

doi:10.6041/j.issn.1000-1298.2015.07.021

基于直接正交信号校正的土壤磷和钾 VNIR 测定研究*

胡国田¹ 何东健¹ Kenneth A Sudduth²

(1. 西北农林科技大学机械与电子工程学院, 陕西杨凌 712100;

2. 美国农业部农业研究所作物系统与水质研究中心, 密苏里州 65211)

摘要: 利用可见-近红外光谱(VNIR)检测土壤磷(P)和钾(K)含量存在精度不高的问题。为消除土壤质地、类型、颜色、颗粒大小、形状、密度等对光谱精度的影响,利用VNIR检测土壤P和K,采用直接正交信号校正(DOSC)光谱预处理降低干扰的方法,对美国密苏里州8种类型土壤共1582个土壤样品、在350~2500 nm波段内进行VNIR光谱扫描,对光谱进行吸光度、均值归一化、5点均值滤波平滑处理后,分别用DOSC处理和未处理数据建立偏最小二乘回归(PLSR)分析模型对P和K进行预测。实验结果表明,DOSC处理后得到的模型预测精度显著提高,其预测均方根误差(RMSEP)降低21.50%(P)、26.93%(P(0,27))、24.64%(K)和27.67%(K(0,192)),预测决定系数(R^2)提高85.76%(P)、108.31%(P(0,27))、59.38%(K)和87.01%(K(0,192)),相对分析误差(RPD)提高27.37%(P)、36.90%(P(0,27))、32.75%(K)和38.29%(K(0,192))。用DOSC算法在多类型土壤的P和K的VNIR测定中,能消除由于土壤质地、类型等引起的噪声信息,提高模型预测精度,为多类型土壤P和K的VNIR测定提供了一种光谱预处理方法。

关键词: 土壤养分 磷 钾 可见-近红外光谱 预测模型 直接正交信号

中图分类号: S153.6; O433.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-1298(2015)07-0139-07

Soil Phosphorus and Potassium Estimation Using Visible-near Infrared Reflectance Spectroscopy with Direct Orthogonal Signal Correction

Hu Guotian¹ He Dongjian¹ Kenneth A Sudduth²

(1. College of Mechanical and Electronic Engineering, Northwest A&F University, Yangling, Shaanxi 712100, China

2. Cropping Systems and Water Quality Research Unit, USDA-ARS, MO 65211, USA)

Abstract: Visible-near infrared (VNIR) diffuse reflectance spectroscopy has low accuracy in estimating soil phosphorus (P) and potassium (K). We used database of 1582 soil samples from 8 soils to investigate P and K content. All samples were oven dried, ground, and sieved with a 2 mm screen. Each sample was divided into two subsamples. One subsample was tested by chemical method. Another subsample was scanned by an ASD FieldSpec Pro FR spectrometer. Data were collected using FieldSpec RS³ software. All spectra were recorded between 350 nm and 2500 nm and output at a 1 nm interval. Each soil sample was scanned 3 times with the sample cup rotated within the sample holder to angles of 0°, 45° and 90°. The three spectra of each sample were averaged. Spectral data at the lower visible wavelengths were removed due to their low signal-to-noise ratio; and the last 50 nm at the high near infrared wavelengths were also deleted for the same reason. Then spectra from 401 nm to 2450 nm with 1 nm interval were reduced by averaging five successive wavelengths. Thus, the number of spectral variables was 410. Pretreatments of $\log_{10}(1/\text{reflectance})$ plus mean normalization plus median filter smoothing with or without direct orthogonal signal correction (DOSC) were investigated. Results from

收稿日期: 2014-11-07 修回日期: 2014-12-10

* 陕西省国际科技合作重点资助项目(K332021102)

作者简介: 胡国田, 博士生, 主要从事农田田间信息检测技术研究, E-mail: hugttrh@163.com

通讯作者: 何东健, 教授, 博士生导师, 主要从事农业信息技术、植物生长模型与数字设计和计算机视觉研究, E-mail: hdj168@nwsuaf.edu.cn

partial least squares regression (PLSR) with leave-one-out cross-validation were: the root mean square error of prediction (RMSEP), the determination coefficient of prediction (R^2) and the ratio of standard deviation to RMSEP (RPD) were respectively 27.343 mg/kg, 0.309, 1.202 for P, and 70.975 mg/kg, 0.421, 1.313 for K when DOSC was not used. The value of RMSEP, R^2 and RPD were respectively 21.464 mg/kg, 0.574, 1.531 for P, and 53.485 mg/kg, 0.671, 1.743 for K when DOSC was used. Additionally, calibrations using only those samples within the approximate range of interest for fertilizer application to field crops (P from 0 to 27 mg/kg and K from 0 to 192 mg/kg) were investigated. Value of RMSEP of calibration models by PLSR with DOSC decreased by 26.93% (P(0,27)) and 27.67% (K(0,192)), but R^2 and RPD increased respectively by 108.31%, 36.90% (P(0,27)) and 87.01%, 38.29% (K(0,192)) comparing with models by PLSR without DOSC. The results of this research showed DOSC algorithm can eliminate spectral signal noise might be caused by soil type, texture, etc. for estimating soil P and K using VNIR. DOSC might be a good pretreatment method of spectra for testing soils P and K by VNIR.

Key words: Soil nutrient Phosphorus Potassium Visible-near infrared spectrum Prediction model
Direct orthogonal signal

引言

应用可见-近红外反射 (Visible-near infrared reflectance, VNIR) 光谱进行土壤养分测定是一种无损、快速、经济的方法,越来越受到关注。国内外学者利用 VNIR 预测土壤有机质(OM)、总氮(TN)含量等取得了很好成果^[1-2],但是利用 VNIR 检测土壤磷(P)和钾(K)会得到不同的精度。Daniel 等^[3]利用神经网络 (Neural network, NN) 在波段 400 ~ 1100 nm 处建立 P、K 预测模型,效果较好; Udelhoven 等^[4]用偏最小二乘回归 (Partial least square regression, PLSR) 分析德国的 114 个土壤样品,发现预测精度与预处理和光谱分辨率有关; Viscarra Rossel 等^[1]用不同的光谱波长分析土壤有机碳、pH 值、P 等,发现 P 在中红外区预测精度高,而 K 在近红外区预测精度较高; Ge 等^[5]用 VNIR 分析土壤,发现 Na、P、K 预测中克里格法回归比主成分 (Principle component regression, PCR) 好,但所有结果都较差;还有 Bogrekcı 等^[6-10]用 VNIR 进行土壤 P 和 K 的研究,结果是用不同的波段、预处理及建模方法得到不同的精度。

国内卢艳丽^[11]用高光谱预测总磷和总钾含量,预测决定系数 R^2 都小于 0.8; 李伟等^[12]用人工神经网络 (Artificial neural network, ANN) 预测黑土的 152 个土壤样品的速效磷和速效钾得到较高预测决定系数; 陈鹏飞等^[13]用 75 个样品建模,另外 10 个样品预测 P,得到 R^2 为 0.690; 张淑娟等^[14]用主成分分析和 BP 神经网络 (BPNN) 预测速效磷和速效钾, R^2 分别为 0.808 3、0.580 1, P 的预测精度高于 K; 袁石林等^[15]用偏最小二乘-支持向量机 (LS-SVM) 测定 6 组土壤的 120 个样品,总磷的 R^2 为 0.911 4; 刘

雪梅等^[16-17]用 LS-SVM 预测速效磷和速效钾, R^2 分别为 0.780 1 和 0.735 3; 王昶等^[18]用 PLSR 预测 2 块地的 136 个土壤样品,发现预测速效磷效果很差, R^2 为 0.23, 相对误差 (RPD) 为 1.08, 而速效钾预测效果较好, R^2 为 0.82, RPD 为 2.53; 吴茜等^[19]对 6 个施氮水平的 144 个样品用局部 BP 预测水稻土中的有效磷 R^2 为 0.67, 有效钾 R^2 为 0.886。薛利红等^[20-23]也对 P 和 K 光谱检测做了研究。

已有研究表明,土壤 P 和 K 光谱预测精度存在较大差异,原因是很难找到 P 和 K 的特定吸收波段,光谱对土壤 P 和 K 的响应可能是某些波段综合效应的结果^[2,24]。而且,土壤 VNIR 反射光谱不仅与样品的化学组分有关,也与土壤质地、类型、颜色、颗粒大小、形状、密度等有关,如果直接用扫描后的土壤光谱数据进行建模预测,光谱阵中与浓度阵不相关的背景噪声可能会干扰有用信息的提取,从而影响模型的预测精度^[25]。因此,土壤 P 和 K 的光谱预测还需要采取其他策略进一步研究。

土壤养分近红外光谱分析中采用合适的光谱预处理可以消除噪声的影响,提高模型预测精度。Westerhuis 等^[26]提出直接正交信号处理 (Direct orthogonal signal correction, DOSC) 预处理方法,它通常能找到与浓度阵 Y 正交的成分且能描述光谱阵 X 的最大变化量, DOSC 将光谱阵 X 与浓度阵 Y 直接正交,然后再对正交后的 X 进行主成分分析^[27],可以滤除光谱阵中与浓度阵不相关的正交成分,使光谱阵中无关的噪声信号得到滤除^[25,27-33],达到提高模型预测能力的目的。

本文提出采用直接正交信号处理 (DOSEC) 方法对 8 种类型土壤光谱进行数据预处理,然后利用偏最小二乘回归建立土壤 P 和 K 的定量分析模型,以

提高土壤 P 和 K 的预测精度。

1 材料与方法

1.1 土壤采样和分析

于 2013 年 3 月采集 1 582 个土壤样品,10 个来自于爱荷华州,2 个来自于伊利诺伊州,1 570 个来自于密苏里州。所有样品来自于美国 8 个不同的主要的土地资源区 (Major land resource areas, MLRAs)。MLRAs 是美国农业部定义的用来描述相似气候、土壤和土地用途的区域 (USDA, NRCS, 2006),本研究中 MLRAs 代表不同的土壤类型。采集的土壤样品进行干燥,磨碎并过 2 mm 筛后取一份在密苏里州大学土壤与植物测试实验室进行化学分析,化学分析参照文献[34]中所述方法。供试土壤样本 P 的质量比范围为 0.5 ~ 410 mg/kg, K 的质量比范围为 14.5 ~ 1 145 mg/kg;另一份样本进行 VNIR 光谱扫描。

1.2 光谱采集仪器及方法

使用 ASD 公司生产的 FieldSpec Pro FR 光谱仪进行测定,波长范围为 350 ~ 2 500 nm。在室温环境下,将土壤样品搅匀,用一个底部为石英的样品杯装满约 15 cm³ 土壤样品,将样品杯放置到卤素灯下照射,照射时卤素灯光与外界光隔离。分光仪通过光纤采集土壤表面反射光,用仪器自带的光谱采集软件 FieldSpec RS³ 采集样品的光谱反射率,输出间隔为 1 nm 的 ASCII 数据。光谱采集软件参数设置为光谱平均数 30,白板扫描平均数 50,暗电流扫描平均数 50。每个土壤样品按 0°、45° 和 90° 扫描 3 次。扫描 5 个样品后,用标准白板光谱进行校正。用 The Unscrambler X10.1 软件 (CAMO AS Oslo, 挪威) 对采集的数据进行分析。

1.3 光谱处理和分析

对反射光谱数据进行预处理,目的是为了消除扫描误差和改善回归的稳定性。光谱预处理按以下顺序进行:对每个样品的 3 次扫描数据进行平均;波长位于 350 ~ 400 nm 和 2 451 ~ 2 500 nm 的光谱数据,由于信噪比低而忽略,因此,实际使用的光谱范围是 401 ~ 2 450 nm。然后对每个样品光谱以 5 nm 间隔取均值,得到 410 个光谱变量,再按顺序依次进行光谱预处理:吸光度计算 ($\lg(1/R)$, R 为反射率);均值归一化;5 点均值滤波平滑。

为了消除光谱中的噪声,提高模型预测精度,采用 DOSC 对预处理后的光谱进行处理, DOSC 与文献[30,35-37]的 4 种算法不同,可以解决得分矢量 T 不能同时满足下述 2 个条件的问题,即:①最大限度地表达 X 与 Y 无关的信息。②保持在 Y 的

正交补空间上。算法步骤为^[26-27]:

(1)把 Y 分解成 2 个正交部分 \hat{Y} 和 F , \hat{Y} 是 Y 在 X 上的投影, F 与 X 正交: $\hat{Y} = X'(X')^{-1}Y$ 。

(2)把 X 分解成 2 个正交部分,一部分与 \hat{Y} 相同幅值,另一部分与 \hat{Y} 正交: $Z = (I - \hat{Y}\hat{Y}^{-1})X$ 。

(3)对 ZZ' 进行奇异值分解 (SVD) 求得 Z 的得分矩阵 T 。

(4)计算权重矩阵 $W = X^{-1}T$ 。

(5)重新计算新的 $T = XW$ 。

(6)计算载荷矩阵 $P = X'T(T'T)^{-1}$ 。

(7)对 X 进行校正,过滤 X 中与 Y 正交的噪声, $X_{\text{DOSC}} = X - TP'$, X_{DOSC} 为校正后 X 矩阵。

(8)对于预测向量 X_{new} ,由权重 W 和载荷 P 求出校正后的光谱, $T = X_{\text{new}}W$, $X'_{\text{DOSC}} = X_{\text{new}} - TP'$, X'_{DOSC} 为校正后 X_{new} 矩阵。

为研究 DOSC 预处理对多种类型土壤成分分析的有效性,本文比较了采用 DOSC 预处理和未采用 DOSC 预处理的 P 和 K 定量预测模型。对 1 582 个样品原始光谱数据进行预处理后直接建模。另外,把预处理后的光谱数据输入 Matlab 2012a (The Math Works, Natick, 美国) 进行 DOSC 预处理后再进行建模。建模方法均采用 PLSR。PLSR 是一种常用的全光谱多元分析方法,该方法是将主成分分析与回归分析相结合,在分解时将光谱矩阵 X 和浓度矩阵 Y 同时进行分解,且充分考虑 X 和 Y 之间的关系,加强对应计算关系,从而保证获得最佳的校正模型^[38]。PLSR 建模中,最优主成分数量的选择是建模的关键,本研究把样品随机分成 30 小组,采用留一交叉验证,输入 20 个潜在因子数进行建模。交叉验证剩余方差首次出现局部最小值时的主成分数目为最优模型主成分数目^[39]。用样品化学分析值和预测值之间的决定系数 R^2 、标定均方根误差 (Root mean square error of calibration, RMSEC)、预测均方根误差 (Root mean square error of prediction, RMSEP)、相对分析误差 (RPD) 评价模型。良好的定量校正模型要求具有较高 R^2 、RPD 以及较低的 RMSEP。

模型精度根据 RPD 和 R^2 分为 3 种类型^[40]: A 类: RPD 大于 2.0 或 R^2 大于 0.8,表明模型能够成功估计土壤特性; B 类: RPD 为 1.4 ~ 2.0 或 R^2 为 0.5 ~ 0.8,表明模型有一定潜力且可能能用不同的定标策略改善模型; C 类: RPD 小于 1.4 或 R^2 小于 0.5,表明模型不可靠。

2 试验结果与讨论

采用前述方法得到 8 种土壤样品的反射率光谱

如图 1 所示。从图 1 可以看出,反射率随波长增大而增大,且大约在 1 410 nm、1 910 nm 和 2 200 nm 处有明显的吸收峰,这是由土壤水分引起的吸收峰。8 种类型土壤光谱图的趋势基本相似,仅来自 M107B 的土壤样品在 350 ~ 1 050 nm 波段与其他 7 种类型土壤略有区别,可能是由土壤颜色引起的。去除 350 ~ 400 nm 和 2 451 ~ 2 500 nm 区间内不平滑、信噪比低的 2 段,得到 401 ~ 2 450 nm 区间的光谱数据。

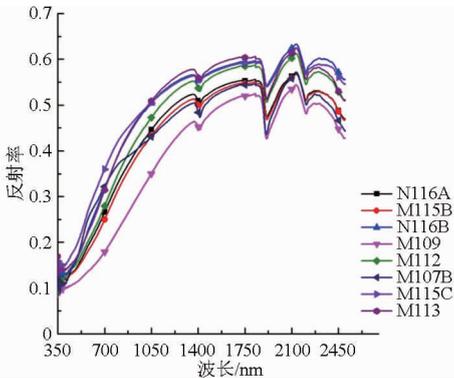


图 1 8 种土壤光谱图

Fig. 1 Original spectra of eight soils

2.1 土壤磷含量与近红外光谱的相关分析

采用和未采用 DOSC 对土壤 P、P(0,27)、K 和 K(0,192) 预测结果比较如图 2、表 1 所示。由图 2 和表 1 可以看出,未采用 DOSC 预处理光谱,PLSR

得到的结果较差,模型不可靠,属于 C 类^[40]。而用 DOSC 预处理光谱后,用 PLSR 得到的结果相对较好,留一交叉验证的 RMSEP 为 21.464 mg/kg, R^2 为 0.574, RPD 为 1.531, 相比未用 DOSC 得到的结果, RMSEP 降低了 21.50%, R^2 和 RPD 分别增加了 85.76% 和 27.37%, 达到 B 类的要求, 表明模型有一定潜力且可能用不同的定标策略改善模型, 为多类型土壤 P 的 VNIR 分析提供一种可能的解决方法。

根据密苏里州土壤变量施肥要求^[41], 同时进一步验证模型的可靠性, 本研究在 1 582 个样品中取了特定样品来分析 P, 这些样品用实验室检测的 P 含量范围是参照文献[41]所要求范围的 0 ~ 120%, 即 P 质量比从 0 变化至 27 mg/kg, 本文用 P(0,27) 表示这些样品。分析结果如表 1 所示, 选定的样品 1 032 个, 未用 DOSC 处理后再用 PLSR 得到的结果仍然较差, 属于 C 类。而采用 DOSC 处理后再用 PLSR 得到的结果明显改善, 留一交叉验证的 RMSEP 为 4.605 mg/kg, R^2 为 0.627, RPD 为 1.636, 相比未用 DOSC 得到的结果, RMSEP 降低 26.93%, R^2 和 RPD 分别增加 108.31% 和 36.90%, 属于 B 类。用 DOSC - PLSR 对 P 和 P(0,27) 分析, 模型预测值与化学测量值的关系如图 3 所示。

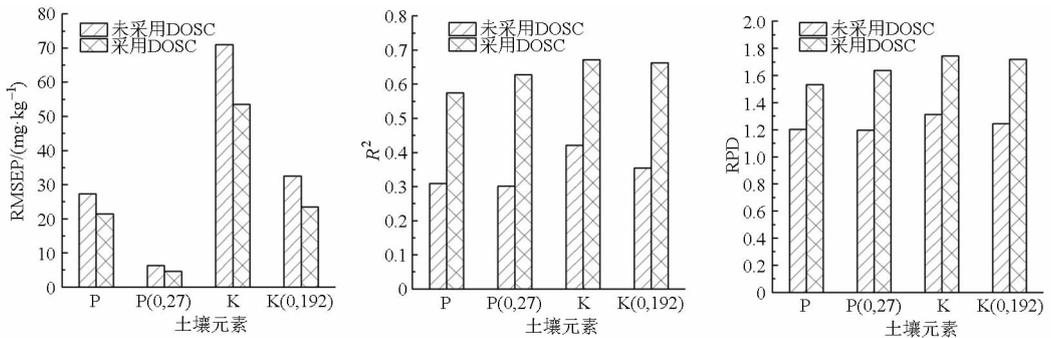


图 2 采用和未采用 DOSC 预测结果比较

Fig. 2 Comparative analysis of prediction model with or without DOSC

表 1 采用和未采用 DOSC 预测结果分析

Tab. 1 Calibration and validation statistics for prediction model with or without DOSC

光谱 预处理	土壤养分	样品数量	标定均方根误差/ (mg·kg ⁻¹)	标定决定 系数	预测均方根误差/ (mg·kg ⁻¹)	预测决定 系数	相对分析 误差	标准差/ (mg·kg ⁻¹)
未采用 DOSC	P	1 582	26.361	0.356	27.343	0.309	1.202	32.863
	P(0,27)	1 032	6.074	0.349	6.302	0.301	1.195	7.533
	K	1 582	67.645	0.473	70.975	0.421	1.313	93.221
	K(0,192)	1 403	30.746	0.419	32.461	0.354	1.243	40.348
采用 DOSC	P	1 582	21.293	0.580	21.464	0.574	1.531	32.863
	P(0,27)	1 032	4.596	0.627	4.605	0.627	1.636	7.533
	K	1 582	52.923	0.678	53.485	0.671	1.743	93.221
	K(0,192)	1 403	23.449	0.662	23.478	0.662	1.719	40.348

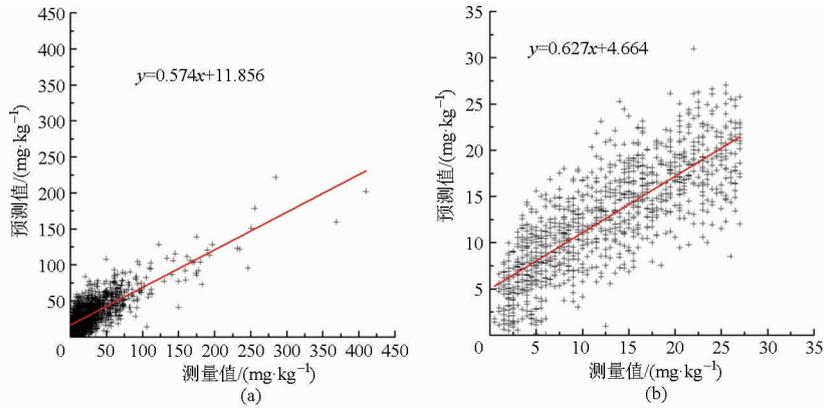


图 3 DOSC-PLSR 模型土壤 P 质量比预测值与测量值关系

Fig. 3 Predicted vs chemical measurement plot for P in DOSC-PLSR model

(a) P (b) P(0,27)

2.2 土壤钾含量与近红外光谱的相关分析

土壤 K 经 DOSC 处理和未处理的 R^2 和 RPD 如图 2、表 1 所示,结果与土壤 P 含量的分析类似。用 DOSC 预处理光谱后,用 PLSR 得到的结果比未用 DOSC 处理的结果好,留一交叉验证的 RMSEP 为 53.485 mg/kg,降低了 24.64%,而 R^2 为 0.671,RPD 为 1.743,分别增加了 59.38% 和 32.75%,达到 B 类的要求。

本研究在 1 582 个样品中取了特定样品来分析 K,这些样品用实验室检测的 K 含量范围是参照文献[41]所要求范围的 0~120%,即 K 质量比从 0 变化至 192 mg/kg,本文用 K(0,192) 表示这些样品。分析结果如表 1 所示,选定 1 403 个样品,未用

类。而采用 DOSC 处理后再用 PLSR 得到的结果明显改善,留一交叉验证的 RMSEP 为 23.478 mg/kg, R^2 为 0.662,RPD 为 1.719,相比未用 DOSC 得到的结果,RMSEP 降低了 27.67%, R^2 和 RPD 分别增加了 87.01% 和 38.29%,属于 B 类。用 DOSC-PLSR 对 K 和 K(0,192) 分析,模型预测值与化学测量值的关系如图 4 所示。

用 DOSC-PLSR 方法对多种土壤的磷和钾含量进行预测,经留一交叉验证的结果表明,DOSC 可以显著提高模型预测精度。该方法对土壤钾含量预测比土壤磷含量预测精度高,这与未采用 DOSC 进行光谱预处理后进行 PLSR 预测的结论相同(图 2、表 1),也与国内外其他学者研究结论一致。

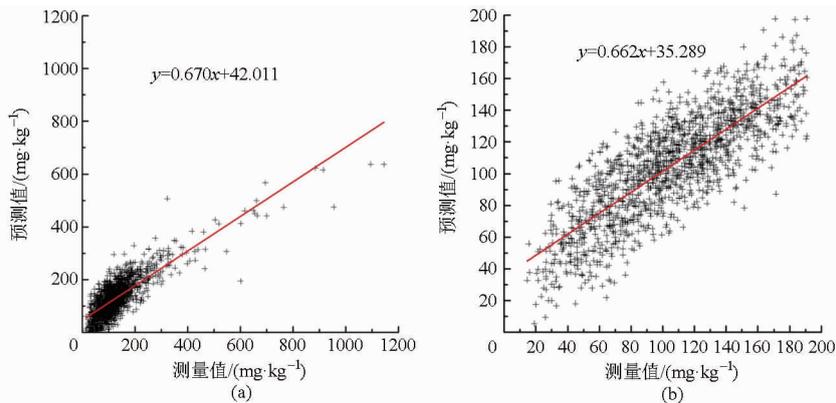


图 4 DOSC-PLSR 模型土壤 K 质量比预测值与测量值关系

Fig. 4 Predicted vs chemical measurement plot for K in DOSC-PLSR model

(a) K (b) K(0,192)

3 结论

应用 DOSC 来消除光谱信息中与浓度阵无关的信息,对 8 种类型土壤的 P 和 K 进行 VNIR 测定,预测模型明显优于未采用 DOSC 的预测模型。对变量施肥要求的 P 和 K 含量范围样品进行 VNIR 测定建模,得到了相似预测效果。结果表明 DOSC 算法在

多类型土壤的 P 和 K 的 VNIR 测定中,能消除由于土壤质地、类型等引起的光谱噪声信息,提高模型预测精度,为多类型土壤 P 和 K 的 VNIR 测定提供一种光谱预处理方法。本研究的模型预测精度达到 B 类要求,期望通过深入研究,DOSC 在多类型土壤的 P 和 K 预测中得到更高精度,能为田间土壤在线变量施肥的 VNIR 检测提供一种有效的解决方案。

参 考 文 献

- 1 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.
- 2 Stenberg B. Effects of soil sample pretreatments and standardised rewetting as interacted with sand classes on Vis-NIR predictions of clay and soil organic carbon[J]. *Geoderma*, 2010, 158(1-2): 15-22.
- 3 Daniel K W, Tripathi N K, Honda K. Artificial neural network analysis of laboratory and in situ spectra for the estimation of macronutrients in soils of Lop Buri (Thailand)[J]. *Australian Journal of Soil Research*, 2003(1): 47-59.
- 4 Udelhoven T, Emmerling C, Jarmer T. Quantitative analysis of soil chemical properties with diffuse reflectance spectrometry and partial least-square regression: a feasibility study[J]. *Plant and Soil*, 2003, 251(2): 319-329.
- 5 Ge Y, Thomasson J A, Morgan C L, et al. VNIR diffuse reflectance spectroscopy for agricultural soil property determination based on regression-kriging[J]. *Transactions of the ASABE*, 2007, 50(3): 1081-1092.
- 6 Bogrekeci I, Lee W S. Spectral soil signatures and sensing phosphorus[J]. *Biosystems Engineering*, 2005, 92(4): 527-533.
- 7 Maleki M R, Holm L V, Ramon H, et al. Phosphorus sensing for fresh soils using visible and near infrared spectroscopy[J]. *Biosystems Engineering*, 2006, 95(3): 425-436.
- 8 Lee K S, Lee D H, Jung I K, et al. Sampling and calibration requirements for optical reflectance soil property sensors for Korean paddy soils[J]. *Journal of Biosystems Engineering*, 2008, 33(4): 260-268.
- 9 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.
- 10 Sudduth K A, Kitchen N R, Kremer R J. VNIR spectroscopy estimation of soil quality indicators[C]//2009 ASABE Annual International Meeting, ASABE Paper 097019, 2009.
- 11 卢艳丽. 东北平原土壤有机质及主要养分高光谱定量反演[D]. 北京: 中国农业科学院, 2007.
- 12 李伟, 张书慧, 张倩, 等. 近红外光谱法快速测定土壤碱解氮、速效磷和速效钾含量[J]. *农业工程学报*, 2007, 23(1): 55-59.
Li Wei, Zhang Shuhui, Zhang Qian, et al. Rapid prediction of available N, P and K content in soil using near-infrared reflectance spectroscopy[J]. *Transactions of the CSAE*, 2007, 23(1): 55-59. (in Chinese)
- 13 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)
- 14 张淑娟, 王凤花, 张海红, 等. 基于主成分分析和 BP 神经网络的土壤养分近红外光谱检测[J]. *山西农业大学学报: 自然科学版*, 2009, 29(6): 483-487.
Zhang Shujuan, Wang Fenghua, Zhang Haihong, et al. Near-infrared determination of soil nutrients based on principal component analysis and BP neural network[J]. *Journal of Shanxi Agricultural University: Natural Science Edition*, 2009, 29(6): 483-487. (in Chinese)
- 15 袁石林, 马天云, 宋韬, 等. 土壤中总氮与总磷含量的近红外光谱实时检测方法[J]. *农业机械学报*, 2009, 40(增刊): 150-153.
Yuan Shilin, Ma Tianyun, Song Tao, et al. Real-time analysis of soil total N and P with near infrared reflectance spectroscopy [J]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*, 2009, 40(Supp.): 150-153. (in Chinese)
- 16 刘雪梅, 柳建设. 基于 LS-SVM 建模方法近红外光谱检测土壤速效 N 和速效 K 的研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2012, 32(11): 3019-3023.
Liu Xuemei, Liu Jianshe. Based on the LS-SVM modeling method determination of soil available N and available K by using near-infrared spectroscopy[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2012, 32(11): 3019-3023. (in Chinese)
- 17 刘雪梅. 基于可见近红外光谱检测土壤养分及仪器开发[D]. 上海: 东华大学, 2014.
Liu Xuemei. Soil nutrition content detection and instrument development based on visible near infrared spectrum technology[D]. Shanghai: Donghua University, 2014. (in Chinese)
- 18 王昶, 黄驰超, 余光辉, 等. 近红外光谱结合偏最小二乘法快速评估土壤质量[J]. *土壤学报*, 2013, 50(5): 881-890.
Wang Chang, Huang Chichao, Yu Guanghui, et al. Rapid evaluation of soil quality through a near infrared-partial least squares (NIR-PLS) method[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2013, 50(5): 881-890. (in Chinese)
- 19 吴茜, 杨宇虹, 徐照丽, 等. 应用局部神经网络和可见/近红外光谱法估测土壤有效氮磷钾[J]. *光谱学与光谱分析*, 2014, 34(8): 2102-2105.
Wu Qian, Yang Yuhong, Xu Zhaoli, et al. Applying local neural network and visible/near-infrared spectroscopy to estimating available nitrogen, phosphorus and potassium in soil [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2014, 34(8): 2102-2105. (in Chinese)
- 20 薛利红, 周鼎浩, 李颖, 等. 不同利用方式下土壤有机质和全磷的可见近红外高光谱反演[J]. *土壤学报*, 2014, 51(5): 993-1002.
Xue Lihong, Zhou Dinghao, Li Ying, et al. Prediction of soil organic matter and total phosphorus with Vis-NIR hyperspectral

- inversion relative to land use[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2014, 51(5):993-1002. (in Chinese)
- 21 张娟娟. 土壤养分信息的光谱估测研究[D]. 南京:南京农业大学, 2009.
- 22 刘雪梅, 柳建设. 基于 MC-UVE 的土壤碱解氮和速效钾近红外光谱检测[J]. *农业机械学报*, 2013, 44(3):88-91.
Liu Xuemei, Liu Jianshe. Near-infrared spectroscopy determination of soil available N and available K based on MC-UVE method [J]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*, 2013, 44(3):88-91. (in Chinese)
- 23 何东健, 陈煦, 任嘉琛, 等. 土壤速效磷含量近红外光谱田间快速测定方法[J]. *农业机械学报*, 2015, 46(3):152-157.
He Dongjian, Chen Xu, Ren Jiachen, et al. Detection of soil available P content based on near infrared spectra[J]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*, 2015, 46(3):152-157. (in Chinese)
- 24 卢艳丽, 白由路, 王贺, 等. 利用光谱技术监测土壤主要养分含量潜力分析[J]. *土壤通报*, 2012, 43(3):756-760.
Lu Yanli, Bai Youlu, Wang He, et al. Potential analysis on monitoring soil nutrient content using spectroscopic techniques[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2012, 43(3):756-760. (in Chinese)
- 25 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)
- 26 Westerhuis J A, Jong S D, Smilde A K. Direct orthogonal signal correction[J]. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 2001, 56(1):13-25.
- 27 褚小立, 袁洪福, 陆婉珍. 近红外分析中光谱预处理及波长选择方法进展与应用[J]. *化学进展*, 2004, 16(4):528-542.
Chu Xiaoli, Yuan Hongfu, Lu Wanzhen. Progress and application of spectral data pretreatment and wavelength selection methods in NIR analytical technique[J]. *Progress in Chemistry*, 2004, 16(4):528-542. (in Chinese)
- 28 宋海燕, 秦刚, 韩小平, 等. 基于近红外光谱和正交信号-偏最小二乘法对土壤的分类[J]. *农业工程学报*, 2012, 28(7):168-171.
Song Haiyan, Qin Gang, Han Xiaoping, et al. Soil classification based on near infrared reflectance spectroscopy and orthogonal signal correction-partial least square[J]. *Transactions of the CSAE*, 2012, 28(7):168-171. (in Chinese)
- 29 宋海燕, 秦刚, 韩小平, 等. 基于可见光谱的不同质地土壤有机质快速测定[J]. *农业机械学报*, 2012, 43(7):69-72.
Song Haiyan, Qin Gang, Han Xiaoping, et al. Rapid prediction of soil organic matter by using visible infrared spectral technology [J]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*, 2012, 43(7):69-72. (in Chinese)
- 30 Wold S, Henrik A, Fredrik L, et al. Orthogonal signal correction of near-infrared spectra [J]. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 1998, 44(1):175-185.
- 31 Lennart E, Johan T, Erik J, et al. Orthogonal signal correction, wavelet analysis, and multivariate calibration of complicated process fluorescence data [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2000, 420(2):185-195.
- 32 Blanco M, Coello J, Montoliu I, et al. Orthogonal signal correction in near infrared calibration [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2001, 434(1):125-132.
- 33 任芊, 解国玲, 董守龙, 等. OSC-PLS 算法在近红外光谱定量分析中的应用的研究[J]. *北京理工大学学报*, 2005, 25(3):272-275.
Ren Qian, Xie Guoling, Dong Shoulong, et al. Study of near-infrared spectra for quantitative analysis using OSC-PIS algorithm [J]. *Transactions of Beijing Institute of Technology*, 2005, 25(3):272-275. (in Chinese)
- 34 Nathan M V, Stecker J A, Sun Y. Soil testing in Missouri: a guide for conducting soil tests in Missouri[EB/OL](2012-01). <http://soilplantlab.missouri.edu/soil/ec923.pdf>.
- 35 Sjöblom J, Svensson O, Josefson M, et al. An evaluation of orthogonal signal correction applied to calibration transfer of near infrared spectra[J]. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 1998, 44(1-2):229-244.
- 36 Andersson C A. Direct orthogonalization[J]. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 1999, 47(1):51-63.
- 37 Fearn T. On orthogonal signal correction[J]. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 2000, 50(1):47-52.
- 38 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, 2006.
- 39 Brown D J, Brickleyer R S, Miller P R. Validation requirement for diffuse reflectance soil characterization models with a case study of VNIR soil C prediction in Montana[J]. *Geodema*, 2005, 129(3-4):215-267.
- 40 Chang C W, Laird D A, Mausbach M J, et al. Near-infrared reflectance spectroscopy-principal component regression analysis of soil properties[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2001, 65(2):480-490.
- 41 Buchholz D D. Soil test interpretations and recommendations handbook[M]. Columbia, Mo.: Division of Plant Sciences, University of Missouri, 1983.