

冯镇,刘馨,张震,等. 基于近红外光谱技术对小麦中毒死蜃农药残留测定方法的研究 [J]. 食品工业科技, 2022, 43(4): 271-277.
doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2021020221

FENG Zhen, LIU Xin, ZHANG Zhen, et al. Determination of Chlorpyrifos Pesticide Residues in Wheat Based on Near Infrared Spectroscopy[J]. Science and Technology of Food Industry, 2022, 43(4): 271-277. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2021020221

· 分析检测 ·

基于近红外光谱技术对小麦中毒死蜃农药残留测定方法的研究

冯 镇¹, 刘 馨¹, 张 震¹, 任双鹤¹, 郭增旺¹, 郭亚男¹, 殷 东², 郭丽媛³, 王中江^{1,*}

(1. 东北农业大学食品学院, 黑龙江哈尔滨 150030;

2. 深圳中检联检测有限公司, 广东深圳 518110;

3. 黑龙江谱尼测试科技有限公司, 黑龙江哈尔滨 150028)

摘 要: 研究了基于近红外光谱技术结合化学计量法建立小麦中毒死蜃农药残留鉴定模型。采用喷洒法制备具有不同毒死蜃残留量的小麦样品, 采集样品的近红外漫反射光谱, 并建立因子化法、欧氏距离法的定性预测模型和偏最小二乘法的定量预测模型。结果表明: 因子化法较欧氏距离法的定性判别率更高, 构建条件的特征波段为 5543.68~4643.72、7582.43~6510.28 cm^{-1} , 预处理方式为二阶导数+矢量归一化+5 点平滑, 判别率可达 96%; 偏最小二乘定量判别模型构建条件的特征波段范围为 5543.68~4643.72、7582.43~6510.28 cm^{-1} , 预处理方式为消除常数偏移量, 主成分数为 7, 交叉验证系数 (R^2) 达到 99.46、交叉验证均方残差 (RMSECV) 达到 1.15, 实际值与预测值相关性良好, 最低检测限为 1 mg/kg, 能够实现对小麦毒死蜃农药残留量的准确判定。以上结果表明, 利用因子化法建立的定性分析模型的判别率高达 96%, 能够实现对小麦毒死蜃农药残留的定性分析鉴定, 采用偏最小二乘法可以实现定量分析鉴定且重现性较好。

关键词: 近红外光谱, 小麦, 毒死蜃, 欧式距离法, 因子化法, 偏最小二乘法

中图分类号: R155.5

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2022)04-0271-07

DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2021020221



本文网刊:

Determination of Chlorpyrifos Pesticide Residues in Wheat Based on Near Infrared Spectroscopy

FENG Zhen¹, LIU Xin¹, ZHANG Zhen¹, REN Shuanghe¹, GUO Zengwang¹, GUO Yanan¹, YIN Dong², GUO Liyuan³, WANG Zhongjiang^{1,*}

(1. Food College of Northeast Agricultural University, Harbin 150030, China;

2. Shenzhen Sino Assessment Grou, Shenzhen 518110, China;

3. Heilongjiang Puni Testing Technology Company, Harbin 150028, China)

Abstract: The identification model of chlorpyrifos pesticide residues in wheat was established based on near infrared spectroscopy and stoichiometry. Wheat samples with different chlorpyrifos residues were prepared by spraying method. Near infrared diffuse reflectance spectra of samples were collected, and qualitative prediction models of factorization method, Euclidean distance method and quantitative prediction model of partial least squares method were established. The results showed that: The qualitative discrimination rate of factorization method was higher than that of Euclidean distance method, the characteristic bands of construction conditions were 5543.68~4643.72, 7582.43~6510.28 cm^{-1} , the preprocessing method was second derivative+vector normalization+5-point smoothing, the discrimination rate could reach 96%.

收稿日期: 2021-02-26

基金项目: 中国博士后第 67 批面上资助 (2020M672124); 中国博士后第 14 批特别资助 (站中) (2021T140426); 国家重点研发计划“科技助力经济 2020”重点专项; 广东省科技特派员项目 (GDKTP2020068700)。

作者简介: 冯镇 (1975-), 男, 博士, 教授, 研究方向: 食品发酵, E-mail: Neau_fengzhen@163.com。

* 通信作者: 王中江 (1897-), 男, 博士, 副教授, 研究方向: 粮食、油脂及植物蛋白工程, E-mail: wzjname@126.com。

The characteristic bands of the construction conditions of partial least squares quantitative discrimination model were $5543.68\sim 4643.72\text{ cm}^{-1}$, $7582.43\sim 6510.28\text{ cm}^{-1}$, the preprocessing method was to eliminate the constant offset, the main component fraction was 7, the cross validation coefficient (R^2) was 99.46, and the mean square residual (RMSECV) was 1.15. The correlation between the actual value and the predicted value was good, and the minimum detection limit was 1 mg/kg, which could accurately determine the pesticide of Chlorpyrifos in wheat. The above results showed that the discrimination rate of the qualitative analysis model established by the factorization method was as high as 96%, which could realize the qualitative analysis and identification of chlorpyrifos pesticide residues in wheat, and the partial least squares method could realize the quantitative analysis and identification with good reproducibility.

Key words: near infrared spectroscopy; wheat; chlorpyrifos; Euclidean distance; factorization method; partial least squares method

小麦是世界三大粮食作物之一,也是我国最主要的粮食作物之一^[1]。目前,我国小麦总产量已经占到我国粮食总产量的50%以上^[2]。在种植环节,常采用化学防治法即农药防治病虫害以提高小麦的单产^[3],但也发生了农药的超量使用、滥用等现象^[4],因此,对小麦中农药残留的检测就成为把控粮食质量安全的關鍵^[5]。目前最常用、最普遍的农药残留的检测方法主要有气相色谱法、高效液相色谱法和高效液相色谱法-串联质谱法等^[6]。但是这些检测技术在使用时,均需要复杂的前处理过程,且仪器设备昂贵,检测时间过长,导致这些检测方法均不能应用于大量样品的现场快速检测^[7]。

近红外光谱技术具有检测时间短和检测费用少等多方面的优点,在食品领域,该技术的研究仍旧是一大热点,近红外光谱技术不仅可以应用在谷物成分含量的测定^[8],也可以对谷物农药残留进行定性和定量检测。李敏^[9]采用近红外光谱技术对白菜的农药残留进行鉴别分析,结果表明近红外光谱技术对白菜中的农药残留定性鉴别的判别率可达90%。Lourdes等^[10]利用近红外光谱技术检测橄榄表面的农药残留,采用二阶导数与多元散射校正处理近红外光谱后建立模型,其判别率可达85.9%,结果表明,近红外光谱技术可以实现农作物农药残留的快速检测。刘凯^[11]利用近红外光谱技术检测蔬菜中的农药残留,对光谱进行一阶导数预处理,通过偏最小二乘法建立模型,其相关系数为0.8738,均方根误差值为4.0352,实际值与预测值的相关系数也比较高,这表明该方法可对蔬菜中农药残留作出正确的定性及定量分析。朱心勇^[12]利用近红外光谱技术对蔬菜表面甲胺磷残留进行检测,采用一阶导数为预处理方法,利用偏最小二乘法建立模型,其实际值与预测值的相关系数可达0.8476,均方根误差为4.3740,表明该模型有较高的预测精度。这表明基于近红外光谱技术对农作物农药残留进行检测的新兴检测方法具有多方面的显著优势,目前关于该方法结合化学计量学对农作物农药残留进行定性和定量检测的研究相对较少,刘丕莲^[13]和纪炜达^[14]分别在2014年和2016用近红外光谱法测定了大米中毒死蜱农药残留,都能够利用该方法在大米无损的情况下实现对毒死蜱农药残留量的准确检测。毒死蜱是水稻种植过程中常用的农药,关于

该农药检测方法的研究多针对于大米,在实际生产过程中,小麦的种植过程中也常用毒死蜱^[15]。

因此,本文研究以近红外光谱技术结合化学计量学方法建立检测小麦中毒死蜱农药残留的定性和定量判别方法,明确该方法对于除大米之外的谷物同样适用,同时简化样品的前处理步骤,使检测过程更加简便快速,为粮食农药残留的快速准确鉴定提供新思路,从而为保证粮食质量安全提供强有力的检测手段。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

小麦 黑龙江省粮食产业集团有限公司;毒死蜱标准品 纯度99.5%,山东东合生物科技有限公司提供;乙酸乙酯 色谱纯,天津市永大化学试剂有限公司。

Tensor II型傅里叶变换近红外光谱仪 德国布鲁克(北京)科技有限公司;DL-380E超声震荡仪 上海五湘仪器仪表有限公司;BSA224S电子天平 湖南湘仪仪器有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 含毒死蜱农药残留的小麦样品的制备 参考纪炜达^[14]、严寒等^[16]的方法,精确称取50 mg毒死蜱标准品置于棕色容量瓶中,用乙酸乙酯定容后用超声振荡仪溶解,配制成浓度1000 mg/L的毒死蜱标准储备液。用乙酸乙酯将毒死蜱标准储备液稀释成浓度分别为1、2、3、4、5、6、7、8、9、10 mg/kg的系列标准液,分别将不同浓度梯度的系列标准液均匀喷洒在小麦中,混合均匀后晾干并置于自封袋中保存。每个浓度制备30个样本,无毒死蜱小麦制备30个样品,共制备330个样品,每份样品重200 g。

1.2.2 近红外光谱采集及分组 参考张晓等^[17]的方法,打开近红外光谱仪预热30 min后采集所有样品的近红外光谱,采用单通道,光谱范围为10000~4000 cm^{-1} ,扫描次数为64次,实验共获得30份无毒死蜱小麦样品和300份有毒死蜱残留的小麦样品的近红外光谱图,建立近红外光谱图数据库。

1.2.3 调用近红外光谱图及特征波段选取 调用无毒死蜱残留小麦样品和有毒死蜱残留小麦样品的近红外光谱图,将330份近红外光谱图分为校正集和验证集^[18],其中校正集用于建立定性和定量两种分析

判别模型,验证集则用于评判两种模型的有效性^[19]。在 OPUS5.5QUANT 软件的帮助下选择特征光谱波段。

1.2.4 建立小麦样品毒死蜃农药残留的定性判别模型并进行条件优化 在特征波段,通过不同的预处理方法消除无关信息的干扰以提高模型的准确度,利用欧式距离法和因子化法计算处理光谱并建立模型^[20],以 S 值作为评判指标,确定最佳的预处理方法以及光谱计算方法,建立判别率高的定性分析判定模型。

$$S = \frac{D}{D_{T1} + D_{T2}}$$

式中: D 为两种物质平均光谱之间的距离; D_{T1} 为某种物质的阈值; D_{T2} 为另一种物质的阈值。

1.2.5 利用偏最小二乘法建立小麦样品毒死蜃农药残留的定量判别模型

1.2.5.1 模型的条件确定与优化 输入各组小麦样品的近红外光谱及其相对应的农药残留量,在 OPUS5.5QUANT 软件的帮助下选择特征光谱波段和光谱的预处理方式,利用“剔一”交叉验证法确定主成分数,并根据 RMSECV 和 R^2 择出最优的建模条件^[11]。

1.2.5.2 模型的建立 输入作为校正模型参数的特征波段范围,选择最佳方式处理谱图,利用剔一交叉验证法优化模型,建立定量分析模型实际值和预测值之间的关系。

1.2.5.3 检验模型的可靠性及灵敏度的测定 通过对未知样品农药残留量的预测来判断所建模型的可靠性、准确性,同时扩大检测时小麦样品的毒死蜃残留浓度以确定该检测方法的灵敏度。

2 结果与分析

2.1 近红外光谱的采集及光谱图数据库的建立

采集 30 份无农药残留和 300 份有农药残留小麦样品的近红外漫反射光谱图,其中有农药残留小麦样品分为 10 个等级,利用所有样品的近红外光谱图建立的数据库,如图 1 所示。

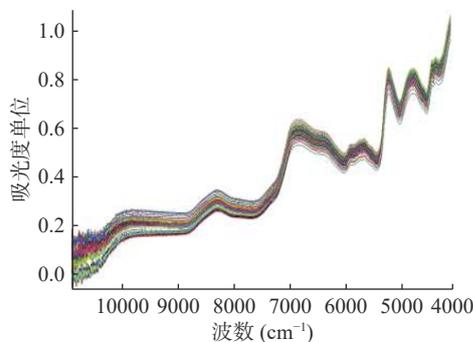


图 1 原始近红外谱图数据采集结果

Fig.1 Raw near infrared spectroscopy data acquisition results

2.2 利用欧氏距离法或因子化法对有农药残留小麦样品的检测

2.2.1 调取近红外光谱图并进行光谱波段的选择 可以采用全部波长数据对近红外光谱进行数据分析,

也可以采用部分波长数据对红外光谱进行数据分析^[21]。当采用全部波长数据进行分析时,随着数据点的增加,数学计量模型会得到改善,但一旦数据点过高,就会出现模型过度“拟合现象”^[22],并且 PLS 算法会解析光谱噪音或者样品附加成份的特征值,造成模型的准确度降低^[23]。因此,试验中通常采用一阶微分导数处理近红外光谱的数据,进而筛选出特征波段范围,本实验的特征波段范围由仪器自动选定,经过一阶微分导数处理过的谱图如图 2 所示。讨论不同的波段范围对模型的相关性影响,其结果如表 1 所示。

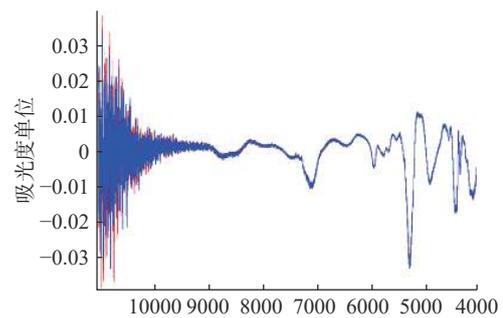


图 2 有农药残留小麦样品的一阶导数光谱图

Fig.2 First derivative spectra of wheat samples with pesticide residues

表 1 不同光谱波数段对模型预测效果的比较

Table 1 Comparison of prediction effects of different spectral wavenumbers on models

波数段范围(cm^{-1})	欧式距离		因子化法	
	鉴别结果	S 值	鉴别结果	S 值
5543.68~4643.72	-	0.595	-	0.692
7582.43~6510.28	-	0.397	-	0.263
9186.74~8975.63	-	0.901	-	0.699
5543.68~4643.72, 7582.43~6510.28	+	1.159	+	1.305
5543.68~4643.72, 9186.74~8975.63	-	0.899	+	1.011
7582.43~6510.28, 9186.74~8975.63	-	0.796	+	1.112
14000~4000	-	0.962	-	0.941

注:“-”两种样品未被唯一甄别;“+”两种样品均被唯一甄别;表 2 同。

由图 2 可知,利用软件分析获得的两者近红外光谱特征波段分别为: 5543.68~4643.72、7582.43~6510.28、9186.74~8975.63 cm^{-1} 。S 值表征的是两种样品之间的距离,当 $S < 1$ 时,表示两种判别样品相交,不能被甄别,当 $S = 1$ 时,表示两种判别样本相切,也无法被甄别,当 $S > 1$ 时,表示两种判别样本相离,两种样本可以被甄别,且 S 值越大代表模型的判别效果越好^[24],由表 1 可知,无论是用欧氏距离法还是因子化法建立的模型,当波段范围为 5543.68~4643.72、7582.43~6510.28 cm^{-1} 时,其 S 值均为最大,即 5543.68~4643.72、7582.43~6510.28 cm^{-1} 是建立的模型呈现最佳预测效果的波数段范围。全部波长和其他波段组成方式的预测结果较差,可能是因为在这些波段内更偏重于显示两者之间的差异,而全部波数范围内包含着对实验结果有一定影响的非特

征信息^[25]。所以,本试验所选波数范围为 5543.68~4643.72、7582.43~6510.28 cm^{-1} ,将其作为特征波进行后续处理分析。

2.2.2 选择光谱数据预处理方式 不同点平滑直接影响用于模型有效性鉴别的 S 值,且不同点平滑所带来的影响并不具有规律性,因此在进行模型效果预测时,包括 5 点平滑、9 点平滑、13 点平滑、17 点平滑、21 点平滑、25 点平滑多个方式,更能准确判定最佳的预处理方式。不同近红外光谱预处理方式对 S 值所产生的影响如表 2、图 3 所示。

表 2 不同预处理方式对定性分析模型效果的影响

Table 2 Effect of different pretreatment methods on qualitative analysis model

预处理方式	欧式距离		因子化法	
	鉴别结果	S 值	鉴别结果	S 值
矢量归一化	-	0.299	-	0.376
一阶导数+5点平滑	+	1.035	+	1.221
一阶导数+9点平滑	-	0.215	-	0.806
一阶导数+13点平滑	-	0.153	-	0.554
一阶导数+17点平滑	-	0.156	-	0.499
一阶导数+21点平滑	-	0.201	-	0.462
一阶导数+25点平滑	-	0.143	-	0.398
一阶导数+矢量归一化+5点平滑	-	0.789	+	1.416
一阶导数+矢量归一化+9点平滑	-	0.300	-	0.809
一阶导数+矢量归一化+13点平滑	-	0.316	-	0.599
一阶导数+矢量归一化+17点平滑	-	0.219	-	0.654
一阶导数+矢量归一化+21点平滑	-	0.202	-	0.389
一阶导数+矢量归一化+25点平滑	-	0.165	-	0.496
二阶导数+5点平滑	+	1.032	+	1.079
二阶导数+9点平滑	-	0.956	+	1.511
二阶导数+13点平滑	-	0.560	+	1.055
二阶导数+17点平滑	-	0.598	-	0.974
二阶导数+21点平滑	-	0.444	-	0.772
二阶导数+25点平滑	-	0.420	-	0.814
二阶导数+矢量归一化+5点平滑	+	1.052	+	1.602
二阶导数+矢量归一化+9点平滑	-	0.948	+	1.560
二阶导数+矢量归一化+13点平滑	-	0.475	+	1.075
二阶导数+矢量归一化+17点平滑	-	0.624	-	0.899
二阶导数+矢量归一化+21点平滑	-	0.456	-	0.638
二阶导数+矢量归一化+25点平滑	-	0.415	-	0.599

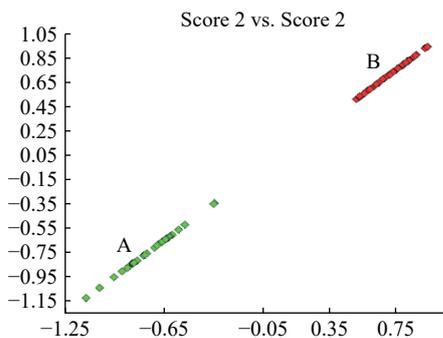


图 3 因子化法 2D 得分图

Fig.3 2D score Figure factorization method

注: A 区域代表无农药残留小麦样品; B 区域代表有农药残留小麦样品。

在特征波段 5543.68~4643.72、7582.43~6510.28 cm^{-1} 的范围之内,分别利用欧氏距离法和因子化法建立模型进行定性分析,并通过 S 值判定模型的有效性。由表 3 可知,不同的光谱预处理方式对应的 S 值也不同,当采用因子化法与二阶导数+矢量归一化+5 点平滑结合的预处理方法时,其 S 值最大,即所建立的模型效果最好,样本能被均一鉴别,由图 3 可知,利用因子化法建立的定性分析模型的判别率更高。

表 3 定性分析模型鉴别结果

Table 3 Qualitative analysis model

判别方法	类别	正确个数	错误个数	正确率 (%)	样品总数
因子化法	无毒死蝗残留的小麦样品	10	0	100	10
	有毒死蝗残留的小麦样品	96	4	96	100

2.2.3 验证因子化法定性分析模型 在选取特征波段为 5543.68~4643.72、7582.43~6510.28 cm^{-1} ,因子化法建立模型,二阶导数+矢量归一化+5 点平滑法对光谱进行预处理的条件下,对验证集进行定性分析,结果如表 3 所示。

结果表明,无毒死蝗农药残留小麦样品的正确判别率为 100%,有毒死蝗残留小麦样品的正确判别率为 96%,说明在光谱波数范围 5543.68~4643.72、7582.43~6510.28 cm^{-1} 和采用二阶导数+矢量归一化+5 点平滑进行数据预处理的条件下,因子化法更适用于小麦中毒死蝗农药残留的测定,可以满足实际情况下的检测需求。

2.3 利用偏最小二乘法建立小麦毒死蝗农药残留的定量模型

2.3.1 调用近红外光谱及分组 在建立小麦样品无毒死蝗农药残留和有毒死蝗农药残留的定性判别模型之后,还需要通过偏最小二乘法建立定量判别模型对有毒死蝗农药残留小麦样品的农药残留量进行判断^[24]。从近红外光谱数据库调取全部近红外光谱图,包括未喷洒过毒死蝗农药的小麦样品和喷洒过不同毒死蝗农药的小麦样品,每种样品均有 30 份,其中 20 份为校正集,10 份为验证集。

2.3.2 选择光谱波段数 光谱中不同波数段对定量分析模型相关性的影响结果如表 4 所示。

表 4 是由毒死蝗农药残留不同光谱波段数对定量分析模型的预测效果比较,其中在 5543.68~4643.72、7582.43~6510.28 cm^{-1} 波段范围内的交叉验证系数 (R^2)最高、交叉检验均方残差(RMSECV)最小,显著优于其他的波段范围。因此,在后续试验中均采用 5543.68~4643.72、7582.43~6510.28 cm^{-1} 波段数范围建立定量分析模型。

2.3.3 选择不同的光谱预处理方式 利用偏最小二乘法对样品进行定量分析时,为达到去除基线干扰和无关信息的目的,通常用一定的方法对光谱进行预处

理,进而提高定量分析模型的判别率^[26]。以交叉验证系数(R^2)和交叉检验均方残差(RMSECV)为评价指标,在特征波段 5543.68~4643.72、7582.43~6510.28 cm^{-1} 范围内利用 PLS 法进行拟合结合交叉检验,对近红外光谱的预处理方式进行筛选,得到最佳组合,其结果如表 5 所示。

表 4 不同波段对定量分析模型预测效果的比较

Table 4 Comparison of prediction effects of different spectral wave sections on the model

光谱范围(cm^{-1})	交叉验证系数(R^2)	交叉检验均方残差(RMSECV)
5543.68~4643.72	91.35	5.15
7582.43~6510.28	92.21	4.08
9186.74~8975.63	90.25	5.45
5543.68~4643.72, 7582.43~6510.28	97.12	1.86
5543.68~4643.72, 9186.74~8975.63	91.23	2.42
7582.43~6510.28, 9186.74~8975.63	95.04	3.09
14000~4000	91.58	2.87

表 5 采用不同光谱预处理方式对判别偏最小二乘模型结果
Table 5 Spectral establishment under different pretreatments
Discriminant partial least squares model results

光谱预处理方式	交叉验证系数(R^2)	交叉验证均方残差(RMSECV)
消除常数偏移量	99.46	1.15
最小-最大归一化	96.47	1.86
MSC	90.25	3.99
SNV	91.99	3.79
二阶导数	97.64	1.52
减去一条直线	94.98	2.58
一阶导数	90.76	4.08
一阶导数+MSC	97.78	1.89
一阶导数+SNV	94.26	3.22
消除常数偏移量+二阶导数	96.53	2.17
一阶导数+减去一条直线	96.06	2.74

结果表明:小麦样品中毒死蜃农药残留量的近红外光谱的最优预处理方法是消除常数偏移量,消除常数偏移量的交叉验证系数(R^2)为 99.46,交叉验证均方残差(RMSECV)为 1.15。

2.3.4 优化校正模型 主成分数对判别模型的交叉验证均方残差(RMSECV)的影响结果如图 4 所示。

筛选主成分数提高判定模型准确率是利用偏最小二乘法建立定量分析模型时最为重要的一个优化方式之一^[27]。在主成分数过多时建立模型,会出现判定模型的过度“拟合现象”,并且 PLS 算法会解析光谱噪音或者样品附加成份的特征值,降低模型的准确度^[28],在主成分数过少时建立模型,有些有效信息不能够得到充分利用,造成模型的拟合度降低^[29]。由图 4 可知,在选取 5543.68~4643.72、7582.43~6510.28 cm^{-1} 为波段范围并以消除常数偏移量为预处理方

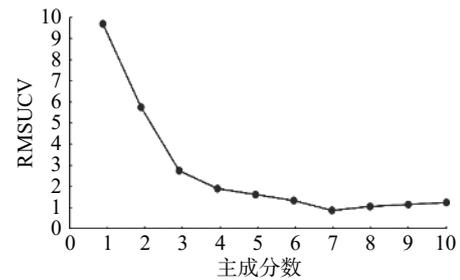
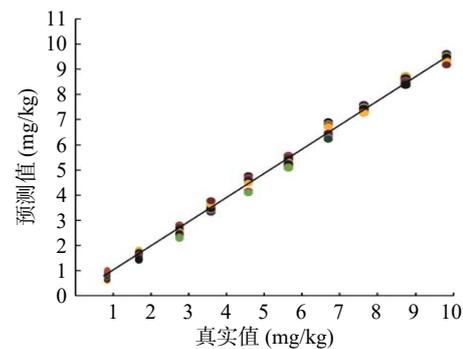


图 4 农药残留量交叉验证均方残差(RMSECV)随主成分数的变化

Fig.4 Change of mean square residuals of pesticide residues cross validation with principal component fraction

式的条件下,以交叉验证均方残差(RMSECV)作为判断指标时发现,当主成分数为 7 时,定量判定模型的拟合程度最高,即 7 为最佳主成分数。

2.3.5 建立模型 定量分析模型检测小麦样品中毒死蜃农药残留量的实际值和预测值之间的关系如图 5 所示。

图 5 校正集农药残留量实际值与测定值之间的关系图
Fig.5 Correlation between the real value and the measured value of pesticide residues in calibration set

选取 5543.68~4643.72、7582.43~6510.28 cm^{-1} 为光谱特征值波段,采用消除常数偏移量的谱图预处理方式,并选择 7 为主成分数,利用偏最小二乘法建立定量分析判定模型,通过“剔一”交互验证法检测模型的可靠程度,其交叉验证系数(R^2)为 99.46,交叉验证均方残差(RMSECV)为 1.15,判定模型的相关性良好,且预测能力较佳。

2.3.6 验证模型的可靠性 定量分析判定模型检测小麦中毒死蜃农药残留量的 NIRS 实际值和预测值比较结果如表 6 所示。

根据上述试验所获得的定量分析模型对 15 种不同中毒死蜃农药残留量的小麦样品进行预测,由于考虑到用液谱法对样品中毒死蜃农药真实残留量进行检测时的损耗,样品中毒死蜃残留量真实值取其喷洒的农药的量。由表 6 可知,当中毒死蜃农药残留量在 1 mg/kg 以下时,相对误差较大,即模型的预测效果较差;当中毒死蜃农药残留量在 1~10 mg/kg 之间时,相对误差较小,即模型的预测效果较好^[30],可以实现小麦样品中的中毒死蜃农药残留量的准确测定。

表6 农药残留量的NIRS真实值和预测值比较

Table 6 Comparison of predicted and real values of NIRS for pesticide residues

序列	真实值(mg/kg)	预测值(mg/kg)	相对误差(%)
1	0.1	0.008	-92.00
2	0.2	0.055	-72.50
3	0.3	0.326	8.67
4	0.4	0.423	5.75
5	0.5	0.382	-23.6
6	1	1.017	1.70
7	2	1.988	-0.060
8	3	3.030	1.00
9	4	4.085	2.13
10	5	5.022	0.44
11	6	6.059	0.98
12	7	7.015	0.21
13	8	8.084	1.05
14	9	8.923	-0.86
15	10	10.101	1.01

3 结论

采用近红外光谱技术结合化学计量学方法,建立了小麦中毒死蜱残留的定性和定量判别模型,在光谱波数范围选择为 5543.68~4643.72、7582.43~6510.28 cm^{-1} 和二阶导数+矢量归一化+5点平滑的预处理方式的条件下,因子化法的判别率更高,达到96%,较欧氏距离法更适用于小麦中有毒死蜱残留的定性检测;在选择特征波段为 5543.68~4643.72、7582.43~6510.28 cm^{-1} 和预处理方式为消除常数偏移量,主成分数为7的条件下,定量判别模型的交叉验证系数(R^2)可达到99.46、交叉验证均方残差(RMSECV)可达到1.15,实际值与预测值之间的相关性比较好,并且在毒死蜱含量1~10 mg/kg范围内,检测结果较为准确,重现性较好,可适用于小麦毒死蜱残留量的快速定量检测。该实验结果,说明近红外光谱技术结合化学计量学方法,可作为小麦中微量农药残留快速检测的一种有效分析方法。

参考文献

[1] HAN D, CAI H, YANG X, et al. Multi-source data modeling of the spatial distribution of winter wheat yield in China from 2000 to 2015[J]. Sustainability, 2020, 12(13): 1-16.

[2] 吴莹晗, 马丹妮, 李华. 黑小麦营养价值 功能性物质及其影响因素的研究进展[J]. 农产品加工, 2019(18): 58-60. [WU Y H, MA D N, LI H. Research progress on functional substances of nutritional value and their influencing factors in rye[J]. Farm Products Processing, 2019(18): 58-60.]

[3] 孙桂华, 崔天鸣, 付雪娇, 等. 特色杂粮营养成分及保健功能[J]. 杂粮作物, 2005(6): 399-402. [SUN G H, CUI T M, FU X J, et al. Nutrient composition and health function of characteristic coarse cereals[J]. Coarse Grain Crops, 2005(6): 399-402.]

[4] 史雪岩, 王海光, 王文卓, 等. 西北春小麦和麦田土壤中15种常用农药残留的检测[J]. 植物保护, 2020, 46(5): 53-59, 76. [SHI X Y, WANG H G, WANG W Z, et al. Determination of 15 common pesticide residues in spring wheat and wheat field soil in Northwest China[J]. Plant Protection, 2020, 46(5): 53-59, 76.]

[5] 张晓, 蒋霞, 张楠楠, 等. 基于近红外光谱的阿克苏红富士苹果毒死蜱农药残留量检测[J]. 江苏农业科学, 2018, 46(6): 162-166. [ZHANG X, JIANG X, ZHANG N N, et al. Determination of chlorpyrifos pesticide residues in Akesu red fuji apple based on near infrared spectroscopy[J]. Jiangsu Agricultural Sciences, 2018, 46(6): 162-166.]

[6] 杨明, 涂凤琴, 伊黎, 等. 蔬菜中农药残留分析检测技术的研究进展[J]. 河南工业大学学报(自然科学版), 2020, 41(6): 119-128. [YANG M, TU F Q, YI Y, et al. Research progress of pesticide residue analysis and detection technology in vegetables[J]. Journal of Henan University of Technology (Natural Science Edition), 2020, 41(6): 119-128.]

[7] 施杰, 来庆华, 郭思聪, 等. 茶叶农药残留与检测技术[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(5): 1243-1249. [SHI J, LAI Q H, GUO S C, et al. Pesticide residues in tea and detection technology[J]. Journal of Food Safety & Quality, 2019, 10(5): 1243-1249.]

[8] 王勇生, 李浩, 王博, 等. 基于近红外光谱技术评估高粱中粗蛋白质、水分含量的研究[J]. 动物营养学报, 2020, 32(3): 1353-1361. [WANG Y S, LI J, WANG B, et al. Evaluation of crude protein and moisture content in sorghum based on near infrared spectroscopy[J]. Chinese Journal of Animal Nutrition, 2020, 32(3): 1353-1361.]

[9] LI M, ZHANG X Y, JIANG Q. Qualitative identification of pesticide residues in pakchoi based on near infrared spectroscopy[J]. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2018.

[10] LOURDES S, ANTONIO G J, VICTOR O S, et al. Feasibility of using NIR spectroscopy to detect herbicide residues in intact olives[J]. Food Control, 2013, 30(2): 504-509.

[11] 刘凯. 蔬菜中有机磷农药多残留的光谱特征检测分析[J]. 科技通报, 2017, 33(8): 238-242. [LIU K. Detection and analysis of spectral characteristics of organophosphorus pesticide residues in vegetables[J]. Bulletin of Science and Technology, 2017, 33(8): 238-242.]

[12] 朱心勇. 应用近红外光谱技术检测叶菜类蔬菜中有机磷农药残留的含量[D]. 南昌: 江西农业大学, 2012. [ZHU X Y. Determination of organophosphorus pesticide residues in leafy vegetables by near infrared spectroscopy[D]. Nanchang: Jiangxi Agricultural University, 2012.]

[13] 刘丕莲. 基于近红外光谱技术的大米中毒死蜱农药残留的无损检测研究[D]. 南昌: 江西农业大学, 2014. [LIU P L. Nondestructive detection of chlorpyrifos pesticide residues in rice based on near infrared spectroscopy[D]. Nanchang: Jiangxi Agricultural University, 2014.]

[14] 纪炜达. 大米中农药残留的光谱快速检测方法研究[D]. 南昌: 江西农业大学, 2016. [JI W D. Rapid determination of pesticide residues in rice by spectroscopy[D]. Nanchang: Jiangxi Agricultural University, 2016.]

[15] 黄敏. 毒死蜱、吡虫啉及吡虫啉代谢产物在小麦上的残留分析研究[D]. 贵州: 贵州大学, 2019. [HUANG M. Residue analysis of chlorpyrifos, imidacloprid and imidacloprid metabolites on wheat[D]. Guizhou: Guizhou University, 2019.]

[16] 严寒, 郭平, 骆鹏杰, 等. 近红外光谱结合膜富集技术测定

- 大米中毒死蜃农药残留[J]. 现代食品科技, 2017, 33(4): 289-294. [YAN H, GUO P, LUO P J, et al. Determination of chlorpyrifos pesticide residues in rice by near infrared spectroscopy combined with membrane enrichment[J]. *Modern Food Science and Technology*, 2017, 33(4): 289-294.]
- [17] 张晓, 蒋霞, 石鲁珍, 等. 基于 GA 的偏最小二乘法在近红外光谱识别苹果表面农药残留量的应用[J]. 科技通报, 2019, 35(8): 28-33. [ZHANG X, JIANG X, SHI L Z, et al. Identification of pesticide residues on apple surface by near infrared spectroscopy using partial least squares based on GA[J]. *Science and Technology Bulletin*, 2019, 35(8): 28-33.]
- [18] 李春雨, 葛啸, 金燕婷, 等. 基于近红外光谱技术的蔬菜农药残留种类检测[J]. 农业工程, 2019, 9(6): 33-39. [LI C Y, GE X, JIN Y T, et al. Detection of pesticide residues in vegetables based on near infrared spectroscopy[J]. *Agricultural Engineering*, 2019, 9(6): 33-39.]
- [19] 沈飞, 闫战科, 叶尊忠, 等. 近红外光谱分析技术在辛硫磷农药残留检测中的应用[J]. 光谱学与光谱分析, 2009, 29(9): 2421-2424. [SHEN F, YAN Z K, YE Z Z, et al. Application of near infrared spectroscopy in the determination of phoxim pesticide residues[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2009, 29(9): 2421-2424.]
- [20] 陈迎丽, 何钰, 龚会琴, 等. 基于欧式距离法或因式化法的近红外光谱技术对牛肉掺假鉴定的研究[J]. 食品研究与开发, 2019, 40(15): 141-146. [CHEN Y L, HE Y, GONG H Q, et al. Identification of adulterated beef by near infrared spectroscopy based on Euclidean distance method or factorization method[J]. *Food Research and Development*, 2019, 40(15): 141-146.]
- [21] 戴莹, 冯晓元, 韩平, 等. 近红外光谱技术在果蔬农药残留检测中的应用研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2014, 5(3): 658-664. [DAI Y, FENG X Y, HAN P, et al. Application of near infrared spectroscopy in the detection of pesticide residues in fruits and vegetables[J]. *Journal of Food Safety & Quality*, 2014, 5(3): 658-664.]
- [22] SUN J, GE X, WANG X H, et al. Identification of pesticide residues in lettuce leaves based on near infrared transmission spectroscopy[J]. *Journal of Food Process Engineering*, 2018, 41(6): e12816.
- [23] MI GONZÁLEZ-MARTÍN, REVILLA I, VIVAR-QUINTANA A M, et al. Pesticide residues in propolis from Spain and Chile. An approach using near infrared spectroscopy[J]. *Talanta*, 2017, 165: 533-539.
- [24] 钱丽丽, 宋雪健, 张东杰, 等. 基于近红外光谱技术的黑龙江地理标志大米产地溯源研究[J]. 中国粮油学报, 2017, 32(10): 185-190, 196. [QIAN L L, SONG X J, ZHANG D J, et al. Origin traceability of heilongjiang geographical indications rice based on near infrared reflectance spectroscopy[J]. *Journal of the Chinese Cereals and Oils Association*, 2017, 32(10): 185-190, 196.]
- [25] 陈蕊, 张骏, 李晓龙. 蔬菜表面农药残留可见-近红外光谱探测与分类识别研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2012, 32(5): 1230-1233. [CHEN R, ZHANG J, LI X L. Detection and classification of pesticide residues on vegetable surface by visible near infrared spectroscopy[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2012, 32(5): 1230-1233.]
- [26] XUE L, LI J, LIU M H, et al. Study of pesticide contaminated navel orange recognition using near infrared spectroscopy[J]. *Advanced Materials Research*, 2011, 186: 121-125.
- [27] 宋雪健, 王洪江, 钱丽丽, 等. 基于近红外光谱技术对草莓品质的快速检测研究[J]. 黑龙江八一农垦大学学报, 2020, 32(3): 35-43. [SONG X J, WANG H J, QIAN L L, et al. Rapid detection of strawberry quality based on near infrared spectroscopy[J]. *Journal of Heilongjiang Bayi Agricultural University*, 2020, 32(3): 35-43.]
- [28] 王欣卉, 宋雪健. 近红外光谱技术对稻花香大米品牌的保护研究[J]. 粮食科技与经济, 2020, 45(11): 97-99. [WANG X H, SONG X J. Study on the protection of Daohuaxiang rice brand by near infrared spectroscopy[J]. *Grain Technology and Economy*, 2020, 45(11): 97-99.]
- [29] ZHANG X, ZHANG N N. Study on detection of pesticide residues on winter jujube surface by near-infrared spectroscopy combined with PLS and SPA[J]. *Agricultural Biotechnology*, 2018, 7(5): 222-226, 228.
- [30] AOIFE G, YUTARO T, COLM O, et al. Investigation of the potential of near infrared spectroscopy for the detection and quantification of pesticides in aqueous solution[J]. *American Journal of Analytical Chemistry*, 2011, 2(8A): 53-62.