

基于定标模型云共享的奶牛粪水微型 NIR 现场速测系统

梁 浩, 史卓林, 范雅彭, 任朝霞, 袁天怡, 黄圆萍, 韩鲁佳, 杨增玲*

(中国农业大学工学院, 北京 100083)

摘 要: 针对还田利用中粪水成分现场获取困难的问题, 该研究设计开发了基于定标模型云共享的奶牛粪水微型近红外 (Near-Infrared, NIR) 现场速测系统, 并对系统进行了验证。该系统主要包括微型近红外光谱传感器、云服务器、Android 客户端。微型近红外传感器采集被测样品光谱数据, 通过蓝牙协议将数据传输给 Android 客户端, 再通过移动网络将光谱数据传送到云服务器; 云服务器利用部署在云端的定标模型对接收到光谱数据进行计算、分析得到定量预测结果, 并将预测结果回送 Android 客户端, 可以实现总氮 (Total Nitrogen, TN)、总磷 (Total Phosphorus, TP)、总钾 (Total Potassium, TK)、铵态氮 (Ammonium Nitrogen, $\text{NH}_4^+\text{-N}$)、硝态氮 (Nitrate Nitrogen, $\text{NO}_3^-\text{-N}$)、酰胺态氮 (Amide Nitrogen, $\text{CONH}_2\text{-N}$)、有效磷 (Available Phosphorus, AP)、有效钾 (Available Potassium, AK)、有机质 (Organic Matter, OM)、pH 值共 10 种粪水成分的快速检测。结果表明: 对粪水 TN、TP、TK、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 、 $\text{CONH}_2\text{-N}$ 、AP、AK、OM、pH 值的预测相对误差分别约为 9.251%、4.261%、8.238%、8.906%、17.825%、15.123%、9.829%、5.507%、10.558%、2.969%。微型近红外光谱技术结合定标模型云共享能够实现粪水中多种成分的现场速测, 完成了定量模型的资源共享, 且因微型近红外光谱传感器的便携性、Android 客户端的操作简便性、定标模型云共享的低成本和无需用户具备专业知识要求等优点, 具有广阔的市场前景和重要的现实应用价值。

关键词: 氮; 磷; 粪水; 微型近红外; 定标模型; 云共享; 速测

doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2022.10.025

中图分类号: X713

文献标志码: A

文章编号: 1002-6819(2022)-10-0208-08

梁浩, 史卓林, 范雅彭, 等. 基于定标模型云共享的奶牛粪水微型 NIR 现场速测系统[J]. 农业工程学报, 2022, 38(10): 208-215. doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2022.10.025 <http://www.tcsae.org>

Liang Hao, Shi Zhuolin, Fan Yapeng, et al. Micro NIR on-site and rapid detection system for cow manure slurry based on cloud sharing of calibration model[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2022, 38(10): 208-215. (in Chinese with English abstract) doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2022.10.025 <http://www.tcsae.org>

0 引 言

中国每年畜禽粪污产生量约 38 亿 t, 其中养殖粪水量可达 20 亿 t^[1-2]。粪水是尿液、粪便、冲洗水以及消毒液的混合, 由于其来源复杂, 成分含量差异大, 难以用一个固定数值计算还田量, 因此急需研制开发适合成分现场速测系统, 为粪水科学精量还田提供数据支撑和依据。

近红外光谱分析技术凭借分析过程简单、快速、绿色、无损、可同时检测多种组分等优势, 已被广泛应用于食品^[3-4]、石化^[5-6]、烟草^[7-8]、制药^[9-10]等行业。近红外光谱技术在粪肥成分检测中也表现出巨大潜力^[11-14]。目前, 国内外针对近红外技术的研究通常采用大型实验室研究级近红外光谱仪, 同时搭配带有专用软件的计算机联合使用, 该类系统具有分辨率高、稳定性好等优点, 但是这类仪器也存在体积大、便携性差、价格高昂等缺

点, 阻碍了近红外光谱分析技术在野外或者现场检测方面的应用。随着微机电系统 (Micro-Electro-Mechanical System, MEMS) 和微光机电系统 (Micro-Opto-Electro-Mechanical System, MOEMS) 技术的发展, 近红外光谱仪进一步朝着小型化、微型化方向发展, 为走向现场检测提供了技术基础和成本可行性^[15]。VIAVI 公司 (原 JDS Uniphase Corporation) 于 2012 年推出一款基于线性滤光片 (Linear Variable Filter, LVF) 的 MicroNIR-1700 微型近红外 (Near-Infrared, NIR) 传感器, 完整地集成了光源、分光元件、电子元件和基本操作软件等, 质量仅 60 g, 在饲料、药品等行业已有较好的应用案例^[16]。TI (Texas Instrument) 公司将数字投影的核心 MEMS 元件数字微镜 (Digital Micro Mirror, DMD) 与近红外光谱技术相结合, 开发出 DLP NIRscan Nano (900~1 700 nm) 和 DLP NIRscan (1 350~2 490 nm) 两款产品, 在保证仪器的稳定性、准确性的前提下, 采用集成平面衍射光栅+DMD+单点铟镓砷检测器的方案, 降低了近红外仪器的成本^[17-18]。Hamamatsu 和超微光学等公司也都有不同特色的商品化微型近红外传感器^[19-21], 此外, 量子点以及纳米线等新技术结合传统近红外技术研发出成本更低、尺寸更小的微型近红外传感器^[22-23]。

近红外光谱分析技术除了需要稳定可靠的硬件系

收稿日期: 2022-03-17 修订日期: 2022-05-10

基金项目: 财政部和农业农村部国家现代农业产业技术体系项目 (CARS-36); 教育部创新团队发展计划项目 (IRT-17R105)

作者简介: 梁浩, 博士生, 研究方向为生物质工程。

Email: lianghaocau@163.com

*通信作者: 杨增玲, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为生物质工程。

Email: yangzengling@cau.edu.cn

统之外,定标模型是近红外技术另一至关重要的应用前提。建立定标模型需要采集大量代表性样品,获取光谱数据,并获得相应的实验室化学分析值,然后借助化学计量学对光谱数据和化学分析值进行预处理、异常值剔除、关联模型建立及模型验证等复杂计算和分析^[24],除了耗费极大的人力物力之外,对用户专业知识的要求也限制了近红外技术的应用。而云共享除了具备超强的计算能力之外,还可以帮助用户通过互联网随时随地、按需访问共享资源^[25],为用户提供了多样化的数据计算服务。

本研究基于微型近红外光谱传感器和预先部署在云服务器的定标模型,将光谱预处理,异常值剔除、测定指标预测等计算在云端完成,建立基于定标模型云共享的微型近红外现场速测系统,实现粪水成分的现场速测,助推粪水定量、科学还田利用。

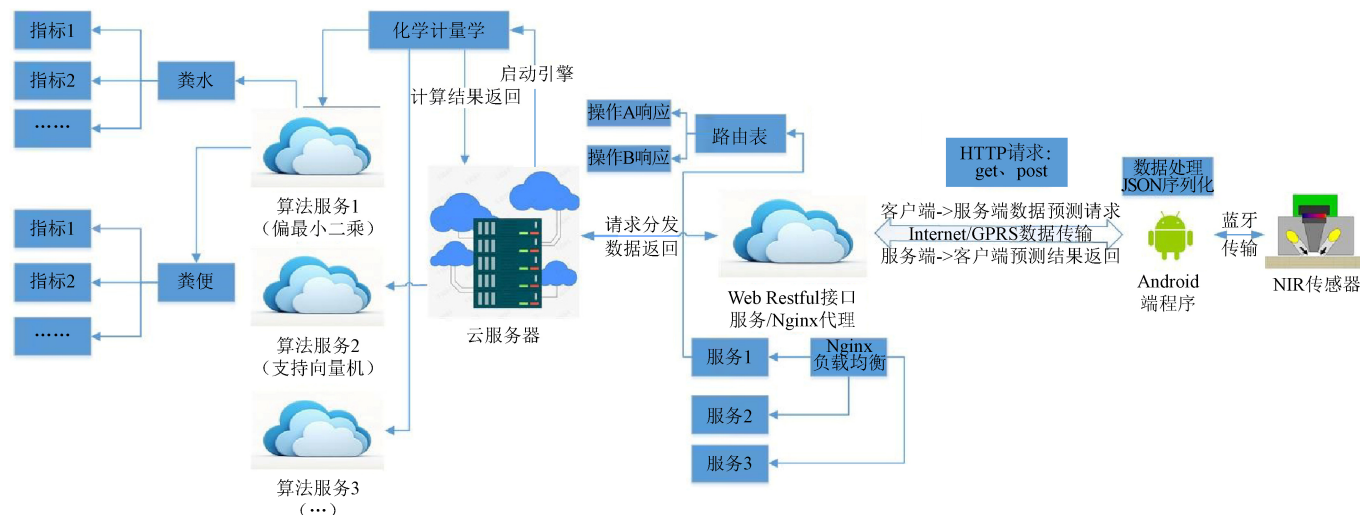


图 1 基于定标模型云共享的微型近红外现场速测系统工作流程图

Fig.1 Working flow chart of micro Near-Infrared (NIR) on-site and rapid detection system based on cloud sharing of calibration model

1.1 微型近红外光谱传感器

综合考虑检测精度及成本,本研究选用的微型近红外传感器采用固定衍射光栅+DMD+单点铟镓砷检测器的方案,不仅可避免使用价格高昂的线阵检测器,同时减少旋转衍射光栅等运动元器件的使用,提高仪器的抗噪性能,具备价格优势和技术优势^[26]。配合自行设计的粪水样品池,实现粪水样品光谱采集(图2)。

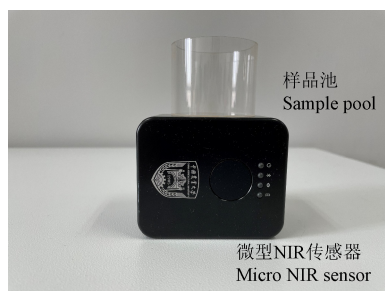


图 2 微型近红外传感器实物图

Fig.2 Physical map of micro NIR sensor

1 基于定标模型云共享的微型近红外现场速测系统的设计与搭建

本系统硬件部分包含云服务器、微型近红外传感器、移动 Android 客户端。信息通信交互通过移动网络和蓝牙传输实现。整体设计思路及工作流程如图 1 所示。提前将近红外定标模型部署至云服务器,并存储到模型库内实现模型共享;采集光谱数据前在 Android 客户端界面选择调用与样品相匹配的模型,完成后,微型近红外传感器采集被测样品的光谱数据,光谱数据通过蓝牙协议传输到 Android 客户端,Android 客户端通过移动网络将光谱数据传送到云服务器;云服务器再通过调用所部署的定标模型进行数据的预测计算,并将计算结果通过 Web Restful 接口返回至 Android 客户端;最终 Android 客户端通过屏幕显示方式将分析结果展现给用户。

1.2 Android 客户端

移动端软件旨在借助移动终端的便携性以及互联网的交互性实现微型近红外传感器的现场速测。为此,Android 客户端软件开发主要实现微型近红外传感器硬件控制和数据获取、传输、保存和展示,包含控制近红外设备的开关、参比光谱获取、样品光谱获取、光谱数据保存、光谱数据图形化等,还需要实现模型文件的调用及所采集数据与云服务器的实时数据交换等功能。Android 客户端的功能界面以及相互关系如图 3 所示。

1.3 云服务器部署

与传统的近红外光谱分析系统相比,云共享系统的所有光谱数据计算是在云服务器中完成的。云服务器需要部署以下功能:1) 接受 Android 客户端发送 HTTP 请求的未知粪水光谱数据;2) 调用所部署的定标模型进行数据的预测计算;3) 将 HTTP 响应(计算结果)通过 Web Restful 接口发送到 Android 客户端。

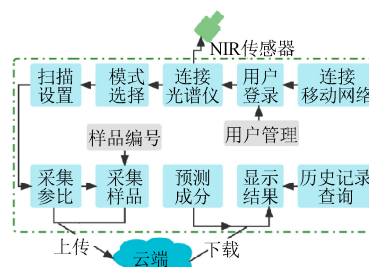
1.4 数据信息交互

1.4.1 Android 客户端与微型光谱传感器之间的交互

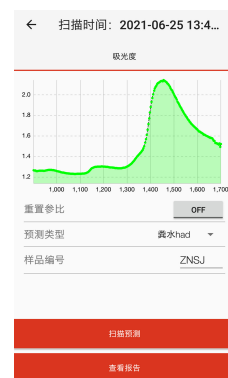
Android 客户端与近红外光谱传感器之间的通信流程如图 4 所示。Android 客户端依据用户输入的参数（或点击功能按钮）转换相应指令后发送给微型近红外传感器，待设备接收到对应指令后返回采集到的粪水光谱数据，并保存为.csv 文件，完成一次数据信息的交互。

1.4.2 Android 客户端与云服务器之间的交互

Android 客户端与云服务器之间数据信息交互过程如图 4 所示，主要包括用户登录、用户管理、模型库选择、历史记录查询、以及光谱数据上传与结果返回。Android 客户端通过 HTTP 协议发送数据请求，云服务器响应后再将数据返回 Android 客户端，在用户界面（User Interface, UI）上会显示解析后的数据，实现 Android 客户端与云服务器的交互。



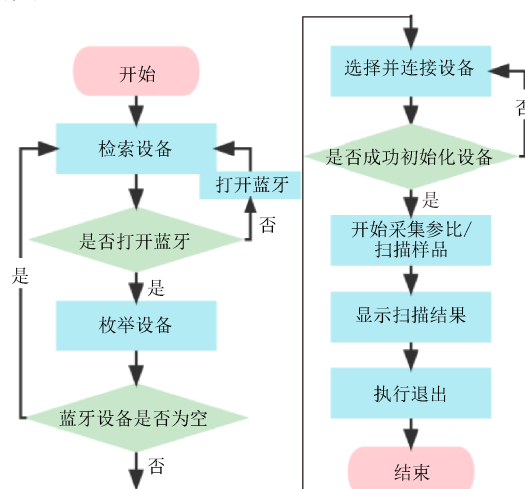
a. Android 客户端功能设计
a. Android client function design



b. Android 客户端界面设计
b. Android client interface design

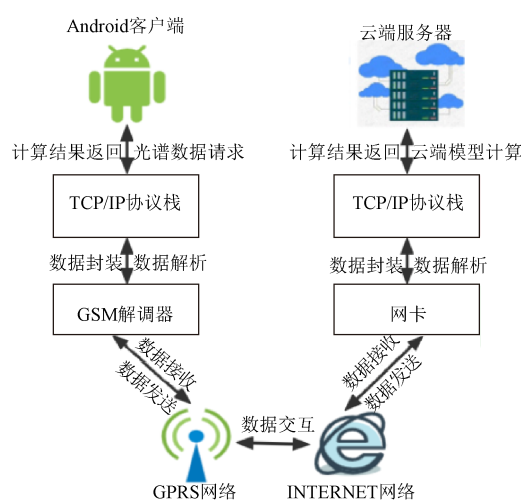
图 3 Android 客户端功能及界面设计

Fig.3 Android client function and interface design



a. Android 客户端与微型光谱传感器通信流程图

a. Communication flow chart between Android client and micro NIR sensor



b. Android 客户端与云服务器数据通信示意图

b. Schematic diagram of data communication between Android client and cloud server

图 4 Android 客户端与微型光谱传感器、云服务器数据通信

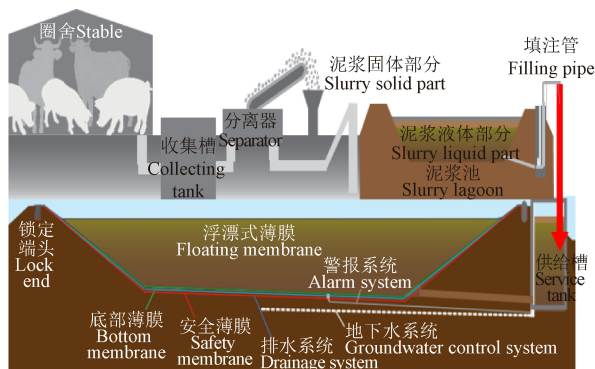
Fig.4 Data communication between Android client and micro NIR sensor and cloud server

2 基于定标模型云共享的微型近红外现场速测系统验证

2.1 试验材料

所有粪水样品来自北大荒集团鹤岗牧场（位于黑龙江省嫩江市），该牧场粪污处理工艺如图 5a 所示。牛棚

里的粪便和奶厅冲积水在收集槽中汇集，粪污经过干湿分离机后液体部分泵入泥浆池，泥浆池中的液体泵入厌氧发酵囊中，发酵后做液态肥料还田使用。在厌氧发酵囊入口处采集粪水样品并现场获取光谱数据（图 5b），共采集 86 个样品，所有样品采集后均放置在 -18°C 的冰箱中待实验室化学分析用。



a. 粪污处理工艺图

a. Diagram of manure treatment process



b. 现场采集光谱数据图

b. Diagram of on-site collection spectra

图 5 粪污处理工艺及现场采集光谱数据图

Fig.5 Manure treatment process and on-site collection spectra

2.2 粪水成分含量实验室湿化学分析方法

粪水成分含量和 pH 值的检测参考农业行业标准（表 1）。其中总氮（Total Nitrogen, TN）、铵态氮（Ammonium Nitrogen, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ ）采用滴定法，总磷（Total Phosphorus, TP）、有效磷（Available Phosphorus, AP）和硝态氮（Nitrate Nitrogen, $\text{NO}_3^-\text{-N}$ ）采用紫外可见分光法，总钾（Total Potassium, TK）和有效钾（Available Potassium, AK）采用火焰原子吸收光谱法，有机质（Organic Matter, OM）采用重铬酸钾容量法，pH 值采用酸度计法，酰胺态氮（Amide Nitrogen, $\text{CONH}_2\text{-N}$ ）为总氮与铵态氮、硝态氮的差值。

表 1 样品成分含量和 pH 值测定方法
Table 1 Determination method of sample component content and pH value

参数 Parameters	检测标准 Test standard
有效磷 Available Phosphorus (AP)	NY/T 2541-2014
有效钾 Available Potassium (AK)	NY/T 2540-2014
CONH ₂ -N	NY/T 1116-2014
NH ₄ ⁺ -N	NY/T 1116-2014
NO ₃ ⁻ -N	NY/T 1116-2014
总钾 Total Potassium (TK)	NY/T 2540-2014
总氮 Total Nitrogen (TN)	NY/T 2542-2014
总磷 Total Phosphorus (TP)	NY/T 2541-2014
有机质 Organic Matter (OM)	NY/T 525-2012
pH 值 pH value	NY/T 1973

2.3 建模方法与模型评价方法

本研究采用偏最小二乘法（Partial Least Squares, PLS）建立粪水成分近红外定标模型^[27]。根据光谱杠杆值（Leverage）和化学值绝对误差（Residual）分别对粪水样品光谱和化学值进行异常值检验，剔除异常样品，结合平滑（Smoothing）、变量标准化（Standard Normal Variate, SNV）和去趋势（Detrend）等预处理方法进行光谱预处理，采用留一交互验证建立模型^[28]。定标分析模型的评价指标主要包括定标集相关系数 $R(\text{Cal})$ 和定标集均方根误差（Root Mean Square Error of Calibration, RMSEC）等。

3 结果与分析

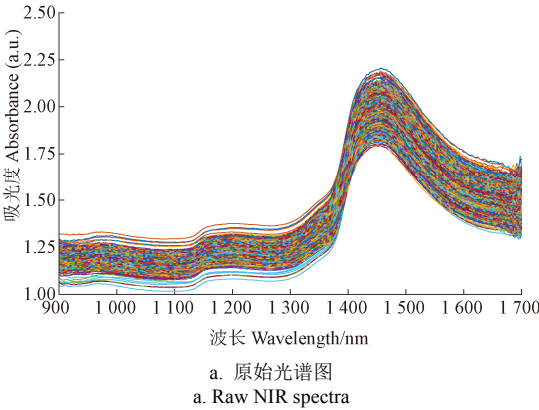
3.1 近红外光谱分析

图 6a 为粪水样品 900~1 700 nm 的近红外光谱，可观察到在 970、1 200 和 1 455 nm 附近存在明显的吸收峰，这些峰都是由粪水中的水吸收所引起，970 和 1 455 nm 附近波段是由 O-H 对称伸缩振动和反对称伸缩振动合频吸收引起^[29]；1 200 nm 附近波带由 O-H 反对称和对称伸缩振动，以及弯曲振动的合频吸收引起^[30]。对所有粪水样品的近红外光谱进行主成分分析，主成分得分图上样品之间的距离越近，表明这些样品性质、组成越相似；距离越远，表明样品间性质或组分变化较大。图 6b 为前两个主成分的得分图，在 95%置信度下，粪水样品的性质总体相似，存在个别异常样品。

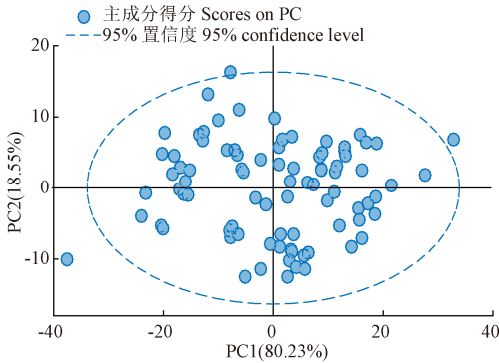
3.2 奶牛粪水样品成分含量分布与相关性分析

粪水中有效磷、有效钾、酰胺态氮、铵态氮、硝态

氮、总钾、总氮、总磷、有机质、pH 值等含量变化如图 7 所示，其中酰胺态氮、硝态氮、有效磷、有机质含量的平均值分别为 0.21%、0.05%、0.18%、5.60%，数值分布较为离散，变异系数分别为 0.33、0.26、0.22、0.21。总氮、有效钾、铵态氮、总钾、总磷、pH 值的平均值分别为 0.36%、0.14%、0.10%、0.19%、0.30%、7.13，分布相对较集中，数据变异系数分别为：0.18、0.16、0.16、0.14、0.13、0.06。上述结果表明，粪水中 10 种粪水成分呈现出不同程度的变化特征，所采集的粪水样品具有一定代表性，利于后期近红外模型的建立。



a. 原始光谱图
a. Raw NIR spectra



b. 主成分分析图
b. Diagram of Principal Component (PC) analysis

图 6 样品原始光谱和主成分分析图

Fig.6 Sample original spectra and PCA analysis

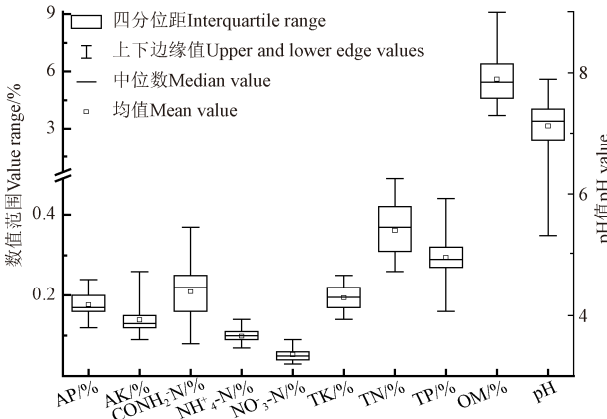


图 7 粪水中成分含量和 pH 值变化

Fig.7 Variation of component content and pH value of manure slurry

近红外光谱法非常适用于含氢键有机物的快速检测，

近红外测定粪水中氮素含量,主要是与粪水的 N-H 键建立相关关系,利用近红外技术可以实现含氮成分的快速检测,例如粪水中的总氮、铵态氮、硝态氮、酰胺氮等,从表2粪水10种湿化学成分的Pearson相关性分析可以看出,酰胺态氮与总氮表现出极显著相关关系($P<0.01$),相关系数为0.957。而粪水中的铵态氮与总钾,硝态氮与总钾、有效钾表现出一定的相关关系,相关系数分别为0.252、-0.344和-0.311。Saey等^[31]在其研究中也提到使用近红外技术检测猪粪相关成分含量,其中氮素含量与钾含量存在

良好的相关关系($R^2=0.77$),说明了近红外检测钾含量可能是间接与其中的 N-H 建立了二次相关关系^[28,32]。而粪水中其他不含氢的物质,例如有机质、磷素等主要是与粪水中的 C-H 键和 O-H 键建立相关关系^[31]。粪水中有效磷主要是包含水溶性磷、吸附磷、溶解磷和易矿化的有机磷,有机磷可以被近红外技术检测,而其他成分主要以磷酸根离子的形式存在,这些离子都含有 O-H 键,理论上具有技术可行性^[33]。综上分析可知,近红外技术在粪水中各成分的检测均表现出较大的应用潜力。

表 2 粪水成分相关参数相关性分析
Table 2 Correlation analysis of relevant parameters of manure slurry compositions

参数 Parameters	AK	AP	CONH ₂ -N	NH ₄ ⁺ -N	NO ₃ ⁻ -N	TK	TN	TP	OM	pH 值
AK	1.000									
AP	-0.124	1.000								
CONH ₂ -N	-0.057	0.130	1.000							
NH ₄ ⁺ -N	0.121	-0.052	-0.324	1.000						
NO ₃ ⁻ -N	-0.311**	0.170	-0.121	-0.076	1.000					
TK	0.751**	-0.283**	0.035	0.252*	-0.344**	1.000				
TN	-0.099	0.164	0.957**	-0.133	0.070	0.018	1.000			
TP	-0.197	0.367**	0.138	0.058	0.197	-0.223*	0.214*	1.000		
OM	0.075	0.031	0.000	0.225*	0.022	0.093	0.055	0.071	1.000	
pH 值	0.013	-0.130	-0.016	0.075	-0.116	0.103	-0.023	0.060	-0.086	1.000

注: **表示参数之间极显著相关 ($P<0.01$), *表示参数之间显著相关 ($P<0.05$)。
Note: ** indicates extreme significant correlations between parameters ($P<0.01$), * indicates significant correlation between parameters ($P<0.05$).

3.3 定标模型的建立

按浓度梯度和隔三取一的方式选取 65 个粪水样品作为定标集,定标集样品的各化学指标统计结果如表 3 所示。将定标集样品的近红外光谱矩阵 X 与对应的 10 种成分浓度矩阵 Y 采用偏最小二乘算法进行关联^[27]。其中 AP、AK、NO₃⁻-N、TK、TN、TP、pH 值的 $R(\text{Cal})$ 均大于 0.9, CONH₂-N、NH₄⁺-N、OM 的 $R(\text{Cal})$ 处于 0.7~

0.9 之间,模型效果均良好。定标模型的散点图如图 8 所示(圆点表示)。通过与 Saey等^[34]研究的猪场粪水成分近红外定标模型相比,本研究的 NH₄⁺-N 和 OM 定标模型与其结果 ($R(\text{Cal})=0.82$ 、0.75) 相当,TK、TN、TP 和 pH 值的定标模型优于其结果 ($R(\text{Cal})=0.83$ 、0.85、0.77、0.63)。最后将建好的定标模型布置在云端服务器上供现场速测使用。

表 3 粪水样品定标集和独立样品集的成分相关参数范围
Table 3 Range of parameters related to the composition of calibration set and independent sample set of manure slurry samples

参数 Parameters	定标集 Calibration set			独立样品集 Independent sample set		
	平均值 Mean	标准差 SD	数值范围 Value range	平均值 Mean	标准差 SD	数值范围 Value range
AK/%	0.175	0.027	0.120~0.240	0.174	0.021	0.140~0.210
AP/%	0.140	0.032	0.090~0.260	0.137	0.026	0.090~0.190
CONH ₂ -N/%	0.208	0.068	0.080~0.370	0.200	0.053	0.080~0.270
NH ₄ ⁺ -N/%	0.099	0.015	0.070~0.130	0.102	0.012	0.080~0.120
NO ₃ ⁻ -N/%	0.054	0.014	0.030~0.090	0.053	0.008	0.040~0.070
TK/%	0.195	0.028	0.140~0.250	0.192	0.023	0.160~0.230
TN/%	0.364	0.066	0.260~0.490	0.356	0.054	0.260~0.430
TP/%	0.295	0.032	0.230~0.360	0.297	0.030	0.250~0.360
OM/%	5.431	1.000	3.700~7.400	5.657	0.791	4.000~7.100
pH 值	7.127	0.443	5.300~7.800	7.221	0.275	6.600~7.600

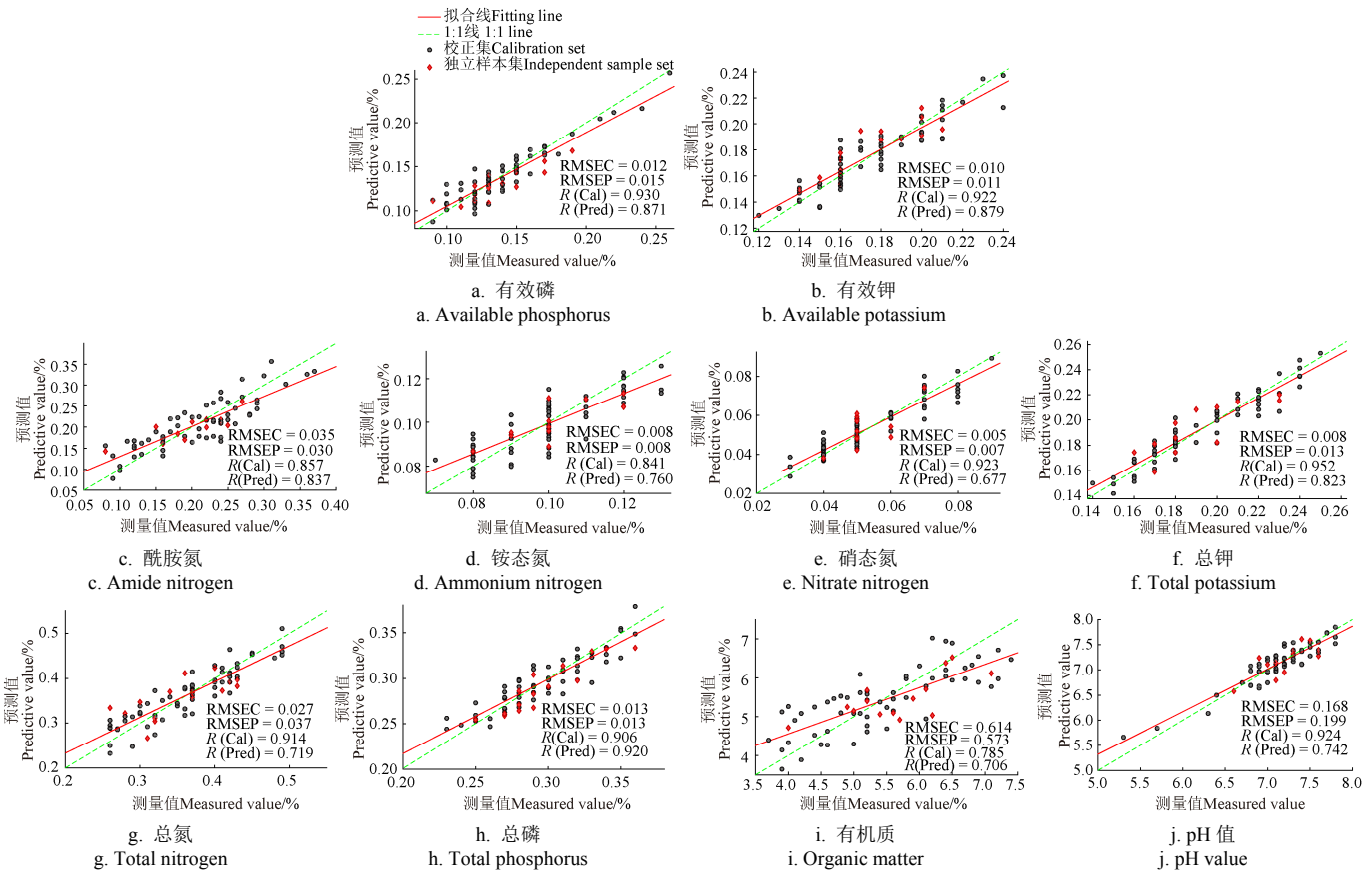
3.4 系统验证

对现场采集的 21 个独立样品(样品的各化学指标统计结果如表 3 所示)使用本文开发的基于定标模型云共享的奶牛粪水微型近红外现场速测系统进行预测,预测结果散点图如图 8 所示(菱形表示),独立样品点均分布在定标样品点附近,拟合性表现良好。进一步计算系统速测值与实验室化学测定值之间的相对误差,如表 4 所示,其

中粪水成分中有效钾、总氮、有效磷、总磷、pH 值、铵态氮、总钾的预测相对误差均小于 10%,有机质、酰胺态氮和硝态氮的预测相对误差超过 10%,但小于 18%。有机肥施肥企业要求检测误差不超过 20%,所开发系统满足企业要求,同时目前所采集样本量较少,未来的研究工作可进一步增加代表性样本,降低所研发系统的检测误差。

计算 21 个独立粪水样品(剔除 5 个异常点)10 种成

分含量的实验室化学分析值与本文所开发系统的预测值之间的残差，结果如表 4 所示。10 种粪水成分的残差均在 0 上下波动，表明 NIR 预测结果与实验室湿化学方法测定结果基本一致，预测结果满足现场速测的要求^[35-36]。



注：RMSEC 表示定标集均方根误差，RMSEP 表示独立样品集均方根误差， $R(\text{Cal})$ 表示定标集相关系数， $R(\text{Pred})$ 表示独立样本集相关系数。
Note: RMSEC indicates the root mean square error of the calibration set, RMSEP indicates the root mean square error of the independent sample set, $R(\text{Cal})$ indicates the correlation coefficient of the calibration set, and $R(\text{Pred})$ indicates the correlation coefficient of the independent sample set.

图 8 粪水 10 种成分含量定标与预测散点图

Fig.8 Scatter diagram of calibration and prediction model of 10 kinds of compositions in manure slurry

表 4 系统速测值与实验室湿化学测定值的残差和相对误差分析

Table 4 Residual and relative error analysis of the system measurement value and laboratory wet chemical measurement value											
项目 Item	序号 No.	AK/%	AP/%	CONH ₂ -N/%	NH ₄ ⁺ -N/%	NO ₃ ⁻ -N/%	TK/%	TN/%	TP/%	OM/%	pH 值
残差 Residual	1	0.000 6	0.021 4	0.000 3	0.000 6	-0.001 1	0.004 4	-0.001 3	-0.000 048	-0.020 8	-0.021 7
	2	-0.001 6	-0.005 5	-0.002 0	0.000 6	-0.002 0	-0.005 7	0.001 3	0.003 8	0.029 5	0.025 6
	3	0.004 2	0.008 0	0.004 7	-0.002 1	0.002 0	0.006 0	-0.009 0	0.004 8	0.149 8	0.047 1
	4	0.005 3	-0.008 7	-0.009 1	-0.004 0	-0.001 8	-0.009 7	-0.012 4	0.006 0	0.198 2	0.077 8
	5	0.004 8	-0.002 2	0.012 9	0.004 1	0.004 4	0.010 1	-0.015 1	-0.007 7	-0.341 8	0.086 6
	6	-0.006 2	0.010 5	-0.020 0	-0.006 8	-0.005 8	-0.014 8	0.024 0	-0.007 2	-0.394 8	0.086 7
	7	0.007 3	-0.001 7	-0.022 3	0.005 4	0.006 9	-0.011 1	-0.027 6	-0.008 7	0.354 6	0.114 2
	8	-0.009 0	-0.003 9	-0.020 4	0.006 7	0.007 7	0.011 2	-0.033 3	-0.008 7	-0.436 4	-0.200 0
	9	0.008 4	-0.021 2	-0.028 6	-0.012 8	-0.007 8	-0.017 7	0.030 3	-0.009 1	-0.506 2	0.207 8
	10	0.012 4	-0.009 3	0.015 0	-0.013 0	-0.011 1	0.014 3	-0.036 8	-0.011 0	0.490 5	-0.247 3
	11	0.009 3	-0.006 1	-0.045 5	-0.011 0	0.009 4	0.018 4	-0.047 3	0.014 1	-0.780 1	-0.248 5
	12	-0.014 1	-0.023 1	0.022 7	-0.011 0	0.010 7	0.017 7	-0.042 7	-0.015 7	-0.986 7	-0.301 9
	13	0.012 5	-0.013 6	0.028 8	0.011 1	-0.022 5	-0.026 3	0.051 6	-0.022 3	0.715 4	-0.327 1
	14	0.014 1	-0.026 5	-0.084 2	-0.015 0	-0.029 0	-0.030 7	0.042 3	-0.026 7	-1.162 2	0.339 9
	15	0.017 7	-0.021 7	-0.106 9	0.015 5	0.016 3	-0.032 2	0.047 0	-0.022 5	-1.547 3	0.488 3
	16	0.024 5	-0.032 1	0.050 6	0.015 2	0.016 7	0.030 4	0.073 7	-0.041 1	-2.159 9	0.569 0
相对误差 Relative error/%		5.507 0	9.828 8	15.123 4	8.905 7	17.824 5	8.237 7	9.251 3	4.260 7	10.558 1	2.968 5

4 结 论

1) 本文基于“微型光谱传感器+云服务器+Android 客户端+移动网络=基于定标模型云共享的微型近红外现

场速测系统”设计方案，搭建基于定标模型云共享的奶牛粪水微型近红外现场速测系统，该系统同时满足数据采集、数据上传、数据预测、数据保存功能，可为未来建立智能化粪水管理网络提供思路。

2) 搭建的基于定标模型云共享的奶牛粪水现场速测系统实现了对粪水总氮、总磷、总钾、有效磷、有效钾、铵态氮、酰胺氮、硝态氮、pH 值、有机质共 10 种成分含量的快速检测, 预测相对误差小于 18%, 可为粪水适量还田提供有效的现场速测手段。

3) 该系统通过云端计算, 实现了定量模型的共享, 且因微型近红外光谱传感器的便携性、Android 客户端的操作简便性、及定标模型云共享带来的低成本和无需用户具有专业知识要求等优点, 具有广阔的市场前景和重要的现实应用价值。但由于本研究尚处于对基于微型 NIR 和定标模型云共享这种可实际推广技术模式的可行性研究, 未来应进一步进行现场增加采样数量, 以验证系统实际应用可靠性。

参 考 文 献

- [1] 牛新胜, 巨晓棠. 我国有机肥料资源及利用[J]. 植物营养与肥料学报, 2017, 23(6): 1462-1479.
Niu Xinsheng, Ju Xiaotang. Organic fertilizer resources and utilization in China[J]. Journal of Plant Nutrition and Fertilizer, 2017, 23(6): 1462-1479. (in Chinese with English abstract)
- [2] 丁京涛, 张朋月, 赵立欣, 等. 养殖粪水长期贮存过程理化特性变化规律[J]. 农业工程学报, 2020, 36(14): 220-225.
Ding Jingtao, Zhang Pengyue, Zhao Lixin, et al. Change rule of physical and chemical properties of slurry in the process of long-term storage[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2020, 36(14): 220-225. (in Chinese with English abstract)
- [3] Escuredo O, Seijo M C, Salvador J, et al. Near infrared spectroscopy for prediction of antioxidant compounds in the honey[J]. Food chemistry, 2013, 141(4): 3409-3414.
- [4] Patel N, Toledo-Alvarado H, Cecchinato A et al. Predicting the content of 20 minerals in beef by different portable near-infrared (NIR) spectrometers[J]. Foods, 2020, 9(10): 1389.
- [5] 孔翠萍, 褚小立, 杜泽学, 等. 近红外光谱方法预测生物柴油主要成分[J]. 分析化学, 2010, 38(6): 805-810.
Kong Cuiping, Chu Xiaoli, Du Zexue, et al. Prediction of main chemical compositions in biodiesel by near infrared spectroscopy[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry 2010, 38(6): 805-810. (in Chinese with English abstract)
- [6] Felizardo P, Baptista P, Menezes J C, et al. Multivariate near infrared spectroscopy models for predicting methanol and water content in biodiesel[J]. Analytica Chimica Acta, 2007, 595(1/2): 107-113.
- [7] 刘旭, 陈华才, 刘太昂, 等. PCA-SVR 联用算法在近红外光谱分析烟草成分中的应用[J]. 光谱学与光谱分析, 2007, 27(12): 2460-2463.
Liu Xu, Chen Huacai, Liu Tai'ang, et al. Application of PCA-SVR to NIR prediction model for tobacco chemical composition[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2007, 27(12): 2460-2463. (in Chinese with English abstract)
- [8] Wei K S, Bin J, Wang F, et al. On-line monitoring of the tobacco leaf composition during flue-curing by near-infrared spectroscopy and deep transfer learning[J]. Analytical Letters, 2022, 55(13): 2089-2107.
- [9] 王佳月. 血浆醇沉过程中近红外光谱在线蛋白含量监测及定量模型转移研究[D]. 济南: 山东大学, 2018.
Wang Jiayue. Online Protein Monitoring and Quantitative Model Transfer in the Process of Plasma Ethanol Precipitation by Near Infrared Spectroscopy[D]. Jinan: Shandong University, 2018. (in Chinese with English abstract)
- [10] 王海燕. 近红外光谱技术对流化床混合过程 API 含量的在线监测研究[D]. 济南: 山东大学, 2020.
Wang Haiyan. In-line Monitoring Research of API Content in Fluidized Bed Mixing Process by Near Infrared Spectroscopy[D]. Jinan: Shandong University, 2020. (in Chinese with English abstract)
- [11] Kavdir Y, Ilay R, Camci Cetin S, et al. Monitoring composting process of olive oil solid waste using FT-NIR spectroscopy[J]. Communications in Soil Science and Plant Analysis, 2020, 51(6): 816-828.
- [12] 孙迪, 杨仁杰, 李梦婷, 等. 春秋季节对近红外光谱模型预测奶牛场粪水氮磷含量结果的影响[J]. 农业工程学报, 2020, 36(10): 197-205.
Sun Di, Yang Renjie, Li Mengting, et al. Influences of spring and autumn on the nitrogen and phosphorus contents of the slurry predicted by near-infrared spectrum model on dairy farms[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2020, 36(10): 197-205. (in Chinese with English abstract)
- [13] 黄圆萍, 沈广辉, 廖科科, 等. 基于 NIRS 和 Local PLS 算法的堆肥关键参数实时动态分析[J]. 农业工程学报, 2020, 36(13): 195-202.
Huang Yuanping, Shen Guanghui, Liao Keke, et al. Real-time and dynamic analysis of key composting parameters using NIRS and Local PLS algorithm[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2020, 36(13): 195-202. (in Chinese with English abstract)
- [14] Wang Z Q, Wang X F, Zhong G P, et al. Rapid determination of ammonia nitrogen concentration in biogas slurry based on NIR transmission spectroscopy with characteristic wavelength selection[J]. Infrared Physics & Technology, 2022, 144: 104085.
- [15] Wen Q, Lei H J, Huang J, et al. FR4-based electromagnetic scanning micro-grating integrated with an angle sensor for a low-cost NIR micro-spectrometer[J]. Applied Optics, 2019, 58(17): 4642-4646.
- [16] Biller C, Hurburgh C, Cao N N, et al. Calibration of the JDSU MicroNir 1700 for agricultural product analysis[J]. NIR News, 2014, 25(6): 16-18.
- [17] Pruett E. Latest developments in Texas Instruments DLP near-infrared spectrometers enable the next generation of embedded compact, portable systems: Next-generation spectroscopic technologies VIII[C]. Washington: SPIE Press, 2015.
- [18] Xu J L, Liu H, Lin C B, et al. SNR analysis and Hadamard mask modification of DMD Hadamard Transform Near-Infrared spectrometer[J]. Optics Communications, 2017, 383: 250-254.
- [19] Wang L S, Wang R J, Lu C P, et al. Quantitative analysis of total nitrogen content in monoammonium phosphate fertilizer using visible-near infrared spectroscopy and least squares support vector machine[J]. Journal of Applied Spectroscopy, 2019, 86(3): 465-469.
- [20] Hepriyadi S U, Nasution A. Measurement of glucose concentrations in solid tissue phantom using diffuse reflectance technique in NIR region: Fourth international seminar on photonics, optics, and its applications[C]. Xi'an: International Society for Optics and Photonics, 2021.
- [21] Ouyang Q, Zhao J W, Pan W X, et al. Real-time monitoring of process parameters in rice wine fermentation by a portable spectral analytical system combined with multivariate analysis[J]. Food Chemistry, 2016, 190: 135-141.
- [22] Yang Z Y, Albrow-Owen T, Cui H X, et al. Single-nanowire spectrometers[J]. Science, 2019, 365: 1017-1020.
- [23] Bao Jie, Bawendi Mounji G. A colloidal quantum dot spectrometer[J]. Nature, 2015, 523: 67-70.
- [24] Manley M. Near-infrared spectroscopy and hyperspectral imaging: Non-destructive analysis of biological materials[J].

- Chemical Society Reviews, 2014, 43(24): 8200-8214.
- [25] Rao B B P, Saluia P, Sharma N, et al. Cloud computing for Internet of Things & sensing based applications: 2012 Sixth International Conference on Sensing Technology (ICST)[C]. Piscataway: IEEE, 2012
- [26] Zhang Z H, Mo X X, Guo Y J, et al. A novel moems nir spectrometer[J]. Physics Procedia, 2011, 19: 110-114.
- [27] Wold S, Sjöström M, Eriksson L. PLS-regression: A basic tool of chemometrics[J]. Chemometrics and intelligent laboratory systems, 2001, 58(2): 109-130.
- [28] Shenk J S, Workman J J, Westerhaus M O. Handbook of Near-Infrared Analysis[M]. Boca Raton: CRC Press, 2001.
- [29] Buijs K, Choppin G R. Near-infrared studies of the structure of water. I. Pure Water[J]. The Journal of Chemical Physics, 1963, 39(8): 2035-2041.
- [30] Inoue A, Kojima K, Taniguchi Y, et al. Near-infrared spectra of water and aqueous electrolyte solutions at high pressures[J]. Journal of Solution Chemistry, 1984, 13(11): 811-823.
- [31] Saeys W, Mouazen A M, Ramon H. Potential for onsite and online analysis of pig manure using visible and near infrared reflectance spectroscopy[J]. Biosystems Engineering, 2005, 91(4): 393-402.
- [32] Li F, Xu L, You T Y, et al. Measurement of potentially toxic elements in the soil through NIR, MIR, and XRF spectral data fusion[J]. Computers and Electronics in Agriculture, 2021, 187: 106257.
- [33] 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 with English abstract)
- [34] Saeys W, Darius P, Ramon H. Potential for on-site analysis of hog manure using a visual and near infrared diode array reflectance spectrometer[J]. Journal of Near Infrared Spectroscopy, 2004, 12(5): 299-309.
- [35] 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.
- [36] 李敬岩, 褚小立, 田松柏. 红外光谱方法快速预测原油密度的研究[J]. 石油炼制与化工, 2011, 42(12): 73-77.
- Li Jingyan, Chu Xiaoli, Tian Songbo. Research on the determination of crude oil density by mid-infrared spectroscopy rapidly[J]. Petroleum Processing and Petrochemicals, 2011, 42(12): 73-77. (in Chinese with English abstract)

Micro NIR on-site and rapid detection system for cow manure slurry based on cloud sharing of calibration model

Liang Hao, Shi Zhuolin, Fan Yapeng, Ren Zhaoxia, Yuan Tianyi, Huang Yuanping, Han Lujia, Yang Zengling^{*}

(College of Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083, China)

Abstract: Manure slurry is a mixture of urine, feces, flushing water, and disinfectant in the livestock and poultry breeding industry. About two billion tons of manure slurry can be produced in China every year. Among them, the composition varies greatly, due to the complex sources. There are many influencing factors on the composition of manure slurry, such as the seasons, regions, breeding scale, fecal cleaning, and manure slurry treatment. Currently, the fixed composition value cannot accurately be calculated the amount of manure slurry, when returning to the field. Therefore, it is urgent to develop an accurate, and rapid detection system suitable for the compositions in the manure slurry on site. Fortunately, Near-Infrared (NIR) spectroscopy can offer a great potential to detect manure composition at present. Nevertheless, most reports were usually focused on the near-infrared spectrometer at the large-scale laboratory level. This kind of instrument can be confined to the application of near-infrared spectroscopy analysis in fields, due to the large bulk volume, low portability, and high price. The near-infrared spectrometer can be further developed towards the miniaturization for the technical and cost feasibility during on-site detection, particularly with the development of Micro-Electromechanical Systems (MEMS) and Micro-Opto-Electro-Mechanical Systems (MOEMS) in recent years. In addition to the need for a stable and reliable hardware system, the calibration model is another important application premise of near-infrared technology. But, there is a great challenge to establish the calibration model using cloud sharing technology. It is very necessary to access the shared resources via the various data computing services anytime, anywhere, and on-demand through the Internet. In this study, a micro NIR onsite and rapid system was proposed to detect the composition of manure slurry during field return using a calibration model under cloud sharing. A complete function was also achieved for the data acquisition, upload, prediction and storage at the same time, according to the design scheme of "micro NIR sensor + calibration model cloud sharing + Android client + mobile network". The micro NIR sensor was first used to collect the spectral data of the measured sample, then to transmit the data into the Android client through the Bluetooth protocol, and finally to the cloud server through the mobile network. A calibration model was deployed in the cloud server to calculate the received spectral data. A quantitative prediction was obtained to further send back to the Android client in real time. A rapid detection was realized for the ten parameters of manure slurry compositions, such as the Total Nitrogen (TN), Total Phosphorus (TP), Total Potassium (TK), ammonium nitrogen ($\text{NH}_4^+\text{-N}$), nitrate nitrogen ($\text{NO}_3^-\text{-N}$), amide nitrogen ($\text{CONH}_2\text{-N}$), Available Phosphorus (AP), Available Potassium (AK), Organic Matter (OM), and pH value. The prediction relative errors of AK, TN, AP, TP, pH, $\text{NH}_4^+\text{-N}$, and TK in the manure slurry were less than 10%, and the rest of OM, $\text{CONH}_2\text{-N}$, and $\text{NO}_3^-\text{-N}$ were between 10%-18%. Consequently, the micro NIR technology combined with the calibration model in cloud sharing can be expected to realize the onsite, rapid and accurate detection of various compositions in the manure slurry, particularly for the full sharing of the quantitative model. Moreover, the broad market prospect can be gained for the practical application, due to the portable micro NIR sensor, the simple operation of the Android client, and the lower cost of the system. There is also no need for the professional requirements of the users in the cloud sharing of the calibration model. The finding can provide data support for the high precision return of manure slurry to the field.

Keywords: nitrogen; phosphorus; manure slurry; micro NIR; calibration model; cloud sharing; rapid measurement