

基于光谱技术的土壤营养元素快速检测与分析

金 硕, 王浩安*, 刘 浩, 满玉凯

(中国地质调查局廊坊自然资源综合调查中心, 廊坊 065000)

摘 要: 土壤是农业生产的基础, 土壤中的营养元素含量及其有效性直接影响作物的生长发育和产量品质, 及时、准确地掌握土壤养分状况对于科学施肥、提高肥料利用率、保护生态环境具有重要意义。传统的土壤养分分析方法存在检测周期长、操作复杂、成本高等问题, 难以满足现代农业生产对土壤营养评价的需求。光谱技术具有快速、无损、环保等优点, 其在土壤理化性质分析与养分测试中得到越来越广泛的应用。本文在阐述土壤营养元素检测重要性的基础上, 介绍了光谱技术用于土壤分析的基本原理和特点, 综述了可见-近红外光谱、中红外光谱、激光诱导击穿光谱等技术在土壤养分检测领域的研究进展, 分析了光谱技术在土壤养分速测仪器研发中的应用现状, 并对今后的发展前景进行了展望。

关键词: 土壤; 营养元素; 光谱技术; 快速检测; 精准施肥

0 引 言

土壤是农业生产中最基本的自然资源, 是农作物赖以生存的物质基础。土壤肥力的高低直接关系到农田生态系统的生产力水平、农产品数量和质量与农业的可持续发展。土壤中所含的氮、磷、钾等多种营养元素是作物生长发育必不可少的“粮食”, 客观准确地掌握土壤中营养元素含量及其时空变化规律, 对于综合评价土壤质量、科学制定施肥方案、促进农业绿色高效发展具有重要意义。

准确、及时地获取土壤养分信息是开展精准施肥的首要环节, 传统的土壤养分分析方法主要包括比色法、滴定法、原子吸收分光光度法、电感耦合等离子体发射光谱法等, 这些方法大多需要对土壤进行烘干、研磨、消解等繁琐的前处理, 检测过程中使用大量的化学试剂, 存在分析时间长、操作复杂、成本高、污染大等问题, 难以适应现代农业生产对土壤养分评价的需求。随着分析技术的发展, 近年来兴起了一批快速、环保、智能化的土壤养分速测技术, 主要包括离子选择电极法、镧系元素标记免疫层析法、近红外光谱法等。光谱技术是利用物质与电磁波相互作用的物理现象, 通过分析物质对不同波长光的吸收、反射或发射光谱, 来推断物质组成和含量的一种新兴分析手段。先进光谱分析技术在土壤理化性质及养分测试研究中不断取得新进展, 为土壤营养评价、科学施肥以及智慧农

业发展提供了新的技术支撑。本文综述光谱技术在土壤营养元素快速检测与分析中的最新研究进展, 介绍可见-近红外光谱、中红外光谱、激光诱导击穿光谱等技术的基本原理、特点及其在土壤养分测试领域的应用, 分析光谱技术在土壤养分速测仪器研发中的应用现状, 展望其未来的发展前景, 为光谱技术在现代农业生产和土壤资源管理中的应用推广提供参考。

1 土壤营养元素检测的重要意义

1.1 土壤营养状况对作物生长的影响

土壤养分是作物生长发育的物质基础, 其含量多少直接影响着作物的产量和品质, 一般认为, 植物生长所必需的三大营养元素是氮、磷、钾, 氮是蛋白质、核酸、叶绿素等的重要组成成分, 缺氮会导致植株矮小、叶片发黄、生长不良^[1]。磷参与植物的能量代谢过程, 与细胞分裂、根系发育密切相关, 缺磷易引起植株生长缓慢、植株和果实发育不良等问题, 钾在植物体内主要以离子形式存在, 参与渗透调节、酶的激活等生理过程, 缺钾会造成植株倒伏、落叶、果实产量和品质下降。钙、镁、硫、铁、锰、硼、锌、铜、钼等微量元素也与作物的正常生长密切相关, 因此客观准确地掌握土壤中营养元素的含量及其动态变化规律, 是获得高产稳产的基本前提^[2]。

1.2 土壤营养监测对科学施肥的指导作用

我国是一个农业大国, 科学施肥对于保障粮食安全、增加农

第一作者: 金硕, 助理工程师, 研究方向为水质土壤岩石的元素分析。

* 通信作者: 王浩安, 助理工程师, 研究方向为水质土壤岩石的元素分析。E-mail: 1196747169@qq.com

民收入、促进农业可持续发展具有重要战略意义, 据统计, 在我国粮食增产中, 肥料贡献率高达 40% 以上, 过去一段时期, 由于化肥施用不合理, 造成了养分利用率低、面源污染严重等一系列问题, 目前我国化肥利用率仅为 30%~40%, 与发达国家 50% 左右的水平相比还有较大差距。养分过量施用不仅浪费资源, 增加种植成本, 还会引起土壤酸化、板结, 加重农村面源污染, 《到 2020 年化肥使用量零增长行动方案》明确提出, 到 2020 年, 主要农作物化肥利用率要达到 40% 以上, 测土配方施肥技术覆盖率达到 90% 以上, 化肥使用量实现零增长^[3]。客观、准确、及时地掌握土壤养分含量状况是科学施肥的基础^[4]。

2 光谱技术在土壤营养元素检测中的应用基础

2.1 土壤反射光谱的基本原理

土壤是由矿物、有机质、水分等组成的多相体系, 不同组分对电磁波的反射、吸收和散射作用不同, 形成了土壤反射光谱的特征曲线。土壤反射光谱主要由两个过程决定: 一是光子与土壤颗粒相互作用引起的散射; 二是光子被土壤组分吸收引起的能量衰减。通过分析不同波段的土壤反射率变化特征, 可以推断土壤的组成、理化性质和养分含量等信息^[5]。

2.2 不同土壤营养元素的光谱特征

氮、磷、钾等常量元素在可见-近红外光谱区没有明显特征吸收峰, 难以直接定量检测, 但可通过它们与有机质、矿物质等组分的相关关系间接测量。如全氮含量与有机质呈正相关, 而有机质在近红外区有明显吸收特征, 因此可用有机质特征峰推算全氮^[6]。与之不同, 铁、锰、硼、锌、铜等微量元素在可见-近红外光谱区有一定特征反射峰或吸收谷, 如铁在 550 nm 和 900 nm 处有吸收特征。因此, 土壤微量元素含量可通过分析特定波段反射率或吸收峰面积直接预测^[7]。

2.3 光谱技术用于土壤分析的优势

与常规化学分析方法相比, 光谱技术用于测试土壤理化性质和养分含量具有显著优势: 一是分析过程快速简便, 样品预处理要求低, 仅需少量土样, 数秒到数分钟即可完成测试; 二是检测过程无损, 无需化学试剂, 不破坏土样, 避免污染, 符合环保理念; 三是可多参数同步测定, 一次扫描可获得全谱数据, 结合化学计量学方法可综合评价多种土壤属性^[8]。

3 光谱技术的土壤营养元素快速检测与分析

3.1 可见-近红外光谱技术在土壤养分检测中的应用

可见-近红外光谱技术因其快速、无损、环保等优点, 已成为土壤养分测试领域的研究热点, 可见-近红外光谱技术可用于土壤氮、碳、磷、钾等常量元素以及铜、锌、铁、锰等微量元素的定量分析。在光谱采集方面, 可采用实验室台式光

谱仪进行室内扫描, 获得反射率较高的基准光谱; 也可使用便携式光谱仪在野外实地采集, 具有现场快速检测的优势^[9]。在建模方法上, 主要采用偏最小二乘回归(PLSR)、主成分回归(PCR)、支持向量机回归(SVMR)、人工神经网络(ANN)等多元线性或非线性回归模型, 通过交叉验证和独立验证评价模型精度, 获得最佳模型用于土壤养分含量的定量预测^[10]。国内外学者利用可见-近红外光谱技术对土壤氮素、有机碳的研究较多, 一些学者采用可见-近红外漫反射光谱, 结合 PLSR 等方法对我国东北黑土区、华北平原、南方红壤区等不同区域的土壤全氮、有机碳含量进行了预测, 建立的模型决定系数一般在 0.65~0.95 之间, 表明可见-近红外光谱技术在区域尺度土壤碳氮监测中具有良好的应用前景^[11]。也有学者利用差示光谱法, 提取土壤有机质光谱响应更为显著的波段, 构建差示光谱指数, 显著提高了有机碳预测精度, 但土壤氮素形态较多, 不同形态氮的近红外光谱响应特性差异较大, 如何提高铵态氮、硝态氮等速效性氮的预测精度还有待深入研究^[12]。

未来, 应针对不同的土壤类型和养分形态, 优化光谱采集参数, 发展基于本地的建模策略, 而不是简单套用别人的模型。同时, 可引入土壤学、植物营养学等学科知识, 加强光谱特征与土壤养分有效性的关联分析, 建立“光谱-养分-产量”多参数综合反演模型。从机理上真正理解了土壤-光谱-作物的内在联系, 才能更好地指导精准施肥, 把光谱技术的优势转化为农业生产力, 光谱大数据的积累和人工智能的进步, 也将为提高光谱模型的适用性和精确性带来新的机遇。总之, 可见-近红外光谱技术在土壤养分检测领域前景广阔, 未来应加强多学科交叉融合、多尺度模型化研究, 为其在“透土看肥、测土配方”中的实际应用提供更加有力的支撑。

3.2 中红外光谱技术在土壤养分检测中的应用

中红外光谱是指波长在 2500~25000 nm 之间的电磁波谱, 与物质分子基团的基频振动吸收相对应, 包含了丰富的物质组成和结构信息。与可见-近红外光谱相比, 中红外光谱直接针对分子基团振动, 因而特异性更强, 定量分析的灵敏度和稳定性更高。近年来, 中红外光谱技术在土壤矿物、碳酸盐、腐殖质等组分分析中得到广泛应用, 为土壤养分研究提供了新的思路和手段。在土壤全氮检测方面, 中红外光谱在 1720、3030、3300 cm^{-1} 等波数处对应有有机质中的 C=O、N-H 伸缩振动吸收峰, 与土壤中有机氮关系密切, 因此可通过分析这些特征峰的强度或面积来预测土壤全氮含量, 中红外光谱模型能够较好地预测我国南方红壤、北方黑土等不同类型土壤的全氮含量, 模型决定系数普遍高于可见-近红外技术^[13]。在土壤有机碳检测方面, 中红外光谱在 2930、1630、1530 cm^{-1} 等波数处存在明显的甲基、羧基官能团振动吸收峰, 可用于表征土壤有机碳的含

量和组成特征。一些学者采用傅里叶变换中红外光谱技术, 结合最小二乘回归、支持向量机等方法, 对中国东北黑土区、江汉平原、青藏高原等区域的土壤有机碳含量进行了预测, 精度明显优于近红外光谱技术^[14]。

因此, 未来应加强中红外光谱与其他表征手段的联用研究, 如与元素分析、核磁共振、热分析等方法相结合, 从含量和组成两个维度系统剖析土壤养分的质量与数量特征, 构建具有过程、机理解释能力的土壤光谱解译方法体系。同时, 应借助化学计量学, 发展基于局部一整体、定性一定量光谱信息的综合分析模型, 提高土壤性质的光谱表征水平。此外, 多尺度土壤—光谱理论也亟待深入。应加强中红外光谱与土壤发生、演变过程的关联分析, 揭示分子尺度光谱信息向剖面、景观乃至区域尺度的推演规律, 为土壤养分的精准调控和区域管理提供理论依据。总之, 中红外光谱技术潜力巨大, 未来应立足自身特点, 与多种技术手段融合, 在机理阐释、方法创新、模型优化等方面持续发力, 必将在“透土溯源、知土爱土”的新征程中发挥更大作用。

3.3 激光诱导击穿光谱技术在土壤元素分析中的应用

激光诱导击穿光谱(LIBS)是一种新兴的元素分析技术, 其基本原理是利用高功率脉冲激光对样品表面进行烧蚀电离, 形成等离子体, 通过光谱仪采集等离子体发射光谱, 结合特征数据库定性或定量分析样品的元素组成。与传统光谱技术相比, LIBS具有分析速度快、样品制备简单、检测灵敏度高优点, 且可实现微区原位分析和元素成像, 在环境监测、地质勘探、考古鉴定等领域得到日益广泛的应用。近年来, LIBS技术在土壤重金属污染监测方面显示出独特优势, 国内外均有大量研究, 一些学者采用LIBS技术对采矿区、工业园区、农田等不同区域的土壤重金属污染状况进行了调查评估, 构建的定量模型决定系数普遍在0.85以上, 表明LIBS可以准确、快速测定土壤中汞、砷、铅、镉等重金属含量^[15]。也有学者将LIBS与偏最小二乘回归、支持向量机等化学计量学方法相结合, 显著提高了土壤重金属的检出限和测定精度, 但LIBS技术在土壤养分研究中的应用还相对较少, 主要局限于常量元素的定性或半定量分析^[16]。

针对以上问题, 未来应在两方面重点发力。一要优化仪器系统, 提高等离子体稳定性。可通过改进激光器参数(如波长、脉宽、频率)和光谱采集时序, 减少脉冲能量和时间抖动, 获得信噪比更高的LIBS信号。在样品处理上, 可采用压片、熔融等手段, 提高基体均一性。在数据分析中, 则可引入人工智能算法, 通过深度学习网络提取光谱数据的本征特征, 降低复杂机体的干扰。二要创制专用标准物质, 支撑土壤养分定量检测。可借鉴地质、环境标样研制的思路, 开发一系列土壤基

体、养分梯度匹配的基质标准物质。在制备过程中, 应兼顾化学值准确性与光谱测试适用性, 满足LIBS分析对样品均匀性、稳定性的特殊要求。同时积极采用同位素稀释、同位素配比等一级方法, 提高标准物质的计量学溯源能力, 从而实现从样品制备、仪器校准到数据质控的全过程质量管理。

3.4 谱技术在土壤养分速测仪器研发中的应用

便携式土壤养分速测仪是利用光谱技术实现土壤养分现场快速诊断的新型仪器装备, 具有测试速度快、操作简便、使用成本低等优点, 是精准农业和测土配方施肥的重要技术手段, 近年来, 国内外利用可见—近红外光谱、中红外光谱等技术研制了多种土壤养分速测仪器, 为土壤养分实时监测提供了新的解决方案。基于可见—近红外光谱技术的土壤养分速测仪是目前应用最为广泛的一类, 美国Veris公司推出的P4000型土壤养分传感器, 集成可见—近红外光谱仪和GPS定位系统, 可实现土壤氮、碳、水分等指标的实时采集与制图。德国Tec5公司研发的便携式土壤养分分析仪, 采用可见—近红外光纤光谱技术, 配合智能手机APP, 可快速测定土壤速效氮、有机碳等指标, 日本Shibuya公司开发的SPAD-502Plus叶绿素仪, 利用可见光—近红外传感技术, 通过测定植物叶片氮元素营养状况, 间接评估土壤的供氮能力^[17]。国内也有多家单位开展了土壤养分近红外光谱仪器的研制, 中国农业大学研发了基于近红外光谱技术的土壤氮磷钾速测仪, 集成了光谱采集、数据处理、结果显示等功能, 可实现土壤氮、磷、钾等养分指标的一体化测定, 北京农学院研制的土壤养分近红外光谱仪, 采用高光谱成像与化学计量学方法, 对我国东北黑土区、西北黄土区、华南红壤区等不同区域的土壤氮、碳、水分含量进行了测定, 精度满足测土配方施肥的要求^[18]。

通过对比分析国内外利用光谱技术研制土壤养分速测仪器的案例, 我们可以看出, 集成光谱检测、定位、数据处理、无线传输等功能于一体的新型土壤传感器和分析仪, 已成为国际精准农业领域的研究热点。

国外公司如Veris、Tec5、Shibuya等, 利用可见—近红外光谱技术, 并与GPS、智能终端、叶绿素荧光等其他技术深度融合, 研发了一系列用于土壤氮、碳、水分等养分指标实时监测与制图的多功能传感器和便携式分析仪器, 实现了土壤信息的快速采集与精准解译, 为农田精细化管理提供了有力支撑。其中, Veris公司将近红外光谱和GPS相结合用于土壤养分空间变异测绘, Tec5公司利用光纤光谱技术大幅提高了仪器的灵敏度和稳定性, 而Shibuya公司独辟蹊径, 利用作物冠层光谱诊断土壤氮素营养状况, 这些都为土壤速测仪器的创新研发提供了很好的借鉴^[19]。

国内在土壤光谱传感器和速测仪器研发方面起步较晚, 但近年来发展迅速。中国农业大学、北京农学院等高校和科研院

所, 瞄准区域性测土配方施肥的需求, 利用近红外光谱、光谱成像等技术手段, 集成开发了多种土壤氮磷钾速测仪和综合养分分析系统, 实现了我国东北黑土区、西北黄土区、南方红壤区等典型区域的土壤养分快速测试与评价, 为科学施肥决策提供了重要依据^[20]。但总体而言, 国产土壤光谱仪器在核心器件性能、软件功能、工业设计等方面与国外先进产品还存在一定差距, 产品的多样性和市场占有率还有待提高。

4 结束语

综上所述, 光谱技术以其独特的优势, 正在成为土壤养分监测领域的新兴力量。随着基础理论不断深化、技术手段日益完善, 以及多学科融合的不断加强, 光谱技术必将在土壤资源管理、生态环境保护、农业可持续发展中发挥越来越重要的作用。

未来, 要进一步加强光谱土壤理论基础和方法研究, 深化光谱响应机理、模型泛化、数据同化等方面的探索; 要加快多源传感器集成和产学研用协同创新, 提升土壤光谱仪器装备的稳定性、智能化和工程化水平; 要强化“天-空-地”一体化土壤监测网络建设, 实现点上精准、区域普查、范围调查相结合的立体化监管。相信随着“透土技术”的不断创新发展, 光谱技术必将在破解“地下黑箱”、实现土壤可持续利用方面发挥更加关键的作用。

参考文献

- [1] 张锦涛. 基于光谱分析的土壤污染快速检测技术研究[J]. 清洗世界, 2024, 40(09): 43-45.
- [2] 陈浩峰, 方彦奇, 杨奎, 等. 基于高光谱技术的场地土壤重金属污染快速调查研究[J]. 中国资源综合利用, 2024, 42(06): 206-210, 215.
- [3] 王延仓, 李笑芳, 张文胜, 等. 基于高光谱技术公路路基土壤压实度定量反演的研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2023, 43(07): 2294-2300.
- [4] 张鹏鹏, 徐进力, 胡梦颖, 等. 激光诱导击穿光谱分析土壤样品中的铅、镉和铈元素含量实验研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2022, 42(07): 2163-2168.
- [5] 曹宁宁, 张兆鑫, 李佳昊, 等. 碱熔-电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)法同时测定土壤中4种金属元素[J]. 中国无机分析化学, 2024, 14(05): 593-599.
- [6] 倪晓芳, 张长波, 唐晓勇. 基于模式识别的X射线荧光光谱法用于土壤重金属快速检测[J]. 光谱学与光谱分析, 2024, 44(09): 2692-2700.
- [7] 马明俊, 方丽, 赵南京, 等. 便携式激光诱导击穿光谱仪测定土壤中重金属[J]. 中国无机分析化学, 2024, 14(02): 145-152.
- [8] 郭金珂, 陆继龙, 司峻石, 等. 基于基体效应校正和对应分析的便携式X荧光光谱法对土壤重金属的研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2022, 42(07): 2309-2314.
- [9] 李锦昌, 何洪源, 赵雪珺, 等. 土壤营养元素光谱检测技术的研究进展[J]. 应用化工, 2022, 51(11): 3369-3374.
- [10] 钟鹤森, 李玮, 张泽宇, 等. 基于可见-近红外光谱技术的广东典型地区耕地土壤养分含量预测模型评估[J]. 华南农业大学学报, 2024, 45(02): 218-226.
- [11] 李欢, 胡振民, 杨亦扬. 基于同步辐射红外光谱技术的江苏茶园土壤矿物——有机复合体固存研究[J]. 南方农业学报, 2022, 53(02): 334-342.
- [12] 王亚新, 杨莎, 乔星星, 等. 基于高光谱技术的土壤蛋白酶活性估测[J]. 山西农业科学, 2023, 51(02): 185-191.
- [13] 叶嘉富, 车磊, 杨帆, 等. 基于近红外光谱分析的土壤污染柴油含量预测方法研究[J]. 现代化工, 2024, 44(06): 221-226.
- [14] 杨栋溟, 李亚强, 刀剑, 等. 基于无人机多光谱与地面高光谱遥感的土壤主要养分含量估测[J]. 江苏农业科学, 2022, 50(02): 178-186.
- [15] 史绵红, 余晶京, 陈晋, 等. 基于双曲面弯晶技术的便携式X射线荧光光谱仪快速测定土壤中(类)金属元素的含量[J]. 理化检验(化学分册), 2024, 60(04): 386-393.
- [16] 陈春霏, 卢秋, 姚苏芝, 等. 粉末压片-X射线荧光光谱法测定富硅土壤和沉积物样品中的5种重金属元素[J]. 中国无机分析化学, 2024, 14(05): 513-520.
- [17] 潘超超, 赵南京, 马明俊, 等. 基于激光诱导击穿光谱技术的土壤镉元素高灵敏检测[J]. 激光与光电子学进展, 2023, 60(17): 392-398.
- [18] 宋奇, 高小红, 宋玉婷, 等. 基于无人机高光谱影像的农田土壤有机碳含量估算——以湟水流域农田为例[J]. 自然资源遥感, 2024, 36(02): 160-172.
- [19] 王璟奕. 土壤营养元素光谱检测技术的研究进展[J]. 吉林蔬菜, 2022, (02): 67-68.
- [20] 叶紫琪, 甘婷婷, 吴文涛, 等. 基于能量色散XRF光谱的土壤重金属As与Pb同时定量分析方法[J]. 光谱学与光谱分析, 2024, 44(09): 2494-2500.