

非平滑非负矩阵分解解析土壤多环芳烃三维荧光光谱

黄尧^{1,2,3}, 赵南京^{1,3}, 孟德硕^{1,3}, 左兆陆^{1,2,3}, 程钊^{1,2,3}, 陈宇男^{1,2,3}, 陈晓伟^{1,2,3}

¹中国科学院安徽光学精密机械研究所环境光学与技术重点实验室, 安徽 合肥 230031;

²中国科学技术大学, 安徽 合肥 230026;

³安徽省环境光学监测技术重点实验室, 安徽 合肥 230031

摘要 采用荧光分光光度计直接获取土壤中多环芳烃(PAHs)的三维荧光光谱, 并利用非平滑非负矩阵分解(nsNMF)对其进行解析, 结果表明, 非负矩阵分解(NMF)能够从混叠光谱中提取出单一多环芳烃的荧光光谱信号。在随机初始值下, nsNMF 优于基于交替式非负最小二乘的标准非负矩阵分解(NMF/ANLS), 解析光谱与参考光谱的相似系数均在 0.824 以上。特别是在农田土壤中, 菲和蒽的解析光谱与标准参考光谱的相似系数分别由 0.758、0.845(NMF/ANLS)提高到 0.907、0.913(nsNMF)。三维荧光光谱结合 nsNMF 能够实现土壤多环芳烃组分的快速识别。

关键词 光谱学; 三维荧光光谱; 非负矩阵分解; 土壤; 多环芳烃; 组分识别

中图分类号 O657.3

文献标志码 A

doi: 10.3788/CJL202047.1011002

Analysis on Three-Dimensional Fluorescence Spectra of PAHs in Soil Using Nonsmooth Non-Negative Matrix Factorization

Huang Yao^{1,2,3}, Zhao Nanjing^{1,3*}, Meng Deshuo^{1,3}, Zuo Zhaolu^{1,2,3},
Cheng Zhao^{1,2,3}, Chen Yunan^{1,2,3}, Chen Xiaowei^{1,2,3}

¹Key Laboratory of Environmental Optics & Technology, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics,
Chinese Academy of Sciences, Hefei, Anhui 230031, China;

²University of Science and Technology of China, Hefei, Anhui 230026, China;

³Anhui Key Laboratory of Optical Monitoring Technology for Environment, Hefei, Anhui 230031, China

Abstract Three-dimensional fluorescence spectra of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soil are directly recorded using a fluorescence spectrophotometer. To identify the components of PAHs in soil, nonsmooth non-negative matrix factorization (nsNMF) are used. Results show that NMF can effectively extract the fluorescence spectrum signal of a single PAH from the mixture spectrum. The similarity coefficient between the analytical spectra and corresponding reference spectra obtained by nsNMF under random initial values is all above 0.824, which is higher than that of the standard NMF based on alternating non-negative least squares (NMF/ANLS). In farmland soil, the similarity coefficients of phenanthrene and anthracene between the analytical spectra and corresponding reference spectra increased from 0.758 and 0.845 (NMF/ANLS) to 0.907 and 0.913 (nsNMF), respectively. The combination of three-dimensional fluorescence spectra and nsNMF can facilitate rapid identification of components of PAHs in soil.

Key words spectroscopy; three-dimensional fluorescence spectra; nonnegative matrix factorization; soil; polycyclic aromatic hydrocarbons; component recognition

OCIS codes 300.6280; 300.6170; 170.1580

收稿日期: 2020-04-10; 修回日期: 2020-04-20; 录用日期: 2020-05-25

基金项目: 国家自然科学基金(61705238)、国家重点研发计划(2016YFD000902-2)、安徽省重点研究和开发计划(904038316006)

* E-mail: njzhao@aiofm.ac.cn

1 引 言

多环芳烃(PAHs)是一类难降解,并能在全球范围内广泛分布的持久性有机污染物^[1-2]。多环芳烃的种类繁多,部分具有很强的化学致癌性和致畸性,多个国家和地区已将这部分多环芳烃列入优先控制污染物的名单中^[3],因此快速实现土壤中多环芳烃的组分识别对污染防控和治理具有十分重要的意义。

目前,传统的土壤多环芳烃组分识别以色谱分离检测法为主,利用各单组分物质在固定相和流动相之间分配系数的不同,从混合物质中分离出单一物质后进行检测^[4]。该方法具有检测限低、灵敏度高等优点,但样品需要经过复杂的预处理,包括萃取、浓缩、净化等,过程复杂、操作繁琐、成本高,同时对操作人员危害性极大^[5],因此无法实现现场快速识别。三维荧光光谱法分析快速且无需进行样品预处理^[6],已成为一种多环芳烃原位监测方法^[7-8]。由于单组分的多环芳烃荧光光谱相似且谱线较宽,混合多环芳烃的荧光光谱信号往往重叠严重,因此通过分析荧光的发射光谱和激发光谱,很难准确提取和识别多环芳烃单个组分。为此,许多学者发展了一种从多环芳烃混叠光谱中恢复单一组分光谱的解析算法,以平行因子法为代表的迭代类三线性分解是最常用的^[9-12]。这类算法在实际分解过程中会存在两个问题:解决共线性问题的能力不足,即用于迭代类三线性分解的数据需严格满足三线性模型,否则将会给出错误的解;在分解过程中可能会丢失有用的识别信息。土壤成分复杂,背景干扰较大,肯定有不符合三线性模型的数据存在,因此迭代类三线性分解法不具备普适性,有必要发展新的多组分分离算法用于土壤多环芳烃荧光光谱组分识别。

非负矩阵分解(NMF)是由 Lee 等^[13]发展起来的一种数学分解法,利用两个非负矩阵 \mathbf{W} 和 \mathbf{H} ,并通过 $\mathbf{V} = \mathbf{WH}$ 重构原始数据,在信号处理、模式识别及计算机视觉等领域应用广泛^[14-16]。标准的 NMF 算法仅在分解过程中对结果进行非负限制,因此在数据描述力上还具有一定的局限性。通常,为了使分解的结果能具有更多的被期望性质,一些新的限制被添加到 NMF 中,形成了增强的 NMF 算法,如稀疏限定增强。在随机初始值下,许多学者证实稀疏增强 NMF 在信号恢复方面较标准 NMF 更优^[17-19]。非平滑非负矩阵分解(nsNMF)^[20-21]是稀疏限定增强 NMF 中的一种,能很好地调合分解结

果稀疏性和表述力间的矛盾^[22],同时较标准 NMF 有更好的噪声抑制能力^[23]。

目前,关于采用 nsNMF 解析土壤中多环芳烃三维荧光光谱的研究鲜有报道。本文采用 nsNMF 对苗圃和农田土壤中多环芳烃的三维荧光光谱进行解析,并对其和基于交替式非负最小二乘(ANLS)的标准 NMF 进行了对比。

2 基本原理

对于盲信号分离, NMF 的模型为

$$\mathbf{V} = \mathbf{WH} + \boldsymbol{\varepsilon}, \quad (1)$$

式中:非负观测矩阵 $\mathbf{V} \in \mathbf{R}^{p \times n}$, p 为变量数, n 为样本数;基矩阵 $\mathbf{W} \in \mathbf{R}^{p \times q}$, 非负分解的系数矩阵 $\mathbf{H} \in \mathbf{R}^{q \times n}$, q 为立方阵展开的列数; $\boldsymbol{\varepsilon}$ 为噪声矩阵。NMF 的最小化目标函数为

$$g = \frac{1}{2} \|\mathbf{V} - \mathbf{WH}\|_F^2. \quad (2)$$

最小化目标函数是凹的,但当固定 \mathbf{W} 和 \mathbf{H} 中的一个变量矩阵时,它却是凸的。因此,基于优化函数的凹凸性,交替式的迭代算法可以用在 NMF,例如,ANLS 法^[24]、乘性迭代更新(MU)法^[25]及投影梯度法(PGD)法^[26]。为避免 NMF 收敛于局部最优解,可以通过改善初始化的方法来优化 NMF,如 K-means 聚类的初始化方法^[27]和双重奇异值分解初始化方法^[28]。

为了获得更有意义的数据表示的稀疏解,可在 \mathbf{W} 和 \mathbf{H} 之间嵌入一个非负对称非光滑因子矩阵 $\mathbf{S} \in \mathbf{R}^{q \times q}$, 得到了非平滑稀疏增强 NMF, 即

$$\mathbf{V} \approx \mathbf{WSH}. \quad (3)$$

此时最小化目标函数变为

$$g = \frac{1}{2} \|\mathbf{V} - \mathbf{WSH}\|_F^2, \quad (4)$$

$$\mathbf{S} = (1 - \theta)\mathbf{E} + \frac{\theta}{q}\mathbf{II}^\top, \quad (5)$$

式中: \mathbf{E} 为单位矩阵; $\mathbf{I}^\top = [1, 1, \dots, 1]$; θ 为平滑因子, 控制着平滑矩阵 \mathbf{S} 的平滑效果, 介于 $[0, 1]$, 当 $\theta=0$ 时, 平滑矩阵 $\mathbf{S}=\mathbf{0}$, 此时没有平滑效果, 等价于标准 NMF。

3 实验部分

蒽(AN)、芘(PY)、菲(PHE)是常见的多环芳烃,也被美国环保署(EPA)列入 16 种优先控制的多环芳烃名单中,将它们作为研究对象。供试土壤 1 和 2 分别采自合肥市科学岛周边苗圃区和铜陵市矿

区农田中,土壤 2 的有机质等含量更丰富,背景更为复杂。选取菲、芘、蒽在不同浓度配比下的土壤样本各 13 个,实验中采用日立 F-7000 荧光分光光度计测量土壤多环芳烃的三维荧光光谱,并采用空白扣除法和插值法去除散射。所有的数据组成 $13 \times 81 \times 61$ (样本数×激发波长数×发射波长数)的立方阵 X 后,开始执行 nsNMF 算法,算法的执行过程如图 1 所示。

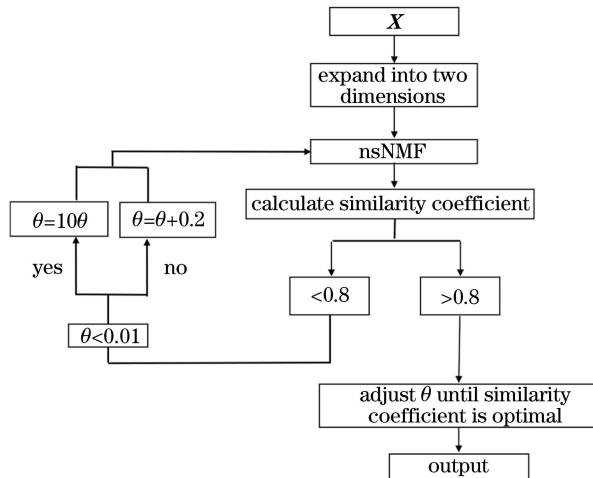


图 1 nsNMF 算法执行过程

Fig. 1 Process of nsNMF algorithm

4 结果与分析

图 2 为标准单一组分蒽、芘、菲的三维荧光光谱,EX 为激发波长,EM 为发射波长。三种物质的荧光特征峰位置相近,极易重叠,同时它们的三维荧光光谱的强度差别较大,在分析混合物的三维荧光光谱时变得困难。图 3 为混合蒽、芘、菲土壤的三维荧光光谱图,可以看出,仅能从混合物的光谱中识别出芘,很难区分出蒽和菲。同时,不同区域土壤多环芳烃的三维荧光光谱图也不同,其中农田土壤多环芳烃的背景更为复杂,噪声的干扰更为明显。因此,选择这三种多环芳烃和不同背景的土壤来验证 nsNMF 算法识别土壤多环芳烃三维荧光光谱的可行性。

采用三维荧光光谱相似系数来评价 NMF 在三维荧光光谱组分识别方面的表现,计算公式为

$$r = \frac{\sum_{i=1}^I \sum_{j=1}^J x_{i,j} s_{i,j}}{\sqrt{\sum_{i=1}^I \sum_{j=1}^J x_{i,j}^2} \sqrt{\sum_{i=1}^I \sum_{j=1}^J s_{i,j}^2}}, \quad (6)$$

式中: $x_{i,j}$ 为 NMF 解析出的三维荧光光谱; $s_{i,j}$ 为单一组分的三维荧光光谱; I 和 J 分别为激光波长

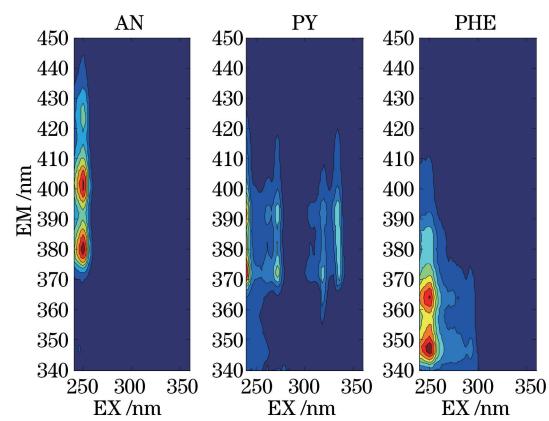


图 2 AN、PY、PHE 的三维荧光光谱图

Fig. 2 Three-dimensional fluorescence spectra of AN, PY, and PHE

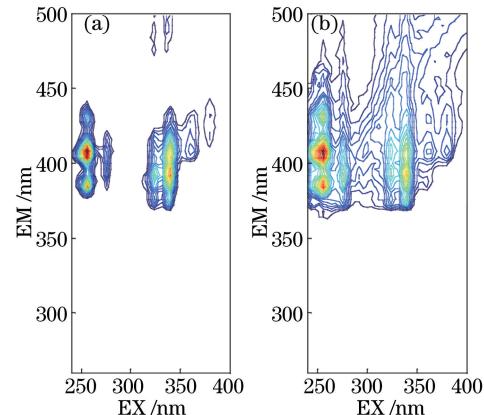


图 3 混合蒽、芘、菲的土壤的三维荧光光谱图。

(a) 土壤 1;(b) 土壤 2

Fig. 3 Three-dimensional fluorescence spectra of soils with mixture of AN, PY, and PHE. (a) Soil 1; (b) soil 2

数和发射波长数。相似系数 r 代表 NMF 解析出的三维荧光光谱与标准参考光谱间的相似程度,当 $r=1$ 时,解析光谱与标准参考光谱完全一致, r 越接近 1,两者的相似度越高。

首先采用标准 NMF 解析土壤多环芳烃的三维荧光光谱,迭代算法为 ANLS 法,随机初始化下分解得到的解析光谱和标准光谱的平均相似系数如表 1 所示。在土壤 1 中,蒽、芘、菲的解析光谱与标准参考光谱的平均相似系数分别为 0.930、0.934、0.961;在土壤 2 中,分解得到的蒽、芘、菲的解析光谱和标准参考光谱的平均相似系数分别为 0.845、0.912、0.758。

对于成分复杂的土壤,由于土壤中存在着诸多未知的干扰且背景噪声干扰变大,标准 NMF 对复杂背景下土壤多环芳烃三维荧光光谱的解析能力显著下降,因此随后采用 nsNMF 算法解析土壤多环

芳烃三维荧光光谱。图 4 为在 $\theta=0.1, 0.3$, nsNMF 算法运行 10 次时, 提取出的菲、芘、蒽的单一光谱与参考光谱的相似系数, 可以看出, 蒽、芘、菲的相似系数均在 0.92 以上。

表 1 采用 NMF/ANLS 得到的平均相似系数

Table 1 Average similarity coefficient obtained by using NMF/ANLS

Soil No.	Average similarity coefficient (PHE/PY/AN)
1	0.961/0.934/0.930
2	0.758/0.912/0.845

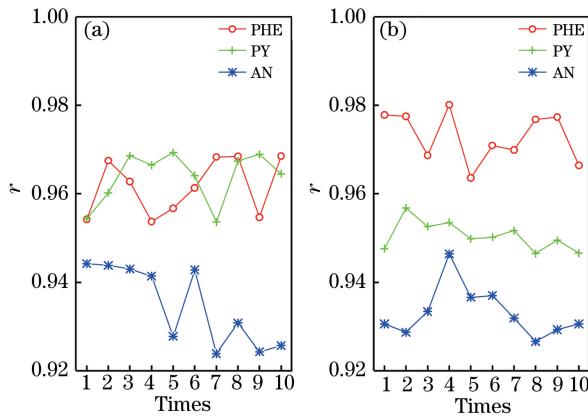
图 4 土壤 1 中的相似系数。(a) $\theta=0.1$; (b) $\theta=0.3$

Fig. 4 Similarity coefficients on soil 1.

(a) $\theta=0.1$; (b) $\theta=0.3$

表 2 给出了在土壤 1 中采用 nsNMF 得到的解析光谱与参考光谱间的平均相似系数和相对标准偏差。可以看出:当 $\theta=0.1, 0.3$ 时, 菲和芘的解析光谱与参考光谱间的平均相似系数均在 0.95 以上, 蒽的解析光谱与参考光谱间的平均相似系数在 0.93 以上, 优于标准 NMF 结果;在随机初始值下, 程序运行 10 次得到相似系数的相对标准偏差均小于 1%。必须指出, nsNMF 算法解析的效果与 θ 取值密切相关:当 $\theta=0.5, 0.7$ 时, 相较于标准 NMF, 菲和蒽的分解效果有所下降, 说明当 θ 增大到一定程度时, nsNMF 算法会使 \mathbf{W} 和 \mathbf{H} 过于稀疏而导致部分信息丢失。

表 2 土壤 1 中的平均相似系数和相对标准偏差

Table 2 Average similarity coefficient and relative standard deviation on soil 1

θ	Average similarity coefficient(PHE/PY/AN)	Relative standard deviation / %
0.1	0.962/0.964/0.935	0.66/0.60/0.96
0.3	0.973/0.950/0.933	0.58/0.34/0.61
0.5	0.930/0.958/0.846	1.90/0.97/1.58
0.7	0.931/0.943/0.901	0.92/0.67/5.30

随后采用 nsNMF 算法对土壤 2 中多环芳烃的三维荧光光谱进行解析, 图 5 为当 $\theta=0.5$, 程序运行 10 次, nsNMF 算法提取出的菲、芘、蒽的单一光谱与参考光谱的相似系数。由图 5 可知, 多环芳烃的相似系数均在 0.89 以上, 且在随机初始值下, 相似系数的变化较小。

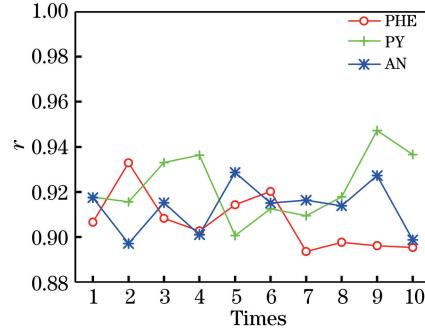


图 5 土壤 2 中的相似系数

Fig. 5 Similarity coefficients on soil 2

表 3 给出了在土壤 2 中采用 nsNMF 算法得到的解析光谱与参考光谱间的平均相似系数和相对标准偏差。当 $\theta=0.5$ 时, nsNMF 算法将菲和蒽的相似系数分别由 NMF/ANLS 的 0.758 和 0.845 提高到 0.907 和 0.913, 芘的相似系数则由 0.912 提高到 0.926。在本实验中, nsNMF 分解得到的蒽、芘、菲的相似系数均大于 NMF/ANLS。因此, nsNMF 对复杂背景土壤中多环芳烃三维荧光光谱解析效果优于标准 NMF。

表 3 土壤 2 中的平均相似系数和相对标准偏差

Table 3 Average similarity coefficient and relative standard deviation on soil 2

θ	Average similarity coefficient(PHE/PY/AN)	Relative standard deviation / %
0.1	0.838/0.921/0.892	2.46/2.46/4.44
0.3	0.824/0.924/0.911	3.43/1.15/2.52
0.5	0.907/0.926/0.913	1.39/2.02/1.20
0.7	0.845/0.914/0.900	3.15/2.56/1.70

5 结 论

结合三维荧光光谱和 nsNMF 算法实现了土壤中多环芳烃组分的快速识别, 从多环芳烃混合物的荧光光谱中成功地恢复了单一组分蒽、芘、菲的三维荧光光谱信号。nsNMF 的表现优于标准 NMF, 特别是在背景复杂的农田土壤中。将三维荧光光谱和 nsNMF 算法相结合, 可以作为一种低成本、高效的方法来监测土壤中的多环芳烃。

参 考 文 献

- [1] Wang S T, Wu X, Zhu W H, et al. Fluorescence detection of polycyclic aromatic hydrocarbons by parallel factor combined with support vector machine [J]. *Acta Optica Sinica*, 2019, 39(5): 0530002.
王书涛, 吴兴, 朱文浩, 等. 平行因子结合支持向量机对多环芳烃的荧光检测[J]. 光学学报, 2019, 39(5): 0530002.
- [2] Chen Y, Yan X, Zhang X, et al. Surface-enhanced Raman spectroscopy quantitative analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons based on support vector machine algorithm [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2019, 46(3): 0311005.
陈阳, 严霞, 张旭, 等. 基于支持向量机算法的多环芳烃表面增强拉曼光谱的定量分析[J]. 中国激光, 2019, 46(3): 0311005.
- [3] Odabasi M, Falay E O, Tuna G, et al. Biomonitoring the spatial and historical variations of persistent organic pollutants (POPs) in an industrial region [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(4): 2105-2114.
- [4] Wise S A, Sander L C, Schantz M M. Analytical methods for determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs): a historical perspective on the 16 US EPA priority pollutant PAHs [J]. *Polycyclic Aromatic Compounds*, 2015, 35(2/3/4): 187-247.
- [5] Song Y F, Jing X, Fleischmann S, et al. Comparative study of extraction methods for the determination of PAHs from contaminated soils and sediments [J]. *Chemosphere*, 2002, 48 (9): 993-1001.
左兆陆, 赵南京, 孟德硕, 等. 基于三维荧光光谱的土壤中石油类有机物分类识别[J]. 激光与光电子学进展, 2019, 56(22): 222601.
- [6] Zuo Z L, Zhao N J, Meng D S, et al. Identification of petroleum organic matter in soil based on three-dimensional fluorescence spectroscopy [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2019, 56(22): 222601.
左兆陆, 赵南京, 孟德硕, 等. 基于三维荧光光谱的土壤中石油类有机物分类识别[J]. 激光与光电子学进展, 2019, 56(22): 222601.
- [7] Hartline F F. Three-dimensional fluorescence spectroscopy [J]. *Science*, 1979, 203(4387): 1330-1331.
- [8] Levinson J, Sluszny C, Yasman Y, et al. Detector for particulate polycyclic aromatic hydrocarbons in water [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2005, 381(8): 1584-1591.
- [9] Kong D M, Zhang C X, Cui Y Y, et al. Detection of oil species in mixed oil based on alternating penalty trilinear decomposition [J]. *Acta Optica Sinica*, 2018, 38(11): 1130005.
孔德明, 张春祥, 崔耀耀, 等. 基于交替惩罚三线性分解的混合油液油种成分的检测[J]. 光学学报, 2018, 38(11): 1130005.
- [10] Bosco M V, Larrechi M S. PARAFAC and MCR-ALS applied to the quantitative monitoring of the photodegradation process of polycyclic aromatic hydrocarbons using three-dimensional excitation emission fluorescent spectra: comparative results with HPLC [J]. *Talanta*, 2007, 71(4): 1703-1709.
- [11] Wu H L, Shibukawa M, Oguma K. An alternating trilinear decomposition algorithm with application to calibration of HPLC-DAD for simultaneous determination of overlapped chlorinated aromatic hydrocarbons [J]. *Journal of Chemometrics*, 1998, 12(1): 1-26.
- [12] Jin D, Li G G, Zhang Y J, et al. Simultaneous determination of four components of polycyclic aromatic hydrocarbons based on PARAFAC model of three-dimensional fluorescence spectroscopy [J]. *Journal of Atmospheric and Environmental Optics*, 2010, 5(4): 276-282.
金丹, 李国刚, 张玉钧, 等. 基于PARAFAC算法的三维荧光光谱法测定四种混合芳香烃[J]. 大气与环境光学学报, 2010, 5(4): 276-282.
- [13] Lee D D, Seung H S. Learning the parts of objects by non-negative matrix factorization [J]. *Nature*, 1999, 401(6755): 788-791.
- [14] Guimet F, Boqué R, Ferré J. Application of non-negative matrix factorization combined with Fisher's linear discriminant analysis for classification of olive oil excitation-emission fluorescence spectra [J]. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 2006, 81(1): 94-106.
- [15] Pauca V P, Piper J, Plemmons R J. Nonnegative matrix factorization for spectral data analysis [J]. *Linear Algebra and its Applications*, 2006, 416(1): 29-47.
- [16] Gao H T, Li T H, Chen K, et al. Overlapping spectra resolution using non-negative matrix factorization [J]. *Talanta*, 2005, 66(1): 65-73.
- [17] Hoyer P O. Non-negative matrix factorization with sparseness constraints [EB/OL]. (2004-08-25) [2020-05-24]. <https://arxiv.org/abs/cs/0408058>.
- [18] Yang Z Y, Zhou G X, Xie S L, et al. Blind spectral unmixing based on sparse nonnegative matrix factorization [J]. *IEEE Transactions on Image Processing: a Publication of the IEEE Signal Processing Society*, 2011, 20(4): 1112-1125.
- [19] Kim W, Chen B, Kim J, et al. Sparse nonnegative matrix factorization for protein sequence motif discovery [J]. *Expert Systems with Applications*, 2011, 38(10): 13198-13207.

- [20] Pascual-Montano A, Carazo J M, Kochi K, et al. Nonsmooth nonnegative matrix factorization (nsNMF) [J]. IEEE Transactions on Pattern Analysis and Machine Intelligence, 2006, 28(3): 403-415.
- [21] Yang Z Y, Zhang Y, Yan W, et al. A fast non-smooth nonnegative matrix factorization for learning sparse representation [J]. IEEE Access, 2016, 4: 5161-5168.
- [22] Li L, Zhang Y J. A survey on algorithms of non-negative matrix factorization [J]. Acta Electronica Sinica, 2008, 36(4): 737-743.
李乐, 章毓晋. 非负矩阵分解算法综述[J]. 电子学报, 2008, 36(4): 737-743.
- [23] Wang B, Yu F Q, Chen Y. Speech enhancement based on nonsmooth nonnegative matrix factorization [J]. Computer Engineering and Applications, 2017, 53(7): 160-164.
王波, 于凤芹, 陈莹. 基于非平滑非负矩阵分解语音增强[J]. 计算机工程与应用, 2017, 53(7): 160-164.
- [24] Kim J, Park H. Fast nonnegative matrix factorization: an active-set-like method and comparisons [J]. SIAM Journal on Scientific Computing, 2011, 33(6): 3261-3281.
- [25] Lin C J. On the convergence of multiplicative update algorithms for nonnegative matrix factorization [J]. IEEE Transactions on Neural Networks, 2007, 18(6): 1589-1596.
- [26] Lin C J. Projected gradient methods for nonnegative matrix factorization [J]. Neural Computation, 2007, 19(10): 2756-2779.
- [27] Koren Y, Carmel L. Robust linear dimensionality reduction [J]. IEEE Transactions on Visualization and Computer Graphics, 1990, 10(4): 459-470.
- [28] Boutsidis C, Gallopoulos E. SVD based initialization: a head start for nonnegative matrix factorization [J]. Pattern Recognition, 2008, 41(4): 1350-1362.