

基于特征波段的高光谱技术检测水体中毒死蜃浓度的实验研究

马瑞峻, 张亚丽, 陈 瑜*, 张亚莉, 邱 志, 萧金庆

华南农业大学工程学院, 广东 广州 510642

摘 要 为了探究反射光谱检测水体中毒死蜃农药的可行性, 使用由 ASD 公司的 FieldSpecPro 地物波谱仪构成的高光谱采集系统在室内、室外环境获取两种不同浓度区间的毒死蜃样品的光谱数据。基于偏最小二乘(PLS)和主成分分析(PCA)算法分别对毒死蜃样品光谱数据建立全波段定量模型, 结果两种模型的预测能力均较高。通过相关性分析(CA)计算相关系数来选择毒死蜃样品光谱的特征波长, 其中浓度区间为 $5\sim 75\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的室内、室外实验光谱的特征波长为 388, 1 080, 1 276 nm 和 356, 1 322, 1 693 nm, 浓度区间为 $0.1\sim 100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的室内外实验样品光谱的特征波长为 367, 1 070, 1 276, 1 708 nm 和 383, 1 081, 1 250, 1 663 nm。结合 PLS 算法建立样品特征波长光谱数据的定量模型, 结果与全波段模型相比, 浓度区间为 $5\sim 75\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的室内外实验光谱 PLS 特征波长模型的校正集决定系数 R_c^2 分别提高至 0.987 5 和 0.999 2, 预测集决定系数 R_p^2 分别提高至 0.989 4 和 0.994 4, 校正集均方根误差 RMSEC 分别降低为 2.841 和 0.714, 预测集均方根误差 RMSEP 分别降低为 1.715 和 1.244; 浓度区间为 $0.1\sim 100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的室内外实验光谱特征波长 PLS 模型的校正集决定系数 R_c^2 分别提高至 0.998 3 和 0.998 8, 预测集决定系数 R_p^2 分别提高至 0.998 4 和 0.999 0, 校正集均方根误差 RMSEC 分别降低为 1.383 和 1.186, 预测集均方根误差 RMSEP 分别降低为 1.510 和 1.229, 验证集标准差与预测均方根误差的比值(RPD)有所增加, 尤其是针对浓度区间为 $0.1\sim 100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的实验, RPD 值显著增加至 21.7, 说明基于特征波长建立的毒死蜃样品定量模型具有较高精度的预测能力, 但是通过不同浓度区间范围的对比实验发现, ASD 地物光谱仪对低浓度的毒死蜃溶液预测的相对误差偏大, 存在客观上的检测下限。为了保证不同试验条件下的毒死蜃农药的特征波长都得到分析, 增强模型使用的普适性与鲁棒性, 根据特征波长选择出 4 个波段, 即 351~393, 1 065~1 086, 1 245~1 281 和 1 658~1 713 nm 作为特征波段。特征波段模型的波长变量个数共 38 个, 相比于全波段模型的 432 个波长变量, 模型变量精简了 91.2%, 其中浓度区间为 $5\sim 75\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的室内外实验光谱 PLS 特征波段模型的 R_c^2 分别为 0.993 7 和 0.987 8, R_p^2 分别为 0.979 8 和 0.998 2, RMSEC 分别为 1.690 和 2.516, RMSEP 分别为 1.987 和 0.659; 浓度区间为 $0.1\sim 100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的室内外实验光谱特征波段 PLS 模型的 R_c^2 分别为 0.9882 和 0.9807, R_p^2 分别为 0.9391 和 0.9936, RMSEC 分别为 3.345 和 3.942, RMSEP 分别为 8.996 和 2.663, 且四种实验情况下的模型 RPD 值均大于 2.5, 满足定量分析条件。因此采用高光谱采集系统对室内和室外环境中毒死蜃农药的快速检测具有一定的可行性, 此研究结果对有机磷农药等面源污染物快速检测有实际的应用价值, 可为农田水体有机磷农药快速检测仪器的开发提供理论基础。

关键词 高光谱; 毒死蜃; 偏最小二乘法; 相关性分析法; 定量模型; 特征波长; 特征波段

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2019)03-0923-08

引 言

农药在世界各国的农业生产中都起着重要的作用。有机

磷农药作为一种广谱化学合成农药被广泛用于农业中各种除草、杀虫和提高作物的产量和质量^[1]。以有机磷为代表的农药的大量使用, 在为农业生产带来巨大利益的同时, 也造成了严重的环境污染问题和食品安全问题。长期以来, 农田水土流失严重, 氮、磷等养分随水土流失进入江河湖库^[2], 造

收稿日期: 2018-06-02, 修订日期: 2018-10-30

基金项目: 国家重点研发计划(2016YFD0800901)和国家自然科学基金项目(51309103)资助

作者简介: 马瑞峻, 1970 年生, 华南农业大学工程学院教授 e-mail: maruijun_mrj@163.com

* 通讯联系人 e-mail: chenyu219@126.com

成了严重的农田面源污染,这也是世界各国水环境持续恶化、水质不断下降、饮用水安全屡受威胁的主要因素。农田面源污染主要是指农田生产活动中的各种污染物如沉淀物、营养物、农药、病菌等,通过径流、淋溶和农田排水等途径,以低浓度、大范围的形式从土壤圈向水圈扩散的污染过程^[3]。有机磷等农药喷洒时一般只有 10%~20%附着在农作物上,其余大部分残留在土壤和漂浮在空气中,通过降雨沉降和径流、淋溶和农田排水等途径流入地下水、河流、湖泊和海洋,造成环境中农药残留和水体污染^[4]。我国农田面源污染问题严重,呈逐年增加的趋势。2002 年我国农田面源污染首次全面超过工业污染和城市污染,成为最大的环境污染源;2010 年《第一次全国污染源普查公报》结果显示,农业源总磷排放占排放总量的 67.3%,对我国水环境的影响很大,因此保护水体水质安全、减少农田污染物向水体的迁移刻不容缓。

根据有机磷农药的化学特性和中毒机理,目前常用的传统检测方法有色谱法^[5-6]、酶抑制生物传感器法^[7-8]、近红外光谱法^[9]、表面增强拉曼光谱法^[10-11]等,其中色谱法检测灵敏度高,但仪器价格昂贵,前处理过程繁琐,需要专业人员操作,不适合现场快速监测;酶抑制生物传感器法操作简单,分析速度快,不需昂贵的仪器,但酶试剂易失活,重复性有待提高;近红外光谱法可以实现对农药样品的无损检测,简便快速,但其属于振动光谱,特征性不强,用于有机磷农药基团识别,类别鉴定时,会出现吸收峰不稳定等问题;表面增强拉曼光谱法所需样品浓度低,样品无需进行预处理,灵敏度高,但拉曼信号弱,需要选择增强基底,而如金胶、银胶等不同材质的增强基底的增强效果不同,导致检测结果具有不确定性。

随着光谱辐射仪器技术的成熟,利用高光谱成像技术对城市环境,水质评价,农作物长势和病虫害监测等方面有了很大进展。在可见光、近红外以及短波红外波段,地物以反射太阳光为主,水体、植被及土壤等都具有可用于诊断识别的特征光谱。Shao 等^[12]以蛋白小球藻为载体,利用可见光/近红外高光谱成像技术和拉曼光谱技术实现了对草甘膦和丁草胺农药无损检测和识别,两种光谱技术的模型对农药识别精度分别为 100%和 90%。胡荣明^[13]等采用高光谱仪获取喷洒了不同浓度毒死蜱农药的韭菜叶片的反射率光谱,通过在 789~867 和 1 860 nm 波段选出一阶微分光谱值($FD_{1,860}$)和近红外一阶微分总和(SD_{mir})两个高光谱特征参数建立了反演毒死蜱残留量的有效模型。

目前对有机磷农药的检测多集中在蔬菜水果等农产品表面的农药残留检测上,对于水体中有机磷浓度的研究较少。本研究以配制的毒死蜱农药样品溶液为研究对象,通过高光谱检测采集系统直接获取毒死蜱样品的反射光谱,结合偏最小二乘(partical least squares, PLS)和主成分分析(principal component analysis, PCA)算法建立定量模型,探究高光谱检测的可行性,为农药快速检测设备的开发提供依据,期望从农业面源污染的源头进行有机磷农药浓度快速检测以达到对农业面源污染防控和治理的目的。

1 实验部分

1.1 高光谱采集系统

采用的高光谱采集系统组成如图 1 所示,主要包括美国 ASD 公司的地物波谱仪(FieldSpec3)、2 个 1 000 W 的卤素灯光源以及一台配有高光谱数据采集和分析软件(RS3 和 ViewSpec)的计算机。

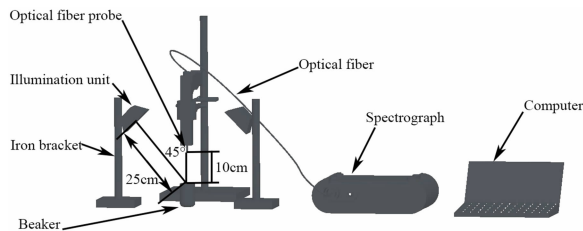


图 1 高光谱系统图

Fig. 1 High-spectrum system diagram

FieldSpec3 光谱范围为 350~2 500 nm,其中在 350~1 000 nm 波段采用低噪声 512 阵元 PDA 探测器,分辨率为 3 nm;在 1 000~1 800 及 1 800~2 500 nm 波段采用两个 In-GaAs 探测器单元,TE 制冷恒温,分辨率为 7 nm,因此在 350~2 500 nm 波段一次完整的样本采集可获取 432 个波长的高光谱数据。

采集光谱前,光谱仪扫描时间设置为 100 ms,光谱采样时间为 10 s,探头视场角为 25°。室内和室外实验时,均在自然环境情况下,将卤素灯光源固定于支架上,光源照射角度为 45°,光源到被试样品溶液表面距离为 25 cm,探头到被试样品溶液表面距离为 10 cm^[14],结合 ASD-FieldSpec3 型地物波谱仪使用手册的要求进行操作,获取光谱数据。

1.2 样品制备

实验样品为纯度 99.5%的毒死蜱标准品(美国 Chem Service 公司)。甲醇、纯净水作为实验稀释剂。

准确称取毒死蜱标准品 0.251 5 g(精确至 0.000 2 g)于 500 mL 容量瓶中,加入 100 mL 甲醇,在超声波清洗器上振荡 10 min,使标样完全溶解,冷却至室温,用甲醇定容,摇匀,浓度为 5 000 mg·L⁻¹。

用纯净水作为稀释剂配制两组实验样本,一组浓度范围为 5~75 mg·L⁻¹(浓度梯度为 5 mg·L⁻¹)的 15 个实验样品以及另一组浓度范围为 0.1~100 mg·L⁻¹的实验样品,其具体浓度配置如下:0.1, 0.5 和 1.0~10.0 mg·L⁻¹(浓度梯度 1.0 mg·L⁻¹), 15.0~100.0 mg·L⁻¹(浓度梯度 5.0 mg·L⁻¹),合计共 30 个实验样品。

为了观察室外实验环境中太阳光、微风等自然因素对检测结果的影响,分别于 2017 年 12 月和 2018 年 1 月(实验时间均在上午 10:00—12:00 之间)在华南农业大学工程学院实验室及 6 楼楼顶的空地(23.161 3 N, 113.340 6 E)作了两组实验样品的室内和室外实验。

1.3 毒死蜱样品光谱数据采集

从低浓度到高浓度,依次取 50 mL 不同浓度的毒死蜱样

品溶液,置于光谱探头下获取高光谱数据。每个样品均连续采集 10 条光谱(10 次),取平均值作为该样品在该浓度下的光谱数据。

1.4 光谱数据处理及模型评价

光谱数据处理算法和建模分析均在软件 ViewSpec 和 Matlab2016 中完成。

采用基于 PLS 和 PCA 算法建立毒死蜱样品光谱数据的定量模型。

采用决定系数 R^2 (R_c^2 , R_p^2), 均方根误差 RMSE (RMSEC, RMSEP) 和验证集标准差与预测均方根误差的比值 RPD 对模型性能进行评估。其中 R^2 越大, RMSE 越小, 模型精确度越高。RPD^[15] 表示模型分辨能力, 在浓度范围相同的前提下, RPD 越高, 分辨能力越强, 据 ICC 等国际分析组织设定, $RPD \geq 3$ 表示此模型预测能力较好; $2.5 < RPD < 3$ 表示此模型可以进行定量分析; $RPD \leq 2.5$ 表示此模型不适合进行定量分析^[16]。

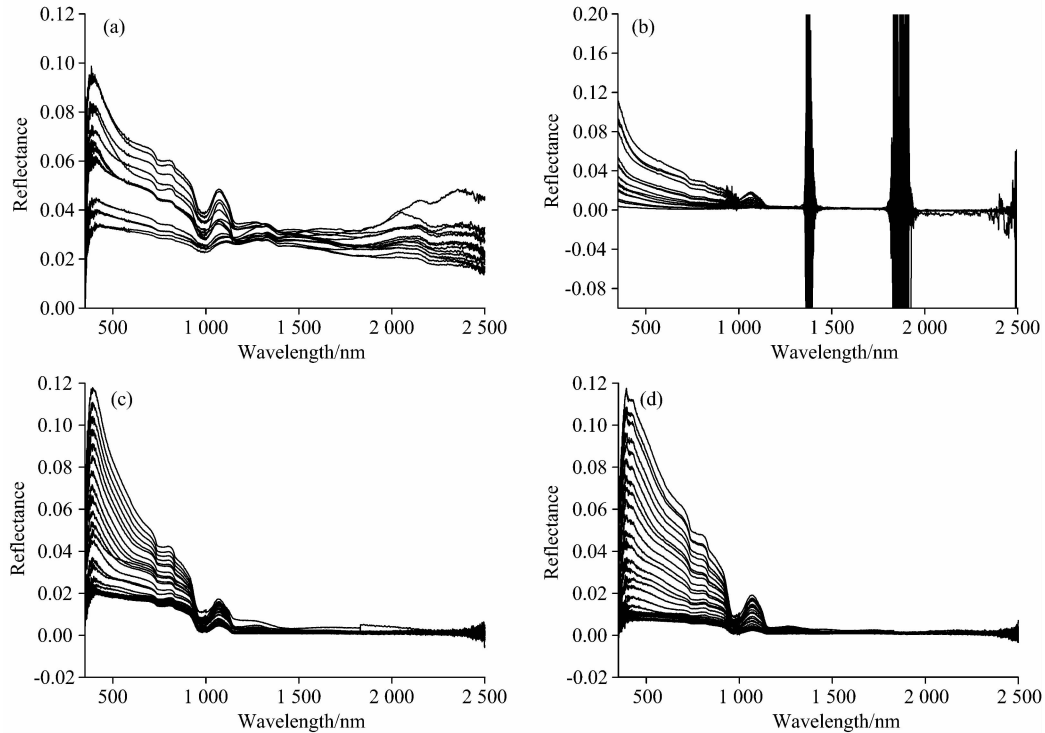


图 2 室内外毒死蜱样品的原始光谱曲线

(a): $5 \sim 75 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 浓度范围室内实验; (b): $5 \sim 75 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 浓度范围室外实验;
(c): $0.1 \sim 100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 浓度范围室内实验; (d): $0.1 \sim 100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 浓度范围室外实验

Fig. 2 The original spectral curves of the chlorpyrifos samples in indoor and outdoor experiments

(a): Indoor experiment with concentration range of $5 \sim 75 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; (b): Outdoor experiment with concentration range of $5 \sim 75 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$;
(c): Indoor experiment with concentration range of $0.1 \sim 100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; (d): Outdoor experiment with concentration range of $0.1 \sim 100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$

1.5 特征波长提取

高光谱数据比多光谱数据更复杂,具有大量数据冗余。提取特征波长建模可以加快分析过程,节约计算时间。相关性分析法(correlation analysis, CA)是将校正集光谱阵中的每个波长对应的反射率向量 x 与浓度阵中的浓度向量 y 进行相关性计算,得到波长-相关系数图,其中对应的相关系数绝对值最大或者相关系数骤变的位置包含丰富的变量信息,采用 CA 方法提取毒死蜱样品溶液光谱的特征波长。

2 结果与讨论

2.1 光谱数据全波段建模分析

获得的两组不同浓度下的毒死蜱样品室内、室外原始光谱曲线如图 2(a), (b), (c), (d) 所示。

表 1 校正集和预测集样品的浓度

Table 1 Concentration for calibration set and prediction set

样品浓度范围 / ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	名称	样品个数	质量浓度 / ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)
5~75	校正集	10	5, 15, 25, 35, 45, 55, 65, 75
	预测集	5	10, 20, 30, 40, 50
0.1~100	校正集	20	0.1, 0.5, 2, 3, 5, 6, 8, 9, 15, 20, 30, 35, 45, 50, 60, 65, 75, 80, 90, 95
	预测集	10	1, 4, 7, 10, 25, 40, 55, 70, 85, 100

在模型建立过程中,以 2 : 1 的比例确定样品的校正集

和预测集, 两组实验校正集和预测集样品的质量浓度分布如表 1 所示。基于 PLS 和 PCA 算法的毒死蜱样品全波段定量

模型的建模结果分别如表 2、表 3 所示。

表 2 毒死蜱样品全波段光谱的 PLS 建模结果

Table 2 PLS modeling results with the full wavelength of the spectrum of chlorpyrifos samples

Method	Number	Sample	Calibration set		Prediction set		RPD
			R^2_c	RMSEC	R^2_p	RMSEP	
PLS	a	5~75 mg · L ⁻¹ (indoor)	0.970 0	3.821	0.974 5	2.080	10.0
	b	5~75 mg · L ⁻¹ (outdoor)	0.994 8	1.757	0.988 7	1.872	12.2
	c	0.1~100 mg · L ⁻¹ (indoor)	0.995 9	2.072	0.993 7	2.932	10.8
	d	0.1~100 mg · L ⁻¹ (outdoor)	0.996 1	2.018	0.993 0	3.196	9.9

表 3 毒死蜱样品全波段光谱的 PCA 建模结果

Table 3 PCA modeling results with the full wavelength of the spectrum of chlorpyrifos samples

Method	Number	Sample	PC	Calibration set		Prediction set		RPD
				R^2_c	RMSEC	R^2_p	RMSEP	
PLS	a	5~75 mg · L ⁻¹ (indoor)	2	0.959 6	4.368	0.973 2	2.081	9.9
	b	5~75 mg · L ⁻¹ (outdoor)	5	0.995 7	1.536	0.997 9	0.787	28.1
	c	0.1~100 mg · L ⁻¹ (indoor)	2	0.988 1	3.518	0.919 9	11.090	2.8
	d	0.1~100 mg · L ⁻¹ (outdoor)	2	0.992 4	2.858	0.992 3	3.337	9.5

由表 2 和表 3 结果可知, 2 组不同浓度区间的实验样品在 a, b, c 和 d 四种实验情况下, 两种建模方法均有较高的建模及预测精度, 且 RPD 值均大于 2.5, 因此 PLS 和 PCA

算法皆可用于毒死蜱样品全波段光谱数据建模。其中基于 PLS 算法的(两组不同浓度)毒死蜱农药样品光谱全波段模型的预测结果如图 3(a), (b), (c), (d) 所示。

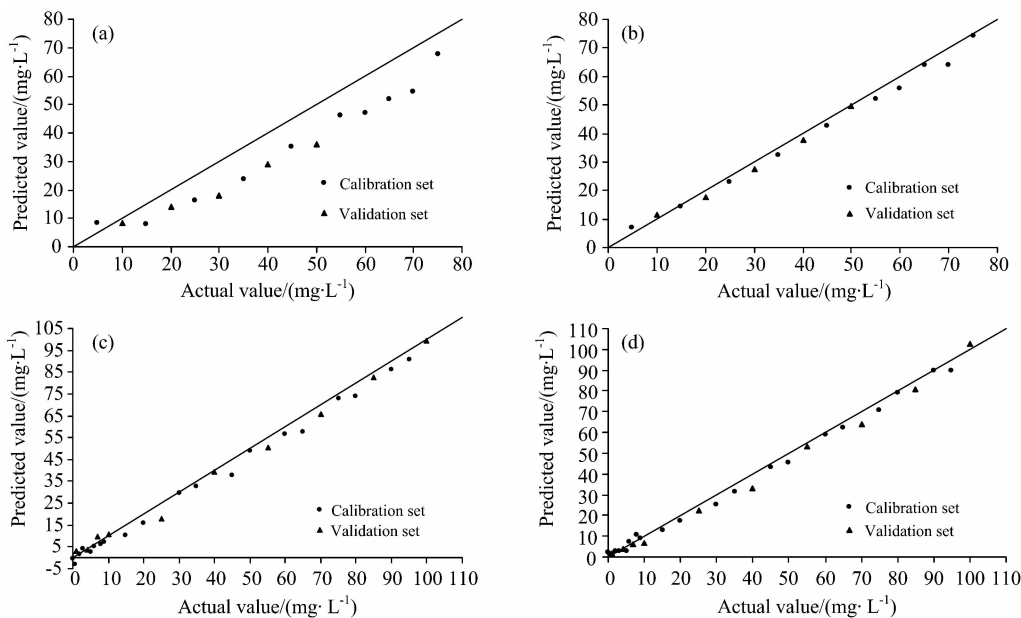


图 3 室内外实验毒死蜱样品光谱数据全波段 PLS 模型预测结果

(a): 5~75 mg · L⁻¹ 浓度范围室内实验; (b): 5~75 mg · L⁻¹ 浓度范围室外实验;
 (c): 0.1~100 mg · L⁻¹ 浓度范围室内实验; (d): 0.1~100 mg · L⁻¹ 浓度范围室外实验

Fig. 3 The predicted results of PLS model with full wavelength of the spectrum of chlorpyrifos samples

(a): Indoor experiment with concentration range of 5~75 mg · L⁻¹; (b): Outdoor experiment with concentration range of 5~75 mg · L⁻¹;
 (c): Indoor experiment with concentration range of 0.1~100 mg · L⁻¹; (d): Outdoor experiment with concentration range of 0.1~100 mg · L⁻¹

由图 3 的模型预测结果及试验数据发现, 在 0.1~100 mg · L⁻¹ 浓度范围的室内、室外试验, 低于 4 mg · L⁻¹ 时,

模型的预测浓度与实际浓度值之间的相对误差值偏大, 明显高于高浓度时的相对误差值。因此采用高光谱技术对低浓度

毒死蜱(小于 $4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)的检测明显缺乏可靠性及有效性,客观上存在一个检测下限。

2.2 特征波长提取及特征波长建模与分析

通过 CA 计算得到两组毒死蜱实验样品在室内和室外实验的样品光谱反射率与浓度梯度的相关性曲线分别如图 4

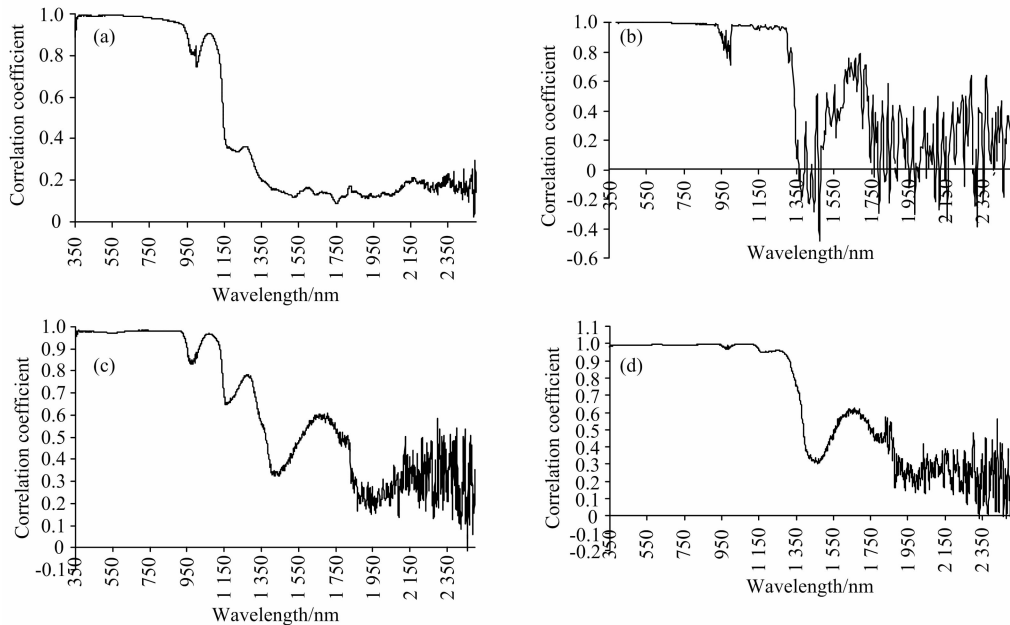


图 4 毒死蜱样品的光谱反射率与浓度相关关系图

(a): $5 \sim 75 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 浓度范围室内实验; (b): $5 \sim 75 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 浓度范围室外实验;
(c): $0.1 \sim 100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 浓度范围室内实验; (d): $0.1 \sim 100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 浓度范围室外实验

Fig. 4 The correlation coefficient between reflectance and concentration of chlorpyrifos samples in outdoor experiment

(a): Indoor experiment with concentration range of $5 \sim 75 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; (b): Outdoor experiment with concentration range of $5 \sim 75 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$;
(c): Indoor experiment with concentration range of $0.1 \sim 100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; (d): Outdoor experiment with concentration range of $0.1 \sim 100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$

表 4 特征波长及其 PLS 建模结果

Table 4 Model results using important wavelength

Number	Sample	Characteristic wavelength/(nm)	Calibration set		Prediction set		RPD
			R_c^2	RMSEC	R_p^2	RMSEP	
a	$5 \sim 75 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (indoor)	388, 1 080, 1 276	0.987 5	2.841	0.989 4	1.715	14.0
b	$5 \sim 75 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (outdoor)	356, 1 322, 1 693	0.999 2	0.714	0.994 4	1.244	19.4
c	$0.1 \sim 100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (indoor)	367, 1 070, 1 276, 1 708	0.998 3	1.383	0.998 4	1.510	21.7
d	$0.1 \sim 100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (outdoor)	383, 1 081, 1 250, 1 663	0.998 8	1.186	0.999	1.229	26.7

表 4 结果表明,特征波长光谱数据模型相比全波段光谱数据模型, RMSEP 下降,尤其是 $0.1 \sim 100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 浓度范围的室内外实验, RMSEP 值分别下降 48.5% 和 61.5%; RPD 值均有所增加,模型分辨能力明显提高。

利用毒死蜱样品的预测集特征波长光谱数据对校正集模型进行预测,结果如图 5(a), (b), (c), (d) 所示。

2.3 特征波段建模与分析

综上所述,浓度区间为 $5 \sim 75 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的毒死蜱样品溶液的 15 组室内外实验光谱数据分别选出了三个特征波长,而浓度区间为 $0.1 \sim 100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 30 组室内外实验光谱数据则各选出了四个特征波长,且这些特征波长的数值并非完

(a), (b), (c), (d) 所示。

根据图 4 相关性曲线,筛选相关系数绝对值最大和相关系数骤变(波峰或波谷)位置对应的波长作为四种实验条件下的毒死蜱样品光谱的特征波长,利用已选出的特征波长光谱数据进行 PLS 建模,其结果如表 4 所示。

全一致。

然而,相对于同一种农药,利用相同的光谱采集系统获取农药样品数据,其特征波长数量和位置理论上应该一致,但是可能由于实验样品浓度梯度、样品最低浓度下限、实验测量时环境条件以及人工操作误差等因素造成了毒死蜱样品的光谱特征波长不尽相同。为了保证所有不同实验条件下的毒死蜱样品的每个特征波长均被分析,提出特征波段建模方法。

根据上述 14 个特征波长,选择四个波段即 $351 \sim 393$, $1 065 \sim 1 086$, $1 245 \sim 1 327$ 和 $1 658 \sim 1 713 \text{ nm}$ 作为特征波段。利用 PLS 算法建立特征波段定量模型,建模结果如表 5

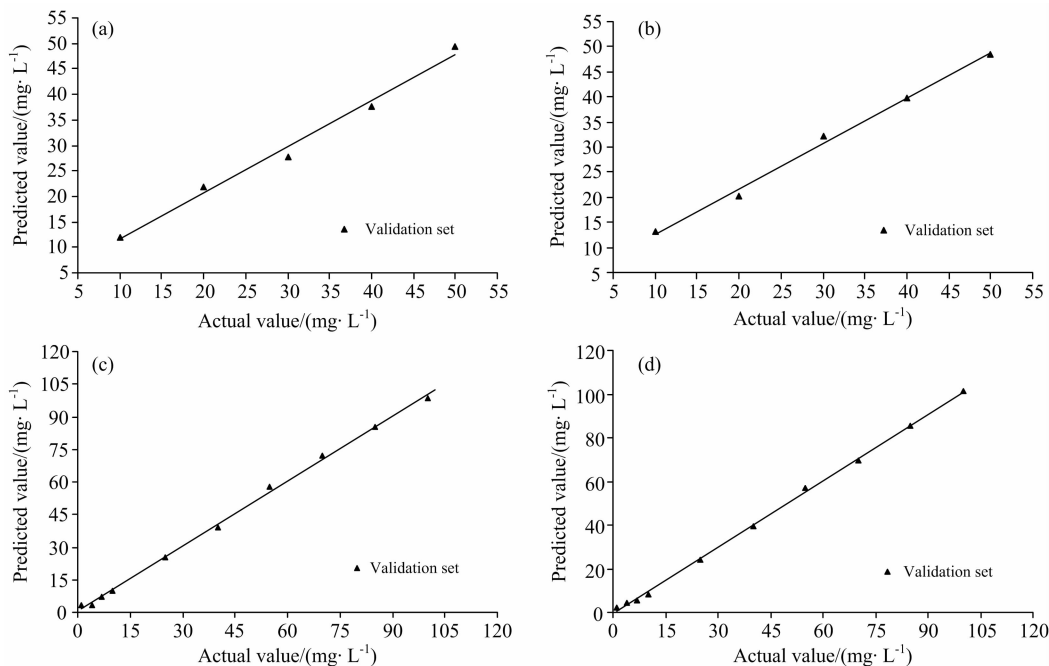


图 5 毒死蜱样品光谱特征波长 PLS 模型预测结果

(a): 5~75 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 浓度范围室内实验; (b): 5~75 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 浓度范围室外实验;
(c): 0.1~100 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 浓度范围室内实验; (d): 0.1~100 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 浓度范围室外实验

Fig. 5 The predicted results of PLS model with characteristic wavelength of the spectrum of chlorpyrifos samples

(a): Indoor experiment with concentration range of 5~75 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; (b): Outdoor experiment with concentration range of 5~75 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$;
(c): Indoor experiment with concentration range of 0.1~100 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; (d): Outdoor experiment with concentration range of 0.1~100 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$

表 5 特征波段 PLS 建模结果对比

Table 5 Comparison of characteristic bands modeling results

Number	Sample	Calibration set		Prediction set		RPD
		R_c^2	RMSEC	R_p^2	RMSEP	
a	5~75 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (indoor)	0.993 7	1.690	0.979 8	1.987	10.1
b	5~75 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (outdoor)	0.987 8	2.516	0.998 2	0.659	32.6
c	0.1~100 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (indoor)	0.988 2	3.345	0.939 1	8.996	3.3
d	0.1~100 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (outdoor)	0.980 7	3.942	0.993 6	2.663	10.4

所示, 模型预测结果如图 6(a), (b), (c), (d) 所示。

由表 5 可知, 毒死蜱样品在四种实验条件下的光谱特征波段模型精度均较高, RPD 分别为 10.1, 32.6, 3.3 和 10.4, 模型均满足定量分析要求且预测能力较好。

特征波段模型与全波段模型相比, 精简了模型变量个数, 从全波段模型的 432 个波长变量变为 38 个, 精简了 91.2%, 而且特征波段模型包含了特征波长光谱数据的有效信息, 因此, 虽然特征波段模型精度有可能低于特征波长模型精度, 但显然特征波段模型更具有宽泛性和普适性。因此可以利用本研究选出的特征波段光谱数据进行建模并用来检测水体中毒死蜱农药的浓度。

此外, 由上述实验结果与分析可知, 尽管室外实验环境有太阳光等自然因素等干扰, 但没有屏蔽掉农药样品的光谱特征, 因此所采用的高光谱系统可用于室内、室外环境的实验检测。

3 结 论

对两种不同浓度区间范围的毒死蜱浓度样品进行室内和室外实验, 获得了样品的全波段反射光谱数据, 建立的 PLS 和 PCA 模型精度均较高。为了精简模型, 采用 CA 分析结合室内外光谱曲线特点, 选出了 14 个特征波长, 并建立定量模型, 结果表明, 特征波长模型精度明显高于全波段模型, 但模型对低浓度的毒死蜱浓度样品 (小于 4 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 的预测值相对误差偏大, 预测能力与预测精度有限。经过分析四种实验情况下的特征波长特点, 确定了毒死蜱样品光谱的四个特征波段, 并且特征波段模型预测能力较高且均满足定量分析要求。研究结果表明本高光谱采集系统可以在室内、室外环境中对农药样品获取反射光谱, 并且基于特征波长或特征波段的高光谱技术可以实现对毒死蜱农药的快速无损检测和定

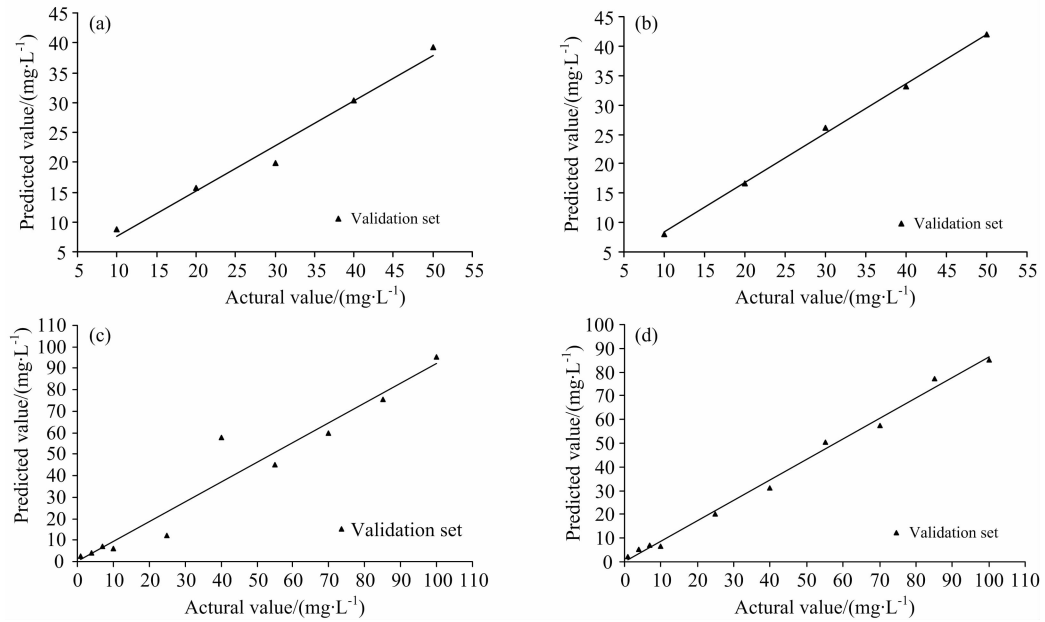


图6 毒死蜱样品光谱特征波段 PLS 模型预测结果

(a): 5~75 mg·L⁻¹浓度范围室内实验; (b): 5~75 mg·L⁻¹浓度范围室外实验;
(c): 0.1~100 mg·L⁻¹浓度范围室内实验; (d): 0.1~100 mg·L⁻¹浓度范围室外实验

Fig. 6 The predicted results of PLS model with characteristic band of the spectrum of chlorpyrifos samples

(a): Indoor experiment with concentration range of 5~75 mg·L⁻¹; (b): Outdoor experiment with concentration range of 5~75 mg·L⁻¹;
(c): Indoor experiment with concentration range of 0.1~100 mg·L⁻¹; (d): Outdoor experiment with concentration range of 0.1~100 mg·L⁻¹

量分析。此结果为实现农田水体中有机磷农药的快速检测奠定了理论基础,同时也为未来开发有机磷农药的快速检测设

备提供了参考。但是,利用高光谱技术获取其他有机磷农药的反射光谱并进行定量分析的可行性尚待深入研究。

References

- [1] John E M, Shaik J M. Environmental Chemistry Letters, 2015, 13(3): 269.
- [2] Liang X, Xu L, Li H, et al. Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C, 2011, 36(9-11): 395.
- [3] LIU Hong-bin, ZOU Guo-yuan, FAN Xian-peng, et al(刘洪斌, 邹国元, 范先鹏, 等). Establishment and Application of Monitoring Technology on Nonpoint Pollution from Arable Land(农田面源污染监测方法与实践). Beijing: Science Press(北京: 科学出版社), 2015.
- [4] LI Jun-jie, HOU Chang-jun, HUO Dan-qun, et al(李俊杰, 侯长军, 霍丹群, 等). Journal of Food Safety & Quality(食品安全质量检测学报), 2013, 4(1): 19.
- [5] Nan J X, Wang J, Piao X F, et al. Talanta, 2015, 142: 64.
- [6] Zhang L, Wang Y, Sun C, et al. Food Analytical Methods, 2013, (6): 1508.
- [7] Zheng Q Q, Yu Y H, Fan K, et al. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2016, 408(21): 5819.
- [8] Wei M, Wang J J. Sensors and Actuators B: Chemical, 2015, 211: 290.
- [9] ZHANG Ling-biao, HE Jian-guo, LIU Gui-shan, et al(张令标, 何建国, 刘贵珊, 等). Food and Machinery(食品与机械), 2014, (1): 82.
- [10] WANG Hai-yang, LIU Yan-de, ZHANG Yu-xiang(王海阳, 刘燕德, 张宇翔). Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering(农业工程学报), 2017, 33(2): 291.
- [11] Weng S Z, Li M, Chen C, et al. Royal Society of Chemistry, 2015, 6(7): 2563.
- [12] Shao Y N, LI Y, Jiang L J, et al. Water Research, 2016, 104: 432.
- [13] HU Rong-ming, GUO Jiang-bo, HUANG Yuan-cheng, et al(胡荣明, 郭江波, 黄远程, 等). Chinese Journal of Pesticide Science(农药学报), 2015, 17(5): 563.
- [14] ZHOU Qing, ZHOU Bin, WANG Ren-chao, et al(周清, 周斌, 王人潮, 等). Journal of South China Agricultural University(华南农业大学学报), 2005, 26(1): 31.
- [15] CHU Xiao-li(褚小立). Molecular Spectroscopy Analytical Technology Combined with Chemometrics and Its Applications(化学计量学方法与分子光谱分析技术). Beijing: Chemical Industry Press(北京: 化学工业出版社), 2011.

[16] Malley D F, Ronicke H, Findlay D L, et al. *Journal of Paleolimnology*, 1999, 21(3): 295.

Experimental Study on Detection of Chlorpyrifos Concentration in Water by Hyperspectral Technique Based on Characteristic Band

MA Rui-jun, ZHANG Ya-li, CHEN Yu* , ZHANG Ya-li, QIU Zhi, XIAO Jin-qing
College of Engineering, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China

Abstract In order to investigate the feasibility of reflectance spectroscopy for the detection of chlorpyrifos pesticides in water, indoor and outdoor spectral data of chlorpyrifos samples in two different concentrations were obtained using a hyperspectral acquisition system composed of ASD's FieldSpecPro Spectrometer. The partial least squares (PLS) and principal component analysis (PCA) algorithms were used to establish quantitative models for spectral data of chlorpyrifos samples. The results showed that the predictable ability of the model is significantly reliable. Correlation analysis (CA) was used to calculate the correlation coefficient to select the characteristic wavelength of the spectrum of chlorpyrifos samples. The characteristic wavelengths of indoor and outdoor experimental spectra with concentration ranges of 5~75 mg · L⁻¹ were 388, 1 080, 1 276 and 356, 1 322, 1 693 nm, respectively. And the characteristic wavelengths were 367, 1 070, 1 276, 1 708, and 383, 1 081, 1 250, 1 663 nm in the range of 0.1~100 mg · L⁻¹ experiments. The PLS algorithm was used to establish a quantitative model of the sample characteristic wavelength spectral data. Compared with the full-band model, the calibration set determination coefficient (R_C^2) of the PLS characteristic wavelength model with concentration range of 5~75 mg · L⁻¹ was increased to 0.987 5 and 0.999 2 in the indoor and outdoor experiment, respectively. And the prediction set determination coefficient (R_P^2) was increased to 0.989 4 and 0.994 4, respectively. The root mean square error of the calibration set (RMSEC) was reduced to 2.841 and 0.714, respectively. The root mean square error of the prediction set (RMSEP) was reduced to 1.715 and 1.244, respectively. The R_C^2 of the characteristic wavelength PLS model with concentration range of 0.1~100 mg · L⁻¹ in the indoor and outdoor experiment was increased to 0.998 3 and 0.998 8, respectively. The R_P^2 was increased to 0.998 4 and 0.999 0, respectively, and the RMSEC of the correction set was reduced to 1.383 and 1.186, respectively, and the RMSEP of the prediction set was reduced to 1.510 and 1.229, respectively. The ratio of standard deviation of the validation set to standard error of prediction (RPD) were increased, especially for experiments with a concentration range of 0.1~100 mg · L⁻¹. The RPD value increased to 21.7 significantly, indicating that the quantitative model based on the characteristic wavelength has higher accuracy of prediction ability. However, comparative experiments with different concentration ranges show that the relative error of the low-concentration chlorpyrifos solution prediction by the ASD spectrograph is large and there is an objective detection limit. In order to ensure that the characteristic wavelengths of chlorpyrifos pesticides under different experimental conditions are analyzed and the universality and robustness of the model are enhanced, four bands are selected according to the characteristic wavelengths, that is, 351~393, 1 065~1 086, 1 245~1 281 and 1 658~1 713 nm used as characteristic bands. The characteristic band model has a total of 38 wavelength variables. Compared with the 432 wavelength variables of the full-band model, the model variable was reduced by 91.2%. The R_C^2 of indoor and outdoor experimental PLS models with concentration range of 5~75 mg · L⁻¹ were 0.993 7 and 0.987 8, and R_P^2 were 0.979 8 and 0.998 2, and RMSEC were 1.69 and 2.516, and RMSEP were 1.987 and 0.659, respectively. The R_C^2 values of the experimental PLS model with concentration range of 0.1~100 mg · L⁻¹ were 0.988 2 and 0.980 7 for the indoor and outdoor experiments, and the R_P^2 were 0.939 1 and 0.993 6, and the RMSEC were 3.345 and 3.942, and the RMSEP were 8.996 and 2.663, respectively. All of the model RPD values were more than 2.5 and met the quantitative analysis conditions. Therefore, the hyperspectral system of the paper for the rapid detection of chlorpyrifos pesticides in indoor and outdoor environments has a certain feasibility. The results of this study have practical application value for the rapid detection of non-point source pollutants such as organic phosphorus pesticides, which can provide a theoretical basis for the development of an instrument for the rapid detection of organophosphorus pesticides in farmland water.

Keywords Hyper-spectrum; Chlorpyrifos; Partial least squares; Correlation analysis; Quantitative model; Characteristic wavelength; Characteristic band

* Corresponding author

(Received Jun. 2, 2018; accepted Oct. 30, 2018)