

奥林达夏橙叶片锌含量可见近红外光谱监测模型研究

易时来^{1, 2, 3}, 邓 烈^{1, 2, 3}, 何绍兰^{1, 2, 3}, 郑永强^{1, 2, 3}, 王 亮¹, 赵旭阳¹

1. 西南大学柑桔研究所, 重庆 400712
2. 中国农业科学院柑桔研究所, 重庆 400712
3. 国家柑桔工程技术研究中心, 重庆 400712

摘 要 以奥林达夏橙叶片粉末干样为对象, 利用化学分析与可见近红外光谱技术相结合的方法, 通过样品原始光谱的二阶微分及消噪(Noise)处理, 运用偏最小二乘法(PLS)与交叉验证方法建立的 Zn 含量数学模型, 其中使用 Zn 含量特征光谱 400~500 nm 和 1 201~1 300 nm 的组合波段建模, 具有较好的预测能力, 校正建模和预测模型的相关系数分别为 0.997 5 和 0.992 0, 交互验证预测均方根误差为 0.586 8。因此, 利用可见近红外光谱技术, 运用 PLS 及交叉验证方法, 建立叶片 Zn 含量与特征波段的光谱校正模型, 能快速定量检测柑桔叶片 Zn 含量。

关键词 奥林达夏橙; 叶片; 锌含量; 可见近红外光谱; 偏最小二乘法

中图分类号: O657.3; S666 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2010)11-2927-05

引 言

Zn 是植物生长的必需营养元素之一, Zn 对柑桔产量和品质的形成具有重要影响。目前, 我国西南地区石灰性紫色土上, 缺 Zn 导致柑桔“花叶”现象普遍发生, 为快捷、准确地监测柑桔 Zn 含量, 并依据结果指导桔农科学合理施肥, 对柑桔优质高效生产与可持续发展具有重要意义。柑桔叶片化学分析一直是普遍采用的一种柑桔 Zn 含量诊断的传统方法^[1, 2]。然而, 这一手段由于受测试仪器设备要求高、高耗性、过程复杂、时效性差等方面的局限, 而不能对大范围柑桔树进行全面、快速诊断。近年来, 随着高光谱遥感技术的快速发展与不断完善, 利用高光谱数据对多种植物生化组分含量进行快捷与准确监测已成为现实, 并且正在形成遥感领域的研究热点^[3, 4]。目前, 应用高光谱数据对植株微量元素, 尤其是对常绿果树柑桔微量元素的定量化监测研究未见报道。同时, 由于水分对植被光谱具有重要影响^[5, 6], 加之柑桔叶片 Zn 含量低, 且适宜含量范围窄等因素的影响, 如何在柑桔叶片上进行 Zn 含量快速诊断, 并满足柑桔叶片 Zn 含量亏缺的精度要求, 为此, 本研究以重要加工柑桔品种奥林达夏橙叶片粉末干样为对象, 对其进行光谱反射率和叶片

Zn 含量化学测定相结合的方法, 对获取的反射光谱数据进行不同预处理, 以期探索光谱分析手段定量监测柑桔 Zn 含量的精度及应用潜力, 进而为柑桔微量元素的快速批量检测和微肥的精准施用提供技术支撑。

1 材料与方 法

1.1 试验样品

样品来源于重庆忠县黄金镇 10 年生奥林达夏橙示范果园。果园为浅丘地貌, 土壤为紫色页岩风化形成的棕紫泥。在丘陵坡地的一个坡面, 随机选择在坡面分布相对均匀的 48 株柑桔树, 对每一植株采集树冠中上部 4 个方位的春梢第 3 片叶, 对每一单株的叶片(大约 100 片叶)混合成一个样品, 共 48 个样品, 写好标签, 带回实验室立即洗净, 在 105 °C 下杀青 30 min, 之后用 80 °C 烘 4~6 h 至恒重。用研钵磨细烘干样品并过 60 目尼龙筛。样品用于光谱采集和锌含量测定。

从 48 个叶片粉末干样中, 随机抽取 36 个样品组成建模样本, 即校正组; 剩下的 12 个样品作为预测样本, 即验证组, 用于评价模型的预测性能。奥林达夏橙叶片锌含量按照《土壤农化常规分析方法》^[7]中原子吸收光谱法进行测定, 具体统计数据如表 1 所示。

收稿日期: 2009-12-02, 修订日期: 2010-03-06

基金项目: 科技部支撑计划项目(2007BAD47B04-1, 2008BAD92B08-7-4), 重庆市重大攻关项目(CSTC, 2006), 公益性行业(农业)科研专项项目(nyhyzx07-023)和科技人员服务企业行动联合项目(2009GJF10004)资助

作者简介: 易时来, 1978 年生, 西南大学柑桔研究所助理研究员 e-mail: yishilai@126.com

Table 1 Analysis results of Zn contents for Olinda orange samples

样品	个数	范围 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	平均值 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	标准差	变异系数
校正组	36	9.44~15.21	13.10	1.506	2.270
验证组	12	9.44~14.66	12.69	1.620	2.630

1.2 光谱采集

奥林达夏橙叶片粉末样的光谱反射率采用美国 ASD 公司生产的 FieldSpec3 光谱仪 (350~2 500 nm) 在实验室暗室内进行测定。光谱分辨率在 700 nm 时为 3 nm, 在 1 400 及 2 100 nm 时为 10 nm。测定探头视场角为 25°。光源采用与光谱仪配套的 2 个 14.5 V 的卤素灯。采集光谱时, 将叶片粉末样放置在玻璃容器中, 铺平, 保证样品厚度 2 cm 以上, 测定 3 个不同的位点, 每点设定 10 条光谱曲线, 取平均值。由于光谱曲线的两端噪声较大, 因此只选取 400~2 400 nm 光谱范围的原始光谱数据进行分析。

1.3 光谱预处理与模型构建

光谱数据由美国 ASD 公司研制的 ASD RS3 和 ViewSpecPro 软件进行采集和转换, 对采集的原始光谱和转换的一阶微分光谱、二阶微分光谱和倒数对数光谱数据应用挪威 CAMO 公司 Unscrambler V9.7 软件对光谱数据进行平滑、多元散射校正、消噪、标准归一化等预处理, 以减少光程变化、样品粒度和粗糙度、光谱平移和旋转对光谱产生的影响。同时, 运用偏最小二乘法 (PLS) 及内部交叉验证构建模型。模型采用外部验证对其性能进行评价, 由模型预测相关系数、预测均方根误差或交互验证均方根误差进行评价。模型的相关系数越高, 预测均方根误差和交互验证均方根误差越小, 且校正均方根差 (或校正标准误) 与交互验证均方根误差 (预测标准误) 越接近, 以及偏差绝对值越小, 则模型的预测能力和稳健性越强。

1.4 参数说明

本文用到的相关参数及其缩写: 原始光谱 (original spectrum, OS); 一阶微分光谱 (first deviate spectrum, Der1); 二阶微分光谱 (second deviate spectrum, Der2); 倒数对数光谱 (reciprocal logarithm spectrum, $\log(1/R)$); 移动平均平滑 (moving average smoothing, MAS); 中值滤波平滑 (median filter smoothing, MFS); 高斯滤波平滑 (gaussian filter smoothing, GFS); 多元散射校正 (multiplicative scatter correction, MSC); 标准归一化处理 (standard normal variate transformation, SNV); 校正/预测相关系数 (correlation coefficient of calibration/prediction, R_c/R_p); 决定系数 (coefficient of determination, R^2); 校正/预测标准差 (standard error of calibration/prediction, SEC/SEP); 校正/预测均方根差 (root mean square error of calibration/prediction, RMSEC/RMSEP)。

2 结果与分析

2.1 奥林达夏橙叶片光谱特征

将随机抽取建模的 36 个叶片粉末样以锌含量平均值为临界划分成高锌样品与低锌样品, 其原始光谱曲线如图 1 所示。从图 1 可以看出, 在 400~2 400 nm 全波段范围内高锌样品和低锌样品具有相似的变化规律, 并且高锌样品的反射率明显高于低锌样品。在 400~800 nm 可见光范围内, 样品反射率较低, 并出现 2 个较弱的吸收峰; 而在 800~1 400 nm 范围, 样品反射率迅速增强, 达最高, 并且高锌样品反射率明显比低锌样品要高; 在 1 400~2 400 nm 范围内, 样品反射率又逐渐下降, 但仍然比可见光区要高, 此波段区样品反射率呈“波浪式”起伏变化, 且出现了多个吸收峰。

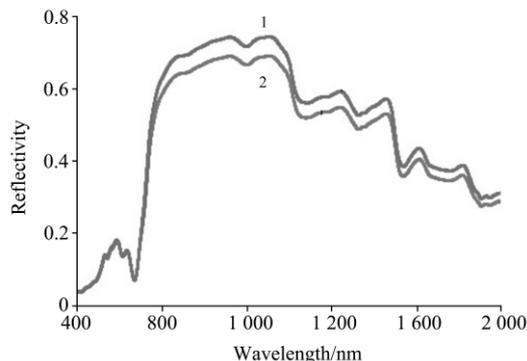


Fig 1 Original spectrum characteristics of olinda valencia orange leaves powder

1: High Zn sample; 2: Low Zn sample

2.2 光谱预处理

目前, 偏最小二乘法 (PLS) 是化学计量学中普遍使用的定量分析方法, 它可消除噪声, 解决光谱共线问题, 有效提取光谱信息^[8, 9]。为了减少光程变化、样品粒度、基线平移与旋转可能对 PLS 模型的影响, 在原始光谱 (OS)、一阶微分光谱 (OS+Der1)、二阶微分光谱 (OS+Der2) 及倒数对数光谱数据 (OS+ $\log(1/R)$) 预处理条件下, 采用 MAS, MFS, GFS, MSC, Noise 和 SNV 等光谱预处理方法, 运用 PLS 法建立光谱与锌含量校正模型, 建模结果见表 2。

由表 2 可以看出, 原始光谱及其一阶微分、二阶微分和倒数对数处理的光谱数据建立的 PLS 模型中, 原始光谱的二阶微分处理 (OS+Der 2) 建模效果较好, 其校正模型的相关系数 R_c 和预测相关系数 R_p 最大, 校正标准误差 SEC 和预测标准误差 SEP 最小, 且较接近。在原始光谱的二阶微分预处理下, 再次对其进行 MAS, MFS, MSC, Noise, SNV 及 SGS 预处理, 表 2 结果可知, Noise 预处理的建模效果最佳, 其中 R_c 和 R_p 分别为 0.978 5 和 0.957 7, 达极显著相关水平; 决定系数 R^2 相对较高, SEC 和 SEP 也较小, 因此, 原始光谱经二阶微分及 Noise 预处理, 可以提高校正模型的预测能力和稳定性。

2.3 特征波段筛选

将全波段 400~2 400 nm 光谱分成 20, 30, 40 等不同间隔等份后, 经比较不同等份数处理下, 相应波段区运用 PLS 建立校正模型, 由于 20 等份以上所建模的特征波段不再增加, 所以确定将 400~2 400 nm 全波段等间隔划分为 20 个光

Table 2 Modeling results of PLS methods with different spectrum preprocessing

光谱预处理	因子数	校正模型			交叉验证			R_p
		R_c	R^2	SEC	R_p	R^2	SEP	
OS	3	0.655 7	0.429 9	1.140 4	0.507	0.282 4	1.315 9	0.664 1
OS+Der 1	6	0.966 5	0.934 1	0.387 8	0.798 6	0.655 1	0.911 9	0.842 9
OS+Der 2	5	0.977 1	0.954 7	0.321 3	0.844 0	0.724 4	0.810 7	0.957 2
OS+log(1/R)	2	0.613 8	0.376 7	1.192 4	0.524 0	0.309 7	1.290 6	0.678 1
OS+Der 2+MAS	5	0.971 5	0.943 8	0.357 9	0.842 5	0.722 4	0.814 1	0.948
OS+Der 2+MFS	5	0.970 7	0.942 3	0.362 6	0.835 8	0.710 7	0.830 6	0.948
OS+Der 2+GFS	5	0.975 9	0.952 5	0.329 3	0.842 9	0.723 0	0.813 1	0.955 8
OS+Der 2+MSC	4	0.959 8	0.921 3	0.423 7	0.859 4	0.752 2	0.772 2	0.926 6
OS+Der 2+Noise	5	0.978 5	0.957 1	0.312 8	0.844 4	0.725 0	0.809 5	0.957 7
OS+Der 2+SNV	4	0.962 8	0.926 9	0.408 2	0.857 3	0.748 8	0.777 5	0.932 5
OS+Der 2+SGS	5	0.971 7	0.944 1	0.357 0	0.840 0	0.718 3	0.820 1	0.950 0

谱波段。在 20 个光谱波段区，运用 PLS 建立奥林达夏橙叶片 Zn 含量预测校正模型。20 个波段区中如果某个波段的交互验证均方根误差小于全波段建模的交互验证均方根误差，则该波段即为特征波段。经逐一分析得出，波段 1(400~500 nm)、9(1 201~1 300 nm)和 19(2 201~2 300 nm)被确定为奥林达夏橙叶片 Zn 含量的特征波段(见图 2)。由于近红外光谱(780~2 526 nm)的吸收带主要由低分子中基团的振动和转动能级跃迁产生，即振-转光谱能级跃迁、含氢原子团(如 O—H, N—H, C—H)伸缩振动的倍频吸收产生，且该区的光谱可用于定量研究稀土和其他过渡金属离子的化合物^[10]。因此，400~500 nm, 1 201~1 300 nm 和 2 201~2 300 nm 波段区为奥林达夏橙叶片 Zn 含量可见近红外光谱检测的特征波段。

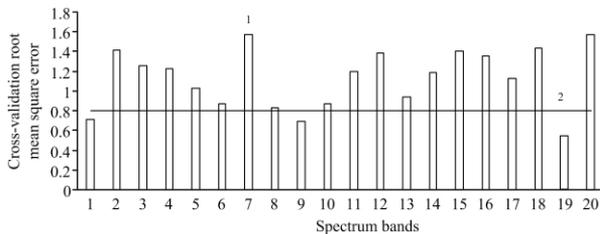


Fig 2 Diagram of characteristics wavelength selection by interval partial least squares

1: Different band; 2: Total band

2.4 模型构建与验证

原始光谱经二阶微分及 Noise 处理后，运用 PLS 及交叉验证对特征波段、组合波段和全波段建立奥林达夏橙叶片 Zn 含量校正模型，建模结果如表 3 所示。

采用 PLS 建模时，如果主成分因子数过少，则不能反映未知样品被测组分产生的量测数据变化，预测精度就会降低；如主成分因子数过多，就会将一些代表噪声的主成分加到模型中，其预测能力也会降低。综合评价各光谱数据的 PLS 建模结果(表 3)，其中由特征组合波段 1(400~500 nm)和 9(1 201~1 300 nm)所建立的 Zn 含量校正模型效果最佳，其因子数为 6，校正相关系数 $R_c=0.997 5$ ，为最高，校正均方根差 RMSEC 与交叉验证均方根误差 RMSEP 均较小，且较接近；预测相关系数 R_p 为 0.992，属最大。

图 3 为奥林达夏橙叶片 Zn 含量由组合波段光谱经二阶微分及 Noise 预处理后，运用偏最小二乘法(PLS)和交叉验证方法建立的 Zn 含量校正模型对验证组样品的预测结果图。由图 3 可知，用 Zn 含量校正模型对 12 个随机叶片粉末样品进行预测，预测模型的决定系数 R^2 为 0.982 0，预测均方根误差 RMSEP=0.208 3，偏差 Bias 为 -0.065 9，预测性能较好。因此，利用奥林达夏橙叶片粉末原始光谱经二阶微分及 Noise 预处理，结合间隔 PLS 特征波段选择的方法，可以快速准确预测叶片 Zn 含量。

Table 3 Results with different wavelengths

光谱特性	波段范围	因子数	校正模型		交互验证		R_p
			R_c	RMSEC	R_p	RMSEP	
特征波段	1(400~500 nm)	10	0.996 1	0.063 7	0.890 4	0.678 3	0.980 7
特征波段	9(1 201~1 300 nm)	7	0.984 1	0.264 8	0.848 5	0.801 5	0.973 0
特征波段	19(2 201~2 300 nm)	6	0.991 5	0.193 3	0.918 6	0.591 3	0.979 0
组合波段	1, 9	6	0.997 5	0.104 7	0.921	0.586 8	0.992 0
组合波段	1, 19	6	0.994 8	0.151 2	0.920 2	0.588 4	0.990 2
组合波段	9, 19	6	0.992 7	0.179 6	0.916 8	0.596 5	0.986 6
组合波段	1, 9 和 19	6	0.995 7	0.138 0	0.920 3	0.588 8	0.992 0
全波段	400~2 400 nm	5	0.978 3	0.308 9	0.842 3	0.807 9	0.956 2

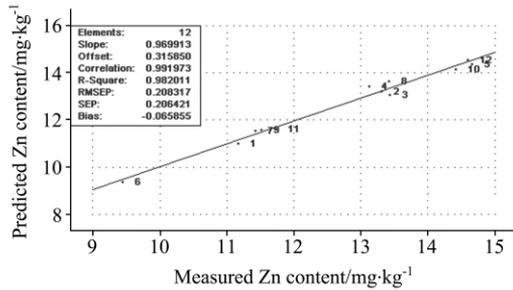


Fig 3 Predicted results of PLS models for Zn content of Olinda orange leaves

3 结 论

利用可见近红外光谱技术,对奥林达夏橙叶片粉末样原始光谱经二阶微分及消噪 Noise 处理后,运用偏最小二乘法(PLS)与交叉验证方法建立的 Zn 含量检测模型,具有较好的预测性能。尤其是运用 Zn 含量特征光谱组合波段 400~500 nm 和 1 201~1 300 nm 建模,具有最好的预测性和稳定性,其建模和预测相关系数分别为 0.997 5 和 0.992 0,均较高;而交叉验证预测均方根误差 0.586 8,为最低。因此,运用 PLS 及交叉验证方法,建立奥林达夏橙叶片 Zn 含量的可见近红外光谱分析模型,快速定量预测叶片 Zn 含量是可行的。

参 考 文 献

- [1] MA Gui-yun, WANG Jing-ping, ZHOU Qiu-hua(马桂云,王京平,周秋华). Applied Chemical Industry(应用化工), 2005, 34(9): 573.
- [2] CAI Yan-rong(蔡艳容). Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory(光谱实验室), 2006, 23(5): 1054.
- [3] LI Fo-lin, ZHAO Chun-jiang, LIU Liang-yun, et al(李佛琳,赵春江,刘良云,等). Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering(农业工程学报), 2006, 22(3): 88.
- [4] PU Rui-liang, GONG Peng(浦瑞良,宫鹏). Hyperspectral Remote Sensing and Its Application(高光谱遥感及其应用). Beijing: Higher Education Press(北京:高等教育出版社), 2000. 87.
- [5] ZHANG Xiao-dong, MAO Han-ping(张晓东,毛罕平). Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery(农业机械学报), 2009, 40(2): 164.
- [6] WANG Ji-hua, ZHAO Chun-jiang, GUO Xiao-wei, et al(王纪华,赵春江,郭晓维,等). Scientia Agricultura Sinica(中国农业科学), 2001, 34(1): 1.
- [7] Agriculture Chemistry Professional Committee of Institute of China Soil Edit(中国土壤学会农业化学专业委员会编). The General Analysis Method of Soil and Agriculture Chemistry(土壤农化常规分析方法). Beijing: Science Press(北京:科学出版社), 1983.
- [8] ZHU Er-yi, YANG Peng-yuan(朱尔一,杨芃原). Technology and Application of Chemometrics(化学计量学技术及应用). Beijing: Science Press(北京:科学出版社), 2001.
- [9] Phil William Karl Norris. Near-Infrared Technology in the Agricultural and Food Industries. St. Paul; the American Association of Cereal Chemists, Inc. Minnesota, USA, 1987.
- [10] YAN Yan-lu, ZHAO Long-lian, HAN Dong-hai, et al(严衍禄,赵龙莲,韩东海,等). Near Infrared Spectroscopy Technology and Application(近红外光谱分析技术与应用). Beijing: China Light Industry Press(北京:中国轻工业出版社), 2005. 32.

Research on Zinc Content in Leaf of Olinda Valencia Orange Using Visible Near Infrared Spectroscopy Model

YI Shi-lai^{1,2,3}, DENG Lie^{1,2,3}, HE Shao-lan^{1,2,3}, ZHENG Yong-qiang^{1,2,3}, WANG Liang¹, ZHAO Xu-yang¹

1. Citrus Research Institute, Southwest University, Chongqing 400712, China

2. Citrus Research Institute, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Chongqing 400712, China

3. National Engineering Research Center for Citrus Technology, Chongqing 400712, China

Abstract Olinda valencia orange leaves dry powder-like were taken as sample, and chemical analysis combined with technology of visible near-infrared spectroscopy (Vis/NIRS) was used, through the treatment process of second derivative spectrum of samples of the original spectrum and denoising (Noise). Meanwhile, method of partial least squares (PLS) and cross-validation were used to establish maths model of Zn concentration which applying band combination composited by 400-500 and 1 201-1 300 nm of characteristic wavelength band. The coefficient of establishing models is 0.997 5, while the coefficient of correlation coefficient of prediction is 0.992 0. The root mean square error of prediction (RMSEP) of cross-validation is 0.586 8. Therefore, the means using visible near-infrared spectroscopy (Vis/NIRS) and the methods of cross-validation and PLS to establish the spectral

correction model reflecting the Zn content in leaves and characteristic wavelength bands can detect the Zn content in citrus leaves quantitatively and quickly.

Keywords Olinda orange; Leaf; Zinc (Zn) contents; Vis/NIR-spectroscopy; Partial least squares (PLS)

(Received Dec. 2, 2009; accepted Mar. 6, 2010)

欢迎订阅 欢迎投稿 欢迎刊登广告

《冶金分析》2011 年征订启事

国内统一刊号: CN11-2030/TF

国际标准刊号: ISSN1000-7571

国际 CODEN: YEFEET

邮发代号: 82-157

国外代号: 1579M

京海工商广字第 8024 号

作为冶金领域中权威的分析技术专业期刊,《冶金分析》的办刊宗旨是为广大冶金分析测试工作者搭建学术交流平台。《冶金分析》由中国钢研科技集团有限公司(钢铁研究总院)和中国金属学会合办,国际钢铁工业分析委员会(ICASD)支持。自 1981 年创刊以来,《冶金分析》以高度的创新精神和严谨的科学态度,动态反映冶金领域分析测试新技术、新方法、先进经验,报导研究成果,发表综述文章,并介绍国内外冶金分析动态等。适合于冶金、矿山、石油、化工、机械、地质、环保、商检等部门技术人员和大专院校师生参考。《冶金分析》是中国科技论文统计源期刊、中国科学引文数据库的核心库期刊、全国中文核心期刊、美国“CA”千种表中国化工类核心期刊,90 年代初期就为美国工程索引 EI 数据库收录,并为中国期刊网、万方数据网等国内知名数据库所收录。

多年来《冶金分析》的影响因子等重要学术评价指标在冶金工程技术类及分析测试技术类期刊中一直居于前列。据 2007 年 10 月发布的《中国学术期刊综合引证年度报告》,本刊 2006 年度影响因子为 1.041,分别在“冶金工程技术类”、“分析测试技术类”统计源期刊中均名列第二。

为了加强国际间学术交流,促进冶金分析测试技术发展,在国际钢铁工业分析委员会(ICASD)的支持下,一批国外知名专家担任本刊编委。本刊将致力于以最快的速度及时发表国内外的最新研究成果。

《冶金分析》为月刊,大 16 开,单期页码为 80 页,定价 15.00 元,全年 12 期,180.00 元。全国各地邮局发行,如有漏订的单位和读者,请直接与编辑部联系。

欢迎订阅!欢迎投稿!欢迎刊登广告!

地址:北京海淀区学院南路 76 号 邮编:100081

网址: <http://journal.yejinfenxi.cn> 电话/传真: 010-62182398/8330/1064

e-mail: yjfx@analysis.org.cn; yjfx@chinajournal.net.cn