

微量有机磷农药残留近红外光谱快速检测方法^{*}

陈菁菁 李永玉 王伟 彭彦昆 吴建虎 单佳佳

(中国农业大学工学院, 北京 100083)

【摘要】 以滤纸作为农药载体,在波数 4 000 ~ 10 000 cm^{-1} 范围内获取其近红外光谱曲线。分别采取偏最小二乘回归法和最佳波段差值回归法建立农药质量比的预测模型。偏最小二乘回归法在经过多元散射校正和变量标准化预处理后得到的预测结果较好,预测相关系数为 0.954,通过最佳波段差值回归法得到的预测相关系数为 0.904。两种建模方法都得到了较好的预测结果。

关键词: 有机磷农药 近红外光谱 偏最小二乘回归法 快速检测

中图分类号: S123; O657.33; S482.2⁺3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-1298(2010)10-0134-04

Determination of Organophosphorus Pesticide Residue by Using Near-infrared Spectroscopy

Chen Jingjing Li Yongyu Wang Wei Peng Yankun Wu Jianhu Shan Jiajia

(College of Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083, China)

Abstract

Near-infrared (NIR) spectroscopy was used to measure trace chemicals, which could be useful for detection of pesticide residue in vegetable. Filter paper was used as the substrate. Pesticide solution was prepared by dissolving the commercial pesticide into distilled water at different concentrations. Samples were prepared by pipetting the solution onto the filter paper and then evaporated by vacuum drying oven. Then the spectra of samples were acquired in the region of 4 000 cm^{-1} to 10 000 cm^{-1} by NIR spectrometer. Partial least squares regression (PLSR) method and optimal band difference regression (OBDR) were used to establish prediction models respectively. Prediction results indicated that the PLSR models were able to predict the concentration of chlorpyrifos with 0.954 as the correlation coefficient of validation set, the OBDR models gave the best performance with 0.904 as the correlation coefficient of validation set. It could be concluded that NIR determination of pesticide was a low cost, environment friendly and potential method compare to the traditional methods.

Key words Organophosphorus pesticide, Near-infrared spectroscopy, Partial least squares regression, Rapid detection

引言

对于农药残留的检测,常规的仪器分析法,如薄层色谱法、气相色谱法、高效液相色谱法、色谱-质谱联用法等^[1],具有检测精度高等优点,是国家标

准规定的农残检测方法,但是存在检测过程复杂、检测时间长等弊端;生化检测技术,如酶抑制法、免疫分析法、生物传感器法等,近年来发展较快,在一定精度范围内能做到快速检测,但也存在一些缺陷,如前期投入大、实验条件要求苛刻、试剂单一等^[2]。

收稿日期: 2009-12-01 修回日期: 2010-01-28

^{*} 国家自然科学基金资助项目(30771244)、北京市自然科学基金资助项目(6082016)和国家“863”高技术研究发展计划资助项目(2008AA10Z210)

作者简介: 陈菁菁,博士生,主要从事农畜产品品质安全无损检测研究, E-mail: cjjsym@yahoo.cn

通讯作者: 彭彦昆,教授,博士生导师,主要从事农畜产品品质安全无损检测研究, E-mail: ypeng@cau.edu.cn

光谱分析技术具有分析速度快、精度高、结果稳定、无损等特点,已经在化工、农业、医学等领域得到越来越广泛的应用^[3~8]。

文献[9~15]证明光谱检测微量农药残留是可行的,但检测精度相对于各国标准规定的农药最大残留量还有一定的差距,因此运用光谱技术检测农药残留的最大难点就是在快速、简便的基础上如何提高检测精度。本文初步探讨利用近红外光谱检测技术,以有机磷农药毒死蜱为研究对象,实现对微量有机磷农药的定量检测。

1 材料与方法

1.1 实验仪器与材料

仪器:美国 Thermo Nicolet 公司生产的 ANTARIS 傅里叶变换近红外光谱仪,该仪器使用 InGaAs 检测器,光谱范围 3800~12 000 cm^{-1} ,最小分辨率为 2 cm^{-1} ;真空干燥箱:型号 DZF-6020(上海精宏公司),控温范围:室温至 200℃,温度波动为 $\pm 1^\circ\text{C}$ 。农药:40% 毒死蜱农药(市售,深圳诺普信农化股份有限公司)。其他:滤纸(杭州新华纸业有限公司,双圈牌,中等流速),移液器,蒸馏水。

1.2 样品的制备

将毒死蜱农药用蒸馏水配置成质量比为 1~400 mg/kg 的 19 个不同的农药溶液,为防止农药成分的降解,将配制好的农药溶液放置在密封的三角瓶中备用。选用裁剪成直径为 3.2 cm 的定性滤纸作为载体,将其平行放置在由聚乙烯泡沫、大头钉制成的悬空滤纸平台上,每 3 个大头钉支撑一张滤纸。用移液器制取 200 μL 农药溶液均匀滴落在滤纸表面上使其充分扩散(经过多次实验得出,200 μL 溶液能够使单个直径为 3.2 cm 的滤纸充分吸收,并且不会有残留液体滴落)。为增加建模样本数,每个质量比梯度制备 4 个或 8 个滤纸样品,共计 100 个滤纸样品。最后将滴有农药的滤纸及其平台一起放入真空干燥箱里,在室温条件下干燥 1 h。干燥好的滤纸按不同质量比分别装入密封袋中备用。

1.3 光谱数据采集

采集样品光谱时,仪器光谱分辨率设为 8 cm^{-1} 。为了避免干燥滤纸样品吸收空气中的水分,从密封袋中取出滤纸样品后应立即采集其光谱信息。将样品依次放入样品池中,每个样品采集 32 次透射光谱,取平均值为该样品的最终光谱,将得到的所有光谱数据保存用于进一步的分析处理。

将所有的样本按照 3:1 的比例分成校正集和验证集,校正集用于预测模型的建立,验证集用于模型预测性能的检验。

1.4 预测模型的建立

分别用偏最小二乘回归法(partial least squares regression,简称 PLSR)和最佳波段差值回归法(optimal band difference regression,简称 OBDR)建立农药质量比的预测模型。

在运用偏最小二乘回归法时使用多元散射校正(MSC)、变量标准化(SNV)、多元散射校正结合变量标准化(MSC+SNV)3 种不同的光谱预处理方法。多元散射校正能够较好地消除光谱的基线漂移,使样品的非操作性误差减小,更能准确地体现不同样品的光谱差异。变量标准化与多元散射校正类似,也是用来校正样品间因散射而引起的光谱的误差,一般认为,在样品组分变化较大的时候数据标准化的校正能力比多元散射校正要强。将这两种预处理方法结合用于建模,比较其对建模结果的影响。光谱经过预处理后,在校正集使用全交叉验证法确定最佳主成分数,首先,提取变量的 1 个主成分,使用主成分建立模型,求出该主成分的交叉验证相关系数 R_{cv} 和交叉验证均方差 RMSEcv ;接着求两个主成分时的 R_{cv} 和 RMSEcv ;以此可以一直求到 N 个主成分时的 R_{cv} 和 RMSEcv 。对比所有主成分的 R_{cv} 和 RMSEcv 结果,如果 x 主成分模型具有最大 R_{cv} 和最小的 RMSEcv ,则 x 即为求得的最佳主成分数。确定了最佳主成分数后,在 Matlab 软件上运行偏最小二乘回归程序并建立最终预测模型。

最佳波段差值回归法是通过比较每两个不同波段处样品吸光度的差值与其农药质量比的相关性,选出相关性最高的两个波段作为最佳差值波段,并用这两个最佳波段建立预测模型的过程。首先,比较校正集样品在每两不同波段处吸光度差值,用简单线性回归建立吸光度差值和样品质量比之间的回归模型,选择校正相关系数 R_{cv} 最大的两个波段作为最佳差值波段,然后,用这两个波段在验证集样品中建立农药的多元线性回归预测模型。

2 结果与讨论

图 1 为所有样本的近红外光谱。图 2 为经过多元散射校正处理后的光谱。从这两幅图可以明显看出多元散射校正能够较好地消除基线漂移,消除光散射引起的误差,充分地体现样品间的光谱差异。

2.1 偏最小二乘回归法的预测结果

图 3 为当光谱前处理是多元散射校正加变量标准化时的全交叉验证结果。从图中可以看出,选择主成分数为 10 时,校正集的交叉验证均方差最小且验证相关系数最大,因此确定 PLSR 模型的最佳主成分数为 10。表 1 所示为采用不同前处理方法的

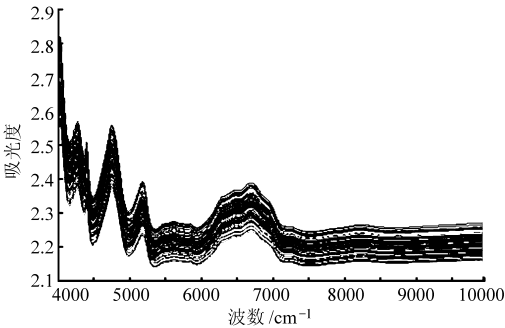


图 1 滤纸农药样品的近红外光谱曲线
Fig. 1 NIR transmittance spectra of filter-paper samples with different chlorpyrifos content

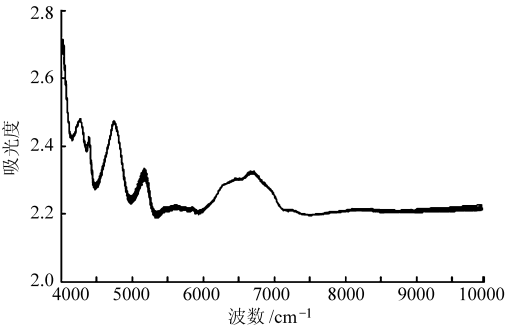


图 2 经 MSC 校正后的光谱曲线
Fig. 2 NIR transmittance spectra of filter-paper samples after MSC

偏最小二乘回归校正和预测的结果。可以看出, 3 种预处理方法均能得到较高的预测相关系数, 但是单独使用多元散射校正和数据标准化所得到的交叉验证标准差 RMSEcv 和预测标准差 RMSEP 都比较大。配合使用多元散射校正和数据标准化处理后, 得到的预测结果最好, 各质量比梯度实际值和光谱预测值之间的相关系数 R 为 0.954, 预测标准差 RMSEP 为 31.889 mg/kg。

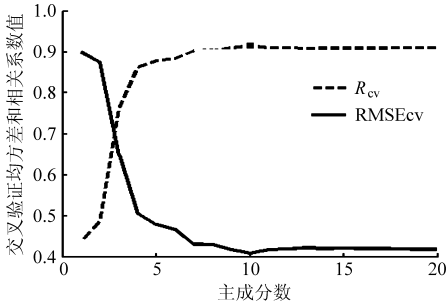


图 3 最佳主成分数求解图
Fig. 3 Optimal PC number of prediction model for filter-paper samples

2.2 最佳波段差值回归法的预测结果

用最佳波段差值法得到的两个最佳差值波段分别是 $4\,632.2\text{ cm}^{-1}$ 和 $4\,871.3\text{ cm}^{-1}$ 。从样品的原始光谱图中无法清晰地区分这两个波段, 图 4 为求一阶导数后的样品光谱部分曲线图。一阶导数光谱可

以消除平缓背景干扰的影响, 提供比原光谱更高的分辨率和更清晰的光谱轮廓变化, 消除波峰重叠。从图 4 中可以看出这两个波段正好是一个波峰、一个波谷。表 2 为最佳波段差值回归法的校正和预测结果, 经过简单线性回归后, 得到各质量比梯度实际值和光谱预测值最终的预测相关系数为 0.904, 预测标准差为 45.2 mg/kg。

表 1 偏最小二乘回归法的校正和预测结果
Tab.1 Calibration and validation results for chlorpyrifos concentration by using PLSR method

前处理方法	最佳主成分数	校正结果		预测结果	
		R_{cv}	RMSEcv /mg·kg ⁻¹	R	RMSEP /mg·kg ⁻¹
MSC	10	0.902	44.5	0.941	39.967
SNV	11	0.924	99.094	0.948	92.839
MSC + SNV	10	0.914	18.161	0.954	31.889

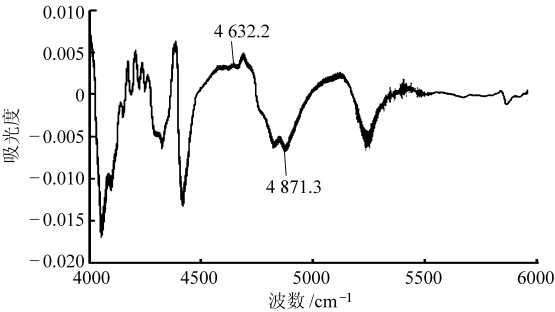


图 4 最佳差值波段示意图
Fig. 4 Optimal wave bands of spectra for calibration set by using OBDR method

表 2 最佳波段差值回归法的校正和预测结果
Tab.2 Calibration and validation results for chlorpyrifos concentration by using OBDR method

最佳差值波段/cm ⁻¹	校正结果		预测结果	
	R_{cv}	RMSEcv /mg·kg ⁻¹	R	RMSEP /mg·kg ⁻¹
4 632.2	0.831	117.71	0.904	45.2
4 871.3				

2.3 讨论

从表 1 和表 2 可以看出, 偏最小二乘回归法得到的预测结果稍好于最佳波段差值回归法得到的预测结果。这是因为, 偏最小二乘回归法在分析时运用了样品的全部波段建立校正模型和预测模型, 而最佳差值波段回归法在建立预测模型时只用了预测集样品的两个特征波段的信息。偏最小二乘回归法能够更加充分地利用样品的光谱信息, 从而得到较高的相关系数和较好的预测结果。但是, 最佳波段差值回归法能够找出毒死蜱农药的两个特征差值波段, 大大简化了建立预测模型的步骤, 使得计算更加高效、快速。图 5 表示了用偏最小二乘法所得到的

最佳预测结果图,从图中可以发现该方法对高质量比梯度的预测结果较好,而对质量比较低的样本预测结果不是很好,甚至出现了若干负值,这是因为当农药质量比较低时光谱预测值很容易出现负值,这

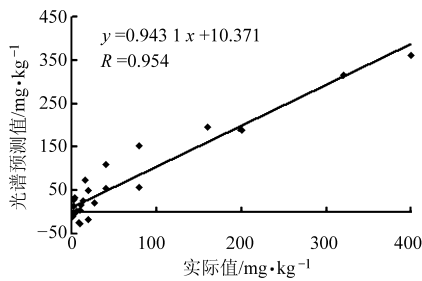


图 5 各质量比梯度实际值和预测值相关关系图
Fig. 5 Comparison between predicted (NIRS) and actual values of chlorpyrifos in validation samples by using PLSR

也进一步说明了该方法在对低质量比农药的检测中还存在检测精度较低等问题。

3 结束语

利用近红外光谱技术检测农药的质量比,以滤纸作为农药载体,分别采用偏最小二乘回归法和最佳波段差值回归法结合不同的光谱预处理方法建立农药质量比的预测模型。最后得出结论:偏最小二乘回归法在经过多元散射校正和变量标准化后得到的预测结果较好,预测相关系数为 0.954,通过最佳波段差值回归法得到的预测相关系数为 0.904。

该方法虽然可以在一定范围内定量预测农药质量比,但其检测精度还有待进一步提高。今后可在提高检测精度和检测稳定性方面开展进一步研究。

参 考 文 献

- 赵斯奇,阎肃. 农药残留检测技术[J]. 安徽农业科学, 2008, 36(10): 4 176 ~ 4 178.
Zhao Siqi, Yan Su. The detection technologies of pesticide residue[J]. Anhui Agricultural Sciences, 2008, 36(10): 4 176 ~ 4 178. (in Chinese)
- 朱春艳. 蔬菜表面有机磷农药残留 FTIR/ATR 检测方法的研究[D]. 大庆:黑龙江八一农垦大学,2008.
Zhu Chunyan. Research on FTIR/ATR detection method about vegetable organophosphorus pesticide residue[D]. Daqing: Heilongjiang Bayi Agricultural University, 2008. (in Chinese)
- Lu Renfu, Peng Yankun. Hyperspectral scattering for assessing peach fruit firmness[J]. Journal of Biosystems Engineering, 2006, 93(2): 167 ~ 171.
- Peng Yankun, Lu Renfu. An LCTF-based multispectral imaging system for estimation of apple fruit firmness: part I. acquisition and characterization of scattering images[J]. Transactions of the ASAE, 2006, 49(1): 259 ~ 267.
- Peng Yankun, Lu Renfu. An LCTF-based multispectral imaging system for estimation of apple fruit firmness: part II. selection of optimal wavelengths and development of prediction models[J]. Transactions of the ASAE, 2006, 49(1): 269 ~ 275.
- Peng Yankun, Lu Renfu. Prediction of apple fruit firmness and soluble solids content using characteristics of multispectral scattering images[J]. Journal of Food Engineering, 2007, 82(2): 142 ~ 152.
- Peng Yankun, Lu Renfu. Improving apple fruit firmness prediction by effective correction of multispectral scattering images [J]. Postharvest Biology and Technology, 2006, 41(3): 266 ~ 274.
- Peng Yankun, Wu J. Hyperspectral scattering profiles for prediction of beef tenderness[C]// American Society of Agricultural and Biological Engineers Annual International Meeting, Michigan: 2008, 1: 8 ~ 18.
- 王睿垠,白士刚,金长江. 激光拉曼光谱分析技术及其在农药残留检测中的试验研究[J]. 河北农业科学, 2008, 12(7): 166 ~ 167.
Wang Ruiyin, Bai Shigang, Jin Changjiang. Laser Raman spectroscopy analysis technology and experimental study of its application on pesticide residues testing[J]. Journal of Hebei Agricultural Sciences, 2008, 12(7): 166 ~ 167. (in Chinese)
- 王忠东,郑亚娟,马庆万. 基于荧光机理的土壤农药浓度光纤检测系统[J]. 测试技术学报, 2008, 22(6): 489 ~ 493.
Wang Zhongdong, Zheng Yajuan, Ma Qingwan. The fiber - optic measurement system for pesticides' concentration in soil based on fluorescent mechanism[J]. Journal of Test and Measurement Technology, 2008, 22(6): 489 ~ 493. (in Chinese)
- 薛龙,黎静,刘木华. 基于高光谱图像技术的水果表面农药残留检测试验研究[J]. 光学学报, 2008, 28(12): 2 277 ~ 2 280.
Xue Long, Li Jing, Liu Muhua. Detecting pesticide residue on navel orange surface by using hyperspectral imaging[J]. Acta Optica Sinica, 2008, 28(12): 2 277 ~ 2 280. (in Chinese)
- Saranwong S, Kawano S. Rapid determination of fungicide contaminated on tomato surface using the DESIR-NIR: a system for ppm-order concentration[J]. Journal of Near Infrared Spectroscopy, 2005, 13(3): 169 ~ 175.
- Khanmohammadi M, Arment S, Garrigues S, et al. Mid-and near-infrared determination of metribuzin in agrochemicals[J]. Vibrational Spectroscopy, 2008, 46(2): 82 ~ 88.
- Armenta S, Garrigues S, M de la Guardia. Partial least squares-near infrared determination of pesticides in commercial formulations[J]. Vibrational Spectroscopy, 2007, 44(2): 273 ~ 278.
- 刘翠玲,隋淑霞,吴静珠,等. 近红外光谱技术检测溶液中毒死蜱含量试验[J]. 农业机械学报, 2009, 40(1): 129 ~ 131.
Liu Cuiling, Sui Shuxia, Wu Jingzhu, et al. Experimentation of detecting the chlorpyrifos content in solution by near infrared spectroscopy[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2009, 40(1): 129 ~ 131. (in Chinese)