

土壤水分、有机质和总氮含量的 近红外光谱分析研究

彭玉魁 张建新 何绪生 卢恩双

(陕西省农业科学院, 陕西·杨凌 712100)

(西北农业大学, 陕西·杨凌 712100)

摘 要 本文首次采用了近红外光谱(NIRS)分析法对我国黄土区土壤水分、有机质和总氮含量进行评价分析。结果表明,该法与实验室化学分析法之间相关性高,误差小。52份样品定标结果:水分、有机质和总氮的复合相关系数分别为0.974, 0.938和0.942;标准误差分别为1.08, 0.23和0.042。74份样品的检验结果:相关系数分别为0.969, 0.921和0.928;估测标准误差分别为1.14, 0.28和0.046。三项组分的NIRS测值均达到了与实验室化学分析相似的水平。用NIRS法评价我国黄土区土壤水分、有机质和总氮含量具有快速、准确、简便、低耗等优点。

关键词 土壤水分, 有机质, 总氮, 近红外光谱分析法

中图分类号 S153.6

近红外光谱(Near Infrared Reflectance Spectroscopy 简称 NIRS)分析法是利用有机化学物质在其近红外光谱区内的光学特性快速估测某一有机物质中的一项或多项化学成分含量的新技术^[1]。该技术最早于70年代后期由美国UNDA的K. H. Norris博士研究开发^[2],它具有快速、方便、简单、准确及同时可分析多种组分(最多可达6种组分)的优点。现已广泛应用于谷物、食品、油料及饲料等的营养成分含量的分析^[3-6]。

早在70年代,国外学者就对土壤物质含量与土壤多光谱辐射特征做过研究。Hunt和Salisbury研究指出,土壤中一些矿物质在近红外(NIR)区具有清晰的光谱纹迹^[7]。Bowers和Hanks, Al-Abbas等分别研究发现土壤有机质在NIR区具有与有机化合物几种官能团相关的特征纹迹(如羟基、羧基和胺)^[8,9]。Dalal和Henry用NIRS法预测了澳大利亚土壤的水分、有机碳和总氮,他们预测的土壤有机质含量变幅在0—2.6% C的范围内,而在有机质含量较低或较高的情况下,NIRS预测值存在着偏差^[10]。Morra等也研究了NIRS法预测较均质土壤有机碳和总氮的能力^[11]。Den-Dor和Banin研究发现有机质含量分别为0—4%和4%—14%的两组土壤样本间,NIRS的预测效果并不一致,存在着明显的偏差,他们认为通过分析土壤有机质的C/N比率来了解土壤有机质的分解阶段,从而改进NIRS预测土壤有机质的准确度^[12]。

NIRS法在我国目前正处于引进使用阶段,近年来在谷物品质及饲料常规分析方面已有诸多研究,而在土壤科学领域尚未见应用研究的报道。本文首次采用了NIRS法对我国

黄土高原土壤水分、有机质和总氮含量进行了评价分析,为进一步应用 NIRS 法研究我国不同土壤特性和养分开辟了新的途径。

1 材料与方 法

1.1 采样与制样

按照 NIRS 法定标要求,模拟其常态分布规律,拉开梯度档次设计标样。将从陕西、山西、甘肃、宁夏、青海等地采集的 126 份土壤样品(每份重 1000g)风干、磨碎,并通过 0.25mm 孔筛。四分法取样 200g,分成 2 份,一份用于实验室化学分析,另一份用于 NIRS 法测定,其余样品贮藏备用。

1.2 实验室化学分析

水分采用 105℃ 烘干法测定,允许相对偏差为 1%;土壤有机质采用丘林法测定,相对偏差不超过 0.10%;总 N 用瑞典 Tecator Kjeltac System II 型半微量凯氏定氮仪测定,允许相对偏差 1%。以上测定均重复 4 次以上。

1.3 仪器

近红外光谱分析仪系美国 Neotec 公司生产的 51A 型饲料品质分析仪,配有 IBM PC / XT 微机与之联机。仪器的旋转滤波系统装有 6 个倾斜式滤光片,共 768 个脉冲点(波长点),扫描 1500—2360nm 近红外光谱区。各组分含量的测定基于各组分最佳脉冲点的选择,按照式(1)回归方程自动测定结果:

$$\text{土壤组分含量} = C_0 + C_1(D_\rho)_1 + C_2(D_\rho)_2 + C_3(D_\rho)_3 + C_4(D_\rho)_4 + C_5(D_\rho)_5 + C_6(D_\rho)_6 \quad (1)$$

其中: C_{0-6} 为多元线性回归系数; $(D_\rho)_{1-6}$ 为各组分最佳脉冲点的反射光密度值($D_\rho = -\lg\rho$, ρ 为反射比)。该方程准确的反映了定标范围内一系列样品的测定结果,与实验室常规测定法之间的标准偏差 SE 为:

$$SE = [\Sigma(y - x)^2 / (n - 1)]^{1/2} \quad (2)$$

式中, x 表示实验室常规法测定值, y 表示近红外光谱法测定值, n 为样品数。

1.4 NIRS 分析法

定标样品在同一水分基础上按照 51A 型 NIRS 法操作程序,寻找最佳脉冲点组合和数学处理方法,进行样品定标组的定标和样品检验组的检验。定标样品经过仪器的光学扫描和数学运算,求得 C 值,复合相关系数(MR)和标准偏差(SE),建立起多元线性回归方程,再用该回归方程进行样品检验组的实测,并与实验室化学分析结果比较。

2 结果与分析

2.1 土壤三种成分的实验室测定值

水分、有机质和总氮含量的测定结果见表 1。三种成分含量变幅较大,基本上满足

表 1 土壤 3 种成分实验室测定值

Table 1 The measured values of three constituents of soil in the lab.

| 项 目 Item | 样品数(份) Number of sample | 含 量 Content | 平均值(%) Mean | 标准差(SD) Standard deviation |
|-------------|----------------------------|----------------|----------------|-------------------------------|
| 水 分 | 126 | 3.68—13.21 | 7.31 | 0.61 |
| 有机质 | 126 | 0.45—1.68 | 0.91 | 0.18 |
| 总 氮 | 126 | 0.041—0.142 | 0.104 | 0.014 |

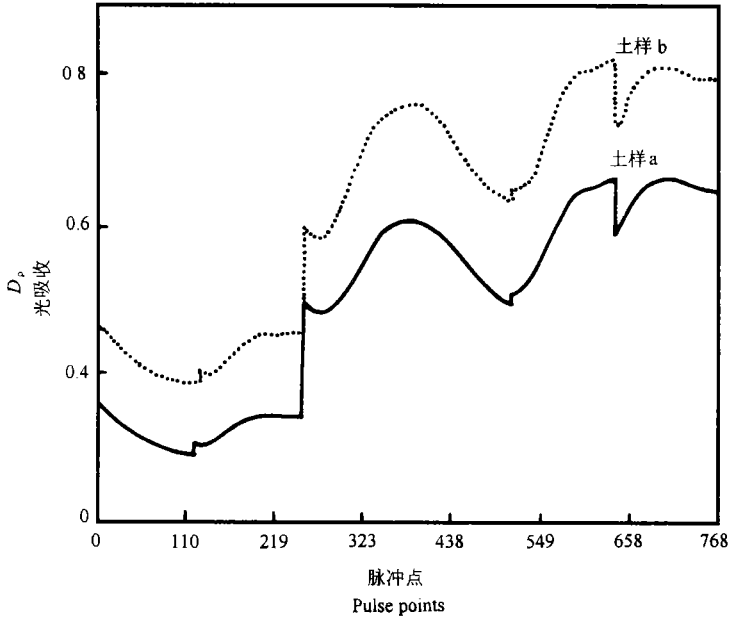


图 1 有机质 (a, 0.94%; b, 0.92%) 和总氮 (a, 0.112%; b, 0.113%) 含量基本相同, 水分含量不同 (a, 4.85%; b, 11.24%) 的两个土壤样品的近红外光谱图

Fig.1 NIR spectra of two soil samples containing similar organic matter (a, 0.94%; b, 0.92%) and total N content (a, 0.112%; b, 0.113%) but different moisture contents (a, 4.85%; b, 11.24%)

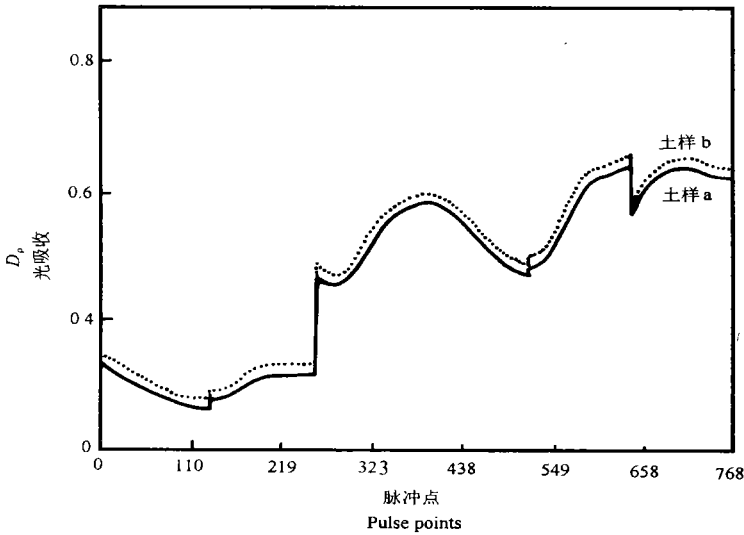


图 2 水分含量基本相同 (a, 7.52%; b, 7.54%) 而有机质含量不同 (a, 0.49%; b, 1.28%) 的两个土壤样品的近红外光谱图

Fig.2 NIR spectra of two soil samples containing similar moisture (a, 7.52%; b, 7.54%) but different organic matter content (a, 0.49%; b, 1.28%)

NIRS 的定标要求。

2.2 最佳脉冲点和数学方法的选择

分别选取在同一有机质和总氮含量基础上,水分含量相差较大的两个土壤样品和同一水分基础上有机质含量相差较大的两个土壤样品进行光谱扫描,见图 1 和图 2。结果表明,近红外光谱特征与成分含量之间呈明显的线性关系,与 Dalal 和 Henry 的研究结果基本一致。

选取 10 份有代表性的土壤样品进行逐步多元线性回归分析,筛选最佳脉冲点组合和数学处理方法,结合前人测定 3 种成分所选用的波长,对 3 项组分进行预定标。表 2 表明,第 2 组脉冲点组合测定水分含量相关性较高,但其它 2 种成分均不如第 4 组,因此,实际定标中选用第 4 组脉冲点组合及相应的数学方法。

表2 不同脉冲点组合及数学方法对3种成分的预定标

Table 2 The precalibration of different pulse point combinations and mathematic manipulation for three constituents of soil

| 组别 Group | 脉冲点组合 Pulse points combination | | 数学方法 ¹⁾ Math. manipulation | 水分 Moisture | | | 有机质 Organic matter | | | 总氮 Total N | | |
|-------------|--------------------------------------|---------|---|----------------|-------|------|-----------------------|-------|------|---------------|-------|-------|
| | | | | <i>n</i> | MR | SE | <i>n</i> | MR | SE | <i>n</i> | MR | SE |
| | 1 | 257/417 | 256/307 | | | | | | | | | |
| | 217/159 | 258/307 | F003 | 10 | 0.978 | 1.02 | 10 | 0.953 | 0.18 | 10 | 0.934 | 0.032 |
| | 670/697 | 697/747 | | | | | | | | | | |
| 2 | 257/417 | 256/307 | | | | | | | | | | |
| | 217/159 | 258/307 | F004 | 10 | 0.989 | 1.00 | 10 | 0.895 | 0.25 | 10 | 0.942 | 0.031 |
| | 670/697 | 697/747 | | | | | | | | | | |
| 3 | 257/417 | 258/307 | | | | | | | | | | |
| | 256/217 | 159/307 | F004 | 10 | 0.965 | 1.08 | 10 | 0.941 | 0.21 | 10 | 0.932 | 0.034 |
| | 670/697 | 697/747 | | | | | | | | | | |
| 4 | 257/417 | 258/307 | | | | | | | | | | |
| | 256/217 | 159/307 | F003 | 10 | 0.982 | 0.96 | 10 | 0.964 | 0.17 | 10 | 0.975 | 0.028 |
| | 670/697 | 697/747 | | | | | | | | | | |

1) 51A 型近红外光谱分析仪的微处理系统对于样品测定提供了六种不同的数学方法,其中方法三(F003)对消除因极度的变量干涉和颗粒大小引起的偏差最有效;方法四(F004)对消除因存在相对稳定的干涉引起的偏差最有效。

2.3 NIRS 定标及检验结果

用 52 份土壤样品分别进行水分、有机质和总氮含量的 NIRS 定标,选用 6 对脉冲点组合

表3 土壤样品3种成分的NIRS定标及检验结果

Table 3 The results of calibration and inspection of NIRS for three constituents of soil

| 成分 Constituent | 定标 Calibrations | | | 检验 Inspection | | |
|-------------------|----------------------------|--------------|------------|----------------------------|------------------------------------|---------------|
| | 样品数 Number of sample | 复合相关系数 MR | 标准误差 SE | 样品数 Number of sample | 相关系数 Correlation coefficient | 估测标准误差 SEP |
| | 水分 | 52 | 0.974 | 1.08 | 74 | 0.969 |
| 有机质 | 52 | 0.938 | 0.23 | 74 | 0.921 | 0.28 |
| 总氮 | 52 | 0.942 | 0.042 | 74 | 0.928 | 0.046 |

(257 / 417, 258 / 307, 256 / 217, 159 / 307, 670 / 697, 697 / 747) 为最佳测定波长, 数学方法为 F003, 建立定标方程; 用 74 份土壤样品分别对定标成分进行检验, 均得到较理想的结果, 见表 3。定标样品及检验样品 3 种成分的 NIRS 法与实验室化学法 (Lab.) 测定值之间的相关关系分别见图 3 和图 4。

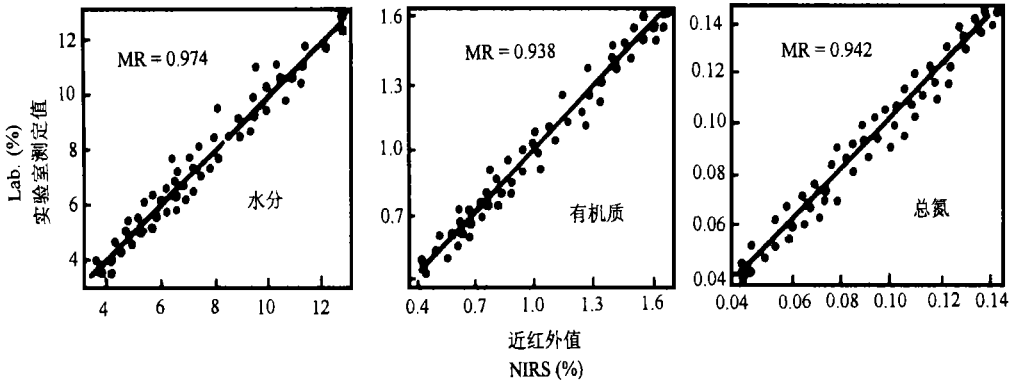


图3 土壤定标样品3种成分的NIRS与化学法测定值的相关性

Fig.3 The correlation between chemical analysis values and NIRS analysis values of three constituents of calibrated soil samples

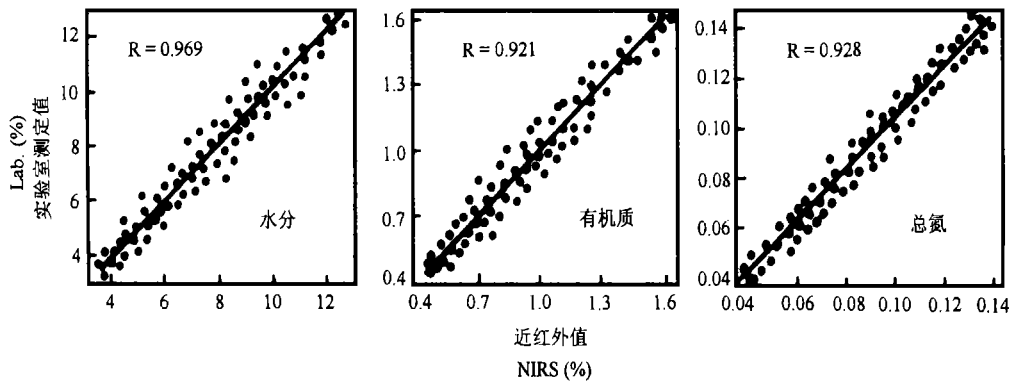


图4 土壤检验样品3种成分的NIRS与化学法测定值的相关性

Fig.4 The correlation between chemical analysis values and NIRS analysis values of three constituents of inspected soil samples

3 讨论

1. 土壤样品的 NIRS 光谱特征 $\lg(1/R)$ 是在一个较大范围内 (1500—2360nm) 的光谱吸收, 其谱线特征的差异主要取决于土壤水分含量的差异 (图 1), 而随有机质和总氮含量变化不大 (图 2)。说明 $\lg(1/R)$ 的高低对水分含量反应很敏感, 对有机质和总氮则次之。然而对于一定的土壤的近红外光谱, 选择多组波长点共同作用, 建立多元线性回归分析, 使得有机质和总氮含量测定也具有相当的可靠性。因此作者在土壤 3 种成分含量测定中

选择了 6 对脉冲点组合及相应的数学处理方法,取得了满意的定标结果。

2. 正确设计定标样品是保证 NIRS 法准确可靠的重要条件,如果定标样品不能很好地代表实测对象,那么即使土壤样品的实验室测值分析得再准确,通过 NIRS 也不能准确估测样品的成分含量。所以在选取定标样品时,作者按照样品各成分的常态分布规律有意识进行了梯度设计和标样的选择。

3. 在近红外光谱区反射光谱与样品组分的含量呈线性关系,而光散射与粉碎粒径的大小和均匀程度有关^[1]。实验中我们采用了通过 1mm 孔径和 0.25mm 孔径的土壤样品分别进行了 NIRS 法预测(表 4),结果表明通过 0.25mm 孔径的样品估测效果优于 1mm 孔径样品,尤其对水分影响更为明显。这种样品粒径效应很可能由于较大的介面出现的漫反射所致。而且样品粒径的大小还影响装样的均匀度,进而影响测值精度。

表4 土壤不同粒径样品定标方程的检验

Table 4 The test of calibration equation of soil samples of different particle sizes

| 成分 Constituent | 1mm孔径样品 | | | 0.25mm孔径样品 | | |
|-------------------|------------------------------|-------|------|---------------------------------|-------|------|
| | Sample of soil particles≤1mm | | | Sample of soil particles≤0.25mm | | |
| | R | SEP | C.V. | R | SEP | C.V. |
| 水分 | 0.934 | 1.23 | 4.4 | 0.969 | 1.16 | 2.8 |
| 有机质 | 0.918 | 0.34 | 6.5 | 0.932 | 0.27 | 4.9 |
| 总氮 | 0.914 | 0.052 | 7.4 | 0.942 | 0.041 | 6.3 |

4 结 论

1. 通过对我国黄土区土壤水分、有机质和总氮含量的近红外光谱分析方法研究,NIRS 法与实验室测定值之间达到显著相关。填补了该法在我国土壤科学领域里应用的空白。

2. NIRS 法具有快速、简便、准确及同时可分析多种组分的优点,在土壤快速检测及土壤推荐施肥方面具有广阔的应用前景。

参 考 文 献

1. 张子仪,陈雪秀,任鹏等. 近红外光谱分析技术. 北京:中国农业科技出版社,1992
2. Norris K H, Barnes R F, Moore J E, Shenk J S. Prediction forage quality by NIRS. *J. Animal Sci.*, 1976, 43(4):889—897
3. 彭玉魁,李菊英,NIRS 法同时测定小麦种子水分、粗蛋白、赖氨酸和粗淀粉含量研究. *西北农业学报*, 1996, 5(3): 31—34
4. 彭玉魁,李菊英,祁振秀. 近红外光谱分析技术在小麦营养成分鉴定上的应用. *麦类作物*, 1997, 17(2): 33—35
5. 马学增,王吉祥,彭玉魁. 近红外光谱法估测饲料用裸大麦品质的应用研究. *西北农业学报*, 1992, 1(2): 69—74
6. 魏瑞兰. 近红外光谱分析技术在花生(粕)可利用氨基酸评定中的应用. *中国畜牧杂志*, 1987, (6): 3—7
7. Hunt G R, Salisbury J W. Visible and near infrared spectra of minerals and rocks, I. Silicate minerals. *Mod. Geol.*, 1970, 1:283—300
8. Bowers S A, Hanks R J. Reflection of radiant energy from soil. *Soil Sci.*, 1965, 100:130—138
9. Al-Abbas, Swain H H, Baumgardner M F. Relating organic matter and clay content to the multispectral

radiance of soil. *Soil Sci.*, 1972, 114:477—485

10. Dalal R C, Henry R J. Simultaneous determination of moisture, organic carbon and total nitrogen by near infrared reflectance spectroscopy. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1986, 50:120—123
11. Morra M J, Hall M H, Freeborn L L. Carbon and nitrogen analysis of soil fractions using near-infrared reflectance spectroscopy. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1991, 55:288—291
12. Ben-Dor E, Banin A. Near-infrared analysis as a rapid method to simultaneously evaluate several soil properties. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1995, 59:364—372

ANALYSIS OF SOIL MOISTURE, ORGANIC MATTER AND TOTAL NITROGEN CONTENT IN LOESS IN CHINA WITH NEAR INFRARED SPECTROSCOPY

Peng Yu-kui Zhang Jian-xin He Xu-sheng

(*Shaanxi Provincial Academy of Agricultural Sciences, Yangling, Shaanxi 712100*)

Lu En-shuang

(*Northwestern Agriculture University, Yangling, Shaanxi 712100*)

Summary

The soil moisture (SM), organic matter (OM) and total nitrogen (TN) contents in loess in China have been first evaluated and analysed with near infrared (NIR) spectroscopic method in this paper. The results show that the values measured by NIR are closely correlated with that measured by chemical analysis method and its errors are smaller than the latter. The tested results of 52 samples indicate that the multicorrelation coefficients of soil moisture, organic matter and the total nitrogen are 0.974, 0.938 and 0.942 respectively, and their standard deviations are 1.08, 0.23 and 0.042 respectively; The tested results of 74 samples show that the correlation coefficients for three tested items (R) are 0.969, 0.921 and 0.928; and the estimated standard deviations are 1.14, 0.28 and 0.046 respectively. All the results of the three tested items close to the results obtained by the chemical analytical method in laboratories.

Key words Soil moisture, Organic matter, Total nitrogen, Near infrared spectroscopic method