

红外光谱在土壤学中的应用^①

邓 晶, 杜昌文*, 周健民, 王火焰, 陈小琴

(土壤与农业可持续发展国家重点实验室(中国科学院南京土壤研究所), 南京 210008)

摘 要: 红外光谱技术在土壤学中已得到较广泛的应用, 它能够综合地反映土壤体系的物质组成及其相互作用, 为研究土壤中物质循环及其作用过程提供了新的手段。本文回顾了近年来红外光谱技术在土壤学中的应用, 包括透射光谱在土壤定性分析中的应用, 并重点介绍红外反射光谱与化学计量学相结合的光谱建模技术发展情况及其在土壤定量分析中的应用。同时本文探讨了基于光声效应的红外光声光谱技术, 红外光声光谱非常适合用于土壤这种复杂、非透明体系的研究, 能够克服传统透射和反射光谱中存在的缺陷, 测定快速方便, 并具有较高的灵敏度和测量精确度, 具有很大的应用潜力。

关键词: 土壤学; 红外光谱; 光声光谱; 化学计量学

中图分类号: S132

红外光谱分析是通过测量分子对红外光吸收从而得到分子结构信息的一种检测方法, 当照射分子的红外辐射频率与分子振动频率相同时, 分子从基态振动能级跃迁到激发态的振动能级, 产生红外吸收^[1]。土壤是一种有机物和无机物共存的复合体, 不同的土壤因其组成的不同而具有不同的红外吸收。从最早的腐殖质成分分析到近年的遥感、农田养分研究, 人们不断追求新技术、新思维在实践中的应用。近 20 年, 红外光谱分析技术与化学计量学的结合为土壤学的研究提供了新的手段。

在早期的研究工作中, 红外光谱主要用作土壤组分的定性分析, 主要使用透射光谱。随着反射光谱技术的进步, 镜面反射、漫反射 (diffused reflectance) 和衰变全反射 (attenuated total reflectance) 逐渐得到广泛的应用。同时, 随着分析仪器精密度的大幅度提高, 配合先进的波谱解析和数据处理方法, 红外光谱已经能够用于土壤的定量分析, 并且取得较好的结果。

1 红外光谱的定量分析方法

红外光谱的定量分析主要依靠化学计量学手段, 利用计算机强大的运算能力。多元线性回归 (multi-linear regression, MLR)、主成分分析 (principle component analysis, PCA)、主成分回归 (principle component regression, PCR)、逐步回归分析 (stepwise multiple regression, SMR)、偏最小二乘回归法 (partial least square regression, PLSR)、推进

式回归树模型 (boosted regression tree, BRT) 都可用于光谱的定量建模, 这些方法能够很好地处理线性相关问题。

MLR 和 SMR 法只用一些特征波长的光谱信息, 丢失了其他波长的信息, 易产生模型过拟合 (over-fitting) 问题。PCR 和 PLSR 可以取舍参与定标的光谱数据, 消除了 MLR 丢失光谱信息的问题, 用交互检验 (cross-validation) 消除模型过拟合, 比 MLR 和 SMR 预测精度高^[2]; 它将光谱首先分解为一系列特征向量和评价因子, 再分别根据土壤属性进行回归分析, 偏最小二乘法能够实现分离和提取光谱中的土壤信息^[1], 并能将光谱特征向量与土壤性质参数建立直接联系^[3]。然而, 因为土壤成分的复杂性, 在定量分析中线性回归方法有时并不能达到满意的分析效果, 所以非线性回归方法越来越受到重视, 如人工神经网络 (artificial neural network, ANN) 就是非常重要的非线性定量方法, 常用的是反向传递人工神经网络 (BP-ANN), 它能无限逼近任何非线性函数。

2 红外光谱在土壤学中的应用

2.1 红外透射光谱在土壤学中的应用

红外透射光谱作为最早发展的光谱技术, 在各学科各领域中都有广泛应用, 也是最常用的光谱分析手段。它直接测量样品产生的红外吸收, 由于红外透射光谱的技术特点, 测量的样品需要进行预处理和制片分析时间较长, 而且其基本上只用于定性分析。

^①基金项目: 国家高新技术计划“863”项目 (2006AA10A301) 和国家自然科学基金项目 (40871113) 资助。

* 通讯作者 (chwd@issas.ac.cn)

作者简介: 邓晶 (1984—), 男, 江苏盱眙人, 硕士研究生, 主要从事土壤肥力研究。E-mail: jdeng@issas.ac.cn

土壤学引入红外透射光谱技术最早是在腐殖质的研究中,近年来的腐殖质等土壤组分的研究仍然以透射光谱技术为主,同时引入其他分析技术。如 Dai 等^[4]利用傅里叶变换红外光谱、液相氘代核磁共振仪和交叉极化魔角旋转 ^{13}C 核磁共振仪研究不同方法提取的富啡酸性质,并确定最佳的提取方案。所提取的富啡酸含较少羧基而烷基含量更高,有助于研究有机质与 PAHs 的相互作用。张齐春和王光火^[5]依据 FTIR 及 $^1\text{H-NMR}$ 技术,研究不同施肥处理对腐殖质化学基团构成的影响,平衡施肥使 HA 结构更趋于简单化。Ko 和 Chu^[6]使用 FTIR 结合 X 射线粉末衍射(XRPD)、能散光谱(EDS)和 X 射线光电光谱(XPS)研究土壤吸附 H_2S 反应前后结构的变化,FTIR 能很好地监测反应中 SO_2 和 CO_2 的生成情况;Tatzber 等^[7]使用 KBr 制片的方法研究长期定位实验土壤中的 CaCO_3 。在传统土壤腐殖质研究的基础上,红外光谱技术也应用到土壤表面过程的研究中。Davies 和 Jabeen^[8]在 FTIR 光谱图基础上,研究阿特拉津在矿物、腐殖质和土壤上的吸附情况,结果表明,其吸附主要是氮原子与吸附点位的氢键作用。Johnston 等^[9]依据 FTIR 光谱图,分析西维因在蒙脱石上的吸附机理,认为其吸附主要是矿物层间阳离子与西维因的羰基氧原子的作用。占新华等^[10]对比不同来源可溶性有机物与 PAHs 作用的 FTIR 光谱变化,证明可溶性有机物与菲、芘之间发生 $\text{NH}-\pi$ 和 $\pi-\pi$ 作用。Zhou 等^[11]研究 *Bacillus thuringiensis* 分泌的毒素在累脱石上的吸附特性,FTIR 图谱说明累脱石的结构在吸附前后并没有发生变化。

制片难度大导致的定量困难是红外透射光谱应用的主要缺陷,前人已尝试了多种方法来解决定量的问题,如根据 KBr 片的厚度来计算透射的损失^[9],但其测量精确度不高。土壤的低透射率也是应用中面临的主要问题,在进行土壤定量分析时一般采取其他的检测手段。

2.2 红外反射光谱

红外透射光谱中的固体压片或液膜法制样麻烦,无法实现原位研究,光程很难控制一致,难以进行定量分析,同时土壤透射度极低,光难以通过,大部分被吸收或散射。为了较好地研究土壤性质,镜面反射、漫反射和衰变全反射光谱被引入土壤学研究。漫反射光谱是基于红外光在样品内发生漫反射的特性,将检测到的固体粉末样品的漫反射光扣除镜面反射光即可得到其漫反射光谱。衰变全反射光谱是目前土壤定量测定中使用较多的,利用光线以一定角度在两相界面发生全反射的特性,测量全反射光。在土壤学研究中

使用较多的是近红外区域的光谱,近红外光谱主要是反映与 C-H、O-H、N-H、S-H 等基团有关的样品结构、组成、性质的信息,该区段光谱的能量较高,能对特征基团产生较好的激发,在土壤 N、P、K 肥力定量和土壤结构性质研究中应用较多。

He 等^[12]采用近红外反射光谱得到了精细农业土壤的光谱图,并通过偏最小二乘回归分析建立定量模型,对于土壤 N 和 OM 的预测值与测定值的相关系数分别达到 0.925 和 0.933,但是对土壤 P、K 的预测效果却不是很理想。Linker 等^[13]用中红外 ATR-FTIR 研究黏土中的硝酸盐,首先通过识别 $800 \sim 1200 \text{ cm}^{-1}$ 的指纹区来确定土壤种类,再通过主成分分析和神经网络方法,可消除碳酸盐类对测定的干扰,提高模型预测能力,特别是对于石灰质土壤。对于轻质非石灰质土壤,模型预测偏差可达 $\text{N } 4 \text{ mg/kg}$ 干土;而对含碳酸钙的土壤,其预测偏差为 $\text{N } 6 \sim 20 \text{ mg/kg}$ 干土。Linker 等^[14]又比较了不同黏土的中红外 ATR-FTIR 谱,并采用主成分分析与神经网络方法根据碳酸盐、黏土及其他土壤分类指标进行归类,分别用偏最小二乘法对 N 含量进行建模,经检验其测定误差可降低至 $6.2 \sim 13.5 \text{ mg/kg}$ 干土,但其样品性质差异较大,对于性质类似的土壤未有研究,并且分类时需进行化学分析,削弱了光谱计量分析的优势。Verma 和 Deb^[15-16]用 KBr 制片的漫反射傅里叶变换红外光谱研究土壤中的硝酸盐,通过考察特征吸收带 1385 cm^{-1} ,该方法的检测线为 $0.07 \text{ } \mu\text{g/g}$ NO_3^- 。检测结果与离子色谱法结果进行 t 检验和 F 检验,两者没有显著性差异。Bogrekci 和 Lee^[17-19]使用紫外-可见-近红外漫反射光谱研究土壤和草中的 P,通过对光谱图进行逐步回归分析和偏最小二乘回归分析,建立的预测模型对土壤样品预测能力可达 $R^2 = 0.922$,然而对草的预测 R^2 仅为 0.425。对于不同土壤 P,近红外区域建立的模型预测土壤总 P、Mehlich-1 P 和可溶态 P 的相关系数分别为 0.93、0.95 和 0.76;可见区域模型预测相关系数分别为 0.83、0.67 和 0.61;紫外区域预测效果较差。从以上研究可以看出,不同肥力参数的定量能力有很大差异,总体来说,土壤 N 的定量预测效果比较好,而 P 和 K 则相对较差,这可能与 P 和 K 在红外区段的不灵敏有很大关系。

除了土壤肥力指标的测定,土壤有机质等土壤参数也能在红外光谱图上得到相当多的信息。Rinnan 等^[20]通过有交互检验的偏最小二乘回归方法,对高有机北极土壤的近红外反射光谱图进行分析建模,对土壤有机质和土壤麦角固醇量的预测回归系数均在 0.9 以上,对土壤中微生物生物量 C、微生物生物量 P 和总磷脂脂肪酸(PLFA)的相关系数在 0.78 ~ 0.79 之间。

Rossel等^[1, 21]比较了可见-近红外-中红外漫反射光谱建立土壤参数定量模型的优劣, 并通过偏最小二乘法分析建立光谱预测模型, 结果说明中红外区域的定量模型预测能力最强, 这与中红外区域的宽波段和较高的光谱能量有很大关系。Zimmermann等^[22]通过漫反射傅里叶变换中红外光谱, 研究土壤中的有机C含量, 将土壤用物理、化学方法分离成持久组分 (resistant fraction)、稳定组分 (stabilized fraction) 和易变组分 (labile fraction), 并分别用偏最小二乘法对照其光谱进行建模, 可大大提高预测能力。McBratney等^[23]使用漫反射红外光谱在中红外区域研究土壤一些基本理化性质, 在偏最小二乘法分析的基础上建立预测土壤pH、黏土、泥沙、有机C含量和阳离子交换量的模型。Wu等^[24]用可见-近红外反射光谱研究南京郊区土壤中的重金属, 偏最小二乘回归法建立预测模型, 对Ni、Cr、Cu和Hg的预测结果要好于Pb、Zn和As, 且与Fe含量有正相关性。

红外反射光谱用于土壤化学机理的研究应用也不鲜见。Dowding等^[25]研究发现土壤干燥过程中Mn的氧化物含量下降, 而干燥通常被认为是个氧化的过程。Peak等^[26]使用ATR-FTIR研究水合铁氧化物(HFO)表面吸附 $B(OH)_3$ 和 $B(OH)_4^-$ 的情况; Shepherd等^[27]尝试用近红外漫反射光谱研究土壤中有机残渣的矿化情况, 与传统化学测定方法相比, 光谱法重现性更好。

随着研究的日益深入, 化学计量法定量研究土壤参数已得到了广泛认同, 人们也开始关注模型预测能力的提高, 试图在光谱测量和建模方法上寻求改善; 同时也努力扩大应用范围, 如原位测定方法。Stenberg等^[28]研究了生长在不同有机C含量土壤上的冬小麦吸收N的能力, 采取近红外反射光谱得到土壤的光谱信息, 并与植物吸收N量进行偏最小二乘回归分析建立模型, 与化学测定的土壤有机C-N摄取PLS模型相比, 光

谱-N模型预测能力更好。Brunet等^[29]研究了样品研磨方式和非均性对近红外反射光谱建模的影响。Gehl和Rice^[30]回顾了几种土壤C的原位测定方法, 近红外反射光谱就是其中一种。近红外反射光谱的原位测定简单、快速, 同时有较高的灵敏度, 这对研究土壤C储量和C通量都有很重要的意义。Maleki等^[31]尝试使用纤维质探头的可见-近红外反射光谱在田间原位研究土壤鲜样的P含量, 通过有交互检验和偏最小二乘法建模, 对土壤有效P含量的预测结果与化学测定值的决定系数 R^2 达到 0.75, 对田间样品P含量的预测与化学测定值决定系数 R^2 为 0.68。Brown等^[32]应用可见-近红外漫反射光谱建立土壤多参数的定量分析手段, 在定量分析时使用推进式回归树 (boosted regression trees, BRT) 模型, 相比偏最小二乘法建立的模型有更强的预测能力。Jahn等^[33]进行了土壤 NO_3^- -N的实验室和田间实验 (土壤 NO_3^- -N浓度范围不同), 使用中红外ATR-FTIR得到土壤样品的红外光谱, PLS作回归模型, 校正后室内实验预测值 R^2 高达 0.99, 标准误差低至 24 mg/kg; 田间试验 R^2 为 0.98, 标准误差为 5 mg/kg。

2.3 红外光声光谱

虽然红外发射光谱在土壤学中已有了很多应用, 但仍面临很多困难, 如反射光谱的吸收率很低, 在实际应用中灵敏度不高; 反射光谱对样品形态变化敏感, 造成反射光谱的不稳定性, 影响结果准确度。红外光声光谱 (infrared photoacoustic spectroscopy) 可以很好地克服上面这些困难。光声光谱应用光声效应进行研究, 当一束可调制光波照射到样品上时, 激发态物质通过无辐射跃迁回到基态并放出热能, 这些热能传到样品表面, 挤压周围的气体 (氦气) 产生压力波, 这种压力波被麦克风检测到转换成声音信号, 即光声光谱 (图 1), 光声光谱就是通过测量这些声波的强度和变化来研究样品吸收光波的情况。

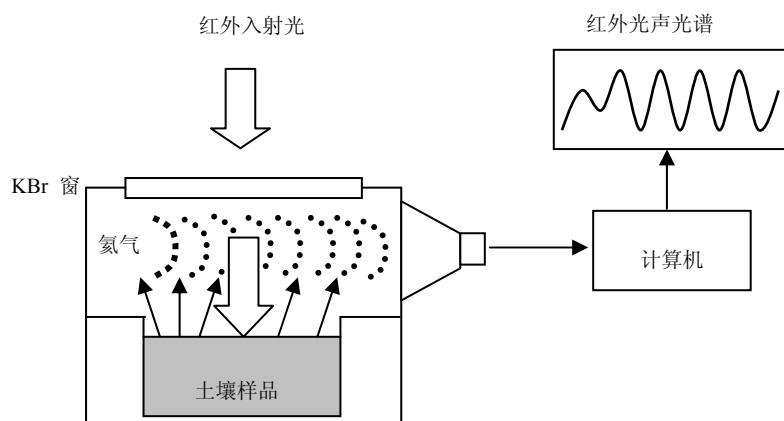


图 1 红外光声光谱原理示意图

Fig. 1 Principle of infrared photoacoustic spectroscopy

红外光声光谱已广泛应用于食品行业^[34-35], 近年来逐渐扩大到各种表面分析, 如表面催化^[36]等。红外光声光谱甚至可应用于无机材料的定性^[37], 在气体痕量物质的研究方面也有很多应用^[38-39]。Michaelian等^[40]使用快速扫描和步进式扫描光声红外光谱研究提炼后的油砂, 结果表明, 其表面区域主要是高岭石, 而石英和烃类则在较深的区域。利用红外光声光谱来研究土壤则是一个全新的领域, Du等^[41]率先开展了中红外光声光谱在土壤定性分析中的应用, 分析了土壤的中红外光声光谱特征, 并通过化学计量学的方法实现了土壤的分类与鉴定^[42]; 杜昌文等^[43]还将红外光声光谱与其他红外光谱进行了比较, 表明红外光声光谱在土壤分析中具有较大的优势, 在以上定性分析的基础上, 利用红外光声光谱定量研究长期定位实验土样中的有效P含量^[44], 比较了偏最小二乘法和人工神经网络法建立模型的预测能力, 偏最小二乘法模型的决定系数 R^2 为 0.96, 验证标准偏差为 5.25 mg/kg; 人工神经网络模型的校正系数 R^2 为 0.84, 验证标准偏差为 5.43 mg/kg。

可以看出, 红外光声光谱在土壤研究上有其独特的优势, 它能够得到更为精细的光谱, 同时光声光谱检测的是被样品吸收的那部分能量, 可用于高吸收或高反射样品, 而且所需样品少, 无需样品前处理, 避免了繁琐的准备过程和对实验样品的浪费, 同时, 测定可实现原位, 且对样品无损。因此, 光声光谱的特性决定了它在土壤科学研究中的优势, 有潜在的发展前景, 亟需进行深入研究。

3 结语

经过多年的研究发展, 红外光谱技术在土壤科学中已得到了广泛的应用, 特别是红外反射光谱对土壤参数的定量化研究已成为近年来工作的热点。红外定标技术高效、无损, 用较少的人力和物力就能得到较大的土壤参数, 有很强的应用前景。然而红处光谱分析也存在很多不完善的地方, 对不同类型土壤还缺乏应用能力, 同时现行的线性定标方法预测与实际检测结果有一定的出入, 因此探索针对不同土壤类型、不同土壤参数的最优化建模方法也是亟待解决的问题。

光声光谱的引入能够在一定程度上解决光谱信号、光谱稳定性的问题, 有巨大的应用潜力。建立基于红外光声光谱的土壤指纹库, 通过一定的光谱分析方法对未知土壤进行分类, 在土壤分类学上有很大的意义。光谱定量分析高效、无损的特点十分适合土壤调查等信息量大的工作, 大大减少工作时间, 提高效率。对于精准农业、设施栽培等研究, 光声光谱可以

克服取样量有限的问题, 只需要极少量的土壤样品就可以达到测定的要求, 同时省去大量劳动力。此外, 配合合适的探头和取样设备, 光声光谱还可广泛应用于土壤原位研究。

参考文献:

- [1] Rossel RAV, Walvoort DJJ, McBratney AB, Janik LJ, Skjemstad JO. Visible, near infrared, mid infrared or combined diffuse reflectance spectroscopy for simultaneous assessment of various soil properties. *Geoderma*, 2006, 131(1/2): 59-75
- [2] 何绪生. 近红外反射光谱分析在土壤学的应用及前景. *中国农业科技导报*, 2004, 6(4): 71-76
- [3] Geladi P, Kowalski BR. Partial least-squares regression: A tutorial. *Analytica Chimica Acta*, 1986, 185: 1-17
- [4] Dai JY, Ran W, Xing BS, Gu M, Wang LS. Characterization of fulvic acid fractions obtained by sequential extractions with pH buffers, water, and ethanol from paddy soils. *Geoderma*, 2006, 135: 284-295
- [5] 张奇春, 王光火. 施用化肥对土壤腐殖质结构特征的影响. *土壤学报*, 2006, 43(4): 617-623
- [6] Ko TH, Chu H. Spectroscopic study on sorption of hydrogen sulfide by means of red soil. *Spectrochimica Acta Part A-Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2005, 61(9): 2253-2259
- [7] Tatzber M, Stemmer M, Spiegel H, Katzlberger C, Haberhauer G, Gerzabek MH. An alternative method to measure carbonate in soils by FTIR spectroscopy. *Environmental Chemistry Letters*, 2007, 5(1): 9-12
- [8] Davies JED, Jabeen N. The adsorption of herbicides and pesticides on clay minerals and soils. Part 2. Atrazine. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 2003, 46(1/2): 57-64
- [9] Johnston C, Premachandra GS, Teppen BJ, Li H, Laird D, Zhu D, Boyd S. Spectroscopic study of carbaryl sorption on smectite from aqueous suspension. *Environ. Sci. Technol.*, 2005, 39(23): 9123-9129
- [10] 占新华, 周立祥, 杨红, 蒋廷惠. 水溶性有机物与多环芳烃结合特征的红外光谱学研究. *土壤学报*, 2007, 44(1): 47-53
- [11] Zhou XY, Huang QY, Cai P, Yu ZN. Adsorption and insecticidal activity of toxin from *Bacillus thuringiensis* on rectorite. *Pedosphere*, 2007, 17(4): 513-521
- [12] He Y, Song HY, Pereira AG, Gomez AH. A new approach to predict N, P, K and OM content in a loamy mixed soil by using near infrared reflectance spectroscopy. *Advances in Intelligent Computing, Pt 1, Proceedings*, 2005: 859-867
- [13] Linker R, Shmulevich I, Kenny A, Shaviv A. Soil identification

- and chemometrics for direct determination of nitrate in soils using FTIR-ATR mid-infrared spectroscopy. *Chemosphere*, 2005, 61(5): 652–658
- [14] Linker R, Weiner M, Shmulevich I, Shaviv A. Nitrate determination in soil pastes using attenuated total reflectance mid-infrared spectroscopy: Improved accuracy via soil identification. *Biosystems Engineering*, 2006, 94(1): 111–118
- [15] Verma SK, Deb MK. Nondestructive and rapid determination of nitrate in soil, dry deposits and aerosol samples using KBr-matrix with diffuse reflectance fourier transform infrared spectroscopy (DRIFTS). *Analytica Chimica Acta*, 2007, 582(2): 382–389
- [16] Verma SK, Deb MK. Direct and rapid determination of sulphate in environmental samples with diffuse reflectance fourier transform infrared spectroscopy using KBr substrate. *Talanta*, 2007, 71(4): 1546–1552
- [17] Bogrekcı I, Lee WS. Spectral phosphorus mapping using diffuse reflectance of soils and grass. *Biosystems Engineering*, 2005, 91(3): 305–312
- [18] Bogrekcı I, Lee WS. Comparison of ultraviolet, visible, and near infrared sensing for soil phosphorus. *Biosystems Engineering*, 2007, 96(2): 293–299
- [19] Bogrekcı I, Lee WS. Spectral soil signatures and sensing phosphorus. *Biosystems Engineering*, 2005, 92(4): 527–533
- [20] Rinnan R, Rinnan A. Application of near infrared reflectance (NIR) and fluorescence spectroscopy to analysis of microbiological and chemical properties of arctic soil. *Soil Biology & Biochemistry*, 2007, 39(7): 1664–1673
- [21] Rossel RAV, McGlynn RN, McBratney AB. Determining the composition of mineral-organic mixes using UV-vis-NIR diffuse reflectance spectroscopy. *Geoderma*, 2006, 137(1/2): 70–82
- [22] Zimmermann M, Leifeld J, Fuhrer J. Quantifying soil organic carbon fractions by infrared-spectroscopy. *Soil Biology & Biochemistry*, 2007, 39(1): 224–231
- [23] McBratney AB, Minasny B, Rossel RV. Spectral soil analysis and inference systems: A powerful combination for solving the soil data crisis. *Geoderma*, 2006, 136(1/2): 272–278
- [24] Wu YZ, Chen J, Wu XM, Tian QJ, Ji JF, Qin ZH. Possibilities of reflectance spectroscopy for the assessment of contaminant elements in suburban soils. *Applied Geochemistry*, 2005, 20(6): 1051–1059
- [25] Dowding CE, Borda MJ, Fey MV, Sparks DL. A new method for gaining insight into the chemistry of drying mineral surfaces using ATR-FTIR. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005, 292(1): 148–151
- [26] Peak D, Luther GW, Sparks DL. ATR-FTIR spectroscopic studies of boric acid adsorption on hydrous ferric oxide. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 2003, 67(14): 2551–2560
- [27] Shepherd KD, Vanlauwe B, Gachengo CN, Palm CA. Decomposition and mineralization of organic residues predicted using near infrared spectroscopy. *Plant and Soil*, 2005, 277(1/2): 315–333
- [28] Stenberg B, Jonsson A, Borjesson T. Use of near infrared reflectance spectroscopy to predict nitrogen uptake by winter wheat within fields with high variability in organic matter. *Plant and Soil*, 2005, 269(1/2, Sp. Iss. SI): 251–258
- [29] Brunet D, Barthès BG, Chotte JL, Feller C. Determination of carbon and nitrogen contents in Alfisols, Oxisols and Ultisols from Africa and Brazil using NIRS analysis: Effects of sample grinding and set heterogeneity. *Geoderma*, 2007, 139(1/2): 106–117
- [30] Gehl RJ, Rice CW. Emerging technologies for in situ measurement of soil carbon. *Climatic Change*, 2007, 80(1/2): 43–54
- [31] Maleki MR, van Holm L, Ramon H, Merckx R, De Baerdemaeker J, Mouazen AM. Phosphorus sensing for fresh soils using visible and near infrared spectroscopy. *Biosystems Engineering*, 2006, 95(3): 425–436
- [32] Brown DJ, Shepherd KD, Walsh MG, Mays MD, Reinsch TG. Global soil characterization with VNIR diffuse reflectance spectroscopy. *Geoderma*, 2006, 132(3/4): 273–290
- [33] Jahn BR, Linker R, Upadhyaya SK, Shaviv A, Slaughter DC, Shmulevich I. Mid-infrared spectroscopic determination of soil nitrate content. *Biosystems Engineering*, 2006, 94(4): 505–515
- [34] Irudayaraj J, Yang H. Depth profiling of a heterogeneous food-packaging model using step-scan fourier transform infrared photoacoustic spectroscopy. *Journal of Food Engineering*, 2002, 55(1): 25–33
- [35] Yang T, Irudayaraj J. Characterization of beef and pork using fourier-transform infrared photoacoustic spectroscopy. *Lebensmittel-Wissenschaft Und-Technologie-Food Science and Technology*, 2001, 34(6): 402–409
- [36] Ryzkowski J. Application of infrared photoacoustic spectroscopy in catalysis. *Catalysis Today*, 2007, 124(1/2): 11–20
- [37] Reddy KTR, Slifkin MA, Weiss AM. Characterization of inorganic materials with photoacoustic spectrophotometry. *Optical Materials*, 2001, 16(1/2): 87–91
- [38] Fan MH, Brown RC. Precision and accuracy of photoacoustic measurements of unburned carbon in fly ash. *Fuel*, 2001, 80(11): 1545–1554
- [39] Koskinen V, Fonsen J, Kauppinen J, Kauppinen I. Extremely sensitive trace gas analysis with modern photoacoustic spectroscopy. *Vibrational Spectroscopy*, 2006, 42(2): 239–242

- [40] Michaelian KH, Hall RH, Kenny KI. Photoacoustic infrared spectroscopy of syncrude post-extraction oil sand. *Spectrochimica Acta Part a Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2006, 64(3): 430-434
- [41] Du CW, Linker R, Shaviv A. Soil identification using fourier transform infrared photoacoustic spectroscopy. *Applied spectroscopy*, 2007, 61(10): 1065-1067
- [42] Du CW, Linker R, Shaviv A. Identification of agricultural mediterranean soils using mid-infrared photoacoustic spectroscopy. *Geoderma*, 2008, 143: 85-90
- [43] 杜昌文, 周健民, 王火焰, 张佳宝, 朱安宁. 土壤的中红外光声光谱特征研究. *光谱学与光谱分析*, 2008, 28(6): 1246-1250
- [44] 杜昌文, 周健民. 傅里叶变换红外光声光谱法测定土壤中有效磷. *分析化学*, 2007, 35(1): 119-122

Application of Infrared Spectroscopy in Soil Science

DENG Jing, DU Chang-wen, ZHOU Jian-min, WANG Huo-yan, CHEN Xiao-qin

(State Key Laboratory of Soil and Sustainable Agriculture (Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences), Nanjing 210008, China)

Abstract: Infrared spectroscopy has been widely used in soil science, and the soil spectra are the comprehensive demonstrations of soil components and their interactions, which provide a new tool in soil research. This paper gave a review on the applications of infrared spectroscopy in soil science in recent years, including the application of transmission and reflectance spectroscopy, with a focus on the reflectance infrared spectroscopy combined with chemometrics applied in soil quantitative analysis. The infrared photoacoustic spectroscopy was also introduced as a new spectral technique which was based on the absorption of electromagnetic radiation by soil samples, it is very feasible to study soil system, which is complex and nontransparent. It can overcome the disadvantages of traditional transmission and reflection spectral techniques, and has great potential in application with its celerity, convenience, high sensitivity and accuracy.

Key words: Soil science, Infrared spectroscopy, Photoacoustic spectroscopy, Chemometric