

基于激光诱导击穿光谱的脐橙产地鉴别

饶刚福^{1, **}, 黄林¹, 刘木华¹, 陈添兵¹, 陈金印², 罗子奕¹, 许方豪¹, 何秀文¹,
周华茂¹, 林金龙¹, 姚明印^{1, *}

¹江西省现代农业装备重点实验室, 江西 南昌 330045;

²江西省果蔬采后处理关键技术及质量安全协同创新中心, 江西 南昌 330045

摘要 为了对脐橙产地进行快速鉴别, 提出了激光诱导击穿光谱(LIBS)全光学诊断方法。选取江西赣州4区县及湖北、四川等6省市共10产地的纽荷尔脐橙, 清洗表皮后直接采集等离子体羽时间演变形貌图及LIBS光谱, 定性分析脐橙产地鉴别的可行性; 采用15点平滑结合多元散射处理(15SM+MSC)预处理脐橙的LIBS光谱, 分别运用主成分分析(PCA)、主成分分析结合多层感知器神经网络(PCA-MLP)鉴别脐橙产地。实验结果显示: 采用一定的数据预处理方法结合PCA-MLP对全国7省市大地域范围脐橙产地鉴别的训练集总准确率为97.8%, 预测集总准确率为95.3%; 对赣州4区县小地域范围脐橙产地鉴别的训练集总准确率为100%, 预测集总准确率为96.2%。这说明, 采用合适的预处理及分类模型对脐橙产地进行快速鉴别具有一定的可行性。

关键词 光谱学; 脐橙; 产地鉴别; LIBS; PCA-MLP; 等离子体羽

中图分类号 TN249

文献标识码 A

doi: 10.3788/LOP55.093003

Origin Identification of Navel Orange Based on Laser Induced Breakdown Spectroscopy

Rao Gangfu^{1, **}, Huang Lin¹, Liu Muhua¹, Chen Tianbing¹, Chen Jinyin²,
Luo Ziyi¹, Xu Fanghao¹, He Xiuwen¹, Zhou Huamao¹, Lin Jinlong¹, Yao Mingyin^{1, *}

¹Jiangxi Key Laboratory of Modern Agricultural Equipment, Nanchang, Jiangxi 330045, China;

²Collaborative Innovation Center of Postharvest Key Technology and Quality Safety of Fruits and Vegetables in Jiangxi Province, Nanchang, Jiangxi 330045, China;

Abstract Laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) is proposed to discriminate origins of navel oranges. A series of 10 origins of navel oranges which from four counties of Ganzhou in Jiangxi and other six provinces are selected. After cleaning the skin of navel oranges, the images of plasma are collected by ICCD camera and LIBS spectra are obtained by spectrometers to qualitatively analyze the feasibility of origin identification of navel oranges. Furthermore, fifteen points smoothing and multiple scattering correction (15SM+MSC) are utilized to preprocess the LIBS data. And principal component analysis (PCA) and PCA-MLP (multi-layer perceptron) are used to discriminate the origins of navel oranges. The investigation shows that the PCA-MLP model coupled with suitable data processing methods can not only identify origins of navel oranges which from seven provinces in a large area, but also identify origins of navel oranges which from four counties within a small area. The accuracy is 97.8% for origins of navel oranges which from seven provinces by evaluating LIBS spectra in training set, and 95.3% in test set. And the accuracy is 100% for origins of navel oranges which from four counties by evaluating LIBS spectra in training set, and 96.2% in test set. It is potential in differentiating origins of navel oranges by analyzing LIBS spectra.

Key words spectroscopy; navel orange; origin identification; LIBS; PCA-MLP; plasma plume

OCIS codes 300.6365; 300.2530

收稿日期: 2018-03-09; 修回日期: 2018-04-08; 录用日期: 2018-04-15

基金项目: 国家自然科学基金(31460419, 31560482)、江西省科技支撑计划(20151BBG70063)、江西省远航工程计划(20140142)、江西省研究生创新专项资金(YC2017-S177)

* E-mail: mingyin800@126.com; ** E-mail: 1158688677@qq.com

1 引言

我国是世界上脐橙种植面积最大的国家,我国的脐橙享誉全球,远销海内外。2013年,我国“脐橙之乡”江西赣南的脐橙产量高达133万吨,品牌价值已达657.84亿元^[1-4]。在我国,脐橙产地众多,不同产地脐橙的口感和品质差异较大,部分种植户或商家为了追求经济利益,通过表皮打蜡、上色、添加甜味素等行为来改变脐橙的品质,甚至以次充好,冒用“赣南脐橙”商标。因此,对脐橙品质及产地的识别具有重要的现实意义。

目前,脐橙的品质、产地及品种主要通过人工经验^[5]判断。这种方法具有较强的主观性,且速度慢,识别难度较大,准确性较低。因此,寻找一种简单快速、识别精度高的自动化鉴别手段完成脐橙的产地鉴别已成为市场的迫切需求。

国内外学者已在农产品品质、产地鉴别方面开展了许多有价值的研究,如:Fang等^[6]采用纳流体阵列鉴定茶叶DNA的一致性,可以实现茶叶的品质鉴别;Paracchini等^[7]通过鉴定DNA序列识别鱼类品种。

近年来,光学检测方法因检测过程绿色环保,且相较于其他方法检测效率更高,受到越来越多国内外学者的关注和研究,广泛用于农产品品质、产地的鉴别。如:刘飞等^[8]采用红外光谱结合判别分析对三七道地性及产地进行鉴别,三七的道地性回判正确率为100%,预测正确率为93.5%,三七产地鉴别回判正确率为99.0%,预测正确率为76.5%;Borges等^[9]运用可视化光谱图像方法检测和分类番茄中黄单胞病菌引起的细菌斑点病的严重程度,其灵敏度和特异性分别为89.2%和59.8%。

激光诱导击穿光谱技术(LIBS)^[10-14]是一种新型的光谱检测手段,主要通过将脉冲激光聚焦在样品表面来产生等离子体,然后利用光谱仪完成光电转换对等离子体发射光谱进行分析,以此来识别样品中的元素组成,进而对材料进行定性及定量分析。如: Bilge等^[15]采用LIBS结合主成分分析方法鉴别猪肉、牛肉及鸡肉,其检测准确率为83.37%; Tian等^[16]采用LIBS结合随机森林法鉴别法国葡萄酒的品种及产地,其分类准确率为100%; Malenfant等^[17]采用LIBS结合判别分析法鉴别细菌的品种。但目前尚缺乏系统性地对脐橙产地实现快速准确识别的方法。

基于此,本课题组以全国具有代表性的10个产

地的脐橙为实验样品,采用LIBS方法对比分析了脐橙样品LIBS等离子体时间演变形貌图及LIBS全波段光谱图,结合图像和光谱定性分析了脐橙产地鉴别的可行性;分别采用主成分分析(PCA)、多层感知器函数网络结合主成分分析(PCA-MLP)模型对经15点平滑处理耦合多元散射校正(15SM+MSC)预处理后的LIBS全波段数据建模,以实现脐橙产地的准确鉴别。

2 实验材料与方法

2.1 脐橙样品

本实验选取江西赣州南康(NK)、信丰(XF)、安远(AY)、寻乌(XW)四区县,以及湖北宜昌(YC)、四川凉山(LS)、云南大理(DL)、湖南邵阳(SY)、重庆巫山(WS)、广西贺州(HZ)6省市共10个产地的纽荷尔脐橙(NNO)作为实验样品。采用超纯水清洗脐橙表皮上的灰尘等污渍,之后将脐橙放置于室温下自然晾干表面的水分。

2.2 LIBS实验装置

本实验用LIBS试验装置均为本课题组自行搭建^[18]。采用共轴双脉冲激光器(Vlite-200型, Beamtech公司,中国)作为激光光源。激光经45°高反射镜反射后垂直透过与水平方向呈45°放置的穿孔反射镜,之后作用在新鲜的脐橙表面,产生的等离子体羽经穿孔反射镜反射后透过焦距为100mm的聚焦透镜耦合至光纤,再通过八通道光谱仪(2408FT-8R型, Avantes技术有限公司,荷兰)完成光电转换,传输至计算机。同时,高速相机(DH334T-18U-03型, Andor公司,英国)镜头与穿孔透镜-光纤呈45°水平放置,对着脐橙样品来采集等离子体羽时间演变形貌图像。DG645数字脉冲发生器(Stanford Research Systems, 美国)为激光器、光谱仪、高速相机提供精准的外触发信号。

3 实验结果与分析

3.1 等离子体羽时间演变形貌图

为了研究不同产地脐橙等离子体羽形貌演变的差别,采用高速相机采集等离子体羽。高速相机的参数设置:采集门宽为5ns,采集延迟初始值为0 μ s,步长为0.5 μ s,每个产地的脐橙样品均采集10幅图谱,每幅图谱均为3次脉冲的平均结果。10个产地脐橙样品的等离子体羽时间演变形貌图如图1所示。

分析图1可知,10个产地脐橙样品的等离子体

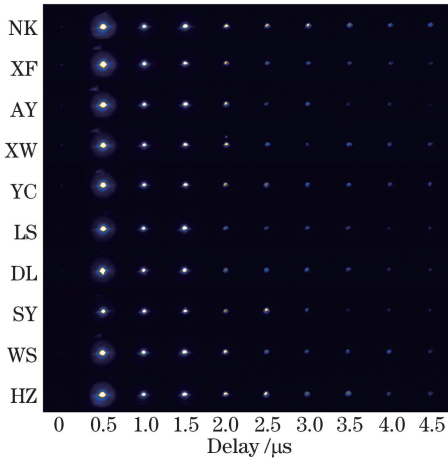


图 1 10 个产地脐橙样品的等离子体羽演变形貌图

Fig. 1 Morphological images of plasma plume of navel orange in 10 origins

羽演变形貌存在较大差异:南康、贺州脐橙的等离子体羽持续时间长于其他产地脐橙的等离子体持续时间,采集延迟 4.0 μs 时湮灭消失;信丰、安远、寻乌及凉山、大理脐橙的等离子体持续时间较短,采集延迟 2.5 μs 时湮灭消失;邵阳脐橙在采集延迟为 0.5 μs 时的等离子体羽体积小于其它产地脐橙的等离子体羽。同时,分析图 1 可知,所有产地脐橙的等离子体羽体积呈现先膨胀后缩小,再膨胀最后缩小直至消失的趋势。当采集延迟为 0~1.0 μs 时,等离子体羽的体积最大,但是由于该延迟范围内连续背景信号及激光光源的干扰较强,因此光谱质量较差,所以 1.0~2.0 μs 范围内的采集延迟最佳。

以上分析表明,不同产地脐橙的等离子体羽具有一定差异,这说明了利用等离子体羽时间演变形貌鉴别脐橙产地的可行性。

3.2 光谱数据的提取和处理

本实验采集了波长范围为 200~1100 nm 的脐橙 LIBS 全谱信息。采用正交实验法优选实验参数:激光能量为 171.4 mJ(A 路)、180.5 mJ(B 路),采集延迟为 1.8 μs ,两路间的延迟为 700 ns,积分时间为 2 ms。每个产地选取 8 个大小相近、品相类似的 NNO 脐橙,每个脐橙采集 5 幅光谱。每幅光谱均为 10 次脉冲的平均结果。每个产地的脐橙共 40 幅光谱。正交实验优选的采集延迟 1.8 μs 与分析等离子体羽时间演变形貌图得到的采集延迟 1.0~2.0 μs 相吻合,表明采集延迟选取合理。10 个产地脐橙的 LIBS 光谱如图 2 所示。

分析图 2 可知,不同产地脐橙的 LIBS 谱线丰富度基本一致。查询美国 NIST 数据库元素特征谱

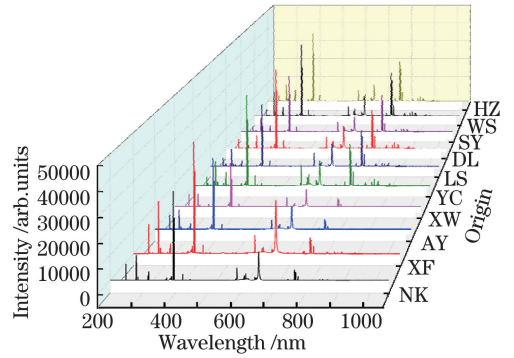


图 2 200~1100 nm 波长范围内 10 个产地脐橙的 LIBS 光谱图

Fig. 2 LIBS spectra of navel orange in 10 origins at wavelength of 200-1100 nm

线位置可知,脐橙样品的 C I 247.87 nm、Mg II 279.55 nm、Ca II 393.37 nm、Na I 589.00 nm、H I 656.28 nm、N I 746.64 nm、K I 766.49 nm 谱线明显,但谱线强度具有一定的差异性。如:与其他六省市相比,赣州四区县脐橙在 N I 746.64 nm、K I 766.49 nm 处的 LIBS 光谱强度更弱;与其他产地的脐橙相比,信丰脐橙在 H I 656.28 nm 处的 LIBS 光谱强度更高,即含有更丰富的 H 元素。脐橙中富含 H 元素的物质主要有水、糖类等。该研究佐证了赣南信丰脐橙多汁、甜度大的特点。以上分析表明,不同产地脐橙的 LIBS 光谱具有一定的差异性,这说明了运用 LIBS 光谱技术实现脐橙产地鉴别的可行性。

为了减小噪声信号及散射效应对 LIBS 光谱质量的影响,本实验采用 15SM+MSC 剔除噪声信号及降低因脐橙表面不平整等造成的散射效应,以得到更高的光谱信噪比及稳定性。平滑处理是消除噪声最常见的一种方法,其基本假设是光谱含有的噪声为零,且均为随机白噪声。多次测量取平均值可降低噪声,提高信噪比。多元散射校正为现阶段多波长定标建模常用的一种数据处理方法,可以有效消除散射的影响,增强与成分含量相关的光谱吸收信息。未处理、经 15SM 及 15SM+MSC 预处理后的 LIBS 光谱图如图 3 所示。

分析图 3 可知,经 15SM+MSC 预处理后,LIBS 光谱的整体强度略有下降,但谱线的相对强度得到了一定提高。如:经 15SM+MSC 处理后,K I 766.49 nm 处的谱线强度由原来的 3649 提高到 11854,在一定程度上提高了光谱质量。

3.3 脐橙产地 PCA 与 PCA-MLP 模型鉴定

PCA 是将多个变量通过线性变换来选出较少

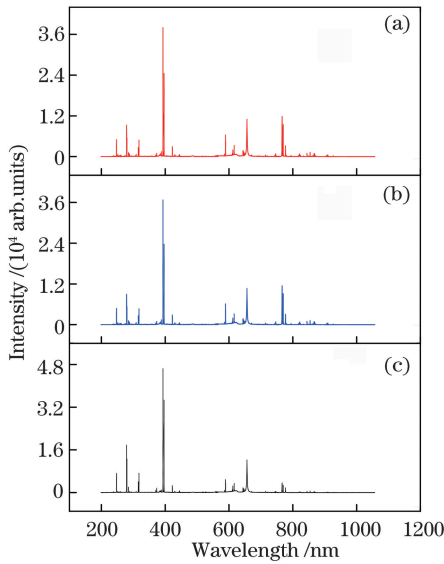


图3 200~1100 nm 波长范围内不同数据预处理后的 LIBS 光谱图。(a)未处理; (b) 15SM 处理; (c) 15SM+MSC 处理

Fig. 3 LIBS spectra after three data pretreatments in wavelength of 200-1100nm. (a) Without processing; (b) 15SM treatment; (c) 15SM+MSC treatment

重要变量的一种多元统计分析方法,可以有效降低数据运算量,减小无关变量的干扰。基于经 15SM+MSC 预处理后的实验数据,采用 PCA 模型进行脐橙产地的鉴别。不同产地脐橙的识别情况如图 4 所示,前三主成分的累计贡献率为 94.64%。

表1 PCA-MLP 模型鉴定脐橙产地的准确率

Table 1 Identification accuracy of navel orange by PCA-MLP model

Real origin	Discrimination origin							Accuracy / %	
	JX	YC	LS	DL	SY	WS	HZ		
Training set	JX	109	0	0	0	0	0	100	
	YC	0	28	0	0	0	0	100	
	LS	0	0	26	1	0	0	96.3	
	DL	0	0	0	27	1	0	96.4	
	SY	0	0	0	1	22	1	88.0	
	WS	0	0	0	0	1	29	96.7	
	HZ	0	0	0	0	0	0	24	100
	Percentage / %	40.2	10.3	9.6	10.7	8.9	11.1	9.2	97.8
Test set	JX	51	0	0	0	0	0	100	
	YC	0	11	1	0	0	0	91.7	
	LS	0	0	11	2	0	0	84.6	
	DL	0	0	0	12	0	0	100	
	SY	0	0	0	0	15	0	100	
	WS	0	0	0	0	1	9	90	
	HZ	1	0	0	0	0	1	14	87.5
	Percentage / %	40.3	8.5	9.3	10.9	12.4	7.8	10.9	95.3

分析图 4 可知,江西 7 个产地的脐橙的 LIBS 数据经 15SM+MSC 预处理后,再采用 PCA 模型建模,基本可以实现集群分布,但是在一定程度上存在不同产地脐橙交互分布的现象,且该方法无法精确判断脐橙的具体产地,需结合其他算法进一步区分。

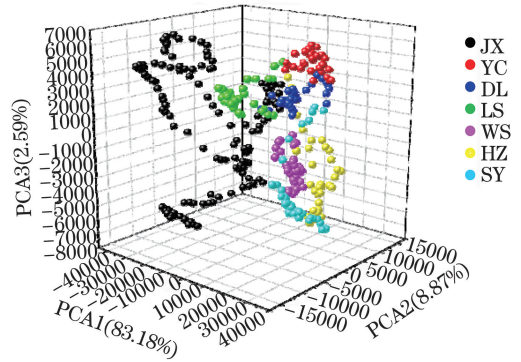


图4 7个产地脐橙 PCA 散点图

Fig. 4 PCA scatter diagram of navel orange in seven origins

MLP 是一种多层的前向神经网络,该神经网络一般包含组成网络输入层的一组输入、一个或多个具有计算节点的隐层和一个具有计算节点的输出层,并使用梯度下降方法进行训练,采用 Sigmoid 函数作为激活函数。Sigmoid 函数不但具有非线性、单调的特点,还具有无限可微的特点。本实验将经 15SM+MSC 预处理的数据输入 PCA-MLP 模型,用以鉴别脐橙的产地。该模型选取总光谱数的 68% 作为训练集,其余作为预测集,实际产地与模型判别产地结果如表 1 所示。

分析表 1 可知,采用 PCA-MLP 模型对江西脐橙训练集及预测集的准确率均为 100.0%,对除凉山、贺州两产地脐橙预测集外的准确率均高于 90%,且训练集总准确率达到 97.8%,预测集总准确率为 95.3%。实验表明,该模型对全国大地域范围的 7 省市脐橙具有较高的识别率,可以较为准确地鉴别脐橙产地,实现对“赣南脐橙”等品牌的保护。

表 2 PCA-MLP 模型鉴定江西赣州 4 区县脐橙的准确率

Table 2 Identification accuracy of navel oranges in four counties of Ganzhou, Jiangxi Province

Real origin	Discrimination origin				Accuracy / %	
	NK	XF	AY	XW		
Training set	NK	26	0	0	0	100
	XF	0	25	0	0	100
	AY	0	0	28	0	100
	XW	0	0	0	29	100
	Percentage / %	24.1	23.1	25.9	26.9	100
Test set	NK	12	2	0	0	85.7
	XF	0	15	0	0	100
	AY	0	0	12	0	100
	XW	0	0	0	11	100
	Percentage / %	23.1	32.7	23.1	21.2	96.2

分析表 2 可知,PCA-MLP 模型除了将南康的 2 幅光谱误判为信丰外,其他脐橙样品的产地均可被正确识别,且训练集总准确率为 100.0%,预测集总准确率为 96.2%。实验结果表明,将经 15SM+MSC 数据预处理的脐橙 LIBS 全波段数据代入 PCA-MLP 模型,可以对江西赣州 4 区县脐橙的产地实现较为准确的鉴别。

综上所述,运用 15SM+MSC 预处理江西、四川等 7 省市较大地域范围脐橙的 LIBS 全波段光谱数据,以降低噪声及散射效应对光谱质量的干扰,再采用 PCA-MLP 模型进行产地鉴别,具有较高的准确率,且对江西赣州 4 区县小地域范围脐橙产地也具有较高的准确率。这表明该模型具有较高的可靠性,运用该方法实现脐橙产地的鉴别具有一定的可行性。

4 结 论

对比分析了不同产地脐橙等离子体羽的时间演变形貌图,以及波长范围为 200~1100 nm 的 LIBS 全波段光谱,定性说明了脐橙产地鉴别的可行性;运用 15SM+MSC 预处理 LIBS 全谱,以减小噪声信号以及散射效应的干扰,有效地提高了光谱的信噪比;采用 PCA-MLP 模型对江西等 7 省市大地域范围及江西赣州南康等 4 区县小地域范围的脐橙产地

为了进一步检验该模型的可靠性,以江西赣州 4 区县小地域范围的脐橙作为实验对象,采用与上文一致的 15SM+MSC 数据预处理方法与 PCA-MLP 模型鉴别其产地,实验结果如表 2 所示。该模型选用方差累计贡献率为 90.53% 的前三主成分作为实验数据,总光谱数的 68% 作为训练集,其余作为预测集。实验结果如表 2 所示。

进行鉴别,训练集和预测集总准确率均高于 95%。这表明,运用一定的数据预处理方法及采用 PCA-MLP 模型可以准确鉴别脐橙产地,实现对“赣南脐橙”等品牌的保护。

参 考 文 献

- [1] Wang X X, Gu Z Y, Huang Q. Preliminary research on soil erosion and derived non-point pollution of navel orange orchard [J]. Journal of Central South University of Forestry & Technology, 2015, 35(5): 74-77, 89.
王学雄, 谷战英, 黄齐. 赣南脐橙园水土流失面源污染的初步研究 [J]. 中南林业科技大学学报, 2015, 35(5): 74-77, 89.
- [2] Huang L L, Huang A M, Zhu J X, *et al.* Navel orange production and marketing mode in Japan and export opportunity of China analysis [J]. World Agriculture, 2015(11): 165-168.
黄丽莉, 黄爱梅, 祝建新, 等. 日本脐橙产销形势与中国出口机会分析 [J]. 世界农业, 2015(11): 165-168.
- [3] Lu Z J, Zhong B L, Guo H. Discussion on sustainable development of Gannan navel orange industry [J]. Enterprise Economy, 2015, 34(4): 149-152.
卢占军, 钟八莲, 郭慧. 赣南脐橙产业可持续发展的

- 探讨[J]. 企业经济, 2015, 34(4): 149-152.
- [4] Deng S H, Huang X B. Research on export of Gannan naval orange based on free trade theory[J]. Prices Monthly, 2017(1): 77-81.
邓淑华, 黄小兵. 基于自由贸易理论的赣南脐橙出口研究[J]. 价格月刊, 2017(1): 77-81.
- [5] Chen L D, Zhao Y R. Application of microwave digestion/AAS in detecting crankshaft bearing knock [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2014, 34(6): 1683-1687.
陈立旦, 赵艳茹. 微波消解/AAS在发动机曲轴轴承异响检测中的应用[J]. 光谱学与光谱分析, 2014, 34(6): 1683-1687.
- [6] Fang W P, Meinhardt L W, Tan H W, *et al.* Identification of the varietal origin of processed loose-leaf tea based on analysis of a single leaf by SNP nanofluidic array[J]. The Crop Journal, 2016, 4(4): 304-312.
- [7] Paracchini V, Petrillo M, Lievens A, *et al.* Novel nuclear barcode regions for the identification of flatfish species [J]. Food Control, 2017, 79: 297-308.
- [8] Liu F, Wang Y Z, Yang C Y, *et al.* Study on the genuineness and producing area of *Panax notoginseng* based on infrared spectroscopy combined with discriminant analysis [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2015, 35(1): 108-112.
刘飞, 王元忠, 杨春艳, 等. 红外光谱结合判别分析对三七道地性及产地的鉴别研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2015, 35(1): 108-112.
- [9] Borges D L, Guedes S T C D M, Nascimento A R, *et al.* Detecting and grading severity of bacterial spot caused by *Xanthomonas* spp. in tomato (*Solanum lycopersicon*) fields using visible spectrum images [J]. Computers and Electronics in Agriculture, 2016, 125: 149-159.
- [10] Yang P, Zhu Y N, Yang X Y, *et al.* Evaluation of sample preparation methods for rice geographic origin classification using laser-induced breakdown spectroscopy [J]. Journal of Cereal Science, 2018, 80: 111-118.
- [11] Qu Y T, Li Y, Guan R Y. Research progress of algae based on laser spectroscopy technology [J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2017, 54(6): 060004.
曲颖桐, 李颖, 关冉昀. 激光光谱技术应用于藻类的研究进展[J]. 激光与光电子学进展, 2017, 54(6): 060004.
- [12] Chen N, Liu Y X, Du S Z, *et al.* Research progress in applications of nanosecond and femtosecond laser-induced breakdown spectroscopy [J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2016, 53(5): 050003.
陈娜, 刘尧香, 杜盛喆, 等. 纳秒、飞秒激光诱导击穿光谱技术的应用研究进展[J]. 激光与光电子学进展, 2016, 53(5): 050003.
- [13] Wang J M, Yan H Y, Zheng P C, *et al.* Quantitative detection of nutrient elements in soil based on laser induced breakdown spectroscopy [J]. Chinese Journal of Lasers, 2017, 44(11): 1111001.
王金梅, 颜海英, 郑培超, 等. 基于激光诱导击穿光谱定量检测土壤中营养元素的研究[J]. 中国激光, 2017, 44(11): 1111001.
- [14] Guo L B, Hao Z Q, Shen M, *et al.* Accuracy improvement of quantitative analysis by spatial confinement in laser-induced breakdown spectroscopy [J]. Optics Express, 2013, 21(15): 18188-18195.
- [15] Bilge G, Velioglu H M, Sezer B, *et al.* Identification of meat species by using laser-induced breakdown spectroscopy [J]. Meat Science, 2016, 119: 118-122.
- [16] Tian Y, Yan C H, Zhang T L, *et al.* Classification of wines according to their production regions with the contained trace elements using laser-induced breakdown spectroscopy [J]. Spectrochimica Acta Part B, 2017, 135: 91-101.
- [17] Malenfant D J, Gillies D J, Rehse S J. Bacterial suspensions deposited on microbiological filter material for rapid laser-induced breakdown spectroscopy identification [J]. Applied Spectroscopy, 2016, 70(3): 485-493.
- [18] Huang L, Yao M Y, Lin J L, *et al.* Determination of cadmium in Gannan navel orange using laser-induced breakdown spectroscopy coupled with partial least squares calibration model [J]. Journal of Applied Spectroscopy, 2014, 80(6): 957-961.