



中国农业大学
China Agricultural University

中国植物营养与肥料学会2019年学术年会—农化测试技术分会场

基于中红外光谱测定土壤性质的 研究进展

崔若然

中国农业大学

2019.8.8

重庆



目录 *Contents*



中国农业大学
China Agricultural University

Part 01 / 研究背景

Part 02 / 国内外研究进展

Part 03 / 研究内容

Part 04 / 研究展望



目录 Contents



中国农业大学
China Agricultural University

Part 01 / 研究背景

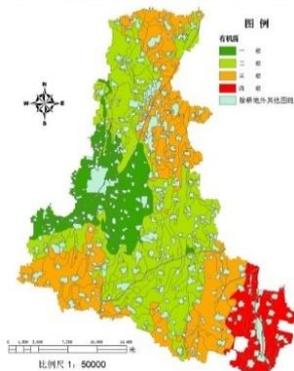
Part 02 / 国内外研究进展

Part 03 / 研究内容

Part 04 / 研究展望



研究背景



养分配方和形态配伍

配

农化服务
质量控制

产

施

供

增效基础肥
掺混新产品



新型智能配肥机

新型肥料供应
与营销模式

土壤测试技术



测

掺混肥配套
施肥技术

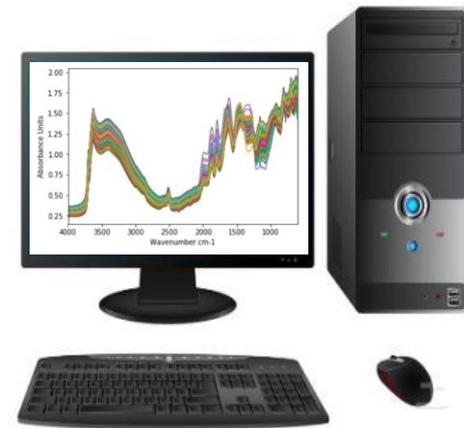


红外光谱分析技术

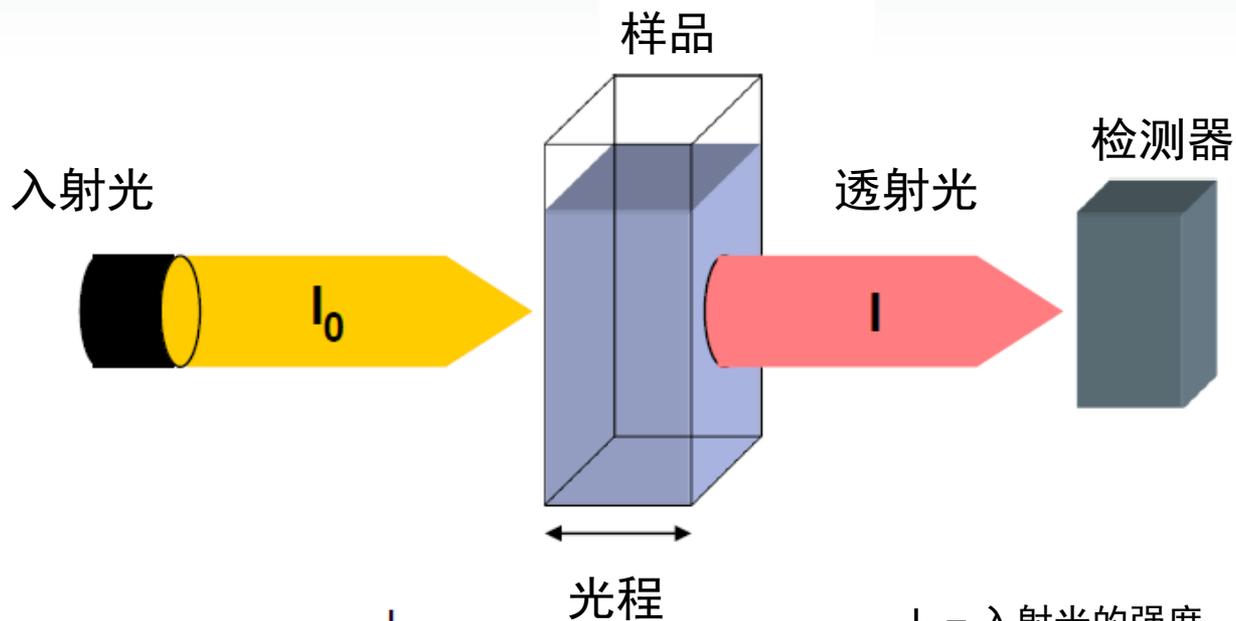
- ❑ **常规方法**：测土耗时长、设备投资大、不便携带、操作复杂、所依赖的辅助设备多和测试费用高等。
- **光谱方法**：红外光谱分析技术是一种**快速、简便、无损**的**绿色**分析技术。



研究级傅立叶红外光谱仪 TENSOR II (布鲁克)



数据分析



透射比 $T = \frac{I}{I_0}$

吸光度 $= A = \log \frac{1}{T} = \varepsilon \cdot c \cdot d$

- I_0 = 入射光的强度
- I = 透射光的强度
- d = 吸收介质的厚度
- c = 吸光物质的浓度
- ε = 摩尔吸光系数

图1 吸收光谱定量分析的理论基础

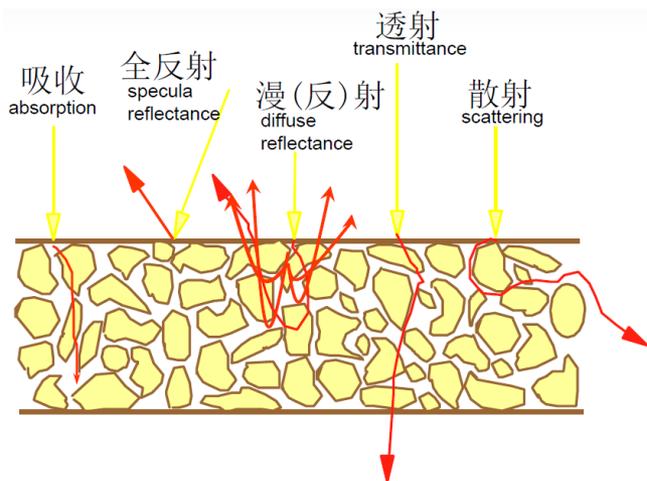


图2 光与物质的相互作用

- 与光谱重要波段相关的土壤属性
 - 矿物成分
 - 氧化铁
 - 有机物
 - 土壤水分
 - 碳酸盐
 - 可溶性盐
 - 粒度分布

中红外漫反射光谱

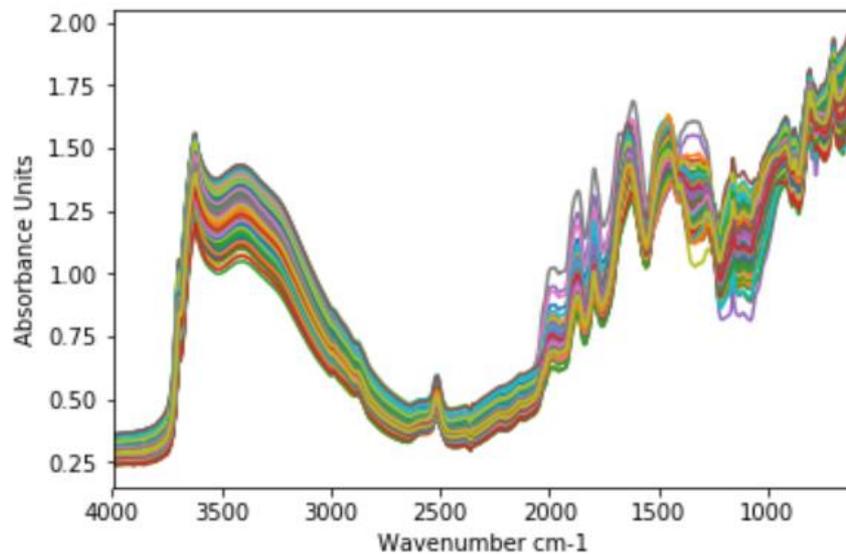
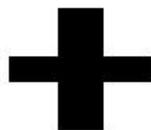
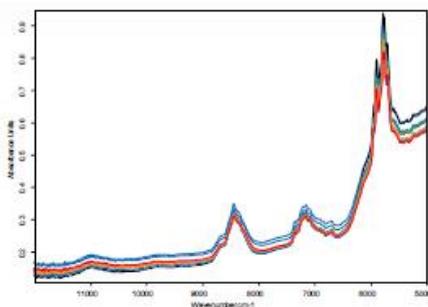


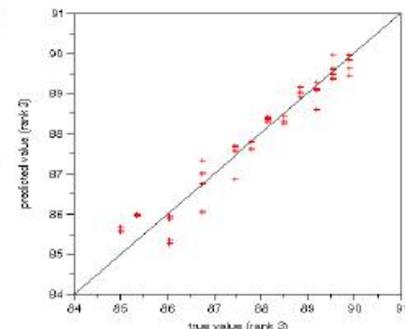
图3 曲周县中红外土壤原始光谱图

模型建立和样品预测过程

建立模型



Component	A	B	C
Units	%	%	%
spectrum1	71.30	7.03	21.67
spectrum2	79.30	3.06	17.64
spectrum3	78.40	8.34	13.26
spectrum4	84.03	4.32	11.65
...
spectrum11	85.02	1.34	13.64
spectrum12	78.34	3.85	17.81



1. 采集光谱

2. 标准方法分析样品

3. 优化、检验和建立模型

分析样品



Report	
Sample #081897-049	
Component A	81.55%
Component B	5.38%
Component C	13.06%

1. 测定未知样品光谱

2. 调用模型

3. 预测结果

目录 Contents



中国农业大学
China Agricultural University

Part 01 / 研究背景

Part 02 / 国内外研究进展

Part 03 / 研究内容

Part 04 / 研究展望



国内外研究进展

- 全球范围，92个国家，共计23631个土壤光谱(vis-NIR)

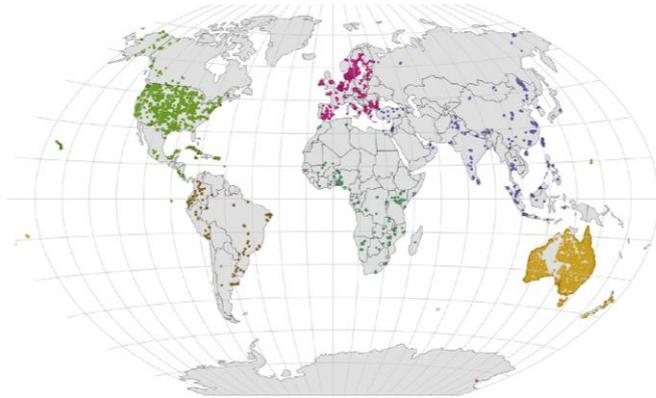


图4 样品分布

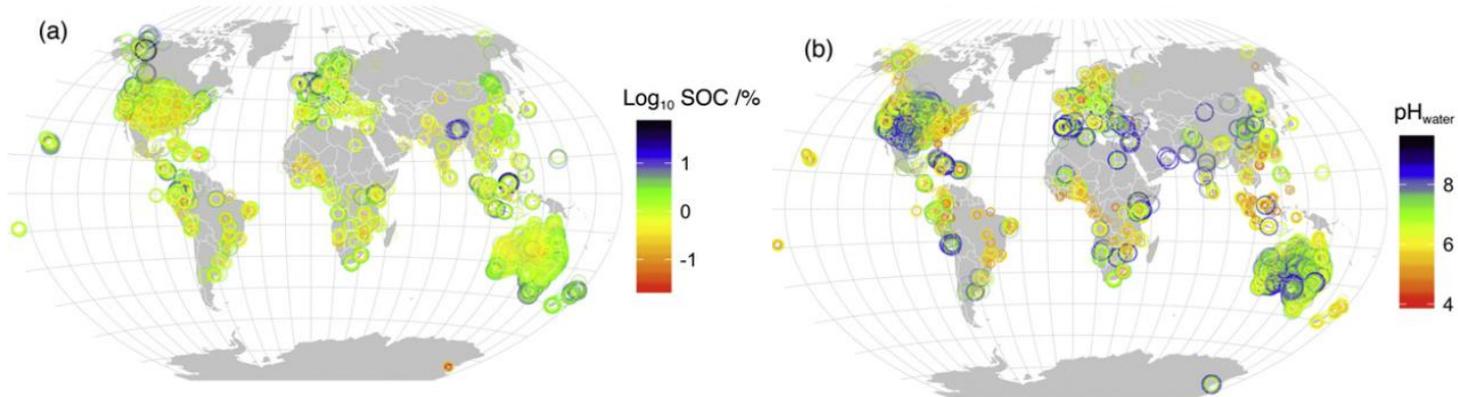
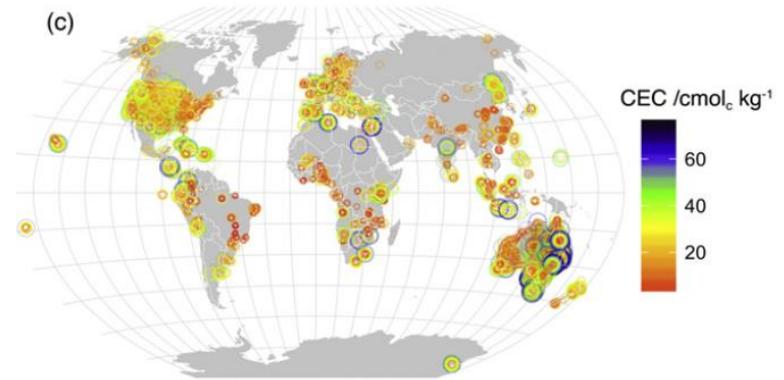
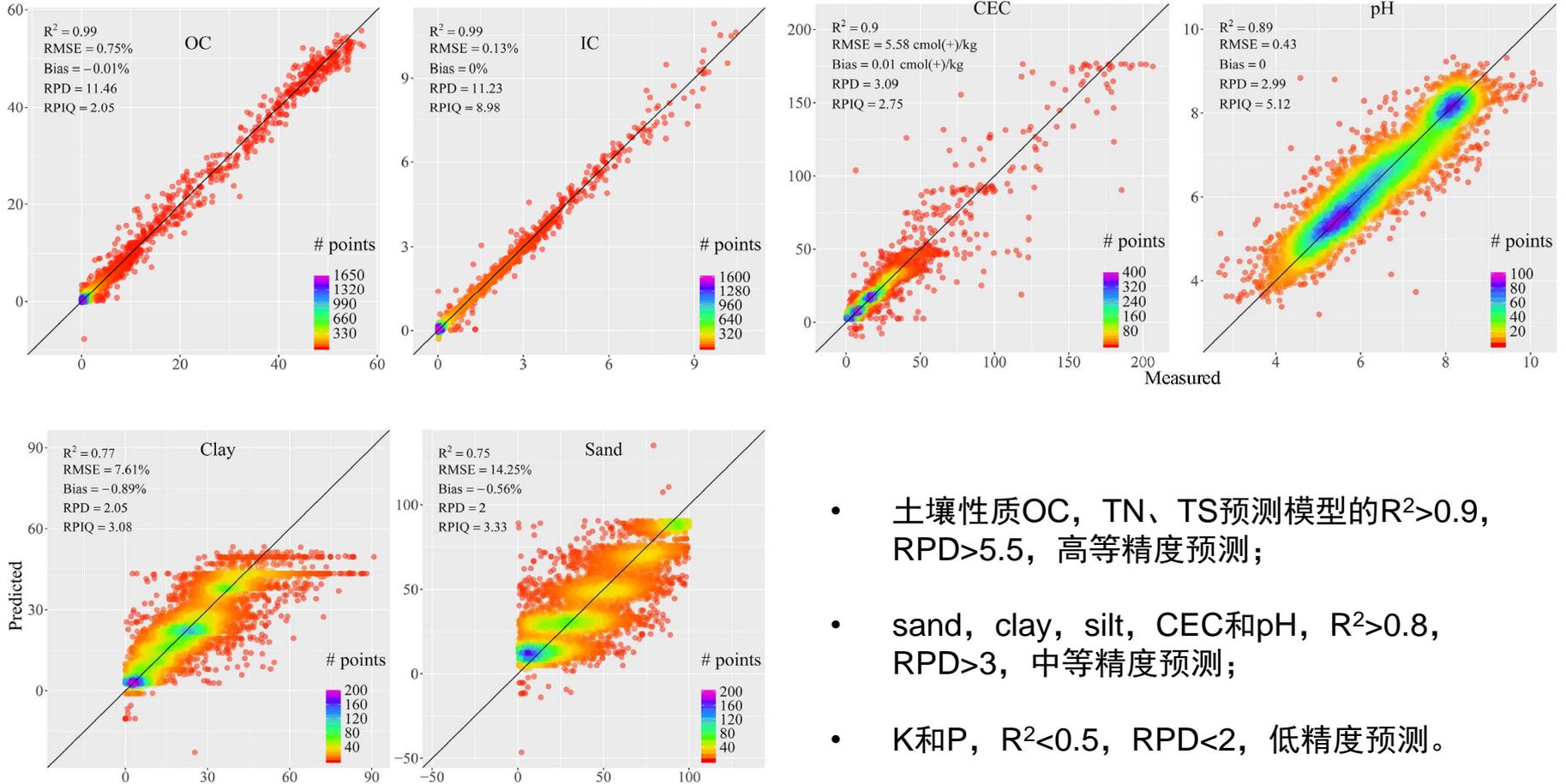


图5 利用光谱法预测土壤属性数据的空间分布

国内外研究进展

- 国家范围，来自美国的土样，共计20153个样品(MIR-DRF)



- 土壤性质OC, TN、TS预测模型的 $R^2 > 0.9$, RPD > 5.5, 高等精度预测;
- sand, clay, silt, CEC和pH, $R^2 > 0.8$, RPD > 3, 中等精度预测;
- K和P, $R^2 < 0.5$, RPD < 2, 低精度预测。

图6 人工神经网络建模

国内外研究进展

- 区域范围，中国丽水的土样，共计573个样品(FTIR-PAS)

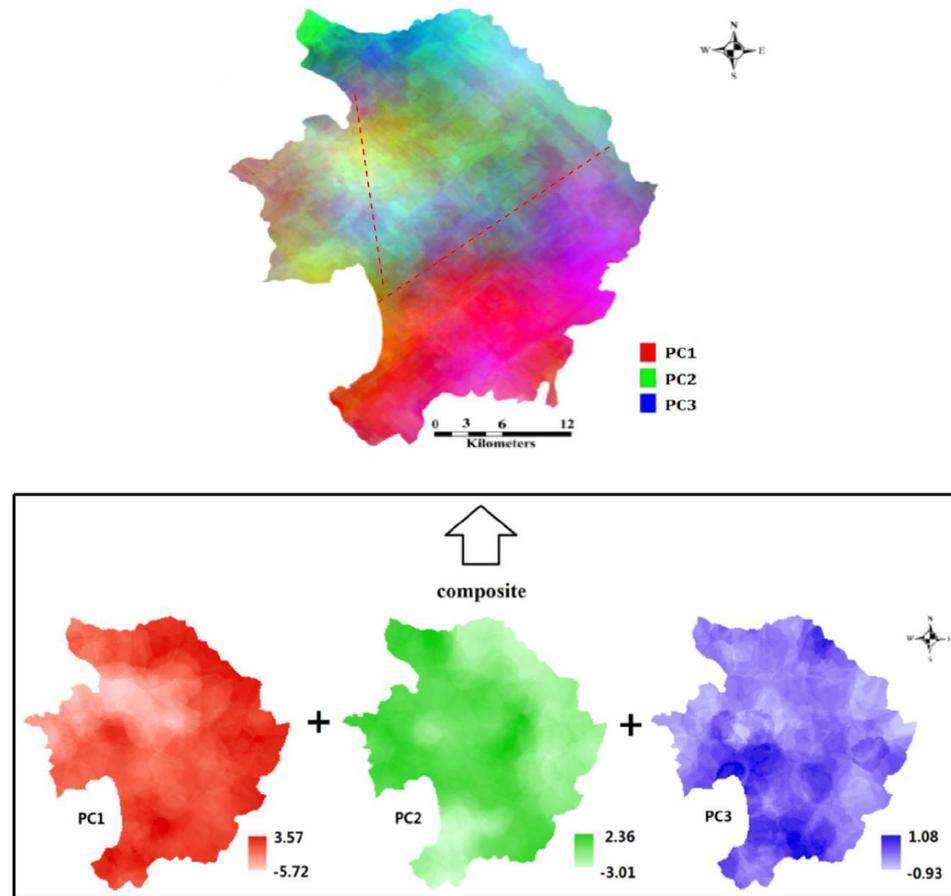


图 7基于RGB转换方法合成的土壤图

- 用红绿蓝三基色方法将谱线转换为土壤成像数据，以展示土壤的异质性。

目录 Contents



中国农业大学
China Agricultural University

Part 01 / 研究背景

Part 02 / 国内外研究进展

Part 03 / 研究内容

Part 04 / 研究展望



研究内容—土壤有机质，全氮中红外光谱模型的建立

➤ 材料与方法

曲周县域土样：n = 499

- 土壤类型：
 - 潮土、褐土、盐土

采样方法：采用1公里×1公里网格调查法

丹棱县域土样：n = 90

- 土壤类型：
 - 红壤、黄土、紫色土、褐土

梨树实验地土样：n = 225

- 土壤类型：
 - 冲积土、草甸土、风沙土

➤ 土壤养分传统测定方法：

有机质：重铬酸钾容量法—外加热法

全氮：半微量开氏法

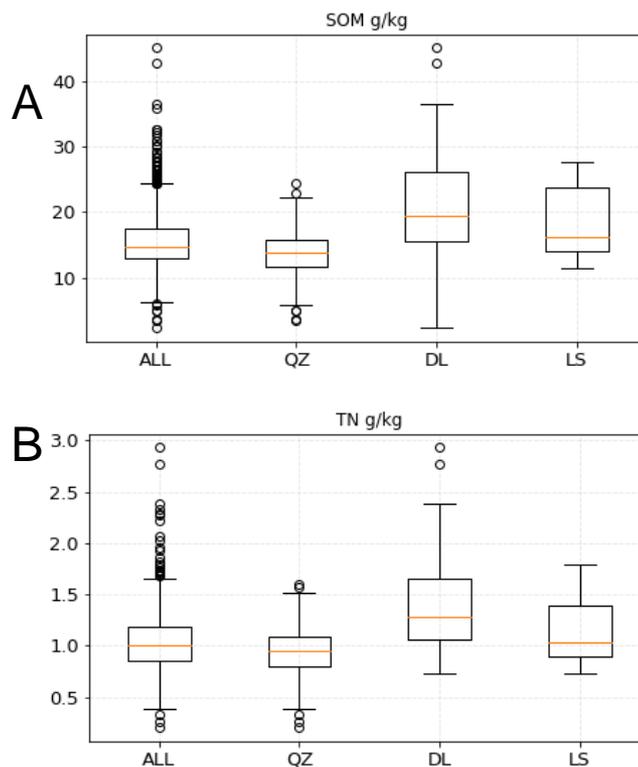


图8 A:有机质含量 B:全氮含量

➤ 土样预处理方法：

- 风干、磨细、过筛；测试前置于105℃烘箱中烘干2h

➤ 光谱采集方法：

- 仪器型号：中红外光谱仪Tensor II（布鲁克，德国）
- 光源：中红外 4000cm⁻¹ — 400cm⁻¹
- 分辨率：4cm⁻¹
- 样品扫描时间：32s



图9 样品盘



图10研究级傅立叶红外光谱仪 TENSOR II (布鲁克)

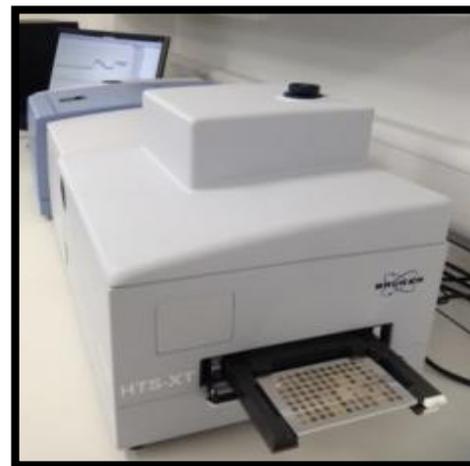


图11 样品装盘

➤ 样品集划分方法

Kennard Stone

校正集：70%，验证集30%

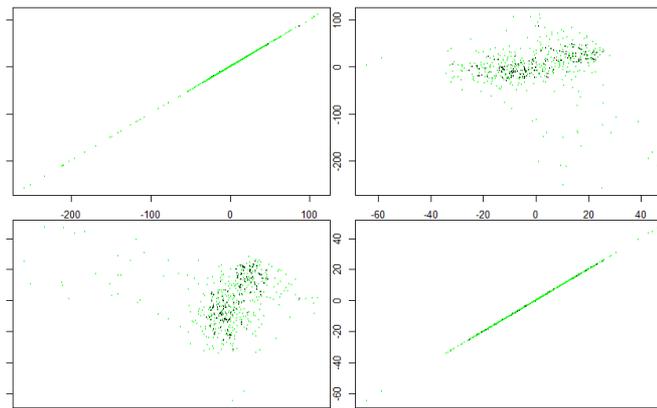


图12 样品集的划分

➤ 偏最小二乘PLS

第一步，矩阵分解，其模型为：

$$X = TP + E$$

$$Y = UQ + F$$

第二步，将T和U作线性回归

$$U = TB$$

预测时，先求出未知样品X矩阵的T未知，再按下式计算浓度

$$Y_{\text{未知}} = T_{\text{未知}} BQ$$

➤ 最佳LV数选择方法



图13 留一交叉验证法

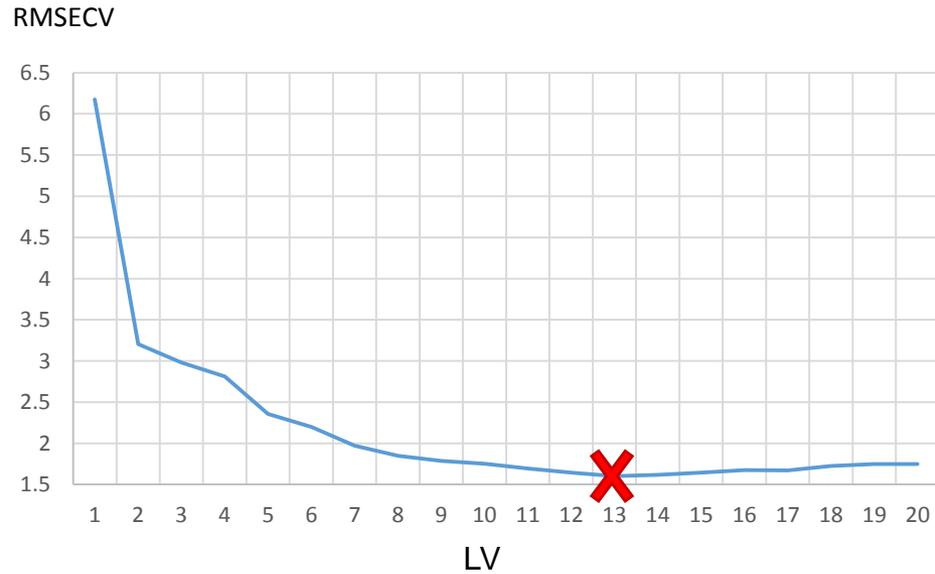
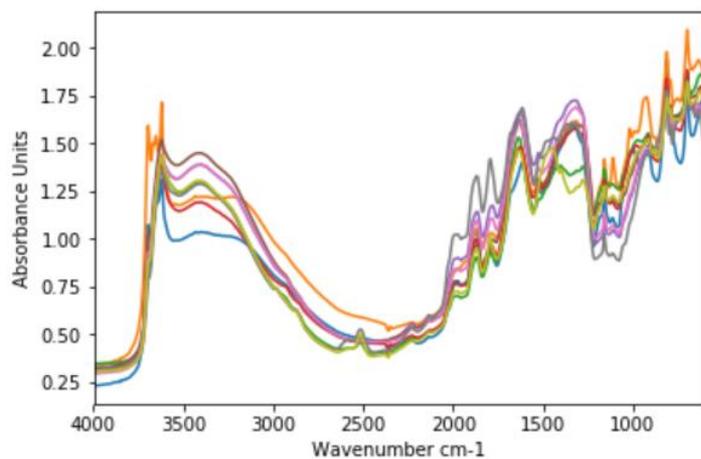
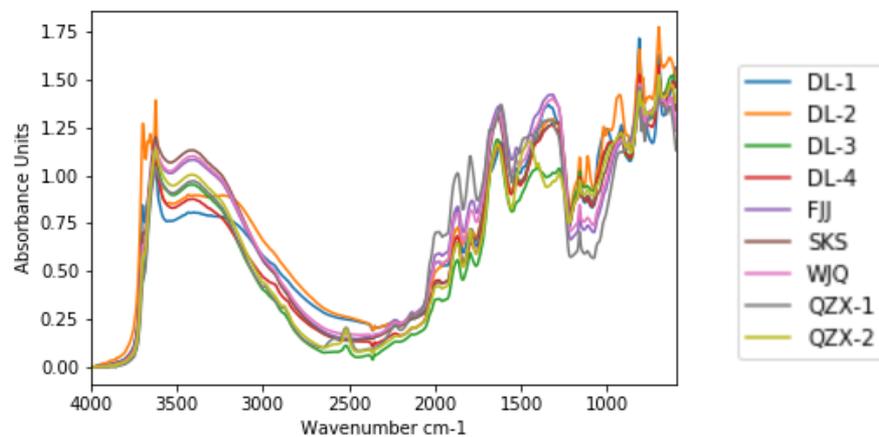


图14 LV对PLS校正模型的EMSECV值的影响

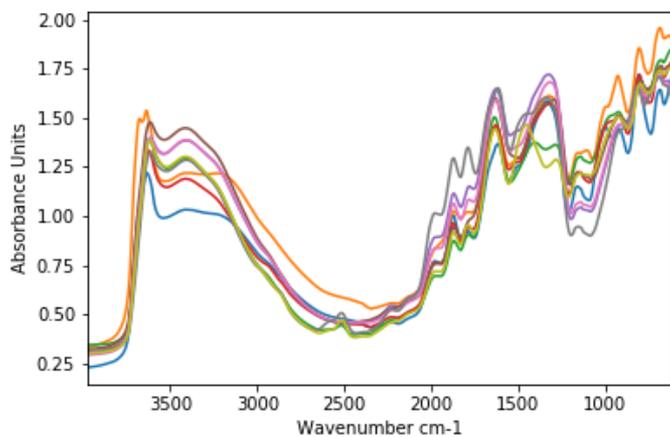
➤ 光谱预处理方法



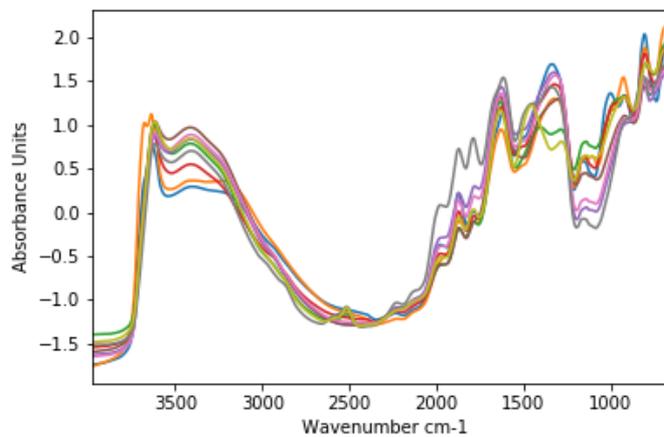
原始光谱



基线校正



平滑

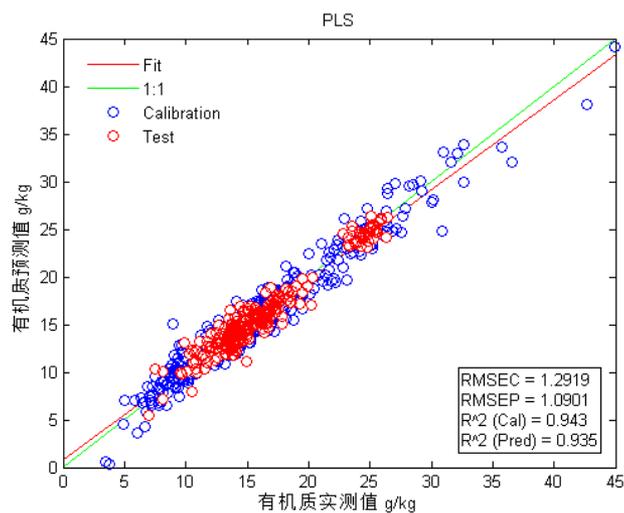


一阶导数+矢量归一化

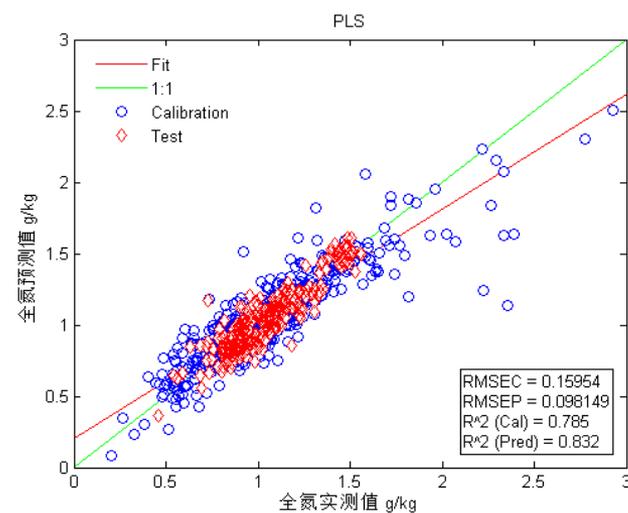
➤ 土壤有机质、全氮PLS模型

表1 PLS模型评价指标

养分指标	预处理	LV	R ²	RPD	RMSEP
SOM	SG+SNV	15	0.935	2.82	1.090
TN	SG+SNV	17	0.832	1.80	0.098



a)



b)

图15 PLS-MIR模型
a:有机质模型； b:全氮模型

➤ 土壤有机质、全氮PLS-ANN模型

表2 PLS-ANN模型评价指标

养分指标	预处理	LV	R ²	RPD	RMSEP
SOM	SG+SNV	15	0.938	2.88	1.083
TN	SG+SNV	17	0.894	2.23	0.076

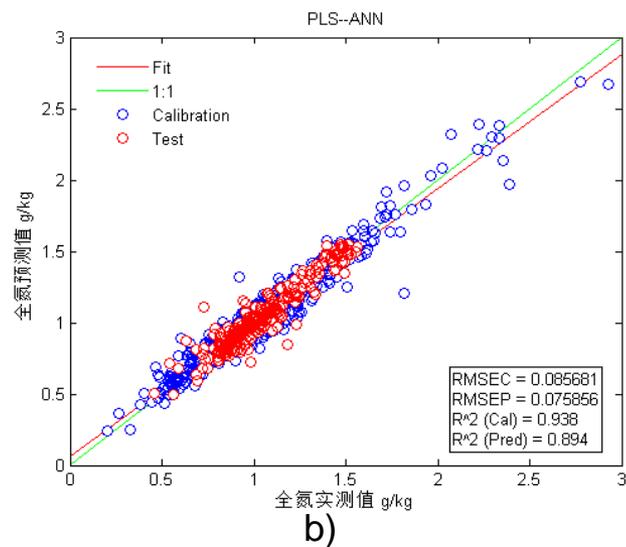
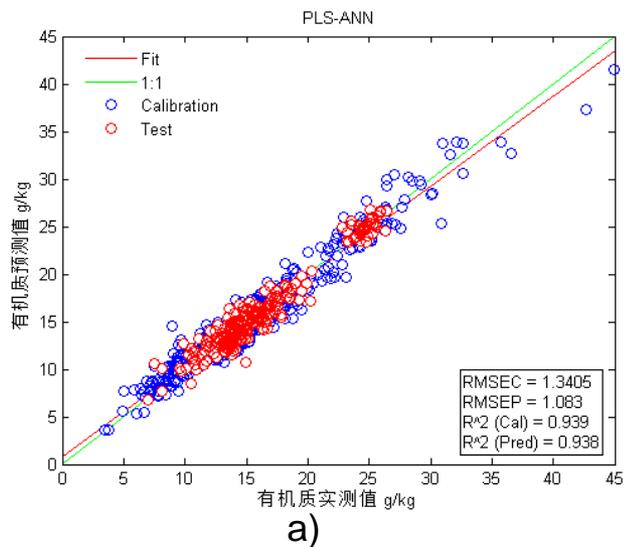


图16 PLS-ANN-MIR模型
a:有机质模型； b:全氮模型

➤ 各区域土壤有机质、全氮PLS模型

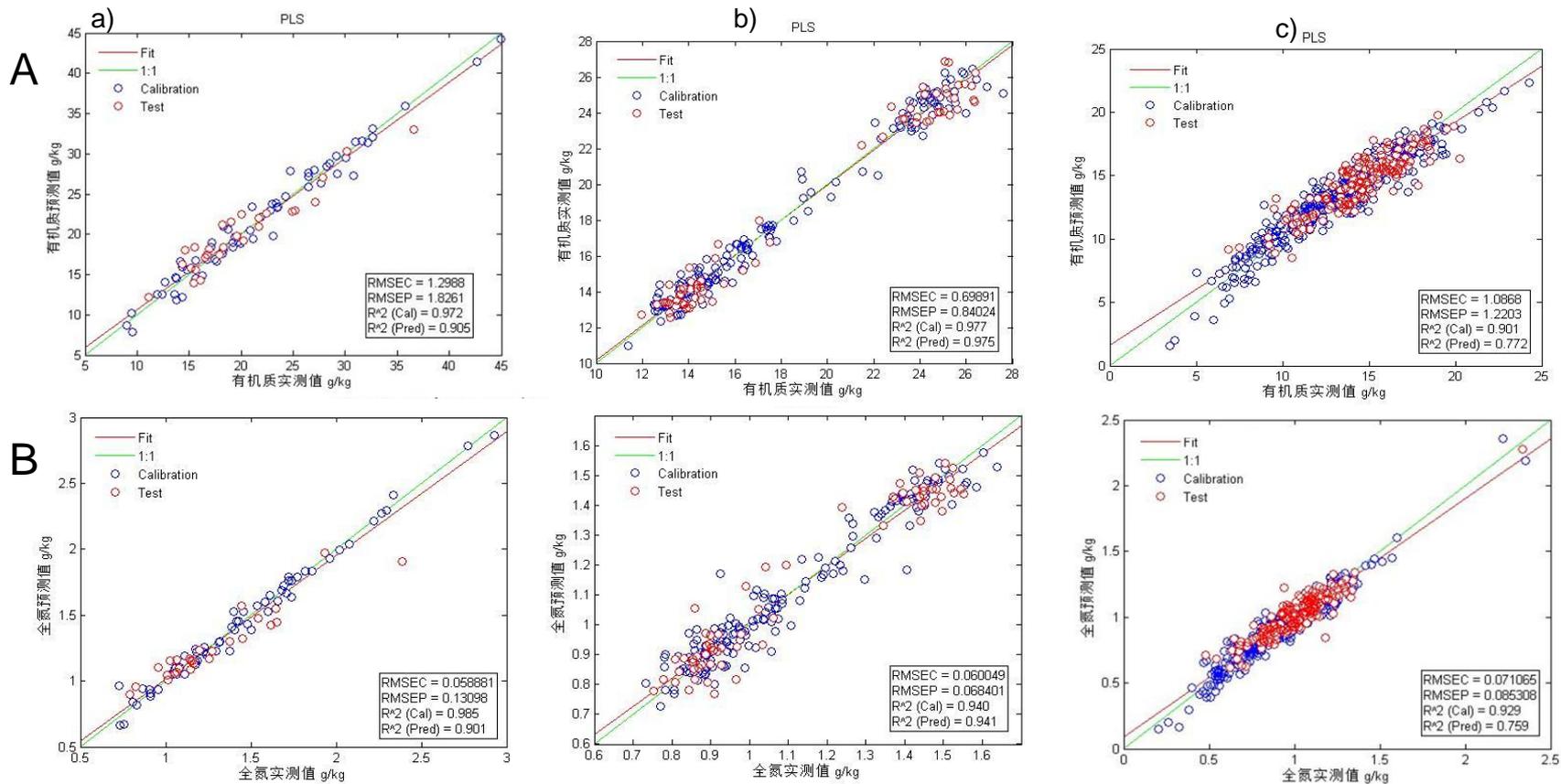


图17 PLS-MIR模型
A:有机质 B:全氮
a:丹陵; b:梨树; c:曲周

表3 模型评价表

土壤属性	地区	建模方法	预处理	LV	R ²	RPD	RMSEP
有机质	全局	PLS	SG+SNV	15	0.935	2.82	1.090
	丹棱		SG-Smoothing	10	0.905	2.35	1.826
	梨树		SG-Smoothing	9	0.975	4.50	0.840
	曲周		SG-Smoothing	11	0.772	1.57	1.220
全氮	全局		SG+SNV	17	0.832	1.80	0.098
	丹棱		SG+SNV	13	0.908	2.39	0.131
	梨树		SG-Smoothing	9	0.941	2.96	0.068
	曲周		SG-Smoothing	11	0.759	1.54	0.085

丹陵县

表4 PLS模型评价指标

土壤属性	建模方法	光谱预处理	PC	R ²	RPD	RMSEP
有机质	PLS	SG-Smoothing	10	0.905	2.35	1.826
全氮		SG+SNV	13	0.908	2.39	0.131

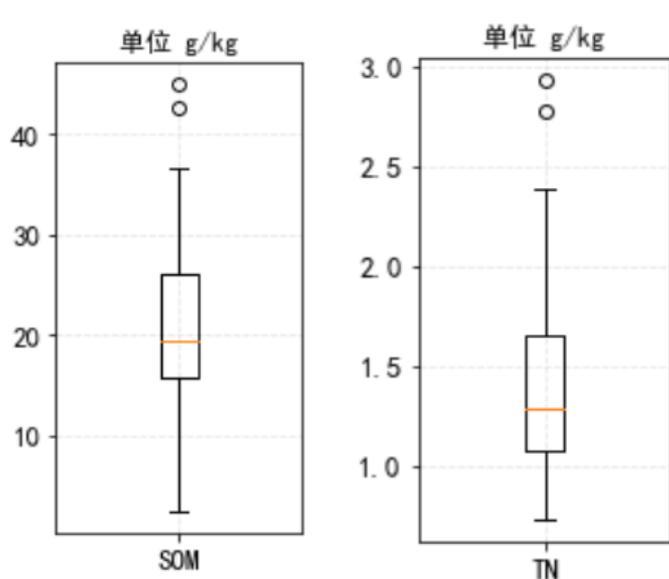


图18 丹陵土壤有机质和全氮含量

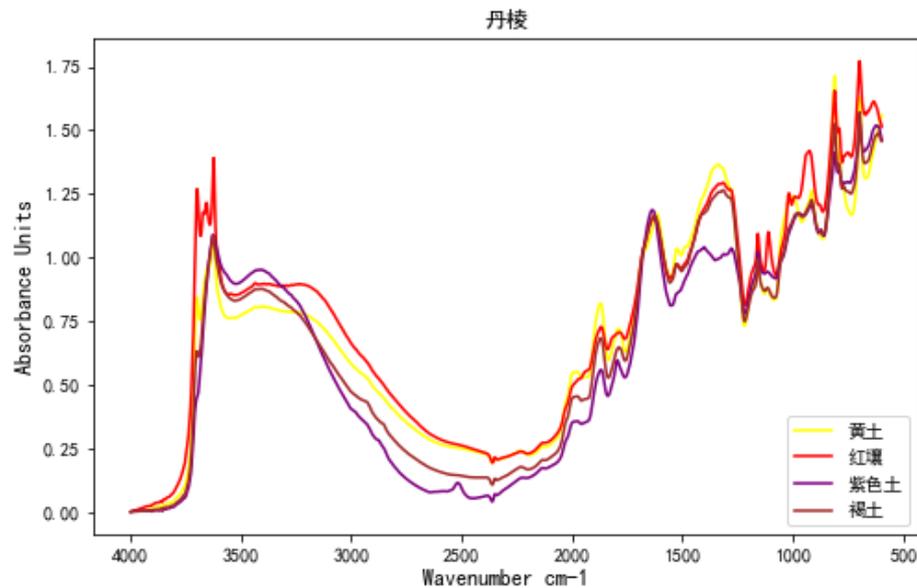


图19 丹陵各土壤类型平均光谱图(基线校正)

➤ 梨树县

表5 PLS模型评价指标

土壤属性	建模方法	光谱预处理	PC	R ²	RPD	RMSEP
有机质	PLS	SG-Smoothing	9	0.975	4.50	0.840
全氮		SG-Smoothing	9	0.941	2.96	0.068

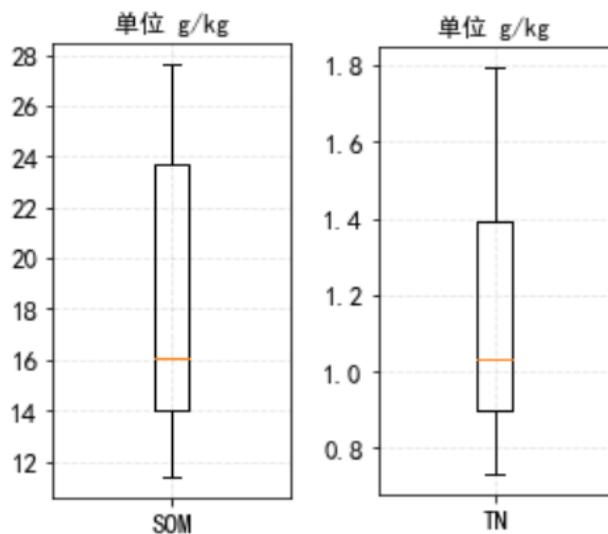


图20 丹棱土壤有机质和全氮含量

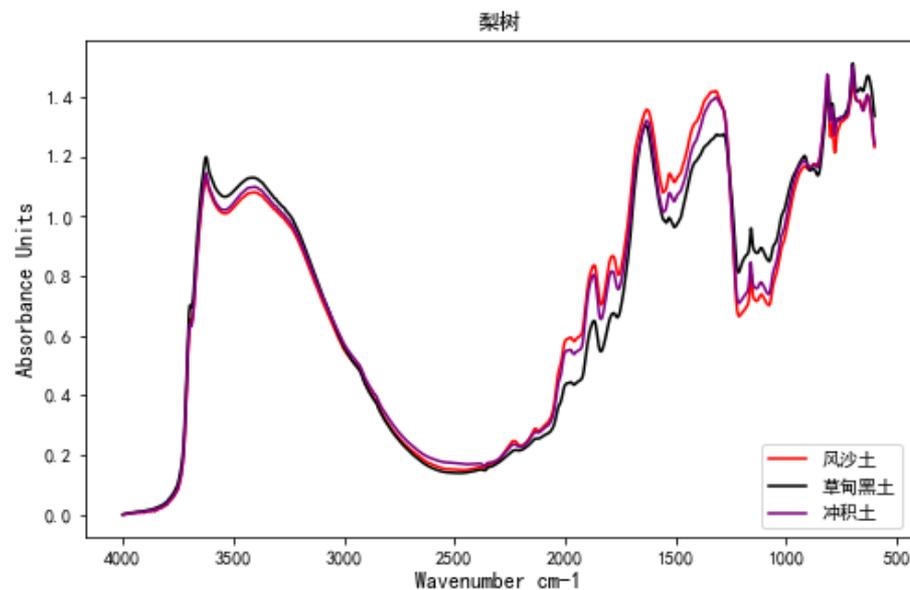


图21 梨树各土壤类型平均光谱图(基线校正)

➤ 曲周县

表6 PLS模型评价指标

土壤属性	建模方法	光谱预处理	PC	R ²	RPD	RMSEP
有机质	PLS	SG-Smoothing	10	0.772	1.57	1.220
		SG+SNV	9	0.912	2.44	0.557

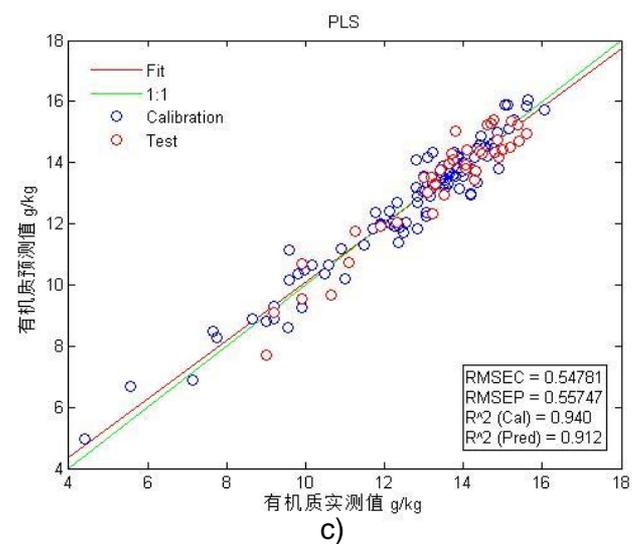
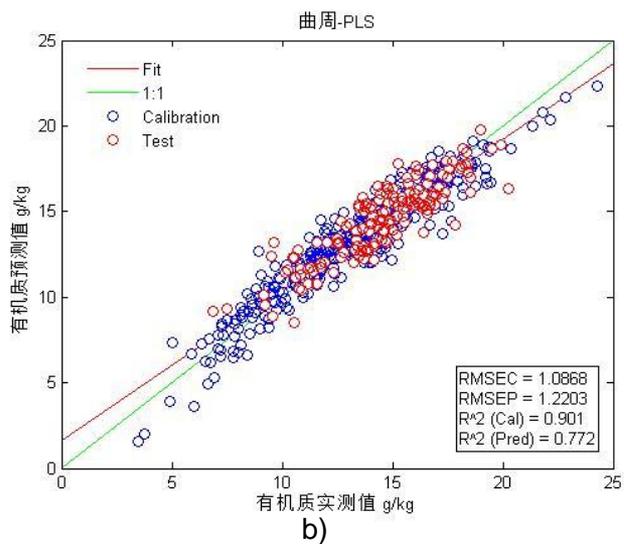
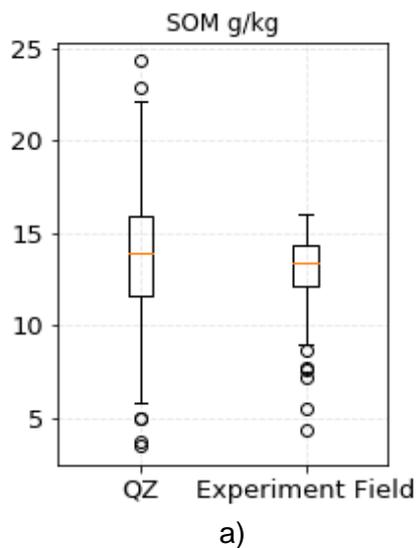


图22 PLS-MIR有机质模型

a: 有机质含量 b:三百亩有机肥实验地 c:曲周县县域

研究内容—土壤有机质，全氮中红外光谱模型的建立

材料与方法

土壤质地传统测定方法：吸管法

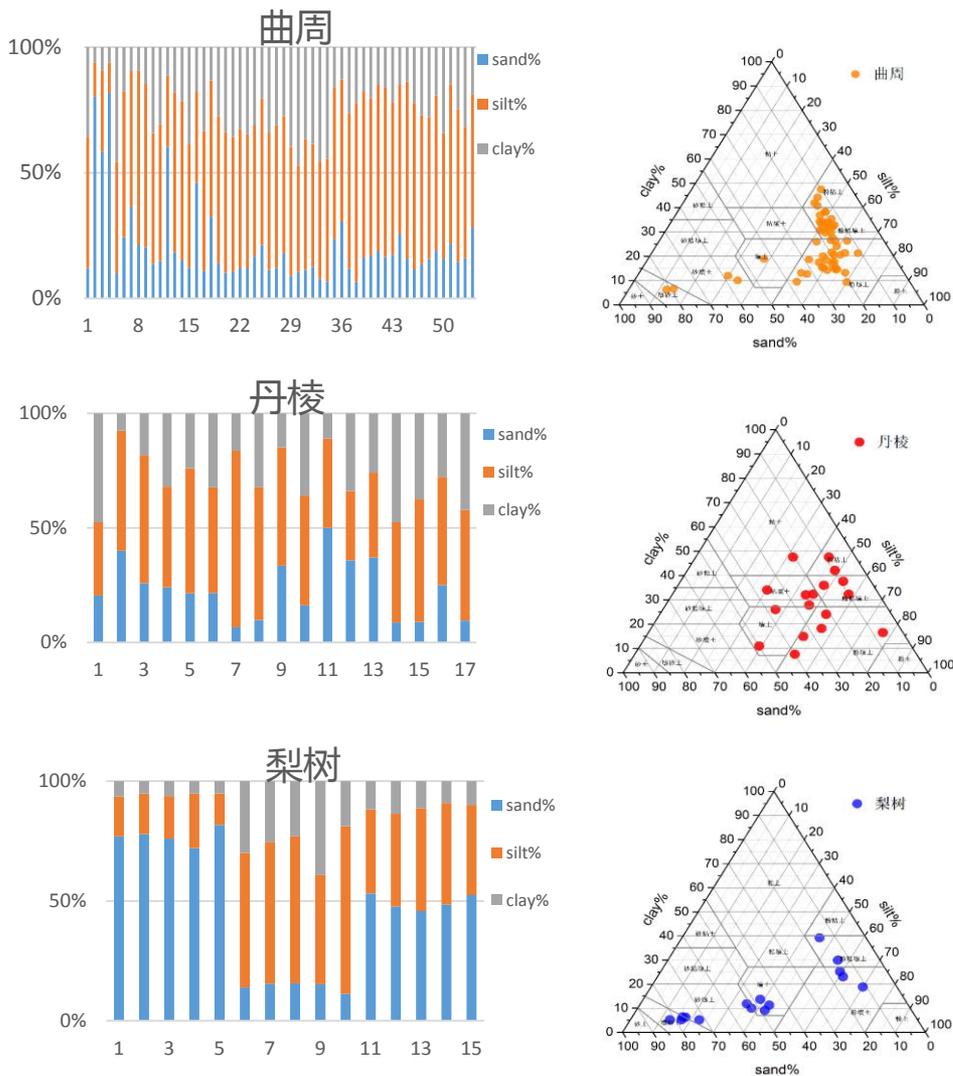


图23 梨树、丹棱、曲周土壤样本粒径及质地分布图

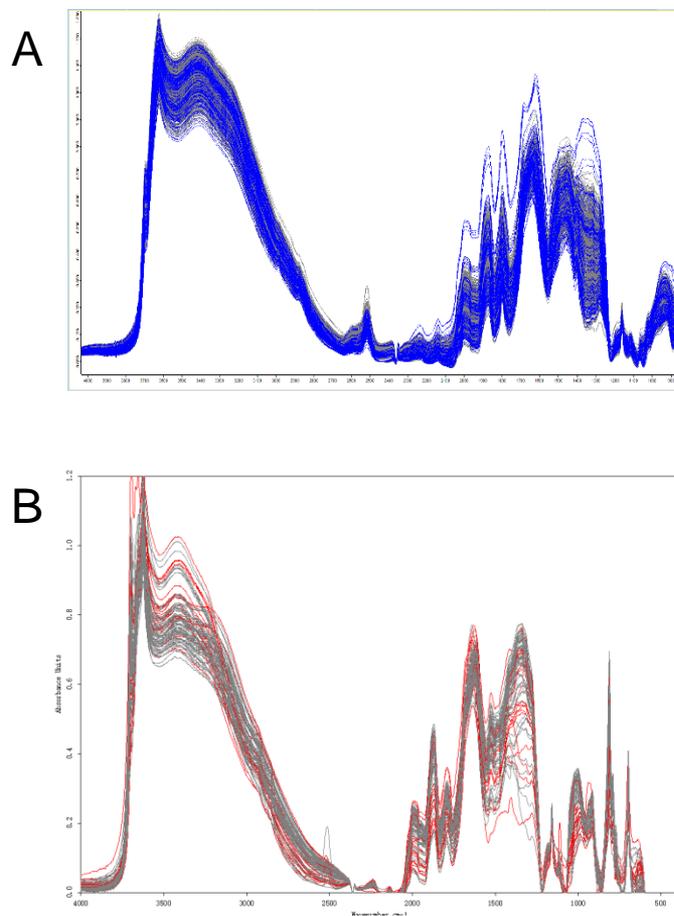
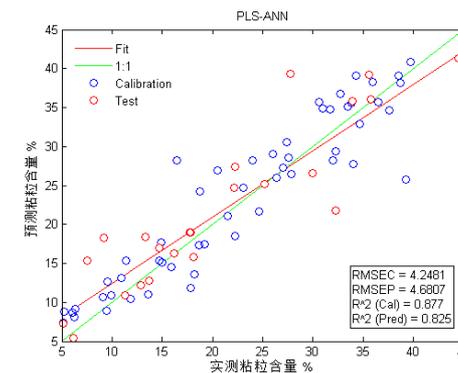
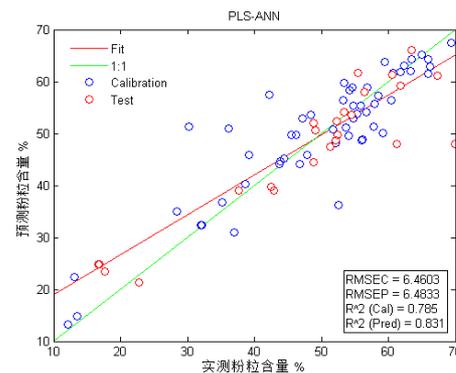
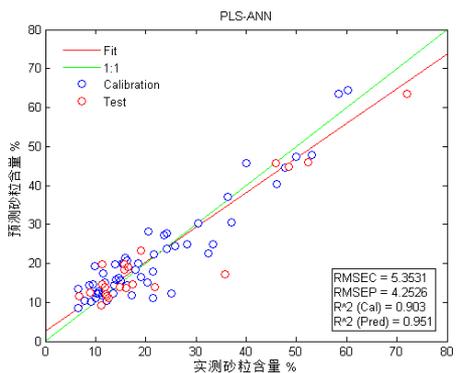
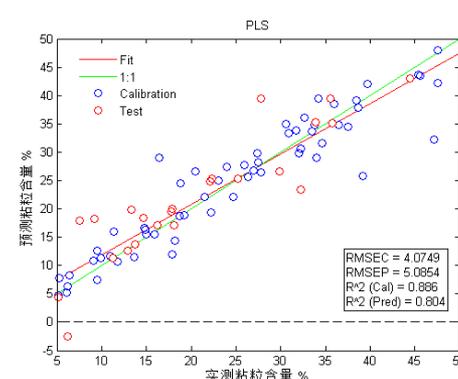
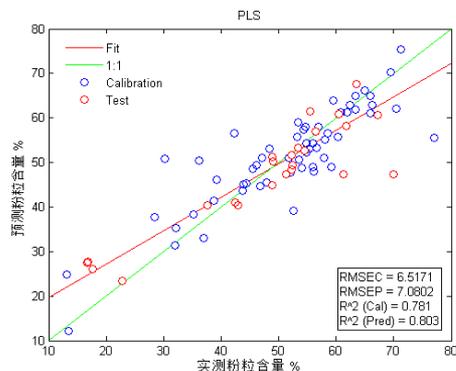
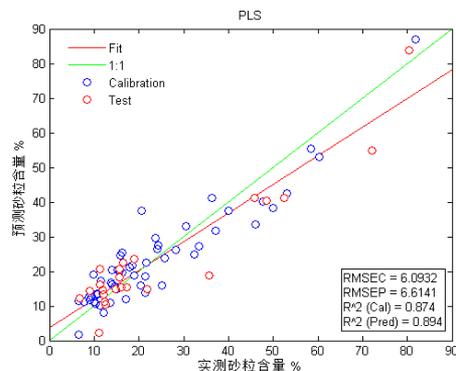


图24 建模样品光谱图(基线校正)

表7 模型评价表

土壤属性	建模方法	预处理	PC	R ²	RPD	RMSEP
砂粒	PLS-ANN	SG+SNV	6	0.951	3.23	4.253
	PLS			0.894	2.23	6.614
粉粒	PLS-ANN	SG-Smoothing	6	0.831	1.80	6.483
	PLS			0.803	1.68	7.080
粘粒	PLS-ANN	SG+SNV	7	0.825	1.77	4.680
	PLS			0.804	1.68	5.085



a)

b)

c)

图25 PLS-MIR模型

a: 砂粒含量 b:粘粒含量 c:粉粒含量

(未发表)

➤ 结论

1. 中红外漫反射光谱测定土壤有机质、全氮含量和土壤粒径是可行的；
2. 非线性模型人工神经网络优于线性模型偏最小二乘法；
3. 全局模型可以提高对局部地区的预测性能。

目录 Contents



中国农业大学
China Agricultural University

Part 01 / 研究背景

Part 02 / 国内外研究进展

Part 03 / 研究内容

Part 04 / 研究展望



提高模型的预测精度

- 算法提升、特征波段选择
- 联合预测土壤理化性质

XRF TRACER 5I

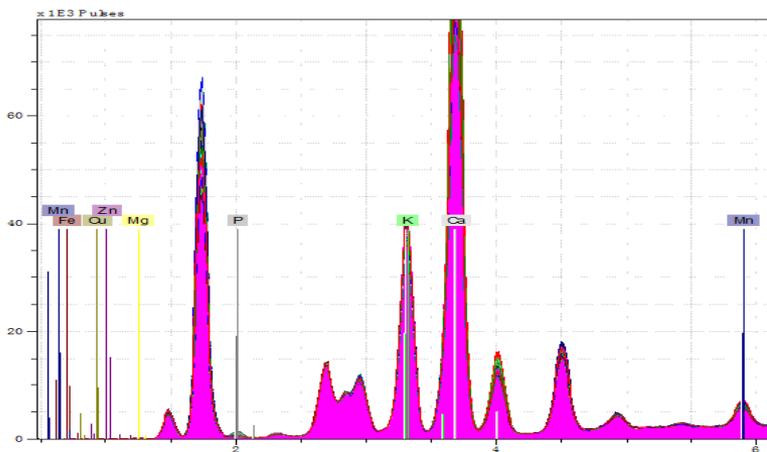


图27 XRF荧光光谱图

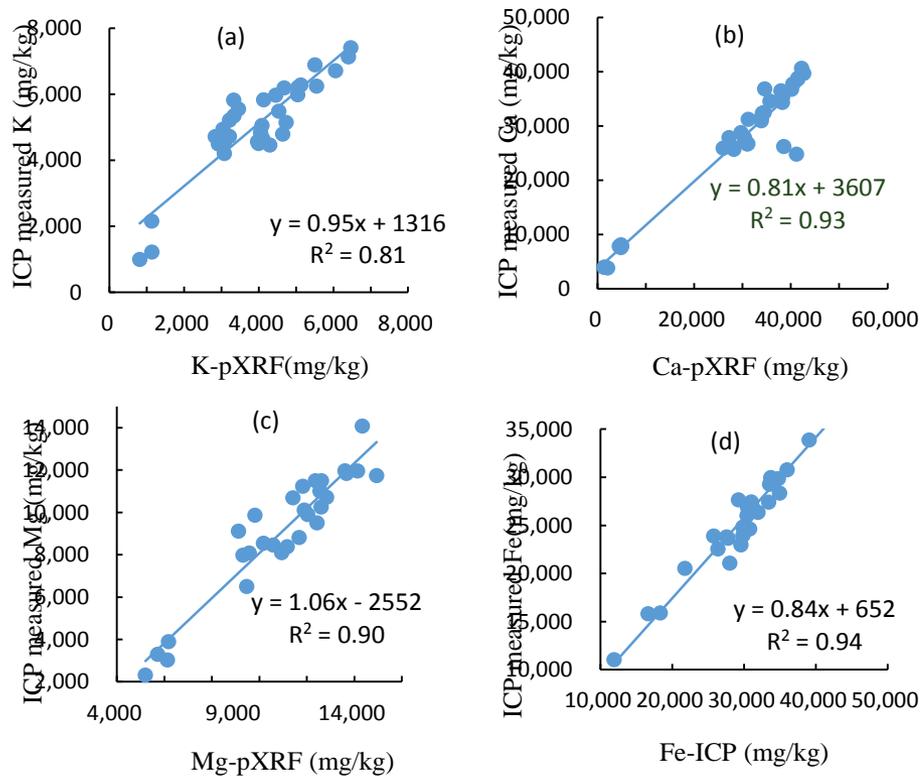


图28 ICP回归模型

➤ LPSA LA960

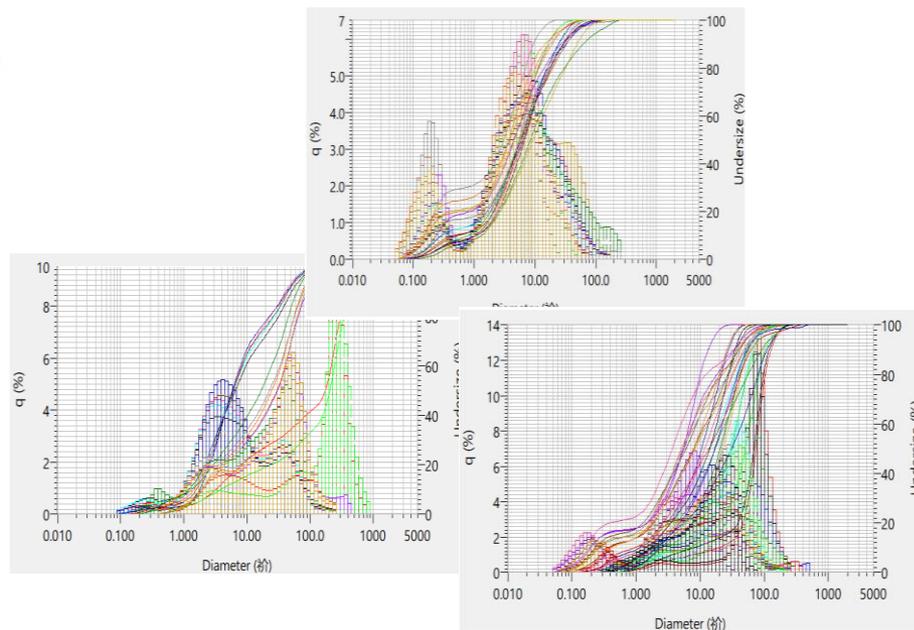


图29 梨树、丹棱、曲周土壤样本粒径分布图

➤ XRD D2 Phaser

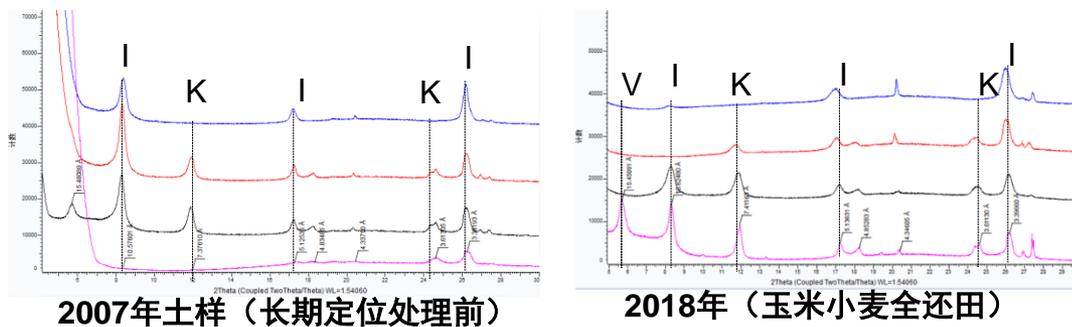


图30 土壤粘粒矿物衍射光谱图

➤ 提高模型的适用广度

- 原位土壤测定
- 县域土壤养分分布map图



MIR Alpha II

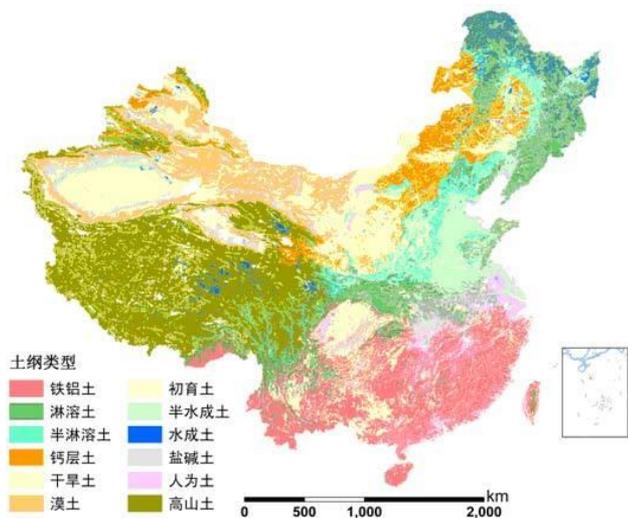


图31 中国土壤类型分布(土纲)



XRF TRACER51

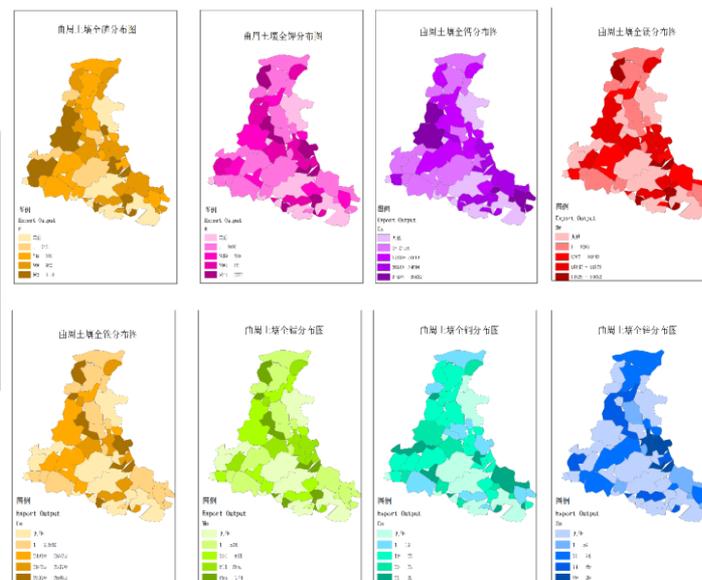


图32 曲周县土壤全量养分分布ArcMap图

**敬请各位专家多提宝贵意见！
谢谢！**

