

# 土壤中总氮与总磷含量的近红外光谱实时检测方法<sup>\*</sup>

袁石林 马天云 宋韬 何勇 鲍一丹

(浙江大学生物系统工程与食品科学学院, 杭州 310029)

**【摘要】** 以浙江省潮化盐土为研究对象,用近红外光谱分析技术探测土壤氮(N)和磷(P)的含量。从试验田采集6组土样,每组取20个样品,共计120个样品。利用均值法、卷积滤波确定最终光谱数据,然后采用偏最小二乘回归法(PLS)及最小二乘支持向量机(LS-SVM)分别建立了土壤总氮和总磷的近红外光谱模型,其中采用PLS所建模型的相关系数分别为0.945 4(N)、0.932 7(P),预测标准误差分别为0.032 1(N)、0.008 9(P)。采用LS-SVM所建模型的预测相关系数分别为0.950 3(N)、0.954 7(P),预测标准误差为0.037 8(N)、0.010 1(P)。分析结果表明采用近红外分析技术可以预测土壤总氮(N)和总磷(P)的含量。

**关键词:** 近红外光谱 测量 土壤总氮 土壤总磷 偏最小二乘法 最小二乘支持向量机

中图分类号: O657.33; S151.9<sup>+</sup>5

文献标识码: A

## Real-time Analysis of Soil Total N and P with Near Infrared Reflectance Spectroscopy

Yuan Shilin Ma Tianyun Song Tao He Yong Bao Yidan

(College of Biosystems Engineering and Food Science, Zhejiang University, Hangzhou 310029, China)

### Abstract

The tide salt clay in Zhejiang Province was selected as research object, and the soil N and soil P were analyzed with NIR spectroscopic techniques. Six group samples were collected from a rice farm. Several kinds of nutritional water with different concentrations were added to the six groups, and then the samples were dried and rubbed. At last, 120 samples were got from six groups equably. Standard normal variate (SNV), multivariate scatter correction (MSC) and smoothing of moving average were used to process the spectral data. Different calibration models were established and the performance of these models was compared with different pretreatment methods. After comparison, smoothing of moving average was found to be the best spectral pretreatment method. 96 samples were randomly selected from 120 samples as the calibration set, and the other 24 samples were used as the validation samples. Two discriminating analysis models were developed using partial least squares (PLS) method and least squares-support vector machine (LS-SVM) method respectively. The correlation coefficients ( $r$ ) between the measured data and the predicted data from PLS were 0.945 4(N), 0.932 7(P) respectively, and 0.032 1(N), 0.954 7(P) from LS-SVM, respectively. The root mean standard error of prediction (RMSEP) were 0.032 1(N), 0.008 9(P) from PLS, and 0.037 8(N), 0.010 1(P) from LS-SVM. The results showed that NIRS could be used to evaluate the soil N and soil P.

**Key words** Near-infrared spectroscopy, Measurement, Total soil N, Total soil P, Partial least square regression (PLS), Least squares-support vector machine (LS-SVM)

### 引言

随着精细农业技术的发展,实时、快速、精准施

肥成为一种趋势,精准施肥的前提是准确了解土壤肥力的空间分布。传统的土壤养分测量方法有:凯氏定氮法<sup>[1]</sup>、钼锑抗比色法测磷<sup>[2]</sup>、分光光度法测

收稿日期: 2009-07-10 修回日期: 2009-07-24

<sup>\*</sup> 国家自然科学基金资助项目(30671213)、浙江省自然科学基金资助项目(Y30711)和宁波市重大科技攻关资助项目(2007C10034)

作者简介: 袁石林,硕士生,主要从事精细农业研究,E-mail: crazystoneyuan@yahoo.com.cn

通讯作者: 鲍一丹,副教授,主要从事数字农业与3S技术研究,E-mail: ydbao@zju.edu.cn

磷<sup>[3]</sup>。这些化学测量方法操作繁琐、耗时、费力,不能实时反映土壤养分的状况,因而急需一种快速、简单、方便的测量方法。

目前,国内外应用近红外光谱技术(NIRS)研究土壤中有机质、水分、氮素<sup>[4~6]</sup>的较多。而对土壤中磷含量的研究较少。如陈鹏飞等<sup>[7]</sup>对土壤中的磷含量作了初步的研究,但结果只能作粗略估计。本研究利用近红外光谱技术寻找出光谱中土壤氮素和磷的敏感波段,并建立相应的数学模型。

## 1 材料和方法

### 1.1 仪器设备

实验使用美国 ASD 公司的 Handheld Field Spec 光谱仪,其光谱采样间隔(波段宽)为 1.5 nm,光谱分辨率为 3.5 nm,测定范围 325~1 075 nm,扫描次数 30 次,探头视场角为 45°。光源是与光谱仪配套的 14.5 V 卤素灯。光谱数据以 ASCLL 码形式导出并进行处理。分析软件为 ASD View Spec Pro, Unscramble V9.6 和 Matlab 2007b。

### 1.2 样本采集与制备

实验土壤取自浙江大学华家池校区实验农场,将土壤混合搅拌均匀,然后分为 6 组,再往各组加不同量的含氮和含磷的溶液,形成 6 组不同梯度的样本,其中第 1 组的含氮和含磷量最低,第 6 组最高。样本经风干后,过 20 目筛,用四分法从每组中取 20 个样本,共计 120 个样本,再用四分法从每个样本中取两份样品,一份用于常规化学分析,另一份用于近红外分析。

### 1.3 常规分析

用于化学分析的样本送到浙江省农科院做氮素和磷含量的测定。表 1 为常规分析测量结果,从表中可以看出各营养成分变化幅度比较大,所用样品建立的模型适应范围要求很大,这样才能够满足绝大多数情况下的测量范围。

表 1 土壤总氮和总磷参数

Tab.1 Total N and P of the sample

成分	样品数量	质量分数	质量分数	质量分数	标准差/%
		平均值/%	最小值/%	最大值/%	
N	120	0.188 3	0.016 3	0.325 3	0.097 3
P	120	0.064 6	0.009 4	0.099 8	0.028 5

### 1.4 土壤光谱测量

每次取一个样本放入培养皿中,培养皿直径为 12 mm,深 10 mm。光谱仪探头距土壤表面约 10 cm,探头与水平面呈 45°,光源与水平面呈 70°。每个样本扫描 30 次,每 10 次保存 1 次。

### 1.5 光谱数据预处理

每个样本保存 3 次,为保证光谱数据具有代表性,用 Matlab 将保存的 3 次数据求平均,将平均值作为土壤样本最终的光谱反射率数据。同时为了降低基线漂移、光散射、光程的变化、高频随机噪声等影响,将光谱反射数据进行  $\text{Log}(1/R)$  变换,然后采用卷积平滑处理、MSC 预处理、SNV 预处理,能够较好地滤除各种高频噪声。所有这些预处理都是在 Unscrambler V9.6 软件中进行。为得到更高的信噪比,去除部分噪声数据,保留 420~1 070 nm 波段的数据进行分析。

## 2 实验结果与分析

### 2.1 光谱图谱分析

土壤的典型近红外光谱曲线如图 1 所示。从图中可看出,不同样本的光谱形状具有相似性,且吸收峰位置差异性很小,在 440~520 nm、601~650 nm、781~830 nm 处有比较明显的波峰或波谷,这与王艳艳等<sup>[8]</sup>研究结果接近。图中 12 个样本的光谱曲线是从 6 组中随意抽出来的,且每组中抽取了 2 个样本,序号最靠近的 2 个样本来自同 1 组,如 9、10 来自第 1 组,108、109 来自第 6 组。从图中可看到,反射率与土壤肥力的相关趋势是土壤氮和磷含量越高,反射率就越低。这说明用近红外光谱来预测土壤肥力是可行的。

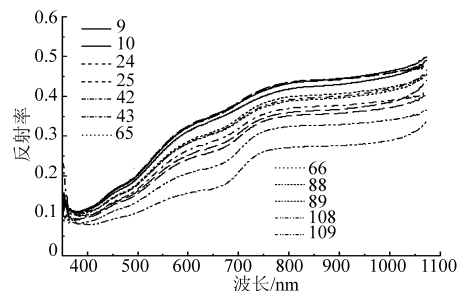


图 1 不同土壤样本近红外光谱反射图

Fig.1 Near infrared reflectance spectra of soil

### 2.2 预测模型的建立

#### 2.2.1 PLS 预测模型的建立

在 120 个样本中随机从每组中取 16 个样本,共 96 个样本来建模,剩下样本用来预测。求出各波段光谱数据与土壤中总氮含量相关系数,在 450~1 030 nm 波段,相关系数均达 0.85 (N),在 800~840 nm 波段,相关系数都超 0.9,其中 832 nm 时达到最大,为 0.925 3,故选择 450~1 030 nm 波段来建立模型。同样求出各波段光谱数据与土壤中总磷含量相关系数,在 450~1 000 nm 波段,相关系数均达 0.80,在 800~1 000 nm 波段,相关系数达到最高,其中 857 nm 时达到最大,为 0.867 5,而在

1 000~1 050 nm波段,虽相关系数仍较高,但已急剧下降,因而剔除掉这一段,故选择 450~1 000 nm波段来建立模型。表 2 为不同的预处理方法和不同建标量对建模结果的影响。从表 2 中可以得知,只

进行平滑滤波处理的效果好于其他的处理。在使用 PLS 方法建模时,综合考虑表中的参数,最终选择预处理方法为移动平均平滑。

表 2 不同光谱预处理方法时的建模效果  
Tab.2 Effect of different pretreatment method

预处理方法	成分	主成分数	自相关系数	建标标准误差	校正相关系数	预测标准偏差
移动平均平滑处理	N	13	0.924 1	0.083 0	0.954 9	0.063 2
	P	10	0.945 8	0.066 7	0.966 7	0.052 1
变量标准化处理	N	16	0.855 1	0.075 0	0.896 3	0.056 0
	P	12	0.921 7	0.080 0	0.953 6	0.061 0
移动平滑结合变量标准化处理	N	13	0.867 7	0.109 3	0.927 1	0.080 5
	P	12	0.921 7	0.080 1	0.953 6	0.061 1

2.2.2 LS-SVM 预测模型的建立

应用最小二乘支持向量机( LS - SVM)建立模型,需要选择模型输入值、核函数和模型参数。本研究中,模型的输入值分别为波段范围、主成分和梯度变量。核函数采用径向基函数(RBF)。该模型主要有 2 个待定参数:超参数  $\gamma$  和 RBF 核函数参数  $\sigma^2$ ,这两个参数在很大程度上决定了最小二乘支持向量机的学习能力、预测能力和泛化能力。本文采用留一法的网格搜索法得到这两个参数的最优组合。寻优过程由粗选和精选两个步骤组成:粗选格点数

$10 \times 10$ ,搜索步长较大;精选格点数仍为  $10 \times 10$ ,在粗选基础上,以较小步长更加细致地搜索,以定标集交互验证误差均方根最小为指标,确定最优的  $(\gamma, \sigma^2)$  组合。依据最小二乘支持向量机原理和经验,确定  $\gamma$  和  $\sigma^2$  的最优组合为  $2.7 \times 10^4$  和 5.1。

2.3 模型的验证

为了检验模型的预测效果,将样本中未参与建模的 40 个样本的光谱数据代入模型中,将模型预测值与实际含量作相关分析。图 2 为 PLS 预测结果,图 3 为 LS-SVM 预测结果。从图 2 可以看到,采

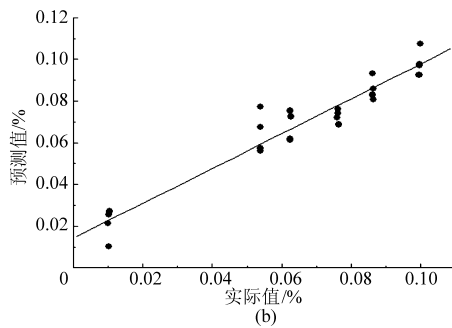
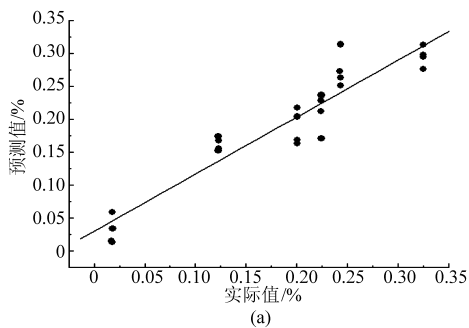


图 2 PLS 模型预测结果  
Fig.2 Prediction results of melamine (PLS)

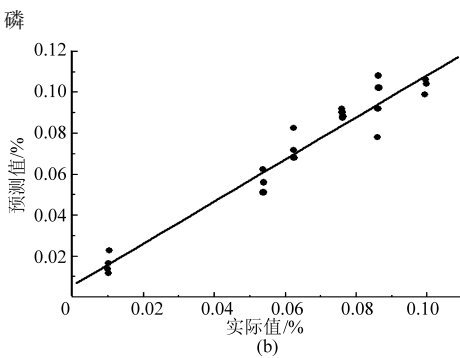
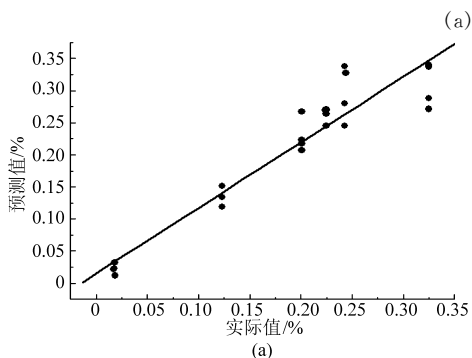


图 3 LS-SVM 模型预测结果  
Fig.3 Prediction results of melamine (LS-SVM)  
(a) 氮 (b) 磷

用 PLS 所建模型的预测相关系数为 0.945 4(N)、0.932 7(P), 预测标准误差 0.032 1(N)、0.008 9(P)。从图 3 可以看出, 经过同样预处理, 采用 LS-SVM 建立模型的预测相关系数为 0.950 3(N)、0.954 7(P), 预测标准误差为 0.037 8(N)、0.010 1(P)。从以上结果可以看到, 从相关系数来看总氮预测模型采用 PLS 或 LS-SVM 建立没有很大的区别, 从预测标准误差来判别得知, 采用 PLS 建立的模型要好于 LS-SVM 建立的模型; 而总磷预测模型则采用 LS-SVM 方法要比 PLS 好。

从图 2 及图 3 中看到, 无论采用 PLS 还是 LS-SVM 方法建模, 土壤总氮及总磷的近红外校正模型的建模效果与预测效果均较好, 完全可以用来对未知样品总氮及总磷含量的实际预测。

### 3 结束语

应用可见/近红外光谱技术, 通过相关系数法找出光谱对土壤 N、P 对应的敏感波段, 并通过这些敏感波段分别采用 PLS 及 LS-SVM 方法建立了土壤 N 和 P 的近红外校正模型。其中采用 PLS 方法建立的预测模型的相关系数分别为 0.945 4(N)、0.932 7(P), 预测标准误差分别为 0.032 1(N)、0.008 9(P), 采用 LS-SVM 建立的数学模型的预测相关系数分别为 0.950 3(N)、0.954 7(P), 预测标准误差为 0.037 8(N)、0.010 1(P)。以上结果表明, 可以用 NIRS 技术对土壤总 N 和总 P 的含量加以预测。

### 参 考 文 献

- 1 Association of Official Analytical Chemists. Official methods of analysis of Aoac international[M]. 13th ed. Washington, DC: Aoac International, 1980.
- 2 鲍士旦. 土壤农化分析[M]. 北京: 中国农业出版社, 2000.
- 3 潘平, 康清蓉, 李晓. 分光光度测定土壤中总磷[J]. 光谱实验室, 2003, 20(5): 697~699.  
Pan Ping, Kang Qingrong, Li Xiao. Determination of total P in soil by ammonium molybdate spectrophotometry[J]. Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory, 2003, 20(5): 697~699. (in Chinese)
- 4 宋海燕, 何勇. 基于 OSC 和 PLS 的土壤有机质近红外光谱测定[J]. 农业机械学报, 2007, 38(12): 113~115.  
Song Haiyan, He Yong. Near infrared determination of organic matter content in soil based on OSC and PLS[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2007, 38(12): 113~115. (in Chinese)
- 5 何挺, 王静, 程焯, 等. 土壤水分光谱特征研究[J]. 土壤学报, 2006, 43(6): 1 027~1 032.  
He Ting, Wang Jing, Cheng Ye, et al. Spectral features of soil moisture[J]. Acta Pedologica Sinica, 2006, 43(6): 1 027~1 032. (in Chinese)
- 6 Barthes B G, Didier Brunet, Edmond Hien, et al. Determining the distributions of soil carbon and nitrogen in particle size fractions using near-infrared reflectance spectrum of bulk soil samples[J]. Soil Biology & Biochemistry, 2008, 40(6): 1 533~1 537. (in Chinese)
- 7 陈鹏飞, 刘良云, 王纪华, 等. 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[J]. 光谱学与光谱分析, 2008, 28(2): 295~298.  
Chen Pengfei, Liu Liangyun, Wang Jihua, et al. Real-time analysis of soil N and P with near infrared diffuse reflectance spectroscopy[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2008, 28(2): 295~298. (in Chinese)
- 8 王艳艳. 基于不同土质土壤的光谱特性及快速分析仪的研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2007.  
Wang Yanyan. Study on the spectra characteristic of different texture soil and the discussion of automation analyzed instrument[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2007. (in Chinese)