

# 基于叶片组织汁液阻抗的玉米钾营养状况监测\*

刘洋<sup>1,2</sup> 王涛<sup>1,2</sup> 吴海云<sup>2</sup> 左月明<sup>2</sup>

(1. 乌兰察布职业学院机电技术系, 集宁 012000; 2. 山西农业大学工学院, 太谷 030801)

**摘要:** 研究了利用叶片组织汁液阻抗参数监测不同施钾处理下玉米各生育期的钾营养状况。结果表明, 利用其总阻抗值可对植株的钾营养状况作定性分级判别。经过汁液总阻抗值和叶片钾质量分数的相关性分析, 用逐步回归方法提取了钾质量分数差异敏感频段, 并建立了基于叶片组织汁液总阻抗值的各生育期钾质量分数预测模型, 各模型决定系数均大于 0.83, 均方根误差均小于 0.16。电阻抗测量技术可以实现对作物钾营养状况的快速准确监测, 为钾肥的实时定量施用提供决策支持。

**关键词:** 玉米 钾营养 叶片组织汁液 阻抗 监测

**中图分类号:** S121; Q-33 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-1298(2013)01-0185-05

## Diagnosis on Potassium Nutrition of Maize Using Impedance Parameter of Leaf Tissue Juice

Liu Yang<sup>1,2</sup> Wang Tao<sup>1,2</sup> Wu Haiyun<sup>2</sup> Zuo Yueming<sup>2</sup>

(1. Department of Electromechanical Technology, Wulanchabu Vocational College, Jining 012000, China

2. College of Engineering, Shanxi Agricultural University, Taigu 030801, China)

**Abstract:** In order to develop a method for rapid detection of total potassium content in leaf of maize, electrical impedance measuring method was used to collect the electrical impedance parameter of the leaf tissue juice under different potassium levels, and the relationship between impedance value and total potassium content of the leaf were investigated. Using stepwise regression method to choose the sensitive frequency for the total potassium content, every regression model included two sensitive frequencies based on which the linear regression equation was the best with the correlation coefficient of 0.83 at least and root mean squared error of 0.16 at most for four growth periods respectively. Therefore, it was demonstrated that impedance value could be a predictor for maize leaf potassium content. Electrical impedance measuring technology could be an available method for potassium fertilizer recommendation in crop.

**Key words:** Maize Potassium nutrition Leaf tissue juice Impedance Diagnosis

### 引言

我国钾资源储量有限, 对钾肥进口依赖程度较高, 近年来钾肥价格的过快上涨已成为农业生产成本增加的原因之一<sup>[1]</sup>。根据作物各生育期需钾规律和钾营养状况进行实时、定量的钾肥施用, 减少钾肥的滥施、多施, 是保障我国钾资源合理利用和钾肥

产业可持续发展的有力措施<sup>[2]</sup>。以化学测试为基础的作物钾营养监测手段已不能满足当前精确农业对作物高效生产的管理要求。而以信息获取快速、准确为特点的光谱检测技术尽管在作物氮营养监测和氮肥管理实践中得到了推广应用<sup>[3]</sup>, 但该技术对由钾营养状况差异导致的反射光谱变化规律及其敏感波段等关键问题还难于做出确切结论<sup>[4]</sup>。鉴于

收稿日期: 2012-01-13 修回日期: 2012-04-02

\* 国家自然科学基金资助项目(30871445)

作者简介: 刘洋, 讲师, 山西农业大学博士生, 主要从事农业信息化、智能传感器设计研究, E-mail: wtylyok@163.com

通讯作者: 左月明, 教授, 博士生导师, 主要从事传感器及测控技术研究, E-mail: zyueming88@yahoo.cn

此,有必要积极探索其他现代检测方法,以突破对作物钾营养状况快速、准确监测的技术瓶颈。

在较宽频率范围内对液体进行电阻抗测量,用获取的电阻抗参数对液相参数进行分析解读,已在牛奶<sup>[5]</sup>、酒类<sup>[6]</sup>、饮料<sup>[7]</sup>、血液<sup>[8]</sup>、油料<sup>[9]</sup>等液态样品的相关指标监测中得到了广泛应用。电阻抗测量方法以小振幅正弦波电位(或电流)为扰动信号,对测量体系影响小,使得扰动与体系响应之间呈近似线性关系。用阻抗谱对电极系统进行研究,还能获得更多的动力学信息及电极界面结构信息,是一种有广阔应用前景的现代检测方法<sup>[10]</sup>。作物叶片组织汁液内含物及其浓度与作物生理状况密切相关<sup>[11]</sup>,常被用于作物抗逆性<sup>[12]</sup>、硝酸盐含量<sup>[13]</sup>等方面的研究。而适于对液态样品监测的电阻抗测量技术在叶片组织汁液方面的相关研究却少见报道。本文以不同施钾处理下大田栽培玉米为研究对象,在电阻抗测量技术对叶片组织汁液检测的可行性分析基础上,分析不同施钾处理对玉米钾营养状况及 1 Hz ~ 100 kHz 频域上汁液总阻抗值的影响,确定叶片钾质量分数差异的敏感频段,构建基于总阻抗值的作物钾营养监测模型,旨在寻求一种简便、快速、准确的玉米钾营养状况监测方法。

## 1 材料与方 法

### 1.1 供试材料与试验设计

供试玉米品种为农大 108 号,于 2011 年 5 月 4 日在山西农业大学农作站内播种,播种密度为 4.5 万株/hm<sup>2</sup>。供试土壤为石灰性褐土,0~20 cm 土层有机质质量分数 1.14%,全氮质量分数 0.06%,碱解氮质量比 49.8 mg/kg,速效磷质量比 4.38 mg/kg,速效钾质量比 105.8 mg/kg。

试验设 4 个施钾处理:K0、K1、K2、K3,施钾量分别为 0、50、100、150 kg/hm<sup>2</sup>,以氯化钾(K<sub>2</sub>O 61.5%)作基肥施入,使玉米表现出由低到高的钾营养状况差异。各处理氮磷肥用量相同:尿素(N 46%)作氮肥,施氮量 150 kg/hm<sup>2</sup>,分 50% 基肥、25% 拔节肥、25% 穗粒肥施入;过磷酸钙(P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 16.5%)作磷肥,施磷量 70 kg/hm<sup>2</sup>,全作基肥施入。以上肥料作基肥时为沟施,作追肥时为穴施。各处理小区面积 20 m<sup>2</sup>。

### 1.2 玉米叶片组织汁液阻抗测定

分别于拔节期(6 月 7 日)、大口期(6 月 30 日)、抽雄期(7 月 17 日)、灌浆期(8 月 12 日)在各小区选取 5 株无病虫害的代表性植株,采摘其功能叶片(拔节期和大口期取植株最上部完全展开叶,抽雄期和灌浆期取穗位叶)用去离子水洗净,待风

干后,置入榨汁钳,充分榨出叶片汁液于烧杯中,用微量移液器从中吸取 1.5 mL,注入自制电极测试槽中(图 1)。阻抗测试仪为 CHI760C 型(上海辰华仪器公司出品)。测试时,工作模式设置为 AC impedance,激励信号为 1 mV,频率范围 1 Hz ~ 100 kHz,测得参数为总阻抗  $Z$ 、实部  $Z'$ (即阻抗的电阻部分)、虚部  $Z''$ (即阻抗的电容部分)和相位角。

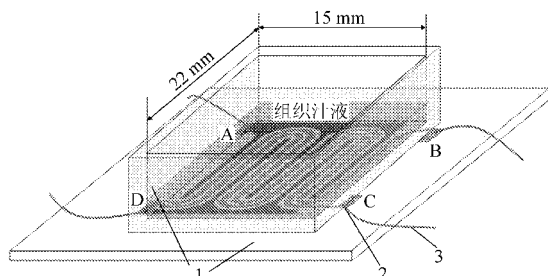


图 1 叉指式四电极及测试槽

Fig. 1 Four-wire interdigital electrode and test well

1. 玻璃 2. 银浆 3. 导线

电极为叉指式四电极<sup>[14]</sup>,从制造成本、易加工性、导电性和化学特性综合考虑,采用不锈钢作为电极材料。如图 1 所示,激励电压从一对外电极 A( $V_{high}$ )和 D( $V_{low}$ )导入组织汁液,并测量一对内电极 B( $I_{high}$ )和 C( $I_{low}$ )上的电流。在实际的液体阻抗测量中,当电极加上激励源后,由于电极表面的氧化还原反应速度比电极及导线内电子输运速度慢的多,导致大量极性相反的离子(团)在电极表面上积累形成双电层,产生电极极化现象<sup>[15]</sup>,对阻抗测试产生不利,四电极就是为了避免电极极化对测试的影响而提出<sup>[16]</sup>。

### 1.3 玉米叶片组织汁液钾质量分数测定

汁液阻抗测定后,将同株剩余的其他叶片全部采摘,用 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 消煮/火焰光度计法对钾质量分数进行测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 叶片组织汁液的阻抗测量体系分析

在将电阻抗测量技术用于对玉米钾营养状况的监测研究之前,有必要对所测叶片组织汁液阻抗数据进行准确性和可靠性校验。除了一定的重复测试校验外,通过分析阻抗数据,建立等效电路并求出等效电路中各等效元件的参数,是较为通用且有效的校验方法。

本试验测试电极条件下的汁液体系阻抗 Nyquist 图(图 2)中,各点从右向左频率依次增大,呈双圆弧轨迹,表现出较好的 Cole 圆弧特征,并且其形状是随着电活性物质浓度的变化而改变,这也表明将电阻抗测量方法应用于作物叶片组织汁液内含物及其浓度的检测是可行的。全频域内,阻抗实

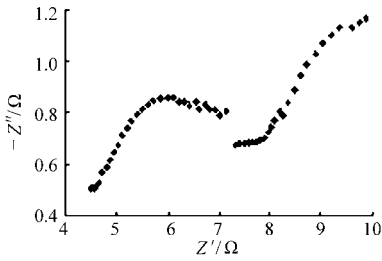


图 2 阻抗测试 Nyquist 图

Fig.2 Nyquist diagram of impedance test

部占主导,高频时阻抗虚部趋于 0,此时阻抗测试电极上的总阻抗基本等价于汁液的电阻。

等效电路的建立,有助于进一步探讨汁液检测中各阻抗成分。Nyquist 图中,在不同频区出现了两个不同圆心和半径的圆弧,代表了两个相差较大的时间常数。根据此过程,用 Zview 软件拟合的等效电路如图 3 所示: $R_s$ 为汁液电阻,即工作电极之间电解质阻抗; $R_p$ 为极化阻抗,当电位远离开路电位时,导致电极表面电流的产生,该电流受到反应动力学和反应物扩散的控制; $R_{ct}$ 为电化学反应动力学控制的电荷转移电阻; $C_c$ 为界面电容; $C_d$ 为双电层电容,即工作电极与电解质之间的电容。对图 2 拟合的等效电路相关元件参数值见表 1。

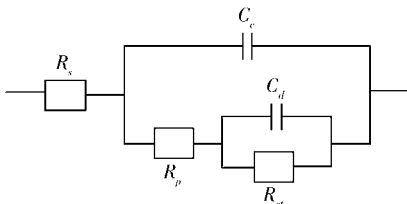


图 3 等效电路

Fig.3 Equivalent circuit

表 1 等效电路元件参数

Tab.1 Parameter value of equivalent circuit

参数	数值	绝对误差	相对误差/%
$R_s/\Omega$	4.78	$5.77 \times 10^{-2}$	1.20
$C_c/F$	$5.95 \times 10^{-5}$	$4.96 \times 10^{-6}$	8.34
$R_p/\Omega$	2.46	$8.56 \times 10^{-2}$	3.48
$C_d/F$	$8.45 \times 10^{-3}$	$1.00 \times 10^{-3}$	11.90
$R_{ct}/\Omega$	2.33	0.14	6.37

## 2.2 不同施钾处理下玉米叶片钾质量分数随生育期变化规律分析

随着生育期的发展,各施钾处理下叶片钾质量分数的变化总趋势下降(图 4),且各生育期钾质量分数都随着施钾量的增加而升高,说明玉米的钾营养状况受到变量施钾处理影响。拔节期到抽雄期是玉米生育期中生长发育最旺盛,对钾吸收强度最大的时期,对缺钾也最为敏感,此时段保证钾营养的供给是取得玉米良好品质和稳产高产的保证。

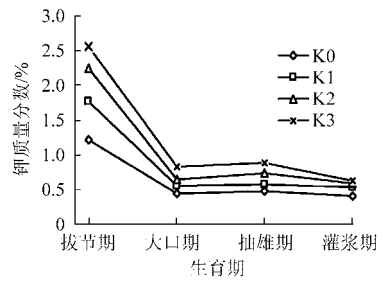


图 4 不同施钾处理叶片钾质量分数随生育期变化规律

Fig.4 Change of leaf potassium content among treatments at different stages

## 2.3 不同施钾处理下玉米叶片组织汁液总阻抗的频域变化规律分析

从汁液总阻抗值 Bode 图(图 5)中可知,各生育期不同施钾处理下,组织汁液总阻抗值随着频率的增加都呈指数减小,到高频时总阻抗值降低幅度趋

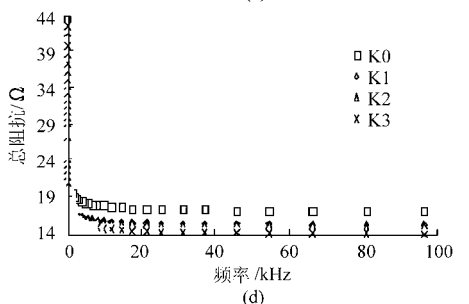
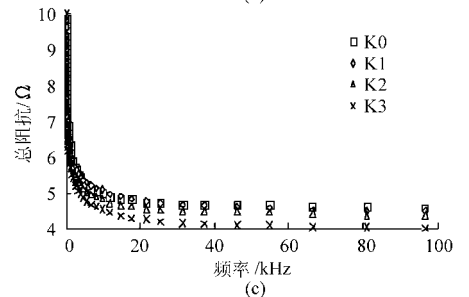
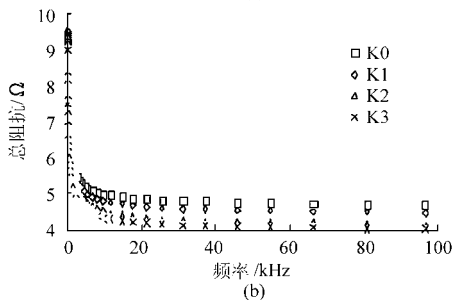
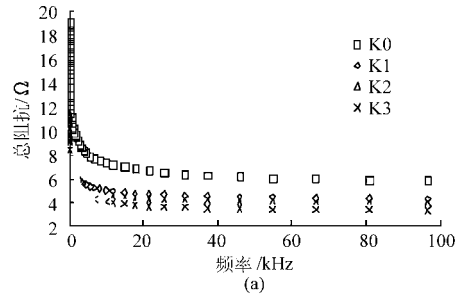


图 5 总阻抗值 Bode 图

Fig.5 Bode diagram of impedance value

(a) 拔节期 (b) 大口期 (c) 抽雄期 (d) 灌浆期

于平缓。同频率下测得的处理间总阻抗值存在差异,且施钾量越大,总阻抗值越小;频率越高,总阻抗值差异越明显。表明所测频率范围内的汁液总阻抗值对叶片钾质量分数差异有不同程度的响应。钾营养的丰缺引起相关生理生化指标的综合变化,使组织汁液中电活性物质种类及浓度发生改变,应该是汁液总阻抗值受施钾处理影响的根本原因。

## 2.4 玉米叶片组织汁液总阻抗值的主成分分析

将各生育期不同施钾处理的 20 个汁液样本和电阻抗测量 1 Hz ~ 100 kHz 频率范围的 60 个点,构成 20 × 60 的总阻抗值矩阵分别进行主成分分析,以对不同施钾处理引起的汁液总阻抗值差异做定性的分析。4 个生育期的前 2 个主成分累积贡献率都在 96% 以上,基本上反映了原多维数据指标的信息,从而可以用这 2 个不相关的主成分表征原有的 60 个频率总阻抗值指标。主成分 1 和 2 的得分图(图 6)可直观显示,4 个施钾处理样本点明显分布于 4 个不同区域中。表明电阻抗测量方法可以对玉米各生育期的钾营养状况做出很好的定性分级判别。

继续探讨各频段上叶片组织汁液总阻抗值对植株钾营养状况差异的响应程度,将有助于建立玉米钾营养状况阻抗监测模型,以达到对钾肥定量施用的目的。

## 2.5 基于叶片组织汁液总阻抗值的钾质量分数逐步回归预测模型

各生育期叶片组织汁液总阻抗值与钾质量分数存在着负相关性(图 7),且当频率大于 90 Hz 时,均呈显著相关。在 1 ~ 500 Hz 范围上,各生育期总阻抗值与钾质量分数的相关系数绝对值从 0.3 左右近乎直线地增加到 0.85 左右;在 500 Hz 之后,相关系数绝对值稳定在 0.8 左右。这些相关性较好的频段,体现了汁液总阻抗值和叶片钾质量分数的良好定量关系。

上文分析已知:在高频时测试电极上的总阻抗值基本等价于汁液电阻,同时也为了减少计算量,就选取在高频 17.6、21.5、25.4、31.3、37.1、45.9、54.7、66.4、81.1、96.7 kHz 上测得的汁液总阻抗值作为自变量  $X$ ,钾质量分数作为因变量  $Y$ ,分别对 4 个生育期的汁液总阻抗值和钾质量分数进行逐步回归分析( $n = 20$ )。

分析结果见表 2,各生育期的最优逐步回归线性模型都含有 2 个频段的总阻抗值变量,并都能解释 83% 以上的钾质量分数变化,均方根误差(RMSE)都小于 0.16。其中对玉米追施钾肥的关键期(拔节期和抽雄期)钾质量分数监测模型的预测效果尤其令人满意。逐步回归方法所建线性模型不

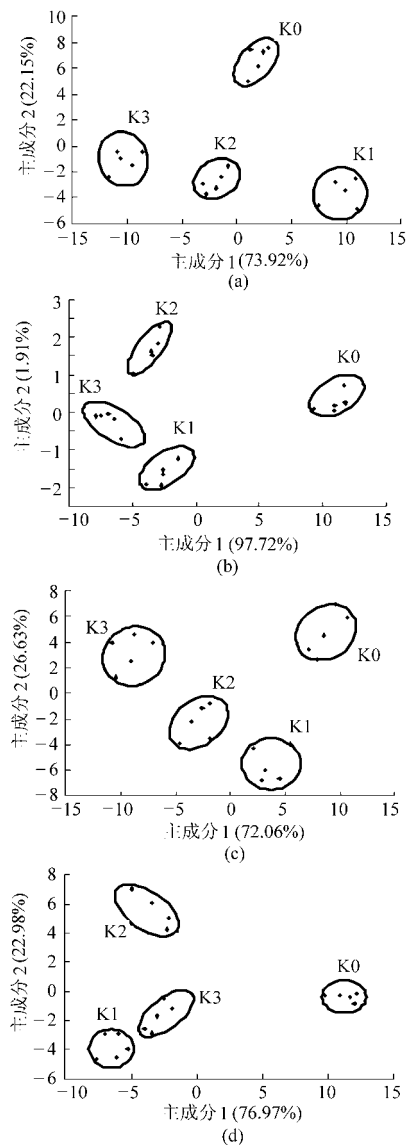


图 6 主成分 1、2 得分散点图

Fig. 6 Score plots obtained from PC1 and PC2

(a) 拔节期 (b) 大口期 (c) 抽雄期 (d) 灌浆期

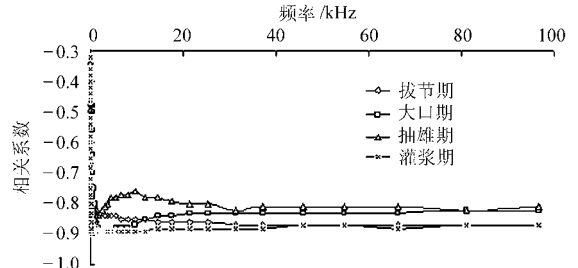


图 7 汁液总阻抗值与叶片钾质量分数的相关曲线

Fig. 7 Correlation curves of juice impedance value and potassium content

仅精度高,而且确定了对钾质量分数响应的敏感频段,为进一步开发点频式作物钾营养状况监测阻抗分析仪奠定了基础。

## 3 结束语

各生育期玉米叶片钾质量分数随着施钾量水平

表 2 不同生育期叶片钾质量分数逐步回归模型

Tab.2 Stepwise regression model of potassium content at different stages

生育期	逐步回归模型	$R^2$	RMSE
拔节期	$Y = 4.66 - 1.37X_{17.6\text{ kHz}} +$	0.866 6	0.122 3
	$0.66X_{96.7\text{ kHz}}$		
大口期	$Y = 3.17 + 7.52X_{81.1\text{ kHz}} -$	0.879 5	0.120 8
	$8.02X_{96.7\text{ kHz}}$		
抽雄期	$Y = 3.29 + 7.99X_{17.6\text{ kHz}} -$	0.844 2	0.152 6
	$8.56X_{21.5\text{ kHz}}$		
灌浆期	$Y = 1.58 + 0.42X_{45.9\text{ kHz}} -$	0.834 4	0.157 4
	$0.48X_{81.1\text{ kHz}}$		

的增加而上升,钾营养丰缺对植株体内相关代谢产生的影响,是叶片组织汁液电阻抗参数随植株钾营养状况差异而变化的生理基础。在 1 Hz ~ 100 kHz 频域上,汁液总阻抗值随频率的增加呈指数减小,总阻抗值与钾质量分数为负相关性,且频率较高时,相关性越好。用 10 个相关性较好频段的汁液总阻抗值对叶片钾质量分数作逐步回归分析,建立的各生育期钾质量分数最优线性回归预测模型都有较高的精度。电阻抗测量技术可以作为农作物信息的获取手段,实现对玉米钾营养状况的快速、准确监测,为钾肥的实时定量施用提供决策支持。

## 参 考 文 献

- 孙爱文,张卫峰,杜芬,等. 中国钾资源及钾肥发展战略[J]. 现代化工,2009,29(9):10~14.  
Sun Aiwen, Zhang Weifeng, Du Fen, et al. China's development strategy on potash resources and fertilizer[J]. Modern Chemical Industry,2009,29(9):10~14. (in Chinese)
- 刘国栋,刘更另. 论缓解我国钾源短缺问题的新对策[J]. 中国农业科学,1995,28(1):25~32.  
Liu Guodong, Liu Gengling. A new strategy alleviating shortage of potassium resource in China[J]. Scientia Agricultura Sinica, 1995,28(1):25~32. (in Chinese)
- 陈青春,田永超,姚霞,等. 基于冠层反射光谱的水稻追氮调控效应研究[J]. 中国农业科学,2010,43(20):4149~4157.  
Chen Qingchun, Tian Yongchao, Yao Xia, et al. Effects of nitrogen fertilizer top-dressing based on canopy reflectance spectra in rice[J]. Scientia Agricultura Sinica, 2010,43(20):4149~4157. (in Chinese)
- 王磊,白由路. 基于光谱理论的作物营养诊断研究进展[J]. 植物营养与肥料学报,2006,12(6):902~912.  
Wang Lei, Bai Youlu. Research advance on plant nutrition diagnosis based on spectral theory[J]. Plant Nutrition and Fertilizer Science,2006,12(6):902~912. (in Chinese)
- Das S, Sivaramakrishna M, Biswas K, et al. Performance study of a 'constant phase angle based' impedance sensor to detect milk adulteration[J]. Sensors and Actuators A: Physical, 2011, 167(2):273~278.
- Jr A R, Sousa H C, Malmegrim R R, et al. Wine classification by taste sensors made from ultra-thin films and using neural networks[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2004, 98(1):77~82.
- Zywicka R, Pierzynowska-Korniak G, Wójcik J. Application of food products electrical model parameters for evaluation of apple purée dilution[J]. Journal of Food Engineering,2005, 67(4):413~418.
- Ribaut C, Reybier K, Reynes O, et al. Electrochemical impedance spectroscopy to study physiological changes affecting the red blood cell after invasion by malaria parasites[J]. Biosensors and Bioelectronics, 2009, 24(8):2721~2725.
- Ulrich C, Petersson H, Sundgren H, et al. Simultaneous estimation of soot and diesel contamination in engine oil using electrochemical impedance spectroscopy[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2007, 127(2):613~618.
- Huang V M, Wu S, Orazem M E, et al. Local electrochemical impedance spectroscopy: a review and some recent developments [J]. Electrochimica Acta,2011, 56(23):8048~8057.
- 刘晓燕,何萍,金继运. 钾在植物抗病性中的作用及机理的研究进展[J]. 植物营养与肥料学报,2006,12(3):445~450.  
Liu Xiaoyan, He Ping, Jin Jiyun. Advances in effect of potassium nutrition on plant disease resistance and its mechanism[J]. Plant Nutrition and Fertilizer Science,2006,12(3):445~450. (in Chinese)
- 杨艳丽,谭挺,罗文富. 马铃薯不同品种组织汁液 pH 值与抗病性的相关性分析[J]. 云南农业大学学报,2008,23(2):253~256.  
Yang Yanli, Tan Ting, Luo Wenfu. Analysis of the relationship between the pH value of the tissue juices of different potato varieties and disease resistance[J]. Journal of Yunnan Agricultural University,2008,23(2):253~256. (in Chinese)
- 米艳华,李茂萱,潘艳华,等. 玉米 N 素营养快速诊断精准施肥技术研究[J]. 西南农业学报,2008,21(2):402~407.  
Mi Yanhua, Li Maoxuan, Pan Yanhua, et al. Studies on precision fertilization technology for maize nitrogen nutrition rapid diagnose[J]. Southwest China Journal of Agricultural Sciences,2008,21(2):402~407. (in Chinese)
- Hagen G, Schulz A, Knörr M, et al. Four-wire impedance spectroscopy on planar zeolite/chromium oxide based hydrocarbon gas sensors[J]. Sensors,2007,7(11):2681~2692.
- Padmaraj D, Miller J H, Wosik J, et al. Reduction of electrode polarization capacitance in low-frequency impedance spectroscopy by using mesh electrodes[J]. Biosensors and Bioelectronics, 2011, 29(1):13~17.
- 杨卫平,胥飞. 基于四电极的液体阻抗谱测量系统[J]. 测控技术,2010,29(4):5~8.  
Yang Weiping, Xu Fei. An impedance spectroscopy measurement system of conductive liquid based on four-electrode principle [J]. Measurement & Control Technology,2010,29(4):5~8. (in Chinese)