

近红外光谱分析技术在畜禽粪便堆肥研究中的应用

黄光群^{1,2} 韩鲁佳^{1,2} 樊霞³ 杨增玲^{1,2}

(1. 中国农业大学工学院,北京 100083; 2. 现代精细农业系统集成研究教育部重点实验室,北京 100083;
3. 中国农业科学院农业质量标准与检测技术研究所,北京 100081)

摘要 针对近红外光谱分析技术在畜禽粪便堆肥组分含量测定及其品质评价中的应用问题,结合近红外光谱分析技术原理,对国内外相关研究进展进行综述,就其存在的问题进行了分析。研究结果表明:应用近红外光谱分析技术可对畜禽粪便堆肥产品的含水率、粗灰分、碳素、氮素、钾、纤维素等组分进行定量分析,但在具体应用过程中尚存在诸如相关研究多局限于科研院所、缺乏广泛的在线应用、非专业人员适用性较差等问题,有待于在全国范围内建立良好的协作关系,对该技术的深入应用进行系统研究与完善,并制定统一的测定标准,以指导和规范我国正在兴起的生物有机肥行业的生产过程监控及该行业的良性发展。

关键词 近红外光谱分析; 畜禽粪便堆肥; 含量测定; 品质评价

中图分类号 S14-33

文章编号 1007-4333(2006)03-0093-05

文献标识码 A

Application survey of analytical technique of near infrared spectroscopy on studies of livestock manure compost

Huang Guangqun^{1,2}, Han Lujia^{1,2}, Fan Xia³, Yang Zengling^{1,2}

(1. College of Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083, China;

2. Key Laboratory of Modern Precision Agriculture System Integration, Ministry of Education, Beijing 100083, China;

3. Institute of Quality and Standards for Agri-product, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100081, China)

Abstract Published literatures on the analytical technique of near infrared spectroscopy (NIRS) applied to livestock manure compost were reviewed, and analysis of the subsistent problems and our suggestions were given. The results demonstrated that NIRS had already been applied to measure the content of livestock manure compost components exactly, such as the contents of water, crude ash, carbon, nitrogen, kalium, cellulose and so on, for its many advantages of rapidness, non-destructivity, stabilization and high efficiency. However, there are also many problems to be solved, for instance, the technical bottleneck for non-technicians, localization in institute, the lack of on-line application and so on. To accelerate the development of the NIRS application to compost studies, setting up a standard method with a wider applicability is necessary and the keys are the supervision of the production process and the standardization of the quality control of livestock manure compost products by NIRS in future work.

Key words near infrared spectroscopy; livestock manure compost; content determination; quality evaluation

近红外光谱(near infrared reflectance spectroscopy, NIRS)分析技术以其快速、无损、易操作、稳定性好、效率高等特点,广泛应用于工业、农业、医学等领域^[1-5],特别是在日本、欧美等发达国家,很多 NIRS 分析法被列为标准方法^[6]。近年来,众多

的研究与生产领域,如石油化学、药物科学、烟草、乳品、酒类广泛运用 NIRS 分析技术的趋势已经逐步形成。

国际上 NIRS 分析技术在畜禽粪便堆肥学中的应用研究从 20 世纪 90 年代开始出现,90 年代末相

收稿日期: 2005-11-04

基金项目: 高等学校博士学科点专项科研基金资助项目(20040019039)

作者简介: 黄光群,博士研究生;韩鲁佳,教授,博士生导师,通讯作者,主要从事生物质资源开发与利用研究, E-mail: hanlj@cau.edu.cn

关研究报告不断增加,特别是进入21世纪以来,随着NIRS分析技术软硬件技术的不断发展,其在畜禽粪便堆肥研究领域已显示出广阔的应用前景,而我国NIRS分析技术在畜禽粪便堆肥中的应用研究尚未见报道。本研究旨在通过对近年来国外NIRS分析技术在畜禽粪便堆肥组分含量测定及其品质评价中的研究进展进行总结与分析,探讨本领域的研究方向,以期为我国近红外光谱分析技术在堆肥组分含量测定及其品质评价中的应用研究提供理论借鉴。

1 NIRS分析技术的基本原理及特点

NIRS分析是利用物质在近红外光区内的漫反射光谱特征对物质成分或性质进行定性或定量预测的一种光谱学与化学计量学相结合的分析方法。NIRS中一个特定组分的浓度表现为数个特征吸收峰的线性组合。现代NIRS分析技术是一种间接分析技术,通过建立定标模型以实现未知样本的定性或定量分析。利用NIRS分析方法测定某种物质中某种成分含量或特征的基本过程是:首先选取适宜的样本集进行光谱扫描,建立物质组分或性质的定标模型,即建立样品NIRS数据与实验室标准分析测定的成分或性质数值的相关回归方程;然后根据待测样品的光谱特征,利用相应的定标模型对样品成分或性质进行分析与测定^[4]。

NIRS分析技术的主要优点是:一般不需要样品制备工序,样品可以是处理样,也可是原状样;测试速度快,比较适合于大批量测试;测试过程操作简单;测试过程中无化学反应、不消耗化学试剂,是无污染测试;样品可以重复利用,是无损检测;可以实现在线、实时和行走式的分析。

2 NIRS分析技术在畜禽粪便堆肥组分含量测定中的应用

堆肥化是在微生物作用下通过高温发酵使有机物矿质化、腐殖化和无害化变成腐熟肥料的过程。微生物在分解有机物的过程中,生成大量能被植物吸收利用的有效态氮、磷、钾化合物,同时合成新的高分子有机物-腐殖质,它是构成土壤肥力的重要活性物质^[7]。有机固体废弃物堆肥对光具有散射和漫反射作用,且含有大量对NIRS分析敏感的C—H、N—H、O—H等键,故适用于NIRS分析。畜禽粪便堆肥中水分、碳素、氮素、有机质、重金属等组

分含量是影响堆肥进程及堆肥品质的重要因素,通常需要花费大量的时间和精力进行分析。随着堆肥技术的成熟和机械化程度的日益提高,迫切需要快速、高效、简便的分析方法为之服务。NIRS分析技术快速、无损、易操作、稳定性好、多特征同时分析等优点使原料和产品在线检测及实时控制成为可能,因此,NIRS分析技术有望且正在发展成为畜禽粪便堆肥研究中的重要分析技术^[3]。

2.1 含水率的测定

含水率是影响堆肥腐熟进度及其品质的一个重要工艺参数^[8],它直接影响堆肥过程微生物活性及堆肥品质。水不是有机化合物,但影响有机化合物的NIRS分析测定。纯水O—H伸缩振动的一级泛频约1440 nm,二级泛频约960 nm,2个合频分别在1940 nm和2200 nm附近^[9]。

Jae等^[10]用NIRS分析方法测定了135个猪粪堆肥样品含水率。结果表明,堆肥含水率的NIRS测定值与化学分析值之间具有很好的相关关系,决定系数为0.97,预测标准差0.11。

可见,NIRS分析方法可以对畜禽粪便堆肥中非微量水分(含水率0.04%)^[3]进行准确测定。

2.2 氮素、碳素含量及碳氮质量比的测定

氮素、碳素、碳氮质量比是堆肥过程控制的关键因素。堆肥材料中碳素物质主要为微生物活动提供能源和碳源。堆肥过程中氮素转化主要包括氮素固定及释放2个方面^[11]。研究表明,为了使参与堆肥过程中有机物分解的微生物营养处于平衡状态,堆肥中碳素与氮素质量比应维持平衡,一般堆肥应满足微生物所需的最佳碳氮质量比25~35^[8]。

Takashi等^[12]用NIRS分析仪(Infra Alyzer 400)对76个牛粪堆肥样品中总碳、总氮含量进行了测定。测定总碳与总氮含量时所选最优波长分别为2208、2180、1680、1778、2230、1445 nm和2180、2208、2139、2270、2348 nm。堆肥中总碳、总氮含量的NIRS测定值与化学分析值决定系数分别为0.971和0.934,标准误差分别为1.45和0.17。可见,利用NIRS分析技术快速测定牛粪便堆肥中总碳、总氮含量具有很好的可行性。

Makoto等^[13]用NIRS分析仪(Infra Alyzer 6250)对牛粪、猪粪和鸡粪添加木屑和稻草的62个联合堆肥样品进行了碳素、氮素含量的NIRS测定,所选波长及决定系数见表1。其中,总碳、总氮含量定标集与验证集的NIRS测定值与化学分析值的决

定系数均在 0.9 以上。有机氮定标集决定系数最大为 0.938,验证集决定系数也在 0.8 以上。铵态氮和硝态氮定标集最大决定系数均低于 0.9,验证集决定系数也较低,所以很难高精度、稳定地进行定量分析。

表 1 62 个堆肥样品各参数的 NIRS 分析定标结果

Table 1 Final calibration results using NIRS for parameters of 62 compost samples

测定参数	使用波长/nm	决定系数
总碳	2 346,1 894	0.999
总氮	2 164,1 662,2 248,1 900	0.980
碳氮质量比	2 322,1 758	0.956
粗灰分	1 894	0.999
有机氮	1 662,1 758,2 354,1 908	0.938
铵态氮	2 166,2 288,2 364	0.771
硝态氮	2 185,2 320	0.890
苯-乙醇可溶性有机物	1 738,2 248,2 318	0.896
水溶性有机物	1 660,1 236,2 362,2 386	0.895
纤维素	2 074,2 446	0.999
半纤维素	1 954,2 320,1 564	0.995
木质素	2 446,1 680	0.997
阳离子交换量	2 158,1 764,1 248	0.990
油菜籽发芽率对照比	1 236,1 692,1 710,1 418	0.865

Jae 等^[10]用 NIRS 分析仪 (Bran + Luebbe Infra Analyser-500, Germany) 对 135 个猪粪堆肥样品的碳素、氮素进行测定。其中总碳、总氮含量的 NIRS 测定值与化学分析值具有很好的相关关系,决定系数分别为 0.95 和 0.96,标准误差 1.12 和 0.085。

Sharma 等^[14]利用 NIRS 分析仪 (Foss NIRS 6500) 对堆肥样品进行碳素、氮素含量测定,其原始光谱经处理用偏最小二乘法建立预测模型。结果表明,定标集 NIRS 测定值与化学分析值间的决定系数和标准误差分别为总碳 0.940、0.961,总氮 0.949、0.079,验证集 NIRS 测定值和化学分析值间的决定系数和标准误差分别为总碳 0.957、0.960,总氮 0.938、0.088。

Malley 等^[15]利用便携式 NIRS 分析仪 (Corona 45 VIS NIR spectrometer, Germany) 对 179 个牛粪堆肥样品进行了碳素、氮素含量的测定。扫描选用波长范围 360~1 690 nm,总碳、有机碳、总氮、碳氮质量比等组分含量的 NIRS 测定值与化学分析值决定系数、标准误差、相对分析误差分别为总碳 0.91、23.4 和 3.30,有机碳 0.91、22.6 和 3.44,总氮 0.74、1.20 和 2.14,碳氮质量比 0.87、1.59 和

2.91。

综上所述,NIRS 分析方法可以对畜禽粪便堆肥中总氮、总碳、有机碳、有机氮含量及碳氮质量比进行准确的定量分析,而对铵态氮和硝态氮含量较难进行高精度、稳定的定量分析。

2.3 粗灰分含量的测定

堆肥过程中,微生物活动需要一个适宜的有机物环境。大量研究表明,在高温好氧堆肥中,适合堆肥的有机物含量为 20%~80%^[16]。当有机物含量 20%时,堆肥过程产生的热量不足以提高堆层的温度而达到堆肥的无害化,也不利于堆体中高温分解微生物的繁殖,无法提高堆体中微生物的活性,最后导致堆肥失败。当堆体有机物含量 80%时,由于高含量的有机物在堆肥过程中对氧气的需求很大,而实际供气量难以达到要求,往往使堆体无法达到好氧状态而产生恶臭,也不能使好氧堆肥顺利进行。有机物含量的多少可通过粗灰分含量间接表示。

Takashi 等^[12]用 NIRS 分析仪 (Infra Alyzer 400) 对 76 个牛粪堆肥样品中的粗灰分含量进行了测定,所选最优波长有 8 个:1 778、1 818、2 208、2 180、1 680、1 982、1 940 和 2 310 nm。粗灰分含量 NIRS 测定值与其化学分析值决定系数为 0.985,预测标准误差 2.24。结果表明,利用 NIRS 分析技术快速测定牛粪便堆肥中粗灰分含量具有很好的可行性。Makoto 等^[13]用 NIRS 分析仪 (Infra Alyzer 6250) 对牛粪、猪粪和鸡粪添加木屑和稻草的 62 个联合堆肥样品进行粗灰分含量测定,取得了很好的效果。所选波长为 1 894 nm,NIRS 测定值与化学分析值决定系数达 0.999。Sharma 等^[14]利用 NIRS 分析仪 (Foss NIR Systems 6500) 对所收集的巴氏灭菌堆肥样品进行了粗灰分含量的测定,结果表明,定标集、验证集 NIRS 测定值和化学分析值间的决定系数分别为 0.968、0.662,标准误差分别为 0.926、1.001。

可见,NIRS 分析方法可以对畜禽粪便堆肥中的粗灰分含量进行准确测定。

2.4 磷及金属含量的测定

堆肥中尤其是有机固体废弃物堆肥中含有较高浓度的重金属,长期大量农用会导致土壤及植物中重金属含量增加,破坏土壤结构,造成作物污染。磷是磷酸和细胞核的重要组成元素,一般要求堆肥料的碳磷比为 75~150^[6],在堆肥过程中难被植物吸

收利用的磷可以随有机物的腐解转变为植物较易吸收的形态,从而提高磷的有效性及利用率^[17]。测定堆肥中磷及其金属含量成为检测堆肥产品质量的重要途径。

Jae 等^[10]用 NIRS 分析仪 (Bran InfraAnalyzer 500, Germany) 对 135 个猪粪堆肥样品进行了磷、钾、钠和铜含量的测定。磷、钾、钠和铜含量的定标模型 NIRS 测定值和化学分析值相关系数分别为 0.88、0.95、0.79 和 0.96,标准误差分别为 0.40、0.24、0.08 和 0.048。试验表明,磷、钾、钠、铜等无机成分和金属含量测定误差均在 10% 以上,无法利用 NIRS 分析方法进行高精度测定。

Sharma 等^[14]利用 NIRS 分析仪 (Foos NIR System 6500) 对堆肥样品进行了钾、钠、铜、铁含量的测定。结果表明,定标集 NIRS 测定值和化学分析值间的决定系数与标准误差分别为:钾 0.942、1.169,钠 0.846、0.207,铜 0.844、0.070,铁 0.942、0.108,验证集 NIRS 测定值和化学分析值间的决定系数与标准误差分别为:钾 0.912、1.429,钠 0.764、0.254,铜 0.800、0.071,铁 0.837、0.176。

Ko 等^[18]利用 NIRS 分析仪 (Foss NIR System Model 6500) 对 77 个堆肥样品中的铬、砷、镉、锌、铜和铅等重金属含量进行了测定。各成分含量的 NIRS 测定值与化学分析值间的相关系数及预测标准差分别为 0.82、3.11,0.71、3.74,0.76、0.26,0.84、52.84,0.88、26.47,0.60、0.85,证明了 NIRS 分析法测定堆肥样品中重金属含量的可行性。

Malley 等^[15]利用便携式 NIRS 分析仪 (Corona 45 VIS NIR spectrometer, Germany) 对牛粪便堆肥进行了磷、钾、钠、钙和镁含量的测定分析。钾和磷含量的 NIRS 测定值与化学分析值间的相关系数及预测标准差分别为 0.83、2.90,0.61、0.70,对钙和镁等重金属含量的测定不成功。

综上,NIRS 分析方法对畜禽粪便堆肥中钾含量可进行较好的测定,对磷、钙、镁、铅等含量测定不成功。

2.5 其他组分含量的测定

堆肥过程中,最易降解的有机物可能被微生物用作能源而最终消失,这些易降解的有机物包括淀粉、可溶性糖等。堆肥物质达到腐熟并处于稳定状态时,淀粉和糖类消失,不应被检出。纤维素类物质包括纤维素、半纤维素、木质素等,是堆肥中不易降解的组分,其降解速度缓慢,但由于这些组分随着堆

肥过程的进行,其含量的变化具有规律性,因此可作为堆肥腐熟度评价的指标。堆肥中阳离子交换量及发芽率反应堆肥中微生物活性及腐殖物质生成状况,是评价堆肥腐熟度与稳定度的良好指标^[19]。

Makoto 等^[13]用 NIRS 分析仪 (Infra Alyzer 6250) 对 62 个堆肥样品进行堆肥中苯-乙醇可溶性有机物、水溶性有机物、纤维素、半纤维素、木质素含量及阳离子交换量和油菜籽发芽率对照比的测定。表 1 给出了测定苯-乙醇可溶性有机物、水溶性有机物、纤维素、半纤维素含量、阳离子交换量、油菜籽发芽率对照比等参数所选波长及 NIRS 测定值与化学分析值间的决定系数。

试验表明,苯-乙醇可溶性有机物和热水可溶性有机物含量定标集最大的决定系数均在 0.9 附近,验证集得到的决定系数也在 0.7 以上,虽然精度不高,但仍可检出其含量。油菜籽发芽率对照比定标集最大的决定系数为 0.865,但验证集决定系数在 0.5 以下,可能由于堆肥物质对作物生长阻碍所致,虽不能用 NIRS 分析方法对其含量进行高精度定量分析,但在实际生产中检出显著的生长延缓状况是可行的。

Makoto 等^[20]用 NIRS 分析仪 (Infra Alyzer 6250) 对 76 个堆肥样品进行堆肥原料的主成分分析。选用牛粪、猪粪和鸡粪添加木屑和稻草联合堆肥样品,通过 NIRS 信息进行堆肥原料的判别及腐熟度评价,取得了较好的效果。

Daisuke 等^[21]利用 NIRS 分析对堆肥样品中脂肪含量进行了测定。

综上,NIRS 分析方法对畜禽粪便堆肥中嗜热菌数量、纤维素、中性洗涤纤维、酸性洗涤纤维含量可以进行成功的测定,其它成分含量虽然不能进行高精度测定,但也可以进行定性分析。

3 存在问题及对策

自 20 世纪 90 年代以来,NIRS 分析方法已用于畜禽粪便堆肥化的相关研究,但现有的研究存在较多的问题。首先,NIRS 分析方法在畜禽粪便堆肥中的相关研究大部分只是应用研究,缺乏深入探讨 NIRS 分析预测畜禽粪便堆肥组分含量及其品质评价的作用机理。其次,目前我国 NIRS 分析技术在该领域的总体研究状况与国际水平还有很大的差距,且现有的研究往往仅限于科研院所,非技术人员适用性较差,不能较好的实现 NIRS 分析技术广泛

的在线应用。第三,由于NIRS分析方法的研究者往往局限于自己的实验室或研究所,未能加强全国范围内的协作,不能很好的完善模型数据库,导致不能形成公众认可、权威性的行业测定标准以指导与规范我国正在兴起的生物有机肥行业的发展。

针对我国利用NIRS分析方法畜禽粪便堆肥组分含量测定及其品质评价过程中存在的问题,鉴于其涉及较多专业领域内的内容,预测模型的建立需要一定的化学计量学知识、时间和费用等,需要全国一盘棋,集中具有丰富经验的专家学者加强协作,建立研发中心,充分利用有限的资金和样品资源。一方面充实完善模型数据库,不断修正完善现有模型,建立相关的测定标准。另一方面开发价廉便携式的可用于现场检测的近红外光谱仪,通过现代网络技术,使建立的数学模型更广泛地与终端用户共享,降低NIRS分析技术的难度,使该技术成为一项真正“大众化”的分析技术。再者,利用NIRS分析模型数据库丰富的终端样品信息及其可同时进行多组分分析的能力实现在线检测,加强企业的过程管理与生产监控,才能使NIRS分析技术真正成为分析的巨人,使其最大限度的发挥作用^[6]。

近年来,我国政府对NIRS分析技术高度重视,随着与NIRS分析技术相关的国家级项目的相继立项,加之我国NIRS分析技术具有应用领域广泛、市场容量大等特点,我国正迎来发展NIRS分析技术的良好机遇。NIRS分析硬件及软件研究正在进一步完善,NIRS分析技术在堆肥研究中将具有极为广阔的应用前景和发展潜力。

参 考 文 献

- [1] 张子仪,陈雪秀,任鹏,等. 近红外光谱分析技术[M]. 北京:中国农业科技出版社,1993
- [2] 陆婉珍,袁洪福,徐广通,等. 现代近红外光谱分析技术[M]. 北京:中国石化出版社,2001
- [3] 严衍禄,赵龙莲,韩东海,等. 近红外光谱分析基础与应用[M]. 北京:中国轻工业出版社,2005
- [4] 何绪生. 近红外反射光谱分析在土壤肥料学的应用及发展方向[J]. 土壤通报,2004,35(4):487-492
- [5] Williams P, Norris K. Near-infrared technology in the agricultural and food industries[M]. St Paul: American Association of Cereal Chemists,1987
- [6] 王多加,周向阳,金同铭,等. 近红外光谱检测技术在农业和食品分析上的应用[J]. 光谱学与光谱分析,2004,24(4):447-450
- [7] 李国学,李玉春. 固体废弃物堆肥化及堆肥添加剂研究进展[J]. 农业环境科学报,2003,22(2):252-256
- [8] Haug R T. The practical handbook of compost engineering[M]. London:Lewis Publishers,1993
- [9] Cozzolino D, Fassio A, Gimenez A. The use of near-infrared reflectance spectroscopy to predict the composition of whole maize plants[J]. Journal of Science of Food and Agriculture,2001,81(1):142-146
- [10] Jae J N, Sang H L. Non-destructive analysis of compost by near infrared spectroscopy[J]. Journal of the Korean Chemical Society,2000,44(5):410-414
- [11] 贺琪,李国学,张亚宁,等. 高温堆肥过程中的氮素损失及其变化规律[J]. 农业环境科学学报,2005,24(1):169-173
- [12] Asai T, Shimizu S, Koga T. Quick determination of total nitrogen, total carbon, and crude ash in cattle manure using near infrared reflectance spectroscopy[J]. Jpn J Soil Sci Plant Nutr,1993,64(6):669-675
- [13] Nakatani M, Harada Y, Kaga K. Near infrared spectroscopy analysis of the changes in quality of cattle wastes during composting processes[J]. J Japanese Soil & Fertil Soc,1996,66(2):159-161
- [14] ADAS Consulting Limited. Assessment of options and requirements for stability and maturity testing of composts: The Waste and Resources Action Programme [R]. UK:ADAS,2003
- [15] Malley D F, McClure C, Martin P D. Compositional analysis of cattle manure during composting using a field portable near infrared spectrometer[J]. Communications in Soil Science & Plant Analysis,2005,36(4-6):455-476
- [16] 陈世和,张所明. 城市垃圾堆肥原理与工艺[M]. 上海:复旦大学出版社,1990
- [17] 李国学,张福锁. 固体废弃物堆肥化与有机复合肥生产[M]. 北京:化学工业出版社,2000
- [18] Ko H J, Choi H L, Park H S. Prediction of heavy metal content in compost using near-infrared reflectance spectroscopy[J]. Asian Aust J Anim Sci,2004,17(12):1736-1740
- [19] 李承强,魏源送,樊耀波,等. 堆肥腐熟度的研究进展[J]. 环境科学进展,1999,7(6):1-12
- [20] Nakatani M, Harada Y. Principal component analysis of near infrared spectra of animal waste compost [J]. Japanese J Soil Science & Plant Nutrition,1995(66):422-424
- [21] Daisuke M, Ken-ichiro S, Yasuhisa N. Measurement of lipid content of compost fermentation using near-infrared spectroscopy[J]. Near Infrared Analysis,2001,2(1):37-42