

doi:10.6041/j.issn.1000-1298.2013.03.015

土壤成分与特性参数光谱快速检测方法 & 传感技术*

李民赞 郑立华 安晓飞 孙红

(中国农业大学现代精细农业系统集成研究教育部重点实验室, 北京 100083)

摘要: 近红外光谱技术在分析土壤成分含量以及理化特性参数方面获得了良好的预测精度。人工神经网络、遗传算法、小波变换和支持向量机等现代数据处理算法的应用,最大限度消除了光谱外界干扰、提取了光谱有效信息,使得土壤特性参数预测分析模型更准确、稳定。在进行土壤参数原位实时光谱检测时,如何消除土壤含水率、土壤粒度等的影响,还需要技术突破。开发便携式或车载式农田土壤光谱实时分析仪,是促进精细农业实践的重要措施,已开发的车载式土壤在线光谱仪可以实现多个土壤参数的分析,并达到了相当高的精度。进一步开发多功能土壤在线检测系统,利用土壤介电特性或机械特性与光谱特性测量结果相互补偿与校正以消除误差并提高测量精度,是未来的发展方向之一。光声光谱、激光诱导击穿光谱和太赫兹光谱技术等现代光谱分析方法在土壤成分与特性参数分析方面表现出很强的能力,开展基础研究,揭示这些光谱技术在不同土壤类型、不同土壤成分条件下的吸收特征参数,是未来的研究方向。

关键词: 土壤 近红外光谱 土壤传感器 精细农业

中图分类号: O657.3; S126 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-1298(2013)03-0073-15

Fast Measurement and Advanced Sensors of Soil Parameters with NIR Spectroscopy

Li Minzan Zheng Lihua An Xiaofei Sun Hong

(Key Laboratory of Modern Precision Agriculture System Integration Research, Ministry of Education, China Agricultural University, Beijing 100083, China)

Abstract: Near infrared spectroscopy (NIRS) is a powerful tool in the analysis of the soil compositions as well as soil physical and chemical properties. Artificial neural networks (ANN), genetic algorithm (GA), wavelet transform, support vector machine (SVM) and other modern data processing algorithms have made estimation and analysis of the soil parameters more accurate and stable since they can eliminate spectral error caused by outside interference and efficiently extract spectral information. It is still necessary to eliminate the impact of soil moisture and particle size on soil spectra in the in-site measurement. Development of the portable and vehicle-mounted real-time soil spectral analyzer is an important measure to promote the practice of precision agriculture. The developed vehicle-mounted soil on-line spectrophotometers have realized the analysis of several soil parameters, and reached a very high accuracy. It is a trend to develop multifunctional vehicle-mounted real-time soil spectral analyzer in the future by which the correction of the spectra can be performed with the data fusing of the spectral data and other dielectric or mechanical properties. The modern spectroscopies, photoacoustic spectroscopy (PAS), laser induced breakdown spectroscopy (LIBA), and terahertz (THz), have shown the great potential in the analysis of soil compositions and parameters. It is needed to carry out basic researches to reveal the spectroscopy characteristics of soil samples in different types and conditions.

Key words: Soil Near infrared spectroscopy Soil sensor Precision agriculture

收稿日期: 2012-12-30 修回日期: 2013-01-11

*“十二五”国家科技支撑计划资助项目(2011BAD21B01)和国家自然科学基金资助项目(61134011)

作者简介: 李民赞, 教授, 博士生导师, 主要从事精细农业系统集成研究, E-mail: pact@cau.edu.cn

引言

精细农业是近年备受关注而又发展迅速的现代农业技术体系,作为精心农业核心内容之一的变量施肥技术(包括测土配方施肥技术),由于其在提高粮食产量、减少资源投入、降低环境污染等方面的巨大潜力,近年来越来越受到关注^[1-3]。变量施肥技术的基础是土壤肥力分析调查并绘制土壤肥力空间变异分布图。所分析的土壤肥力参数包括土壤常量营养元素:氮(N)、磷(P)、钾(K),土壤含水率,土壤有机质(SOM)含量,土壤电导率(EC),土壤pH值,等等。

为了规范土壤分析方法和规程,国家专门制定了土壤分析的国家标准或行业标准^[4-8]。标准中土壤含水率、土壤有机质含量、土壤全磷含量、土壤全钾含量和土壤全氮含量的测量都以实验室化学分析方法为主,这些传统的化学分析方法需耗费很长的时间和很大的财力、物力,当需要用土壤分析结果直接指导施肥或田间管理时,无论从实时性还是实用性,这些方法都不能满足要求,而且蒸馏废液中大量的高浓度碱处理不当还会引起环境污染。多年来人们一直在探索开发能快速、简便地分析土壤参数的方法和设备^[9-12]。

在迅速发展的电化学技术、电磁技术、激光技术、光谱技术的支撑下,越来越多的新技术被应用于土壤现场快速检测。例如,利用土壤的介电特性测量土壤含水率^[13-14],利用离子选择性电极原理测量土壤硝态氮含量和土壤钾离子含量^[15-16],利用土壤电导率间接估计土壤肥力水平^[17-18]等。在这些快速分析方法中,基于近红外光谱技术的分析方法在化学分析领域发挥着越来越重要的作用,并在农业、食品等领域成为国际或国家的标准分析方法^[19-20]。

根据对元素或化合物的电磁光谱分析,化合物的分子振动光谱位于可见光至近红外范围内。可见光(Visible, VIS)和近红外光(Near infrared, NIR)分别是指波长在380~760 nm和760~2500 nm范围内的电磁波。近红外光谱的信息主要是含氢基团,如:C—H、O—H、N—H、S—H等分子振动的倍频与合频吸收的信息^[21-22]。不同基团产生的光谱在吸收峰位置和强度上有所不同。根据朗伯-比尔吸收定律,随着样品成分或者结构的变化,其光谱特征也将发生变化,这是近红外光谱分析技术的理论基础。由于近红外光谱含有丰富的物质分子结构信息,所以可用来分析包括土壤在内的绝大多数种类化合物及其混合物的成分浓度或者品质参数。光谱分析技术是综合光谱学、化学计量学和计算机应用

等多学科知识的现代分析技术。与传统分析技术相比,光谱分析技术具有快速、无损、无污染的优点。利用光谱分析技术来预测土壤营养参数、再结合其他技术判定土壤养分的空间变异性,对于精细农业研究与实践具有重要意义。

近红外光谱分析技术在农业中的应用起源于20世纪60年代,先驱者是美国农业部(USDA)Beltsville农业研究中心的Norris博士研究团队。该团队在研究利用红外线进行谷物干燥,寻找加热效率较高的红外光波长的过程中,发现谷物在近红外区有特殊的吸收频带^[23-24],可用于农产品的成分和品质分析。从20世纪80年代起,基于近红外光谱技术的土壤分析研究开始起步,研究的方法和手段不断进步,分析的土壤参数不断增加,在基础研究的基础上,面向应用的土壤光谱分析传感器和装备的开发也有了长足的进展。本文从基础科学研究和先进传感技术开发2个方面,回顾基于光谱分析的土壤成分与特性参数快速检测方法,并展望未来的发展趋势。

1 基于NIR光谱学原理的土壤成分与特性参数快速检测方法

1.1 国外研究进展

国际上从20世纪80年代初期就开始了利用近红外技术分析土壤营养成分的研究,光谱测定采用分光式光谱仪,由于当时化学计量学还没有出现,数据分析以经典方法为主,以多元线性回归算法为主要建模方法。土壤样品在采样之后多经过风干、过筛等预处理,以消除土壤含水率和土壤粒度对光谱测量结果的影响。所建立的预测模型主要用于实验室土壤样品快速分析,以代替传统的化学分析方法。当时的研究目标还没有考虑到田间的实时测量,更没有考虑到基于土壤肥力实时测量的农田精细施肥。

在20世纪80年代,Krishinan等选择土壤有机质含量为分析对象,土样被采回后首先风干,然后去除草根、小石子等杂质并过筛,将过筛后的风干细土放入105℃恒温炉中加热24 h,最后测量了土壤样品的可见-近红外反射光谱。所采用数据为光谱反射率的一次微分,所确定的敏感波长为1136 nm和1398 nm,所建立的模型为双曲函数模型,模型的决定系数(R^2)达到了0.873^[25]。以色列学者Dalal等利用近红外技术分析土壤含水率、有机碳含量和全氮含量^[26]。所测量波长范围为1100~2500 nm,测量的光谱参数为吸光度 $A(A = \lg(1/R))$,土壤采样后,经过风干、粉碎、过筛(粒度分别为2 mm和0.25 mm),完成试样准备。所采集土样的土壤参数

变动范围如下:干基含水率为 3.5% ~ 13.0%, 有机碳素含量为 0.27% ~ 2.51%, 全氮含量为 0.019% ~ 0.226%。通过分析,确定 3 种土壤参数的预测模型所使用波长如下:土壤含水率为 1926、1954 和 2150 nm,有机碳素含量为 1744、1870 和 2052 nm,土壤全氮含量为 1702、1870 和 2052 nm。根据土样近红外吸光度分别建立了土壤含水率、有机碳素含量和全氮含量的预测分析模型,模型的决定系数 (R^2) 分别为 0.82、0.76 和 0.77。结果表明对于有机质含量较低的风干细土,土壤的近红外光谱与土壤含水率、有机碳素含量和全氮含量等土壤参数之间具有较高的相关性。Ben-Dor 等通过对 91 个土壤样本的近红外-短波红外波段光谱 (1000 ~ 2500 nm) 的分析估算了土样粘土含量、比表面积、阳离子交换量、吸附水含量、有机质以及碳酸盐等 6 种土壤重要属性^[27]。采用常规统计方法建立了各个土壤属性的经验模型,结果显示利用近红外分析方法测量土壤成分具有很大的潜力。

到 20 世纪 90 年代初期,在进行基于近红外光谱技术的土壤理化特性和营养成分分析时,土壤样品需要进行预处理,以消除样品不一致的影响,尽可能使土壤特性参数与土样光谱特征之间满足线性关系,因此建立的预测模型多为多元线性模型。当光谱受到外界因素干扰,或者待测成分的吸收系数较低时,利用有限波长建立线性模型是困难的,近红外光谱分析期待算法突破。90 年代初期开始确立的化学计量学 (Chemometrics) 算法体系,为近红外光谱分析技术的更广泛应用奠定了基础^[28]。

化学计量学的产生始于计量学与化学数据的结合。化学领域出现的海量数据迫切需要新的算法来支撑数据处理。20 世纪 90 年代,化学计量学逐步完善成熟,作为化学计量学核心之一,偏最小二乘算法 (Partial least squares algorithm, PLS) 在光谱数据处理方面显示出了巨大优势。偏最小二乘算法可以同时实现回归建模 (多元线性回归)、数据结构简化 (主成分分析) 以及两组变量之间的相关性分析 (典型相关分析),是多元统计数据分析中的一个飞跃^[29]。90 年代出现的人工神经网络、模拟退火算法、遗传算法、小波变换等方法进一步提高了 PLS 算法的精度。90 年代末期出现的支持向量机 (SVM) 算法在解决小样本、非线性及高维模式识别中表现出特有的优势,进一步为光谱数据处理提供了有力工具^[30]。

美国农业部 (USDA) Sudduth K A 从 20 世纪 90 年代开始,一直致力于基于光谱分析的土壤营养成分快速检测方法 & 先进传感技术研究, Sudduth 等利

用分光式光谱仪测量了土壤样品的 VIS - NIR 光谱,主要建立了土壤有机质 (SOM) 含量的分析预测模型^[31]。以 NIR 光谱为主建立的 PLS 预测模型的决定系数 (R^2) 达到了 0.92,模型的校正标准差 (SEC) 只有 0.2%。PLS 预测模型需要上百个波段的光谱数据,适用于实验室快速测量。为了开发便携式土壤传感器,又建立了基于多元回归的预测模型,模型选择了 424.0、548.8、575.2、808.0、817.6、820.0、1019.2 和 1021.6 nm 等 8 个波长作为敏感波长,建立的预测模型形式为

$$O = k_0 + k_1 \frac{A_{424.0} - A_{808.0}}{A_{575.2} - A_{548.8}} = k_2 \frac{A_{1021.6} - A_{1019.2}}{A_{817.6} - A_{820.0}}$$

式中: O 是土壤有机质含量, k_0 、 k_1 、 k_2 是回归系数, A_x 是对应于波长 x 处的土壤样品吸光度。这一方程对于建立土壤参数预测模型具有深远的影响,它不是直接利用吸光度数据来建模,而是通过对波长的分析,找出待测元素或化合物的吸收峰波长、中立波长以及可能的干扰波长,再通过简单的减法运算和除法运算,消除干扰和系统误差,并实现光谱数据的归一化。这一建模理念在现代农业光谱分析中仍然得到广泛的应用。Sudduth 等在这些研究的基础上,开发了便携式土壤有机质含量传感器,也成为土壤光谱传感器开发的经典之作^[32-34]。

面向土壤参数实时测量, Sudduth 团队主要从 2 个方面进行了多年探索。一是进行经过风干、过筛的预处理土样和农田原始土样的比较研究,确定造成农田原始土样光谱干扰的主要原因,提高原始土样光谱模型的精度;二是进行全光谱 PLS 模型与多元线性回归模型比较,以降低模型的冗余度和多重共线性,建立独立变量 (波长) 个数尽可能少的土壤参数或营养成分含量预测模型,为实现土壤光谱实时监测以及开发便携式或车载式土壤光谱传感器打下基础^[35-41]。

Hummel 和 Sudduth 根据精细农业和农田区别管理的概念,面向农田土壤传感器开发,采用近红外光谱技术研究了土壤含水率和土壤有机质含量的预测方法^[35]。土壤样品采集于美国伊利诺伊州“玉米带”地区的 16 个观测站,涵盖了 144 万 hm^2 农田。每个站采集 3 个土柱 (5.56 cm (直径) \times 1.5 m (长)), 每个土柱再按深度分成 10 ~ 20 cm 长度不等的 8 个子样。所有子样的水分在实验室被随机调制为 6 个含水率等级之一,即饱和、0.033、0.1、0.33、1.5 MPa 和风干。土样光谱测量波长范围为 1603 ~ 2598 nm,每隔 6.6 nm 采集一个光谱反射率值,反射率被归一化后转换为吸光度,用于光谱分析和建模。去掉信噪比较低的光谱两端的数据,采用

1 623 ~ 2 467 nm 范围内的 129 个波段的归一化吸光度进行建模运算。从总的的数据中随机选取 2/3 的数据作为建模数据,其余的作为预测数组。首先用 PLS 确定大致的敏感波段范围,再采用逐步多元线性回归(Step-wise multiple linear regression, SMLR),进一步对敏感波长进行筛选。最终,土壤有机质含量逐步多元线性回归模型的敏感波长为:1 640、1 679、1 758、2 035、2 154、2 193、2 312、2 351 和 2 431 nm,校正模型 $R^2 = 0.73$;土壤含水率逐步多元线性回归模型敏感波长为:1 837、2 035、2 114 和 2 233 nm,校

正模型 $R^2 = 0.88$ 。与土壤有机质含量模型的 9 个敏感波长相比,土壤含水率模型只有 4 个,且 R^2 更好,显示出利用近红外分析技术实时检测土壤含水率的优越性。图 1 是土壤有机质含量和土壤含水率的建模结果,左边是校正模型的结果,右边是预测结果,从图中可以看出,土壤含水率模型精度明显高于土壤有机质含量模型。另外,土壤有机质含量模型在含量高的时候,预测值低于观测值,显示有非线性成分存在,需要建立更适合的非线性模型来分析土壤有机质含量。

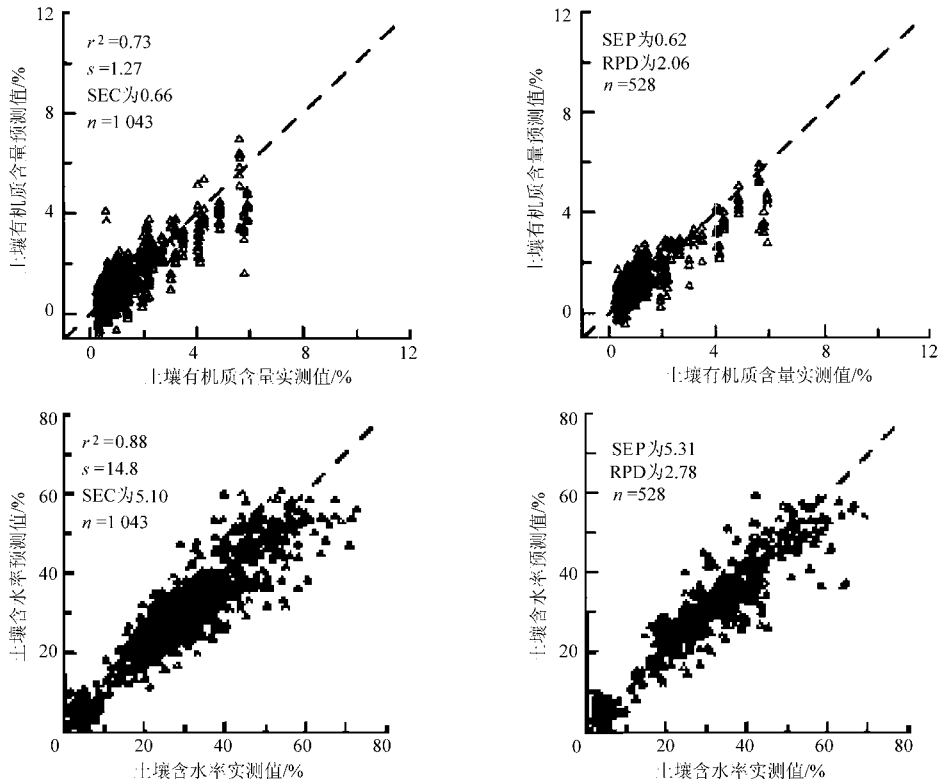


图 1 土壤有机质含量和土壤含水率的逐步回归近红外分析模型^[35]

Fig. 1 Step-wise multiple linear regression of SOM content and soil moisture^[35]

美国农业部 Beltsville 农业研究中心的 Reeves III J B 和澳大利亚精细农业研究中心的 Viscarra R A 也围绕基于光谱技术的土壤快速分析进行了持续深入的研究。Reeves III 前期以研究土壤、堆肥、家畜粪便的肥力成分为主,近期则适应对生态重视的趋势,开展了利用光谱技术检测土壤环境污染的研究^[42-45]。Reeves III 在 2010 年针对土壤光谱检测方法进行了分析,提出了不同光谱分析方法的优势和适用范围以及面临的科学问题^[45]。文中指出,中红外漫反射光谱(MIRS)和近红外光谱(NIRS)为土壤碳素含量(有机质)、矿物质含量和其他土壤参数的分析提供了一个快速有效的方法。研究表明在实验室条件下分析风干土壤碳素含量,MIRS 方法比 NIRS 方法更准确。然而,中红外光谱容易受含水率的影响,当进行农田的原位测量时,由于土壤含水率

的影响,NIRS 方法更有效。文章还面向土壤的原位分析,指出了光谱分析方法需要解决的问题:①相对于实验室测量原位分析方法的优点和缺点。②原位分析时,土壤含水率和粒度对精度的影响程度。③针对实验室分析和原位分析,哪些光谱范围(MIR 或 NIR)更有效。④哪些土壤参数可以用光谱检测方法准确分析。⑤土壤类型和成分对光谱模型的影响。提出的这些问题以及对这些问题的解析,对土壤的光谱学分析进展将发挥重要影响。

Viscarra 从澳大利亚的实际出发,深入、广泛研究了土壤的光谱学分析方法^[46-47]。在研究深度方面,利用光谱技术分析了土壤 pH_{Ca} (氯化钙溶液测量法)、 pH_{w} (水溶液测量法)、石灰需要量(LR)、有机碳(OC)含量、粘粒含量、粉粒含量、砂粒含量、阳离子交换容量(CEC)、交换性钙(Ca)、交换性铝

(Al)、硝态氮($\text{NO}_3\text{-N}$)、有效磷(P_{Col})、交换性钾(K)和电导率(EC);研究广度方面,光谱范围涵盖可见光(VIS)(400 ~ 700 nm)、近红外(NIR)(700 ~ 2 500 nm)和中红外(MIR)(2 500 ~ 25 000 nm)。研究内容包括:①各个土壤特性在VIS、NIR和MIR等3个波段范围内的定性分析。②针对每个土壤特性首先在每个波段范围分别建模,然后将3个波段范围的数据合并之后统一建模,最后对不同的模型进行比较,以确定数据合并之后是否比每个波段范围单独建模产生更好的预测效果。③确定每个土壤特性的适用波段范围和模型类型。图2是主要的研究结论。图2a是土壤样品在VIS - NIR - MIR波段

范围(400 ~ 15 000 nm)的光谱曲线,除了熟悉的NIR光谱波段,图中还给出了在MIR波段范围的土壤光谱特征和主要的吸收峰(图中Q代表石英砂),很具参考价值。图2b是土壤特性参数光谱分析模型在不同波段范围的模型精度分析结果,由于试样经过了干燥、研磨和过筛,基本消除了土壤含水率和粒度对光谱的影响,可以看出MIR波段对所有的土壤特性都有较好的预测精度,NIR波段则对有机质含量、pH值、粘粒含量以及砂粒含量等特性具有较高的预测精度,这一结论对于开展土壤的光谱分析具有重要的意义。为了推进精细农业实践,有必要对农田原始土样开展类似的研究,从而得到类似图2所示的结果。

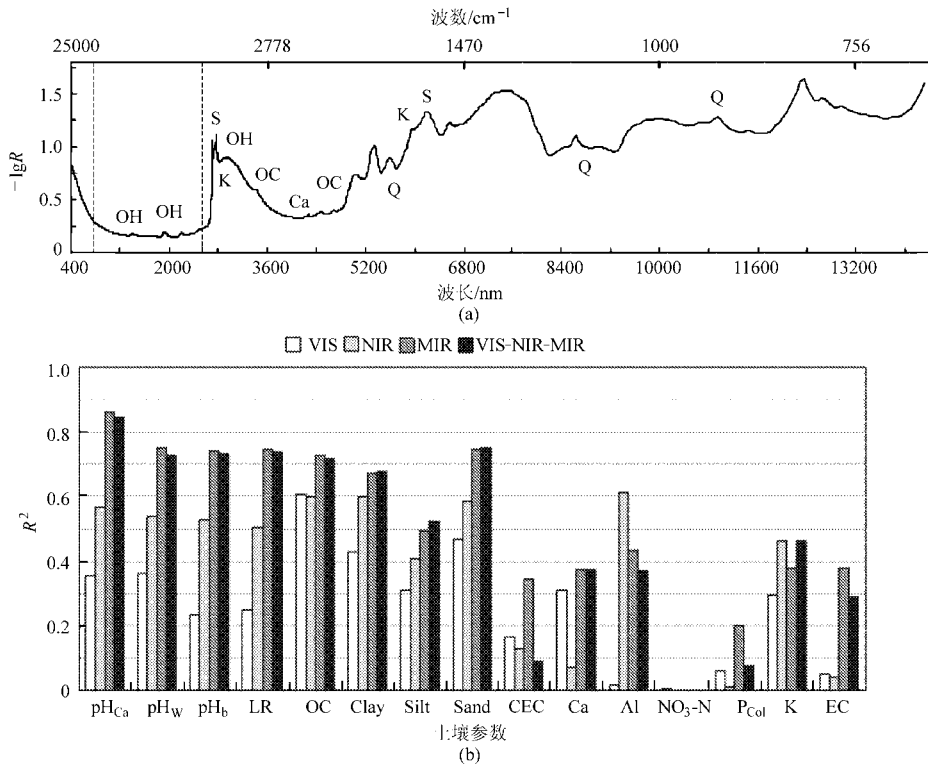


图2 VIS - NIR - MIR 波段范围土壤特性参数光谱预测模型的精度分析^[46]

Fig.2 Analysis of accuracy for estimation of soil properties with VIS - NIR - MIR spectroscopy^[46]

(a) 土壤样品在VIS - NIR - MIR 波段范围的光谱曲线 (b) 土壤特性参数光谱分析模型在不同波段范围的模型精度

目前土壤参数的光谱学分析多以土壤含水率、有机质含量、氮素含量(包括全氮、速效氮、硝态氮等)为主。土壤磷素是另一个对作物生长有很大影响的营养成分,但由于磷素近红外吸收系数较小,吸收峰不明显等原因,土壤磷素的光谱学分析研究一直具有挑战性。美国佛罗里达大学 Lee W S 团队和比利时鲁汶大学 De Baerdemaeker J 团队对此课题进行了较深入的研究,取得了一些有意义的成果。Bogrekci 等利用紫外(UV)、VIS 和 NIR 波段建立土壤磷素的光谱学分析模型,建模算法采用 PLS 算法,模型的 R^2 达到了 0.93^[48]。利用建立的模型,分析了农田和牧草地磷素成分含量的空间变异,并生

成了分布图,可为农田磷素营养的精细管理提供重要参考^[49]。Maleki 等从实现磷肥的精细施肥入手,主要针对农田原始土样的磷素含量进行了光谱学预测方法研究^[50]。光谱测量范围为 305 ~ 1 710 nm,分别采用了 2 种预处理算法处理原始光谱数据,以便寻找最佳预处理方法。第 1 种方法是对原始光谱数据进行最大值归一化之后进行一阶微分计算和 Savitzky - Golay 平滑;第 2 种方法是对原始光谱数据进行最大值归一化之后先进行附加散射校正(MSC)以消除散射的影响,再进行一阶微分计算和 Savitzky - Golay 平滑。2 种预处理后的数据分别进行 PLS 建模,校正模型的 R^2 分别达到了 0.87 和

0.83, 预测 R^2 分别达到 0.75 和 0.73, 达到了实用化程度。De Baerdemaeker 团队在建模的基础上又开始了磷肥的实时精细施肥的研究, 设计、优化了磷肥实时精细施肥方法和装备, 并开展了田间试验, 取得了宝贵的试验数据^[51-52]。

1.2 国内研究进展

我国学者近年来也开展了基于近红外技术的土壤参数及营养成分分析机理与方法研究。中国农业大学于飞建、闵顺耕等应用近红外光谱技术分析土壤中的全氮、有机质、碱解氮等含量, 分别测定了 2 mm、0.15 mm 粒度的风干土在 4 000 ~ 12 000 cm^{-1} 波数范围的近红外光谱, 用 PLS 算法建立了各成分的预测模型, 结果表明近红外光谱与土壤有机质、全氮、碱解氮具有良好的相关性^[53]。成都理工大学遥感所的沙晋明等通过研究土壤的有机质含量与土壤反射光谱间的相关性分析, 发现有机质含量与土壤光谱在紫外区的 376.795 nm 波长、可见光区的 616.506 nm 波长和近红外区的 724.0975 nm 波长附近有较好的负相关性^[54]。陈鹏飞等在北京郊区采集了 85 份土壤样品, 测定了土壤总氮、总磷等养分含量, 利用傅里叶变换光谱仪测量了土样的近红外漫反射光谱, 利用 PLS 算法建立了土壤的近红外光谱校正模型, 获得了较高精度的建模结果^[55]。

华中农业大学李小昱团队在土壤含水率检测方面进行了深入的研究^[56-59]。试验土壤样品为湖北地区典型的稻田土、黄棕壤、潮土及黄土高原地区的黄绵土。土壤样品经过粉碎、风干、过筛后, 再进行水分调制, 使样品含水率维持在给定的水平, 然后利用傅里叶变换光谱仪测定土样的光谱, 采用 PLS、小波变换、SVM 等现代光谱分析方法, 建立了高精度的土壤含水率分析模型^[57-58], 分析并改善了模型的适应性^[56], 还在模型中引入了温度调节功能, 进一步提高了模型的稳定性, 为农田水分管理提供了技术支持^[59]。

浙江大学何勇团队在基于光谱学的土壤信息获取方面开展了多方面的研究, 取得了多项研究成果^[60-63]。为了满足精细农业对土壤快速实时测试的需要, 除了利用傅里叶变换光谱仪在实验室开展研究之外, 还主要利用面向近地遥感的地物光谱仪进行光谱测量, 所分析的土壤参数包括土壤含水率、土壤有机质含量以及土壤氮磷钾等大量营养元素, 采用了 MSC、Savitzky - Golay 平滑、正交信号校正 (OSC) 等算法对光谱数据进行预处理, 尝试了主成分分析建模 (PCA)、PLS、人工神经网络 (ANN)、SVM 等多种建模方法, 获得了高精度的分析结果。由于地物光谱仪是以田间实时测量为目的设计的仪

器, 研究成果对于实现土壤参数的田间实时测量具有重要意义。

中国农业大学李民赞团队从 20 世纪 90 年代开始就面向精细农业信息获取的需要, 致力于土壤参数和营养成分的光谱学检测方法的研究。研究对象以我国东北黑土和华北潮土为主, 土壤样品采集后不经过预处理, 直接进行光谱测量, 然后分析土壤参数与光谱特性的相关性并建立预测分析模型^[64-69]。根据研究成果, 已经开发了便携式土壤有机质实时分析仪和土壤全氮实时分析仪, 正在开发车载式土壤肥力实时分析仪。

如何消除土壤含水率和土壤粒度对其他土壤成分光谱模型的影响, 一直是学者研究的重点之一。郑立华和李民赞等, 利用小波包分析方法对此进行了有益的探索^[68]。分析过程和结果如图 3 所示。首先对特征光谱曲线进行 8 层 Biorthogonal 小波包分解, 一共有 256 个结点。分解后的最高高频结点 [8 255] 反映了光谱曲线瞬时的微小波动, 最低低频结点 [8 0] 反映了光谱曲线变化的总体趋势。分析表明, 土壤光谱曲线的总体变化趋势主要受土壤含水率影响, 而光谱曲线的瞬时波动则主要由土壤粒度及其他一些不确定因素引起。从原始光谱曲线中剔除低频和高频部分, 其结果是既消除了土壤含水

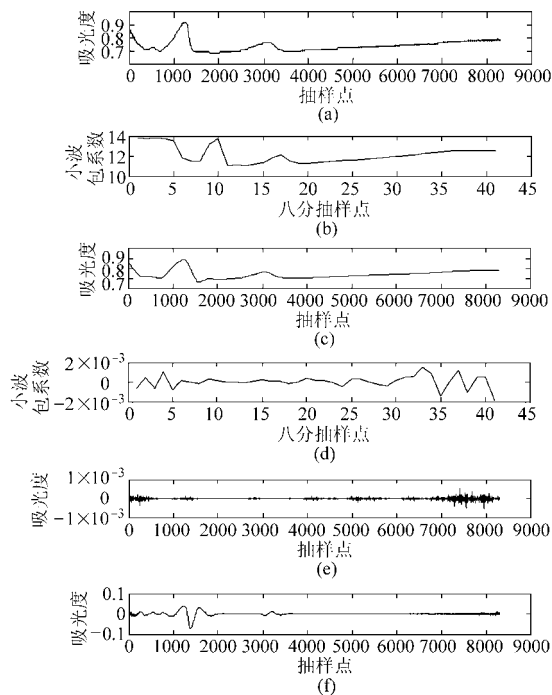


图3 利用小波包分析方法消除土壤含水率、粒度对土壤光谱的影响^[68]

Fig. 3 Eliminating effect of soil moisture and particle size on soil spectra by using wavelet analysis algorithm^[68]

(a) 原始曲线 (b) 结点 [8 0] 系数 (c) 重构小波包结点 [8 0] (d) 结点 [8 255] 系数 (e) 重构小波包结点 [8 255] (f) 提取特征曲线

率等的吸光变化影响,又从一定程度上进行了滤波处理,消除了粒度不均等引起的光谱曲线高频振荡。利用抽取出来的光谱曲线再进行建模提高了土壤营养成分(全氮、有机质等)的分析精度。

总之,基于 NIR 光谱学原理的土壤参数分析,随着光谱仪器和光谱分析算法的进展已经取得了长足的进步,光谱学原理检测土壤含水率达到了很高的精度,已成为卫星遥感监测的基础之一。针对预处理土样的实验室分析,分析精度高,且实现了快速、无损、无污染的目标。从精细农业出发,下一步的目标将集中在以下 2 个方向:在实验室快速预测方面,开展土壤磷素、钾素等的光谱学检测机理与方法的研究,以建立精度高、稳定性好的预测分析模型;在农田土壤实时分析方面,进一步研究消除土壤含水率、质地、粒度等因素对农田土壤实时光谱的影响,提高农田原始土样的分析精度,为农田肥力精细管理和测土配方施肥提供技术支撑。

2 基于 NIR 光谱学原理的土壤实时传感器

利用光谱分析方法检测土壤肥力以及理化参数,在实验室分析可以缩短分析时间、降低分析成本、提高分析效率。更重要的是基于光谱学原理实现土壤原位实时分析,将有助于实现土壤肥力参数的实时测量,成为实践和推广精细农业(农田精细施肥管理)的基础。从 20 世纪 90 年代以来,一些土肥科学家和农业信息技术科学家都致力于基于 NIR 光谱学原理的土壤实时传感器开发,已经有几代样机问世,促进了本领域的技术进展。

2.1 便携式土壤实时传感器研究进展

Sudduth 和 Hummel 在 1993 年开发了一种便携式土壤实时传感器,主要用于测量土壤有机质含量,也可测量土壤含水率等参数^[32]。这款仪器不仅本身获得了较好的测定精度,其设计思想也影响到了以后类似设备的开发。图 4 是该传感器的结构示意图。整个仪器可以分为 3 部分:光源部分,由灯泡和聚焦透镜组成,其中灯泡是可以稳定提供 VIS - NIR 光线的碘钨灯,功率为 50 W,需 12 V 电源供电;分光部分,主要部件有入射狭缝、聚焦镜、滤光器圆盘/斩光器、角度传感器和光纤入射端等,其中最关键的部件是滤光器圆盘,可在驱动电动机带动下旋转,可以连续产生 1 650 ~ 2 600 nm 的近红外光,光学频带宽度在 55 nm 以下;测量部分,主要有光纤出射端、石英片、试样盒和传感器,传感器由 PbS 材料制成,可以在可见光和近红外的广泛区域产生稳定的光电响应。

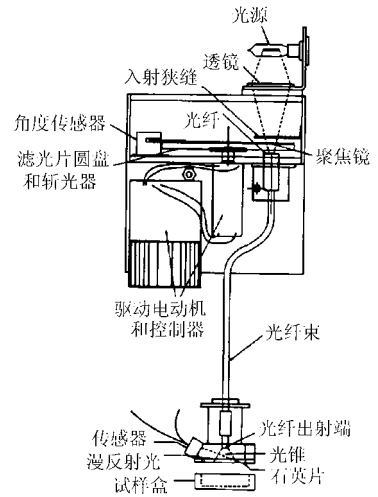


图 4 便携式土壤实时传感器^[32]

Fig. 4 Prototype of portable near infrared spectrophotometer^[32]

工作时将实时采集的土样放置在试样盒内,然后将试样盒连接在测量部分的下端,石英片一方面隔开测光室和试样盒,另一方面通过石英片与土样的紧密接触可以尽量获得较均一、平整的测光面,石英比起其它介质对通过自身的光线的影响最小。开动电动机,滤光圆盘开始旋转,连续变化的近红外光线经过光纤传到土样表面,由表面反射的光被传感器检测到,再经过后续的放大、A/D 转换、记录和通讯电路将测量结果存储在合适的介质内。该仪器工作可靠,是一个较理想的现场测试设备。但是仪器需要配备 12 V 电池,还有电动机及其控制装置驱动滤光圆盘,从便携的角度考虑还达不到“足够便利”。

李民赞等面向 SOM 含量测量开发了一款便携式测定仪(图 5)^[70-71]。测定仪主要由光学单元和电路单元组成,光学单元包括光源、入射和反射光信号传导光纤、光电转换器件等。电路单元包括光源驱动电路、放大电路、A/D 转换电路、液晶显示和 U 盘存储电路等。仪器采用 850 nm 的 LED 作为光源,采用 Y 型光纤实现光信号的传递。工作时探头部分插入土壤形成密闭空间,光源发出的光通过入

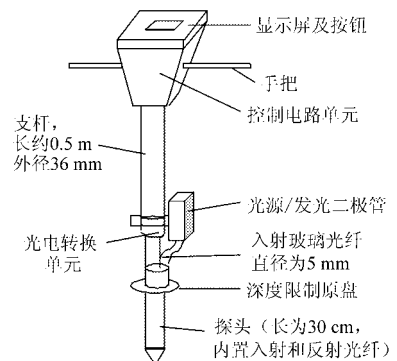


图 5 土壤有机质测定仪示意图^[71]

Fig. 5 Sketch map of portable SOM detector^[71]

射光纤传送到探头的顶端,并照射顶端周围的土壤。来自土壤的漫反射光沿反射光纤被传送到光电转换器件,产生的电流再被送至电路单元进行放大、滤波、A/D转换、显示和存储。在自然土样的条件下(干基含水率在20%左右),反射率和土壤有机质含量之间 $R^2=0.950$,对于干燥土样, R^2 更达到0.982,开发的仪器能够满足农业生产需要。

在土壤有机质测定仪开发的基础上,安晓飞、李民赞等又开发了便携式土壤氮素含量测定仪^[72]。该测定仪还采用图5所示的基本结构,但是由于土壤氮素模型的原因,光源由单一波长增加为7个波长,分别是1550、1450、1300、1200、1100、1050和940 nm。图6是测定仪原理图。当测定仪开始工作时,首先将测定仪探头放置在标准白板上测得输出电压信号。然后将探头插入土壤中,测得输出电压信号,就可依次测得土壤在波长1550、1450、1300、1200、1100、1050和940 nm的土壤反射率或土壤吸光度,再根据理论分析得到的土壤氮素预测模型,就可获得土壤全氮含量。稳定性试验结果表明测定仪工作稳定,土壤全氮测定试验结果显示,校正和与预测相关系数分别达到0.81和0.80,精度满足测土配方施肥的需求。

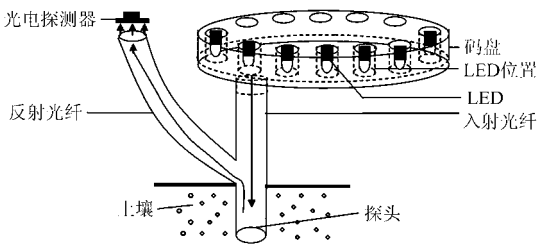


图6 便携式土壤氮素含量测定仪原理图^[72]

Fig.6 Sketch map of portable soil TN detector^[72]

2.2 车载式土壤实时传感器研究进展

开发车载式土壤参数和肥力成分实时传感器更为重要。

Shonk在20世纪90年代开发了第一台基于光谱原理的车载式土壤有机质含量测定装置^[73]。该装置采用铧式犁结构,由拖拉机牵引行走。工作时,测定装置在拖拉机牵引下刮削地面,和地表之间形成密闭空间。采用单一波长LED作为光源,光源波长为660 nm红光,带宽40 nm。实验室试验和田间试验都取得了较好的效果。该机构成为后续车载式测试仪器开发的样板,但是由于当时电子技术、计算机技术和算法的水平较低,该仪器的精度和实用性受到了限制。

Mouazen A M和Christy C D分别开发了功能、原理类似的用于农田土壤特性参数实时分析的光谱传感系统。图7是Mouazen等开发的土壤在线分析

光谱传感装置^[74],该传感器包括土壤开沟部分(深松犁),深松犁经过改造后安装了光源和光学探头,可保证将光线照射到沟底表面并收集反射光;采用的VIS-NIR分光光度计(Zeiss Corona 45 visnir fibre, Germany)的光谱范围为306.5~1710.9 nm。该土壤传感器被用于分析土壤碳素含量、含水率、pH值和磷素含量等4个参数。实验室光谱分析试验获得了较好的结果,在线测量结果显示,除了含水率的测量精度与实验室测量精度相当之外,其它3个参数都还达不到实验室的水平,但是比较后3个参数的化学分析结果分布图和实时光谱预测分析结果分布图,2组图的变化趋势基本一致,显示了土壤在线传感器的潜力。

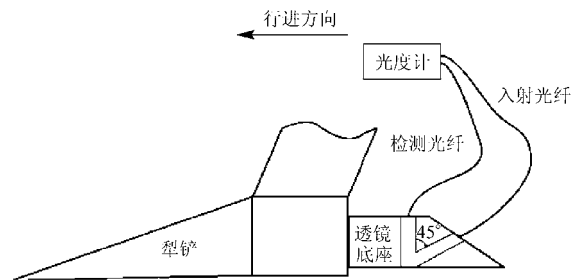


图7 Mouazen等开发的土壤在线分析光谱传感装置^[74]

Fig.7 On-line spectral soil sensor developed in Belgium^[74]

图8是Christy等开发的土壤在线分析光谱传感装置^[75]。该传感器也选择一个分光光度计作为核心部件,光谱范围920~1718 nm,光谱分辨率为6.35 nm,分光光度计安装在一个铧式犁装置的支架上,在拖拉机牵引下工作。传感器底部安装了蓝宝石材料制成的光学窗口,不仅透光率高(可通过90%以上的近红外线),而且结实耐用,足以承受与土壤表面的摩擦磨损。光源采用卤素钨灯泡,观测平面约比地表面低7 cm,前进速度约6 km/h,每秒约测得20条光谱。田间试验主要分析了在线传感

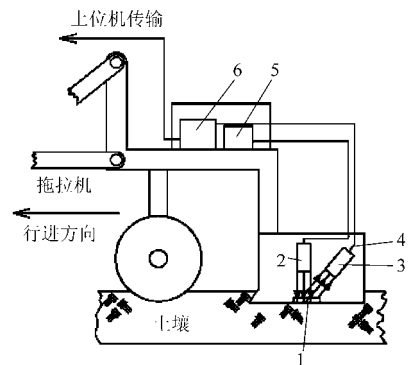


图8 Christy等开发的土壤在线分析光谱传感装置^[75]

Fig.8 Real-time spectral soil sensor developed in

Kansas, USA^[75]

1. 光学窗口
2. 卤素灯
3. 集光器件
4. 光纤
5. 分光光度计
6. 电源

器与土壤有机质含量的相关性,预测模型 R^2 为 0.67,均方根误差(RMSE)为 0.52%,这一结果表明该在线传感器可用于土壤有机质含量空间变异分布的在线测量。

日本 Shibusawa 团队从 21 世纪初开始研制了多功能田间在线土壤光谱仪,并随着电子技术和自动控制技术的发展,质量和精度不断改进,已经成为商品出售^[76-79]。图 9 是在线土壤光谱仪的系统照片和传感器机构示意图。光源采用 150 W 的卤素灯,可以提供 400 ~ 2 400 nm 的入射光。光谱仪为光电二极管线性阵列,256 个通道可见光(400 ~ 900 nm)

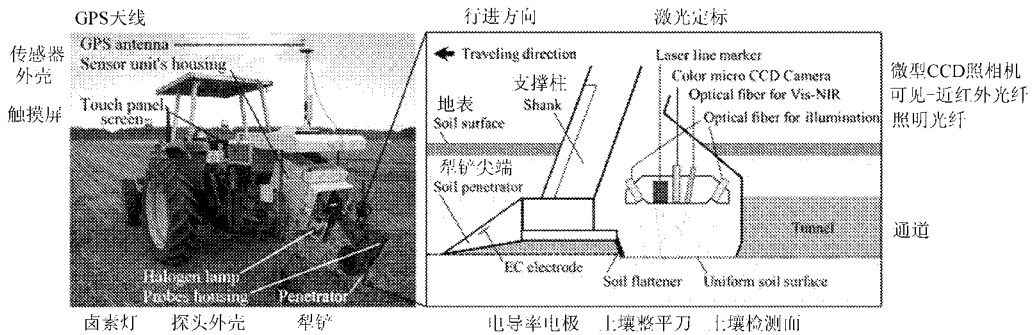


图 9 Shibusawa 团队开发的多功能田间在线土壤光谱仪^[79]

Fig. 9 Mobile real-time soil visible-near infrared sensor developed in Japan^[79]

图 9 所示的在线土壤光谱仪,在土铲部分增加了土壤电导率传感器,增加了传感器系统整体的功能。但由于受到结构和空间的限制,该系统的土壤电导率测量还只是辅助功能。如何把 2 个以上的传感系统有机结合在一起,既增加测量系统的整体功能,又可根据其中的一个测量结果对其它传感装置的数据进行修正和补偿,以提高整体的测量精度,成为车载式测量系统下一步的发展目标。Lund E D 从 20 世纪 90 年代开始,一直从事土壤电导率在线检测系统的研究开发,其开发的 Veris 系列土壤电导率测试系统,已经成为现代精细农业实践中土壤信息获取的主要工具^[80-81]。进入 21 世纪以来 Lund 等在市售产品 Veris3000 系列土壤电导率测试系统的基础上,组合土壤光学传感器,研究开发了土壤电导率/光学在线传感系统(图 10)^[82-83]。光学传感器的波长测量范围为 660 ~ 940 nm,采用光学传感器和电导率(EC)传感器的组合方式在线分析 SOM 含量和阳离子交换能力(CEC)2 个土壤特性参数。SOM 含量标定模型的 R^2 大于 0.80,RPD(残留预测偏差,等于标准差与预测均方根误差之比)大于 2.33;CEC 标定模型的 R^2 大于 0.86,RPD 大于 2.78。试验结果显示,利用土壤 EC 传感器和光学传感器相结合的方式,可以实现土壤 SOM 和 CEC 的高精度预测分析,是快速实时获取农田信息的有效手段。

和 128 个通道近红外(900 ~ 1 700 nm)。土壤传感系统的测量和操作过程:输入数据文件的名称,设置曝光时间、扫描数量、测量间隔和测量的数量。试验开始后,光谱反射率、数据的序列号、位置和温度、曝光时间、扫描的数量和测量间隔等数据都会在计算机上实时显示,最后数据被保存在计算机的硬盘上。由于该系统采用了较精密的光谱仪作为分光单元,因此可以在田间实时获得高分辨率的土壤反射光谱。利用获得的光谱对土壤含水率、有机质含量、硝态氮含量、电导率以及 pH 值进行预测,都获得了高的预测精度。

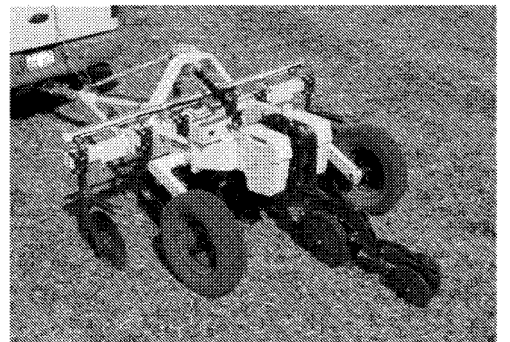


图 10 在线式土壤电导率/光学复合传感器^[83]

Fig. 10 On-the-go soil optical sensor with soil EC detecting device^[83]

复合式传感器是土壤在线测量的主要发展方向。除了土壤电导率/光学复合传感器之外,开发其他不同类传感器的复合式测量系统也具有良好应用前景。离子选择性电极测量被认为是测量土壤硝态氮、钾素含量的有效方法,基于离子选择性电极测量技术的车载式测量系统已经完成了样机开发^[15-16]。未来开发土壤离子选择性电极法/光学复合传感器,可以兼顾离子性土壤成分和化合物性土壤成分的复合测量,具有良好的应用前景。

3 基于现代光学技术的土壤分析方法

VIS-NIR 光谱分析技术是已有的土壤成分含量和特性参数的主要光谱学分析方法,在检测方法

和检测手段(传感器和装置)方面都取得了快速发展,一些装备已经投入市场。另一方面,随着科学和技术的进展,一些新的现代光谱技术也逐渐被应用于土壤检测与分析,同时所能分析的土壤特性参数也得到了扩展,表现出新的潜力。

3.1 基于光声光谱的土壤分析方法

光声光谱分析技术(Photoacoustic spectroscopy, PAS)的定义:入射光经音频速率斩光器调制后照射在密闭样品池中的物体上,引起密闭池中气体压力的波动而产生声波,通过利用灵敏的麦克风探测这种声波信号与入射光波长关系来分析物体特性的技术^[84]。由于PAS测量的是样品吸收部分光能的大小,因此由反射光、散射光等引起的测量干扰很小,适于测量高散射样品、不透光样品、吸收光强与入射光强比值很小的弱吸收样品和低浓度样品等,国内外多位科学家开展了基于PAS的土壤分析方法研究^[85-87]。

Du C W等开展了基于傅里叶变换中红外光声光谱(FTIR-PAS)的土壤特性分析研究^[87],测量了土壤样品的FTIR-PAS谱之后,利用PLS算法建立了土壤特性的预测分析模型。分析的主要土壤特性参数是速效氮(N)、磷(P)、钾(K)和土壤有机质含量,预测分析模型的决定系数分别是0.8523、0.8074、0.7924和0.9238。标定统计数据显示,采用FTIR-PAS技术可以获得高精度土壤特性参数的预测模型。

3.2 激光诱导击穿光谱

激光诱导击穿光谱(Laser induced breakdown spectroscopy, LIBS)方法是近年来发展的固态和液态中微量元素原位感知手段,其原理如图11所示。利用聚焦的强脉冲激光瞬时局部气化样品,产生上万摄氏度的高温等离子体,通过原子特征发射光谱的测量获得元素的含量。LIBS具有快速反应、实时在线、高灵敏的优势。美国登陆火星计划中曾使用LIBS在距目标15m处现场研究火星表面岩石元素组成和含量^[88]。LIBS方法应用于土壤成分信息的量化获取,目前理论和技术上都处于起步阶段。美国拉斯阿莫斯实验室的Ronny D Harris课题组研制了基于LIBS技术的专用于农田土壤成分信息快速获取的车载式仪器,测量时将内置激光器的金属管对准待测土壤,激光束聚焦后使样本气化并采集光谱。课题组在美国和欧洲的多个地区完成了C、N、K、P、Ca、S、Mg、Na、V、Si、Zn、Se、Ni、Ba、Cr等土壤元素含量的在线测量试验,检测限达到 $5 \times 10^{-6} \sim 2 \times 10^{-4}$ ^[89-90]。但Ronny D Harris课题组开展此工作时间较短,只对特定土壤的土壤成分进

行了研究,尚未开展针对农田背景噪声的研究,尤其是对农业关心的土壤肥力成分分析还不成熟。

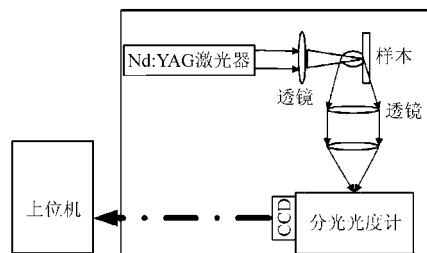


图11 激光诱导击穿光谱分析方法原理图

Fig. 11 Illustration of laser induced breakdown spectroscopy (LIBS)

我国学者也开始了利用LIBS分析土壤成分的研究,目前以分析土壤重金属等微量元素含量为主。吴文韬等利用土壤激光诱导击穿光谱研究了检测土壤样品中铜(Cu)元素含量的机理与方法^[91]。首先利用傅里叶分析研究了光谱数据中包含的不同成分,例如白噪声、热辐射噪声、原子发射光谱等等,采用带通滤波分离了发射光谱与大部分噪声,得到了仅含少量白噪声的发射光谱。试验结果显示:Cu元素含量和其卷积强度的线性系数达到0.998,计算得到土壤中Cu元素的检测限为44 mg/kg,测量相对误差在10%以内,表明该方法能够满足土壤微量重金属检测简便、快速的要求。杜闯等基于正交预烧蚀双脉冲激光诱导击穿光谱(DP-LIBS)技术对长春市4个地点地表土壤样品中的重金属元素(Mn, Cr, Cu, Pb)进行了研究,根据光谱线强度定性分析了各个重金属元素含量^[92]。研究还给出了元素含量差异的原因,并研究了双脉冲激光预烧蚀对土壤重金属元素的LIBS光谱增强机理。

LIBS分析法简便、快速,无需对试样进行前处理,适用于各种形态的固体、液体和气体材料,可以同时多种元素成分进行分析而且适于现场分析,对于土壤成分的原位实时测量具有潜力。但是另一方面,目前的LIBS仪器成本较高且结构复杂,基体效应大,激光散射背景干扰大,难于获得与基体完全匹配的标准参考物质。目前的研究主要针对土壤微量元素检测,对于土壤主要营养成分的SOM、N、P、K等的检测,还需要大量的基础研究积累。

3.3 太赫兹光谱技术

太赫兹(Terahertz; THz, $1 \text{ THz} = 10^{12} \text{ Hz}$)辐射是频率在0.1~10 THz(波长在30 μm ~3 mm)的电磁辐射,THz波是电磁波谱中最后一段尚未被深入研究的电磁波,有着许多独特的性质,是目前国际研究热点之一^[93]。一般认为THz波具有以下特性:瞬态性,能够有效地抑制背景辐射噪声的干扰;宽带性,便于在大的范围里分析物质的光谱性质;相干

性,可以方便地提取样品的折射率、吸收系数;低能性,不会因为电离而破坏被检测的物质;穿透性,很多非极性物质如硬纸板、塑料、布料等包装材料对 THz 电磁辐射都是透明的;惧水性,大多数极性分子如水分子、氨分子等对 THz 辐射有强烈的吸收;指纹光谱。

从 21 世纪初开始,国内外学者陆续开展了 THz 光谱技术在农业中的应用研究,多以农药残留、农产品品质检测为主,在土壤分析中的应用刚刚起步。德国学者 Dworak 等对土壤分析中的 THz 光谱技术应用进行了基础研究^[94],利用 340 ~ 360 GHz 和 1.627 ~ 2.523 THz 2 个频带范围的透射光谱,初步分析了 4 种不同土壤样品的吸收系数,为进一步的深入研究打下了基础。赵春喜采用 THz 时域光谱技术对滴滴涕、七氯、吡虫啉等 3 种土壤中有机污染物进行光谱分析,得到了样品在 0.2 ~ 1.8 THz 波段的吸收谱和折射率谱^[95]。吸收峰位置的理论计算值与 THz 光谱技术测量值很好吻合,这一结果可为利用 THz 时域光谱技术鉴定土壤中有有机污染物提供了有益的借鉴。夏佳欣等开展了基于 THz 透射光谱技术的土壤含水率测量研究^[96]。液体水是一种极性液体,对 THz 波有很强的吸收,土壤含水率的细微变化会影响 THz 透射波的特性。研究所用的 THz 光谱仪的工作带宽 0.2 ~ 3.0 THz,脉冲电压峰值 0.13 V,脉宽 1.0 ps。建立了一种基于时域 THz 透射谱的土壤含水率测量方法,分析结果显示,预测的基本误差为 0 ~ 3%。在含水率较低范围内(0 ~ 10%)误差小于 1%。以上结果表明,基于土壤 THz 透射谱的含水率测量法具有相当高的精度。

基于 THz 光谱技术的土壤成分分析才刚刚起步,还需要大量的基础研究建立不同土壤类型、不同土壤成分的吸收特征参数,为进一步的应用研究提供基础数据。另一个制约 THz 光谱技术应用的因素是 THz 光谱仪的价格。在目前条件下 THz 光谱还不适于农田土壤的实时原位测量。但随着技术的进步和农业生产规模的扩大,THz 光谱技术所具备的优势一定会在农田土壤实时分析领域得到充分发挥。

4 结论

利用光谱分析技术检测土壤成分和特性参数是

综合光谱学、化学计量学和计算机应用等多学科知识,又结合农学、土壤肥料学和农业工程学科的知识与技术体系。与传统分析技术相比,光谱分析技术在几秒至几分钟之内,就可同时测定样品中多种成分的浓度或性质参数;可见光及近红外光对物质具有一定的穿透能力,无需对样品作任何预处理,可实现无损测量;无需化学试剂,对样品和环境不会造成污染;能量较低(近红外能量比可见光能量还低),不会对人体造成危害。因此光谱分析技术作为一种快速、非破坏性、无污染的分析测试技术,在农田土壤信息检测中发挥着越来越重要作用。

(1)近红外光谱技术在分析土壤含水率、有机质含量、氮素含量、磷素含量、部分矿物成分含量以及理化特性参数方面,获得了良好的预测精度。人工神经网络、遗传算法、小波变换、支持向量机等现代数据处理算法的出现,可以最大限度消除光谱外界干扰、最大限度提取光谱有效信息,使得土壤特性参数预测分析模型更准确、更稳定。目前存在的最大问题还是如何在进行土壤参数原位实时光谱检测时,消除土壤含水率、土壤粒度等的影响,实现技术突破。

(2)开发便携式或车载式农田土壤光谱实时分析仪,是促进精细农业实践的重要措施,也将在测土配方施肥技术的推广中发挥重要作用。目前已有的车载式土壤在线光谱仪可以实现多个土壤参数的分析,有的机器系统已经实现商品化。土壤在线光谱仪的普及与推广,也期待着土壤光谱分析基础研究在实时检测方面的技术突破。另外,开发多功能土壤在线检测系统,利用土壤其他特性(例如介电特性、机械特性)和光谱特性测量结果相互补偿与校正以提高检测精度,是未来发展方向之一。

(3)光声光谱、激光诱导击穿光谱分析技术、THz 光谱技术等现代光谱分析方法在土壤成分与特性参数分析方面表现出很强的能力,具有良好的应用前景。开展基础研究,揭示这些光谱技术在不同土壤类型、不同土壤成分条件下的吸收特征参数,是需要继续进行的研究内容。另外根据土壤分析特点,研究开发出低成本的激光诱导击穿光谱仪和 THz 光谱仪,将会大力推进农业信息化和精细农业应用水平以及农业的可持续发展。

参 考 文 献

- 汪懋华. “精细农业”研究与工程科技创新[J]. 农业工程学报, 1999, 15(1): 1 ~ 8.
Wang Maohua. Development of precision agriculture and innovation of engineering technologies [J]. Transactions of the CSAE, 1999, 15(1): 1 ~ 8. (in Chinese)
- 李民赞. 精细农业特征、现状与发展[J]. 农机市场, 2008(3): 38 ~ 41.

- 3 赵春江. 对我国未来精准农业发展的思考[J]. 农业网络信息, 2010(4): 5~8.
Zhao Chunjiang. Strategy thinking on precision agriculture of China [J]. Agriculture Network Information, 2010(4): 5~8. (in Chinese)
- 4 NY/T 52—1987 土壤水分测定法[S].
- 5 NY/T 53—1987 土壤全氮测定法(半微量开氏法)[S].
- 6 NY/T 85—1988 土壤有机质测定法[S].
- 7 NY/T 87—1988 土壤全钾测定法[S].
- 8 NY/T 88—1988 土壤全磷测定法[S].
- 9 赵俊晔, 于振文. 不同土壤肥力条件下施氮量对小麦氮肥利用和土壤硝态氮含量的影响[J]. 生态学报, 2006, 26(3): 815~822.
Zhao Junye, Yu Zhenwen. Effects of nitrogen rate on nitrogen fertilizer use of winter wheat and content of soil nitrate-N under different fertility condition [J]. Acta Ecologica Sinica, 2006, 26(3): 815~822. (in Chinese)
- 10 张英利, 许安民, 尚浩博, 等. AA3型连续流动分析仪测定土壤和植物全氮的方法研究[J]. 西北农林科技大学学报:自然科学版, 2006, 34(10): 128~132.
Zhang Yingli, Xu Anmin, Shang Haobo, et al. Determination study of total nitrogen in soil and plant by continuous flow analytical system [J]. Journal of Northwest Sci-Tech University of Agriculture and Forestry: Natural Science Edition, 2006, 34(10): 128~132. (in Chinese)
- 11 敖和军, 邹应斌, 申建波, 等. 早稻施氮对连作晚稻产量和氮肥利用率及土壤有效氮含量的影响[J]. 植物营养与肥料学报, 2007, 13(5): 772~780.
Ao Hejun, Zou Yingbin, Shen Jianbo, et al. Effects of fertilizer-N application for double early rice on the yield, nitrogen use efficiency and soil nitrogen content of double late rice [J]. Plant Nutrition and Fertilizer Science, 2007, 13(5): 772~780. (in Chinese)
- 12 张灶秀, 李名钦, 易克阳, 等. 水稻测土配方施肥 3414 试验初报[J]. 江西农业学报, 2008, 20(5): 126~127.
- 13 Bittelli M, Salvatorelli F, Rossi Pisa P. Correction of TDR-based soil water content measurements in conductive soils [J]. Geoderma, 2008, 143(1~2): 133~142.
- 14 Jones S B, Or D. Frequency domain analysis for extending time domain reflectometry water content measurement in highly saline soils [J]. Soil Sci. Soc. Am. J., 2004, 68(5): 1568~1577.
- 15 Adamchuk V I, Hummel J W, Morgan M T, et al. On-the-go soil sensors for precision agriculture [J]. Computers and Electronics in Agriculture, 2004, 44(1): 71~91.
- 16 Adamchuk V I, Lund E D, Reed T M, et al. Evaluation of an on-the-go technology for soil pH mapping [J]. Precision Agriculture, 2007, 8(3): 139~149.
- 17 Heiniger R W, McBride R G, Clay D E. Using soil electrical conductivity to improve nutrient management [J]. Agronomy Journal, 2003, 95(3): 508~519.
- 18 Li Minzan, Wang Maohua, Wang Qi. Development and performance test of a portable soil EC detector [J]. Applied Engineering in Agriculture, 2006, 22(2): 301~307.
- 19 李民赞, 韩东海, 王秀. 光谱分析技术及其应用[M]. 北京: 科学出版社, 2006.
- 20 Da-Wen Sun. Infrared spectroscopy for food quality analysis and control [M]. Amsterdam: Academic Press, 2009.
- 21 严衍禄. 近红外光谱分析基础与应用[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2005.
- 22 陆婉珍. 现代近红外光谱分析技术 [M]. 2版. 北京: 中国石化出版社, 2010.
- 23 Norris K H, Butler W L. Techniques for obtaining absorbance spectra on intact biological samples [J]. IRE Transactions on Bio-Medical Electronics, 1961, 8(3): 153~157.
- 24 Williams P C, Norris K H, Sobering D C. Determination of protein and moisture in wheat and barley by NIR transmission [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1985, 33(2): 239~244.
- 25 Kirshnan P, Alexander J D, Butler B J, et al. Reflectance technique for predicting soil organic matter [J]. Soil Sci. Soc. Am. J., 1980, 44(6): 1282~1285.
- 26 Dalal R C, Henry R J. Simultaneous determination of moisture, organic carbon, and total nitrogen by near infrared reflectance spectrophotometry [J]. Soil Sci. Soc. Am. J., 1986, 50(1): 120~123.
- 27 Ben-Dor E, Banin A. Near-infrared analysis as a rapid method to simultaneously evaluate several soil properties [J]. Soil Sci. Soc. Am. J., 1995, 59(2): 364~372.
- 28 许禄, 邵学广. 化学计量学方法[M]. 北京: 科学出版社, 2004.
- 29 Wold S, Sjöström M, Eriksson L. PLS-regression: a basic tool of chemometrics [J]. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 2001, 58(2): 109~130.
- 30 邓乃扬, 田英杰. 支持向量机: 理论、算法与拓展 [M]. 北京: 科学出版社, 2009.
- 31 Sudduth K A, Hummel I W. Evaluation of reflectance methods for soil organic matter sensing [J]. Transactions of the ASAE, 1991, 34(4): 1900~1909.
- 32 Sudduth K A, Hummel J W. Portable near-infrared spectrophotometer for rapid soil analysis [J]. Transactions of the ASAE,

- 1993, 36(1): 185 ~ 193.
- 33 Sudduth K A, Hummel J W. Soil organic matter, CEC, and moisture sensing with a portable NIR spectrophotometer [J]. Transactions of the ASAE, 1993, 36(6): 1 571 ~ 1 582.
- 34 Sudduth K A, Hummel J W. Geographic operating range evaluation of a NIR soil sensor [J]. Transactions of the ASAE, 1996, 39(5): 1 599 ~ 1 604.
- 35 Hummel J W, Sudduth K A, Hollinger S E. Soil moisture and organic matter prediction of surface and subsurface soils using an NIR soil [J]. Computers and Electronics in Agriculture, 2001, 32(2): 149 ~ 165.
- 36 La W, Sudduth K A, Chung S O, et al. Spectral reflectance estimates of surface soil physical and chemical properties [C] // 2008 International Meeting of ASABE, Paper No. 084242, 2008.
- 37 Lee K S, Lee D H, Sudduth K A, et al. Wavelength identification and diffuse reflectance estimation for surface and profile soil properties [J]. Transactions of the ASABE, 2009, 52(3): 683 ~ 695.
- 38 Lee K S, Sudduth K A, Drummond S T, et al. Calibration methods for soil property estimation using reflectance spectroscopy [J]. Transactions of the ASABE, 2010, 53(3): 675 ~ 684.
- 39 Sheridan A H, Sudduth K A, Kitchen N R, et al. Estimation of soil quality characteristics using reflectance spectroscopy [C] // 2011 International Meeting of ASABE, Paper No. 1111544, 2011.
- 40 Chaudhary V P, Sudduth K A, Kitchen N R, et al. Reflectance spectroscopy detects management and landscape differences in soil carbon and nitrogen [J]. Soil Sci. Soc. Am. J., 2012, 76(2): 597 ~ 606.
- 41 Sudduth K A, Kremer R J, Kitchen N R, et al. Estimating soil quality indicators with diffuse reflectance spectroscopy [C] // 2012 International Conference on Precision Agriculture, 2012.
- 42 Reeves III J B, McCarty G W, Meiseinger J J. Near infrared reflectance spectroscopy for the analysis of agricultural soils [J]. Journal of Near Infrared Spectroscopy, 1999, 7(1): 179 ~ 193.
- 43 Reeves III J B, McCarty G W, Reeves V B. Mid-infrared diffuse reflectance spectroscopy for the quantitative analysis of agricultural soils [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2001, 49(2): 766 ~ 772.
- 44 Reeves III J B, Smith D B. The potential of mid- and near-infrared diffuse reflectance spectroscopy for determining major- and trace-element concentrations in soils from a geochemical survey of North America [J]. Applied Geochemistry, 2009, 24(8): 1 472 ~ 1 481.
- 45 Reeves III J B. Near-versus mid-infrared diffuse reflectance spectroscopy for soil analysis emphasizing carbon and laboratory versus on-site analysis: where are we and what needs to be done? [J]. Geoderma, 2010, 158(1): 3 ~ 14.
- 46 Viscarra Rossel R A, Walvoort D J J, McBratney A B, et al. Visible, near infrared, mid infrared or combined diffuse reflectance spectroscopy for simultaneous assessment of various soil properties [J]. Geoderma, 2006, 131(1 ~ 2): 59 ~ 75.
- 47 Gomez C, Viscarra Rossel R A, McBratney A B. Soil organic carbon prediction by hyperspectral remote sensing and field vis-NIR spectroscopy: an Australian case study [J]. Geoderma, 2008, 146(3 ~ 4): 403 ~ 411.
- 48 Bogrekeci I, Lee W S. Spectral soil signatures and sensing phosphorus [J]. Biosystems Engineering, 2005, 92(4): 527 ~ 533.
- 49 Bogrekeci I, Lee W S. Spectral phosphorus mapping using diffuse reflectance of soils and grass [J]. Biosystems Engineering, 2005, 91(3): 305 ~ 312.
- 50 Maleki M R, Van Holm L, Ramon H, et al. Phosphorus sensing for fresh soils using visible and near infrared spectroscopy [J]. Biosystems Engineering, 2006, 95(3): 425 ~ 436.
- 51 Maleki M R, Mouazen A M, Ramon H, et al. Optimisation of soil VIS - NIR sensor-based variable rate application system of soil phosphorus [J]. Soil & Tillage Research, 2007, 94(1): 239 ~ 250.
- 52 Maleki M R, Mouazen A M, De Ketelaere B, et al. On-the-go variable-rate phosphorus fertilisation based on a visible and near-infrared soil sensor [J]. Biosystems Engineering, 2008, 99(1): 35 ~ 46.
- 53 于飞健, 闵顺耕, 巨孝棠, 等. 近红外光谱法分析土壤中的有机质和氮素[J]. 分析试验室, 2002, 21(3): 49 ~ 51.
Yu Feijian, Min Shungeng, Ju Xiaotang, et al. Determination the content of nitrogen and organic substance in dry soil by using near infrared diffusion reflectance spectroscopy [J]. Chinese Journal of Analytical Laboratory, 2002, 21(3): 49 ~ 51. (in Chinese)
- 54 沙晋明, 陈鹏程, 陈松林. 土壤有机质光谱响应特性研究[J]. 水土保持研究, 2003, 10(2): 21 ~ 24.
Sha Jinming, Chen Pengcheng, Chen Songlin. Characteristics analysis of soil spectrum response resulted from organic material [J]. Research of Soil and Water Conservation, 2003, 10(2): 21 ~ 24. (in Chinese)
- 55 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)
- 56 肖武, 李小昱, 李培武, 等. 基于近红外光谱土壤水分检测模型的适应性[J]. 农业工程学报, 2009, 25(3): 33 ~ 36.
Xiao Wu, Li Xiaoyu, Li Peiwu, et al. Adaptability of the model for soil moisture measurement based on near-infrared spectroscopy [J]. Transactions of CSAE, 2009, 25(3): 33 ~ 36. (in Chinese)
- 57 李小昱, 肖武, 李培武, 等. 基于近红外傅里叶特征提取方法的土壤含水率检测[J]. 农业机械学报, 2009, 40(5): 64 ~ 67.

- Li Xiaoyu, Xiao Wu, Li Peiwu, et al. Near-infrared spectral detection of soil moisture based on feature extraction of FFT [J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2009, 40(5): 64 ~ 67. (in Chinese)
- 58 肖武, 李小昱, 李培武, 等. 近红外光谱和机器视觉信息融合的土壤含水率检测[J]. 农业工程学报, 2009, 25(8): 14 ~ 17.
- Xiao Wu, Li Xiaoyu, Li Peiwu, et al. Soil moisture detection based on data fusion between near-infrared spectroscopy and machine vision [J]. Transactions of CSAE, 2009, 25(8): 14 ~ 17. (in Chinese)
- 59 梁秀英, 李小昱. 用多波长和 LS-SVM 补偿土壤温度的方法研究[J]. 传感技术学报, 2011, 24(8): 1 228 ~ 1 232.
- Liang Xiuying, Li Xiaoyu. The research on sample temperature compensation for soil moisture content based on multi-wavelength and LS-SVM [J]. Chinese Journal of Sensors and Actuators, 2011, 24(8): 1 228 ~ 1 232. (in Chinese)
- 60 鲍一丹, 何勇, 方慧, 等. 土壤的光谱特征及氮含量的预测研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2007, 27(1): 62 ~ 65.
- Bao Yidan, He Yong, Fang Hui, et al. Spectral characterization and N content prediction of soil with different particle size and moisture content [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2007, 27(1): 62 ~ 65. (in Chinese)
- 61 He Y, Huang M, Garcia A, et al. Prediction of soil macronutrients content using near-infrared spectroscopy[J]. Computers and Electronics in Agriculture, 2007, 58(2): 144 ~ 153.
- 62 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, 189.
- 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, 189. (in Chinese)
- 63 蒋璐璐, 张瑜, 王艳艳, 等. 基于光谱技术的土壤养分快速测试方法研究[J]. 浙江大学学报: 农业与生命科学版, 2010, 36(4): 445 ~ 450.
- Jiang Lulu, Zhang Yu, Wang Yanyan, et al. Fast determination of nutritional parameters in soil based on spectroscopic techniques [J]. Journal of Zhejiang University: Agriculture & Life Sciences, 2010, 36(4): 445 ~ 450. (in Chinese)
- 64 李民赞. 基于可见光光谱分析的土壤参数分析[J]. 农业工程学报, 2003, 19(5): 36 ~ 41.
- Li Minzan. Evaluating soil parameters with visible spectroscopy [J]. Transactions of CSAE, 2003, 19(5): 36 ~ 41. (in Chinese)
- 65 孙建英, 李民赞, 郑立华. 基于近红外光谱的北方潮土土壤参数实时分析[J]. 光谱学与光谱分析, 2006, 26(5): 426 ~ 429.
- Sun Jianying, Li Minzan, Zheng Lihua. Real-time analysis of soil moisture, soil organic matter, and soil total nitrogen with NIR spectra [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2006, 26(5): 426 ~ 429. (in Chinese)
- 66 孙建英, 李民赞, 唐宁, 等. 东北黑土的光谱特性及其与土壤参数的相关性分析[J]. 光谱学与光谱分析, 2007, 27(8): 1 502 ~ 1 505.
- Sun Jianying, Li Minzan, Tang Ning, et al. Spectral characteristics and their correlation with soil parameters of black soil in northeast China [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2007, 27(8): 1 502 ~ 1 505. (in Chinese)
- 67 郑立华, 李民赞, 潘雯, 等. 基于近红外光谱技术的土壤参数 BP 神经网络预测[J]. 光谱学与光谱分析, 2008, 28(5): 1 160 ~ 1 164.
- Zheng Lihua, Li Minzan, Pan Luan, et al. Estimation of soil organic matter and soil total nitrogen based on NIR spectroscopy and BP neural network [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2008, 28(5): 1 160 ~ 1 164. (in Chinese)
- 68 郑立华, 李民赞, 潘雯, 等. 近红外光谱小波分析在土壤参数预测中的应用[J]. 光谱学与光谱分析, 2009, 29(6): 1 549 ~ 1 552.
- Zheng Lihua, Li Minzan, Pan Luan, et al. Application of wavelet packet analysis in estimating soil parameters based on NIR spectra [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2009, 29(6): 1 549 ~ 1 552. (in Chinese)
- 69 An X, Li M, Zheng L. Estimation of soil total nitrogen and soil moisture based on NIRS technology [J]. Computer and Computing Technologies in Agriculture, 2012, 369: 639 ~ 647.
- 70 唐宁, 李民赞, 孙建英, 等. 基于光谱技术的土壤有机质快速测定仪的开发[J]. 光谱学与光谱分析, 2007, 27(10): 2 139 ~ 2 142.
- Tang Ning, Li Minzan, Sun Jianying, et al. Development of soil-organic-matter fast-determination instrument based on spectroscopy [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2007, 27(10): 2 139 ~ 2 142. (in Chinese)
- 71 李民赞, 潘雯, 郑立华, 等. 基于近红外漫反射测量的便携式土壤有机质测定仪的开发[J]. 光谱学与光谱分析, 2010, 30(4): 1 146 ~ 1 150.
- Li Minzan, Pan Luan, Zheng Lihua, et al. Development of a portable SOM detector based on NIR diffuse reflection [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2010, 30(4): 1 146 ~ 1 150. (in Chinese)
- 72 安晓飞, 李民赞, 郑立华, 等. 便携式土壤全氮测定仪性能研究[J]. 农业机械学报, 2012, 43(增刊): 283 ~ 288.
- An Xiaofei, Li Minzan, Zheng Lihua, et al. Performance of portable soil TN detector based on NIR spectroscopy [J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2012, 43(Supp.): 283 ~ 288. (in Chinese)
- 73 Shonk J L, Gaultney L D, Schulze D G, et al. Spectroscopic sensing of soil organic matter content [J]. Transactions of the ASAE, 1991, 34(5): 1978 ~ 1984.
- 74 Mouazen A M, Maleki M R, De Baerdemaeker J, et al. On-line measurement of some selected soil properties using a VIS-NIR

- sensor [J]. *Soil & Tillage Research*, 2007, 93(1): 13 ~ 27.
- 75 Christy C D. Real-time measurement of soil attributes using on-the-go near infrared reflectance spectroscopy [J]. *Computers and Electronics in Agriculture*, 2008, 61(1): 10 ~ 19.
- 76 Shibusawa S, Hirako S, Otomo A, et al. Real-time underground soil spectrophotometer [J]. *JSAM Journal*, 1999, 61(3): 131 ~ 133.
- 77 Shibusawa S, Ohtomo A, Hirako S. Soil characteristics survey device and soil characteristics survey method: US 6853958B2 [P]. 2005-02-08.
- 78 Nagami Y, Shibusawa S, Kodaira M, et al. Soil P₂O₅ calibration and mapping using real-time soil sensor (RTSS) [C]// *The Second Global Workshop on Proximal Soil Sensing*, 2011.
- 79 Kodaira M, Shibusawa S. Using a mobile real-time soil visible-near infrared sensor for high resolution soil property mapping[J]. *Geoderma*, 2012, DOI:10.1016/j.geoderma.2012.09.007 (in Press).
- 80 Lund E D, Wolcott M C, Hanson G P. Applying nitrogen site-specifically using soil electrical conductivity maps and precision agriculture technology [J]. *The Scientific World Journal*, 2001, 1(Supp.2): 767 ~ 776.
- 81 Kitchen N, Drummond S, Lund E, et al. Soil electrical conductivity and other soil and landscape properties related to yield for three contrasting soil and crop systems [J]. *Agronomy Journal*, 2003, 95(3): 483 ~ 495.
- 82 Lund E D. Proximal sensing of soil organic matter using the Veris[®] OpticMapper[™] [C]// *The Second Global Workshop on Proximal Soil Sensing*, 2011.
- 83 Kweon G, Lund E, Maxton C. Soil organic matter and cation-exchange capacity sensing with on-the-go electrical conductivity and optical sensors [J]. *Geoderma*, 2012, DOI:10.1016/j.geoderma.2012.11.001 (in Press).
- 84 邓晶, 杜昌文, 周健民, 等. 红外光谱在土壤学中的应用[J]. *土壤*, 2008, 40(6): 872 ~ 877.
Deng Jing, Du Changwen, Zhou Banmin, et al. Application of infrared spectroscopy in soil science [J]. *Soils*, 2008, 40(6): 872 ~ 877. (in Chinese)
- 85 杜昌文, 周桂勤, 邓晶, 等. 基于中红外光谱的土壤矿物表征及其鉴定[J]. *农业机械学报*, 2009, 40(增刊): 154 ~ 158.
Du Changwen, Zhou Guiqin, Deng Jing, et al. Characterization of soil clay minerals using mid-infrared spectroscopy and the application in soil identification [J]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*, 2009, 40(Supp.): 154 ~ 158. (in Chinese)
- 86 田永超, 张娟娟, 姚霞, 等. 基于近红外光声光谱的土壤有机质含量定量建模方法[J]. *农业工程学报*, 2012, 28(1): 145 ~ 152.
Tian Yongchao, Zhang Juanjuan, Yao Xia, et al. Quantitative modeling method of soil organic matter content based on near-infrared photoacoustic spectroscopy [J]. *Transactions of CSAE*, 2012, 28(1): 145 ~ 152. (in Chinese)
- 87 Du C W, Zhou J M, Wang H Y, et al. Determination of soil properties using Fourier transform mid-infrared photoacoustic spectroscopy [J]. *Vibrational Spectroscopy*, 2009, 49(1): 32 ~ 37.
- 88 Salle B, Lacour J L, Mauchien P, et al. Comparative study of different methodologies for quantitative rock analysis by laser-induced break-down spectroscopy in a simulated Martian atmosphere [J]. *Spectrochimica Acta: Part B*, 2006, 61(3): 301 ~ 313.
- 89 Harris R D, Cremers D A, Ebinger M H, et al. Determination of nitrogen in sand using laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Applied Spectroscopy*, 2004, 58(7): 770 ~ 775.
- 90 Martin M Z, Labbé N, André N, et al. Novel multivariate analysis for soil carbon measurements using laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 2010, 74(1): 87 ~ 93.
- 91 吴文韬, 马晓红, 赵华凤, 等. 激光诱导击穿光谱定量检测土壤微量重金属元素方法研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2011, 31(2): 452 ~ 455.
Wu Wentao, Ma Xiaohong, Zhao Huafeng, et al. Quantitative determination of trace heavy metals in polluted soil by laser induced breakdown spectroscopy[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2011, 31(2): 452 ~ 455. (in Chinese)
- 92 杜闯, 高勋, 邵妍, 等. 土壤中重金属元素的双脉冲激光诱导击穿光谱研究[J]. *物理学报*, 2013, 62(4): 045202-1 ~ 045202-6(优先出版).
Du Chuang, Gao Xun, Shao Yan, et al. Analysis of the heavy metals in soil using dual-pulsed laser induced breakdown spectroscopy [J]. *Acta Physica Sinica*, 2013, 62(4): 045202-1 ~ 045202-6. (in Chinese)
- 93 Hu B B, Nuss M C. Imaging with Terahertz waves [J]. *Optics Letters*, 1995, 20(16): 1716 ~ 1718.
- 94 Dworak V, Augustin S, Gebbers R. Application of Terahertz radiation to soil measurements: initial results [J]. *Sensors*, 2011, 11(10): 9973 ~ 9988.
- 95 赵春喜. 土壤中有机污染物的太赫兹时域光谱检测分析 [J]. *科技信息*, 2010(8): 102 ~ 103.
- 96 夏佳欣, 范成发, 王可嘉, 等. 基于太赫兹透射谱的土壤含水量测量 [J]. *激光与光电子学进展*, 2011, 48(2): 023001-1 ~ 023001-6.
Xia Jiaxin, Fan Chengfa, Wang Kejia, et al. Soil moisture measurement based on Terahertz transmission spectrum [J]. *Laser & Opto electronics Progress*, 2011, 48(2): 023001-1 ~ 023001-6. (in Chinese)