

王晓珂,赵春江,董大明. 移动中肥料养分含量的在线高通量测量方法——基于近红外光谱和化学计量学[J]. 江苏农业科学,2018,46(21):238-240.  
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2018.21.060

# 移动中肥料养分含量的在线高通量测量方法 ——基于近红外光谱和化学计量学

王晓珂<sup>1,2</sup>, 赵春江<sup>2</sup>, 董大明<sup>2</sup>

(1. 首都师范大学,北京 100097; 2. 北京市农林科学院北京农业智能装备技术研究中心,北京 100097)

**摘要:**肥料养分含量在线测量是肥料生产的发展方向,融合化学计量学的近红外光谱学方法与传统化学方法相比,具有快速无损和在线监测的明显优势,适合生产线肥料含量的定点实时监测。利用近红外漫反射法,获取国内四大厂商提供的肥料样品的近红外光谱。针对不同厂家肥料样品养分差别较大的现状,利用主成分分析对四大厂家肥料样品的近红外光谱进行分析,能够完成不同厂家肥料的区分。基于 Norris 求导和偏最小二乘,完成芭田肥料样品的近红外光谱预处理和氮、磷、钾元素含量回归模型的建立,回归模型  $r^2$  大于 0.83。本研究结果为生产线肥料养分含量的实时定量分析及便携式肥料快速检测设备的研制奠定了基础。

**关键词:**肥料;近红外光谱;Norris 求导;主成分分析;在线测量;化学计量学;回归模型

**中图分类号:** O657.33;S126 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2018)21-0238-03

肥料是农业生产的基础物质之一,它可以为植物提供必需的营养元素,并且能够改善土壤的性质、提高土壤的肥力水平<sup>[1]</sup>。在肥料生产时,通过检测氮、磷、钾等微量元素的含量可以较好地控制肥料质量<sup>[2]</sup>,从而确保农作物的产量并避免环境污染<sup>[3]</sup>。目前国内公认的肥料检测方法大都是先采样后分析,通过化学检测的方式测量肥料中各种元素的含量<sup>[4]</sup>。这样做不仅费时费力,不能对肥料成分进行实时评价,并且检测用的试剂可能会对环境造成二次污染<sup>[5]</sup>。近年来,一些学者尝试应用光学方法对肥料进行检测,这些方法有望实现快速测量<sup>[6]</sup>。但在肥料生产中,肥料处于高速移动状态,生产线移动过程带来测量的很多难题,目前的研究成果尚不能支持这种高通量检测。

近红外光谱是一种快速且无损的光谱学方法,被广泛应用于多种农产品和食品测量<sup>[7-9]</sup>,如 Wang 等应用近红外光谱测量水果中各种营养元素的含量<sup>[10-11]</sup>。也有一些学者利用近红外光谱测量土壤养分,如 Knadel 等应用近红外光谱测量土壤中有机碳、有机氮、全碳、全氮等的含量<sup>[8,12-13]</sup>;Li 等应用近红外光谱对土壤进行分类<sup>[14-15]</sup>。因此,利用近红外光谱对未出厂的肥料进行快速无损的检测有着一定的可行性。

利用近红外光谱对生产线上的肥料养分进行测量是一个新挑战,由于移动中的光谱获取受到多种因素影响,不同种类肥料的模型传递性较差,更为重要的是,全波段光谱的运算量过大,难以实现实时性。因此本研究的主要目标为:(1)研究针对移动中肥料近红外光谱的预处理方法,从而能够最大限

度地降低由于样本移动而产生的噪声;(2)建立先分类、再定量的算法模型,从而能够应用于不同种类和不同厂家的肥料。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料

试验中使用的肥料样品均来自中国常用的肥料厂商,分别为芭田、新洋丰、嘉施利、史丹利(表 1)。所有肥料样本均取自生产线,并由北京市土肥站根据国标方法进行氮、磷、钾的测试分析,给出实测值。在研究中,样本随机分为校正集和预测集。

表 1 不同厂家肥料样本养分含量分布

肥料厂家	各养分含量(%)			样本总数 (个)
	氮元素	磷元素	钾元素	
芭田	12.43~21.00	4.48~18.46	7.43~27.08	42
新洋丰	14.01~30.04	4.90~20.04	4.50~19.30	150
嘉施利	6.48~30.18	4.16~14.77	5.30~19.14	48
史丹利	14.10~30.70	4.00~18.60	4.20~21.20	172

### 1.2 仪器

本试验利用美国 Thermo Antaris 傅立叶变换近红外光谱仪(4 000~10 000 cm)采集肥料样品的近红外光谱,仪器的最高分辨率为 8 cm。光谱仪内置了积分球。此外,光谱仪的出光口径光纤扩充改造,可以在积分球和对外光路之间自动切换。为了模拟生产线上肥料的快速移动状态,笔者设计了 1 个自动匀速旋转的样本台,角速度为 12°/s。在光谱仪的入光口附近增加了 1 个卤素灯,在样品光谱采集时,控制卤素灯辐照样品,实现漫反射测量。在样本台上方设置 2 个反射镜,分别反射光源和样本的光线。

### 1.3 试验方法

样本光谱测量前首先关闭近红外光源,直接测量光谱并作为参黑光谱。再控制光路切换到积分球,测量获得参白光谱。测量过程中,旋转台的转速为 12°/s,每个样本测量时间

收稿日期:2017-11-10

基金项目:国家自然科学基金(编号:31622040)。

作者简介:王晓珂(1991—),女,山西朔州人,硕士研究生,从事光谱测量和预处理、数学建模算法研究。E-mail:wxk\_xa123@163.com。

通信作者:赵春江,博士,博士生导师,研究员,主要从事农业信息化和农业智能装备技术研究。E-mail:zhaocj@nrcita.org.cn。

为 30 s。为了快速完成测量,仪器的分辨率设置为 8 cm。1 h 更换 1 次存黑存白的背景光谱。研究中所采用的光谱预处理算法和建模算法在 Unscrambler 9.7 平台下完成。

2 结果与分析

2.1 肥料的近红外光谱整体特征和全波段直接建模

本次试验于 2016 年 9—10 月在北京市农林科学院展开,共采集了 412 组近红外光谱,肥料的近红外吸收特征光谱分布在 4 000~10 000 cm<sup>-1</sup>(1 000~2 500 nm)(图 1)。

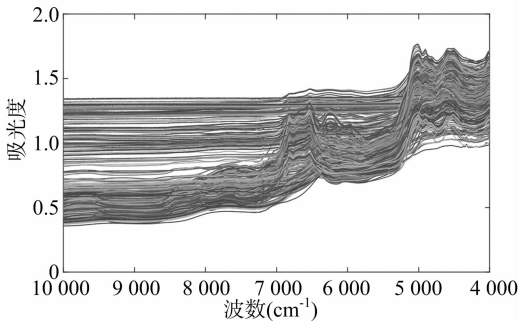


图1 不同厂家肥料整体光谱特征

从图 1 可以看出,由于不同厂家的肥料样品中所含的化学成分可能不同,导致不同厂家肥料的光谱特征有着较为明显的差异。同时也可看出,同一厂家肥料的光谱特性较为集中,很难通过肉眼观察到光谱特征随成分的变化规律。由于近红外光谱特征复杂,没有明显的吸收峰,很难用单一或少数变量实现氮、磷、钾元素含量的回归分析。所以,采用 PLS 方法对数据降维回归<sup>[16]</sup>,将所有光谱数据基于全波段直接进行 PLS 建模的结果如表 2 所示。

表 2 基于所有厂家的全波段光谱数据直接建模的校正集相关参数值

养分元素	$r^2$	RMSE
氮	0.79	2.32
磷	0.78	2.22
钾	0.61	3.14

注: $r^2$  表示确定系数;RMSE 表示均方根预测误差。

由表 2 可知,所有光谱数据直接建模的模型中  $r^2$  较低,且 RMSE 较高,这说明了不同厂家光谱差异较明显,模型不具有通用特性。因此,基于全波段建模时采用 1 个 PLS 模型针对 1 个特定厂家的方式,表 3 为不同厂家直接建立 PLS 模型的参数值。

表 4 芭田肥料样品原始光谱与 Norris 求导光谱分别 PLS 建模的性能指标

光谱类型	N				P				K			
	校验集		预测集		校验集		预测集		校验集		预测集	
	$r^2$	RMSE	$r^2$	RMSE	$r^2$	RMSE	$r^2$	RMSE	$r^2$	RMSE	$r^2$	RMSE
原始	0.72	0.99	0.73	1.01	0.89	1.54	0.88	1.49	0.65	4.23	0.67	4.19
Norris	0.80	1.07	0.79	1.06	0.95	0.88	0.92	1.11	0.90	1.26	0.89	1.45

2.3 基于先分类-再定量的模型传递方法

合适的预处理方法提高了光谱质量,从而降低了移动过程对量化分析的影响。但如表 2 所示,不同厂家的肥料由于成分差异较大,很难用统一的模型实现定量。因此,通过先定性分类-再定量计量的模式实现模型的高效传递。

从图 3 可以看出,通过对全部厂家的肥料原始光谱数据进行主成分分析(PCA),可以很好地将数据进行分类<sup>[16,19]</sup>,图的分类结果证明先分类、再采用不同的模型计算肥料成分

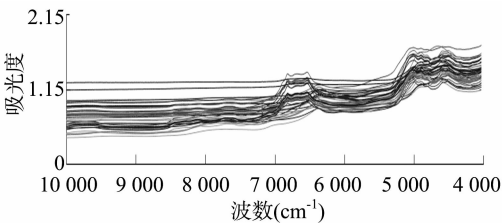
表 3 不同厂家基于全波段分别建模的校正集相关参数值

肥料厂家	N		P		K	
	$r^2$	RMSE	$r^2$	RMSE	$r^2$	RMSE
芭田	0.72	0.99	0.89	1.54	0.65	4.23
新洋丰	0.96	1.11	0.97	0.88	0.94	1.16
嘉施利	0.97	1.08	0.98	0.58	0.96	1.01
史丹利	0.81	2.01	0.88	1.54	0.77	2.25

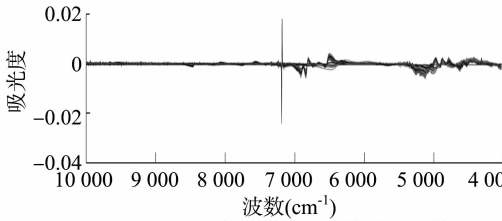
从表 3 可以看出,针对不同厂家单独建模的方式对于模型的性能有一定提高,但部分厂家和部分元素仍然不能满足量化分析的要求,比如芭田肥料钾元素的校正集确定系数仅有 0.65。通过比较分析固定状态和移动状态下的模型预测能力发现,这可能是由于移动过程中带来的噪声的影响。由于移动过程中会产生光的散射等干扰问题,这会在很大程度上影响光谱质量。

2.2 基于光谱预处理算法的移动过程噪声消减方法

为了达到更好的模型性能指标,采用 Norris 求导作为预处理方法来对原始光谱进行去噪处理,从而试图降低移动中的影响<sup>[16-18]</sup>。图 2 为芭田肥料的原始光谱及其经过预处理方法后的光谱特征,从图 2 中可以清楚地看到,经过 Norris 求导预处理后的光谱数据较好地去除了各类噪声的影响。



a.芭田原始光谱



b. Norris 求导预处理后的芭田光谱  
图2 原始光谱及预处理光谱

表 4 中的数据显示,Norris 求导预处理方法可提高 P 和 K 的预测能力,较好地消除了移动等噪声的影响。

的想法是可行的。整体算法的设计思路如图 4 所示,即先用 PCA 分类器对不同厂家肥料进行分类,再针对不同厂家,采用预先建立的对应的 PLS 模型进行量化计算。研究结果表明,这一算法适用于研究中采用的全部 4 种肥料,对肥料中微量元素的预测能力如表 5 所示。

3 结论

本研究通过一系列试验,证明了对移动中的肥料近红外

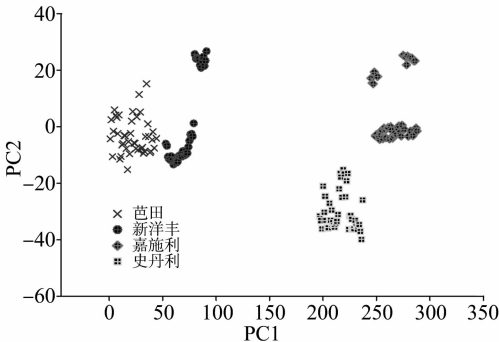


图3 不同厂家肥料进行主成分分析结果

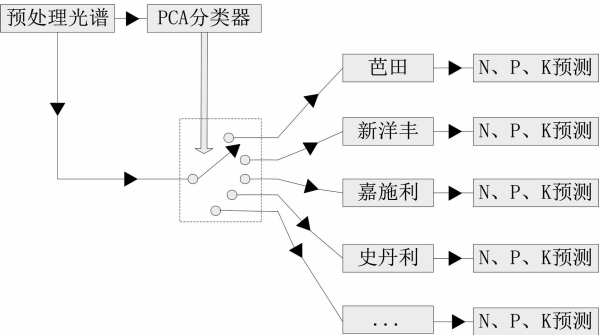


图4 算法模型

表 5 PCA 分类器分类后建模的结果

养分元素	校验集		预测集	
	$r^2$	RMSE	$r^2$	RMSE
N	0.96	1.11	0.94	1.21
P	0.91	1.39	0.90	1.42
K	0.93	1.21	0.90	1.17

光谱数据进行 PLS 建模并实时预测氮、磷、钾元素的含量是可行的。适当的预处理方式能够降低由于样本移动而产生的噪声,进而提高系统的确定系数的同时降低系统的均方根误差,本系统预测的准确率在 88% 以上;通过实现先 PCA 分类,再进行定量的算法模型,为开发能够应用于不同肥料厂家的设备提供了理论支撑。

参考文献:

[1]Gowen A A, O'Donnell C P, Cullen P J, et al. Hyperspectral imaging – an emerging process analytical tool for food quality and safety control[J]. Trends in Food Science & Technology,2008,18 (12);590 – 598.

[2]Aneja V P, Schlesinger W H, Erisman J W, et al. Effects of agriculture upon the air quality and climate: research, policy, and regulations[J]. Environmental science & technology,2009,43(12): 4234 – 4240.

[3]Yao S C, Lu J D, Li J Y, et al. Multi – elemental analysis of fertilizer using laser – induced breakdown spectroscopy coupled with partial least squares regression [J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry,2010,25(11): 1733 – 1738.

[4]Bouacha O D, Nouaigui S, Rezgui S. Effects of N and K fertilizers on durum wheat quality in different environments[J]. Journal of Cereal Science,2014,59(1): 9 – 14.

[5]Gendy A G E, Gohary A E E, Omer E A, et al. Effect of nitrogen and

potassium fertilizer on herbage and oil yield of chervil plant (*Anthriscus cerefolium* L. )[J]. Industrial Crops and Products,2015, 69;167 – 174.

[6]Gutierrez S, Tardaguila J, Fernandez – Novales J, et al. Support vector machine and artificial neural network models for the classification of grapevine varieties using a portable NIR spectrophotometer[J]. PLoS One,2015,10(11):e0143197.

[7]Chen H, Pan T, Chen J, et al. Waveband selection for NIR spectroscopy analysis of soil organic matter based on SG smoothing and MWPLS methods[J]. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems,2011,107(1):139 – 146.

[8]Knadel M, Thomsen A, Greve M H. Multisensor on – the – go mapping of soil organic carbon content[J]. Soil Science Society of America Journal,2011,75(5):1799 – 1806.

[9]Linker R, Weiner M, Shmulevich I, et al. Nitrate determination in soil pastes using attenuated total reflectance mid – infrared spectroscopy: improved accuracy via soil identification [J]. Biosystems Engineering,2006,94(1):111 – 118.

[10]Wang W M, Dong D M, Zheng W G, et al. Pretreatment method of near – infrared diffuse reflection spectra used for sugar content prediction of pears[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis,2013, 33(2):359 – 362.

[11]Marangoni B S, Silva K S G, Nicolodelli G, et al. Phosphorus quantification in fertilizers using laser induced breakdown spectroscopy (LIBS): a methodology of analysis to correct physical matrix effects[J]. Analytical Methods,2015,8(1):78 – 82.

[12]Mccraig T N. Extending the use of visible/near – infrared reflectance spectrophotometers to measure colour of food and agricultural products[J]. Food Research International,2002,35(8):731 – 736.

[13]Osborne S L, Schepers J S, Francis D D, et al. Detection of phosphorus and nitrogen deficiencies in corn using spectral radiance measurements[J]. Agronomy Journal,2002,94(6):1215 – 1221.

[14]Li S, Shi Z, Chen S C, et al. *In situ* measurements of organic carbon in soil profiles using vis – NIR spectroscopy on the Qinghai – Tibet Plateau[J]. Environmental Science & Technology,2015,49(8), 4980 – 4987.

[15]Tekin Y, Tumsavas Z, Mouazen A M. Effect of moisture content on prediction of organic carbon and pH using visible and near infrared spectroscopy[J]. Soil Science Society of America Journal,2012,76 (1):188 – 198.

[16]褚小立. 化学计量学方法与分子光谱分析技术[M]. 北京:化学工业出版社,2011.

[17]Yu K R, Jing H, Fa F R. Determination of seven plant nutritional elements in potassium dihydrogen phosphate fertilizer from northeastern China[J]. Journal of Saudi Chemical Society,2012,16 (1):89 – 90.

[18]Wang Y Q, Li Y C, Peng Z P, et al. Effects of dicyandiamide combined with nitrogen fertilizer on N<sub>2</sub>O emission and economic benefit in winter wheat and summer maize rotation system [J]. Chinese Journal of Applied Ecology,2015,26(7):1999 – 2006.

[19]Vohland M, Besold J, Hill J, et al. Comparing different multivariate calibration methods for the determination of soil organic carbon pools with visible to near infrared spectroscopy[J]. Geoderma,2011,166 (1):198 – 205.