

# 荧光光谱检测脐橙表面 敌敌畏残留试验研究

薛龙<sup>1,2</sup>, 黎静<sup>1</sup>, 刘木华<sup>1\*</sup>, 王晓<sup>1</sup>, 罗春生<sup>1</sup>

(1. 江西农业大学 工学院, 江西 南昌 330045; 2. 华东交通大学 机电学院, 江西 南昌 330013)

**摘要:** 果蔬农药残留严重危害人类健康。实验使用农药为敌敌畏, 用自来水分别配制不同浓度的农药溶液。将 400 个喷施不同浓度农药的脐橙样品风干后采集其荧光光谱, 光谱范围是 350 ~ 1 800 nm, 然后用气相色谱法检测脐橙表皮的农药残留量。把采集的光谱数据分成 30 个光谱区间, 通过间隔偏最小二乘法对数据进行分析计算得出 5 个最佳的特征光谱区间。基于 5 个特征光谱区间建立农药残留的偏最小二乘法预测模型, 其校正组和预测组的相关系数  $r$  分别为 0.860 7 和 0.837 5。试验结果表明应用荧光光谱方法检测脐橙表皮敌敌畏农药残留的方法是可行的, 而且通过特征光谱区间的选择还能有效地简化模型的复杂程度, 为今后农药残留的快速无损检测提供理论基础。

**关键词:** 荧光光谱; 敌敌畏残留; 无损检测; 偏最小二乘法; 脐橙

中图分类号: O657. 33; S41. 3 文献标志码: A 文章编号: 1000-2286(2011)02-0394-05

## A Study on Detection of Dichlorvos Residue on Navel Orange Surface by Means of Fluorescence Spectrum

XUE Long<sup>1,2</sup>, LI Jing<sup>1</sup>, LIU Mu-hua<sup>1\*</sup>, WANG Xiao<sup>1</sup>, LUO Chun-sheng<sup>1</sup>

(1. College of Polytechnics, Jiangxi Agricultural University, Nanchang 330045, China; 2. College of Mechanical and Electrical Engineering, East China Jiaotong University, Nanchang 330013, China)

**Abstract:** Pesticide residue in fruits and vegetables seriously harms human health. In the experiment, pesticide solutions were of different concentrations prepared with dichlorvos and running water. 400 navel oranges were sprayed with different pesticide solutions. After air-dried, fluorescence spectra were collected from the navel oranges, and the spectra range was from 350 to 1 800 nm; then the pesticide residues on navel orange surface were determined by gas chromatography. The collected spectral data were divided into 30 spectral intervals, the data were analyzed by interval partial least squares method and 5 optimal characteristic spectral intervals were obtained. Based on the 5 spectral intervals, partial least squares models of pesticide residue determination were built, and the correlation coefficients of calibration set and prediction set were 0.860 7 and 0.837 5, respectively. The results show that the method of using fluorescence spectrum to determinate dichlorvos residue on navel orange surface is feasible, meantime, the determination models can be simplified by choosing characteristic spectral interval and this provides theoretical basis for fast non-destructive detection of pesticide residue.

收稿日期: 2010-11-26 修回日期: 2011-01-28

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(30760101)、新世纪优秀人才支持计划资助项目(NCET-09-0168)、江西省科技厅农业科技支撑计划(2009BNB05705)和江西省教育厅科学技术研究(GJJ08513)

作者简介: 薛龙(1977—), 男, 硕士, 讲师, 主要从事机械设计及光学无损检测等研究, E-mail: ultimata@163.com; \*通信作者: 刘木华, 博士, 教授。

**Key words:** fluorescence spectrum; dichlorvos residue; non - destructive detection; partial least squares; navel orange

农药的大量使用给人类健康和生态环境均造成了非常严重的后果。在农产品的生产过程中,生产者为了保证其果蔬免受各种病虫害的影响,不得不使用多种农药或杀虫剂。农药的降解期为喷施后的10~14 d,但是很多水果却提前进入了消费领域,因此果蔬表面的农药残留就危害到人们的身体健康。传统的检测农药残留的方法是气相和高效液相方法,但是这些检测方法不仅费时和具有破坏性,而且检测也只是抽样检测,不能对所有样品进行检测。

光谱检测技术相对于传统的检测方法有很多优点,例如不需要对样品进行前处理,不需要其它化合物参与反应,对样品的检测是快速和无损的,并且光谱检测技术也适合在线快速检测和多组分的同时测定,如应用近红外光谱定量分析绿茶中儿茶素含量<sup>[1]</sup>,桃糖度的无损检测<sup>[2]</sup>,脐橙的可溶性固形物含量定量分析<sup>[3-4]</sup>,苹果品质的测定<sup>[5-6]</sup>。应用光谱技术检测农产品的农药残留,受到国内外很多学者的关注。其方法主要有荧光光谱<sup>[7]</sup>、激光图像技术<sup>[8]</sup>、激光拉曼光谱<sup>[9]</sup>、激光诱导荧光技术<sup>[10]</sup>、近红外光谱技术<sup>[11-15]</sup>、高光谱图像技术<sup>[16-17]</sup>等。

本文以脐橙为研究对象,组建了一套简易荧光检测系统,以直接采集喷施敌敌畏农药后脐橙的光谱为基础,应用偏最小二乘法建立了快速无损敌敌畏农药残留的预测模型,为实现水果表面农药残留检测提供支持。

## 1 材料和方法

### 1.1 设备

试验所用光谱仪为 QualitySpec Pro 光谱仪(Analytical Spectral Devices, Inc., USA) 采样范围 350 ~ 1 800 nm, 采样间隔为 1 nm。光源为 Spectroline X 系列管式紫外灯(Spectronics corporation, USA) 实验设备如图 1 所示。

采集数据时根据脐橙果径的大小调整升降平台的高度,以保证光纤探头与脐橙最高点的距离为 30 mm。在每个脐橙的最大径处等间隔选取 3 个位置采集光谱,每个位置光谱扫描 30 次,取其平均光谱作为脐橙的采集光谱。

### 1.2 材料

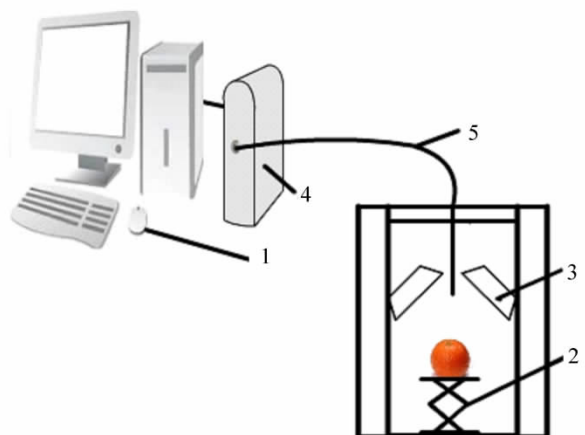
试验样品来源于江西省赣州市宁都县某脐橙果园。选择没有表面缺陷、碰伤的共计 400 个脐橙清洗并自然风干。敌敌畏(剂型为乳油,其体积分数为 80%),分别用干净的农田水配制不同浓度的农药溶液,喷施在脐橙表面。在实验室条件下自然风干 12 h 后,采集脐橙的光谱数据。然后把脐橙放入冰箱中以减缓农药降解,保存 12 h 后,用气相色谱法测定脐橙农药残留量。每日可做样本量 25 个。

### 1.3 气相色谱测定农药残留

试验所采用的 SP-6890 气相色谱仪,检测器为电子捕获,气化室温度 200 ℃,检测器温度 180 ℃,毛细管柱温 140 ℃,氢气压力 0.02 Mpa,空气压力 0.03 Mpa,柱头压 0.05 Mpa。表 1 为敌敌畏农药残留量的统计表。

### 1.4 数据分析

试验应用软件 MATLAB 7.0 进行所有数据的处理与计算。对校正组脐橙的光谱数据进行间隔偏最小二乘法<sup>[18]</sup>(iPLS)分析,并结合不同波段光谱的组合得出最佳的预测模型,然后用预测组数据来验证模型的准确度。



1. 电脑; 2. 升降平台; 3. 紫外灯; 4. 光谱仪; 5. 光纤。

1. Computer 2. Elevating Platform 3. Ultraviolet Light 4. Spectrometer 5. Fiber.

图 1 实验装置

Fig. 1 Schematic diagram of experimental devices

表1 敌敌畏残留量统计表  
Tab.1 Statistic table of dichlorvos residue

	样品数/个 Number of samples	均值/(mg · kg <sup>-1</sup> ) Mean	最小值/(mg · kg <sup>-1</sup> ) Minimum	最大值/(mg · kg <sup>-1</sup> ) Maximum	标准差/(mg · kg <sup>-1</sup> ) Standard deviation
校正组 Calibration set	270	3.004 0	0.228 2	9.744 2	2.057 9
预测组 Prediction set	130	3.175 6	0.270 6	9.388 5	2.236 0

1.5 实验数据处理

应用交互均方根误差 (root mean square error of cross - validation, *RMSECV*) , 预测均方根误差 (the root mean square error of prediction, *RMSEP*) 和相关系数 ( correlation coefficient, *r*) 作为评价模型的标准。*RMSECV* 的计算公式如式 1 所示。

$$RMSECV = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{I_c} (\hat{y}_i - y_i)^2}{I_c - 1}} \tag{1}$$

式中  $\hat{y}_i, y_i$  交互验证集中第 *i* 个样本的预测值和实测值,  $I_c$  交互验证集中的样本数量。模型中因子数选择, 依据最小的 *RMSECV* 来确定。

*RMSEP* 的计算公式如式 2 所示。

$$RMSEP = \sqrt{1 - \frac{\sum_{i=1}^n (\tilde{y}_i - y_i)^2}{I_p}}$$

式中  $\tilde{y}_i$  和  $y_i$  为预测组中第 *i* 个样本的预测值和实测值,  $I_p$  为预测组中的样本数量。

$$r = \sqrt{1 - \frac{\sum_{i=1}^n (\tilde{y}_i - \bar{y}_i)^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y}_i)^2}} \tag{3}$$

式中  $\tilde{y}_i$  和  $y_i$  为预测组中第 *i* 个样本的预测值和实测值,  $\bar{y}_i$  预测组中所有样本预测值的平均值, *n* 为预测组中样品的数量。

2 结果与讨论

2.1 最佳光谱区间

将采集到的光谱数据, 波长范围为 350 ~ 1 800 nm, 分为 30 个光谱区间(第 1 个光谱区间波数为 51 个, 第 2 到第 9 个光谱区间的波数为 49 个, 其余的 21 个光谱区间的波数为 48 个)。通过间隔偏最小二乘法光谱数据进行计算, 各光谱区间模型的 *RMSECV* 值与全光谱模型的 *RMSECV* 值比较图结果如图 2 所示。图中虚线表示全光谱模型的 *RMSECV* 值, 横轴上的斜体数字表示各

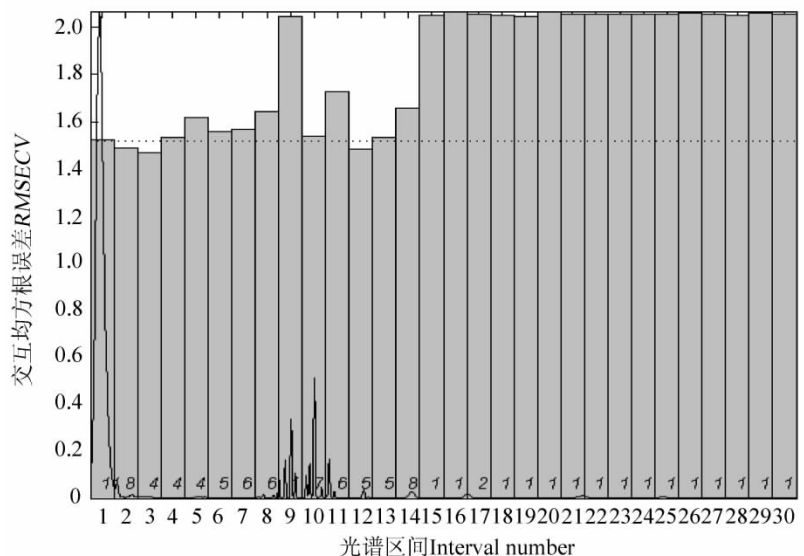


图2 各区间模型的 *RMSECV* 值与全光谱模型的 *RMSECV* 值比较图

Fig.2 *RMSECV* comparison of interval model and global model

局部模型的最佳主因子数,全光谱模型的主因子数为10。从图2中可以看出,第2,3,12三个区间所建立模型的 *RMSECV* 值小于全光谱模型的 *RMSECV* (图2中虚线表示全光谱模型的 *RMSECV* 值),这说明在应用 PLS 方法建立预测模型并不是光谱数据越多越好。而且从图2还可得出,从第15到第30区间 PLS 模型的 *RMSECV* 均远大于全光谱 PLS 模型的 *RMSECV*,这说明本实验的脐橙表面敌敌畏残留的荧光信息主要包含波长范围在 350 ~ 1 032 nm 区间上,因此本文在第1到第14个光谱区间上寻求最佳的光谱区间组合建立可以预测脐橙表面敌敌畏残留的预测模型。

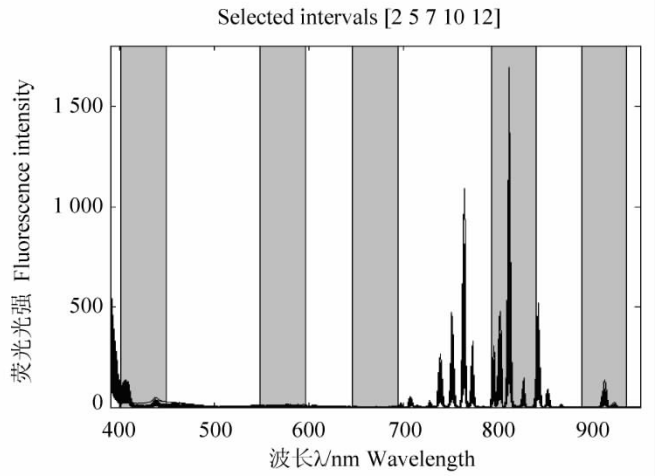


图3 最佳光谱区间

Fig. 3 Optimal spectral regions

表2 不同光谱区间组合所建立的 PLS 模型结果

Tab. 2 Results of PLS calibration model with different spectral regions

光谱区间数 Number of spectral regions	所选区间 Selected intervals	校正组 Calibration set		预测组 Prediction set	
		相关系数 <i>r</i>	交互均方根误差 <i>RMSECV</i>	相关系数 <i>r</i>	预测均方根误差 <i>RMSEP</i>
2	[7 10]	0.821 5	1.171 4	0.812 3	1.314 0
3	[7 8 12]	0.847 0	1.092 2	0.815 4	1.325 4
4	[2 5 7 10]	0.849 7	1.083 2	0.832 1	1.259 5
5	[2 5 7 10 12]	0.860 7	1.045 9	0.837 5	1.244 0
6	[2 5 7 10 11 12]	0.858 9	1.052 8	0.828 4	1.294 1
7	[2 3 5 7 9 10 12]	0.863 5	1.036 2	0.834 6	1.260 6

### 2.2 最佳光谱区间组合的选取

以14个光谱区间为基础,用穷举法在14个光谱区间中选出2个最佳光谱区间来建立预测模型,以所得的最大的 *r* 值为评判标准。然后从14个光谱区间中再选出3个光谱区间的组合建立模型,并依此类推,直至完成7个光谱区间的组合。表2为应用 PLS 法结合不同的最佳光谱区间组合所得的结果。

从表2中可以看出,校正组中当光谱区间组合数为7时所得到的 *r* 值略大于光谱区间组合数为5时的 *r* 值,并且除了光谱区域3,9外,其选定的光谱区间完全相同。因此综合考虑到模型建立时计算的复杂程度,最优结果是光谱区间组合数为5,其光谱区间分别为2,5,7,10,12,对应的光谱范围是401 ~ 449,548 ~ 596,646 ~ 694,793 ~ 840和889 ~ 936 nm,其校正组和预测组的 *r* 分别为0.8607和0.8375。图3为在14个光谱区间中选定的5个光谱区间。图4是应用 PLS 法结合5个特征

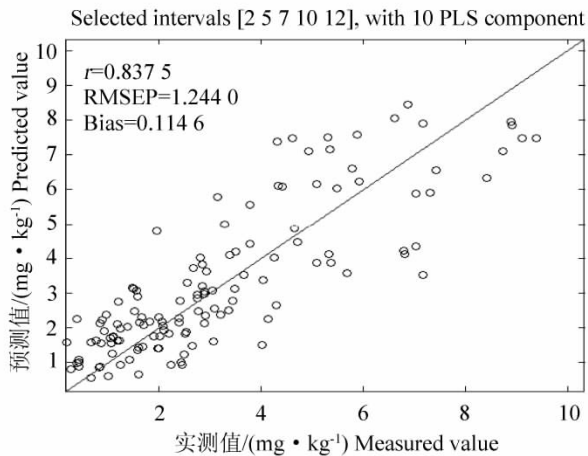


图4 PLS 模型的预测结果

Fig. 4 Predicted result of the PLS model in prediction set

光谱区间对预测组数据的建模结果。图4中可看出预测组的相关系数 *r* 仅为0.8375,这可能与检测中的人为误差较大有关系,可以提高检测的准确度和修改模型实现预测精度的提高。

### 3 结 论

本文通过建立一套简洁的荧光光谱采集装置,建立了敌敌畏在脐橙表面的农药残留预测模型。以350 ~ 1 032 nm 光谱区间为基础,分成14个光谱区间,应用穷举法并结合PLS算法建立最佳的预测模型。以所得的相关系数和均方根误差作为评价模型优劣的指标。最终选定的光谱区间组合个数为5,对应波长信息为401 ~ 449、548 ~ 596、646 ~ 694、793 ~ 840和889 ~ 936 nm,得到的校正组和预测组的相关系数 $r$ 分别是0.8607和0.8375。说明荧光光谱方法能够实现对水果表面农药残留含量快速、无损检测。并且与传统的检测方法相比,不需要对样品进行任何前处理,也不需要任何试剂和材料,且能在很短的时间内就可以实现一个样品的检测,这就可以满足水果加工的在线检测要求,因此本研究的实际应用前景广阔。

#### 参考文献:

- [1] 陈全胜,郭志明,赵杰文,等. 基于净分析物预处理算法的绿茶中儿茶素的近红外光谱定量分析[J]. 红外与毫米波学报,2009,28(5): 357 - 361.
- [2] 王加华,李鹏飞,曹楠宁,等. 基于iPLS原理最优化信息区间的桃糖度组合权重PLS模型研究[J]. 红外与毫米波学报,2009,28(5): 386 - 391.
- [3] Li J, Xue L, Liu M, et al. Study of Fluorescence Spectrum for Measurement of Soluble Solids Content in Navel Orange [J]. Advanced Materials Research,2011,186: 126 - 130.
- [4] 薛龙,黎静,刘木华,等. 基于遗传算法的脐橙可溶性固形物的可见/近红外光谱无损检测[J]. 激光与光电子学进展,2010,47(12): 123001.
- [5] Huang M, Lu R. Optimal Wavelength Selection for Hyperspectral Scattering Prediction of Apple Firmness and Soluble Solids Content [J]. Transactions of the ASABE,2010,53(4): 1175 - 1182.
- [6] Lu R, Cen H, Huang M, et al. Ariana. Spectral Absorption and Scattering Properties of Normal and Bruised Apple Tissue [J]. Transactions of the ASAE,2010,53(1): 263 - 269.
- [7] 王玉田,崔立超,王冬生,等. 基于同步-导数荧光光谱法的多组分农药残留测定的研究[J]. 光谱学与光谱分析,2006,26(11): 2085 - 2088.
- [8] 胡淑芬,刘木华,林怀蔚. 基于激光图像的水果表面农药残留检测试验研究[J]. 江西农业大学学报,2006,28(6): 872 - 875.
- [9] 周小芳,方炎,张鹏翔. 水果表面残留农药的拉曼光谱研究[J]. 光散射学报,2004,16(1): 11 - 14.
- [10] 肖怡琳,张鹏翔,钱晓凡. 几种农药的显微拉曼光谱和荧光光谱[J]. 光谱学与光谱分析,2004,24(5): 579 - 581.
- [11] 黎静,薛龙,刘木华,等. 基于可见-近红外光谱识别氧乐果污染的脐橙[J]. 农业工程学报,2010,26(2): 366 - 369.
- [12] 黎静,薛龙,刘木华,等. 基于支持向量机方法的水果表面农药污染分类研究[J]. 光学学报,2009,29(S2): 159 - 161.
- [13] Saranwong S, Kawano S. The reliability of pesticide determinations using near infrared spectroscopy and the dry-extract system for infrared (DESIR) technique [J]. J Near Infrared Spectrosc,2007,15: 227 - 236.
- [14] Armenta S, Moros J, Garrigues S, et al. Guardia. Automated Fourier transform near infrared determination of buprofezin in pesticide formulations [J]. J Near Infrared Spectrosc,2005,13: 161 - 168.
- [15] Saranwong S, Kawano S. Rapid determination of fungicide contaminated on tomato surfaces using the DESIR-NIR: a system for ppm-order concentration [J]. J Near Infrared Spectrosc,2005,13: 169 - 175.
- [16] Li J, Xue L, Liu M, et al. Hyperspectral imaging technology for determination of dichlorvos residue on the surface of navel orange [J]. Chin Opt Lett,2010,8(11): 1050 - 1052.
- [17] 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): 2277 - 2280.
- [18] Leardi R, Fragaard L. Sequential application of backward interval PLS and genetic algorithms for the selection of relevant spectral regions [J]. J Chemometrics,2004,18(11): 486 - 497.