua^{1*}, SHEN Tao¹, LU An-xiang¹, ZHAO Chur-jiang¹

1. National Engineering Research Center for Information Technology in Agriculture, Beijing 100097, China

2. College of Resources and Environmental Sciences, China Agricultural University, Beijing 100094, China

Abstract Improving the efficiency of fertilization is an effective method of enhancing income for farmers, but it depends on measuring the soil nutrients accurately and rapidly. Near infrared reflectance spectroscopy (NIRS) is a fast method to detect the soil nutrients. In order to evaluate the feasibility of using NIRS to determine the soil N and P contents, the soil samples were collected from different LULC (land use and land cover) types in Daxing district, Beijing, and their biochemical parameters were determined by traditional chemical method. Then, the near infrared reflectance spectra of the samples were acquired, and NIRS models were built using partial least square regression (PLS) and Fourier transform technology for the total N and total P. The determination coefficients of cross validation for the total N and total P were 0.8626 and 0.6685 respectively. Ten samples were used to test the performance of the models. The coefficients of correlation between the chemically determined value and the NIRS predicted one were 0.9698(N) and 0.8307(P) respectively. The root mean standard error of prediction for N and P were 0.0095(%) and 0.0086(%), respectively. The ratios of RMSEP to SD(RPD) were 3.78(N) and 1.69(P). The results showed that the NIRS could be used to evaluate the soil N accurately and the soil P roughly.

Keywords Near infrared diffuse reflectance spectroscopy; Soil; Total N; Total P

(Received Oct. 8, 2006; accepted Jan. 16, 2007)

* Corresponding author