

文章编号: 1672-8785(2020)10-0044-04

## 基于近红外光谱技术的小白菜 农药残留鉴别分析

李 敏

(乐山师范学院电子与材料工程学院, 四川 乐山 614000)

**摘 要:** 针对市场上销售的蔬菜存在的农药残留问题, 提出了一种高效无损的小白菜农药残留定性分类鉴别方法。将 3 组小白菜叶片和氯氟氰菊酯农药作为研究对象, 并分别对其中的 2 组小白菜喷洒 2 种不同浓度(农药与水的配比分别为 1:500 和 1:20)的农药, 从而形成不含农药、含轻度农残和含重度农残的三类样本。然后分别采集三类样本的近红外光谱数据, 并对其进行小波软阈值预处理, 再利用主成分分析(Principal Component Analysis, PCA)对数据进行降维, 最后采用 Fisher 判决和 K 近邻(K-Nearest Neighbor, KNN)分类方法进行鉴别。实验结果表明, 此方法对无农药残留与含轻度农药残留两类样本的正确鉴别率为 95%, 且对含轻度农残与含重度农残两类样本的正确鉴别率为 90%。因此, 本文方法可用于对小白菜农残进行有效的定性分类鉴别, 为蔬菜农残定性分类鉴别提供了一种新思路。

**关键词:** 近红外光谱; 农药残留鉴别; K-近邻分类

**中图分类号:** S123; TH744.1 **文献标志码:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1672-8785.2020.10.007

## Identification and Analysis of Pesticide Residues in Chinese Cabbage Based on Near Infrared Spectroscopy Technology

LI Min

(School of Electronics and Materials Engineering, Leshan Normal  
University, Leshan 614000, China)

**Abstract:** Aiming at the problem of pesticide residues in vegetables sold in the market, an efficient and non-destructive method for the qualitative classification and identification of pesticide residues in Chinese cabbage is proposed. Three groups of Chinese cabbage leaves and cyhalothrin are used as the research objects. Two groups of Chinese cabbage are sprayed with two different concentrations of pesticides (the ratios of pesticide to water are 1:500 and 1:20 respectively), and three types of samples are formed, which contain no pesticides, mild pesticide residues and severe pesticide residues. Three kinds of samples are collected by near infrared

**收稿日期:** 2020-07-15

**基金项目:** 四川省教育厅自然科学重点基金项目(18ZA0231)

**作者简介:** 李敏(1977-), 女, 四川雅安人, 教授, 主要研究方向为智能计算、光谱分析及其在农业工程中的应用。E-mail: cassie\_li@163.com

spectroscopy, and the spectral data are preprocessed by wavelet soft threshold, then the dimension is reduced by principal component analysis. Fisher decision and K-nearest neighbor classification are performed as well. The experimental results show that the correct identification rate of the two kinds of samples without pesticide residues and with mild pesticide residues is 95%, and that of the samples with mild and severe pesticide residues is 90%, which proves that this method is effective for the qualitative classification and identification of pesticide residues in Chinese cabbage and provides a new way of thinking for the qualitative classification and identification of pesticide residues.

**Key words:** near infrared spectroscopy; identification of pesticide residues; K-nearest neighbor classification

## 0 引言

小白菜是普通白菜的俗称。它是由十字花科芸薹属芸薹种演变而来的白菜亚种, 是不结球白菜的变种, 属于一年生草本植物。小白菜性喜冷凉, 又较耐高低温, 几乎一年四季都可种植上市。它富含蛋白质、膳食纤维、钙、磷、铁和维生素等且味甜清香, 深受消费者青睐。在栽培过程中, 它容易受菜青虫、蝇虫、蚜虫等危害, 还容易出现白粉病、软腐病、根肿病等。为了保障小白菜的产量和卖相, 菜农一般会不定期地喷洒农药, 甚至喷洒浓度超标的农药, 导致小白菜的菜叶表面农残超标。这样不仅危害消费者健康, 也影响小白菜的出口。

目前, 蔬菜农药残留检测方法主要有色谱法、质谱法以及色谱法-质谱法联用等<sup>[1-2]</sup>。这些检测方法虽然精度高, 但对样品的预处理非常繁琐, 往往需要把蔬菜榨成汁, 另外还需添加一些化学试剂。样本制备时间长, 而且检测费用高, 很难实现对蔬菜农残的现场快速无损检测<sup>[3]</sup>。因此, 研究一种样品制备简单、快速无损的蔬菜农残检测方法是当前迫切需要解决的问题。

近红外光谱分析技术是一种能实现快速无损检测和多组分同时检测的绿色技术<sup>[4]</sup>。近年来, 随着近红外光谱分析软硬件的发展, 该技术在食品安全检测方面的应用成为了热门研究方向<sup>[5-6]</sup>。本文基于该技术提出了一种智能算法, 并对小白菜有无农药残留以及农药残留轻重程度进行了定性鉴别分析(正确率达到 90% 以上), 为蔬菜农药残留的快速无损检测提供

了一种可行的方法。

## 1 实验研究

### 1.1 仪器与试剂

实验选用安捷伦公司的 Cary 630 傅里叶红外光谱仪, 并采用 ATR 衰减全反射光谱采集模式。光谱仪的参数设置如下: 背景扫描次数为 64; 样本扫描次数为 64; 分辨率为  $8\text{ cm}^{-1}$ 。光谱采集还需要一台安装了 Microlab PC 和 Resolutions Pro 配套软件的电脑。实验仪器如图 1 所示。



图 1 实验仪器

选择用于实验室的无水酒精来清洁光谱仪晶体, 并选用山东申达作物科技有限公司生产的主杀菜青虫的高效氯氟氰菊酯农药。其中, 农药为杀虫剂, 剂型为微乳油, 总有效成分含量为 5%。

### 1.2 样品制备

为了保证实验的普遍性, 选用无农药的自种小白菜作为实验品。将小白菜分为三组: 第一组不喷洒农药, 用于制作无农药样本; 第二组喷洒农药与水配比为 1:500 的氟氰菊酯溶液, 用于制作含轻度农药残留的样本; 第三组

喷洒农药与水配比为 1:20 的氟氰菊酯溶液, 用于制作含重度农药残留的样本。采用喷雾方式来保证农药喷洒的均匀性。将制备好的样本置于通风阴凉处备用。

### 1.3 实验描述

将制备好的样本晾干 24 h, 待水分充分挥发后再进行光谱数据的采集, 以降低水分对光谱数据的影响。用三组小白菜样本叶片分别制作 40 个约 2 mm×2 mm 大小的小样, 并采集其近红外光谱数据。每个光谱数据的采集均按照以下步骤(见图 2)严格执行: 第一步, 用无水酒精清洁晶体; 第二步, 采集背景光谱; 第三步, 将小白菜样本放在光谱仪上并采集样本光谱。每组小白菜样本采集 40 个光谱数据, 共采集 120 个光谱数据。每个数据的维度为 1942, 近红外光的波数范围为 400~7800  $\text{cm}^{-1}$ 。

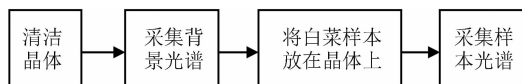


图 2 实验步骤

### 1.4 光谱数据分析

光谱数据分析环境为 MATLAB R2016a。数据分类流程如图 3 所示。

光谱数据预处理主要有两个目的: 一是降噪, 减少各种干扰的影响并提高后续分析模型的稳健性和预测结果的准确性; 二是数据压缩, 用于提高建模速度。多元散射校正(Multiplicative Scatter Correction, MSC)是一种最常用的预处理方法。在样本吸收度与浓度保持较好的线性关系时, MSC 校正效果好; 但在很多实际应用中, 样本颗粒的散射对近红外光谱的影响并不是线性的, 此时 MSC 处理效果不好。小波分析具有“数学显微镜”之称, 在去噪和细节保留两方面都有其独到之处。本文创新性地将小波软阈值方法用于光谱数据的预处

理, 为后续模型的分类识别奠定了良好的基础。

PCA 又称为抽象因子分析, 主要用于数据降维。本文利用 PCA 对 2 类共 80 个小白菜样本进行数据降维, 将原来的 1942 个变量划分为 18 个综合变量(由原变量线性组合得到)。此时获得 18 个主成分, 从而达到消除大量冗余信息的目的<sup>[4]</sup>。降维后的新变量能最大限度地表征原数据的特征, 而且没有信息损失<sup>[5]</sup>。

对光谱数据进行降维后, 还需要作进一步的分析(如判别分析、聚类分析等)。线性判别分析(Linear Discriminant Analysis, LDA)也称为 Fisher 线性判别, 是模式识别的一种经典算法。利用 PCA 对小白菜近红外光谱数据进行降维后, 再采用 LDA 对数据进行有效的特征抽取。LDA 可将高维的样本矢量投影到最佳鉴别矢量空间, 从而达到提取分类信息和压缩特征空间维数的目的。投影后需保证样本矢量在新的子空间中具有最大的类间距离和最小的类内距离。

KNN 分类识别算法首先逐一计算每个待测样本与各训练样本之间的欧氏距离, 再找出其中最近的  $K$  个进行判决。KNN 分类结果的准确性与  $K$  值关系较大, 目前  $K$  值的选择尚无规律可循。本文通过实验验证法确定最佳  $K$  值为 2。

## 2 结果分析

采用上述算法对光谱数据进行分类鉴别。第一次实验对不含农残和含轻度农残的小白菜光谱数据进行分类鉴别。每类光谱数据选 30 个样本作为训练样本, 并选 10 个样本作为测试样本, 即训练集共有 60 个样本数据, 测试集共有 20 个样本数据。测试结果表明, 其中 19 个样本被正确分类, 而 1 个样本类别鉴定错误(见图 4), 因此无农药和含轻度农残的正

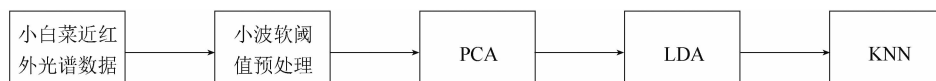


图 3 光谱数据分类流程

确识别率为 95%。第二次实验对含轻度农残和含重度农残的小白菜光谱数据进行分类鉴别。共 40 个样本数据组成训练集(两类光谱数据各 20 个); 共 20 个样本数据组成测试集(两类样本各 10 个)。其中, 18 个测试样本被正确分类鉴别, 而 2 个样本鉴别错误(见图 5), 正确识别率为 90%。

实验结果表明, 本文算法可用于对小白菜的含氟氰菊酯农药残留进行定性分类鉴别。该算法不仅能鉴别小白菜有无氟氰菊酯农药残留, 而且还可鉴别该农药残留的轻重程度。

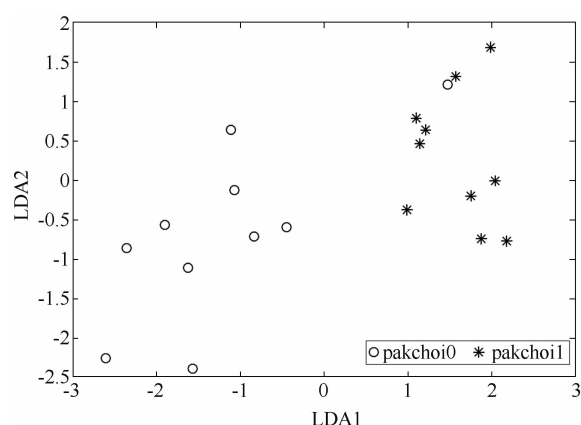


图 4 不含农残和轻度农残的鉴别结果(正确率为 95%)

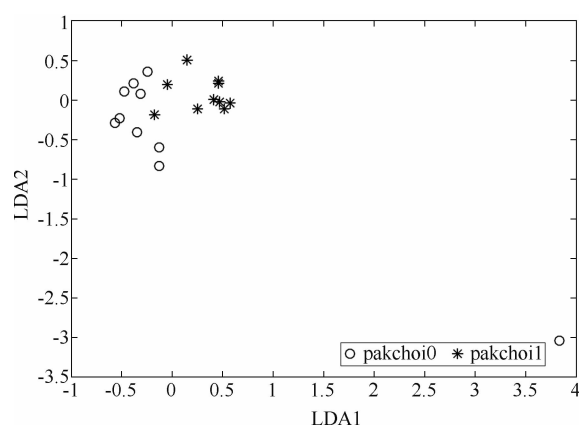


图 5 轻度农残和重度农残的鉴别结果(正确率为 90%)

### 3 结论

本文将小白菜和氟氰菊酯农药作为研究对象, 基于近红外光谱分析技术提出了一种小波软阈值预处理方法, 并结合 PCA、LDA 和 KNN 分类的算法对小白菜有无农药残留以及农药残留的轻重程度进行了定性分类鉴别。结果表明, 正确鉴别率达到 90% 以上, 因此本文方法可用于对小白菜农残进行有效的定性鉴别。然而该研究仅适用于氟氰菊酯农药, 今后我们将会以多种常用农药作为研究对象, 并将工作重点放在如何进一步提高蔬菜农残定性分类鉴别的正确率上。

### 参考文献

- [1] 刘民法, 张令标, 王松磊, 等. 近红外高光谱技术鉴别长枣表面的农药种类 [J]. *食品研究与开发*, 2014, **35**(15): 81–86.
- [2] 孙俊, 周鑫, 毛罕平, 等. 基于荧光光谱的生菜农药残留检测 [J]. *农业工程学报*, 2016, **32**(19): 302–307.
- [3] Armenta S. Partial least squares-near infrared determination of pesticides in commercial formulations [J]. *Vibrational Spectroscopy*, 2007, **44**(2): 273–278.
- [4] Ventura-Gayete J F, Armenta S, Garrigues S, et al. Multicommutation-NIR determination of Hexythiazox in pesticide formulations [J]. *Talanta*, 2006, **68**: 1700–1706.
- [5] 吴静珠, 李慧, 刘翠玲, 等. 基于近红外的蔬菜农残快速定性检测技术研究 [J]. *食品工业科技*, 2010, **31**(10): 377–379.
- [6] 刘翠玲, 郑光, 孙晓荣, 等. 近红外光谱技术在农药残留检测中的研究 [J]. *北京工商大学学报(自然科学版)*, 2010, **28**(4): 52–55.