

有机堆肥中作物营养元素钾的近红外光谱快速分析

李自刚^{1,2}, 刘浩³, 屈凌波^{3*}, 相秉仁³

1. 南京农业大学生命科学学院微生物学系, 江苏 南京 210095
2. 郑州牧业工程高等专科学校, 河南 郑州 450011
3. 中国药科大学分析测试中心, 江苏 南京 210009

摘要 对近红外光谱数据进行小波变换, 利用处理后的小波系数, 采用偏最小二乘法预测了有机肥料中钾离子(K^+)的含量, 建立了小波变换与近红外光谱技术结合用于测定奶牛粪便为主的有机堆肥产品样品中无机钾离子测定的模型。结果表明: 小波变换充分提取了近红外光谱的信息, 数据压缩为原始大小的3.6%, 计算量大大减少; 文章利用 C^4 小波系数对 48 个有机肥料样本进行建模, 对 42 个预示集样本进行预测, 预示集的 RMSEP (root mean square error of prediction) 和 r^2 (correlation coefficient) 分别为 0.113 8% 和 0.927, 优于原始光谱直接建模的 0.167 2% 和 0.835%。基于小波系数的模型优于传统的全谱模型, 对于无机离子(K^+)的测定可以取得较为准确的预测结果。

关键词 近红外光谱; 小波变换; 偏最小二乘; 有机堆肥

中图分类号: O657.3; S572 文献标识码: A 文章编号: 1000-0593(2007)08-1523-04

引言

近红外光谱 (near-infrared reflectance spectroscopy, NIRS) 来源于化合物中的含氢基团^[1]振动的倍频及合频吸收, 是分析复杂环境样品的理想技术^[2-5]。现代近红外光谱分析技术具有方便、快捷、无损的特点, 在石油、化工和有机化工、高分子化工、制药与临床医学、生物化工、环境科学、纺织工业、食品工业、法医鉴定等许多行业^[6]已得到应用。

王国庆^[6]和 Sauvage^[7]等利用近红外光谱分析技术分别对复杂植物样品、白酒中的痕量金属离子进行了测定, 这些说明 NIRS 技术能够测定某些样品中的无机离子含量。

有机肥料中不但含有大量的有机质^[8], 如腐殖质^[9]; 而且还含有诸多无机元素^[10], 这些无机元素有些是植物所需要的大量元素^[10], 如钾(K); 有些则是植物生命所必需的微量元素, 如锌(Zn)、锰(Mn)等^[10], 在有机肥料中这些无机离子通常与腐殖酸等有机物质结合^[11], 这些无机离子对作物的生长、发育及其品质的影响很大^[12]。

对有机肥料中的无机离子的测定目前常用的方法有原子光谱法^[13]、化学滴定法^[14]等, 这些方法应用起来操作繁杂, 并且常因操作人员的熟练程度不同其所测定结果有异。因此

研究出一种快速、准确的测定有机肥料中无机离子分析测试技术就显得尤为重要。

1 原理与算法

小波变换 (Wavelet transform) 是在傅里叶变换 (Fourier transform) 的基础上发展起来的方法, 可用于数据压缩^[15]、多组分信号重叠解析^[16]、基线校正^[17]等。小波分析及其应用已有报道^[18-19], 小波分析的计算方法一般根据离散小波变换 (discrete wavelet transform, DWT) 的多尺度信号分解 (multiresolution signal decomposition, MRSD) 的算法^[20, 21], 其核心算法可描述为

$$C^j(n) = \sum_{l=-\infty}^{+\infty} h(2n-l)C^{j-1}(l) \quad (1)$$

$$D^j(n) = \sum_{l=-\infty}^{+\infty} g(2n-l)C^{j-1}(l) \quad (2)$$

其中, C^0 为仪器测试得到的 NIR 数据, C^j 和 D^j 分别为低频系数 (近似部分) 和高频系数 (离散细节), n 为实验数据的点数, $h(l)$, $l \in Z$ 和 $g(l)$, $l \in Z$ 分别是对应于小波函数和尺度函数的滤波器, 由 C^j 和 D^j 可以重构 C^0 。

收稿日期: 2006-05-26, 修订日期: 2006-09-02

基金项目: 国家自然科学基金项目 (20472076) 和河南杰出人才创新基金项目 (421002300) 资助

作者简介: 李自刚, 1970 年生, 南京农业大学生命科学学院微生物学系博士研究生 * 通讯联系人 e-mail: qulingbo@zzu.edu.cn

$$\begin{aligned} \tilde{C}^{-1}(n) = \tilde{C}(n) = & \sum_{l=-\infty}^{+\infty} h^*(2n-l)\tilde{C}^{-1}(l) + \\ & \sum_{l=-\infty}^{+\infty} g(2n-l)\tilde{D}^{j-1}(l) \end{aligned} \tag{3}$$

其中 h^* 和 g^* 分别是 h 和 g 的共轭滤波器。从式(1) 和式(2) 可以看出, C^j 和 D^j 的数据点数均为 C^{j-1} 的一半, 因此进行 j 尺度的 MRSD 分解所得小波系数的总数据点数与原始信号相同, 但由于在小波系数中有大量的系数数值很小, 忽略这些系数不会带来信息的丢失, 因此 DWT 是一种高效的数据压缩方法。

偏最小二乘法(partial least square method, PLS) 对化学量测矩阵 Y 和浓度矩阵 X 同时进行主成分分解, 并以主因子进行回归。本文利用压缩后的小波系数进行 PLS 建模, 进一步提高了方法的计算速度和可靠性。

2 实验部分

2.1 仪器

Bruker MPA FT-NIR (Bruker Optics Inc.) 光谱仪, 石英分束器, 积分球检测附件(漫反射), PbS 检测器; AA3 连续流动化学分析仪(德国布朗卢比公司)。

2.2 堆肥方法及取样

堆肥方法(奶牛粪便为主的有机堆肥产品) 及取样见参考文献[22]。取回后的样品放入真空冷冻干燥器于 $-59\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下真空冷冻干燥 24 h 后, 碾磨成粉状, 过 40 目筛后封装在塑料袋中, 保存于干燥器内以避免吸收空气中水分而受潮。

2.3 近红外光谱的采集及钾含量的测定

用 AA3 连续流动化学分析仪测试有机肥料样品中钾的含量, 作为标准值。用 FT-NIR 光谱仪测试粉状有机肥料样品的 NIR 光谱, 测定条件为: 光谱采集范围, $9\,000\sim4\,000\text{ cm}^{-1}$; 分辨率, 4 cm^{-1} ; 扫描次数, 64 次; 温度, 室温 ($25\pm1\text{ }^{\circ}\text{C}$), 实验室经除湿处理 90 个堆肥样品的 NIR 光谱如图 1 所示, 每条谱线由 1 298 个数据点构成。

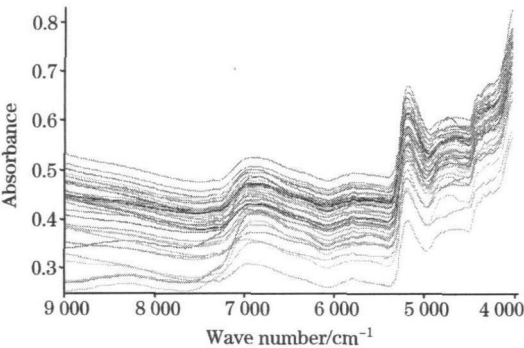


Fig 1 NIR spectra of 90 organic fertilizer samples

以原始 NIR 数据及 1~7 阶 DWT 处理后得到的小波系数 ($C^0\sim C^7$; $D^1\sim D^7$) 分别建模和预测有机肥料样品中的钾离子含量(PLS 中因子数采用交互检验^[23] 的方法来确定), 以预测与实验测定值之间的相关系数考查预测模型, 结果如表 1 所示。本文选择的小波函数为 Daubechies (db2)。

Table 1 Effects of the modeling and prediction in different scales

尺度 <i>j</i>	低频系数, <i>C_j</i>			高频系数, <i>D_j</i>			据点 数 Var
	RMES	<i>r</i> ²	Comp	RMES	<i>r</i> ²	Comp	
0	0.153	0.921	10	—	—	—	1 183
1	0.176	0.918	11	0.423	0.532	1	745
2	0.164	0.920	8	0.444	0.530	2	385
3	0.153	0.921	11	0.382	0.678	3	183
4	0.127	0.929	11	0.271	0.843	4	98
5	0.180	0.911	12	0.179	0.910	5	84
6	0.201	0.899	13	0.167	0.922	6	37
7	0.223	0.878	9	0.184	0.901	7	18

(RMES: Root mean square error; *r*: Correlation coefficient; Comp: Components)

从表 1 可以看出, 基于 $C^1\sim C^4$ 预测结果的准确度优于或相当于 C^0 的预测结果, 基于 C^4 的建模预测在考查的数据中具有最好的结果, 即由 42 个样本的小波系数组成的 C^4 进行建模预测时较由 1 298 个数据点组成的原始光谱数据(数据压缩为原始大小的约 3.6%) 时具有更好的预测准确度。这是由于 NIR 数据经 DWT 处理后可以消除噪音信号或扣除一定的背景信号, 从而使预测的准确度得到改善。

3.2 DWT 对 NIR 光谱信息的提取

为了进一步考察 DWT 对 NIR 光谱信息的提取能力, 图 2 给出了 1 号有机肥料样品 NIR C^4 直接重构的结果。从图 2 可以看出, 虽然由 C^4 直接重构后的图谱与 NIR 光谱的形状具有一定差别, 但这些系数包含了被测成分测定的主要信息, 扣除了一定的噪音信号。此结果充分说明了 DWT 对 NIR 有用信息的提取能力。

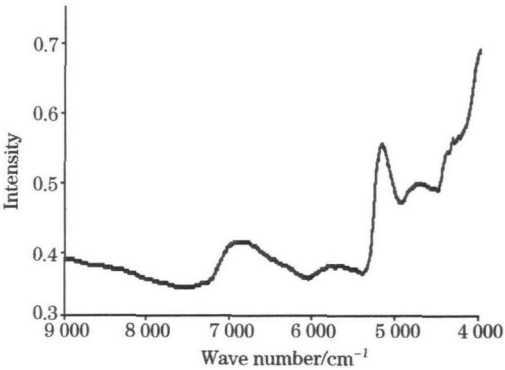


Fig 2 NIR spectrum reconstructed from *C*⁴ coefficients

3 结果与讨论

3.1 小波分解尺度的选择与预测模型的确定

3.3 有机肥料样品中钾含量的预测

钾是有机肥料农艺质量的重要指标之一, 从 90 个有机肥料样品中均匀选取 48 个作为 PLS 建模的校正集, 另外 42

个作为预测集, 直接用全谱建模, 相应的结果如图 3 所示, 预测集的 RMSEP (Root mean square error of prediction) 为 0.167 2%, r^2 为 0.835, 以 C^4 建模预测, 钾含量(%) 的预测

值与实验测定值如图 4 所示, 预测集的 RMSEP 为 0.113 8%, r^2 为 0.927, 可以满足有机肥料化学分析中对钾测定的要求。

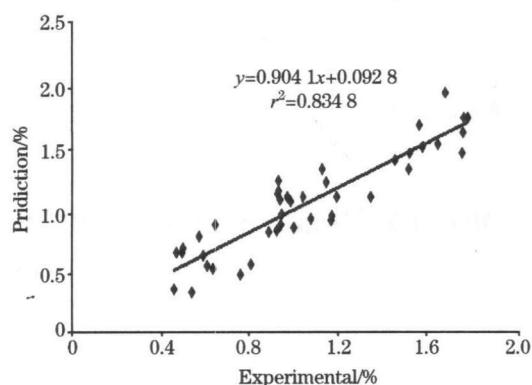


Fig 3 Predicted versus experimental from one-out cross-validation of for potassium (K) with DWT method

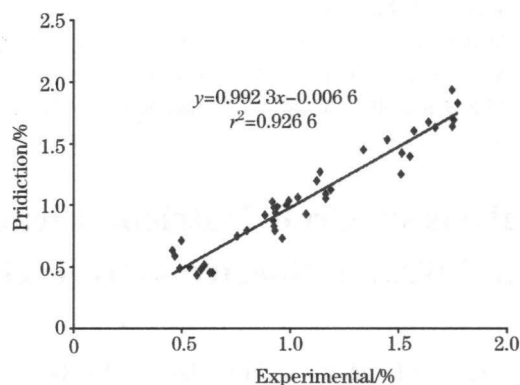


Fig 4 Predicted versus experimental from one-out cross-validation of for potassium (K) with raw spectra

2 结 论

NIR 技术可以用于堆肥样品中无机离子(K^+)含量的测定, 基于一定分解尺度 DWT 处理后得到的小波系数的 PLS

预测模型优于传统的 NIR 全谱处理模型, 可以改善预测的准确度。由于应用 NIR 技术对有机肥料中钾含量进行预测使得繁琐的常规化学分析变得简便易行, 本文所提出的方法, 有望成为有机肥料样品中金属离子测定的一种有效方法。

参 考 文 献

- [1] XU Guang-tong, YUAN Hong-fu, LU Wan-zhen (徐广通, 袁洪福, 陆婉珍). Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析), 2000, 20(2): 134.
- [2] ZHANG Hong-yan, DING Dong, SONG Li-qiang, et al (张洪艳, 丁东, 宋立强, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析), 2005, 25(6): 882.
- [3] LIU Xue-yong, WANG Xiao-chuan, HUANG Yi-gang, et al (刘学涌, 王晓川, 黄奕刚, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析), 2006, 26(2): 251.
- [4] TANG Yan-feng, ZHANG Zhuo-yong, FAN Guo-qiang (汤彦丰, 张卓勇, 范国强). Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析), 2004, 24(11): 1348.
- [5] RUI Yu-kui, LUO Yun-bo, HUANG Kun-lun (芮玉奎, 罗云波, 黄昆仑). Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析), 2005, 25(10): 1581.
- [6] WANG Guo-qing, WANG Fang, CHEN Da, et al (王国庆, 王芳, 陈达, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析), 2004, 24(12): 1540.
- [7] Sauvage L, Frank D, Stearne J, et al. Anal. Chim. Acta, 2002, 458(1): 223.
- [8] ZHANG Yang-zhu, JIANG You-li, HUANG Yun-xiang, et al (张杨珠, 蒋有利, 黄运湘, 等). Acta Pedologica Sinica (土壤学报), 1998, 35(3): 328.
- [9] JIANG Yan, DOU Sen (姜岩, 窦森). Acta Pedologica Sinica (土壤学报), 1987, 24(2): 97.
- [10] ZHANG Shu-qing, ZHANG Fu-dao, LIU Xie-mei, et al (张树清, 张夫道, 刘秀梅, 等). Plant Nutrition and Fertilizing Science (植物营养与肥料学报), 2005, 11(6): 822.
- [11] LIU Fang-chun, XING Shang-jun, LIU Chun-sheng, et al (刘方春, 邢尚军, 刘春生, 等). Plant Nutrition and Fertilizing Science (植物营养与肥料学报), 2005, 11(4): 514.
- [12] LIN Xian-yong, ZHANG Yong-song, CAI Miao-zhen, et al (林咸永, 章永松, 蔡妙珍, 等). Plant Nutrition and Fertilizing Science (植物营养与肥料学报), 2006, 12(1): 82.
- [13] FAN Zhi-cheng, GUO Hong-yun, ZHANG Shu-dong, et al (樊志成, 郭洪芸, 张曙东, 等). Plant Nutrition and Fertilizing Science (植物营养与肥料学报), 2005, 11(2): 248.
- [14] LU Yun-fu, ZHOU Ming-zheng (陆允甫, 周鸣铮). Acta Pedologica Sinica (土壤学报), 1987, 24(4): 325.
- [15] Barclay V J, Bonner R F, Hamilton I P. Anal. Chem., 1997, 69(1): 78.
- [16] Shao Xue-guang. Anal. Chem., 1997, 69(9): 1722.

- [17] PAN Zhong-xiao, SHAO Xue-guang, ZHONG Hong-bo, et al(潘忠孝, 邵学广, 仲红波, 等). Chinese Journal of Analytical Chemistry (分析化学) 1996, 24(2): 149.
- [18] Bos M, Hoogendam E. Anal. Chim. Acta, 1992, 267: 73.
- [19] Walczak B, Massart D L. Chemom. Intell. Lab. Sys., 1997, 36(2): 81.
- [20] Mallat S G. Trans. Amer. Math. Soc., 1989, 315: 69.
- [21] Mallat S G. IEEE Trans. Pattern Anal. Machine Intell., 1989, 11(7): 674.
- [22] LI Zi-gang, HUANG Wei-yi(李自刚, 黄为一). Acta Pedologica Sinica(土壤学报), 2005, 42(6): 1047.
- [23] Shao J. J. Amer. Statist. Assoc., 1993, 88: 486.

Analysis of Crop Nutrient Element Potassium in Organic Fertilizer with Near Infrared Spectroscopy Technology

LI Zi-gang^{1,2}, LIU Hao³, QU Ling-bo^{3*}, XIANG Bing-ren²

1. College of Life Science, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China

2. Zhengzhou College for Professional Training of Animal Engineering, Zhengzhou 450011, China

3. China Pharmaceutical University, Center for Measurement and Analysis, Nanjing 210009, China

Abstract Potassium in organic fertilizer can be determined by near infrared (NIR) spectral technique, because the spectra are related to the organic groups with NIR absorption. A method for the determination of potassium iron (K^+) in organic fertilizer samples was established based on the combination of discrete wavelet transform (DWT) and NIR technique. In the proposed method, the raw NIR data and their wavelet coefficients are used for modeling and prediction of the contents of potassium in organic fertilizer by partial least square (PLS) method. It is shown that there is almost no loss of spectral information with the NIR data compressed to 3.6% of its original size. The model based on wavelet coefficients is better than that based on the full NIR spectral range. With the improved method, accurate prediction can be achieved.

Key words Near infrared spectrum; Wavelet transform; Partial least squares; Organic compost

(Received May 26, 2006; accepted Sep. 2, 2006)

* Corresponding author

《光谱学与光谱分析》对来稿英文摘要的要求

来稿英文摘要不符合下列要求者, 本刊要求作者重写, 这可能要推迟论文发表的时间。

1. 请用符合语法的英文, 要求言简意明、确切地论述文章的主要内容, 突出创新之处。

2. 应拥有与论文同等量的主要信息, 包括四个要素, 即研究目的、方法、结果、结论。其中后两个要素最重要。有时一个句子即可包含前两个要素, 例如“用某种改进的 ICP-AES 测量了鱼池水样的痕量铅”。但有些情况下, 英文摘要可包括研究工作的主要对象和范围, 以及具有情报价值的其他重要信息。在结果部分最好有定量数据, 如检测限、相对标准偏差等; 结论部分最好指出方法或结果的优点和意义。

3. 句型力求简单, 尽量采用被动式, 通常应有 2200 个印刷字符, 300 至 350 个英文单词为宜, 不能太短; 也不要太长。用计算机单面隔行打印。

4. 摘要不应有引言中出现的内容, 换言之, 摘要中必须写进的内容应尽量避免在引言中出现。摘要也不要对论文内容作解释和评论, 不得简单重复题名中已有的信息; 不用非公知公用的符号和术语; 不用引文, 除非该论文证实或否定了他人已发表的论文。缩略语、略称、代号, 除相邻专业的读者也能清楚地理解外, 在首次出现时必须加以说明, 例如用括号写出全称。