

激光诱导击穿光谱技术检测油茶炭疽病

刘燕德*, 高雪, 程梦杰, 侯兆国, 林晓东, 徐佳

华东交通大学光机电技术及应用研究所, 江西 南昌 330013

摘要 炭疽病是油茶最常见的病害之一,因此对油茶炭疽病进行快速检测具有重要意义。提出了一种检测油茶叶片炭疽病的新方法,采用激光诱导击穿光谱检测技术,快速无损诊断正常和感染炭疽病油茶叶片中的 Mn 元素含量,根据火焰原子吸收光谱法对样品中 Mn 元素的真实含量进行了分析。分别采用平滑、去噪、归一化、基线校正、一阶求导降噪、二阶求导降噪对光谱数据进行预处理,使用偏最小二乘方法(PLS)建立定量模型,采用间隔偏最小二乘法(iPLS)对光谱数据进行波段筛选。最终结合 7 点平滑和一阶导数降噪进行预处理,根据 iPLS 建立定量模型。实验结果表明,平分为 24 个子区间时,第 6 个子区间的建模效果最佳,建模相关系数为 0.9076,建模均方根误差为 0.2090 $\mu\text{g}/\text{mg}$,预测相关系数为 0.8947,预测均方根误差为 0.2100 $\mu\text{g}/\text{mg}$ 。

关键词 激光诱导击穿光谱; 炭疽病; 油茶叶片; Mn 元素

中图分类号 O657.3

文献标志码 A

doi: 10.3788/LOP57.093006

Detection of Anthracnose in *Camellia Oleifera* Based on Laser-Induced Breakdown Spectroscopy

Liu Yande*, Gao Xue, Cheng Mengjie, Hou Zhaoguo, Lin Xiaodong, Xu Jia

Institute of Optics Mechanics Electronics Technology and Application, East China Jiaotong University, Nanchang, Jiangxi 330013, China

Abstract Anthracnose is one of the most common diseases of *camellia oleifera*, so it is of great significance to quickly detect it. In this paper, a new method for the detection of anthracnose in *camellia anthracnose* leaves is proposed. First, laser induced breakdown spectroscopy is used to quickly and non-destructively diagnose the Mn element content in the leaves of normal and infected anthracnose *camellia oleifera* leaves. The true content of Mn element in the samples is analyzed by flame atomic absorption spectrometry. Second, different pretreatment methods, such as smoothing, denoising, normalization, baseline correction, first-order derivation noise reduction, and second-order derivation noise reduction, are used to preprocess the spectral data. Partial least squares (PLS) method is used to establish a quantitative model. Interval partial least-squares regression (iPLS) method is utilized to filter the spectral data. Finally, combined with 7-point smoothing and first derivative noise reduction, the quantitative model is established based on iPLS. The results show that the modeling effect of the sixth subinterval is the best when it is divided into 24 subintervals, the modeling correlation coefficient is 0.9076, the modeling root mean square error is 0.2090 $\mu\text{g}/\text{mg}$, the prediction correlation coefficient is 0.8947, and the prediction root mean square error is 0.2100 $\mu\text{g}/\text{mg}$.

Key words laser induced breakdown spectrum; anthracnose; leaves of *camellia oleifera*; Mn element

OCIS codes 300.2530; 230.0040; 200.3050

1 引言

油茶是一种经济、生态和社会效益俱佳的优良

树种,其果实功能多样化。炭疽病是油茶最主要的病害,已经严重影响了整个油茶产业的发展^[1]。油茶树感染炭疽病以后,果实、花蕾、叶片会坠落,严重

收稿日期: 2019-09-05; 修回日期: 2019-09-18; 录用日期: 2019-09-26

基金项目: 国家自然科学基金(31760344)、南方山地果园智能化管理技术与装备协同创新中心项目(赣教高字[2014]60号)、江西省教育厅科学技术研究项目(GJJ160517)

* E-mail: jxliuyd@163.com

时会有枝梢枯死甚至死亡等症状。感染炭疽病的油茶果树叶果实含油量会减少一半,炭疽病严重地区的油茶会减产 50% 以上^[2]。传统的“人种天养,广种薄收”等油茶林管理模式,严重降低了收成,削弱了市场竞争力。目前,急需采用现代新技术管理油茶产业,通过实时获取油茶的生长信息,实现科学生产管理。田间诊断、指示植物和实验室化学分析等传统检测油茶病害的方法耗时、费力,且具有破坏性^[3]。因此需要探索一种快速检测油茶炭疽病的新技术,为防治油茶林炭疽病、提高收益等提供技术保障。

油茶中的 Mn 元素含量远高于其他植物,被称为“聚锰植物”,油茶的光合作用、呼吸作用、氮代谢^[4]、酶的组成及酶活性调节都与 Mn 元素息息相关,同时 Mn 元素也是维持叶绿体所必需的微量元素^[5]。叶绿体中的 Mn 和蛋白质结合形成酶蛋白,是光合作用不可缺少的参与者。缺 Mn 时,膜结构会遭到破坏从而导致叶绿体解体,叶绿素含量下降。

因感染炭疽病的油茶冠层光谱特征与其叶片的叶绿素含量具有相关性^[6],本文选取 Mn 元素作为检测指标,提出了一种快速检测油茶炭疽病的新方法,为油茶炭疽病的防治提供了技术保障。激光诱导击穿光谱(LIBS)^[7]技术是一种结合激光和光谱技术的新型元素检测方法,具有无损、无创、在线多元快速同步检测植物元素等优点。采用 LIBS 技术对所采集油茶叶片的 Mn 元素含量进行定量分析检测,分析了用六种不同光谱预处理方法结合偏小二乘法建立的数学模型,采用波段筛选法寻找最优

模型。实现了油茶叶片内 Mn 元素的快速同步定量检测,解决了油茶炭疽病特异性症状不清、快速诊断机理不明、分析技术精度低等问题。

2 材料与方法

2.1 实验仪器

实验采用海洋光学的 LIBS 仪器(MX2500+),包含高灵敏度的线阵/面阵 CCD 检测器、激光能量为 100 mJ 的 Q 开关激光器 Nd:YAG,该仪器采集到的光谱数据范围为 180~1100 nm,光学分辨率低至 0.035 nm。系统的工作原理^[8]:先由 Q 开关激光器激发高能脉冲激光通过透镜聚焦在样品表面,经加热、消融、蒸发,焦点处材料的分子和原子相互碰撞,产生等离子体,经光纤传输到 8 个通道的光谱仪中。然后由检测器完成光电转换,将电信号传输到计算机。最后由配套的操作软件 MaxLIBS,对产生的对应元素发射光谱进行分析。MaxLIBS 可以控制 MX2500+ 和激光器,还提供了美国国家标准与技术研究院(NIST)的元素光谱库,约有 2500 条辐射谱线数据,可在软件界面中对光谱进行快速识别分析。

2.2 实验材料

实验样品是从南昌市昌北区秀先路油茶种植区采摘的油茶叶片,分别选取 10 棵分散的健康油茶果树和新发炭疽病油茶果树,每棵树环绕一周均匀采集形状大小相似的叶片 25 片,共 500 片。实验前需用去离子水将叶片表面反复清洗 3 次,去除叶片表面的尘土,之后晾干、编号装入密封袋保存,样品如图 1 所示。

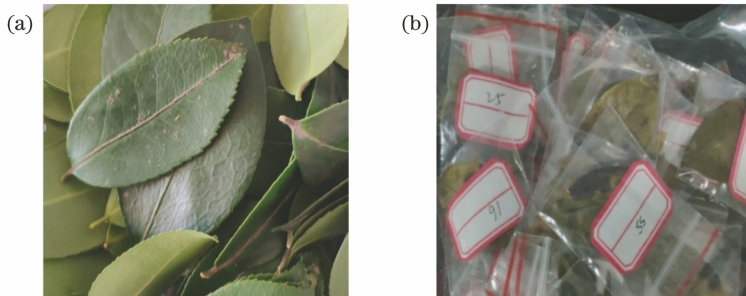


图 1 油茶叶片样本。(a)健康油茶叶片;(b)感染炭疽病油茶叶片

Fig. 1 Sample of camellia oleifera leaves. (a) Healthy camellia oleifera leaves; (b) infected anthracnose camellia oleifera leaves

为进一步确认视觉划分的正确性,将采集完 LIBS 光谱数据的油茶叶片进行形态学鉴定和聚合酶链反应(PCR)测试。对比发现,健康叶片的 PCR 显阴性,无特异性条带产生;染病叶片的 PCR 显阳性,有特异性条带产生。PCR 测试中选核糖体转录间隔区(ITS)作为扩增的基因片段,选真菌转录间

隔区(rDNA-ITS)的通用引物 ITS1(序列 5'-TCCGTAGGTGAACCTGCGG-3')和 ITS4(序列 5'-TCCTCCGCTTATTGATATGC-3')^[9]为测试引物。测试结果如图 2 所示,M 为 DNA 标记,在 DNA 进行凝胶电泳时起对比作用,M=1 表示无样品,即下方无亮带显示;M=2 表示染病的油茶叶

片,下方对应亮带显示为阳性;M=3 表示健康油茶叶片,健康油茶叶片 PCR 并未出现亮带,显示阴性。

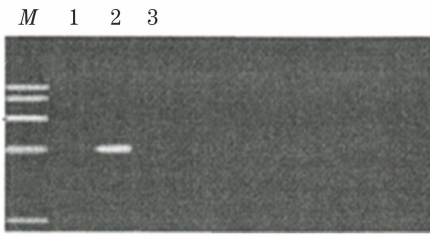


图 2 油茶叶片 PCR 测试结果

Fig. 2 PCR test results of camellia oleifera leaves

PCR 扩增 DNA 片段的的结果:测试失败数量 52 片,其中健康叶片 10 片,炭疽病叶片 42 片。将剩余 240 片健康油茶叶片,208 片炭疽病油茶叶片用于后续分析。

2.3 激光诱导击穿光谱采集

光谱采集实验条件:温度为 25 °C 左右,相对湿度在 80% 以下,积分时间为 1 s。为了减少因叶片表面不平整和环境因素造成的误差,将叶片叶脉朝上,用双面胶带将叶片平整固定在样品台上。通过移动样品台,采集每个样本在 8 个不同位置上的 LIBS,取平均值分析每片叶片的光谱,炭疽病油茶叶片的光谱采集均选择在病斑位置附近。

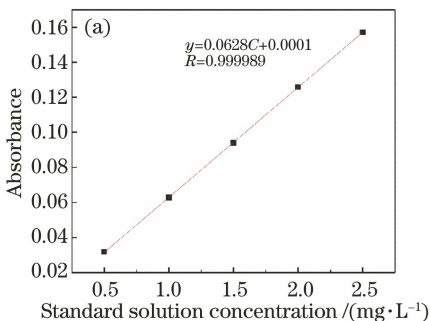
由于原始光谱数据两端包含许多无关紧要的信

表 1 Mn 元素测定条件

Table 1 Determination conditions of Mn element

Test condition	Wavelength /nm	Lamp current /mA	Acetylene flow rate /(L · min ⁻¹)	Airflow rate /(L · min ⁻¹)	Slit width /nm
Parameter	279.5	3	1.3	7.5	0.2

首先用 1 mL 的 Mn 标准溶液与硝酸溶液配置质量浓度分别为 0,0.5,1.0,1.5,2.0,2.5 mg/L 的 Mn 元素标准溶液。然后利用 WFX-200 对定容好的标准溶液进行标准曲线的测量,重复测量三次,取平均值作为最终吸光度值。标准工作曲线如图 4 所



息,为了降低无效信号对实验结果的干扰,后续只对 240~400 nm 波段内的光谱数据进行分析,得到的光谱图如图 3 所示。

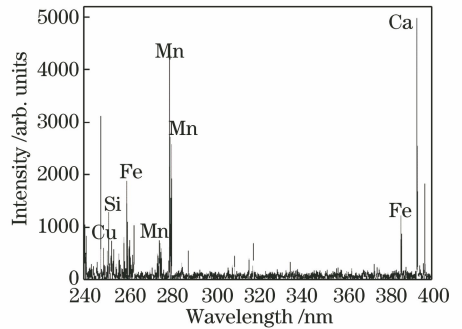


图 3 截取后油茶叶片原始光谱图

Fig. 3 Original spectrum of camellia oleifera leaves after interception

2.4 火焰原子吸收光谱法测 Mn 元素含量

为了获取油茶样品中 Mn 元素的真实浓度,根据国家有关食品安全标准《食品中锰的测定 GB5009.242-2017》对样品中 Mn 元素的真实浓度进行测量。先对油茶叶片进行湿法消解处理,最后利用北京瑞利分析仪器公司的原子吸收分光光度计(WFX-200)在 Mn 元素最佳条件进行原子吸收试验,测定油茶叶片中 Mn 元素的真实浓度,最佳测定条件如表 1 所示。

示,其中 y 表示吸光度, C 表示 Mn 元素标准溶液的质量浓度, R 为相关系数,可以发现相关系数均高达 0.9992 以上。通过多次测量得到的相对标准偏差(RSD),验证检测结果的稳定性。RSD 与多次测量得到的数据之间的差值有关,即多次测量数据

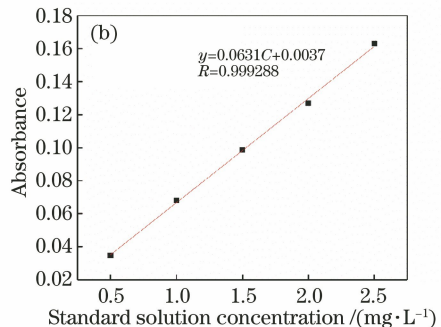


图 4 标准溶液工作曲线图。(a) 健康油茶叶片;(b) 感染炭疽病油茶叶片

Fig. 4 Working curve of standard solution. (a) Healthy camellia oleifera leaves; (b) infected anthracnose camellia oleifera leaves

之间的差值越小, RSD 就越小, 测量结果的稳定性就越好。依次检测所有样品, 数据显示样品的 RSD 基本在 5.0000% 以下, 最低达到 0.2564%。因此, 可以把原子吸收分光光度计检测到的 Mn 元素浓度作为样品中 Mn 元素的真实浓度。

2.5 激光诱导击穿光谱预处理方法

实验发现外界的噪声和环境等因素会干扰光谱数据, 且 LIBS 特征光谱信号和干扰信息的光谱信号相互叠加重合, 从而降低光谱强度与其对应元素真实浓度之间的相关性^[10]。为了减小误差, 用不同的预处理方法对光谱数据进行处理, 包括: 光谱求平均、S-G 平滑 (Savitzky-Golay smoothing)、基线校正 (Baseline correction)、归一化 (Normalization)、一阶求导去噪、二阶求导去噪。

光谱求平均可减弱光谱的噪声信息, 提高信噪比。由于 LIBS 仪器以 ms 级为单位, 如果每个样品只采集一条光谱, 实验过程中参数的设置和叶片样品差异都会对结果造成很大的误差。因此对每个样本采集多条光谱数据, 取平均值代表该样品的光谱数据。

S-G 平滑可以消除光谱采集过程中的噪声信号, 提取光谱数据中的有效信息。主要通过多项式对光谱数据进行平滑处理^[11]。平滑点数在平滑处理过程中起至关重要的作用, 点数过多容易造成有效光谱信息的丢失, 点数过少会导致噪声消除不彻底。

基线校正即背景去除, LIBS 光谱的基线变化一般由仪器不稳定、环境变化、样本多样性等多种因素

导致^[12]。要保证测量结果在同一标准上, 就必须对数据背景进行校正, 即将所有变量的光谱值减去最小的光谱值。

归一化算法包括: 面积归一化法、平均归一化、最大归一化、矢量归一化^[13]等。实验采用矢量归一化, 主要对微小光程引起的差异变化进行校正。

光谱求导不仅可以消除基线干扰、背景干扰, 还可以分离重叠的光谱信号, 提高光谱分辨率^[14-15]。主要是通过微分转换法将光谱数据转换成新的矩阵, 即将每个光谱点的斜率重新连成一条曲线, 实验对光谱进行一阶导数和二阶导数。

3 结果与分析

3.1 火焰原子吸收光谱法测量 Mn 元素

测量得到健康油茶叶片中 Mn 元素平均值为 2.1919 $\mu\text{g}/\text{mg}$, 最小值为 1.0600 $\mu\text{g}/\text{mg}$, 最大值为 4.2570 $\mu\text{g}/\text{mg}$ 。感染炭疽病的油茶叶片中 Mn 元素平均值为 1.4476 $\mu\text{g}/\text{mg}$, 最小值为 0.7990 $\mu\text{g}/\text{mg}$, 最大值为 3.3290 $\mu\text{g}/\text{mg}$ 。可以明显发现感染炭疽病的油茶叶片中 Mn 元素的平均值、最大值均小于健康油茶叶片, 原因是感染炭疽病的油茶叶片表面失绿发黄, 叶绿素含量降低。按照 3:1 的比例将油茶叶片样品划分为建模集和预测集, 将 Mn 元素的最大真值和最小真值的样品划入建模集, 保证建模集中 Mn 元素含量范围大于预测集。油茶叶片样本中 Mn 元素含量划分如表 2 所示, 建模集样品共 338 片, 预测集样品共 110 片。

表 2 样本划分

Table 2 Division of samples

Sample	Category	Number of samples	Range value / ($\mu\text{g} \cdot \text{mg}^{-1}$)	Average value / ($\mu\text{g} \cdot \text{mg}^{-1}$)
Healthy camellia	calibration set	181	1.0600-4.2570	2.2919
oleifera leaves	prediction set	59	1.4610-3.7240	2.2767
Camellia oleifera	calibration set	157	0.7990-3.3290	1.4476
leaves with anthracnose	prediction set	51	1.0680-2.7880	1.3581

3.2 油茶叶片激光诱导击穿光谱特征分析

参考美国标准与技术研究院 (NIST) 中的原子光谱数据库 (ASD) 和 Kurucz 数据库中的标准谱线, 确定了油茶叶片的 LIBS 光谱中 Mn 元素的特征光谱谱线: Mn 279.482 nm、Mn 280.108 nm、Mn II 260.568 nm, 如图 5 所示。

3.3 不同光谱预处理方法油茶叶片 Mn 元素含量分析模型

对油茶叶片样品的 LIBS 数据分别进行 5 点、7 点、9 点平滑预处理, 图 6 为同一样品的 LIBS

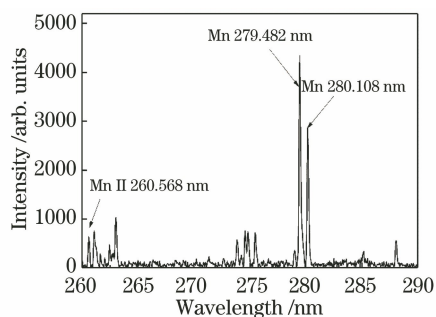


图 5 Mn 元素特征谱线位置

Fig. 5 Location of characteristic line of Mn element

数据平滑处理前后的光谱图。可以发现,平滑处理能减小噪声信号,突出有用的信息。平滑预处理过程中,窗口的跨度大小直接决定平滑的效果。当跨度较小时,平滑不够,噪声处理不彻底;当跨度过大时,平滑过度,会丢失细节信息。

平滑处理虽然减少了外界随机噪声,但 LIBS 数

据中仍然存在大量的基线漂移、样品表面差异等噪声,影响了光谱数据与叶片中 Mn 元素含量的相关性,也影响了定量模型的准确性和稳定性。在此基础上,实验将平滑处理后的数据分别进行去噪、归一化、基线校正、一阶求导降噪、二阶求导降噪预处理,建立了偏最小二乘法(PLS)模型,模型参数如表3

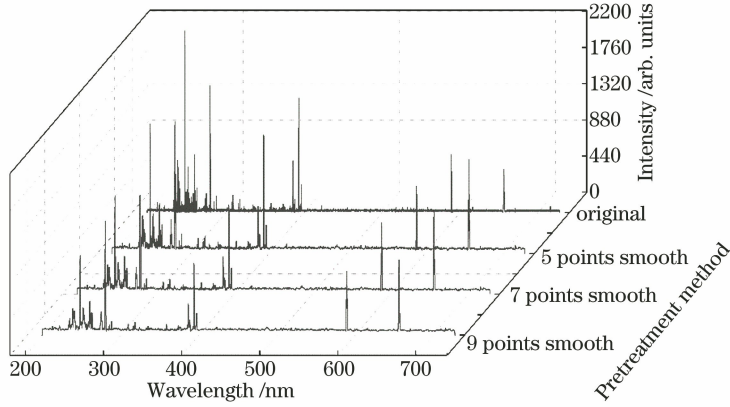


图 6 数据平滑处理前后对比

Fig. 6 Comparison before and after data smoothing

表 3 不同预处理方法处理平滑后数据的 PLS 模型结果

Table 3 PLS model results of smoothed data processed by different preprocessing methods

Spectral pretreatment method	Evaluation index	Before smoothing	5 points smoothing	7 points smoothing	9 points smoothing
Original	R_C	0.8461	0.8621	0.8956	0.8760
	RMSECV / ($\mu\text{g} \cdot \text{mg}^{-1}$)	0.2575	0.2499	0.2204	0.2433
	R_P	0.8195	0.8212	0.8540	0.8315
	RMSEP / ($\mu\text{g} \cdot \text{mg}^{-1}$)	0.2769	0.2658	0.2548	0.2591
Denoising	R_C	0.8534	0.8562	0.8648	0.8605
	RMSECV / ($\mu\text{g} \cdot \text{mg}^{-1}$)	0.2434	0.2375	0.2403	0.2482
	R_P	0.8162	0.8196	0.8329	0.8142
	RMSEP / ($\mu\text{g} \cdot \text{mg}^{-1}$)	0.2553	0.2469	0.2373	0.2499
Baseline correction	R_C	0.8345	0.8440	0.8840	0.8396
	RMSECV / ($\mu\text{g} \cdot \text{mg}^{-1}$)	0.2875	0.2570	0.1770	0.2764
	R_P / ($\mu\text{g} \cdot \text{mg}^{-1}$)	0.8010	0.8219	0.8333	0.8019
	RMSEP / ($\mu\text{g} \cdot \text{mg}^{-1}$)	0.3169	0.2722	0.2524	0.2911
First derivative de-noising	R_C	0.8584	0.8947	0.9025	0.8892
	RMSECV / ($\mu\text{g} \cdot \text{mg}^{-1}$)	0.2414	0.2206	0.2192	0.2227
	R_P	0.8215	0.8519	0.8882	0.8352
	RMSEP / ($\mu\text{g} \cdot \text{mg}^{-1}$)	0.2692	0.2474	0.2356	0.2339
Second derivative de-noising	R_C	0.8523	0.8521	0.8507	0.8619
	RMSECV / ($\mu\text{g} \cdot \text{mg}^{-1}$)	0.2528	0.2532	0.2569	0.2354
	R_P	0.8190	0.8150	0.8377	0.8323
	RMSEP / ($\mu\text{g} \cdot \text{mg}^{-1}$)	0.2784	0.2791	0.2774	0.2802
Normalization	R_C	0.8323	0.8389	0.8429	0.8413
	RMSECV / ($\mu\text{g} \cdot \text{mg}^{-1}$)	0.2829	0.2705	0.2711	0.2514
	R_P	0.8189	0.8106	0.8254	0.8177
	RMSEP / ($\mu\text{g} \cdot \text{mg}^{-1}$)	0.3062	0.3098	0.2955	0.3016

所示。其中 R_C 为建模相关系数, RMSECV 为建模均方根误差, R_P 为预测相关系数, RMSEP 为预测均方根误差。

从表 3 中可以发现,不同预处理方法处理平滑后数据的模型,不仅减少了光谱的随机噪声,还提高了模型的精度,即相关系数 R_C 。与原始模型相比,经归一化和基线校正处理后的模型预测效果略有

下降,而经过去噪、一阶导数、二阶导数预处理后的模型效果均有不同程度的改善。结果表明:基于 LIBS 技术,结合 7 点平滑和一阶导数预处理方法,建立的 PLS 模型是最优的,可以实现对油茶叶片中 Mn 元素的定量分析,结合 7 点平滑和一阶导数预处理方法,得到的建模和预测模型散点图如图 7 所示。

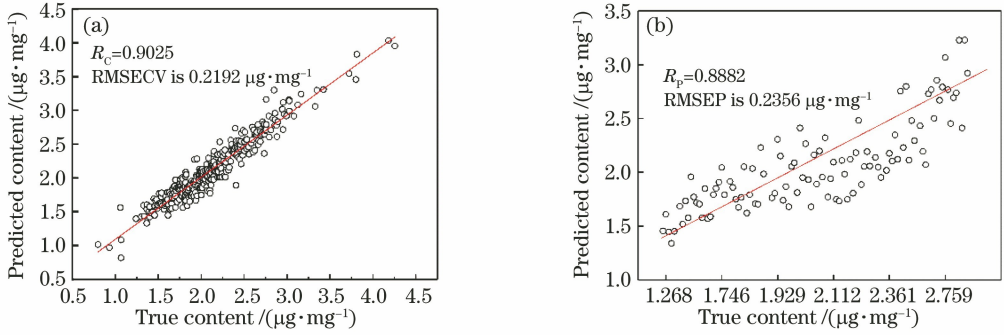


图 7 Mn 元素 7 点数据平滑和一阶导数去噪处理的 PLS 模型和预测模型。(a) PLS 模型;(b) 预测模型

Fig. 7 PLS model and prediction model of Mn element after 7-point data smoothing and first derivative de-noising.

(a)PLS model; (b)prediction model

3.4 间隔偏最小二乘法波段筛选分析

由于光谱预处理方法不能完全去除光谱数据中的无用信息,间隔偏最小二乘法(iPLS)是一种波段筛选方法,可有效去除不相关变量,提高模型的精度和预测能力。用 iPLS 对 PLS 建模前的 LIBS 光谱数据进行波段筛选。将 240~400 nm 波段范围内的光谱数据进行 7 点平滑、一阶求导去噪预处理后,划分为 1~30 个等宽子区间,然后分别对每一个子区间建立 PLS 模型,得到的 465 个局部 PLS 回归模型如表 4 所示。

由表 4 可知,在等宽子区间中,区间数为 24 的第 6 个子区间的 iPLS 模型的 RMSECV 最小、相关

系数 R 最大,分别为 0.2090、0.9076,即 iPLS 模型效果最佳,因此选择区间数为 24 的第 6 个子区间的光谱数据建立定量模型。

图 8(a)为含有 RMSECV 的第 24 个区间的光谱图,图中虚线表示全光谱数据建模得到的 RMSECV,矩形高度表示各子区间的 RMSECV。可以发现第 6 个子区间所建模型的 RMSECV 远小于全光谱建模的 RMSECV,故第 6 个子区间为最佳子区间,且该区间的最佳主成分因子数为 8。图 8(b)中的阴影部分为第 6 个子区间在整个光谱中对应的位置,波长范围为 247.91~281.315 nm,包含 Mn II 260.568 nm、Mn 279.482 nm 和 Mn 280.108 nm 光谱。

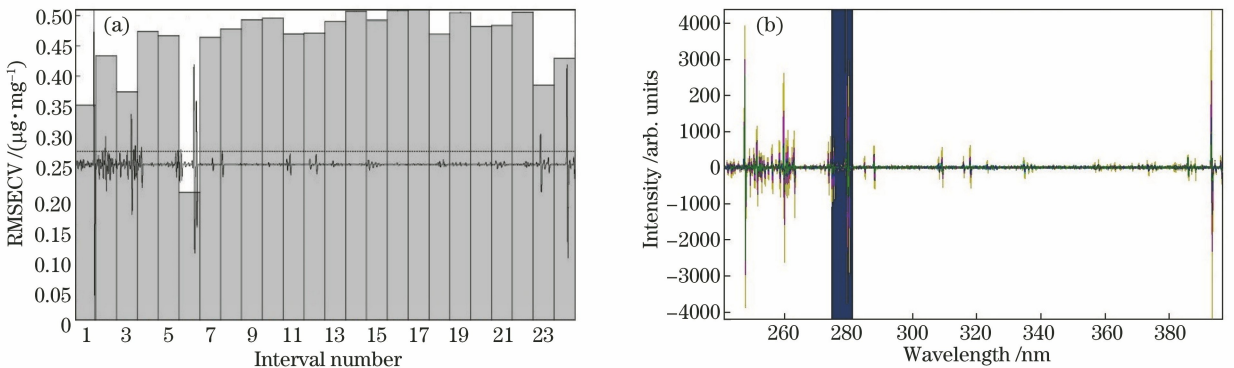


图 8 iPLS 模型选择的最佳子区间。(a)含有 RMSECV 的第 24 个区间的光谱图;(b)第 6 个子区间对应的光谱图

Fig. 8 Best sub-interval selected by the iPLS model. (a) Spectral graph of the 24th interval with RMSECV;

(b) spectral graph corresponding to the 6th sub-interval

表4 iPLS建模分析结果
Table 4 iPLS modeling analysis results

Interval number	Optimum principal component	RMSECV / ($\mu\text{g} \cdot \text{mg}^{-1}$)	R	Optimum interval
1	7	0.2770	0.8304	1
2	9	0.2580	0.8548	1
3	10	0.2360	0.8807	1
4	12	0.2200	0.8966	1
5	6	0.2510	0.8632	2
6	6	0.2490	0.8660	2
7	6	0.2560	0.8577	2
8	6	0.2550	0.8589	2
9	7	0.2330	0.8843	3
10	8	0.2350	0.8832	3
11	7	0.2380	0.8797	3
12	7	0.2400	0.8769	3
13	7	0.2200	0.8966	4
14	6	0.2260	0.8918	4
15	7	0.2240	0.8931	4
16	7	0.2270	0.8899	4
17	6	0.2220	0.8945	5
18	6	0.2210	0.8961	5
19	7	0.2170	0.8999	5
20	8	0.2200	0.8979	5
21	6	0.2350	0.8816	6
22	8	0.2160	0.9016	6
23	8	0.2160	0.9013	6
24	8	0.2090	0.9076	6
25	6	0.2280	0.8889	7
26	7	0.2100	0.9068	7
27	6	0.2140	0.9027	7
28	6	0.2090	0.9067	7
29	8	0.2700	0.8414	7
30	8	0.2190	0.8996	8

采用 iPLS 筛选的最佳子区间对应波长范围内的光谱数据建立定量模型, Mn 元素浓度的真实值与预测值的建模模型结果如图 9 所示, 可以发现 R_c 为 0.9076, RMSECV 为 $0.2090 \mu\text{g}/\text{mg}$; Mn 元素浓

度的真实值与预测值的预测模型结果如图 10 所示, R_p 为 0.8947, RMSEP 为 $0.2100 \mu\text{g}/\text{mg}$ 。iPLS 模型与全波段 PLS 最优模型结果相差不大, 但 iPLS 模型效果更好。

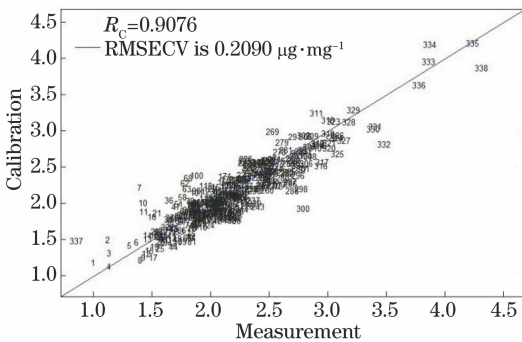


图9 iPLS建模集散点图

Fig. 9 iPLS modeling set scatter diagram

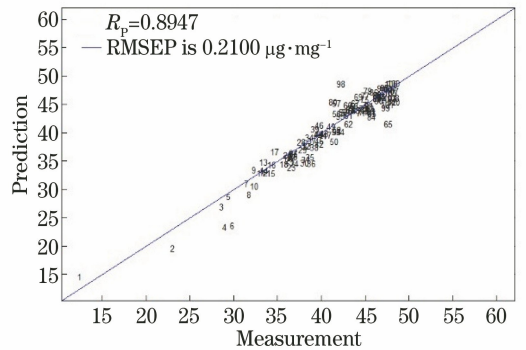


图10 iPLS预测集散点图

Fig. 10 iPLS prediction set scatter diagram

4 结 论

采用火焰原子吸收光谱法对样品中的 Mn 元素真实含量进行了分析,根据待测元素的特征谱线选定规则,确定了油茶叶片的 LIBS 光谱中 Mn 元素的特征分析谱线: Mn 279.482 nm、Mn 280.108 nm 和 Mn II 260.568 nm。通过比较不同的光谱预处理方法对 LIBS 光谱数据预处理的结果,发现 7 点平滑结合一阶导数去噪预处理后模型效果最好, R_C 为 0.9025, RMSECV 为 0.2192 $\mu\text{g}/\text{mg}$, R_P 为 0.8882, RMSEP 为 0.2356 $\mu\text{g}/\text{mg}$ 。iPLS 波段筛选结果表明,划分成 24 个等宽子区间中的第 6 个子区间为最佳子区间,该区间的 RMSECV 最小,为 0.2090 $\mu\text{g}/\text{mg}$, R_C 和 R_P 分别为 0.9076 和 0.8947。结果表明,应用 LIBS 技术结合化学计量学方法检测两类油茶叶片内的 Mn 元素具有一定的可行性,为油茶炭疽病检测提供理论依据。

参 考 文 献

- [1] Yang X L, Hu G Z, Hu H M. Camellia is the king of wood oil[J]. Green China, 2017(22): 70-71.
杨兴良, 胡国祖, 胡禾民. 油茶 木本油料之王[J]. 绿色中国, 2017(22): 70-71.
- [2] Qin S Y, Rong J, Zhang W J, et al. Cultivation history of camellia oleifera and genetic resources in the Yangtze River Basin[J]. Biodiversity Science, 2018, 26(4): 384-395.
秦声远, 戎俊, 张文驹, 等. 油茶栽培历史与长江流域油茶遗传资源[J]. 生物多样性, 2018, 26(4): 384-395.
- [3] Ding S, Pan P, Zhang B W, et al. Analysis on the development characteristics of camellia oleifera industry during the “twelfth five-year plan” period in China[J]. Journal of Fujian Forestry Science and Technology, 2018, 45(3): 116-120.
丁松, 潘鹏, 张邦文, 等. “十二五”期间我国油茶产业发展特征分析[J]. 福建林业科技, 2018, 45(3): 116-120.
- [4] Liao Y, Yan R, Cheng J, et al. Early physiological response to manganese ion with different concentrations and manganese tolerance of camellia oleifera seedlings[J]. Guihaia, 2015, 35(6): 922-929.
廖阳, 闫荣玲, 程俊, 等. 油茶幼苗对不同浓度锰离子的早期生理响应及其耐锰能力初探[J]. 广西植物, 2015, 35(6): 922-929.
- [5] Yu F M, Qi P Y, Liu K H, et al. Effects of lime on the growth and antioxidant enzyme system of camellia oleifera in manganese-contaminated soil[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2019, 38(8): 1882-1890.
于方明, 漆培艺, 刘可慧, 等. 锰污染土壤石灰改良对油茶生长及抗氧化酶系统的影响[J]. 农业环境科学学报, 2019, 38(8): 1882-1890.
- [6] Wu N, Liu J N, Zhou G Y, et al. Prediction of chlorophyll content of leaves of oil camelliae after being infected with anthracnose based on VIS/NIR spectroscopy [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2012, 32(5): 1221-1224.
伍南, 刘君昂, 周国英, 等. 基于可见-近红外光谱技术的炭疽病侵染后油茶叶片叶绿素含量预测研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2012, 32(5): 1221-1224.
- [7] Zeng Q D, Zhu Z H, Deng F, et al. Quantitative analyses of element Mn in iron using portable laser-induced breakdown spectroscopy with algorithm of background removal based on wavelet transform[J]. Acta Photonica Sinica, 2018, 47(8): 0847014.
曾庆栋, 朱志恒, 邓凡, 等. 便携式激光诱导击穿光谱结合小波变换去背景算法定量分析钢铁中 Mn 元素[J]. 光子学报, 2018, 47(8): 0847014.
- [8] Liu S M, Xiu J S, Liu Y Y. Rapid quantitative analysis of element content ratios in Cu(In, Ga)Se₂ thin films using laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Chinese Journal of Lasers, 2019, 46(9): 0911001.
刘世明, 修俊山, 刘云燕. 基于激光诱导击穿光谱技术的铜钢镓硒薄膜中元素含量比的快速定量分析方法[J]. 中国激光, 2019, 46(9): 0911001.
- [9] Zhang S Q, Han X Q, Miao Z Q, et al. Pathogen identification and two inoculation method of fusarium crown and root rot[J]. Acta Agriculturae Boreali-Sinica, 2017, 32(5): 124-129.
张尚卿, 韩晓清, 缪作清, 等. 番茄颈腐根腐病原鉴定及 2 种接种方法的评价[J]. 华北农学报, 2017, 32(5): 124-129.
- [10] Wang J G, Li X Z, Li H H, et al. Influence of background deduction and intensity correction on spectral parameters of laser induced plasma [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2018, 38(1): 276-280.
王静鸽, 李新忠, 李贺贺, 等. 背景扣除和强度校正对激光诱导等离子体光谱参数的影响[J]. 光谱学与光谱分析, 2018, 38(1): 276-280.
- [11] Yan M G, Dong X Z, Li Y, et al. Classification of

- geological samples with laser-induced breakdown spectroscopy based on self-organizing feature map network and correlation discrimination analysis [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2018, 38(6): 1874-1879.
- 闫梦鸽, 董晓舟, 李颖, 等. 激光诱导击穿光谱的自组织特征映射结合相关判别对天然地质样品分类方法研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2018, 38(6): 1874-1879.
- [12] Sobron P, Wang A, Sobron F. Dalangtan saline playa in a hyperarid region of Tibet plateau: III. correlated multiscale surface mineralogy and geochemistry survey [J]. *Astrobiology*, 2018, 18(10): 1277-1304.
- [13] Sobron P, Wang A, Sobron F. Extraction of compositional and hydration information of sulfates from laser-induced plasma spectra recorded under Mars atmospheric conditions: implications for ChemCam investigations on Curiosity Rover [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2012, 68: 1-16.
- [14] Peng X T, Shi T Z, Song A H, et al. Estimating soil organic carbon using VIS/NIR spectroscopy with SVMR and SPA methods [J]. *Remote Sensing*, 2014, 6(4): 2699-2717.
- [15] Hoehse M, Paul A, Gornushkin I, et al. Multivariate classification of pigments and inks using combined Raman spectroscopy and LIBS [J]. *Analytical & Bioanalytical Chemistry*, 2012, 402(4): 1443-1450.