

文章编号: 1672-8785(2012)12-0040-05

基于反射光谱和主成分分析的生物炭快速溯源鉴别研究

杨海清^{1,2} 杨生茂^{2,3}

(1. 浙江工业大学信息工程学院, 浙江 杭州 310032 ;

2. 浙江省生物炭工程技术研究中心, 浙江 杭州 310021 ;

3. 浙江省农业科学院环境资源与土壤肥料研究所, 浙江 杭州 310021)

摘 要: 快速鉴别生物炭源质对生物炭的合理开发与应用具有重要意义。本实验以 14 种生物炭为研究对象, 采用全校验主成分分析 (PCA) 方法对样本光谱进行数据压缩和主成分提取。由第一、第二主成分得分构成的二维分布图显示了不同源质生物质的样本分布特点。由前 3 个主成分构成的线性鉴别模型 (PC-LDA) 应用于验证集样本预测效果最佳, 判错个数最少。实验结果表明, 光谱技术结合主成分分析方法能够实现生物炭源质的快速鉴别与诊断。

关键词: 生物炭; 光谱技术; 主成分分析; 溯源

中图分类号: O433.4; S123 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3969/j.issn.1672-8785.2012.12.07

Rapid Identification of Biochar Traceability Based on Reflection Spectroscopy and Principal Component Analysis

YANG Hai-qing^{1,2}, YANG Sheng-mao^{2,3}

(1. College of Information Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032, China;

2. Zhejiang Biochar Engineering Technology Research Centre, Hangzhou 310021, China;

3. Institute of Environmental Resources and Soil Fertilizer, Zhejiang Academy of Agriculture Sciences, Hangzhou 310021, China)

Abstract: Rapid identification of biochar traceability is of importance to the reasonable development and application of biochar. In this experiment, 14 kinds of biochar are taken as the research samples. The measured spectral data and principal components are compressed and extracted respectively by using the principal component analysis (PCA). The two dimensional distribution profile derived with the first and second principal components exhibits the distribution characteristics of different biochar samples. The linear identification model formed by the first three principal components has the best prediction effectiveness and the fewest error for the validation set. The experimental result shows that the spectroscopy combined with PCA can be used for the rapid identification and diagnosis of biochar.

Key words: biochar; spectroscopic technology; principal component analysis; traceability

收稿日期: 2012-10-17

基金项目: 浙江省自然科学基金资助课题 (Y1090885); 国家公益性行业专项 (201003059); 杭州市重大科技专项 (20120433B41)

作者简介: 杨海清 (1971-), 男, 浙江温岭人, 博士, 副教授, 主要从事先进传感技术和传感器研究。

E-mail: yanghq@zjut.edu.cn

通讯作者: 杨生茂 (1963-), 男, 陕西礼泉人, 博士, 研究员, 主要从事生物质炭化技术与土壤生物炭固碳减排效应等工作。E-mail: yangshengmao@263.net

0 引言

生物炭是生物质在缺氧条件下不完全燃烧热裂解后形成的产物, 如木炭、竹炭、秸秆炭、稻壳炭等, 其可溶性极低, 孔隙度的和比表面积大, 且吸附力、抗氧化力和抗生物分解能力强。生物炭在土壤肥力改良、土壤固碳增汇减排以及受污染环境修复等方面具有显著作用^[1]。国内外对生物炭的性能和应用已有较多的研究报道^[2-8]。生物炭的理化性能不仅受炭化过程中温度、时间、强度等工艺参数的影响, 还与生物炭源质材料有关。据文献报道^[9], 以不同原料如蓖麻秸秆、花生秸秆、大豆秸秆和稻壳为原料的生物炭对水溶液中甲基紫 (俗称龙胆紫, 一种染色剂) 的吸附能力存在差别。生物炭使用部门往往也需要对生物炭进行溯源鉴别, 从中筛选出具有特定材料性能的生物炭。各种来源的生物质经过炭化工艺加工被制备成生物炭后, 外观上都呈深黑色, 肉眼不易区分鉴别。而传统的理化测试步骤繁琐, 测试时间长, 不适合用于生物炭的快速鉴别。因此有必要开展生物炭快速溯源鉴别方法研究。

近年来, 红外光谱技术因其测试速度快、重复性好、测试精度较高、易于现场使用等优点而

得到广泛关注。国外学者利用傅里叶红外光谱对橘色合欢树^[10]、山核桃壳^[11]、柳枝稷^[12]、甜菜根^[13]等生物炭进行过红外光谱特征分析。国内相关研究起步较晚, 研究成果不多, 有关利用光谱技术对生物炭快速溯源鉴别的事例还未见文献报道。

本文以 14 种生物炭为研究对象, 利用可见-近红外光谱技术并结合化学计量学方法, 对生物炭光谱特征进行了定性和定量鉴别分析。

1 材料与方 法

1.1 生物炭 (种类) 来源与样本制备

浙江省生物炭工程技术研究中心为本实验提供了 14 种生物炭, 源质多样, 其中农业废弃物 7 种 (玉米、苍糠、花生壳、山核桃壳、稻秆、麦秆), 林业废弃物 4 种 (毛竹、食用菌菌渣、木屑、柠条), 生活垃圾 1 种, 生物炭复合肥 1 种、养殖排泄物 1 种 (猪粪)。表 1 列出了实验用生物炭的中英文名称及缩略词, 以方便下文使用。生物炭用研钵磨细, 获得颗粒直径小于 0.1mm 的样本。每种生物炭制备 10 个样本, 共有 140 个样本用来分析测试。

表 1 生物炭中英文名称

编号	生物炭种类	英文名称	缩略词
a	毛竹生物炭	Bamboo biochar	bb
b	玉米秆生物炭	Corn straw biochar	csb
c	玉米芯生物炭	Corn cob biochar	ccb
d	食用菌菌渣生物炭	Edible mushroom residue biochar	emrb
e	苍糠生物炭	Glume biochar	gb
f	生活垃圾生物炭	Life rubbish biochar	lr
g	花生壳生物炭	Peanut shell biochar	psb
h	山核桃壳生物炭	Pecan shell biochar	peb
i	稻秆生物炭	Rice straw biochar	rsb
j	麦秆生物炭	Wheat straw biochar	wsb
k	木炭	Wood biochar	wb
l	柠条生物炭	Korshinsk peashrub biochar	kpb
m	炭基复合肥	Char-basal fertilizer	cbf
n	猪粪生物炭	Pig (swine) manure biochar	pmb

1.2 光谱测试

光谱测试采用美国海洋光学 (Ocean Optics) 公司生产的 Maya2000Pro 光谱仪, 波长范围为 203.64~1128.05nm, 本实验使用 350.22~1100.03nm 波段 (1690 个波长点) 进行光谱分析。生物炭样本研磨、混匀、过筛后用塑料器皿盛放。样本直径为 2cm, 高约 5mm。将表面压平, 使光反射度达到最大。光纤探头垂直放置于样本上方 1cm 左右处。光源为 10W 卤钨灯。光线经样本漫反射后, 由探头接收再经光纤传输到光谱仪, 光谱数据经 USB 接口发送到计算机上。光谱采用 SpectraSuite 软件采集, 使用前需进行光谱仪参数优化调节 (积分时间为 150 ms, 平均次数为 10 次, 平滑度为 9), 记录参照谱线和暗谱线, 并据此对样本谱线进行转换, 获得样本漫反射光谱曲线。

1.3 数据处理及分析方法

原始光谱经 Savitzky-Golay 平滑滤波后再作基线偏置校正处理。经过预处理的光谱数据采用非线性迭代偏最小二乘 (Non-linear Iterative Partial Least Squares algorithm, NIPALS) 主成分分析算法进行数据压缩和主成分提取。由前 10 个主成分 (PC) 组成样本光谱特征库, 并以随机抽样方式分成校正集 (80%) 和验证集 (20%)。对校正集应用线性鉴别分析法 (linear discriminant analysis, LDA) 建立生物炭源质主成分鉴别模型 PC-LDA。鉴别依据为聚类 Mahalanobis 距离。用所建模型对验证集进行鉴别测试。评价鉴别模型性能优劣的标准是: 校正集和验证集鉴别出错率达到最小。光谱数据采用 Unscrambler X10.1 和 Excel 2007 软件处理。

2 结果与讨论

2.1 光谱特征

图 1 是经基线偏置校正后的生物炭平均漫反射光谱曲线。总体上, 不同源质生物炭之间存在不同程度的光谱差别。其中, 生活垃圾生物炭 (lrb)、砵糠生物炭 (gb) 和山核桃壳生物炭 (peb) 的光谱比较接近。麦秆生物炭 (wsb)、稻秆

生物炭 (rsb)、毛竹生物炭 (bb)、玉米秆生物炭 (csb)、花生壳生物炭 (psb)、木炭 (wb) 和玉米芯生物炭 (ccb) 的光谱比较接近。柠条生物炭 (kpb) 和食用菌菌渣生物炭 (emrb) 的可见光波段区分明显但近红外波段曲线有交叉。与其它源质生物炭的光谱比较, 炭基有机肥 (cbf) 和猪粪生物炭 (pmb) 的光谱全波段反射强度大, 差别极为显著, 原因可能是这两种类型生物炭材料中的物质组成成分不同以及养分含量 (氮、磷、钾) 较高。

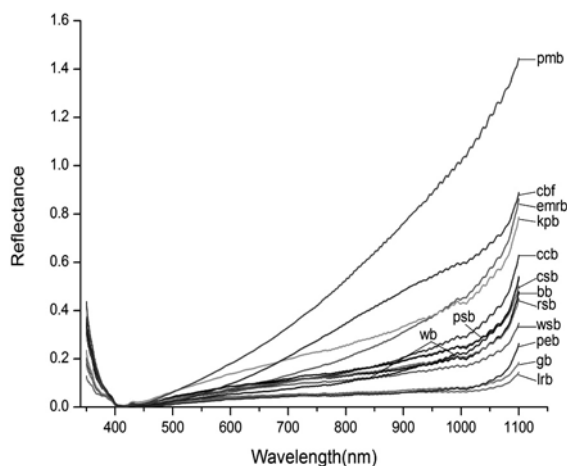


图 1 基线偏置校正后的生物炭平均漫反射光谱曲线

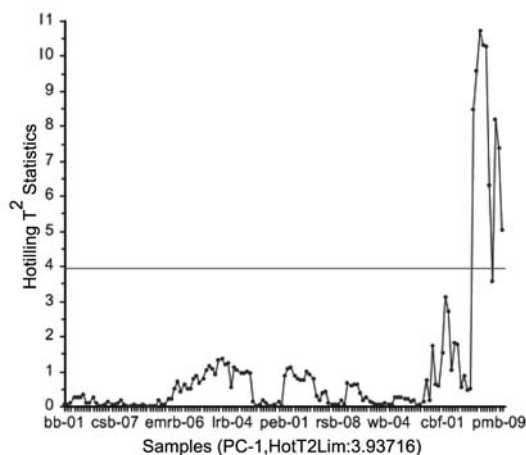


图 2 第一主成分表征的样本 Hotelling T^2 统计值 (纵坐标为 4 的横线表示阈值)

2.2 主成分分析与样本聚类特征

光谱主成分分析结果表明, 第一、第二主成分分别解释了光谱数据 99% 和 1% 的信息量。这说明, 用二维主成分数据可取代原谱高维数据,

信息损失量极小(接近零)。图 2 显示了由第一主成分表征的样本 Hotelling T^2 的统计值。位于纵坐标为 4 的横线阈值上方的猪粪生物炭样本与位于横线下方的其它生物炭样本差异显著, 据此可以直接判别为不同类型生物炭; 而其它源质生物炭的 Hotelling T^2 值差别不大。

图 3 显示了由第一、二主成分得分值构成的二维样本点的分布情况。猪粪生物炭 (pmb) 位于第一主成分 (PC1) 轴的最右面, 且与其它种类生物炭样本点的分布范围没有重叠。炭基肥 (cbf) 和柠条生物炭 (kpb) 样本点的分布比较接近, 但界面清晰无交叉。食用菌菌渣生物炭 (emrb) 样本点区域独立。以上 4 种生物炭样本的 PC1 得分值均为正值。其它生物炭样本除 1 个玉米芯生物炭 (ccb) 样本 PC1 得分为正值之外, PC1 得分均为负值 (图 3)。位于 PC1 轴负向的样本点明显比较拥挤 (密集), 不同源质样本分布区域各不相同。生活垃圾生物炭 (lrb)、岩棉生物炭 (gb) 和麦秆生物炭 (wsb) 样本点彼此靠近但无重叠。山核桃壳生物炭 (peb) 和玉米芯生物炭 (ccb) 样本

的区域完全独立, 清晰可分。毛竹生物炭 (bb)、玉米秆生物炭 (csb)、花生壳生物炭 (psb) 和稻秆生物炭 (rsb) 样本则相互交错混杂, 难以分辨。木炭 (wb) 样本分为两堆, 彼此分离, 这可能与木炭材质及颗粒大小等影响光反射强度有关。虽然这些样本点在二维主成分得分平面上难以区分, 但是如果适当增加其它维主成分信息, 区分效果可能会有所改善 (见下文分析)。

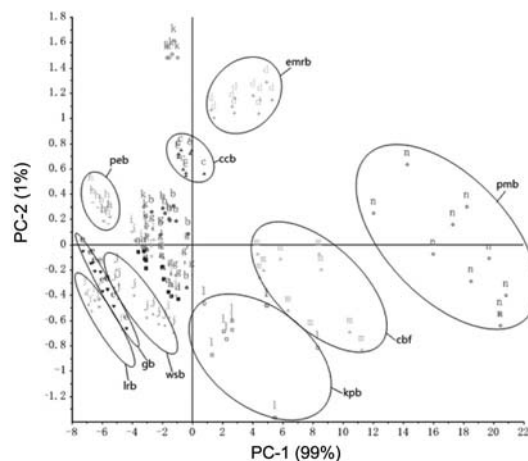


图 3 由第一、第二主成分得分值构成的样本聚类情况

表 2 PC-LDA 模型鉴别出错样本个数的统计结果

项目	样本数	主成分个数						
		2	3	4	5	6	7	8
校正集	112	13	1	1	1	0	0	0
验证集	28	5	1	1	2	5	8	16

2.3 主成分线性鉴别模型 (PC-LDA)

将光谱分析获得的前 10 个主成分分别取前 2~8 个主成分, 应用线性鉴别分析法建立 PC-LDA。表 2 列出了这些模型对校正集和验证集鉴别出错的样本个数。当主成分个数为 2 时, 校正集和验证集鉴别出错的样本数分别为 13 和 5 个, 出错率较高。当增加第三主成分时, 校正集和验证集鉴别出错的样本数大为减少, 分别只有 1 个。当继续增加主成分数目时, 校正集判错数从 1 降至 0, 但验证集鉴别效果不但没有改善, 反而变差, 特别是验证集判错样本个数随主成分数目增加而快速增加。这说明, PC-LDA 模型对 2 个主成分拟合度较差 (欠拟合), 而对

4 个及以上主成分呈现过拟合现象。因此, 由前 3 个主成分组成的线性鉴别模型的预测性能最佳, 判错样本数最小。

4 结论

本实验对 14 种生物炭进行了光谱鉴别研究。通过光谱预处理和主成分压缩, 由第一、第二主成分得分构成的二维分布图显示了不同源质生物炭的样本分布特点。由前 3 个主成分构成的线性鉴别模型对验证集样本的预测效果最佳, 判错个数最少。实验表明, 将光谱技术与主成分分析相结合的方法可以代替传统的测试手段, 实现对不同原料制成的生物炭的快速溯源

鉴别与材料诊断。今后可进一步扩大生物炭源质种类,并结合不同炭化工艺参数及生物质资源特征研究光谱鉴别模型的泛化能力及有效表征。

参考文献

- [1] 李力,刘娅,陆宇超等.生物炭的环境效应及其应用的研究进展[J].*环境化学*,2011,**30**(8):1411-1421.
- [2] 张鹏,武健羽,李力等.猪粪制备的生物炭对西维因的吸附与催化水解作用[J].*农业环境科学学报*,2012,**31**(2):416-421.
- [3] 孙大荃,孟军,张伟明等.生物炭对棕壤大豆根际微生物的影响[J].*沈阳农业大学学报*,2011,**42**(5):521-526.
- [4] 陈红霞,杜章留,郭伟等.施用生物炭对华北平原农田土壤容重、阳离子交换量和颗粒有机质含量的影响[J].*应用生态学报*,2011,**22**(11):2930-2934.
- [5] 高海英,何绪生,耿增超等.生物炭及炭基氮肥对土壤持水性能影响的研究[J].*中国农学通报*,2011,**27**(24):207-213.
- [6] 李力,刘娅,陆宇超等.生物炭的环境效应及其应用的研究进展[J].*环境化学*,2011,**30**(8):1411-1421.
- [7] 周志红,李心清,邢英等.生物炭对土壤氮素淋失的抑制作用[J].*地球与环境*,2011,**39**(2):278-284.
- [8] 陈温福,张伟明,孟军等.生物炭应用技术研究[J].*中国工程科学*,2011,**13**(2):83-89.
- [9] Ren-kou Xu, Shuang-cheng Xiao, Jin-hua Yuan, et al. Adsorption of methyl violet from aqueous solutions by the biochars derived from crop residues [J]. *Bioresource Technology*, 2011,**102**(22):10293-10298.
- [10] Chee.H, Chia, Bin Gong, Stephen D. Joseph, et al. Imaging of Mineral-enriched biochar by FTIR, Raman and SEM-EDX [J]. *Vibrational Spectroscopy*. 2012,**62**:248-257.
- [11] J.M. Novak, W.J. Busscher, D.W. Watts, et al. Short-term CO₂ mineralization after additions of biochar and switchgrass to a Typic Kandudult [J]. *Geoderma*. 2010, **154**(3-4): 281-288.
- [12] Sandeep Kumar, Vijay A. Loganathan, Ram B. Gupta, et al. An Assessment of U(VI) removal from groundwater using biochar produced from hydrothermal carbonization [J]. *Journal of Environmental Management*. 2011, **92**(10): 2504-2512.
- [13] Xiaoling Dong, Lena Q. Ma, Yuncong Li. Characteristics and mechanisms of hexavalent chromium removal by biochar from sugar beet tailing [J]. *Journal of Hazardous Materials*. 2011, **190**(1-3): 909-915.

新闻动态 News

美国 Northrop Grumman 公司开始为美国空军大批量生产 LITENING SE 瞄准吊舱

据 www.spacedaily.com 网站报道,美国 Northrop Grumman 公司已经从美国空军获得了一份价值 7150 万美元的订单,他们将开始为“先进瞄准吊舱-传感器增强(ATP-SE)”项目大批量生产 LITENING SE 瞄准吊舱及其备件。

LITENING SE 机载瞄准吊舱可以对空中和地面目标产生红外与可见光图像,使飞行员能够通过探测、获取、自动跟踪和识别目标来准确发射常规武器和精确制导武器。

LITENING SE 瞄准吊舱所提供的激光测距与目标指示功能有助于武器发射、导航实现以及所生成图像与数据的记录和数据连接。

相关人员表示,这份大批量生产订单表明,持续占据行业领先地位的 Northrop Grumman 公司热衷于为用户提供集最先进传感器、激光成

像和数据链路技术于一身的尖端瞄准吊舱,以使战士们在执行任务时能够占据有利条件。

在已经得到成功应用的 LITENING G4 瞄准吊舱的基础上,增强型 LITENING SE 瞄准吊舱采用了 1K×1K 前视红外与电荷耦合器件传感器、短波红外激光成像传感器、颜色标记、跟踪改进、变焦增强以及双向多频带数据链路等技术。

与前几代系统相比,经过上述技术改进的 LITENING SE 瞄准吊舱能够在更远的距离上对目标进行更加准确的跟踪和定位,同时还能减少飞行员的工作量。



□ 岳桢干

<http://journal.sitp.ac.cn/hw>