

# 多菌灵农药激光拉曼光谱的小波去噪方法研究

王晓彬<sup>1</sup>, 吴瑞梅<sup>1,2</sup>, 刘木华<sup>1</sup>, 蔺磊<sup>1</sup>, 张庐陵<sup>1,\*</sup>

(1.江西农业大学工学院, 江西南昌 330045;

2.江苏大学农产品物理加工重点实验室, 江苏镇江 212013)

**摘要:**利用激光拉曼光谱仪采集多菌灵农药标准品拉曼信号,分别采用移动平均平滑法、小波软阈值法和小波硬阈值法对光谱信号进行去噪处理,对比各方法的去噪效果。结果表明:小波硬阈值法可获得最优去噪质量,当小波基函数为 sym2,尺度分解为 5,阈值量化为‘Heursure’,硬阈值处理,重构光谱的信噪比最大(为 60.927),均方根误差最小(为 11.429)。研究表明:小波硬阈值法能有效去除多菌灵农药拉曼光谱信号的噪声,最大程度保留拉曼光谱特征信息,为食品及农产品中农药残留的拉曼光谱快速检测提供方法支持。

**关键词:**多菌灵农药,激光拉曼光谱,小波分析,去噪

## Study for wavelet denoising methods of laser Raman spectrum of carbendazim pesticide

WANG Xiao-bin<sup>1</sup>, WU Rui-mei<sup>1,2</sup>, LIU Mu-hua<sup>1</sup>, LIN Lei<sup>1</sup>, ZHANG Lu-ling<sup>1,\*</sup>

(1.College of Engineering, Jiangxi Agricultural University, Nanchang 330045, China;

2.Jiangsu Key Laboratory of Physical Processing of Agricultural Product, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

**Abstract:** Raman signal of carbendazim pesticide was collected by laser Raman spectrometer. Moving-average smoothing method, wavelet soft-threshold method and wavelet hard-threshold were applied respectively to denoise the acquired Raman signals, and their denoising effects were compared. The results showed that wavelet hard-threshold could obtain the optimal denoising quality. When wavelet base function being sym2, scale decomposition being 5, the threshold quantization being ‘Heursure’, hard-threshold value being processed, signal to noise ratio (SNR) of the reconstructed spectral was maximum which was 60.927, and root mean square error (RMSE) was minimum which was 11.429. The study showed that wavelet hard-threshold could effectively remove the noise information of the raw Raman signals of carbendazim pesticide, and saved the most number of spectra details. The study could provide a methodological support for the rapid detection of pesticide residue in food and agricultural products based on Raman spectrum.

**Key words:** carbendazim pesticide; Laser Raman spectrum; wavelet analysis; denoising

中图分类号: TS207.7

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2014)05-0277-04

多菌灵是一种内吸性广谱杀菌剂,广泛应用于果树、蔬菜的病虫害防治。多菌灵是低毒性农药,但半衰期多于 20d,且实验室发现其存在使动物肝癌病变的风险。多菌灵农药残留检测方法主要有:液相色谱法<sup>[1]</sup>、液相-质谱联用法<sup>[2]</sup>等,但这些方法存在诸多缺陷:耗时、检测费用高、需使用大量有毒试

剂等。

激光拉曼光谱技术具有快速、操作简便、测定时间短、灵敏度高、所需样品量少等优点<sup>[3]</sup>,已逐步应用于食品、农产品中农药残留的检测研究。张丹<sup>[4]</sup>等采用激光拉曼光谱对蔬菜和水果中的农药残留进行了研究,李永玉等<sup>[5]</sup>应用拉曼光谱技术检测了苹果表面的敌百虫农药残留,Shende 等<sup>[6]</sup>利用表面增强拉曼光谱检测果橙汁中的微量甲基毒死蜱, Xie 等<sup>[7]</sup>建立了一种基于表面增强拉曼光谱快速检测蔬菜中甲胺磷的方法。但在拉曼光谱信号采集过程中,会受到激光光源噪声、外界杂散光、CCD 检测器热稳定噪声等方面因素的影响,使获得的拉曼光谱信号噪声较大<sup>[8]</sup>,严重影响拉曼特征谱峰的分析。因此,必须对原始拉曼光谱信号进行有效的预处理。

小波分析在光谱信号去噪方面有着广泛的应

收稿日期:2013-08-07 \* 通讯联系人

作者简介:王晓彬(1989-),男,在读硕士研究生,研究方向:农产品品质光学无损检测。

基金项目:国家自然科学基金项目(31271612);江西省自然基金项目(20122BAB204020);江西省科技攻关项目(2011BDH80010);江西省教育厅科技项目(GJJ13272);江苏省农产品物理加工重点实验室开放项目(JAPP2012-3)资助。

用,对光谱信号进行多尺度分解,分离出高频信号达到去除噪声的目的<sup>[9]</sup>。利用小波分析对多菌灵拉曼光谱信号进行预处理,可最大程度去除信号中的噪声,从而提高多菌灵拉曼光谱信号的信噪比,有利于对多菌灵官能团进行谱峰归属。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与仪器

多菌灵标准品分析纯(≥99%) 上海晶纯实业有限公司。

inVia 显微共焦 Raman 光谱仪 英国 Renishaw 公司;半导体激光器(最大功率为 300mW) 英国 Renishaw 公司,激发波长为 785nm,分辨率为  $2\text{ cm}^{-1}$ ,积分时间设置为 15s,积分次数为 2,拉曼光谱范围为:200~3500 $\text{cm}^{-1}$ 。

### 1.2 拉曼光谱采集

取适量多菌灵标准品置于载玻片上,采集多菌灵的拉曼光谱信号。采集前对载玻片进行背景扫描,消除其对拉曼光谱信号的影响。多菌灵标准品是粉末状,数据采集前将其压平,有利于显微镜的对焦。

### 1.3 小波分析去噪原理及去噪过程

小波分析是在傅里叶变换基础上发展起来的一种处理信号的时频分析方法,该方法具有多分辨率分析特点,在时域和频域中,能表征信号的局部特征,是一种窗口大小固定不变,形状、时间窗和频率窗都可变的时频局部化分析方法。因此,根据光谱信号和噪声在频率上的区别,实现噪声的分离<sup>[10]</sup>。本实验采集的多菌灵标准品拉曼光谱信号是离散数据,在进行小波去噪时,采用离散小波分析方法。

利用小波分析对拉曼光谱信号去噪过程如下<sup>[11]</sup>:

对多菌灵拉曼光谱信号进行小波分解。选择一种合适的小波基函数,确定该小波基函数的分解层次  $N$ ,对原始拉曼光谱信号进行  $N$  层分解计算;

小波分解高频系数的阈值量化。选择软阈值或硬阈值对每一层的高频系数进行阈值量化处理。

多菌灵拉曼光谱信号重构。由第  $N$  层的低频系数和经过阈值量化处理的各层高频系数作逆离散小波变换,对阈值化处理后的高频信号进行重构。

小波去噪过程中,阈值处理是小波去噪的关键步骤,阈值处理方法的选择和阈值量化处理方法的选择,直接影响小波去噪后的光谱信号质量<sup>[12]</sup>。常用阈值选取规则有<sup>[13]</sup>:Rigrsure, Sqtwolog, Heursure 和 Minimaxi,其中‘Rigrsure’是一种基于 stein 无偏似然估计(SURE)的软件阈值估计器;‘Sqtwolog’采用固定阈值形式,其阈值大小为  $\text{sqrt}(2 \times \log(\text{length}(X)))$ ;‘Heursure’是前 2 种阈值的综合,能用来优化阈值的大小;‘Minimaxi’也是采用固定阈值形式,其阈值是最小均方误差的极值。因此,本文选用‘Heursure’阈值方案进行阈值量化。

### 1.4 光谱质量评价及评价指标

既能较多地去除噪声,又能使原始光谱信号中的信息丢失最少是光谱信号去噪的目标。常用评

价小波去噪质量的方法有<sup>[14]</sup>:信噪比(Signal to Noise Ratio, SNR)和均方根误差(Root-mean-square error, RMSE)。信噪比指原始拉曼光谱信号与噪声的比值,以 SNR 表示,表达式为:

$$\text{SNR} = 10 \times \log \left[ \frac{\sum_{i=1}^n f^2(i)}{\sum_{i=1}^n (f(i) - \hat{f}(i))^2} \right] \quad \text{式(1)}$$

均方根误差是指原始信号与分解重构后信号的均方,以 RMSE 表示,表达式为:

$$\text{RMSE} = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (f(i) - \hat{f}(i))^2} \quad \text{式(2)}$$

式中: $f(i)$ 为原始信号, $\hat{f}(i)$ 为分解重构后的信号, $n$ 为信号长度。

光谱信号的信噪比越高,均方根误差值越小,去噪信号就越接近原始信号,去噪的效果就越好。

## 2 结果与分析

### 2.1 多菌灵原始拉曼光谱分析

多菌灵的分子式为  $\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2$ ,其分子结构如图 1 所示。从图中可知,多菌灵分子结构中含有 C-H、C=C、N-H、C=N、C=O、 $-\text{CH}_3$  等官能团,每一种官能团都有其特征振动频率,通过对各个官能团的拉曼谱峰进行归属和分析,可实现食品及农产品中多菌灵农药残留检测。

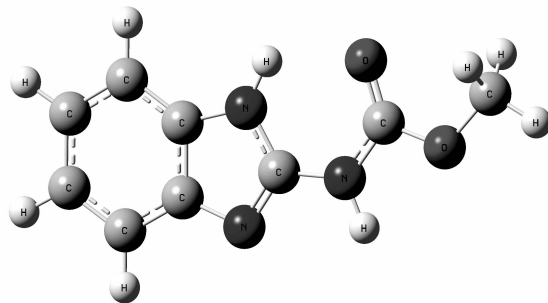


图 1 多菌灵分子结构示意图

Fig.1 The schematic drawing of the structure of carbendazim power

图 2 为多菌灵标准品粉末的原始拉曼光谱图,从图中可看出,多菌灵的拉曼特征峰明显,主要集中在 200~1700 $\text{cm}^{-1}$ 之间。但在特征峰中存在大量噪声信息,这些噪声信息由杂散光和激光光源等因素引起。在对多菌灵拉曼特征峰进行谱峰归属和分析前,必须对原始拉曼光谱进行预处理。本研究分别采用移动平均平滑和小波分析两种预处理方法,对比两种方法的去噪效果。

### 2.2 多菌灵拉曼光谱信号的移动平均平滑去噪分析

移动平均平滑处理是一种常用去噪声方法,能较好的消除噪声。研究采用移动平均平滑法对原始光谱进行去噪处理,但在预处理过程中需选择合适的平滑窗口宽度,以尽量将光谱细节损失降到最低<sup>[15]</sup>。表 1 为在不同窗口宽度下多菌灵拉曼光谱信号的信噪比和均方根误差值。由表 1 可看出,经移动平均平滑预处理的拉曼信号,随着窗口宽度的增大,信噪比降低,均方根误差值增大。窗口宽度为 3 时,信噪比最大,为 57.976;均方根误差值最小,为 13.247。平滑后的光谱图如图 3 所示,跟原始光谱相

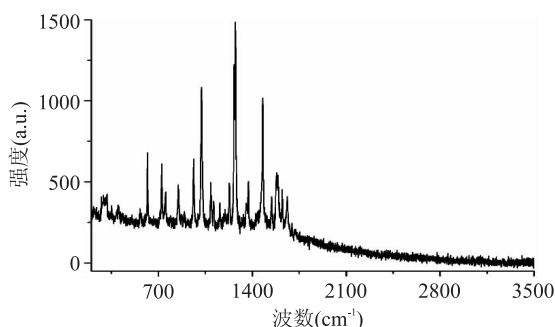


图2 多菌灵标准品粉末的原始拉曼光谱信号

Fig.2 The raw Raman spectrum of carbendazim powder

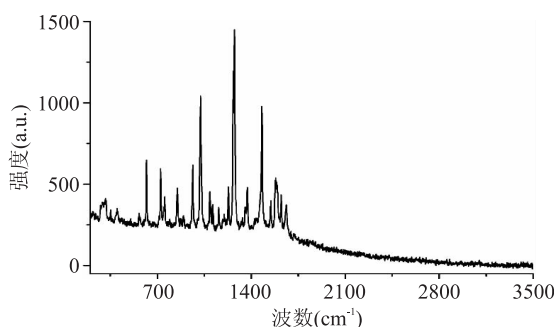


图3 窗口宽度为3的拉曼光谱平滑信号

Fig.3 The smoothed raman spectrum signal

when window's width being three

为不同小波基函数经软阈值方法处理后的信噪比和均方根误差值,表3为不同小波基函数经硬阈值方法处理后的信噪比和均方根误差值。

由表2和表3可知,db2小波基函数和sym2小波基函数所得到的信噪比相同且最高:软阈值法为58.090,硬阈值法为60.927;均方根误差值相同且最小:软阈值法为13.171,硬阈值法为11.429但Symlets小波族比Daubechies小波族有更好的对称性,本研究选取sym2小波基函数。

图4为采用软阈值方法进行的离散小波去噪重构后的光谱信号,图5为采用硬阈值方法进行的离散小波去噪重构后的光谱信号。从图可看出,经过一维离散小波去噪后的信号,其高频噪声明显减少,多菌灵的拉曼特征峰更明显,有利于谱峰的分析。

### 2.4 拉曼光谱的不同预处理方法结果比较

本研究采用两种不同的预处理方法:小波分析(软阈值和硬阈值)和平滑(移动平均平滑)。由图3~图5可以看出,小波分析去噪效果明显好于移动平均平滑预处理法,并且小波硬阈值要优于小波软阈值。采用小波软阈值进行去噪时,虽然光谱的光滑

比,去除了部分噪声信息,但去噪效果不明显。

表1 基于移动平均平滑在不同窗口宽度下的光谱信号的SNR和RMSE

Table 1 SNR and RMSE values of the spectral signals with different window widths based on Moving average smoothing method

窗口	3	5	7	9	11	13
SNR	57.976	54.927	51.928	48.536	45.327	42.626
RMSE	13.247	15.428	17.924	21.237	24.933	28.539

### 2.3 多菌灵拉曼光谱信号的小波去噪分析

用小波分析对多菌灵原始拉曼信号进行分解前,要选择分解所用的小波基函数,而小波基函数的选择直接影响了去噪信号的质量。常用的小波族函数有Daubechies、Symlets和Coiflet。多数情况下,对原始拉曼信号进行5尺度分解滤噪,可获得较理想的信噪比<sup>[16]</sup>。本研究分别采用软阈值和硬阈值对每一层的高频系数进行阈值量化处理,对比3种小波族函数的去噪效果,每种函数选定小波分解尺度为5,计算去噪前后光谱数据的信噪比和均方根误差值,确定原始信号分解所选用的小波基函数。表2

表2 软阈值法变换后光谱信号的SNR和RMSE

Table 2 SNR and RMSE of spectral signal based on Soft-threshold transformed method

Daubechies 小波族			Symlets 小波族			Coiflet 小波族		
小波基	SNR	RMSE	小波基	SNR	RMSE	小波基	SNR	RMSE
db1	56.650	14.154	-	-	-	coif1	57.427	13.615
db2	58.090	13.171	sym2	58.090	13.171	coif2	55.923	14.679
db3	57.370	13.654	sym3	57.370	13.654	coif3	56.095	14.553
db4	55.860	14.725	sym4	55.784	14.781	coif4	56.164	14.503
db5	56.004	14.620	sym5	55.880	14.711	coif5	56.200	14.477

表3 硬阈值法变换后光谱信号的SNR和RMSE

Table 3 SNR and RMSE of spectral signal based on Hard-threshold transformed method

Daubechies 小波族			Symlets 小波族			Coiflet 小波族		
小波基	SNR	RMSE	小波基	SNR	RMSE	小波基	SNR	RMSE
db1	59.927	12.015	-	-	-	coif1	60.147	11.884
db2	60.927	11.429	sym2	60.927	11.429	coif2	57.772	13.383
db3	60.074	11.927	sym3	60.074	11.927	coif3	57.878	13.312
db4	57.850	13.331	sym4	57.619	13.485	coif4	57.890	13.304
db5	57.936	13.273	sym5	57.714	13.421	coif5	57.998	

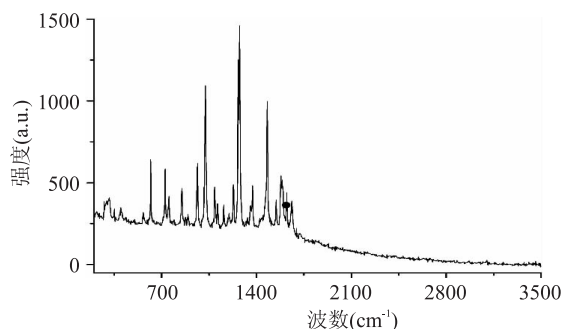


图4 软阈值法去噪重构后的拉曼光谱信号

Fig.4 The reconstructed Raman spectrum signal after using soft-threshold method

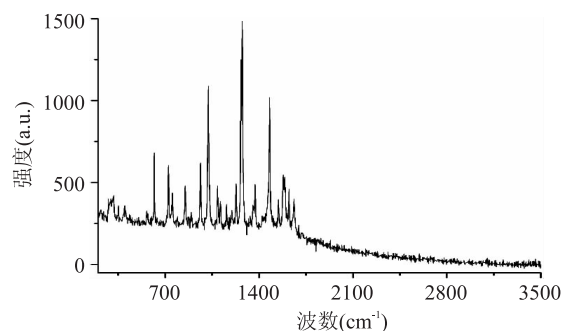


图5 硬阈值法去噪重构后的拉曼光谱信号

Fig.5 The reconstructed Raman spectrum signal after using hard-threshold method

性要好于小波硬阈值,但是软阈值会使部分高频信息损失,直接影响重构信号与真实信号的逼近程度,给重构带来不可避免的误差<sup>[17]</sup>。小波硬阈值则最大程度的保留了拉曼光谱特征信息。

表4显示了不同预处理方法的信噪比和均方根误差值。由表4可知,采用小波硬阈值预处理方式的信噪比最高,均方根误差值最小;移动平均平滑信噪比最低,均方根误差值最大。小波分析采用的软阈值和硬阈值两种预处理方式的信噪比均高于移动平均平滑,均方根误差均小于移动平均平滑。

表4 不同预处理方法的SNR和RMSE

Table 4 SNR and RMSE of spectra signal using different pretreating methods

预处理方式	小波软阈值	小波硬阈值	移动平均平滑
SNR	58.090	60.927	57.976
RMSE	13.171	11.429	13.247

### 3 结论

利用小波分析和移动平均平滑方法对多菌灵原始拉曼信号进行预处理,采用信噪比和均方根误差值评价各种方法的去噪质量。在小波分析中,软阈值处理方法获得的信噪比最大为58.090,均方根误差值最小为13.171;硬阈值处理方法获得的信噪比最大为60.927,均方根误差值最小为11.429。硬阈值处理方法要优于软阈值处理方法。移动平均平滑方法获

得的信噪比最大为57.976,均方根误差值最小为13.24。无论采用软阈值处理方法还是硬阈值处理方法,去噪效果均要好于移动平均平滑方法。

### 参考文献

- [1] 房超,董雷玲,宋阳威.高效液相色谱法同步检测橙汁饮料中多菌灵、吡虫啉残留量[J].江苏农业科学,2010,40(9):295-297.
- [2] 郝露露,简秋,廖敏,等.超高效液相色谱-串联质谱法测定番茄中多菌灵及其主要代谢物的残留[J].农药学学报,2012,14(4):429-434.
- [3] 刘燕德,刘涛,孙旭东,等.拉曼光谱技术在食品质量安全检测中的应用[J].光谱学与光谱分析,2010,30(11):3007-3012.
- [4] 张丹,王俊红.蔬菜和水果的显微激光拉曼光谱研究[J].光谱实验室,2010,27(4):1389-1392.
- [5] 李永玉,彭彦昆,孙云云,等.拉曼光谱技术检测苹果表面残留的敌百虫农药[J].食品安全质量检测学报,2012,3(6):672-675.
- [6] Shende C, Inscore F, Sengupta A, et al. Rapid extraction and detection of trace Chlorpyrifos-methyl in orange juice by surface-enhanced Raman spectroscopy[J]. Journal of Food Measurement and Characterization, 2010, 4(3):101-107.
- [7] Xie Y F, Mukamurezi G, Sun Y Y, et al. Establishment of rapid detection method of methamidophos in vegetables by surface enhanced Raman spectroscopy[J]. European Food Research and Technology, 2012, 234(6):1091-1098.
- [8] 杨桂君,陈玉伦.一种改进小波算法及其在拉曼光谱预处理的应用[J].光谱实验室,2010,27(1):325-330.
- [9] 梁亮,杨敏华,臧卓.基于小波去噪与SVR的小麦冠层含氮率高光谱测定[J].农业工程学报,2010,26(12):248-253.
- [10] 郭晓霞,杨慧中.小波去噪中软硬阈值的一种改良折衷法[J].智能系统学报,2008,3(3):222-225.
- [11] 马毅,汪西原,雍慧.小波变换去噪应用于鲜枣糖度近红外光谱检测研究[J].计算机与应用化学,2011,28(3):303-306.
- [12] 徐伟,张帅,王克家.拉曼光谱预处理中几种小波去噪方法的分析[J].应用科技,2009,36(11):27-31.
- [13] 周伟.基于MATLAB的小波分析应用[M].西安:西安电子科技大学出版社,2010.
- [14] 吴伟,蔡培升.基于MATLAB的小波去噪仿真[J].信息与电子工程,2008,6(3):220-229.
- [15] 周扬,戴曙光,吕进,等.光谱预处理对近红外光谱快速检测黄酒酒精度的影响[J].光电工程,2011,38(4):54-58.
- [16] Jiang H, Liu G H, Mei C L, et al. Qualitative and quantitative analysis in solid-state fermentation of protein feed by FT-NIR spectroscopy integrated with multivariate data analysis [J]. Analytical Methods, 2013, 5(7):1872-1880.
- [17] 曾守楨.小波去噪及其在信号处理中的应用[D].天津:天津大学,2007.