

## 光谱技术结合化学计量学分析方法快速检测阿维菌素的试验研究

李艳芬, 马瑞峻, 陈瑜, 黄丽, 颜振锋, 蔡祥

### 引用本文:

李艳芬, 马瑞峻, 陈瑜, 黄丽, 颜振锋, 蔡祥. 光谱技术结合化学计量学分析方法快速检测阿维菌素的试验研究[J]. 农业环境科学学报, 2023, 42(9): 2140-2146.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11654/jaes.2022-1269>

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

#### 基于近红外漫反射光谱的规模化奶牛场粪水氮磷定量分析及模型构建

赵润, 牟美睿, 王鹏, 孙迪, 刘海学, 张克强, 杨仁杰

农业环境科学学报. 2019, 38(8): 1768-1776 <https://doi.org/10.11654/jaes.2019-0415>

#### 常用农药对赤子爱胜蚓急性毒性和抗氧化酶系的影响

姜锦林, 单正军, 周军英, 卜元卿, 田丰

农业环境科学学报. 2017, 36(3): 466-473 <https://doi.org/10.11654/jaes.2016-1095>

#### 农田水样中微囊藻毒素-LR拉曼检测方法的研究

黄珊, 孟辉, 曾昆, 黄哲

农业环境科学学报. 2020, 39(8): 1862-1868 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0341>

#### 铜离子胁迫下玉米叶片污染信息的SM-DMFD探测模型

张伟, 杨可明, 孙彤彤, 王晓峰, 程龙

农业环境科学学报. 2017, 36(9): 1753-1761 <https://doi.org/10.11654/jaes.2017-0536>

#### 热处理后水稻土溶解性有机质光谱特征的变化

庞燕华, 陈莉娜, 张晟, 涂保华, 张文艺, 黄兆琴, 胡林潮

农业环境科学学报. 2018, 37(3): 505-514 <https://doi.org/10.11654/jaes.2017-1026>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

李艳芬, 马瑞峻, 陈瑜, 等. 光谱技术结合化学计量学分析方法快速检测阿维菌素的试验研究[J]. 农业环境科学学报, 2023, 42(9): 2140-2146.

LI Y F, MA R J, CHEN Y, et al. An experimental study on rapid detection of the biopesticide avermectin using spectroscopy combined with stoichiometric analysis[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2023, 42(9): 2140-2146.

# 光谱技术结合化学计量学分析方法 快速检测阿维菌素的试验研究

李艳芬, 马瑞峻\*, 陈瑜\*, 黄丽, 颜振锋, 蔡祥

(华南农业大学工程学院, 广州 510642)

**摘要:**生物农药阿维菌素是一种微溶于水的高毒杀虫剂,有广谱、高效等特点,在防治水稻螟虫,稻纵卷叶螟方面表现优异,但对水生生物高毒。为了探讨利用光谱技术现场快速检测水体中生物农药阿维菌素的可能性,测定了其在紫外/可见光波长范围内的不同浓度吸光度光谱数据,建立其快速有效的定量分析模型。使用不同光程比色皿采集一定浓度范围的阿维菌素农药样本光谱数据进行对比,得到最佳光谱数据用于后续定量处理分析。将波长范围为200~500 nm的光谱数据采用Savitzky-Golay卷积平滑法(S-G平滑法)进行数据预处理,将原始光谱数据和S-G平滑法预处理后的光谱数据校正集和预测集分别按不同比例采用Sample set partitioning based on joint x-y distance(SPX Y)算法进行样本集划分,并分别建立PLS模型进行比较。再将划分样本集后优选出的光谱数据采用主成分分析(Principle component analysis, PCA)结合马氏距离阈值法(Mahalanobis Distance, MD),即PCA-MD算法剔除异常样本,再将剔除异常样本后的光谱数据采用竞争性自适应重加权采样法(Competitive adaptive reweighted sampling, CARS)筛选特征波长变量,建立S-G平滑-SPX Y-(PCA-MD)-CARS-PLS定量分析模型。结果表明,100 mm光程比色皿获得的光谱数据最佳,245.4 nm处为阿维菌素特征吸收峰。原始数据经S-G平滑法预处理,SPX Y划分样本集,PCA-MD剔除异常样本以及CARS筛选特征波长变量后建立的定量模型最优,模型评价系数 $R^2_p$ 为0.998 8,预测集均方根误差为0.061 1,剩余预测残差为29.589 4,该方法有效简化了模型并提高了模型精度和稳健性。研究表明,生物农药阿维菌素的紫外/可见光吸收光谱数据结合化学计量学分析方法能够用来定量分析生物农药阿维菌素浓度。

**关键词:**阿维菌素;紫外/可见吸收光谱;化学计量学方法;快速检测;定量分析

中图分类号:O657.3;X832;X592 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2023)09-2140-07 doi:10.11654/jaes.2022-1269

## An experimental study on rapid detection of the biopesticide avermectin using spectroscopy combined with stoichiometric analysis

LI Yanfen, MA Ruijun\*, CHEN Yu\*, HUANG Li, YAN Zhenfeng, CAI Xiang

(College of Engineering, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China)

**Abstract:** The biopesticide abamectin is a highly toxic insecticide that is slightly soluble in water. It exhibits a broad spectrum of application and high efficiency. Abamectin shows excellent performance in controlling rice borers and rice leaf rollers, however, it is highly toxic to aquatic organisms. To test the feasibility of rapid detection of avermectin in water through spectroscopy, absorption spectral data of different concentrations in the ultraviolet/visible wavelength range were measured, and a rapid and effective quantitative analysis model was established. Spectroscopic data of avermectin pesticide samples in a certain concentration range were collected with different optical

收稿日期:2022-12-14 录用日期:2023-03-03

作者简介:李艳芬(1998—),女,广东韶关人,硕士研究生,主要从事光谱检测技术研究。E-mail:1416500902@qq.com

\*通信作者:马瑞峻 E-mail:maruijun\_mrj@163.com;陈瑜 E-mail:chenyu219@126.com

基金项目:国家重点研发计划项目(2016YFD0800901)

Project supported: The National Key Research and Development Program of China(2016YFD0800901)

path cuvettes for comparison, and the best spectral data were used for subsequent quantitative processing and analyses. Spectral data with a wavelength range of 200–500 nm were preprocessed using the Savitzky–Golay convolutional smoothing (S–G smoothing) method, and original spectral data and spectral data preprocessed through S–G smoothing were used to divide the samples set according to different proportions using sample set partitioning based on a joint  $x$ – $y$  distance (SPXY) algorithm, and PLS models for comparison were established. Then, the spectral data selected after dividing the sample set were selected through principal component analysis (PCA) combined with a Mahalanobis Distance (MD) (PCA–MD) algorithm to eliminate abnormal samples. After removing abnormal samples, the spectral data were screened using the competitive adaptive reweighted sampling (CARS) method to screen the characteristic wavelength variables, and the quantitative analysis model of S–G smoothing–SPXY–(PCA–MD)–CARS–PLS was established. Spectral data results obtained from 100 mm optical path cuvettes were the best, and the characteristic absorption peak of avermectin was at 245.4 nm. The quantitative model established after S–G smoothing preprocessing, SPXY dividing of the sample set, removing abnormal samples by PCA–MD, and screening characteristic wavelength variables by CARS was optimal; the model evaluation coefficient  $R^2_p$  was 0.998 8, RMSEP was 0.061 1, and RPD was 29.589 4. The model was effectively simplified, and its accuracy and robustness were improved. The UV/Vis absorption spectral data of the biopesticide avermectin combined with chemometric analysis can be used to quantify avermectin concentrations.

**Keywords:** avermectin; ultraviolet/visible absorption spectra; stoichiometry methods; rapid detection; quantitative analysis

目前,水稻中常用的农药有三唑磷、辛硫磷、阿维菌素、三氟苯嘧啶、四氯虫酰胺、氯虫苯甲酰胺、茚虫威、呋虫胺、烯啶虫胺等,这些农药当中有机磷农药三唑磷<sup>[1]</sup>、辛硫磷<sup>[2]</sup>和生物农药阿维菌素<sup>[3]</sup>对水生生物的毒性比较高,其他农药对水生生物的毒性都比较低。阿维菌素在防治水稻螟虫、稻纵卷叶螟(目前对水稻危害最大的害虫之一)方面表现优异,因此具有较高的研究价值。

阿维菌素(Avermectin)是由日本和美国首先开发的由土壤微生物阿维链霉(*Streptomyces avermitilis*)发酵产生的一类具有杀虫、杀螨、杀线虫活性的十六元大环内酯化合物<sup>[4]</sup>,其化学式为  $C_{48}H_{72}O_{14}$  ( $B_{1a}$ )· $C_{47}H_{70}O_{14}$  ( $B_{1b}$ ),分子结构如图1所示。市售阿维菌素活性物质是 avermectin $B_{1a}+B_{1b}$ ,其中  $B_{1a} \geq 90\%$ 、 $B_{1b} \leq 5\%$ ,以  $B_{1a}$  的含量来标定,阿维菌素是防治水稻害虫理想的生物农药<sup>[5]</sup>。目前对于水体中阿维菌素农药的检测最常用且最准确的方式是液相色谱法<sup>[6]</sup>,包括高效

液相色谱紫外检测法(HPLC–UV)、高效液相色谱荧光检测法(HPLC–FLD)等,该方法具有检测限低、重复性高的优势,但其检测样品多集中在蔬菜、水果、脂肪、肉类等方面,且其检测设备价格高且大型,需要专业维护,预处理繁琐耗时,检测时需严谨操作,依赖性强,只能用于实验室检测,无法实现现场快速检测<sup>[7]</sup>。因此,寻找一种现场快速、准确、经济的方法用于检测水体中阿维菌素具有重要的实际意义。

光谱分析技术以其快速性、无损性、准确性等检测特点已经被广泛应用于各个领域,是现代快速检测的研究热点<sup>[8]</sup>。但直接使用光谱技术检测农药会存在光谱背景噪声干扰明显,检测精度难以满足定量要求等各种问题<sup>[9]</sup>,因此需将光谱技术和化学计量学分析方法结合起来。目前,直接采用光谱技术结合化学计量学分析方法快速定量检测水体中生物农药的研究未有报道。故本文选择阿维菌素为研究对象,使用光谱仪获取其不同浓度样本的紫外/可见光吸收光谱

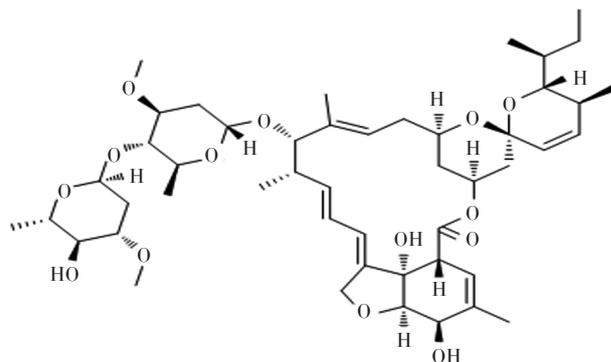


图1 阿维菌素分子结构

Figure 1 Molecular structure of avermectin

数据,对光谱数据进行预处理,样本集划分,剔除异常样本,筛选特征波长变量,建立偏最小二乘PLS定量分析模型,实现对阿维菌素农药快速有效的定量检测研究。

## 1 材料与方法

### 1.1 样本配制

阿维菌素实验样本的配制:用1/10 000电子天平称取90%阿维菌素0.066 7( $\pm 0.000 2$ ) g,用少量甲醇超声溶解,然后用甲醇准确定容至600 mL,摇匀,得到浓度为 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的阿维菌素标准液。本次实验以纯净水为稀释剂,配制浓度为 $0.05 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $0.1 \sim 2.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (浓度梯度为 $0.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )和 $6.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 共22个不同浓度阿维菌素实验样本,再配制浓度为 $0.05 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $0.1 \sim 6.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (浓度梯度为 $0.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )共61个不同浓度阿维菌素实验样本,每个样本溶液配制50 mL。

### 1.2 紫外/可见光谱数据采集

实验所用的光谱采集器为水体中有机磷无机磷含量检测仪,由美国Ocean Optics海洋光学公司的Maya2000Pro光谱仪,型号为DT-MINI-2-GS的氙-卤钨灯组合光源以及可调光程比色皿支架构成。在PC机上安装与光谱仪配套的BiaoQi SpecSuite软件,并设置积分时间为9 ms,平滑度为2,样本光谱平均次数为20,取其平均光谱数据为最终光谱数据。

### 1.3 比色皿光程优选

由朗伯-比尔定律 $A = Klc$ ( $A$ 为吸光度, $K$ 为吸收系数, $l$ 为光程, $c$ 为吸光物质的浓度)<sup>[10]</sup>可知当吸光物质的浓度一定时,光程与吸光度呈线性关系,选择的比色皿光程越大,吸光度值越大。可供选择的光程比色皿有10、30、50、100 mm 4种,为了提高低浓度阿维菌素农药样本的吸光度值,获得较强的光谱信号,又为防止高浓度阿维菌素农药样本的吸光度值过高,出现光谱信号失真的情况,选择一种最佳光程比色皿,得到最佳实验数据用于后续定量处理分析尤为重要,故本实验选择了50 mm和100 mm光程比色皿获取光谱数据进行对比。使用50 mm光程比色皿采集了浓度范围为 $0.05 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $0.1 \sim 2.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (浓度梯度为 $0.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )和 $6.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 共22个样本的光谱数据以及使用100 mm光程比色皿采集了浓度范围为 $0.05 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $0.1 \sim 6.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (浓度梯度为 $0.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )共61个样本的光谱数据。

### 1.4 数据处理方法

本文采用Savitzky-Golay卷积平滑法对光谱数据

进行预处理,采用SPXY算法划分样本集,采用主成分分析结合马氏距离算法(PCA-MD)剔除异常样本,采用竞争性自适应重加权采样算法(CARS)筛选特征波长变量。

#### 1.4.1 光谱数据预处理

Savitzky-Golay卷积平滑法(S-G平滑法)又称多项式平滑法,通过多项式对移动窗口内的数据进行多项式最小二乘拟合,其实质是一种加权平均法<sup>[10]</sup>。当平滑窗口宽度选取恰当时,检测时仪器所引入的光谱数据噪声可有效降低。

#### 1.4.2 样本集划分

SPXY(Sample set partitioning based on joint x-y distance)算法是由Galvao等<sup>[11]</sup>基于K-S(Kennard-stone)算法提出的,能对低浓度样本进行合理的划分。

#### 1.4.3 剔除异常样本

主成分分析(Principle component analysis, PCA)是一种线性特征提取方法,可将光谱数据降维。采用主成分分析法对光谱数据进行处理,可得到光谱数据的主成分个数和得分数据。主成分个数选取是否恰当,会影响其预测模型精度的高低。马氏距离(Mahalanobis Distance, MD)表示数据的协方差距离,它是一种有效计算两个样本的相似度的方法。通过设置合适的距离阈值,可以剔除小于该阈值的样本数据<sup>[12]</sup>。PCA-MD剔除异常样本即采用主成分分析方法获得光谱数据的主成分得分,计算各样本光谱数据得分到样本光谱数据平均得分的马氏距离,通过设置合理阈值剔除异常样本,进而得到有效样本。

#### 1.4.4 筛选特征波长变量

竞争性自适应重加权采样法(Competitive adaptive reweighted sampling, CARS)是基于达尔文“适者生存”的思想,提出的基于迭代统计信息的变量选择算法<sup>[13]</sup>。利用蒙特卡罗采样、指数衰减函数和自适应重加权采样得到最佳的建模波长变量组合。

### 1.5 模型评价

PLS是常用的一种基于线性回归的新型多元统计数据分析方法<sup>[14]</sup>。PLS模型的评价系数包括决定系数( $R^2$ )、均方根误差(RMSE)剩余预测残差(RPD)和潜变量(LVs)。 $R^2$ 越接近1, RMSE(校正集RMSEC、预测集RMSEP)越小,模型精度越高。RPD是预测集的标准偏差与预测均方根误差的比值,反映了模型的分辨能力和稳健性。RPD $\geq 3$ 表示模型预测效果很好,可应用于定量分析和实际检测;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<sup>[15]</sup>。LVs的选择是否合理会直接影响到模型预测性能的好坏。

本文数据处理均基于MATLAB R2020b、Origin-Pro8.5和The Unscrambler X10.4软件平台进行。

## 2 结果与分析

### 2.1 光程优选、特征波段和特征吸收峰

50 mm和100 mm光程比色皿采集得到的不同浓度阿维菌素溶液的原始吸收光谱如图2、图3所示,波长范围200~900 nm。由图2、图3可见,两种光程比色皿采集的光谱数据均有一个明显的特征吸收峰,其波段均在243.5~247.3 nm之间,近似在245.4 nm处为其特征吸收峰。

又由图2、图3可知,阿维菌素溶液浓度为6 mg·L<sup>-1</sup>时50 mm和100 mm光程比色皿光谱曲线达到最高吸光度值,分别为1.01和2.09。可见100 mm光程

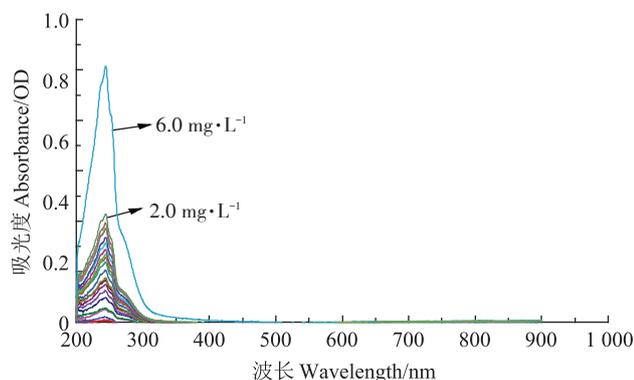


图2 50 mm光程比色皿-阿维菌素原始吸收光谱图

Figure 2 50 mm optical path cuvettes - original absorption spectra of avermectin

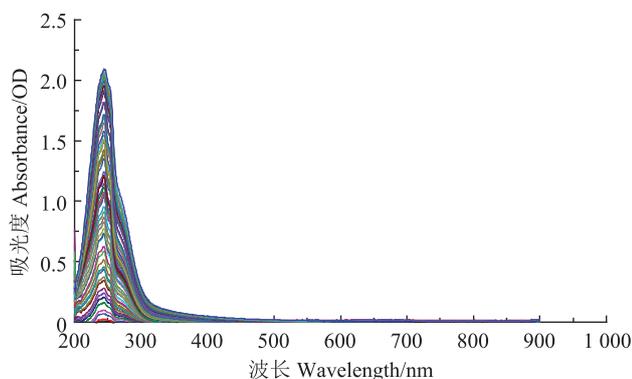


图3 100 mm光程比色皿-阿维菌素原始吸收光谱图

Figure 3 100 mm optical path cuvettes - original absorption spectra of avermectin

比色皿光谱曲线最高吸光度值比50 mm光程比色皿光谱曲线最高吸光度值高一倍左右,其吸收光谱信号较强且未出现光谱信号失真的情况,有利于低浓度检测,故本文后续数据处理使用的光谱数据为通过100 mm光程比色皿采集得到的61个样本光谱数据。此外,由于阿维菌素农药在波长为500 nm之后吸光度无限接近零,基本没有吸收,包含的光谱数据信息有限,研究价值较小,故本文后续数据处理波长范围选择200~500 nm,共计650个波长点。

### 2.2 S-G平滑预处理

采用平滑窗口宽度为3的S-G平滑法对200~500 nm波长范围的阿维菌素原始光谱数据进行平滑去噪预处理,预处理后的光谱图如图4所示。由图3、图4可知,经过S-G平滑法预处理后的光谱曲线变平滑,说明S-G平滑法提高了光谱的平滑性,降低了噪声的干扰,优化了光谱信号。

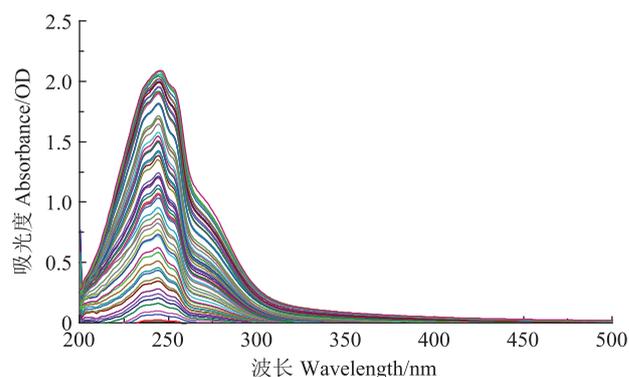


图4 S-G平滑法-阿维菌素吸收光谱图

Figure 4 S-G smoothing method - absorption spectra of avermectin

### 2.3 PLS模型预测结果

#### 2.3.1 SPXY算法划分样本集后建立PLS预测模型

将原始光谱数据和S-G平滑法预处理后的光谱数据采用SPXY算法校正集和预测集分别按2:1比例和3:1比例(SPXY算法样本集划分最常用的两种比例)进行样本集划分,分别建立PLS定量分析模型,结果见表1。

由表1可知,无论是原始数据还是原始数据经S-G平滑法预处理后采用SPXY算法进行样本集划分后,所建立的PLS模型均有较高的精度,满足定量分析的要求,说明利用光谱技术结合化学计量学分析方法可以快速检测水体中生物农药阿维菌素的浓度。

原始数据以及原始数据经S-G平滑法预处理后,

表1 PLS模型预测结果

Table 1 PLS model prediction results

不同处理后的建模数据 Modeling data after different processing	波长变量数 Number of wavelength variables	LVs	校正集 Calibration set		预测集 Prediction set		
			$R^2_c$	RMSEC	$R^2_p$	RMSEP	RPD
Original data-SPXY(2:1)	650	4	0.996 1	0.107 5	0.997 4	0.092 6	20.031 2
Original data-SPXY(3:1)	650	4	0.995 9	0.109 0	0.998 7	0.070 5	28.425 5
S-G-SPXY(2:1)	650	4	0.996 1	0.107 7	0.997 4	0.092 8	19.983 3
S-G-SPXY(3:1)	650	4	0.995 9	0.109 1	0.998 7	0.070 4	28.499 7

采用SPXY算法校正集和预测集按3:1比例划分后建立的模型均比按2:1比例建立的模型精度更高,稳健性更好,尤其是RPD值,分别从20.031 2、19.983 3提升为28.425 5、28.499 7。

数据S-G平滑预处理对所建立的模型精度影响较小,S-G-SPXY(2:1)-PLS模型比Original data-SPXY(2:1)-PLS模型效果略差的原因可能是由误差导致的;而效果最好的是S-G-SPXY(3:1)-PLS模型,其 $R^2_p$ 为0.998 7, RMSEP为0.070 4, RPD为28.499 7。

### 2.3.2 PCA-MD剔除异常样本和CARS筛选特征波长后建立PLS预测模型

为了进一步优化模型,采用PCA-MD算法、CARS算法和PCA-MD算法结合CARS算法分别对2.3.1优选出的原始数据经S-G平滑法预处理后采用SPXY算法校正集和预测集按3:1比例划分后的光谱数据进行剔除异常样本处理、筛选特征波长变量处理以及剔除异常样本后再筛选特征波长变量处理,分别建立PLS模型,结果见表2。

由表1、表2可知,采用PCA-MD算法剔除异常样本后建立的S-G-SPXY(3:1)-(PCA-MD)-PLS模型比S-G-SPXY(3:1)-PLS模型的RMSEP值小,从0.070 4降至0.065 1,但 $R^2_p$ 和RPD值也略有减小,故模型预测效果变化不大。

采用CARS算法筛选特征波长变量后建立的S-G-SPXY(3:1)-CARS-PLS模型与S-G-SPXY(3:1)-PLS模型相比波长变量数明显减小,从650个减少至

20个,减少了96.92%,简化了模型,但其模型预测效果变化也不大。

采用PCA-MD算法剔除异常样本后再采用CARS算法筛选特征波长变量后建立的S-G-SPXY(3:1)-(PCA-MD)-CARS-PLS模型筛选出的特征波长变量数为28个,与S-G-SPXY(3:1)-PLS模型相比减少了95.69%,其 $R^2_p$ 值为0.998 8, RMSEP值为0.061 1, RPD值为29.589 4,模型精度更高,稳健性更好,简化模型的同时也有效提高了模型的预测效果。

阿维菌素紫外/可见吸收光谱S-G-SPXY(3:1)-(PCA-MD)-CARS-PLS模型具体公式表达如下:

$$Y = -0.216 4X_{200.439 0} - 0.191 2X_{207.473 6} - 0.185 0X_{207.942 4} - 0.179 7X_{208.411 1} - 0.174 7X_{208.879 9} - 0.168 7X_{209.348 6} - 0.143 3X_{212.160 6} - 0.136 9X_{212.629 2} - 0.079 4X_{215.908 8} - 0.070 6X_{216.377 2} - 0.048 5X_{217.782 3} - 0.039 3X_{218.250 7} + 0.084 7X_{241.173 0} + 0.076 0X_{241.640 3} + 0.065 1X_{242.107 5} + 0.117 9X_{246.311 7} + 0.145 3X_{246.778 7} + 0.173 3X_{247.245 7} + 0.198 8X_{247.712 7} + 0.222 8X_{248.179 7} + 0.243 6X_{248.646 6} + 0.261 0X_{249.113 5} + 0.281 8X_{250.047 3} + 0.287 1X_{250.514 2} + 0.289 4X_{250.981 0} + 0.289 4X_{251.447 8} + 0.288 8X_{251.914 6} + 0.288 3X_{252.381 3}$$

式中:Y表示阿维菌素农药浓度; $X_n$ 表示阿维菌素农药在特征波长点n处的吸光度值。

阿维菌素不同浓度下S-G-SPXY(3:1)-(PCA-MD)-CARS-PLS模型预测结果如图5所示。由图5可知,阿维菌素浓度样本校正集的真实浓度与预测浓度

表2 PLS模型预测结果

Table 2 PLS model prediction results

不同处理后的建模数据 Modeling data after different processing	波长变量数 Number of wavelength variables	LVs	校正集 Calibration set		预测集 Prediction set		
			$R^2_c$	RMSEC	$R^2_p$	RMSEP	RPD
S-G-SPXY(3:1)-(PCA-MD)	650	4	0.995 1	0.108 2	0.998 6	0.065 1	27.791 7
S-G-SPXY(3:1)-CARS	20	2	0.994 8	0.120 9	0.998 6	0.071 9	27.878 5
S-G-SPXY(3:1)-(PCA-MD)-CARS	28	2	0.994 4	0.113 6	0.998 8	0.061 1	29.589 4

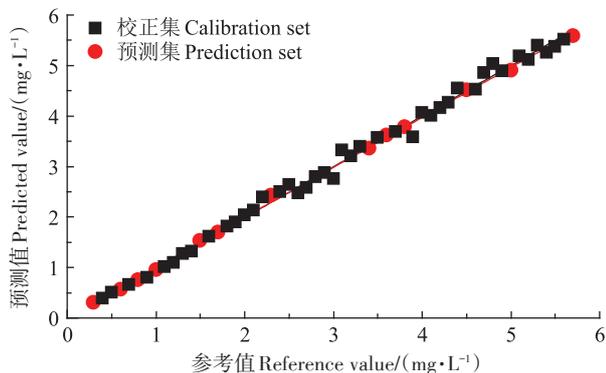


图5 S-G-SPXY(3:1)-(PCA-MD)-CARS-PLS模型预测结果  
Figure 5 S-G-SPXY(3:1)-(PCA-MD)-CARS-PLS model prediction result graph

的线性拟合图与预测集的真实浓度与预测浓度的线性拟合图几乎重合,模型预测效果较好,可见利用紫外/可见吸收光谱测量技术结合化学计量学分析方法快速检测水体中生物农药阿维菌素浓度是可行的。

### 3 讨论

对于实际复杂自然环境水体,例如农田水中生物农药阿维菌素含量的快速检测还有待继续深入研究。采用光谱仪获得复杂自然环境水体中阿维菌素不同浓度下的复杂光谱数据,建立浓度预测模型,实现对复杂自然环境水体中阿维菌素的快速定性定量分析。可采用化学计量学二阶校正分析方法如平行因子法(PARAFAC)<sup>[16]</sup>、交替三线性分解法(ATLD)<sup>[17]</sup>、自加权交替三线性分解法(SWATLD)、交替惩罚三线性分解法(APTLD)和多维偏最小二乘法(N-PLS)等对获得的复杂光谱数据进行分解分析,建立基于二阶校正方法的多元回归浓度预测模型。但是对二阶校正方法(上述各种算法)的理解掌握和运行是一个难点,以及使用二阶校正方法处理的数据必须是二阶张量数据,即所谓的三维数据矩阵(包含的样本信息更全面,能够提取的有用信息也相对变多)。而本文采用光谱仪获得的数据是二维吸光度光谱数据矩阵,因此,如何把获得的二维数据构建成适用于二阶校正方法的三维数据矩阵进行二阶校正分析也是一个难点。后续深入研究需注意攻克以上难点,实现对实际自然环境受污染水域的大面积快速筛查监测。

### 4 结论

(1)采用100 mm光程比色皿采集阿维菌素溶液样本从低浓度 $0.05 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 到高浓度 $6.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 所得的

光谱吸光度值更好, $243.5 \sim 247.3 \text{ nm}$ 为其特征吸收峰波段, $245.4 \text{ nm}$ 处近似为其特征吸收峰。

(2)利用紫外/可见吸收光谱测量技术获得的不同浓度下的阿维菌素的原始光谱数据建立的PLS预测模型具有较高的精度,完全满足定量分析的要求,说明采用紫外/可见吸收光谱法结合化学计量学分析方法快速检测纯净水中生物农药阿维菌素浓度是可行的。原始数据经S-G平滑、SPXY算法以3:1比例划分校正集和预测集、PCA-MD算法剔除异常样本,CARS算法筛选特征波长后所建立的PLS模型更优。

### 参考文献:

- [1] 周常义,池信才,黄成,等.三唑磷对四种水生生物的毒性及安全评价研究[J].台湾海峡,2003,22(3):319-324. ZHOU C Y, CHI X C, HUANG C, et al. Study on toxicity and safety evaluation of triazophos on four species of hydrophytic organisms[J]. *Journal of Oceanography in Taiwan Strait*, 2003, 22(3):319-324.
- [2] 汪鹏鹏,张松林,靳佳,等.辛硫磷和敌百虫协同抑制斑马鱼乙酰胆碱酯酶(AChE)活性[J].生态毒理学报,2017,12(1):298-304. WANG P P, ZHANG S L, JIN J, et al. Phoxim and trichlorfon synergistically reduce acetylcholinesterase (AChE) activity of zebrafish (*Brachydanio rerio*)[J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2017, 12(1):298-304.
- [3] 许玉艳,刘巧荣,付晓苹,等.阿维菌素对水生动物的毒性效应及残留检测研究进展[J].食品安全质量检测学报,2016,7(6):2281-2288. XU Y Y, LIU Q R, FU X P, et al. Toxicity effects of abamectin to aquatic animals and its residue detection methods[J]. *Journal of Food Safety and Quality*, 2016, 7(6):2281-2288.
- [4] ZHANG T, DONG Z, LIU F, et al. Avermectin induces carp neurotoxicity by mediating blood-brain barrier dysfunction, oxidative stress, inflammation, and apoptosis through PI3K/Akt and NF- $\kappa$ B pathways[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2022, 243:113961.
- [5] 裴春梅,李保同,徐月明.阿维菌素在稻田生态系统中的残留分析及消解动态研究[J].江西农业大学学报,2009,31(4):659-665. PEI C M, LI B T, XU Y M. Determination and dynamics of avermectin residue in ecosystem of paddy field[J]. *Acta Agriculturae Universitatis Jiangxiensis*, 2009, 31(4):659-665.
- [6] 侯志广,方永睿,喀东林,等.高效液相色谱-三重串联质谱法同时检测稻田中阿维菌素与吡虫威的残留量[J].农药,2015,54(10):744-747. HOU Z G, FANG Y R, MI D L, et al. Simultaneous determination of abamectin and indoxacard residues in paddy fields by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Agrochemicals*, 2015, 54(10):744-747.
- [7] 张强英,夏露.阿维菌素类药物残留检测方法研究进展[J].当代化工研究,2022(11):33-35. ZHANG Q Y, XIA L. Research progress on detection methods of avermectin residues[J]. *Modern Chemical Research*, 2022(11):33-35.
- [8] 蔡祥,马瑞峻,陈瑜,等.不同过滤条件对自然水体中有机磷农药吸

- 收光谱与浓度预测模型的影响[J]. 华南农业大学学报, 2022, 43(1):102-109. CAI X, MA R J, CHEN Y, et al. Effects of different filtration conditions on the absorption spectra and concentration prediction models of organophosphorus pesticides in natural water[J]. *Journal of South China Agricultural University*, 2022, 43(1):102-109.
- [9] 甄欢仪, 马瑞峻, 陈瑜, 等. 基于CARS和K-S的马拉硫磷农药浓度吸收光谱预测模型研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2020, 40(5):1601-1606. ZHEN H Y, MA R J, CHEN Y, et al. Study on prediction model of malathion pesticide concentration absorption based on CARS and K-S[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2020, 40(5):1601-1606.
- [10] 褚小立. 化学计量学方法与分子光谱分析技术[M]. 北京:化学工业出版社, 2011. CHU X L. *Molecular spectroscopy analytical technology combined with chemometrics and its applications*[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2011.
- [11] GALVAO R K H, ARAUJO M C U, JOSE G E, et al. A method for calibration and validation subset partitioning[J]. *Talanta*, 2005, 67(4):736-740.
- [12] 陈斌, 邹贤勇, 朱文静. PCA结合马氏距离法剔除近红外异常样品[J]. 江苏大学学报(自然科学版), 2008, 29(4):277-279. CHEN B, ZOU X Y, ZHU W J. Eliminating outlier samples in near-infrared model by method of PCA -mahalanobis distance[J]. *Journal of Jiangsu University(Natural Science Edition)*, 2008, 29(4):277-279.
- [13] LI H, LIANG Y, XU Q, et al. Key wavelengths screening using competitive adaptive reweighted sampling method for multivariate calibration[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2009, 648(1):77-84.
- [14] YU K, ZHAO Y, LIU Z, et al. Application of visible and near-infrared hyperspectral imaging for detection of defective features in loquat[J]. *Food and Bioprocess Technology*, 2014, 7(11):3077-3087.
- [15] 马瑞峻, 张亚丽, 陈瑜, 等. 基于特征波段的高光谱技术检测水体中毒死蜱浓度的实验研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2019, 39(3):923-930. MA R J, ZHANG Y L, CHEN Y, et al. Experimental study on detection of chlorpyrifos concentration in water by hyperspectral technique based on characteristic band[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2019, 39(3):923-930.
- [16] BRO R. PARAFAC. Tutorial and applications[J]. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 1997, 38(2):149-171.
- [17] WU H, SHIBUKAWA M, OGUMA K. An alternating trilinear decomposition algorithm with application to calibration of HPLC-DAD for simultaneous determination of overlapped chlorinated aromatic hydrocarbons[J]. *Journal of Chemometrics*, 1998, 12(1):1-26.