

DOI:10.3969/j.issn.1000-1298.2010.01.020

鸡粪工厂化堆肥过程中有机质含量预测模型^{*}

王晓燕 黄光群 韩鲁佳
(中国农业大学工学院, 北京 100083)

【摘要】 以 148 份肉鸡粪和菊花渣工厂化高温堆肥过程样品为研究对象,分别探讨了基于基本理化指标和近红外光谱预测鸡粪堆肥过程中有机质含量的可行性。根据样品中干物质含量、pH 值和电导率 3 种理化指标与有机质含量的相关关系建立了基于理化指标预测有机质含量的一元和二元线性回归模型。结果表明,利用干物质含量预测有机质含量简便、易行且最具实际应用价值($R^2 = 0.81$, $P < 0.001$)。采用多元线性回归、主成分回归和偏最小二乘回归 3 种定量分析方法分别建立了鸡粪堆肥过程有机质含量的近红外预测模型。其中,主成分回归和偏最小二乘定量分析方法所得预测模型的验证决定系数(r^2)均为 0.95,验证相对分析误差(RPD)均大于 4.0,所建模型的预测精度较高,可用于实际检测工作。

关键词: 鸡粪 工厂化堆肥 有机质 理化指标 近红外光谱
中图分类号: S14; X7 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-1298(2010)01-0101-05

Prediction Model for Organic Matter Content in Chicken Manure during Plant-field Composting

Wang Xiaoyan Huang Guangqun Han Lujia
(College of Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083, China)

Abstract

The objective of this study was to explore the feasibility to estimate organic matter (OM) content in chicken manure during aerobic composting. Two types of regression methods were used with physicochemical properties and near-infrared spectroscopy (NIRS). Single and two variable linear regressions between the values of dry matter (DM), pH value, electrical conductivity (EC) and OM content were developed. Results showed that it was significant in practice to estimate the OM content using DM value with a higher coefficient of determination ($R^2 = 0.81$, $P < 0.001$). In addition, multiple linear regression (MLR), principle component regression (PCR) and partial least square regression (PLS) were used to develop NIRS models for OM. It was observed that the both models of PCR and PLS were robust with the coefficient of determination in validation set $r^2 = 0.95$, respectively. And both the ratios of standard deviation of validation set to root mean square error of prediction (RPD) are greater than 4.0.

Key words Chicken manure, Plant-field composting, Organic matter, Physicochemical properties, Near-infrared spectroscopy

引言

我国是农业大国,近年来随着畜牧养殖业规模

化和集约化的发展,畜禽粪便年产量已近 30 亿 t。大量的畜禽粪便若处理不当极易造成水体、大气、农作物和生态环境污染,给人类健康带来极大损

收稿日期: 2009-01-12 修回日期: 2009-02-26
^{*} “十一·五”国家科技支撑计划资助项目(2006BAD07A13-2、2006BAD10B05)
作者简介: 王晓燕,博士生,主要从事生物质资源开发与利用相关技术研究,E-mail: wodeaiqi@126.com
通讯作者: 韩鲁佳,教授,博士生导师,主要从事生物质资源开发与利用相关技术研究,E-mail: hanlj@cau.edu.cn

害^[1]。高温好氧堆肥是畜禽粪便无害化和资源化利用的重要途径^[2]。堆体初始有机质含量是影响堆肥成效的关键因素之一,堆肥过程中有机物质的降解与转化效率能客观地反映堆肥腐熟度、稳定度及堆肥品质。因此,如能实现畜禽粪便工厂化堆肥过程中有机质含量的实时和在线测定,将有助于堆肥过程动态监测和产品质量的提高。

传统的实验室分析方法需对样品进行物理、化学等预处理,耗时费力且会破坏待测样品。近年来,国内外研究学者一直致力于寻求简便、高效的快速分析方法,如利用畜禽粪便中干物质含量、酸碱度、电导率和密度等基本理化指标预测氮、磷、钾等主要肥料成分含量^[3-7],并开发了相应的成分速测仪^[8-11]。近 红 外 光 谱 技 术 (near-infrared spectroscopy,简称 NIRS)具有高效、无损和可同时测定多种成分等特点,已在畜禽粪便及堆肥过程中基本理化指标和营养成分含量的测定中取得了较好的效果^[12-20],但主要集中于试验用静态堆肥。利用干物质含量、酸碱度和电导率等基本理化指标预测畜禽粪便堆肥过程中有机质含量的相关研究尚未见报道。另外,畜禽粪便组成受不同种类和畜禽不同生长阶段的影响较大,不同堆肥工艺条件下其物质转化规律亦表现出较大差异,利用近红外光谱技术进行预测分析时精度和适用性也会受较大影响。本研究以鸡粪工厂化堆肥生产的实际情况,分别利用基本理化指标和近红外光谱法进行堆肥过程有机质含量预测模型研究。

1 材料与方法

1.1 堆肥试验与样品的收集

供试样品采自我国大型畜禽粪便有机肥生产基地——山东省诸城市金土地有机肥有限责任公司。堆肥原料为肉鸡粪和菊花渣,堆肥发酵池长 65 m、宽 6 m、高 1.2 m,发酵池底部进行强制曝气。原料经预混后由发酵池一端进料,堆肥结束时由另一端输出,生产周期为 60 d,两天用翻抛机翻堆一次。堆肥过程中,共采集不同区段和不同深度处代表性堆肥样品 148 份。所采集样品置于 -4℃冷柜中保存备用。

1.2 实验室化学分析

供试样品各理化指标的测定参照 TMECC^[21]相关标准。样品酸碱度和电导率分别使用酸碱度计 (SC8221 日本横河电机株式会社)和电导率仪 (SC8231 日本横河电机株式会社)进行测定。干物质含量的测定采用热风干燥法 (65℃,24 h)。一部分样品经热风干燥后粉碎过 1 mm 筛,用于近红外光谱的采集和有机质含量的测定,其中有机质含量

的测定采用灼烧法 (550℃下烧至恒重)。每个试样取两个平行样进行测定,以其算术平均值为测定结果。

1.3 近红外光谱数据采集

本研究中样品光谱的采集使用 Antaris 型傅里叶变换近红外光谱仪 (美国 Thermo Nicolet 公司生产),带漫反射积分球附件,检测器为铟镓砷 (InGaAs),旋转式石英样品池内径为 5 cm。仪器的采集参数:分辨率为 8 cm⁻¹,光谱采集范围 10 000 ~ 4 000 cm⁻¹,扫描次数 32 次。每个样品重复装填 3 次,取平均光谱为样品光谱。

1.4 基于理化指标的预测模型

基于理化指标的鸡粪堆肥过程有机质含量的数据分析使用 SPSS 10.0 分析软件。所建线性模型可表示为 $Y = aX_1 + bX_2 + c$;式中 Y 为因变量,本文中代表有机质含量; X_1 和 X_2 为自变量,本文中代表理化指标。并对所建模型进行 F 检验和 t 检验。模型评价指标采用决定系数 (R^2) 和预测标准差 (RMSEP)。

1.5 基于近红外光谱的预测模型

利用 Antaris 型傅里叶变换近红外光谱仪定量分析软件进行光谱预处理方法的选择和模型的建立与验证。分别采用多元线性回归 (MLR)、主成分回归 (PCR) 和偏最小二乘法 (PLS) 结合平滑 (smooth)、微分 (derivative)、变量标准化 (SNV) 和附加散射校正 (MSC) 等数学方法建立近红外光谱预测模型。为了防止过拟合现象的发生,采用留一法全交叉验证 (leave-one-out cross validation)。校正模型建立过程中根据光谱影响值 (leverage) 和化学值绝对误差 (residual) 的大小进行异常样品的判断与剔除。并根据预测标准差 (RMSEP)、校正模型决定系数 (R^2) 和校正标准差 (RMSEE) 确定最优模型,根据相对分析误差 (RPD) 对模型进行进一步评价。如果 $RPD > 3$,表示所建模型非常优秀,可以用于实际检测;如果 $2.5 < RPD < 3$,表示所建模型效果良好;如果 $2.0 < RPD < 2.5$,所建模型用于定量分析可行,但精度有待于进一步提高;如果 $1.5 < RPD < 2.0$,表示所建模型只能用于数值大小定性判断;如果 $RPD < 1.5$,说明所建模型不可用^[22]。

2 试验结果与分析

2.1 样品理化指标测定结果

如表 1 所示,148 个试验样品的干基有机质含量平均值为 68.73%。其中,最小值为 52.52%,最大值为 76.59%,含量变异范围较大,样品具有较好的代表性。

表 1 样品理化指标统计

Tab.1 Composition statistics determined by conventional analysis

指标	平均值	最小值	最大值	标准偏差
酸碱度 (pH 值)	7.53	6.55	9.06	0.57
电导率 (EC)/ dS·m ⁻¹	10.33	5.42	14.06	1.71
干物质 (DM)/ %	43.70	31.79	90.98	11.18
有机质 (OM)/ %	68.73	52.52	76.59	4.95

2.2 基于理化指标的有机质含量预测模型

2.2.1 一元线性模型

利用干物质、酸碱度和电导率建立快速预测鸡粪工厂化堆肥过程有机质含量一元线性回归模型如表 2 所示,各回归方程均在 0.001 水平处高度显著,且各方程的系数均通过了 *t* 检验(0.001 水平)。其

表 2 基于理化指标的有机质含量一元预测模型

Tab.2 Single property regressions for OM

因变量	自变量	预测方程	决定系数(<i>R</i> ²)	<i>F</i> 检验(<i>P</i>)	<i>t</i> 检验(<i>P</i>)	标准误差/%
有机质(OM)	干物质(DM)	OM = -0.40DM + 86.18	0.81	<0.001	<0.001	2.15
	酸碱度(pH 值)	OM = -5.96pH + 113.61	0.47	<0.001	<0.001	3.62
	电导率(EC)	OM = 1.67EC + 51.46	0.33	<0.001	<0.001	4.05

表 3 基于理化指标的有机质含量二元预测模型

Tab.3 Two variable property regressions for OM

因变量	自变量	预测方程	决定系数(<i>R</i> ²)	<i>F</i> 检验(<i>P</i>)	<i>t</i> 检验(<i>P</i>)	标准误差/%
有机质(OM)	DM、pH 值	OM = -0.43DM + 0.68pH + 82.29	0.82	<0.001	<0.001	2.15
	DM、EC	OM = -0.41DM - 0.07EC + 87.27	0.81	<0.001	<0.001	2.16
	pH 值、EC	OM = -4.80pH + 0.55EC + 99.22	0.49	<0.001	<0.001	3.57

由表 2 和表 3 可知,最优二元线性回归模型精度与最优一元线性模型精度基本相同。本着简化模型和实际应用的原则,建议对鸡粪堆肥过程有机质含量使用干物质进行快速测定,其相关关系如图 1 所示。

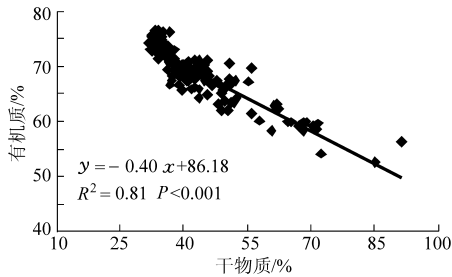


图 1 基于理化指标的鸡粪堆肥有机质含量预测散点图

Fig.1 Scatter plot of calculated *vs* actual values based on physicochemical properties

2.3 基于近红外光谱的有机质含量预测模型

2.3.1 近红外漫反射光谱

图 2 为 148 个鸡粪工厂化堆肥过程样品的近红外漫反射光谱图。由于鸡粪堆肥样品中多为有机物

中,以干物质为自变量的一元线性回归方程精度最高,决定系数(*R*²)和预测标准差(RMSEP)分别为 0.81 和 2.15%。以酸碱度或电导率为自变量的回归模型虽然在 0.05 水平处高度显著,但模型精度较低,用于快速测定误差较大。

2.2.2 二元线性模型

如表 3 所示,分别以干物质-酸碱度、干物质-电导率、酸碱度-电导率为自变量建立二元线性回归方程,得到较理想的拟合效果。其中,以干物质-酸碱度为自变量的二元线性回归方程精度最高,决定系数(*R*²)和预测标准差(RMSEP)分别为 0.82 和 2.15%,其次为以干物质-电导率为自变量的二元线性回归方程。

质,含有大量的 C—H、N—H、O—H、S—H、C—O 和 C—C 化学键的官能团,所以光谱中含有丰富的信息,主要集中于 7 500 ~ 4 000 cm⁻¹ 范围内,其中合频近红外谱带位于 5 000 ~ 4 000 cm⁻¹ 处,一级倍频谱带位于 7 000 ~ 5 000 cm⁻¹ 处。

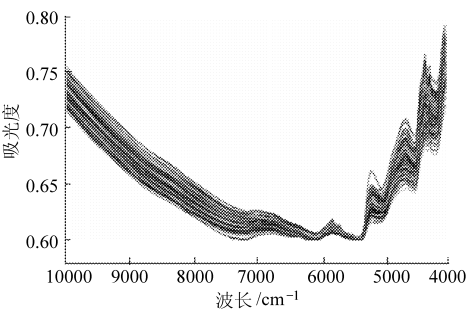


图 2 鸡粪堆肥过程样品的近红外光谱(干基)

Fig.2 NIR spectra of chicken manure during composting (DM)

2.3.2 近红外定量分析方法的选择

近红外光谱分析常用的化学计量学方法主要有多元线性回归(MLR)、主成分回归(PCR)、偏最小二乘法(PLS)和人工神经网络(ANN)等。其中,

MLR、PCR 和 PLS 主要用于样品的质量参数与变量间呈线性关系的关联,人工神经网络常用于非线性关系的建立。本试验选择 MLR、PCR 和 PLS 进行近红外光谱定量分析。

2.3.3 光谱预处理及异常样品剔除

以偏最小二乘法为例,利用 TQ Analysis v6.0 定量分析软件建立近红外模型。按照样品中有机质含量浓度梯度隔3选1选择样品作为外部验证集,其余为建模用校正集样品。通过平滑、归一化和基线校正等方法对光谱进行预处理,根据光谱影响值和化学值绝对误差剔除异常样品。预处理方法的选择如表4所示。

表 4 光谱预处理方法的选择

Tab.4 Statistics of spectral pretreatments for OM

光谱预处理方法				定标结果		
平滑	归一化		微分	主因子数	R^2	RMSECV/%
	MSC	SNV				
			* 1	2	0.956	1.52
	*			10	0.978	1.29
	*		* 1	5	0.977	1.42
		*		9	0.970	1.43
		*	* 1	6	0.978	1.66
* 3(2)	*			10	0.978	1.29
* 3(2)		*	* 1	6	0.978	1.66
* 7(2)		*	* 1	6	0.974	1.46
* 9(3)			* 1	5	0.975	1.43

注: * 代表选择这种处理方法,其中:平滑处理(smooth)方法中*后面的数值代表平滑点数,括号中的数值代表平滑次数;微分处理(derivative)方法中*后面的数值代表选择微分的阶数。

2.3.4 校正模型的建立与验证

分别采用 MLR、PCR 和 PLS 三种定量分析方法建立鸡粪工厂化堆肥过程中有机质含量的 NIRS 模型,并利用独立的外部验证集样品对模型的预测能力进行检验列于表5。其中,采用主成分回归(PCR)和偏最小二乘法(PLS)定量分析方法所得校正模型的验证决定系数(r^2)均为0.95,相对分

析误差(RPD)均大于4.0,所建模型的预测精度较高,可用于实际检测工作。

表 5 有机质含量近红外光谱预测模型

Tab.5 Statistics of calibration and validation for OM

回归方法	校正集			验证集			RPD
	n	R^2	RMSEC/%	n	r^2	RMSEP/%	
PLS	108	0.93	1.25	37	0.95	1.12	4.58
PCR	108	0.92	1.27	37	0.95	1.13	4.54
MLR	108	0.82	1.93	37	0.89	1.86	2.76

采用偏最小二乘法(PLS)定量分析方法,校正集和验证集化学分析值与近红外预测值的相关关系如图3所示。采用多元线性回归(MLR)定量分析方法所得校正模型的验证决定系数(r^2)校正相对分析误差(RPD)分别为0.89、2.76,与前两种方法相比预测精度较差。

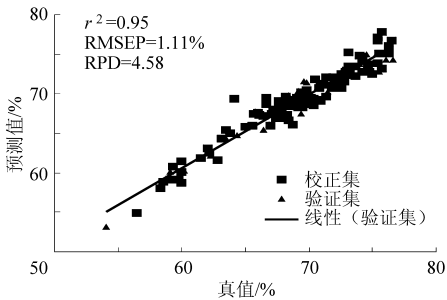


图3 基于近红外光谱的鸡粪堆肥有机质含量预测散点图

Fig.3 Scatter plot of calculated vs actual values by NIRS

3 结束语

以酸碱度、电导率和干物质等基本理化指标和近红外光谱法分别建立了鸡粪工厂化堆肥过程有机质含量的预测模型。基于理化指标的预测模型中,以干物质为自变量的一元线性模型最为简便可行。基于近红外光谱的预测模型中,采用主成分回归和偏最小二乘法建立的定量模型均具有较高精度,且优于基于理化指标的预测模型,可用于具有较高精度要求的实际检测工作。

参 考 文 献

1 张福锁,马文齐,陈新平,等. 养分资源综合管理技术研究与应用[M]. 北京:中国农业大学出版社,2006.

2 黄光群,韩鲁佳,杨增玲. 近红外漫反射光谱法快速测定畜禽粪便堆肥多组分含量[J]. 光谱学与光谱分析,2007,27(11):2 203 ~ 2 207.
Huang Guangqun, Han Lujia, Yang Zengling. Feasibility of using near-infrared reflectance spectroscopy for the analysis of compositions of livestock manure compost[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2007, 27 (11): 2 203 ~ 2 207. (in Chinese)

3 Stevens R J, O’Bric C J, Carton O T. Estimating nutrient content of animal slurries using electrical conductivity[J]. The Journal of Agricultural Science, 1995,125(2): 233 ~ 238.

4 Williams J R, Chambers B J, Smith K A, et al. The development of user friendly systems for on-farm estimation of the

- available nitrogen content in solid manures and slurries[M]. MAFF Open Contract CSA 2849. ADAS and IGER, UK, 1996.
- 5 Scotford I M, Cumby T R, White R P, et al. Estimation of the nutrient value of agricultural slurries by measurement of physical and chemical properties[J]. *Agricultural Engineering Research*, 1998, 71(3): 291 ~ 305.
 - 6 Van Kessel J S, Reeves III J B. On-farm quick tests for estimating nitrogen in dairy manure[J]. *Dairy Science*, 2000, 83(8): 1 837 ~ 1 844.
 - 7 Yang Z L, Han L J, Li Q F, et al. Estimating nutrient contents of pig slurries rapidly by measurement of physical and chemical properties[J]. *The Journal of Agricultural Science*, 2006, 144(3): 261 ~ 267.
 - 8 Tunney H. Dry matter, specific gravity and nutrient relationships of cattle and pig slurry[M] // *Engineering Problems with Effluents from Livestock*, EEC, Luxembourg, 1979.
 - 9 Tunney H. Slurry-meter for estimating dry matter and nutrient content of slurry[M] // *Long-term Effects of Sewage Sludge and Farm Slurries Applications*, Elsevier Applied Science Publishers, New York, 1985: 216 ~ 223.
 - 10 Chescheir G M, Westerman P W. Rapid methods for determining nutrients in livestock manures[J]. *American Society of Agricultural Engineers*, 1985, 28(6): 1 817 ~ 1 824.
 - 11 Cross T, Wright P. Using electronic conductivity to determine ammonia content of dairy manure[C] // *American Society of Agricultural Engineers Annual International Meeting*, Paper No. 962080. Am. Soc. Agric. Eng., St. Joseph, MI, 1996.
 - 12 Takashi A, Shimizu S, Koga T, et al. Quick determination of total nitrogen, total carbon, and crude ash in cattle manure using near infrared reflectance spectroscopy[J]. *Soil Science and Plant Nutrition*, 1993, 64(6): 669 ~ 675.
 - 13 Nakatani M, Harada Y. Principal component analysis of near infrared spectra of animal waste compost[J]. *Soil Science and Plant Nutrition*, 1995, 66(4): 422 ~ 424.
 - 14 Nakatani M, Harada Y, Kaga K, et al. Near infrared spectroscopy analysis of the changes in quality of cattle wastes during composting processes[J]. *Soil and Fertility Society*, 1996, 66(2): 159 ~ 161.
 - 15 Nam J J, Lee S H. Non-destructive analysis of compost by near infrared spectroscopy[J]. *Chemical Society*, 2000, 44(5): 410 ~ 414.
 - 16 Ko H J, Choi H L, Park H S, et al. Prediction of heavy metal content in compost using near infrared reflectance spectroscopy[J]. *Animal Sciences*, 2004, 17(12): 1 736 ~ 1 740.
 - 17 Malley D F, McClure C, Martin P D, et al. Compositional analysis of cattle manure during composting using a field-portable near-infrared spectrometer[J]. *Soil Science and Plant Analysis*, 2005, 36(4): 455 ~ 475.
 - 18 Huang G Q, Han, L J, Yang Z L, et al. Evaluation of the nutrient metal content in Chinese animal manure compost using nearinfrared spectroscopy (NIRS)[J]. *Bioresource Technology*, 2008, 99(17): 8 164 ~ 8 169.
 - 19 Aibrechta R, Joffreb R, Grosa R, et al. Efficiency of near-infrared reflectance spectroscopy to assess and predict the stage of transformation of organic matter in the composting process[J]. *Bioresour. Technol.*, 2008, 99(2), 448 ~ 455.
 - 20 樊霞, 韩鲁佳, 皇才进, 等. 基于近红外光谱技术的牛粪成分含量测定方法[J]. *农业机械学报*, 2006, 37(3): 76 ~ 79.
Fan Xia, Han Lujia, Huang Caijin, et al. Determination of nutrient contents in beef manure with near infrared reflectance spectroscopy[J]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*, 2006, 37(3): 76 ~ 79. (in Chinese)
 - 21 Thompson W H, Legee P B, Millner P D, et al. Test methods for the examination of composting and compost[M]. Washington: US Composting Council, 200.
 - 22 Saey 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.