

## 近-中红外光谱融合技术速测奶牛场粪水氮磷含量

孙迪<sup>1,2</sup>, 李梦婷<sup>1</sup>, 牟美睿<sup>1</sup>, 赵润<sup>1\*</sup>, 张克强<sup>1\*</sup>

1. 农业农村部环境保护科研监测所, 天津 300191

2. 吉林农业大学资源与环境学院, 吉林 长春 130118

**摘要** 快速准确测定粪水/沼液中的氮磷养分含量,是现阶段我国规模化奶牛场在种养结合道路上亟需破解的技术瓶颈。针对传统的实验室湿化学检测方法难以满足奶牛场粪水还田前一节点氮磷快速定量的现实问题,研究开发了基于近红外、中红外及近-中红外光谱融合技术,实现规模化奶牛场粪水运移全链条环节氮磷含量的本土化快速检测方法。采集了天津地区27家种养结合型规模化奶牛场粪水流经全程环节(集粪沟、集污池、氧化塘等)共计144个样品,使用傅里叶变换近红外光谱仪和中红外光谱仪分别采集了12 000~4 000和4 000~650  $\text{cm}^{-1}$ 区间的光谱数据,对所有样品的近红外光谱、中红外光谱及近-中红外光谱融合数据进行归一化、基线校正、SNV等预处理,分析了近红外光谱和中红外光谱特征,采用浓度梯度法进行样品分集,运用偏最小二乘(PLS)、间隔偏最小二乘(IPLS)和联合区间偏最小二乘(SIPLS)法,构建了粪水总氮(TN)、总磷(TP)的近红外模型和中红外模型。粪水TN模型预测结果较好,近红外和中红外最佳模型趋近一致;粪水TP模型的预测性能不理想,近红外和中红外SIPLS最佳模型的 $R^2_{\text{pred}}$ 仅分别为0.790和0.631,RPD分别为2.213和1.479,四分位数间隔(RPIQ)分别为3.616和2.351,难以用于实际检测;为实现粪水氮磷同步有效的测定分析,进一步提升模型整体预测性能,综合近红外光谱和中红外光谱数据建立了粪水氮磷近-中红外融合模型,光谱区间为12 000~650  $\text{cm}^{-1}$ ,预测性能整体表现良好,以近-中红外融合IPLS模型预测结果最为理想,其 $R^2_{\text{pred}}$ 分别为0.970和0.861,RPD分别为5.615和2.684,RPIQ分别为12.874和4.394,总体优于单一近、中红外模型,尤其TP的最佳融合模型,其 $R^2_{\text{pred}}$ 相比近、中红外最佳单一模型分别高出0.071和0.170。研究表明,近-中红外光谱融合技术可以实现对规模化奶牛场粪水运移全链条环节氮磷含量的准确速测,为粪水科学还田提供技术支撑。

**关键词** 粪水运移;全链条环节;近-中红外光谱;速测;氮磷含量;融合模型

**中图分类号**: X713 **文献标识码**: A **DOI**: 10.3964/j.issn.1000-0593(2021)10-3092-07

### 引言

氮磷是规模化奶牛场粪水科学还田的重要考量指标<sup>[1-2]</sup>,快速、准确测定粪水中的氮磷含量是现阶段奶牛场在种养结合道路上亟需破解的首要难题。相比欧美发达国家,国内规模化奶牛场粪水轮转体系复杂多变,链条漫长且循环往复,实验室常规化学检测方法难以满足粪水还田前一节点快速定量的现实需求<sup>[3-4]</sup>。近两年农业农村部 and 生态环境部联合印发的政策文件<sup>[5-6]</sup>中明确指出要完善畜禽粪污还田利用检测方法标准体系,及时掌握粪污中的养分含量。因此,创建奶牛场粪水氮磷快速定量分析方法,保障粪水科学还田并防

控环境风险,具有重要的现实意义。

近、中红外光谱技术具有便捷快速、无需前处理、低成本等优点,其中近红外光谱可提供含氢基团(如C—H, O—H, N—H)倍频、合频吸收的信息,近年来在畜牧环境工程方面多被应用于畜禽粪便和堆肥系统多种物质的定量分析,如Birgöl<sup>[7]</sup>、Finzi<sup>[8]</sup>、Bedina<sup>[9]</sup>等应用近红外光谱技术(near infrared spectroscopy, NIRS)快速分析测定了畜禽排泄物中氮、磷等组分含量;Awhangboad<sup>[10]</sup>、梁浩<sup>[11]</sup>、杨增玲<sup>[12]</sup>等采用NIRS检测了厌氧消化和堆肥过程中挥发性脂肪酸、铵态氮和总氮等含量。中红外光谱可提供含有分子的基频振动信息,在畜禽养殖检测行业多用于定性分析,如Bustamante等<sup>[13]</sup>利用中红外光谱技术成功解析了动物粪便的组成、饲

收稿日期: 2021-01-16, 修订日期: 2021-04-22

基金项目: 国家重点研发计划项目(2018YFD0800100), 天津市奶牛(肉羊)产业技术体系创新团队建设项目(ITTCRS2021000)资助

作者简介: 孙迪, 1995年生, 农业农村部环境保护科研监测所硕士研究生 e-mail: sdi0825@126.com

\* 通讯作者 e-mail: zhaorun@aepi.org.cn; zhangkeqiang@caas.cn

料消化率、蛋白摄入量等；Cao 等<sup>[14]</sup>利用傅里叶变换红外光谱(Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR)阐明了不同温度、粪肥浓度和活性炭催化剂用量对超临界水(super critical water, SCW)中鸡粪气化的影响机制；Yang 等<sup>[15]</sup>利用 FTIR 探明了猪粪堆肥过程溶解性有机物(dissolved organic matter, DOM)的功能和结构。现有研究大多是将近红外光谱或中红外光谱单一技术应用于固态粪便或堆肥过程中的特定环节，而鲜见面向粪肥还田将两种技术进行融合应用于奶牛场液态粪水运移全链条氮磷养分含量同步且有效的测定和分析。

以天津市 27 家种养结合型规模化奶牛场粪水运移全链条环节的样品为研究对象，综合运用近红外光谱技术、中红外光谱技术及近-中红外光谱融合技术，采用偏最小二乘(partial least squares, PLS)、间隔偏最小二乘(interval partial least square, IPLS)和联合区间偏最小二乘(synergy

interval partial least square, SIPLS)法分别建立近红外模型、中红外模型及近-中红外融合模型，优选出适用于奶牛场粪水运移全程节点氮磷含量的快速定量分析方法，为粪水科学还田提供技术支撑。

## 1 实验部分

### 1.1 粪水样品采集

样品采集于 2019 年冬季天津地区 27 家规模化奶牛场粪水运移全程位点，从奶牛场粪水收储设施起始点(集粪沟)开始，截至粪水还田前终点(氧化塘、贮存池或防疫沟)，其中包含集污池、分离池、沉淀池等环节，如粪水运移流程图 1 所示。各场位置及采样数量分布如图 2 所示，每天采集 3~7 家奶牛场，每家奶牛场采集 2~10 个样品不等，共计 144 个。

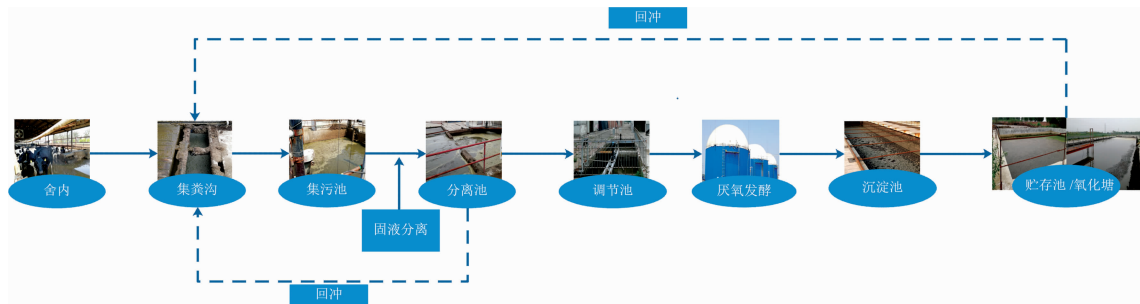


图 1 粪水运移流程图

Fig. 1 Flow chart of slurry movement

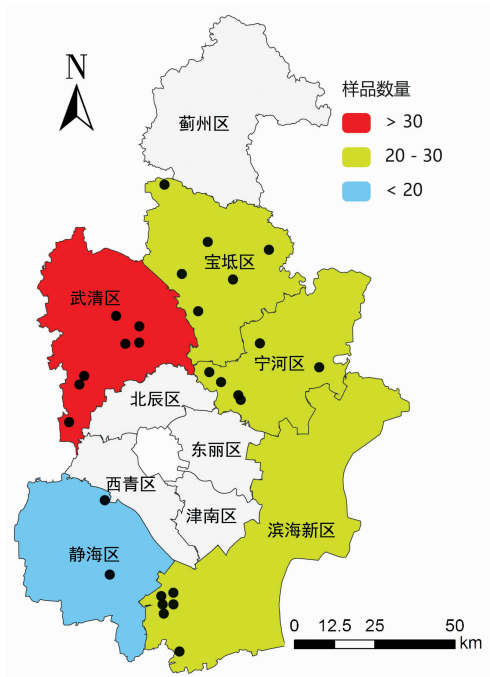


图 2 奶牛场位置及采样数量分布

注：图中黑色圆点代表 27 家奶牛场

Fig. 2 Distribution of dairy farms and sampling amounts

Note: Black dots in the map represent 27 dairy farms

### 1.2 氮磷含量测定

采用丹麦 Foss 公司的 kjeltec 8400 型全自动凯氏定氮仪，参照国标《GB/T 11891—1989 水质凯氏氮的测定》方法测定粪水样品中的总氮(total nitrogen, TN)含量；采用 722E 型-紫外可见分光光度计，参照《GB/T 11893—1989 水质总磷的测定》中规定的方法测定粪水中的总磷(total phosphorus, TP)含量。表 1 为粪水样品氮磷含量测定结果。

表 1 粪水样品氮磷测定结果

Table 1 Measurement results of the nitrogen and phosphorus in slurry samples

指标	浓度范围/(mg · L <sup>-1</sup> )	均值/(mg · L <sup>-1</sup> )
TN	80.435~6 768.290	2 106.708
TP	9.163~188.675	100.590

### 1.3 近、中红外光谱采集

#### 1.3.1 近红外光谱采集

采用美国 PerkinElmer(PE)公司的傅里叶变换近红外(Fourier transform near-infrared, FT-NIR)光谱仪，采用 In-GaAs 检测器和仪器自带积分球附件，光谱扫描范围为 12 000~4 000 cm<sup>-1</sup>。光谱扫描参数为：分辨率 8 cm<sup>-1</sup>，扫描间隔 2 cm<sup>-1</sup>，扫描次数 64。每条光谱有 4 001 个变量。

#### 1.3.2 中红外光谱采集

采用美国 PE 公司的 Spectrum Two 型傅里叶变换红外光谱仪, 氘化三甘氨酸硫酸酯 (deuterated triglycine sulfate, DTGS) 检测器, 使用衰减全反射 (attenuated total reflectance, ATR) 方式, 扫描范围为  $4\ 000\sim 650\ \text{cm}^{-1}$ 。光谱扫描参数为: 分辨率  $8\ \text{cm}^{-1}$ , 扫描间隔  $2\ \text{cm}^{-1}$ , 扫描次数 64。每条光谱有 1 676 个变量。

#### 1.4 数据处理分析

对 144 个粪水样品的近红外光谱、中红外光谱及近中红外光谱融合数据进行归一化、基线校正、标准正态变量变换 SNV 等预处理, 采用浓度梯度法进行样品分集, 运用 PLS, IPLS 和 SIPLS 法建立粪水氮磷定量分析模型, 根据交互验证均方根误差 (root mean squared error of cross validation, RMSECV) 确定建模最佳因子数, 通过校正均方根误差 (root mean square error of calibration, RMSEC)、预测均方根误差 (root mean squared error of prediction, RMSEP)、预测决定系数  $R^2_{\text{pred}}$ 、相对分析误差 (residual predictive deviation, RPD) 综合评价模型性能以优选出最佳模型。其中,  $\text{RPD} > 3.0$  时, 模型良好可用于定量分析;  $2.5 \leq \text{RPD} \leq 3.0$  时, 模型可接受但预测精度有待进一步提高;  $\text{RPD} < 2.5$  时, 难以用于实际估测。此外, 通过计算四分位数间距 IQ 与 RMSEP 的比值、四分位数间隔 (ratio of performance to interquartile

range, RPIQ), 对非正态分布样品数据的定量分析模型给予更客观的评价; 其中,  $\text{IQ} = \text{Q3} - \text{Q1}$ , Q3 为样品测量值的第三分位数, Q1 为第一分位数, RPIQ 值越大, 模型性能越好<sup>[16-18]</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 光谱分析

图 3(a) 和 (b) 分别为经过归一化预处理后的 144 个粪水样品在  $12\ 000\sim 4\ 000\ \text{cm}^{-1}$  范围内的近红外漫反射光谱和  $4\ 000\sim 650\ \text{cm}^{-1}$  范围内的中红外 ATR 光谱。在近红外光谱  $12\ 000\sim 4\ 000\ \text{cm}^{-1}$  范围内, 粪水近红外光谱含有 C—H, N—H, O—H 化学键的官能团, 在  $5\ 210\sim 4\ 200\ \text{cm}^{-1}$  区域为合频谱带, 在  $7\ 140\sim 5\ 550\ \text{cm}^{-1}$  区域为一级倍频, 在  $10\ 400\sim 8\ 200\ \text{cm}^{-1}$  区域为二级倍频<sup>[19]</sup>。在中红外光谱  $4\ 000\sim 650\ \text{cm}^{-1}$  区间,  $1\ 080, 1\ 500\sim 1\ 370, 1\ 570\sim 1\ 515$  和  $3\ 000\ \text{cm}^{-1}$  处都有明显的吸收峰, 主要是源于 C—O 键振动、饱和烃 C—H 弯曲振动、氨基化合物的 N—H 变形、C=N 伸缩、=C—H 伸缩振动吸收所引起<sup>[20]</sup>。总体来看, 虽待测样品来自 27 家奶牛场粪水流经的多个环节, 但 144 个样品的光谱轮廓和变化趋势总体相似, 仅在强度上略有差异。

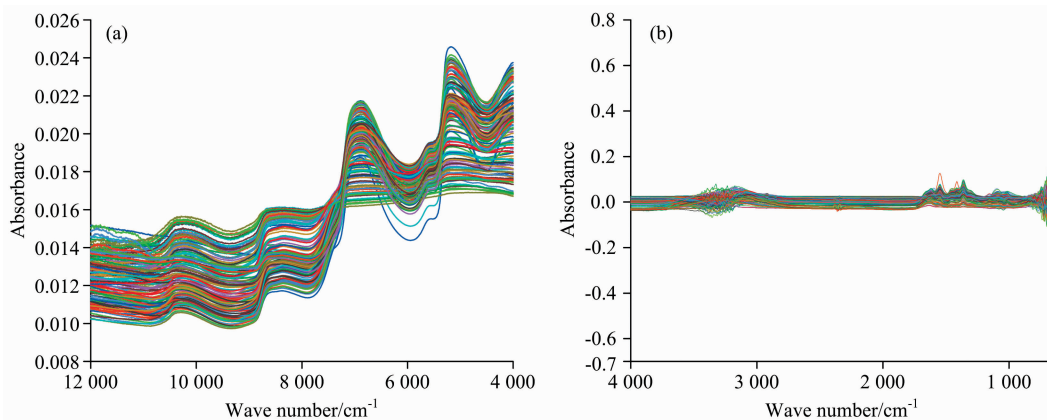


图 3 归一化处理后的近红外光谱 (a) 和中红外光谱 (b)

Fig. 3 Near infrared spectra (a) and mid infrared spectra (b) after normalization treatment

### 2.2 近、中红外模型构建

综合 144 个粪水样品的近、中红外光谱数据及其 TN、TP 含量化学值, 采用 PLS, IPLS 和 SIPLS 法, 分别建立粪水氮磷近红外、中红外最优模型, 结果如表 2、图 4 和图 5 所示。对于粪水 TN 模型, 近红外 SIPLS 模型性能最理想, 最佳建模区间覆盖含有 N—H 化学键官能团的波数范围  $10\ 930\sim 10\ 400, 9\ 330\sim 8\ 798, 7\ 194\sim 6\ 662$  和  $5\ 594\sim 5\ 064\ \text{cm}^{-1}$ , 其 RMSEC,  $R^2_{\text{pred}}$ , RMSEP, RPD 和 RPIQ 分别为  $290.842\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 0.942,  $291.553\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 4.189 和 6.924; 中红外 PLS 模型预测结果最佳, 其 RMSEC,  $R^2_{\text{pred}}$ , RMSEP, RPD 和 RPIQ 分别为  $217.394\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 0.973,  $222.412\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 6.076 和 13.258。对于粪水 TP 模型, 近红外 SIPLS 模型性能同样最理想, 最佳建模区间覆盖  $10\ 400\sim 9\ 600, 7\ 998\sim 7\ 200$  和  $4\ 798\sim 4\ 000\ \text{cm}^{-1}$ , 其 RMSEC,

$R^2_{\text{pred}}$ , RMSEP, RPD 和 RPIQ 分别为  $16.003, 0.790, 16.862\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 2.213 和 3.616; 中红外 SIPLS 模型预测结果最佳, 其 RMSEC,  $R^2_{\text{pred}}$ , RMSEP, RPD 和 RPIQ 分别为  $30.352\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 0.691,  $28.851\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 1.479 和 2.351。上述结果表明, 粪水 TN 中红外模型优于近红外模型, 粪水 TP 近红外模型优于中红外模型; 其中, 粪水 TN 中红外模型预测结果最佳,  $R^2_{\text{pred}}$ , RPD 和 RPIQ 分别为 0.973, 6.076 和 13.258; 粪水 TP 模型总体表现较差, 最理想的 TP 近红外模型和中红外模型 RPD 分别为 2.213 和 1.479, 难以用于实际检测。

### 2.3 近-中红外融合模型构建

为实现粪水氮磷同步有效的测定分析, 提升模型整体预测性能, 将近、中红外光谱技术相结合获得更丰富的特征信息, 建立近-中红外融合模型, 光谱总区间为  $12\ 000\sim 650$

cm<sup>-1</sup>, 结果如表 2、图 4 和图 5 所示。从图、表中可以观察到, 模型预测值和真实值高度吻合, 特别是氮磷的最佳预测模型, 中位值和平均值大体相近。采用 IPLS 法得到粪水 TN 最优融合模型, 最佳建模区间为 9 168~4 056, 2 922~2 354 和 1 786~1 218 cm<sup>-1</sup>, 与 2.1 节中显示的特征波峰区间大体

相近, 其 RMSEC, R<sup>2</sup><sub>pred</sub>, RMSEP, RPD 和 RPIQ 分别为 187.967 mg · L<sup>-1</sup>, 0.970, 229.166 mg · L<sup>-1</sup>, 5.615 和 12.874; 采用 IPLS 法得到粪水 TP 最优融合模型, 最佳建模区间为 10 870~9 516, 9 288~5 208, 2 928~2 702 和 1 788 ~878 cm<sup>-1</sup>, 其 RMSEC, R<sup>2</sup><sub>pred</sub>, RMSEP, RPD 和 RPIQ 分别

表 2 粪水氮磷 PLS, IPLS, SIPLS 校正模型结果比较

Table 2 Comparison of PLS, IPLS and SIPLS calibration models for the nitrogen and phosphorus in the slurry

技术	指标	方法	波段区间/cm <sup>-1</sup>	因子数	RMSEC/ (mg · L <sup>-1</sup> )	RMSECV/ (mg · L <sup>-1</sup> )
NIR	TN	PLS	12 000~4 000	11	289.808	367.684
		IPLS	6 666~5 334	5	381.675	410.482
		SIPLS	10 930~10 400, 9 330~8 798, 7 194~6 662, 5 594~5 064	10	290.842	363.902
	TP	PLS	12 000~4 000	8	15.716	18.009
		IPLS	10 802~9 762, 9 122~8 162	6	16.464	17.828
		SIPLS	10 400~9 600, 7 998~7 200, 4 798~4 000	6	16.003	17.044
MIR	TN	PLS	4 000~650	14	217.394	333.226
		IPLS	3 170~2 834, 1 658~986	13	230.29	319.044
		SIPLS	4 000~3 778, 3 104~2 882, 1 536~1 094	9	259.283	288.059
	TP	PLS	4 000~650	5	29.017	31.955
		IPLS	3 170~2 834, 1 658~986	5	28.625	30.937
		SIPLS	2 656~2 434, 1 536~1 316, 1 092~872	2	30.352	30.766
NIR plus MIR	TN	PLS	12 000~650	14	229.994	335.001
		IPLS	9 168~4 056, 2 922~2 354, 1 786~1 218	15	187.967	297.771
		SIPLS	12 000~11 240, 2 916~1 406, 4 426~3 674	9	240.972	278.692
	TP	PLS	12 000~650	10	17.273	21.944
		IPLS	10 870~9 516, 9 288~5 208, 2 928~2 702, 1 788~878	8	18.210	20.904
		SIPLS	12 000~11 240, 8 968~8 212, 6 694~5 940, 2 160~1 406	10	16.679	20.400

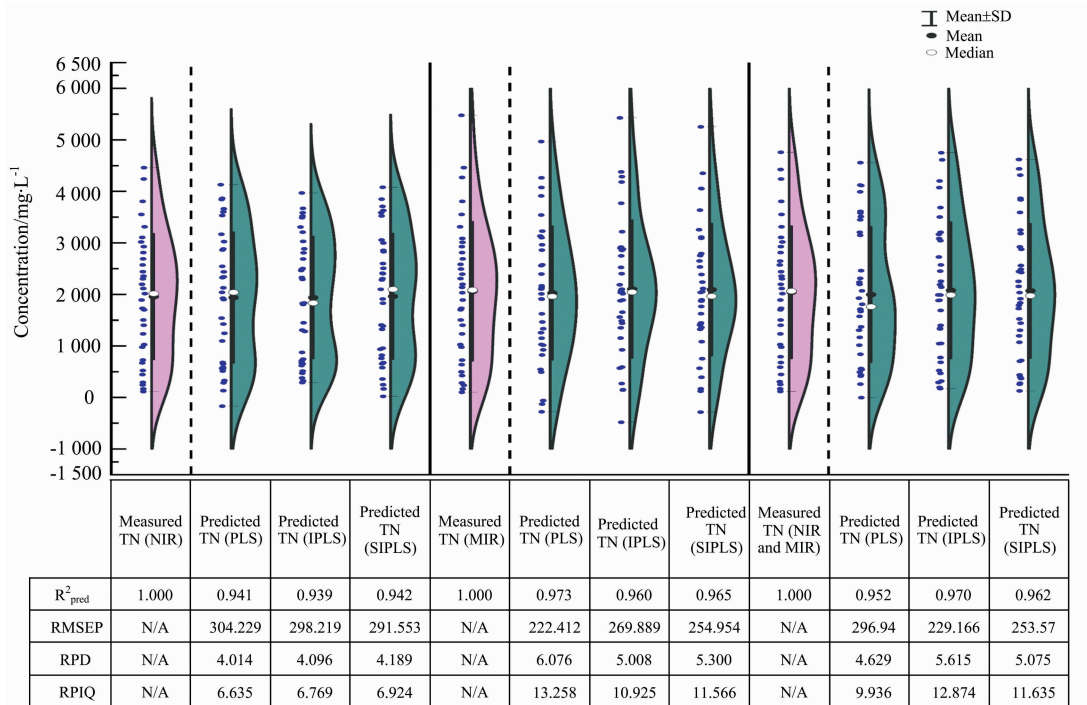


图 4 粪水 TN 模型预测结果

Fig. 4 Prediction results of the slurry TN model

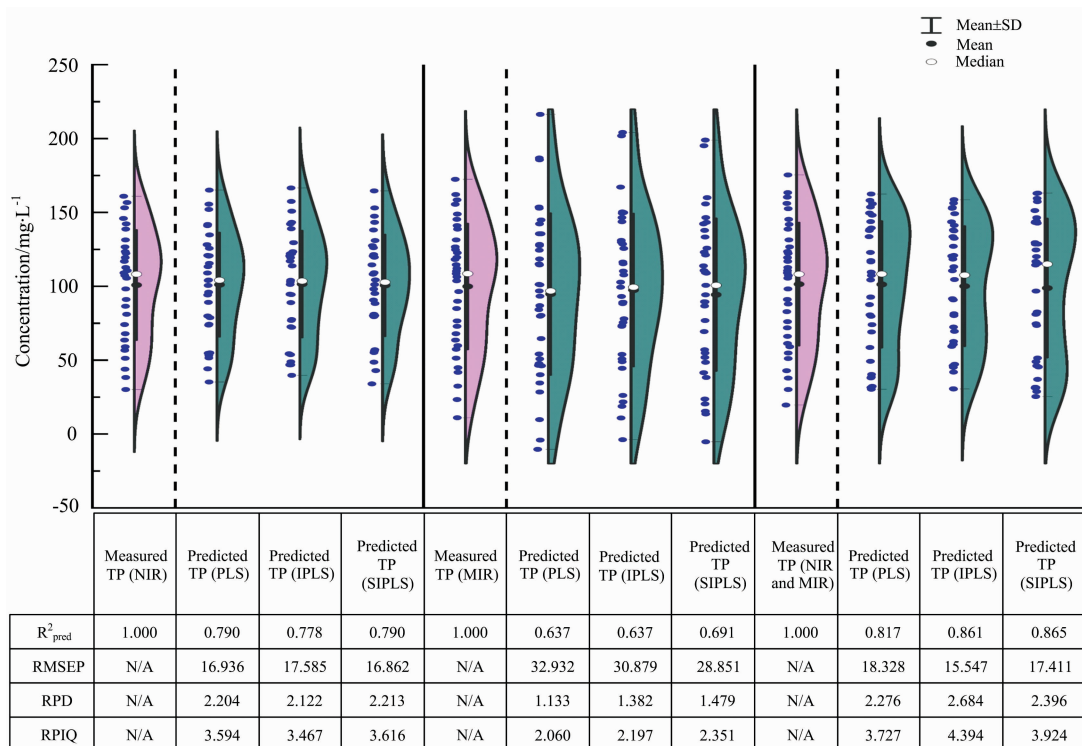


图 5 粪水 TP 模型预测结果

Fig. 5 Prediction results of the slurry TP model

为  $18.210 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $0.861$ ,  $15.547 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $2.684$  和  $4.394$ 。结果表明,粪水氮磷近-中红外融合模型呈现出较好的预测结果,整体优于 2.2 节中的近、中红外单一模型。

#### 2.4 模型预测效果解析

从图 4 和图 5 可以看出,各类模型预测值与真实值的中位值、平均值及数据分布范围基本一致,说明模型整体预测结果较好。其中,粪水 TN 中红外最佳模型略优于近红外最佳模型和近-中红外最佳融合模型,其  $R^2_{pred}$ , RPD 和 RPIQ 分别为  $0.973$ ,  $6.076$  和  $13.258$ ;而近-中红外最佳融合模型与中红外最佳模型预测结果相近,其  $R^2_{pred}$ , RPD 和 RPIQ 分别为  $0.970$ ,  $5.615$  和  $12.874$ 。粪水 TP 近-中红外融合最佳模型的预测结果最优,其  $R^2_{pred}$ , RPD 和 RPIQ 分别为  $0.861$ ,  $2.684$  和  $4.394$ ,显著优于近、中红外最佳单一模型,尤其  $R^2_{pred}$  比近红外最佳模型和中红外最佳模型分别高出  $0.071$  和  $0.170$ 。总体而言,近-中红外融合模型的预测性能较好,可以实现对奶牛场粪水运移全程环节氮磷的快速定量分析。

### 3 结论

综合运用近红外、中红外及近-中红外光谱融合技术,对天津地区 27 家规模化奶牛场粪水运移全程环节样品中的氮磷含量测定分析,采用 PLS, IPLS 和 SIPLS 法分别建立了近红外模型、中红外模型及近-中红外融合模型,比对预测结果并优选出最佳模型。实验结果表明,粪水 TN 近-中红外 IPLS 融合模型总体呈现出良好的预测效果,其  $R^2_{pred}$ , RPD 和 RPIQ 分别为  $0.970$ ,  $5.615$  和  $12.874$ ;粪水 TP 近-中红外 IPLS 融合模型预测性能最佳,其  $R^2_{pred}$ , RPD 和 RPIQ 分别为  $0.861$ ,  $2.684$  和  $4.394$ ;粪水氮磷近-中红外融合模型总体优于单一光谱技术建立的近红外模型和中红外模型。研究表明,将近-中红外光谱融合技术和化学计量学相结合,可以实现对规模化奶牛场粪水运移全链条环节氮磷含量的快速检测,为粪水科学还田提供技术支撑。

### References

- [1] LIU Xiao-yong, WANG Xiu-bin, LI Shu-tian(刘晓水, 王秀斌, 李书田). Environmental Science(环境科学), 2018, 39(12): 5723.
- [2] MA Yan-ru, MENG Hai-bo, SHEN Yu-jun, et al(马艳茹, 孟海波, 沈玉君, 等). Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering(农业工程学报), 2020, 36(15): 245.
- [3] ZHAO Run, ZHANG Hui-jie, LIU Qi, et al(赵润, 张蕙杰, 刘琦, 等). Environmental Protection(环境保护), 2019, 47(9): 69.
- [4] LI Meng-ting, SUN Di, MU Mei-rui, et al(李梦婷, 孙迪, 牟美睿, 等). Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering(农业工程学报), 2020, 36(20): 27.
- [5] General Office of Ministry of Agriculture and Rural Affairs, General Office of Ministry of Ecology and Environment(农业农村部办公厅, 生态环境部办公厅).



- 生态环境部办公厅). Guiding Opinions on Promoting the Use of Livestock and Poultry Manure for Returning Farmalnd to Strengthen the Control of Farming Pollution in Accordance With Law (No. 84)(关于促进畜禽粪污还田利用依法加强养殖污染治理的指导意见), 2019.
- [ 6 ] General Office of Ministry of Agriculture and Rural Affairs, General Office of Ministry of Ecology and Environment(农业农村部办公厅, 生态环境部办公厅). General Office of Ministry of Agriculture and Rural Affairs, General Office of Ministry of Ecology and Environment. Notice on Further Clarifying the Requirements of Livestock Manure Returning to Farmland and Strengthening the Supervision of Breeding Pollution (No. 23)(关于进一步明确畜禽粪污还田利用要求强化养殖污染监管的通知), 2020.
- [ 7 ] Birgül A, Papke G, Sundrum A. *Animal Feed Science & Technology*, 2013, 185(1-2): 53.
- [ 8 ] Finzi A, Oberti R, Negri A S, et al. *Biosystems Engineering*, 2015, 134: 42.
- [ 9 ] Bedina F C B, Faust M V, Guarneri G A, et al. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2020, 245: 118834.
- [10] Awhangboad L, Bendoulab R, Roger J M. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 2020, 196: 103905.
- [11] LIANG Hao, HUANG Yuan-ping, SHEN Guang-hui, et al(梁浩, 黄圆萍, 沈广辉, 等). *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering(农业工程学报)*, 2020, 36(10): 220.
- [12] YANG Zeng-ling, HUANG Yuan-ping, SHEN Guang-hui, et al(杨增玲, 黄圆萍, 沈广辉, 等). *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery(农业机械学报)*, 2019, 50(5): 356.
- [13] Bustamante M A, Nogués I, Jones S, et al. *Scientific Reports*, 2019, 9(1): 6489.
- [14] Cao W, Cao C, Guo L, et al. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, 41(48): 22722.
- [15] Yang Y, Du W, Cui Z, et al. *Microchemical Journal*, 2020, 158: 105226.
- [16] Mcbratney A, Fernandez-Ahumada E, Palagos B, et al. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2010, 29(9): 1073.
- [17] GE Xiang-yu, DING Jian-li, WANG Jing-zhe, et al(葛翔宇, 丁建丽, 王敬哲, 等). *Acta Optica Sinica(光学学报)*, 2018, 38(10): 385.
- [18] Nawar S, Mouazen A M. *Catena*, 2017, 151: 118.
- [19] CHU Xiao-li(褚小立). *The Near Infrared Spectral Analysis Technology and Practical Manual(近红外光谱分析技术实用手册)*. Beijing: China Machine Press(北京: 机械工业出版社), 2016. 4.
- [20] ZHAO Run, YANG Ren-jie, MU Mei-rui, et al(赵润, 杨仁杰, 牟美睿, 等). *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering(农业工程学报)*, 2019, 35(15): 217.

## Rapid Determination of Nitrogen and Phosphorus in Dairy Farm Slurry Via Near-Mid Infrared Fusion Spectroscopy Technology

SUN Di<sup>1, 2</sup>, LI Meng-ting<sup>1</sup>, MU Mei-rui<sup>1</sup>, ZHAO Run<sup>1\*</sup>, ZHANG Ke-qiang<sup>1\*</sup>

1. Agro-Environmental Protection Institute, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Tianjin 300191, China

2. College of Resources and Environment, Jilin Agricultural University, Changchun 130118, China

**Abstract** Rapid and accurate determination of the nitrogen (N) and phosphorus (P) in the slurry/biogas slurry has been a technical bottleneck is urgently needed for the large-scale dairy farms in China on their ways of planting and breeding combination. Conventional wet chemical measuring methods in the laboratory were difficult to meet the practical demand of rapid quantitative determination on the N and P before recycling the dairy farm slurry back to the field. An indigenized rapid detection method of N and P through the full chain of slurry movement in large-scale dairy farms was developed based on the near-infrared (NIR), mid-infrared (MIR) and near-mid infrared (NIR-MIR) spectral fusion technology. A total of 144 slurry samples were collected along with the entire process links (manure collecting gutter, slurry tank, lagoon, etc.) from 27 large-scale dairy farms in Tianjin. The spectral data of 12 000~4 000 and 4 000~650 cm<sup>-1</sup> were collected by the Fourier transform near-infrared spectrometer (FT-NIRS) and mid-infrared spectrometer (FT-MIRS). Pretreatment methods involved the normalization, baseline and SNV were performed on the whole NIR, MIR and NIR-MIR data. NIR and MIR spectral characteristics were analyzed. The concentration gradient method was used for the sample diversity. NIR and MIR models of the total nitrogen (TN) and total phosphorus (TP) in the slurry were constructed by the partial least squares (PLS), interval partial least squares (IPLS) and synergy interval partial least squares (SIPLS). The results of slurry TN models were preferable, while the optimal models between the NIR and MIR were equivalent. The prediction performance of the TP model for the slurry was unsatisfactory that difficult of practical application. The  $R_{\text{pred}}^2$  of the optimal SIPLS models for NIR and MIR were only 0.790 and 0.631, respectively. The residual predictive deviation (RPD) was 2.213 and 1.479 respectively. And the ratio of performance to

interquartile range (RPIQ) was 3.616 and 2.351, respectively. In order to realize the simultaneous and effective determination and analysis of the N and P in the slurry meanwhile further improve the overall prediction performance of the model, the NIR-MIR fusion model of the N and P in the slurry was established integrated the NIR with MIR spectral data, with the spectral range of  $12\,000\sim 650\text{ cm}^{-1}$ . The prediction performance behaved well overall. IPLS fusion model performed the optimum. The  $R_{\text{pred}}^2$  was 0.970 and 0.861 respectively. RPD was 5.615 and 2.684 respectively. RPIQ was 12.874 and 4.394 respectively. It was better than the single NIR model and MIR model. In particular, the optimal fusion model of the TP was 0.071 and 0.170 which was higher than that of the single NIR and MIR models. The results showed that exact and rapid determination of the N and P through the full chain links of slurry movement in large-scale dairy farms *via* the near-mid infrared spectroscopy fusion technology could be available for the scientific slurry recycling to the farmland.

**Keywords** Slurry movement; Full chain links; Near-mid infrared spectroscopy; Rapid determination; Nitrogen and phosphorus contents; Fusion model

(Received Jan. 16, 2021; accepted Apr. 22, 2021)

\* Corresponding authors

## 关于《光谱学与光谱分析》调整审稿费收费标准的通知

尊敬的《光谱学与光谱分析》广大作者、读者：本刊自 2018 年 7 月 1 日以后登记的稿件向投稿作者收取审稿费 200 元/篇，在您投稿之前，为免受经济损失，请您必须考虑：

1. 没有创新的一般性稿件，请您不要投稿。
2. 没有国家级基金资助的稿件，请您不要投稿。
3. 不是光谱专业的稿件，请您不要投稿。
4. 与其他文章重合率超过 10% 的稿件，请您不要投稿。

所投稿件经初审通过后，作者会收到缴纳审稿费的通知。请作者及时从我刊网站 (<http://www.gpxygpx.com>) 查询稿件是否处于交审稿费状态，在收到通知后，请及时缴纳审稿费；如在 10 天之内没有收到您的审稿费，被视为自动放弃，本刊不再受理。交费后本刊开据增值税电子普通发票，并传至作者提供的电子邮箱，作者可自行打印。

联系电话：010-62181070, 62182998

电子邮箱：chngpxygpx@vip.sina.com

感谢您多年来对《光谱学与光谱分析》的支持和厚爱！

《光谱学与光谱分析》期刊社

2018 年 6 月 30 日