

# 基于 LIBS 技术人参样品聚类分析及重金属检测研究

赵上勇<sup>1</sup>, 周志明<sup>1</sup>, 宋超<sup>2\*</sup>, 孙长凯<sup>1</sup>, 雷俊杰<sup>3</sup>, 高勋<sup>1\*</sup>

1. 长春理工大学理学院, 吉林 长春 130022
2. 长春理工大学化学与环境工程学院, 吉林 长春 130022
3. 西安应用光学研究所, 陕西 西安 710065

**摘要** 人参作为东北地区重要的经济作物,是著名的“东北三宝”之一。随着社会经济的快速发展,人们对于养生保健产品的重视度和需求量也随之提高。目前,市场所售人参存在农残超标、品质较差和种类混乱的现象,而且含有重金属元素的人参对于食用者会造成极大的危害。传统人参识别方法主要是根据人参基源、性状、显微和理化特性对人参进行生药研究,但是这些方法存在人为因素影响、繁琐复杂的样品预处理和二次污染的问题,不能实现可靠快速检测。基于激光诱导击穿光谱技术(LIBS)结合主成分分析法(PCA)对人参产地和人参部位进行聚类分析,以及对人参重金属元素进行定量分析。采集吉林省5个产地6种人参的LIBS光谱数据(200~975 nm),通过对光谱进行平均值预处理,利用PCA算法对光谱数据进行降维、聚类分析,实现人参产地快速聚类识别、同一产地的园参与林下参的聚类识别以及同一株人参的不同部位聚类识别。实验结果发现,由于同株人参不同部位的元素含量区别不大,造成人参主干和参须部位聚类效果不佳,对于6种人参可实现较好的分类效果。最后对人参样品中重金属元素Pb和Cr进行了定量分析,计算得到人参中Pb和Cr元素的检测限(LOD)分别为9.55和10.86 mg·kg<sup>-1</sup>,去一交互均方根误差(RMSECV)分别为0.011和0.023 Wt. %。结果表明LIBS结合PCA算法对于人参分类和重金属检测具有较好的应用前景。

**关键词** 激光诱导击穿光谱;主成分分析法;聚类分析;检测限

**中图分类号:** O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2020)08-2629-05

## 引言

人参为多年生草本植物,主根肉质,圆柱形或纺锤形,须根细长,根状茎(芦头)短,上有茎痕(芦碗)和芽苞。人参是有名的“东北三宝”之一,其药用历史已有4000多年。人参中主要成分包含有40多种人参皂苷(GS)、人参多糖(GPS)、人参醇、挥发油、低分子肽、氨基酸、维生素、有机酸和多种微量元素,具有滋补强身、防肿瘤、抗衰老、抗心律失常、抑制细胞凋亡、降糖降脂和增强免疫功能等疗效,在医药、化妆品、美容护发产品、饮料产品和保健产品等方面有广泛的应用。我国现在人参栽培主要分布在长白山脉延伸区域的抚松、长白、靖宇、吉安等地区,人参栽培面积、单产、总产量均处在世界首位。目前,由于个别商家和参农着眼于短期利益,存在园参生晒用硫磺熏、园参红参用水煮加重甚至

添加金属、山参用高锰酸钾染色以及参农“施重肥”、“用重药”种植人参的现象,导致市场所售人参重金属超标、农残超标和品质较差等问题,严重影响了人参质量。所以人参的产地鉴别和质量检测问题对于人参市场的发展具有重要研究意义。

传统对人参识别以感官经验评审为主,如“五行”“六体”鉴别方法,但是人为因素对于人参种类和质量的精确判断有很大的影响。随着社会经济的快速发展,环境污染问题受到广泛关注,由于重金属元素很难降解,食用人参后重金属会在体内富集,严重危害人体健康。因此需要一种快速可靠的人参种类的聚类识别和质量检测方法。激光诱导击穿光谱技术(laser induced breakdown spectroscopy, LIBS)具有快速、微损、样品制备简单和多元素同时探测等优点<sup>[1]</sup>,已经广泛应用于土壤重金属探测<sup>[2]</sup>、食品安全<sup>[3]</sup>、地质分析<sup>[4]</sup>、古董艺术品鉴别<sup>[5]</sup>和生物医学分析<sup>[6]</sup>等领域,通过LIBS技术和数

收稿日期: 2019-07-08, 修订日期: 2019-11-21

基金项目: 国家自然科学基金项目(61575030), 吉林省自然科学基金项目(20180101283JC), 吉林省教育厅项目(JJKH20190539KJ)和长春理工大学创新基金项目(XJJLG-2017-10)资助

作者简介: 赵上勇, 1990年生, 长春理工大学理学院博士研究生 e-mail: zsy1821@126.com

\* 通讯联系人 e-mail: lasercust@163.com; songchao@cust.edu.cn

学统计主成分分析方法(principal component analysis, PCA)可实现待测样品的聚类识别。张大成等<sup>[7]</sup>利用统计学算法对三种水果中 Ca, Na, K, Fe, Al 和 Mg 六种元素含量进行了比较分析;徐向君等<sup>[8]</sup>利用 LIBS 技术,通过 PCA 算法降维聚类处理,结合支持向量机算法(support vector machine, SVM)实现了茶叶品种的快速分类,对绿茶、红茶和白茶达到了 98.3% 的识别率;吴鼎等<sup>[9]</sup>对食用油和地沟油进行了鉴别分析,利用 PCA 实现了较好的聚集分类,主成分累积解释率可达 88.986%;Velioglu 等<sup>[10]</sup>利用 LIBS 结合 PCA 实现了牛肉及其内脏样品的辨别;Alfarraj 等<sup>[11]</sup>利用 LIBS 结合 PCA 算法根据牛奶中的矿物质元素浓度实现了四种牛奶的样品的识别,前两个主成分累积解释率达到 95%;Myakalwar 等<sup>[12]</sup>利用 LIBS 结合多变量最优化算法对药物片剂进行了分类,通过 PCA 算法实现了 6 种药物的聚类辨别;Yang 等<sup>[13]</sup>利用 LIBS 结合 PCA 和 SVM 算法实现了岩石的聚类鉴别,对于岩屑可达到 100% 的识别精度;Unnikrishnan 等<sup>[14]</sup>利用 LIBS 技术结合 PCA 算法实现了有机塑料的分类,四种有机塑料 PET, PE, PP 和 PS 的识别率为 82.2%, 100%, 98.89% 和 76.67%;Kalam 等<sup>[15]</sup>利用飞秒激光成丝诱导击穿光谱结合 PCA 算法实现了金属、合金、双金属和混合物的聚类分析。本研究通过 LIBS 技术结合 PCA 算法对人参不同部位和不同地区人参进行了聚类分析,实现了对不同种类人参样品的识别,建立了人参样品中 Pb 和 Cr 元素浓度和特征光谱强度的定量分析模型。

## 1 实验部分

### 1.1 装置

激光诱导击穿光谱实验装置如图 1 所示,激光光源为输出波长 1 064 nm 的 Nd:YAG 激光器(Continuum, Power 8000),脉宽为 10 ns,重复频率为 10 Hz,光束直径约为 6 mm,经半波片和格兰棱镜组成的能量调节系统进行调控激光脉冲能量,由焦距为 120 mm 的平凸 K9 玻璃透镜垂直聚焦在人参样品表面,焦点在人参表面内 0.8 mm 位置,避免产生空气等离子体对人参光谱分析带来干扰。激光诱导击穿人参的等离子体发射光谱由探测 45° 方向上的焦距为 75 mm 的熔石英透镜收集,经透镜成像耦合到光纤探头,由光纤传输到配有 ICCD 探测器(1 024×1 024 Pixel, DH334)的 Echelle spectrograph 光谱仪(Andor, Me5000)进行采集,光谱仪

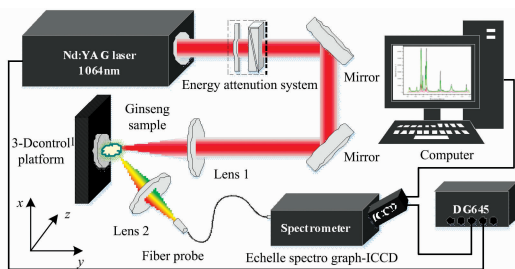


图 1 激光诱导击穿光谱实验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the experimental setup of LIBS

焦距为 195 mm,光谱分辨率为  $\lambda/\Delta\lambda\sim 5\ 000$ 。通过数字脉冲延时发生器 DG645 同步触发激光器和 ICCD 探测器工作,通过调节优化激光脉冲与 ICCD 探测器之间的时间延时,获得高信背比的人参 LIBS 光谱信号。为避免样品过度烧蚀,人参样品固定在三维平移台上,沿 Z 轴方向匀速运动,使每束激光脉冲作用在样品表面新的位置。实验环境为标准大气压,室内温度为 22 °C,空气相对湿度为 25%。

### 1.2 样品制备

从市场购买 6 种人参作为实验对象,产地分别为吉林省抚松、长白、靖宇、吉安(大地参和林下参,均做选择)和怀仁,共 5 个产地。为了减小实验误差,对购买的人参样品进行预处理。取人参中间支干部分,使用振动研磨机(PrepM-01 安合盟(天津)科技发展有限公司)将人参研磨至粉末,经 100 目过筛,然后经机械压片机(FW-40 安合盟(天津)科技发展有限公司)在 25 MPa 压力下压制 15~20 min,制成  $\Phi 30\text{ mm}\times 2\text{ mm}$  的圆形人参样品,用于人参产地的 LIBS 聚类分析。选取产自长白山地区的人参,由上到下分解为老根、支干和参须三个部分,用上述同样的方式压片,用于人参部位的 LIBS 聚类分析。选取产自长白山地区的人参作为分析样品,制作含有不同质量浓度的硝酸铅( $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ )和氧化铬( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )水溶液,与研磨过筛后的 5g 人参粉末进行搅拌均匀掺杂后,置 50 °C 真空干燥箱(DZF-602 型,上海新苗医疗器械制造有限公司)中进行烘干处理,经过振动研磨和过筛,机械压片处理,得到含有重金属 Pb 元素和 Cr 元素的人参样品(质量浓度如表 1 所示)用于人参样品的重金属分析。

表 1 人参样品中 Pb 和 Cr 元素含量

Table 1 The concentration of Pb and Cr in panax ginseng sample

	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5
Pb 含量/(Wt. %)	0.083 2	0.156 0	0.209 7	0.332 9	0.416 2
Cr 含量/(Wt. %)	0.131 6	0.252 0	0.393 7	0.606 2	0.757 4

## 2 结果与讨论

### 2.1 人参部位的聚类分析

作为中药材,人参不同部位的药效功力不尽相同。就一整根人参的药效功力而言,参须的功力较弱,接着人参支干,最后为人参的老根。人参中含有人参皂甙、人参酸和氨基酸等多种有机化合物成分,还有与土壤生长环境有关如 Fe, Ca, Na 和 K 等多种元素成分。在人参生长过程中,人参不同部位累积的化学成分含量不同,造成了人参不同部位的药效功力各异。选取产自长白山地区的人参[如图 2(a)所示],由上到下分解为老根(Part 1)、支干(Part 2)和参须(Part 3)三个部分,得到三个部位的 LIBS 光谱如图 2(b)所示。每个样品采集 10 张光谱作平均值,从处理后的 LIBS 光谱数据,判断出人参含有 K, Na, Ca, Mg 和 Fe 等元素,对应的元素特征光谱信息如: K(I) 766.48, 769.89 nm, Na(I) 588.99 nm, Na(II) 315.95, 317.90 nm, Ca(I) 422.67,

428.93, 646.25 nm, Mg( I ) 383.22 nm, Fe( I ) 247.91, 393.35, 518.41, 643.95 nm。主成分分析法是通过数据降维, 将高维度的数据保留下最重要的一些特征, 去除噪声和不重要的特征, 从而实现简化数据和主成分提取。基于 PCA 算法得到了 PC1, PC2 和 PC3 三个主成分向量组成的三维散点图和主成分累计方差贡献率如图 3(a)和图 3(b)所示。

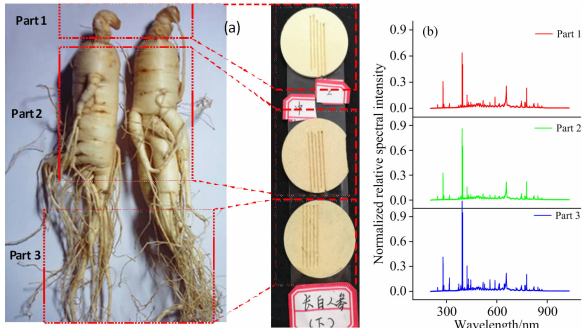


图 2 人参部位实例及其 LIBS 光谱

(a): 人参三个部位压制成片, (b): 不同部位人参 LIBS 光谱

Fig. 2 Different part ginseng sample and comparisons of spectra

(a): Ginseng sample of different part;

(b): Emission spectra of different part ginseng sample

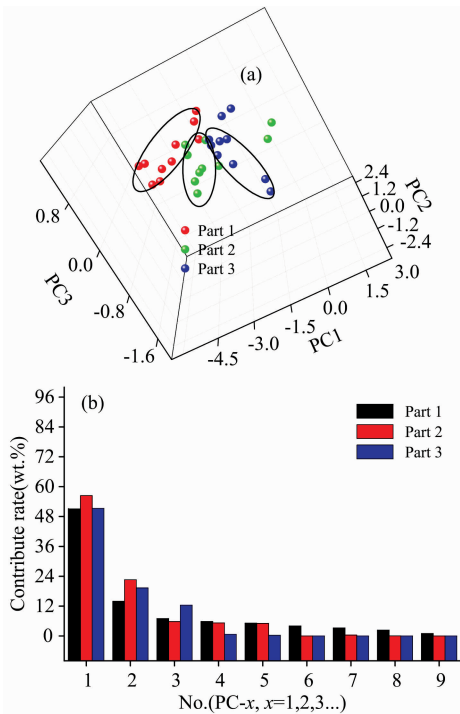


图 3 人参不同部位光谱聚类分析及主成分贡献率

(a): 不同部位聚类分析; (b): 主成分方差贡献率

Fig. 3 Classification of different part ginseng sample and Principal component contribution rate

(a): Classification analysis;

(b): Principal component contribution

从图 2(b)和图 3(a)可知人参不同部位的 LIBS 光谱成分信息基本相同, 但是对应的光谱强度不同; 人参三个部位的

K, Na, Ca, Mg 和 Fe 等元素特征光谱经 PCA 算法处理后, 由图 3(a)可知存在汇聚现象, 参须(Part 3)、支干(Part 2)和老根(Part 1)部位能够区分, 但参须(Part 3)和支干(Part 2)部位不能完全区分。结果表明, 对于同一根人参, 人参不同部位累积的元素含量存在区别, 金属在人参老根(Part 1)部分累积较多, 在参须(Part 3)和支干(Part 2)部位累积的金属元素含量相差较小, 导致主成分聚类分析不能完全区分开来。从图 3(b)的主成分的累积方差贡献率在 91%以上, 因此所选择的人参 LIBS 特征光谱结合 PCA 算法对人参部位进行区分鉴别的技术手段是可靠的。

2.2 人参产地的聚类分析

针对产地分别为吉林省抚松、长白、靖宇、怀仁和吉安(大地园参和林下参, 均做选择)的 5 个产地六种人参, 在获取人参样本的 LIBS 光谱数据基础上, 利用 K, Na, Ca, Mg 和 Fe 等元素特征谱线, 结合 PCA 算法得到了人参产地聚类分析以及主成分贡献率如图 4 所示。

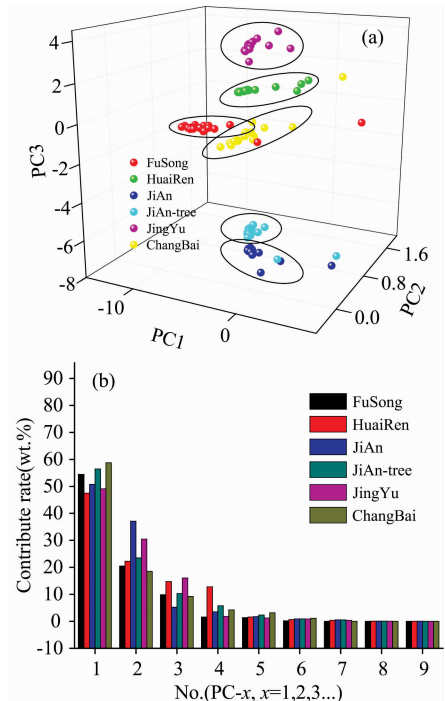


图 4 人参产地聚类分析以及主成分贡献率

(a): 聚类分析; (b): 主成分贡献率

Fig. 4 Classification of different types sample and Principal component contribution

(a): Classification analysis; (b): Principle component contribution

从图 4 可知, 基于 PCA 算法, 5 个产地 6 种人参的 PCA 数据点图成椭圆分布, 对应的 PC1, PC2 和 PC3 计算的方差贡献率都分别在 50%, 20%和 10%附近, PC1, PC2 和 PC3 累积贡献率之和大于 90%, 并且对应的人参样品均发生了明显的汇聚现象, 实现了人参产地的聚类分析。对比与产地为吉安的大地园参和林下参, 由于同一地区的土壤成分较为接近, 由图 4(a)看出, PCA 数据有部分重合, 但仍能够实现不同类别人参聚类分析。

### 2.3 人参重金属定量分析

LIBS 实验过程中, 存在激光脉冲能量的不稳定性、样品掺杂的空间不均匀性和环境参数的实时变化等不确定因素, 影响了 LIBS 光谱强度的稳定性。因此, 做人参样品定量分析时, 在相同实验条件下, 采集 10 次 LIBS 光谱进行平均处理, 提高 LIBS 光谱实验可靠性。在实验参数优化的基础上, 选取产自长白山地区的人参作为分析样品, 对人参中掺杂的 Pb 和 Cr 元素进行 LIBS 实验研究, 选取 Pb(I) 405.78 nm 和 Cr(I) 427.4 nm 光谱作为待测元素分析谱线, 对应的 Pb 和 Cr 元素的定标曲线如图 5 所示, 得到定标曲线线性拟合系数  $R^2$  值分别为 0.981 和 0.986。

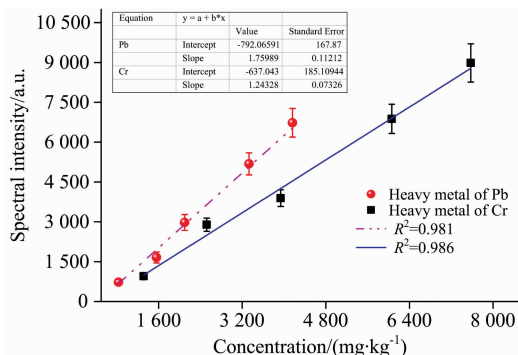


图 5 人参样品中 Pb 和 Cr 元素的 LIBS 定标曲线

Fig. 5 The calibration curve of Pb and Cr in ginseng sample

检测限 (limits of detection, LOD) 是 LIBS 定量分析的重要参数<sup>[16]</sup>, 人参中重金属 Pb 和 Cr 的检测限可由公式  $LOD = \frac{3\sigma_B}{\epsilon}$  计算得到, 式中  $\sigma_B$  为空白样品分析谱线附近背景的标准偏差,  $\epsilon$  为定标曲线的斜率。由图 5 人参样品中 Pb 和 Cr 元素的 LIBS 定标曲线, 可得人参中 Pb 和 Cr 元素的检测限分别为 9.55 和 10.86  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 去一交互均方根误差 (root mean square error of cross validation, RMSECV) 值分别为 0.011 和 0.023 Wt. %。

### 3 结论

采用 LIBS 技术结合 PCA 算法对吉林省五个产地六种人参进行了产地和不同部位聚类分析研究, 定量计算了人参中掺杂的重金属元素 LOD 及 RMSECV 值。结果表明 LIBS 结合主成分分析 PCA 算法可以实现人参产地快速聚类识别、同一产地的园参与林下参的聚类识别以及同一株人参的不同部位聚类识别。由于同株人参不同部位的元素含量区别不大, 造成人参主干和参须部位聚类效果不佳。最后对人参样品中含有的重金属 Pb 和 Cr 元素进行了定量分析, 定标曲线拟合系数  $R^2$  值分别为 0.981 和 0.986, Pb 和 Cr 的检测限 LOD 值分别为 9.55 和 10.86  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ , RMSECV 值分别为 0.011 和 0.023 Wt. %。实验结果证明利用 LIBS 技术结合 PCA 算法可以实现人参的聚类识别和人参中重金属的定量检测。

### References

- [1] Kim G, Yoon Y J, Kim H A, et al. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2017, 134: 17.
- [2] GU Yan-hong, ZHAO Nan-jing, MA Ming-jun, et al (谷艳红, 赵南京, 马明俊, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析), 2018, 38(3): 982.
- [3] Yao M Y, Yang H, Huang L, et al. Appl. Opt., 2017, 56(14): 4070.
- [4] Choi J J, Choi S J, Yoh J J. Applied Spectroscopy, 2016, 70(9): 1411.
- [5] Anglos D. Applied Spectroscopy, 2001, 55(55): 186.
- [6] Abdel-Salam Z, Attala S A, Daoud E, et al. Dairy Science & Technology, 2015, 95(3): 331.
- [7] ZHANG Da-cheng, MA Xin-wen, ZHU Xiao-long, et al (张大成, 马新文, 朱小龙, 等). Acta Physica Sinica (物理学报), 2008, 57(10): 6348.
- [8] XU Xiang-jun, WANG Xian-shuang, LI Ang-ze, et al (徐向君, 王宪双, 李昂泽, 等). Chinese Journal of Lasers (中国激光), 2019, 46(3): 1.
- [9] WU Ding, HAI Ran, LIU Ping, et al (吴鼎, 海然, 刘平, 等). Chinese Science Bulletin (科学通报), 2014, 59(21): 2071.
- [10] Velioglu H M, Sezer B, Bilge G, et al. Meat Science, 2018, 138: 28.
- [11] Alfarraj B A, Sanghavi H K, Bhatt C R, et al. Applied Spectroscopy, 2018, 72(1): 89.
- [12] Myakalwar A K, Sreedhar S, Barman I, et al. Talanta, 2011, 87: 53.
- [13] Yang H X, Fu H B, Wang H D, et al. Chinese Physics B, 2016, 25(6): 065201.
- [14] Unnikrishnan V K, Choudhari K S, Kulkarni S D, et al. RSC Advances, 2013, 3(48): 25872.
- [15] Kalam S A, Ajmathulla, Rao S V. Optics Letters, 2018, 43(15): 3465.
- [16] Popov A M, Labutin T A, Zaytsev S M, et al. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2014, 29(10): 1925.

# Classification Analysis and Heavy Metal Detection of Panax Ginseng Sample by Using LIBS Technology

ZHAO Shang-yong<sup>1</sup>, ZHOU Zhi-ming<sup>1</sup>, SONG Chao<sup>2\*</sup>, SUN Chang-kai<sup>1</sup>, LEI Jun-jie<sup>3</sup>, GAO Xun<sup>1\*</sup>

1. School of Science, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022, China

2. School of Chemistry and Environmental Engineering, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022, China

3. Xi'an Institute of Applied Optics, Xi'an 710065, China

**Abstract** The Panax ginseng is one of the most important commercial crop and precious medicine in northeastern China. With the rapid development of the economy, people's living standard continuously improved, so the demand for health products also increased levels. At present, Due to the market mechanism has less of management and supervision measures, some problems of excessive pesticide residues, poor quality, confusion of quality and variety need to be solved. The heavy metal in Panax ginseng is extremely harmful to human health. The traditional analysis method of Panax ginseng classification is mainly based on the ginseng origin, shape, microscope and physicochemical properties. However, these methods have some problems, such as human factors, complicated sample pretreatment and secondary pollution, and reliable and rapid detection is not possible. In this study, laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) combined with the principal component analysis (PCA) algorithm model is established. A set of six habitats from five different locations, and three different part of Panax ginseng samples were used for LIBS experiment, the mean values of the LIBS spectrum (200~975 nm) were pretreated. The experiment results found that by dimensionality reduction and cluster analysis of spectral data, the PCA models have a good ability of classification for different habitats Panax ginseng the six habitates ginseng has a better classification. Finally, the quantitatively analyzed method was proposed, the limits of detection (LODs) of Pb and Cr is 9.55 and 10.86 mg · kg<sup>-1</sup>, the RMSECV is 0.011 Wt. % and 0.023 Wt. %, respectively. It is shown that LIBS combined with PCA algorithm to the ginseng classification and heavy metal detection has good effect and foreground.

**Keywords** Laser-induced breakdown spectroscopy; Principal component analysis; Classification analysis; Limits of detection

(Received Jul. 8, 2019; accepted Nov. 21, 2019)

\* Corresponding authors