

# 光谱技术在水产养殖水质监测中的应用进展及趋势

李鑫星<sup>1,2</sup>, 朱晨光<sup>1</sup>, 周 婧<sup>1</sup>, 孙龙清<sup>1</sup>, 曹霞敏<sup>3</sup>, 张小栓<sup>2,4\*</sup>

(1. 中国农业大学信息与电气工程学院, 北京 100083; 2. 食品质量与安全北京实验室, 北京 100083;  
3. 苏州大学基础医学与生物科学学院, 苏州 215200; 4. 中国农业大学工学院, 北京 100083)

**摘 要:** 水产养殖的水质是关乎水产养殖经济效益和水产品品质的关键因素, 与传统的水质检测方法相比, 光谱技术具有无创性、快速性、可重复性、准确性等优点, 已成为水质监测的重要发展方向。该文总结和整理现有国内外研究文献, 对基于光谱技术的水质重要参数监测、数据预处理方法、特征波段提取、预测模型算法进行了系统的分析与讨论。综述结果表明, 实时在线的水产养殖水质监测将成为重点研究方向; 多源光谱融合、多参数的水产养殖水质监测将会成为新的发展方向; 对于光谱数据的处理, 将多种数据处理算法相结合, 仍将占据主导; 而非线性建模将成为水产养殖水质数据分析的主流方法。非线性数据建模, 将成为光谱技术应用于水产养殖水质监测的主流建模方法。

**关键词:** 光谱技术; 水产养殖; 水质; 监测模型

doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2018.19.024

中图分类号: S959

文献标志码: A

文章编号: 1002-6819(2018)-19-0184-11

李鑫星, 朱晨光, 周 婧, 孙龙清, 曹霞敏, 张小栓. 光谱技术在水产养殖水质监测中的应用进展及趋势[J]. 农业工程学报, 2018, 34(19): 184—194. doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2018.19.024 http://www.tcsae.org  
Li Xinxing, Zhu Chenguang, Zhou Jing, Sun Longqing, Cao Xiamin, Zhang Xiaoshuan. Review and trend of water quality detection in aquaculture by spectroscopy technique[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2018, 34(19): 184 — 194. (in Chinese with English abstract) doi : 10.11975/j.issn.1002-6819.2018.19.024 http://www.tcsae.org

## 0 引 言

水产养殖已经成为中国发展最快的食品生产行业之一, 为保障食物供给、促进经济增长做出了巨大贡献。水产养殖与其水质密切相关<sup>[1]</sup>, 近年来, 随着经济的发展, 工业废水、生活污水的排放量大增, 造成环境污染, 养殖池塘水质遭到污染的情况时有发生。作为智能农业和农业物联网的重要研究内容, 水产养殖水质信息的快速、准确获取, 以求在环保、节能的同时达到高产、安全养殖的目的, 成为学者们关心的问题。基于光谱分析的水质监测技术是水产养殖水质监测的一个重要发展方向, 与传统的化学分析、电化学分析和色谱分析等方法相比, 光谱分析技术更具有操作简便、消耗试剂量少、重复性好、测量精度高和检测快速的优点, 非常适合对水质的快速在线监测。本文综述国内外光谱技术在水产养殖水质指标快速监测方面的应用, 总结并展望其未来发展。

## 1 水产养殖水质检测及监测技术现状研究

水产养殖水质参数变化将直接影响水产品的生长, 对于水产养殖业来说, 水体溶解氧 pH 值、水温对水中生物的生存有着至关重要的影响。不同的养殖环境和养殖对象, 对水质参数的要求不同。针对鱼类, 水质指标控

制范围如下, pH 值: 淡水 6.5~8.5, 海水 7.0~8.5。溶解氧连续 24 h 中, 16 h 以上必须大于 5 mg/L, 其余任何时候不得低于 3 mg/L; 氮元素, 氨氮含量要低于 0.2 mg/L, 凯氏氮不高于 0.05 mg/L, 亚硝酸盐低于 0.1 mg/L, 非离子氨不高于 0.02 mg/L; 对于磷元素, 黄磷不高于 0.001 mg/L; 重金属, 汞不高于 0.000 5 mg/L, 铬不高于 0.005 mg/L, 铅不高于 0.05 mg/L, 铜不高于 0.1 mg/L。

### 1.1 化学需氧量水质检测技术

化学需氧量, 简称 COD, 是指在一定条件下, 水体中还原性物质被强氧化剂氧化时, 所消耗的氧化剂的量, 是表征水中还原性物质的综合性指标。COD 是评价水质极为重要的指标, 它被用来衡量水体受还原性物质污染的程度, 是水质检测时必须检测的参数<sup>[2]</sup>。很多相关研究表明当水体中 COD 的浓度超过一定的限值时, 会对水产品的生长造成影响, 而且会增加水产养殖废水的处理成本。检测 COD 的常规方法主要是高锰酸盐指数法 (COD<sub>Mn</sub>) 和重铬酸钾回流法 (COD<sub>Cr</sub>)。两者的适用范围不同, 重铬酸钾法适用于生活废水和工业废水的测定。而高锰酸钾法更适用于清洁的水质, 这些方法存在操作复杂、耗时长、消解时易造成附加污染等问题<sup>[3]</sup>。

### 1.2 总氮水质检测技术

氮是水体中的主要营养物质之一, 水环境中氮的形态有氨氮、硝酸盐氮、亚硝酸盐氮、有机氮和总氮, 前四者通过生物化学作用可以相互转化。总氮为前四者之和, 是衡量水体受污染程度的重要指标<sup>[4]</sup>。总氮浓度检测方法主要有离子色谱法、化学滴定法、流动注射法、离子选择电极法以及光谱分析法等, 其中, 化学滴定法的分析精度最高, 但此类方法过程繁复, 耗时长, 不适宜大范围使用<sup>[5]</sup>。

收稿日期: 2018-05-04 修订日期: 2018-09-03

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2017YFE0111200); 农村领域国家科技计划资助项目 (2015BAD7B-5)

作者简介: 李鑫星, 副教授, 主要研究方向为农业系统与知识工程。

Email: lxxcau@cau.edu.cn

\*通信作者: 张小栓, 教授, 主要研究方向为农业经济和信息系统工程。

Email: zhxsuan@cau.edu.cn

1.3 总磷水质检测技术

总磷是衡量水质的重要指标，也是评定水质富营养化的重要指标。在水体中磷类物质含量过大会造成藻类过度繁殖，使水透明度降低，水质变差，从而影响水产养殖产品的品质。目前，中国总磷检测一般按照原国家环保部发布的钼酸铵分光光度法进行，国内外用碱性过硫酸钾消解—离子色谱法、过硫酸钾消解法、硝酸—硫酸消解法、硝酸—高氯酸消解法测量水质中的总磷也有报道<sup>[6-7]</sup>。

1.4 重金属水质检测技术

重金属是水环境中较为危险的污染物，不仅不可降解，而且会在生物体内长期积累，引起多种疾病。常用的检测方法包括：原子吸收光谱法、电感耦合等离子体原子发射光谱法、电化学方法、紫外—可见分光光度法、液相色谱法、荧光分析法、流动注射分析、生物化学分析法<sup>[8-9]</sup>。

1.5 溶解氧水质检测技术

溶解氧是指溶解于水中分子状态的氧，是水生物生存必不可少的条件。对于水产养殖业来说，水体溶解氧对水中生物的生存有着至关重要的影响，能够反映出水体受到有机物污染的程度，它是水体污染程度的重要指标，也是衡量水质的综合指标之一<sup>[10]</sup>。目前常用的溶解氧检测方法有碘量法、电化学法（电流测定法、电导测定法）、荧光淬灭法等。

1.6 pH 值水质检测技术

pH 值作为水的最基本性质，它可以影响水体的弱酸、弱碱的离解程度，降低氯化物、氨、硫化氢等的毒性，对水质的变化、生物繁殖的消长、腐蚀性、水处理效果等均有影响，是评价水质的一个重要参数。pH 值的传统测量方式有化学分析法、试纸法和电位法等。

1.7 基于光谱的水产养殖水质监测技术

与水质检测的化学方法相比，基于光谱分析的水质监测技术是一个重要发展方向，已有工作表明，几个重要水质参数在光谱区均有很强的吸收。在一定的条件下，有机物的吸光度与有很好的相关性，利用这种相关性，可以用光谱技术直接测定<sup>[11-13]</sup>。

1.7.1 光谱法水质监测的理论基础

光谱法则是基于朗伯比尔定律，通过监测水产养殖水质对特定波长的光的吸光度，然后对比存储的标准曲线计算出水样的值，属于利用光谱学原理和试验方法确定物质结构和化学成分的分析方法。通过建立有机物污染综合指标与水样的光谱数据之间的回归模型，来预测有机污染综合指标。

1.7.2 光谱法水质方法步骤及试验设备

COD 在紫外 254 nm 处有很强的特征吸收相关性，利用这一选择性吸收原理，可建立特定波长处吸光度值与 COD 浓度值的关系，计算溶液中 COD 浓度。总氮光谱监测方法有：碱性过硫酸钾紫外分光光度法和气相分子吸收光谱法。硝酸盐是最稳定的无机氮化合物，是亚硝酸盐、氨氮和含氮有机物转化的最终产物。目前的主要方法是碱性过硫酸钾紫外分光光度法，该方法是采用碱性过硫酸钾氧化，使有机氮和无机氮化合物转变为硝酸盐氮后紫外分光光度法进行测定<sup>[14]</sup>。总磷在中性条件下用过硫酸钾（或硝酸-高氯酸）使试样消解，对消解液用抗坏血酸溶液和钼酸铵溶液处理，利用分光光度法进行测量。重金属光谱监测技术有原子吸收光谱法、分光光度法、荧光分析法，其中原子吸收光谱法，具有灵敏度高、检出限低、分析速度快、选择性好、抗干扰能力强等优点，是目前测定重金属含量最主要的方法。由于水产养殖水质不同于废水、地下水等，其对氧、氮、磷等元素特殊需求，使得其组成成分复杂，干扰监测结果。针对易受干扰的指标，需对干扰物质进行光谱分析，并与需监测的物质进行比较，确定利用光谱法测量水产养殖水质该指标的主要干扰物质，所遵从的原则是在不影响该指标测量准确度的前提下，尽可能减少干扰物质种类。基于光谱的水质重要参数的监测方法如表 1 所示，其中关于基于光谱技术的水质 COD 监测方面研究较多，技术较成熟、简便；关于总磷、总氮、重金属的检测需要采用化学试剂进行预处理，操作有一定的复杂性。实现利用光谱技术对水产养殖水质多参数的监测，并提高光谱法水质多参数监测精度是值得探讨的研究难点。

表 1 基于光谱技术的水质监测方法

Table 1 Water quality monitoring methods based on spectroscopy

监测物质 Monitoring substance	光谱区域 Spectral category	波长区间 Wavelength range/nm	光谱方法 Spectral method	试验设备及试剂 Experimental equipment and reagent	监测原理 Monitoring principle	参考文献 Reference
化学需氧量 Chemical oxygen demand	近紫外光区	254	紫外吸收光谱法	紫外光谱仪	含有芳香烃和双键或羟基的共轭体系，在紫外区都有很强的吸收	[15]
总氮 Total nitrogen	近紫外光区	220	碱性过硫酸钾紫外分光光度法、气相分子吸收光谱法	紫外可见分光光度计、近红外光谱仪、硝酸盐氮标准液	氧化分解生成的硝酸根离子可用紫外分光光度及测量	[16]
总磷 Total phosphorus	可见光区	700	过硫酸钾分光光度法	离子色谱仪；台式臭氧发生器；紫外灯；Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ；NaHCO <sub>3</sub> ；磷酸盐标准储备液	采用紫外光和臭氧结合氧化消解水样中的各种含磷化合物，氧化成最高价态的正磷酸盐，再用优化的离子色谱法进行监测，得到总磷的含量。 紫外可见分光光度法：先使重金属发生络合反应，生成有色分子团，溶液颜色深浅与浓度成正比。 原子荧光法：测量待测重金属元素的原子蒸气在特定频率辐射能激以下所产生的荧光发射强度，来测定待测重金属元素含量。	[17-19]
重金属 Heavy metal	—	500~780	原子吸收光谱法、分光光度法、荧光分析法	紫外可见分光光度仪	溶解氧在 0.1~14 mg/L 范围内符合朗伯比尔定律	[20]
溶解氧 Dissolved oxygen	紫外光区	360~480	分光光度法	紫外可见分光光度仪	不同 pH 值的水质对光谱波段的吸收强度的差异性	[21]
pH 值 Pouvoir Hydrogène value	近红外光区	520~1182	分光光度法	近红外光谱仪		[22]

## 2 水产养殖水质光谱数据处理方法研究

应用光谱法进行水样的定性或定量分析,提取待测水样光谱信息需要进行光谱数据的处理,光谱数据处理分为预处理和光谱特征波段选择 2 部分。

### 2.1 光谱数据预处理方法研究

光谱中常常包含一些与待测样品性质无关联的干扰信息,为了使建立的定性或定量分析模型更加稳健、可靠,常常需要对测定的光谱数据进行预处理。常见的光谱特

征波段选择方法包括 Savitzky-Golay 平滑算法、小波分析、多元散射校正,3 种常见的常见预算法的对比分析如表 2 所示。

#### 2.1.1 Savitzky-Golay 平滑算法

Savitzky-Golay 算法是一种基本图像处理方法,由 Savitzky 等在 1964 年首次提出<sup>[23]</sup>,是一种在时域内基于局域多项式最小二乘法拟合的滤波方法,通过卷积运算对曲线邻域的像素灰度进行平均化,从而减少杂点、降低曲线对比度,该平滑算法做一种加权平均的过程。

表 2 3 种预处理算法的对比分析

Table 2 Comparative analysis of three pretreatment algorithms

预处理算法 Pretreatment algorithm	特点 Characteristic	适用范围 Scope of application
Savitzky-Golay 平滑算法 Savitzky-Golay smoothing algorithm	具有更稳定、误差更小的平滑去噪效果	不受样本数据限制,适用于各种信号的平滑去噪
小波分析 Wavelet transform	由于具有低熵性、多分辨率、去相关性和选基灵活性的特点	广泛应用于去除光谱背景噪音、仪器干扰方面
多元散射校正 Multiplicative scatter correction	可提高原吸收光谱的信噪比,对消除光谱数据的线性散射干扰有较好的效果	多用于光谱数据和浓度信息线性相关性较好的情况

SG 平滑算法可用于对光谱数据作平滑处理<sup>[24]</sup>,程长阔等<sup>[25]</sup>建立了紫外吸收光谱海水硝酸盐反演模型,试验结果显示,SG 卷积平滑能够极大地降低模型预测误差。李毛毛等<sup>[26-27]</sup>将 SG 平滑算法结合其它算法,以达到更好的去噪效果。乔星星等<sup>[28-29]</sup>对 Savitzky-Golay 平滑算法不同程度模式处理效果进行了研究,结果显示,所建模型预测效果较未处理前有很大改善。Savitzky-Golay 平滑算法不受样本数据限制,适用于各种信号的平滑去噪,与传统算法相比,该算法具有更稳定、误差更小的平滑去噪效果<sup>[30]</sup>。因此,SG 滤波器通常用于光谱分析数据预处理,对原始数据进行平滑与去噪。

#### 2.1.2 小波分析

小波分析是一种窗口大小固定但其形状可变,时间窗和频率窗都可以改变的时频局部化分析方法<sup>[31-32]</sup>。该方法在低频部分具有较高的频率分辨率和较低的时间分辨率,在高频部分具有较高的时间分辨率和较低的频率分辨率,与傅里叶变换相比,小波变换是时间(空间)频率的局部化分析,通过伸缩平移运算对光谱信息逐步进行多尺度细化,最终达到高频处时间细分,低频处频率细分,能自动适应时频信号分析的要求,因此非常适合分析突变信息和非平稳信息,把噪声信息从正常信息中分离出来,达到去噪的目的<sup>[33]</sup>。

赵进辉等<sup>[34-37]</sup>采用小波分析法对农产品的光谱数据进行去噪处理,相比于未去噪处理,均方根误差明显减小。Ma 等<sup>[38-39]</sup>对小波分析方法进行了改进,并成功应用于水样的光谱数据的去噪处理。小波包去噪方法是小波分解的推广,它提供了更丰富的信号分析方法<sup>[40]</sup>。张瑶等<sup>[41-42]</sup>利用小波包光谱信息进行去噪处理,结果表明,小波分析技术能够有效地提高光谱预测效果。小波分析由于具有低熵性、多分辨率、去相关性和选基灵活性的特点,能够满足各种去噪要求,广泛应用于去除光谱背景噪音、仪器干扰方面。

#### 2.1.3 多元散射校正

多元散射校正(multiplicative scatter correction)最早是由 Naes 和 Isaksson 在 1988 年提出<sup>[43]</sup>。多元散射校正

算法的基本思想是:假设每条光谱曲线都存在一条与其具有高相关性的理想光谱。真正理想的光谱虽然没有办法获取,但通过使用样本建模集的平均光谱曲线可以近似的替代,实现光谱数据的散射校正。多元散射校正的实现步骤如下:1)计算光谱平均值 2)进行线性回归运算,得出样品的均匀程度、样品特有的光谱信息 3)通过样品的均匀程度、样品特有的光谱信息,进行光谱校正。

多元散射校正方法能够剔除各样品间由于散射影响所导致的基线变化影响<sup>[44-45]</sup>,芦永军等<sup>[46]</sup>经过试验验证得到的散射校正相关光谱有效地降低了散射的影响。汤斌等<sup>[47]</sup>运用多元散射校正法对受浊度影响的水样光谱进行校正试验,结果表明:该方法可在不影响水样紫外一可见吸收光谱特征的前提下对其吸收曲线进行有效的校正。多元散射校正算法可提高原吸收光谱的信噪比,对消除光谱数据的线性散射干扰有较好的效果,该算法多用于光谱数据和浓度信息线性相关性较好的情况。

### 2.2 水产养殖水质光谱特征波段选择算法研究

光谱仪获取的光谱数据量大,光谱矩阵大量的冗余数据,光谱矩阵中的无关信息等因素,导致光谱分析的速度变慢、效率降低。因此,从采集到的光谱数据中提取有益于建模的波长变量,去除冗余变量和无信息变量,可以提高光谱监测的精度,优化预测模型的性能。常见的光谱特征波段选择方法包括连续投影算法、无信息变量消除、主成分分析法等<sup>[48]</sup>。3 种常见的常见特征提取算法的对比分析如表 3 所示。

#### 2.2.1 连续投影算法

连续投影算法(successive projections algorithm, SPA)是一种使矢量空间共线性最小化的前向变量选择算法,其目标是为了解决建模变量的共线性问题,改善多变量的建模预测效果。SPA 算法的思想是:采用对光谱数据投影进行映射的方法构造新的变量集,并对新的变量预测效果进行评价<sup>[49]</sup>。SPA 算法的步骤:假设提取的特征波段的数量为  $n$ , 1) 随机选取光谱矩阵中的一列; 2) 计算该对剩余列的投影; 3) 重复第二步,直到得到  $n$  个波段,停止迭代。

表 3 3 种常见特征提取算法的对比分析  
Table 3 Comparative analysis of three feature extraction algorithms

提取算法 Preprocessing algorithm	特点 Characteristic
连续投影算法 Successive projections algorithm	目前最常用方法，提取全波段的几个特征波长，能够消除原始光谱矩阵中冗余的信息
无信息变量消除算法 Uninformative variables elimination	剔除没有贡献的变量，基于偏最小二乘回归模系数的，常与 SPA 算法结合使用
主成分分析 Principal component analysis	降维方法，使其主要的特征成分最大地保持整个数据信息完整性，常用于定性分析，适用于大样本数据

周竹等<sup>[50-52]</sup>采用 SPA 算法对农产品光谱数据进行特征波段的选择，确定了最佳波长，降低了模型复杂度并提高了预测精度。国内许多学者 SPA 光谱特征选择算法进行了改进<sup>[53-56]</sup>，郝勇等<sup>[57]</sup>引入蒙特卡罗方法，对 SPA 算法进行改进，对葡萄酒和苹果的原始光谱进行酒精度和可溶性固形物信息的提取，解决了小样本数据集变量选择的问题。连续投影算法广泛应用于光谱领域，是一种最常用的光谱特征波段选择的算法。

2.2.2 无信息变量去除算法

无信息变量消除算法（uninformative variables elimination, UVE）是在偏最小二乘回归系数的基础上建立的特征波段提取算法，用于去除对建立模型没有贡献的变量，即去除无信息变量<sup>[58]</sup>。UVE 算法流程如下：1）把相同于自变量矩阵的变量数目的随机变量矩阵（等同于噪音）加入光谱矩阵；2）通过交叉验证的逐一剔除法建立 PLS 模型，得到回归系数矩阵，分析回归系数矩阵中回归系数向量的平均值和标准偏差的商的稳定性；3）根据该列光谱数据的商绝对值大小确定是否把改列变量用于 PLS 回归模型中。

UVE 算法能够减少模型输入变量的数量，降低建模的复杂性，广泛用于光谱数据特征波段选择<sup>[59]</sup>。Tan 等<sup>[60]</sup>提出了基于无关信息变量消除多变量校正策略，经验证，该方法准确性高、鲁棒性强。Cai 等<sup>[61]</sup>在光谱定量分析中，根据蒙特卡洛原理对无关信息算法进行优化，消除稳定差的变量的无关信息变量，该方法能够光谱数据中选取

重要波长，使预测结果更加可靠、准确。Zhou 等<sup>[62-63]</sup>将 UVE 与 SPA 结合，对光谱数据进行特征波段的选择，发现与直接采用 SPA 算法相比，该算法参考更少的变量达到更高的预测效果。无信息变量去除算法能够剔除没有贡献的变量，以达到光谱特征波段选择的目的。

2.2.3 主成分分析

主成分分析（principal component analysis, PCA）将原变量通过线性组合变换为新变量，变换后的新变量相互正交、互不相关，以排除信息中重叠的多余部分，并尽可能的保持原变量的数据信息。主成分分析法分析水样紫外吸收光谱的基本思想是：将原来具有一定相关度的  $n$  个波长的吸光度参数，重新组合成一组较少个数  $n'$  的互不相关的吸收向量<sup>[64-69]</sup>。PCA 算法的步骤：1）对光谱矩阵进行中心化 2）计算光谱信息的协方差矩阵 3）对矩阵进行特征值分解 4）取出最大的  $n'$  个特征值对应的特征向量，将所有的特征向量标准化后，组成特征向量矩阵 5）对光谱矩阵中的每一个样本，点乘特征向量矩阵，转化为新的样本。

主成分分析法可简化水质成分多样性等问题，Assaad 等<sup>[70-72]</sup>通过主成分分析,提取特征光谱数据解决水样成分的多样性和可变性等问题。PCA 算法也常与其它算法结合对水质光谱信息进行简化<sup>[73]</sup>。赵友全等<sup>[74]</sup>采用主成分分析结合欧氏距离和偏最小二乘法对水样分类对 COD 含量的预测进行了定性和定量的分析。通过试验验证了该方法对实际水样可以进行有效分类。主成分分析法是线性降维方法的基础，是一个典型的高维数据的降维方法，该方法最大优势在于可极大地缩短分类时间，常用于定性分析。

3 水产养殖水质光谱建模方法研究

光谱建模常用的算法有偏最小二乘、最小二乘支持向量机和人工神经网络等。3 种常见建模方法的对比分析如表 4 所示，其中偏最小二乘算法是线性建模算法，通常用于建立光谱数据和待测物质之间具有线性相关的模型；而最小二乘支持向量机和人工神经网络算法是非线性建模算法，通常用于建立光谱数据和待测物质之间具有非线性关系的预测模型。

表 4 3 种常见建模方法的对比分析  
Table 4 Comparative analysis of three modeling methods

建模方法 Modeling algorithm	类型 Types	特点 Characteristic	适用范围 Scope of application
偏最小二乘法 Partial least squares	线性建模	减少光谱数据计算量，速度较慢，相对误差较大	在各种背景下和要求下都有良好效果
最小二乘支持向量机 Least squares support vector machine	非线性建模	通过对支持向量机进行改进，提高模型的计算效率，提高了速度，相对误差增加	适合小样本建模
人工神经网络 Artificial neural network	非线性建模	具有自学习能力，可逼近任意非线性关系，鲁棒性强，学习速度较慢，相对误差与训练集有关	适合大样本建模

3.1 偏最小二乘算法

偏最小二乘法（partial least squares, PLS）最早于十六世纪晚期由 H.Wold 在计量经济学领域提出，是一种最常用的光谱建模方法，从广义上讲，相当于主成分分析、多元线性回归和典型相关分析的组合，其数学基础为主成分分析，但它比主成分回归更进了一步，主成分回归只对自变量矩阵进行主成分分解，而偏最小二乘法将因变量矩阵和自变量矩阵同时进行主成分分解<sup>[72-73]</sup>。PLS 算法步骤：1）同时对光谱数据矩阵和待测指标矩阵进行

因子分析，提取出相应的隐含变量 2）将隐含变量按照其对建模的贡献率大小进行排序 3）选择最优个数的隐含变量进行回归。

针对水质重要指标，PLS 模型具有较好的效果<sup>[74-79]</sup>。Song 等<sup>[80,81]</sup>采用建立 GA-PLS 校正数学模型，试验表明，预测模型效果稳健。杨鹏程等<sup>[79]</sup>利用紫外光谱技术结合偏最小二乘回归（PLSR）方法，可很好地观察长海水中硝酸盐浓度的变化，对水质进行监测。Chen 等<sup>[82-83]</sup>通过紫外可见光谱技术建立 PLS 模型，分别对水中 COD 和重



金属离子浓度进行分析监测, 结果显示, 预测值与真实值之间有极高的相关性。Dahlén 等<sup>[84-86]</sup>采用 PLS 模型对 COD、硝酸盐等多个水质指标进行同时测定。PLS 算法能显著压缩高维数据, 有效消除变量之间的多重共线性, 充分提取因变量矩阵与自变量矩阵中的有效信息, 通过减少光谱数据计算量来提高模型性能, 利用该算法可建立简便的光谱预测模型。

### 3.2 最小二乘支持向量机算法

支持向量机 (support vector machine, SVM) 是二十世纪九十年代兴起的一种机器学习方法<sup>[87]</sup>, 它遵循结构风险最小化原则, 能解决传统机器学习中在小样本、非线性等情形下常见的陷入局部最优以及过学习等问题, 对于非线性建模、解决样本量偏少和数据挖掘领域具有很强的能力。支持向量机思想: 1) 线性可分情况, 把问题转化为一个凸优化问题, 用拉格朗日乘子法简化, 然后用既有的算法解决; 2) 线性不可分, 用核函数将样本投射到高维空间, 使其变成线性可分的情形, 利用核函数来减少高纬度计算量。最小二乘支持向量机 (least squares support vector machine, LS-SVM) 是一种经过改进的支持向量机方法, 将其约束条件由不等式改为等式, 转换为在对偶空间中对一个等式方程组进行二次规划问题的求解, 在高维空间里求解最小化损失函数<sup>[88]</sup>。

Choi 等<sup>[89-91]</sup>建立了最小二乘支持向量机法对水质进行预测。国内外许多学者对 LS-SVM 模型进行改进, 以提高水质预测模型的性能。曹泓等<sup>[92-93]</sup>对紫外、红外多源光谱特征组合建立 LS-SVM 模型, 对化学需氧量进行定量预测, 良好的预测精度。最小二乘支持向量机可以极大的提高模型的计算效率, 可以发挥小样本、泛化能力强等优点, 在保证预测准确的同时, 缩短了光谱分析预测模型的运行时间。

### 3.3 人工神经网络

人工神经网络 (artificial neural network, ANN) 是在现代神经科学研究成果的基础上提出的, 是应用类似于大脑神经突触联接的结构进行信息处理的数学模型。该算法可以在输入变量和输出变量之间建立高度非线性的映射模型, 在映射过程中能够并行分布处理和自适应学

习。人工神经网络的种类有很多, 包括感知器人工神经网络、反向传播人工神经网络、人工神经网络和自组织人工神经网络等, 目前在光谱分析和建模中得到广泛的应用。BP 神经网络通常由一个 3 层网络组成, 分别称为输出层、隐含层和输入层。BPNN 的输入层、输出层和隐含层都是由神经元构成。信号从输入层神经元输入后, 传至隐含层神经元, 经过隐含层传递函数计算之后, 将输出的信号传递到输出层, 最终由输出层得到模型的计算结果<sup>[94]</sup>。在建立 BPNN 模型的过程中, 通过将样本已知的结果和模型的输出结果进行对比, 如果输出结果的预测误差没有满足设定的要求, 则通过反复迭代的方法, 直到限定的迭代次数达到或者预测均方根误差小于设定的阈值。

Zakaluk 等<sup>[95-96]</sup>利用人工神经网络算法来提高水质预测精度的方法。分析对比多种人工神经网络模型, 发现径向基函数神经网络 (RBFNN) 和反向传播人工神经网络 (BP 人工神经网络) 对水产养殖水质预测效果更突出<sup>[97]</sup>。径向基函数神经网络模型常用于水质的定量与定性分析, Xie 等<sup>[98]</sup>将 NIR 技术应用于水掺入的杨梅汁的监测, 采用最优参数的 RBFNN 模型可分离纯种杨梅汁样品。Mesquita 等<sup>[99-100]</sup>提出了一种紫外多波长与 BP 神经网络相结合的有机废水 COD 预测技术, 误差分析数据显示相对误差控制在 5% 以内。BP 人工神经网络是目前应用最广泛的人工神经网络算法, Ji 等<sup>[101]</sup>建立了一种利用 BP 神经网络和动力学分光光度法同时测定自来水中铁和镁的分析方法。BP 神经网络模型常用于对在水产养殖水质的监测与预警<sup>[102-103]</sup>, Qu 等<sup>[104]</sup>开发一种可见的近红外成像技术, 建立了 BP 人工神经网络模型, 结果证明, 该模型可快速预测在水产养殖环境中腐植酸钠的含量, 进一步实时监控水产养殖水的质量。人工神经网络有自学习、高容错和高度非线性描述能、高速寻找优化解的能力等优点, 避免了光谱分析模型计算量大、计算速度慢等问题。目前, 相较于其它人工神经网络, BP 神经网络是应用最广泛的水质预测建模方法。

基于光谱技术水质预测模型对比如表 5 所示, 通过分析可知, 对于小样本数据偏最小二乘算法预测效果最好, 偏最小二乘支持向量机算法经过改进, 预测效果明显增强。

表 5 基于光谱技术水质预测模型对比

Table 5 Comparison of water quality prediction model based on spectral technology

监测物质 Monitoring substance	光谱技术 Spectrum technology	方法 Method	预测效果 Prediction effect	参考文献 Reference
化学需氧量 Chemical oxygen demand	紫外/可见光吸收光谱法	LS-SVM	最大相对误差 5.83%	[47]
	紫外吸收光谱法	UVE-SPA-LS-SVM	$R=0.89$ , RMSEP=15.46 mg·L <sup>-1</sup>	[63]
	紫外/可见光吸收光谱法	PCA-PSO-ELM	预测精度较单纯的 ELM 模型提高了近 10 倍	[68]
	紫外吸收光谱法	PLS-BPNN	对小样本数据, PLS 比 BPNN 具有更高的精度	[71]
	紫外吸收光谱法	PCR-PLS	$R^2=0.961$ , RMSEP=21.8 mg·L <sup>-1</sup>	[74]
	紫外吸收光谱法	PCA-PLSR	误差 5%	[77]
	紫外吸收光谱法	SG-PLS	$R=0.9733$ , RMSEP=1.929 2 mg·L <sup>-1</sup>	[80]
	紫外/可见光吸收光谱法度法	SG-LS-SVM	$R^2=0.82$ , RMSEP=14.82 mg·L <sup>-1</sup>	[92]
	紫外吸收光谱法	PCA-PSO-LS-SVM	RMSEP=0.107 mg·L <sup>-1</sup>	[93]
	紫外/近红外吸收光谱法	NMF-PSO-LS-SVM	$R^2=0.9998$ , RMSEP=3.26 mg·L <sup>-1</sup>	[88]
硝酸盐 Nitrate	紫外吸收光谱法	PLS	$R^2$ 大于 0.998	[79]
	紫外吸收光谱法	LS-SVR	相对误差 0.001 9, RMSEP=0.035 8 mg·L <sup>-1</sup>	[90]
磷酸盐 Phosphate	紫外吸收光谱法	卡尔曼滤波-非线性回归	相关误差小于 5%	[25]

注: PCA-PSO-ELM (principal component analysis-particle swarm optimization-extreme learning machine) 是基于主成分分析联合粒子群优化极限学习机预测模型, PCA-PSO-LS-SVM (principal component analysis-particle swarm optimization-least squares support vector machine) 是基于主成分分析联合粒子群优化最小二乘支持向量机预测模型, NMF-PSO-LS-SVM (non-negative matrix factorization-particle swarm optimization-least squares support vector machine) 是基于非负矩阵分解联合粒子群优化最小支持向量机预测模型, RMSEP (root-mean-square error of prediction) 是预测误差均方根

## 4 研究趋势与展望

基于光谱技术的水质监测突破了传统检测方法的操作复杂、不可重复、易造成附加污染等局限, 成为了水产养殖水质监测的重要方法。

1) 目前, 随着食品质量安全问题的日益突出以及水产养殖水质污染频繁发生, 迫切地需要构建一种在线、实时的水质监测系统, 实现对水质异常状况进行预警。现阶段的水质检测往往需要结合一些实验室处理方法, 如化学分析法等, 在做检测结果之前, 已经消耗了一定的时间, 因此水质检测无法做到实时在线进行。将光谱技术与实时在线监测技术相结合, 实现对水产养殖水质进行实时在线监测和预警, 将对水质监测领域具有更大的实际意义。

2) 多源光谱融合的水产养殖水质监测将会成为新的发展方向。现阶段的水质监测多采用单一光谱, 无法达到较高的监测精度。而将信息融合技术应用于光谱领域, 融合存在一定的相关性和互补性的不同光谱, 可提高预测模型的分析精度和鲁棒性。

3) 利用光谱技术对水质多参数监测, 是今后水产养殖水质监测研究的发展方向。由于水中悬浮物对不同波长可见光的散射存在非线性关系, 且水中悬浮物对影响水质参数的部分有机物存在吸附, 导致单一可见光波长的浊度补偿方法无法准确地扣除浊度引起的散射干扰。因此, 研究一种抵消浊度干扰, 对测量光谱进行有效地校正的方法成为水产养殖水质监测的关键技术问题。

4) 对于光谱数据的处理, 将多种数据处理算法相结合, 仍将占据主导。目前常见的数据处理方法是以 2 种或 2 种以上的算法融合的数据处理方法为主, 在今后较长一段时间内, 这种方法仍会占据主导。常见的如蒙特卡罗方法结合连续投影算法(CARS-SPA)预处理算法, 无信息变量消除算法结合连续投影算法(UVE-SPA)特征波段提取算法, 等。将多种数据处理算法相结合, 对传统算法进行改进, 能够更好地发挥这些算法的优势, 以实现精确、快速地提取水质参数有效的光谱信息。

5) 非线性数据建模, 将成为光谱技术应用于水产养殖水质监测的主流建模方法。水环境是一个无序的、非稳定的、非平衡的随机系统, 不同元素之间往往存在着随机性、协同现象和相干效应, 非线性建模算法可增加监测的准确性、快速性、鲁棒性。

### [参 考 文 献]

- [1] Pu H, Liu D, Qu J H, et al. Applications of imaging spectrometry in inland water quality monitoring: A review of recent developments[J]. *Water Air & Soil Pollution*, 2017, 228(4): 131.
- [2] Rojas F S. Process analytical chemistry: Applications of ultraviolet/visible spectrometry in environmental analysis: An overview[J]. *Applied Spectroscopy Reviews*, 2009, 44(3): 245–265.
- [3] 李进, 张葆宗. 反渗透水处理系统微生物污染特性分析及对策[J]. *工业水处理*, 2000, 20(5): 10–12.

- Li Jin, Zhang Baozong. Pollution and prevention of microorganism on reverse osmosis film[J]. *Industrial Water Treatment*, 2000, 20(5): 10–12. (in Chinese with English abstract)
- [4] 李玉春. 基于紫外可见光谱的水下多参数水质检测技术研究[D]. 天津: 天津大学, 2012.
- [5] 侯迪波, 张坚, 陈冷, 等. 基于紫外-可见光光谱的水质分析方法研究进展与应用[J]. *光谱学与光谱分析*, 2013, 33(7): 1839–1844.
- Hou Dibo, Zhang Jian, Chen Ling, et al. Water quality analysis by UV-Vis spectroscopy: A review of methodology and application[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2013, 33(7): 1839–1844. (in Chinese with English abstract)
- [6] Cuesta A, Todoli J L, Canals A. Flow injection method for the rapid determination of chemical oxygen demand based on microwave digestion and chromium speciation in flame atomic absorption spectrometry[J]. *Journal of Spectrochimica Acta. Part B-Atomic Spectroscopy*, 1996, 51(14): 1791–1800.
- [7] 唐慧颖. 连续流动分析法测定水中的总磷[J]. *污染防治技术*, 2014(1): 51–54.
- [8] Wei F X, Ma X Z, Lei L G, et al. Detection of total nitrogen in water with microwave digestion cadmium column and spectrophotometry[J]. *Journal of Analytical Science*, 2011, 27(5): 615–618.
- [9] Lourenço N D, Lopes J A, Almeida C F, et al. Bioreactor monitoring with spectroscopy and chemometrics: A review[J]. *Analytical & Bioanalytical Chemistry*, 2012, 404(4): 1211–1237.
- [10] Yang Y, Yan G, Lin Q. Determination of heavy metal ions in Chinese herbal medicine by microwave digestion and RP-HPLC with UV-Vis detection[J]. *Microchimica Acta*, 2004, 144(4): 297–302.
- [11] Forzani E S, Zhang H, Chen W, et al. Detection of heavy metal ions in drinking water using a high-resolution differential surface plasmon resonance sensor[J]. *Environmental Science and Technology*, 2005, 39(5): 1257–1262.
- [12] 周娜. BP 神经网络紫外吸收光谱法直接测定 COD 研究[D]. 成都: 四川大学, 2006.
- [13] 国家环保总局, 水和废水监测分析方法编委会编. 水和废水监测分析方法[M]. 第四版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [14] 张国强. UV 法测量水质 COD 技术研究[D]. 成都: 电子科技大学, 2007.
- [15] 郝瑞霞, 曹可心, 赵钢, 等. 用紫外光谱参数表征污水中溶解性有机污染物[J]. *北京工业大学学报*, 2006, 32(12): 1062–1066.
- Hao Ruixia, Cao Kexin, Zhao Gang, et al. Ultraviolet absorption spectrum characterization approach for quantitative analysis of dissolved organic contaminants in sewage[J]. *Journal of Beijing University of Technology*, 2006, 32(12): 1062–1066. (in Chinese with English abstract)
- [16] Langergraber G, Fleischmann N, Hofstädter F. A multivariate calibration procedure for UV/VIS spectrometric quantification of organic matter and nitrate in wastewater[J]. *Water Science and Technology*, 2003, 47(2): 63–71.

- [17] 王睿, 余震虹, 鱼瑛. 紫外吸收光谱法研究硝酸盐溶液[J]. 光谱实验室, 2009, 26(2): 206—209.  
Wang Rui, Yu Zhenhong, Yu Ying. Investigation on nitrate solution by ultraviolet absorption spectrometry[J]. Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory, 2009, 26(2): 206—209. (in Chinese with English abstract)
- [18] 海彩虹. 紫外分光光度法测定浓维磷糖浆中的总磷量[J]. 中国药业, 2007, 16(19): 22—23.
- [19] 王斌, 杨慧中. 一种水质总磷在线检测的光谱数据处理方法[J]. 激光与光电子学进展, 2015, 52(4): 236—241.
- [20] 肖锡林, 魏永卷, 薛金花, 等. Pb-XO 配合物显色光度法测定水样中微量铅[J]. 应用化工, 2009, 38(2): 296—299.  
Xiao Xilin, Wei Yongjuan, Xue Jinhua, et al. Spectrophotometric determination of trace lead in water samples with Pb(II)-XO system[J]. Applied Chemical Industry, 2009, 38(2): 296—299. (in Chinese with English abstract)
- [21] 王娟, 张飞, 王小平, 等. 平行因子法结合自组织映射神经网络的三维荧光特征及其与水质的关系[J]. 光学学报, 2017, 37(7): 349—359.
- [22] 杜艳红, 张伟玉, 杨仁杰, 等. 基于可见-近红外光谱的水质 pH 值分析[J]. 湖北农业科学, 2012, 51(3): 612—614.
- [23] Savitzky A, Golay M J E. Smoothing+differentiation of data by simplified least squares procedures[J]. Analytical Chemistry, 1964, 36(8): 1627—1630.
- [24] 潘磊庆, 刘明, 韩东海, 等. 水蜜桃货架期内糖度的近红外光谱检测[J]. 南京农业大学学报, 2013, 36(4): 116—120.  
Pan Leiqing, Liu Ming, Han Donghai, et al. Detection of the sugar content of juicy peach during shelf life by near infrared spectroscopy technology[J]. Journal of Nanjing Agricultural University, 2013, 36(4): 116—120. (in Chinese with English abstract)
- [25] 程长阔. 紫外吸收光谱法海水硝酸盐测量系统设计与研究[D]. 大连: 大连海洋大学, 2015.
- [26] 李毛毛, 郑喜群, 任健, 等. 近红外光谱法快速检测甜菜糖度的模型优化[J]. 食品安全质量检测学报, 2015(8): 3026—3029.  
Li Maomao, Zheng Xiqian, Ren Jian, et al. Model optimization on rapid detection of beet sugar content by near infrared spectroscopy[J]. Journal of Food Safety and Quality, 2015(8): 3026—3029. (in Chinese with English abstract)
- [27] 文韬, 郑立章, 龚中良, 等. 基于近红外光谱技术的茶油原产地快速鉴别[J]. 农业工程学报, 2016, 32(16): 293—299.  
Wen Tao, Zheng Lizhang, Gong Zhongliang, et al. Rapid identification of geographical origin of camellia oil based on near infrared spectroscopy technology[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2016, 32(16): 293—299. (in Chinese with English abstract)
- [28] 乔星星, 冯美臣, 杨武德, 等. SG 平滑处理对冬小麦地上干生物量光谱监测的影响[J]. 山西农业科学, 2016, 44(10): 1450—1454.  
Qiao Xingxing, Feng Meichen, Yang Wude, et al. Effect of SG smoothing processing on predicting the above ground dry biomass of winter wheat[J]. Journal of Shanxi Agricultural Sciences, 2016, 44(10): 1450—1454. (in Chinese with English abstract)
- [29] 陈华舟, 潘涛, 陈洁梅. 多元散射校正与 Savitzky-Golay 平滑模式的组合优选应用于土壤有机质的近红外光谱分析[J]. 计算机与应用化学, 2011, 28(5): 518—522.  
Chen Huazhou, Pan Tao, Chen Jiemei. Combination optimization of multiple scatter correction and Savitzky-Golay smoothing models applied to the near infrared spectroscopy analysis of soil organic matter[J]. Computers and Applied Chemistry, 2011, 28(5): 518—522. (in Chinese with English abstract)
- [30] 雷林平. 基于 Savitzky-Golay 算法的曲线平滑去噪[J]. 电脑与信息技术, 2014, 22(5): 30—31.  
Lei Linping. Curve smooth denoising based on Savitzky-Golay algorithm[J]. Computer and Information Technology, 2014, 22(5): 30—31. (in Chinese with English abstract)
- [31] 付小叶. 傅里叶变换与小波分析[J]. 数学建模及其应用, 2016, 5(2): 83—84.
- [32] 文莉, 刘正士, 葛运建. 小波去噪的几种方法[J]. 合肥工业大学学报, 2002, 25(2): 167—172.  
Wen Li, Liu Zhengshi, Ge Yunjian. Several methods of wavelet denoising[J]. Journal of Hefei University of Technology, 2002, 25(2): 167—172. (in Chinese with English abstract)
- [33] 苑津莎, 张冬雪, 李中. 基于改进阈值法的小波去噪算法研究[J]. 华北电力大学学报(自然科学版), 2010, 37(5): 92—97.  
Yuan Jinsha, Zhang Dongxue, Li Zhong. Wavelet denoising algorithm based on improved thresholding method[J]. Journal of North China Electric Power University, 2010, 37(5): 92—97. (in Chinese with English abstract)
- [34] 赵进辉, 袁海超, 刘木华, 等. 导数同步荧光光谱-小波-SGA-LSSVR 联用快速测定鸭蛋蛋清中新霉素残留含量[J]. 分析化学, 2013, 41(4): 546—552.  
Zhao Jinhui, Yuan Haichao, Liu Muhua, et al. Rapid determination of neomycin content in duck egg white using derivative synchronous fluorescence-wavelet-subsection genetic algorithm-least squares support vector regression[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2013, 41(4): 546—552. (in Chinese with English abstract)
- [35] 罗霞, 洪添胜, 罗阔, 等. 小波变换和连续投影算法在火龙果总酸无损检测中的应用[J]. 光谱学与光谱分析, 2016, 36(5): 1345—1351.  
Luo Xia, Hong Tiansheng, Luo Kuo, et al. Application of wavelet transform and successive projections algorithm in the non-destructive measurement of total acid content of pitaya[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2016, 36(5): 1345—1351. (in Chinese with English abstract)
- [36] 黄双萍, 岳学军, 洪添胜, 等. 基于小波变换与 LS-SVR 的柑橘叶片磷含量高光谱监测模型[J]. 广东农业科学, 2013, 13: 37—40.  
Huang Shuangping, Yue Xuejun, Hong Tiansheng, et al. Hyperspectrum based models for monitoring phosphorus content of Luogang Orange leaf using wavelet denoising and least squares support vector regression analysis[J]. Guangdong Agricultural Sciences, 2013, 40(13): 37—40.

- (in Chinese with English abstract)
- [37] 陆宇振, 周健民, 余常兵, 等. 应用小波分析进行油菜籽红外光声光谱去噪[J]. 光谱实验室, 2013, 30(5): 2126—2131.  
Lu Yuzhen, Zhou Jianmin, Yu Changbing, et al. Denoising of infrared photoacoustic spectra of rapeseeds using wavelet analysis[J]. Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory, 2013, 30(5): 2126—2131. (in Chinese with English abstract)
- [38] Ma Y, Zhang J, An N. Spectral fidelity analysis of compressed sensing reconstruction hyperspectral remote sensing image based on wavelet transformation[C]// Chinese Conference on Pattern Recognition. Springer, Berlin, Heidelberg, 2014: 138—148.
- [39] 潘国锋. 水质总氮光谱检测建模方法研究[D]. 无锡: 江南大学, 2014.
- [40] 谭孝贤. 支持向量机在小波包去噪方法中的应用[D]. 上海: 上海交通大学, 2009.
- [41] 张瑶, 郑立华, 李民赞, 等. 基于光谱学原理与小波包分解技术预测苹果树叶片氮素含量[J]. 农业工程学报, 2013, 29(增刊 1): 101—108.  
Zhang Yao, Zheng Lihua, Li Minzan, et al. Predicting apple tree leaf nitrogen content based on hyperspectral applying wavelet and wavelet packet analysis [J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2013, 29(Supp.1): 101—108. (in Chinese with English abstract)
- [42] 汤斌, 魏彪, 毛本将, 等. 紫外-可见吸收光谱法水质检测系统的噪声分析与处理研究[J]. 激光与光电子学进展, 2014, 51(4): 201—207.  
Tang Bin, Wei Biao, Mao Benjiang, et al. Noise analysis and denoising research on the UV-Visible absorption spectroscopy water quality detection system[J]. Laser and Optoelectronics Progress, 2014, 51(4): 201—207. (in Chinese with English abstract)
- [43] Geladi P, MacDougall D, Martens H. Linearization and scatter-correction for near-infrared reflectance spectra of Meat[J]. Applied Spectroscopy, 1985, 39(3): 491—500.
- [44] 吴德操, 魏彪, 熊双飞, 等. 针对水质监测的紫外-可见光谱双光程融合优化算法[J]. 光谱学与光谱分析, 2017, 37(3): 799—805.  
Wu Decao, Wei Biao, Xiong Shuangfei, et al. An optimized ultraviolet-visible spectrum dual optical path length fusion algorithm for water quality monitoring [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2017, 37(3): 799—805. (in Chinese with English abstract)
- [45] 王动民, 纪俊敏, 高洪智. 多元散射校正预处理波段对近红外光谱定标模型的影响[J]. 光谱学与光谱分析, 2014, 34(9): 2387—2390.  
Wang Dongmin, Ji Junmin, Gao Hongzhi. The effect of MSC spectral pretreatment regions on near infrared spectroscopy calibration results[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2014, 34(9): 2387—2390. (in Chinese with English abstract)
- [46] 芦永军, 曲艳玲, 宋敏. 近红外相关光谱的多元散射校正处理研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2007, 27(5): 877—880.  
Lu Yongjun, Qu Yanling, Song Min. Research on the correlation chart of near infrared spectra by using multiple scatter correction technique[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2007, 27(5): 877—880. (in Chinese with English abstract)
- [47] 汤斌, 魏彪, 吴德操, 等. 一种紫外-可见光谱法检测水质 COD 的浊度影响实验研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2014, 34(11): 3020—3024.  
Tang Bin, Wei Biao, Wu Decao, et al. Experimental research of turbidity influence on water quality monitoring of COD in UV-Visible spectroscopy[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2014, 34(11): 3020—3024. (in Chinese with English abstract)
- [48] 王凤花, 朱海龙, 戈振扬. 近红外光谱数据建模方法的研究进展[J]. 农业工程, 2011, 1(1): 56—61.  
Wang Fenghua, Zhu Hailong, Ge Zhenyang. Progress of near-infrared spectral data modeling method[J]. Agricultural Engineering, 2011, 1(1): 56—61. (in Chinese with English abstract)
- [49] Hurt N E. Signal enhancement and the method of successive projections[J]. Acta Applicandae Mathematica, 1991, 23(2): 145—162.
- [50] 周竹, 尹建新, 周素茵, 等. 基于近红外光谱与连续投影算法的针叶材表面节子缺陷识别[J]. 激光与光电子学进展, 2017, 54(2): 311—319.  
Zhou Zhu, Yin Jianxin, Zhou Suyin, et al. Knot defection on coniferous wood surface by near infrared spectroscopy and successive projections algorithm[J]. Laser and Optoelectronics Progress, 2017, 54(2): 311—319. (in Chinese with English abstract)
- [51] 刘思伽, 田有文, 张芳, 等. 采用二次连续投影法和 BP 神经网络的寒富苹果病害高光谱图像无损检测[J]. 食品科学, 2017, 38(8): 277—282.
- [52] Wang L, Pu H, Sun D W. Estimation of chlorophyll-a concentration of different seasons in outdoor ponds using hyperspectral imaging[J]. Talanta, 2016, 147: 422—429. (in Chinese with English abstract)
- [53] 孙旭东, 郝勇, 蔡丽君, 等. 基于抽取和连续投影算法的可见近红外光谱变量筛选[J]. 光谱学与光谱分析, 2011, 31(9): 2399—2402.  
Sun Xudong, Hao Yong, Cai Lijun, et al. Selection of visible-NIR variables based on extraction and successive projections algorithm[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2011, 31(9): 2399—2402. (in Chinese with English abstract)
- [54] 刘明博, 唐延林, 李晓利, 等. 水稻叶片氮含量光谱监测中使用连续投影算法的可行性[J]. 红外与激光工程, 2014, 43(4): 1265—1271.  
Liu Mingbo, Tang Yanlin, Li Xiaoli, et al. Feasibility of using successive projections algorithm in spectral monitoring of rice leaves nitrogen contents[J]. Infrared and Laser Engineering, 2014, 43(4): 1265—1271. (in Chinese with English abstract)
- [55] 姜微, 房俊龙, 王树文, 等. CARS-SPA 算法结合高光谱检测马铃薯还原糖含量[J]. 东北农业大学学报, 2016, 47(2): 88—95.  
Jiang Wei, Fang Junlong, Wang Shuwen, et al. Using CARS-SPA algorithm combined with hyperspectral to determine reducing sugars content in potatoes[J]. Journal of



- Northeast Agricultural University, 2016, 47(2): 88—95. (in Chinese with English abstract)
- [56] 钱海波, 孙来军, 王乐凯, 等. 基于连续投影算法的小麦湿面筋近红外校正模型优化[J]. 中国农学通报, 2011, 27(18): 51—56.
- Qian Haibo, Sun Laijun, Wang Leikai, et al. Near infrared spectroscopy calibration model optimizing of wet gluten based on successive projections algorithm[J]. Chinese Agricultural Science Bulletin, 2011, 27(18): 51—56. (in Chinese with English abstract)
- [57] 郝勇, 孙旭东, 王豪. 基于改进连续投影算法的光谱定量模型优化[J]. 江苏大学学报(自然科学版), 2013, 34(1): 49—53.
- Hao Yong, Sun Xudong, Wang Hao. Spectral quantitative model optimization by modified successive projection algorithm[J]. Journal of Jiangsu University, 2013, 34(1): 49—53. (in Chinese with English abstract)
- [58] Shao X, Wang F, Chen D, et al. A method for near-infrared spectral calibration of complex plant samples with wavelet transform and elimination of uninformative variables[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2004, 378(5): 1382.
- [59] 侯静. 无信息变量消去法结合直接正交法用于近红外光谱分析研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨理工大学, 2013.
- [60] Tan C, Wu T, Xu Z, et al. A simple ensemble strategy of uninformative variable elimination and partial least-squares for near-infrared spectroscopic calibration of pharmaceutical products[J]. Vibrational Spectroscopy, 2012, 58(1): 44—49. (in Chinese with English abstract)
- [61] Cai W, Li Y, Shao X. A variable selection method based on uninformative variable elimination for multivariate calibration of near-infrared spectra[J]. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 2008, 90(2): 188—194.
- [62] Zhou L, Ma W, Zhang H, et al. Developing a PCA-ANN model for predicting chlorophyll a, concentration from field hyperspectral measurements in Dianshan lake, China[J]. Water Quality Exposure & Health, 2015, 7(4): 1—12.
- [63] Ye S, Wang D, Min S. Successive projections algorithm combined with uninformative variable elimination for spectral variable selection[J]. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 2008, 91(2): 194—199.
- [64] Pearson K. Onlines and planes of closer fit to systems of points in space[J]. Philos.Mag, 1901(2): 559—572.
- [65] Hotelling H. Analysis of a complex of statistical variables into principal components[J]. Edu Psych, 1933(24): 417—441.
- [66] Anokhin V N, Batrakov G F, Zemlyanov A D, et al. X-Ray fluorescence analysis of the principal elements of the seawater salt composition in the tropical Atlantic[J]. Soviet Journal of Physical Oceanography, 1992, 3(3): 209—214.
- [67] 张峥, 魏彪, 汤戈, 等. 一种紫外-可见光谱法水质 COD 检测的预测模型研究[J]. 激光杂志, 2016, 37(4): 21—24.
- [68] 汤斌, 魏彪, 吴德操, 等. 主元分析降维联合广义判别分类的水质检测紫外-可见光谱数据处理方法[J]. 激光杂志, 2014(10): 112—114.
- [69] 唐红, 郑文斌, 李宪霞. 主成分分析在光全散射特征波长选择中的应用[J]. 光学精密工程, 2010, 18(8): 1691—1698.
- Tang Hong, Zheng Wenbin, Li Xianxia. Application of principal component analysis to selection of characteristic wavelengths with total light scattering[J]. Optics and Precision Engineering, 2010, 18(8): 1691—1698. (in Chinese with English abstract)
- [70] Assaad A, Pontvianne S, Pons M N. Assessment of organic pollution of an industrial river by synchronous fluorescence and UV-Vis spectroscopy: The Fensch River (NE France) [J]. Environmental Monitoring & Assessment, 2017, 189(5): 229.
- [71] 刘双印, 徐龙琴, 李振波, 等. 基于 PCA-MCAFA-LSSVM 的养殖水质 pH 值预测模型[J]. 农业机械学报, 2014, 45(5): 239—246.
- Liu Shuangyin, Xu Longqin, Li Zhengbo, et al. Forecasting model for pH value of aquaculture water quality based on PCA-MCAFA-LSSVM[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2014, 45(5): 239—246. (in Chinese with English abstract)
- [72] Kong X, Liu Y, Jian H, et al. New approach for rapid assessment of trophic status of Yellow Sea and East China Sea using easy-to-measure parameters[J]. Journal of Ocean University of China, 2017, 16(5): 781—792.
- [73] 买巍, 赵晓明, 张健飞, 等. 紫外可见光谱结合多元分析法在线检测混合染料溶液化学需氧量[J]. 光谱学与光谱分析, 2017, 37(7): 2105—2109.
- Mai Wei, Zhao Xiaoming, Zhang Jianfei, et al. Multivariate calibration of a UV-Vis spectrophotometer used for online measurements of chemical oxygen demand in dyeing wastewater[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2017, 37(7): 2105—2109. (in Chinese with English abstract)
- [74] 赵友全, 李霞, 刘潇, 等. 基于 PCA 的水质紫外吸收光谱分析模型研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2016, 36(11): 3592—3596.
- [75] Abdi H, Williams L J. Partial Least Squares Methods: Partial Least Squares Correlation and Partial Least Square Regression[J]. Methods in Molecular Biology, 2013, 930: 549—579.
- [76] Fujiwara K, Sawada H, Kano M. Input variable selection for PLS modeling using nearest correlation spectral clustering [J]. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 2012, 118: 109—119.
- [77] 刘飞. 水体 COD 的光谱学测量方法研究与传感设备研制 [D]. 重庆: 重庆邮电大学, 2016.
- [78] 张荣标, 冯俊, 谢志超. 基于广义回归神经网络的 COD 在线检测方法研究[J]. 仪器仪表学报, 2008, 29(11): 2357—2361.
- Zhang Rongbiao, Feng Jun, Xie Zhichao. Study on COD on-line detection method based on general regression neural network[J]. Chinese Journal of Scientific Instrument, 2008, 29(11): 2357—2361. (in Chinese with English abstract)
- [79] 杨鹏程, 杜军兰, 李燕, 等. 紫外吸收光谱法结合 PLS 对多组分溶液中硝酸盐浓度的测定[J]. 海洋技术学报, 2013, 32(2): 115—119.

- Yang Pengcheng, Du Junlan, Li Yan, et al. Determination of nitrate in the presence of multi component solution based on ultraviolet spectra combined with PLS methods[J]. *Ocean Technology*, 2013, 32(2): 115—119. (in Chinese with English abstract)
- [80] Song K, Li L, Tedesco L P, et al. Remote estimation of chlorophyll-a in turbid inland waters: Three-band model versus GA-PLS model[J]. *Remote sensing of environment*, 2013, 136: 342—357.
- [81] Wang X, Fu L, Ma L. Semi-supervised support vector regression model for remote sensing water quality retrieving [J]. *Chinese Geographical Science*, 2011, 21(1): 57—64.
- [82] Chen B, Wu H, Li S F Y. Development of variable pathlength UV-Vis spectroscopy combined with partial-least-squares regression for wastewater chemical oxygen demand (COD) monitoring[J]. *Talanta*, 2014, 120: 325—330.
- [83] Guo Y, Liu X, Han Y, et al. Effective enrichment and simultaneous quantitative analysis of trace heavy metal ions mixture in aqueous samples by the combination of radial electric focusing solid phase extraction, UV-Vis spectrophotometric determination and partial least squares regression[J]. *Water Air & Soil Pollution*, 2017, 228(8): 317.
- [84] Dahlén J, Karlsson S, Bäckström M, et al. Determination of nitrate and other water quality parameters in groundwater from UV/Vis spectra employing partial least squares regression[J]. *Chemosphere*, 2000, 40(1): 71—77.
- [85] Araújo M C U, Saldanha T C B, Galvão R K H, et al. The successive projections algorithm for variable selection in spectroscopic multicomponent analysis[J]. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 2001, 57(2): 65—73.
- [86] Sarraguça M C, Paulo A, Alves M M, et al. Quantitative monitoring of an activated sludge reactor using on-line UV-Visible and near-infrared spectroscopy[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2009, 395(4): 1159.
- [87] Feng X Y, Wang Q Q, Zhang J, et al. Studying aromatic compounds in infrared spectra based on support vector machine[J]. *Vibrational Spectroscopy*, 2007, 44(2): 243—247.
- [88] Thissen U, Ustün B, Melssen W J, et al. Multivariate calibration with least-squares support vector machines[J]. *Analytical Chemistry*, 2004, 76(11): 3099.
- [89] Choi M, Han S. Remote sensing imageries for land cover and water quality dynamics on the west coast of Korea.[J]. *Environmental Monitoring & Assessment*, 2013, 185(11): 9111.
- [90] Sun D, Qiu Z, Li Y, et al. Detection of total phosphorus concentrations of turbid inland waters using a remote sensing method[J]. *Water Air & Soil Pollution*, 2014, 225(5): 1953.
- [91] Tan Guohua, Yan Jianzhao, Gao Chen. Prediction of water quality time series data based on least squares support vector machine[J]. *Procedia Engineering*, 2012, 31: 1194—1199.
- [92] 曹泓. 基于多源光谱数据融合的水产养殖水质有机物浓度快速检测研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2014.
- [93] 吴国庆, 毕卫红. 多源光谱特征组合的 COD 光学检测方法研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2014, 34(11): 3071—3074.
- Wu Guoqing, Bi Weihong. Research on chemical oxygen demand optical detection method based on the combination of multi-source spectral characteristics[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2014, 34(11): 3071—3074. (in Chinese with English abstract)
- [94] Abyaneh H Z. Evaluation of multivariate linear regression and artificial neural networks in prediction of water quality parameters[J]. *Journal of Environmental Health Science and Engineering*, 2014, 12(1): 40.
- [95] Zakaluk R, Ranjan R S. Artificial neural network modelling of leaf water potential for potatoes using RGB digital images: A greenhouse study[J]. *Potato Research*, 2006, 49(4): 255—272.
- [96] Liu Q F, Kim S H, Lee S. Prediction of microfiltration membrane fouling using artificial neural network models[J]. *Separation and Purification Technology*, 2009, 70(1): 96—102.
- [97] 赵煜. 基于电子舌和几种神经网络模型的金鱼养殖水检测研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2013.
- [98] Xie L J, Ye X Q, Liu D H, et al. Application of principal component-radial basis function neural networks (PC-RBFNN) for the detection of water-adulterated bayberry juice by near-infrared spectroscopy[J]. *Journal of Zhejiang University Science B*, 2008, 9(12): 982—989.
- [99] Mesquita D P, Quintelas C, Amaral A L, et al. Monitoring biological wastewater treatment processes: Recent advances in spectroscopy applications[J]. *Reviews in Environmental Science & Bio/technology*, 2017, 16(3): 395—424.
- [100] Mi Y P, Wang X P, Jin X. Water COD prediction based on machine learning[J]. *Journal of Zhejiang University*, 2008, 42(5): 790—793.
- [101] Ji H, Xu Y, Li S, et al. Simultaneous determination of iron and manganese in water using artificial neural network catalytic spectrophotometric method[J]. *Journal of Ocean University of China (English Edition)*, 2012, 11(3): 323—330.
- [102] 陈明, 朱文婷, 周汝雁, 等. BP 神经网络信息融合技术在水质监控中的应用[J]. *微计算机信息*, 2010, 26(10): 15—17.
- Chen Ming, Zhu Wenting, Zhou Ruyan, et al. The application of information fusion technology based on BP neural network in water monitoring[J]. *Microcomputer Information*, 2010, 26(10): 15—17. (in Chinese with English abstract)
- [103] 宋协法, 马真, 万荣, 等. 人工神经网络在凡纳滨对虾养殖水质预测中的应用研究[J]. *中国海洋大学学报: 自然科学版*, 2014, 44(6): 28—33.
- Song Xiefa, Ma Zhen, Wan Rong, et al. Applicability of artificial neural network in the quality prediction of *litopenaeus vannamei* culturing water[J]. *Periodical of*

Ocean University of China, 2014, 44(6): 28 — 33. (in Chinese with English abstract)  
[104] Qu J H, Sun D W, Pu H. Vis/NIR Chemical imaging

technique for predicting sodium humate contents in aquaculture environment[J]. Water Air and Soil Pollution, 2017, 228(5): 177.

## Review and trend of water quality detection in aquaculture by spectroscopy technique

Li Xinxing<sup>1,2</sup>, Zhu Chenguang<sup>1</sup>, Zhou Jing<sup>1</sup>, Sun Longqing<sup>1</sup>, Cao Xiamin<sup>3</sup>, Zhang Xiaoshuan<sup>2,4\*</sup>

(1. College of Information and Electrical Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083, China;

2. Beijing Laboratory of Food Quality and Safety, Beijing 100083, China; 3. School of Biology and Basic Medical Sciences, Soochow University, Suzhou 215200, China; 4. College of Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083, China)

**Abstract:** The water quality of aquaculture is a key factor concerning the economic benefits of aquaculture and the quality of aquatic products. In recent years, with the development of economy, the discharge of industrial wastewater and domestic sewage has greatly increased, resulting in environmental pollution, for example, the water quality of aquaculture ponds has been polluted. In order to achieve the goal of high yield and safe breeding at the same time of environmental protection and energy conservation, scholars have paid attention to the rapid and accurate acquisition of aquaculture water quality information, which was the important research content of the smart agriculture and agricultural Internet of Things. Water quality monitoring technology based on spectral analysis is an important development direction of aquaculture water quality monitoring. Compared with traditional chemical analysis, electrochemical analysis and chromatographic analysis methods, spectral analysis technology is more simple and convenient, consumes a small quantity of reagents, and is reproducible. This article summarizes and sorts the existing domestic and foreign research literatures, and systematically analyzes and discusses the important parameters of water quality monitoring, data preprocessing methods, feature band extraction, and detection model algorithms based on spectroscopy. This article reviews the COD (chemical oxygen demand) water quality monitoring methods, total nitrogen water quality monitoring methods, total phosphorus water quality monitoring methods, heavy metal water quality monitoring methods, covering traditional chemical methods and spectral analysis methods of these parameters. This article compares and analyzes the spectral method and the traditional methods. We find that compared with the traditional water quality monitoring methods, the spectral technology is non-invasive, rapid rapid monitoring, repeatable and accurate. The sensitive spectral bands of the above parameters are summarized. The data preprocessing algorithm includes Savitzky-Golay smoothing, wavelet analysis, and multivariate scatter correction, the feature band extraction algorithm includes continuous projection algorithm, no-information variable elimination algorithm, and principal component analysis, and the model includes partial least squares algorithm, least squares algorithm, and artificial neural network. The advantages, disadvantages and scopes of application of these algorithms are summarized and compared. The spectrum detection process of these algorithms is analyzed. Among them, a detailed review of the application of model algorithms in water quality monitoring is conducted, and the prediction results of each water quality prediction model algorithm are statistically analyzed. The results show that online aquaculture water quality testing will be the focus of research. Multi-parameter monitoring is the development direction of aquaculture water quality monitoring. For the processing of spectral data, the combination of multiple data processing algorithms will still dominate. Nonlinear modeling will become the mainstream method for water quality data analysis of aquaculture and will become the mainstream method for the application of spectral technology to water quality detection of aquaculture.

**Keywords:** spectroscopy; aquaculture; water quality; monitoring model