

文章编号: 1001-3806(2022)04-0532-06

基于激光诱导击穿光谱和神经网络的蛋壳研究

葛一凡¹, 陆旭¹, 刘玉柱^{1,2*}

(1. 南京信息工程大学 物理与光电工程学院, 南京 210044; 2. 南京信息工程大学 江苏省大气环境与装备技术协同创新中心, 南京 210044)

摘要: 为了研究残缺蛋壳的分类方法以及某些蛋制品中存在的食品安全问题, 采用激光诱导击穿光谱技术(LIBS)和反向传播神经网络(BPNN)相结合的方法开展了对于蛋壳元素的探究、不同种类蛋壳的甄别以及蛋壳中污染元素的检测工作。结果表明, 鸭蛋壳中含有 Si, Cu, Ca, Mg, C, Na 和 Al 等元素; 采用 LIBS 测量并标定污染的皮蛋壳中的元素组成, 成功探测到了明显的铅元素特征峰; 对鸡蛋壳、鸭蛋壳和鹌鹑蛋壳进行快速的甄别, 得到了 94.167% 的准确率; 对鸭蛋壳和皮蛋壳进行不同制作方法的蛋壳分类, 获得了 97.5% 的准确率。LIBS 与 BPNN 的结合为蛋壳的分类与甄别提供了一个新的思路与研究方法。

关键词: 光谱学; 蛋壳元素检测; 激光诱导击穿光谱; 神经网络; 铅污染

中图分类号: O433.5⁺4 文献标志码: A doi: 10.7510/jgjs.issn.1001-3806.2022.04.015

Research on eggshell via laser-induced breakdown spectroscopy and neural network

GE Yifan¹, LU Xu¹, LIU Yuzhu^{1,2}

(1. School of Physics and Optoelectronic Engineering, Nanjing University of Information Science & Technology, Nanjing 210044, China; 2. Jiangsu Collaborative Innovation Center on Atmosphere Environment and Equipment Technology (CICAEET), Nanjing University of Information Science & Technology, Nanjing 210044, China)

Abstract: In order to study the classification method of incomplete eggshells and the food safety problems in some egg products, laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) and back propagation neural network (BPNN) were combined to explore the elements of eggshells, to distinguish different types of eggshells, and to detect pollution elements in eggshells, respectively. The results show that the duck eggshell contains Si, Cu, Ca, Mg, C, Na, Al and other elements. LIBS was applied to measure and calibrate the element composition in contaminated preserved eggshells, and the obvious lead characteristic peaks were successfully detected. LIBS and BPNN were combined to quickly distinguish eggshell, duck eggshell, and quail eggshell, and an accuracy rate of 94.167% was obtained. The same method was employed to study on duck eggshell and preserved eggshell to explore the classification of eggshells with different production methods, and an accuracy rate of 97.5% was obtained. The combination of LIBS and BPNN provides a new research method for egg classification and distinguishing.

Key words: spectroscopy; eggshell element detection; laser-induced breakdown spectroscopy; neural network; lead pollution

引言

蛋类是生活中常见的食物, 不论是蛋类还是蛋制品都具有非常高的营养价值, 同时一些蛋制品也存在着食品安全问题, 如皮蛋在由鸭蛋腌制而成的过程中

可能会存在着重金属元素铅残留的问题。关于皮蛋中铅的残留是一直以来大家关注的问题, 在此之前也有过这方面的研究^[1-2], 食用含铅皮蛋会危害人体安全, 严重的会导致铅中毒。然而基于原位在线探测技术的蛋壳成分检测和蛋类快速甄别一体化研究尚鲜见文献报道。

激光诱导击穿光谱技术 (laser-induced breakdown spectroscopy, LIBS) 技术是一种方便快捷并且准确度高的光电检测手段, 通过脉冲激光聚焦样品表面形成等离子体后对等离子体发射光谱进行分析, 具有探测元

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (U1932149)

作者简介: 葛一凡 (1998-), 男, 硕士研究生, 主要从事激光光谱方面的研究。

* 通讯联系人。E-mail: yuzhu.liu@gmail.com

收稿日期: 2021-06-30; 收到修改稿日期: 2021-07-23

素种类多、样品准备简单、响应速度快、探测准确度高等优点^[3-5],已被应用于多方面的探测与研究,如食品学^[6]、药学^[7]、重金属污染^[8-10]、采矿冶金^[11-13]等方面。

反向传播神经网络(back propagation neural network, BPNN)算法是一种按误差反向传播训练的多层前馈网络,由输入层、隐藏层和输出层组成,计算时正向传输,由输入层至输出层,之后会对输出结果与期望值进行对比,若未达到期望效果,则会反向传播,将输出误差经过隐藏层向输入层逐层传输,并且会调整各层的权值以及各层之间的联接强度。不断重复这样的过程,直至输出结果达到期望效果则停止训练^[14]。

本文中结合 LIBS 技术与 BPNN 方法对蛋壳进行元素探测,同时对不同种类的蛋壳进行快速甄别,探究不同种类以及不同制作方法的蛋壳的元素差异。采用 LIBS 技术对被污染的皮蛋壳中的铅元素进行探测,为蛋类的快速甄别以及污染蛋类的检测提供一个新的研究方法。

1 实验方案与装置

本文中搭建了如图 1 所示实验装置。选取市场采购的鸡蛋、鸭蛋、鹌鹑蛋和皮蛋经过清水清洗以及静置风干后作为实验样品。实验过程中,激光经由反射镜之后由透镜聚焦在样品表面,样品表面原子在高温下吸收能量发生能级跃迁,并在冷却后释放出相应的等离子体,光谱仪采集等离子体光谱后呈现在电脑端。实验装置已在一些参考文献中有详细介绍^[15-16],其中,激光器是以 Nd:YAG 为工作介质的,调 Q 时间为 150 μ s,工作波长为 1064nm,重复频率为 10Hz,持续时间为 6ns,激光单次脉冲的最高能量为 680mJ,本实验中激光脉冲能量为 100mJ;使用的平凸透镜焦距为 150mm;光谱仪的波长范围为 200nm~880nm,分辨率为 0.1nm。

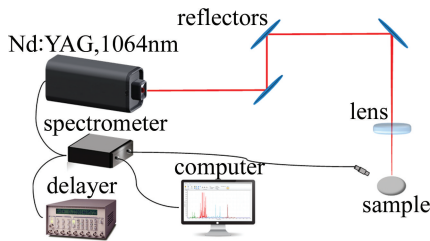


Fig. 1 Experimental setup

2 结果与讨论

2.1 蛋壳元素快速检测

实验中采用 LIBS 技术对蛋壳进行快速的元素分

析,所选取的样品是单个鸭蛋壳,对样品进行 LIBS 探测后所得的全通道谱线如图 2 所示。谱线被分成 200nm~320nm(见图 2a), 320nm~470nm(见图 2b), 480nm~680nm(见图 2c)和 690nm~880nm(见图 2d)4 个波段分析。将实验所得谱线数据与美国国家标准与技术研究院(National Institute of Standards and Technology, NIST)数据库中的数据相对应并且在误差范围内进行元素的标定。分析实验光谱并结合实际条件,发现鸭蛋壳中含有 Si, Cu, Ca, Mg, Al, C, Na 等元素。Cu 是重金属元素,同时也是重要的营养元素,实验中检测到 Cu 元素的多个特征峰,包含了 Cu 的原子态和离子态(Cu I 213.598nm, Cu I 221.458nm, Cu II 224.700nm 和 Cu I 223.008nm 等);还有金属元素 Al(Al II 308.215nm, Al II 309.271nm, Al I 394.401nm 和 Al I 396.152nm 等),金属元素 Mg(Mg II 279.553nm, Mg II 279.800nm, Mg II 280.271nm 和 Mg I 285.213nm 等)。

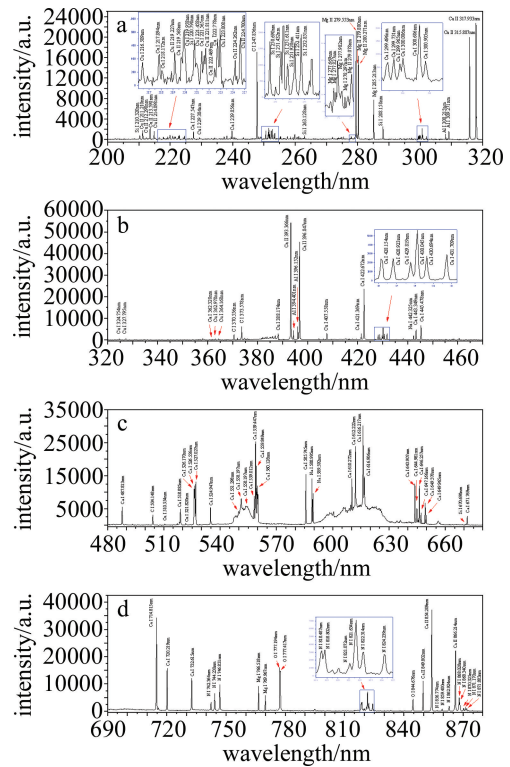


Fig. 2 LIBS spectrum of duck eggshell

2.2 蛋类的快速甄别

图 3 是鸡蛋壳、鸭蛋壳和鹌鹑蛋壳在 200nm~320nm 波段内的 LIBS 谱线。当前对于不同蛋类的区分是基于蛋壳的颜色不同,但当几种蛋壳的颜色较为相近时,根据颜色分析就会有一定的难度,本文中为了研究不同蛋类的甄别,选取了 3 种部分区域颜色相近的蛋壳(鸡蛋壳、鸭蛋壳和鹌鹑蛋壳)。实验中,3 种蛋

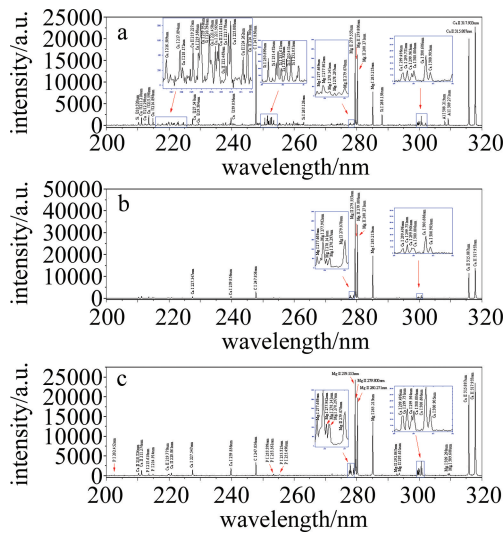


Fig. 3 LIBS spectrum of eggshell, duck eggshell, and quail eggshell in the 200nm~320nm band

a—duck eggshell b—eggshell c—quail eggshell

类各选取一个样品进行试验。将实验中得到的 LIBS 谱线图与 NIST 数据库相对应后进行元素的标定,通过实际情况结合光谱分析,3 种蛋壳的谱线在 200nm~320nm 这一范围内存在较为明显的区别。在 200nm~320nm 内,3 种蛋壳均被检测到 Ca, Mg, C 元素,其中鸡蛋壳含有最少的元素种类;鸭蛋壳被检测到的谱线峰最多,含有的元素种类最多,被检测到了除 Ca, Mg, C 元素外的 Si, Al, Cu 元素;鹌鹑蛋壳除 Ca, Mg, C 元素还被检测到 P 等元素。

在剩余波段的谱线中,3 种蛋壳的 LIBS 谱线差异较小,均探测到 Ca, C, Mg, N, O 等元素,其中鸭蛋壳的谱线多出一些 Cu 元素的特征峰(510.554nm, 521.820nm 等),Si 元素的特征峰(670.698nm 等),鸡蛋壳以及鹌鹑蛋壳的谱线相似。

实验中采用 LIBS 技术与 BPNN 相结合的方法对不同蛋壳进行甄别工作的研究,在分类之前,所采集到的空气的 LIBS 谱线,对于本研究是无效数据,同时还有一些峰值达到饱和的谱线也是无效谱线,算法会以此为基础,在实验得到的所有谱线中选择出有效谱线进行后续的处理。鸡蛋壳、鸭蛋壳和鹌鹑蛋壳都选择 200 组的谱线数据,其中 80% 作为分类集,20% 作为测试集。算法对谱线数据进行主成分分析(principal component analysis, PCA)、相关主成分(principal component, PC)的方差贡献率和累计贡献率如表 1 所示。其中 91.0247% 的贡献率来自于前 3 个主成分,贡献率分别为 42.2870%, 34.7557%, 8.9822%, 说明这 3 个主成分大体包含了蛋壳样品的大部分信息,因此,分类

Table 1 Variance contribution rate of each principal component (eggshell, duck eggshell, and quail eggshell)

PC	variance contribution rate/%	cumulative contribution rate/%
PC 1	47.2870	47.2870
PC 2	34.7557	82.0426
PC 3	8.9822	91.0247
PC 4	3.3992	94.4240
PC 5	2.5373	96.9613
PC 6	1.5343	98.4957
PC 7	1.0149	99.5105
PC 8	0.3141	99.8246
PC 9	0.1370	99.9616
PC 10	0.0384	100

时以这 3 个主成分进行分析。分类的结果如图 4 所示,其中 3 维坐标分别为 3 个主成分的得分,圆形的数据点为鸡蛋壳,六角星的数据点为鸭蛋壳,五角星的数据点为鹌鹑蛋壳。根据分类结果,3 种蛋壳可以明显地区分开,达到了预期的实验效果。

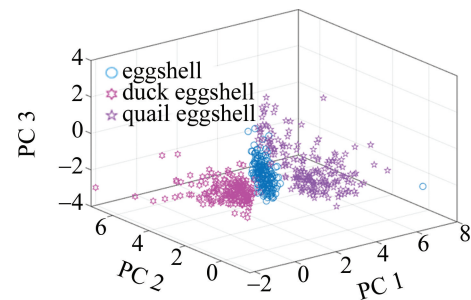


Fig. 4 Classification results of eggshell, duck eggshell, and quail eggshell

在得到了分类结果之后,算法会对分类结果进行检验,测试集是上面提到的 200 组数据中的 20% 的数据。经验证,此次分类工作的准确率为 94.167%,与采用 BPNN 在其它领域中的工作相比较时准确率是比较高的:YANG 等人将 BPNN 应用于生物识别领域,达到了 92.77% 的准确率^[17];CHENG 等人将 BPNN 应用于地理方面研究,达到了 86.8% 和 80.2% 的准确率^[18]。对于之后的盲检,对样品经过上面描述的处理之后,根据得到的数据点位于图中的位置可以得出未知谱线对应的蛋壳种类,能够完成蛋类的快速甄别。

在对样品进行选取时,3 种蛋类各选取了一个样品进行实验与研究,对于来自不同地区、不同饲养场的这 3 种蛋类而言,由于生产环境、饲料选取等方面存在差异,所以结果也会受到影响。实验中以选取的样品为例,就 3 种蛋壳的元素探究以及分类提供一个思路与方法,并且将该方法应用于不同场景下的蛋壳分类。

LIBS 和 BPNN 有着非常好的适配性,BPNN 算法

可以直接处理 LIBS 采集到的光谱数据,由于 BPNN 已经完成了对应的训练,可以直接分析出谱线所对应的蛋壳种类,并且结合 LIBS 技术本身的优势,系统的响应速度快,检测结果迅速,两者结合的测试方法能够做到非常好的时效性和较高的准确率。LIBS 技术与 BPNN 算法相结合的方法也可以应用于更多的场景,LIBS 的测试样品要求低,测试种类齐全,并且 BPNN 的应用范围也很广泛,所以 LIBS 与 BPNN 相结合有着很好的研究前景。

2.3 蛋类不同制作方法的蛋壳的鉴别

前面对于不同种类的蛋壳进行了甄别,本节中将研究范围扩展到蛋类的不同制作方法的蛋壳的分类。选取鸭蛋壳和由鸭蛋腌制而得的皮蛋壳为实验样品。实验中,各选取一个鸭蛋壳和皮蛋壳作为样品,采用 LIBS 技术对两种蛋壳进行元素分析,将两种蛋壳的 LIBS 谱线进行比较后发现在 200nm~320nm 内存在一定的差异,该范围内谱线对比图如图 5 所示。两种蛋壳的 LIBS 谱线整体较为相似,检测出的元素种类也大体相同,但 Si 元素的一些特征峰(如 Si I 250.690nm, Si I 251.611nm, Si I 252.411nm, Si I 252.851nm 和 Si I 263.128nm)只在鸭蛋壳中被检测出来,皮蛋壳中却没有,对此,参考文献中鲜有报道,作者猜测是由于腌制过程中发生的化学反应对蛋壳中的元素产生了一定的影响。

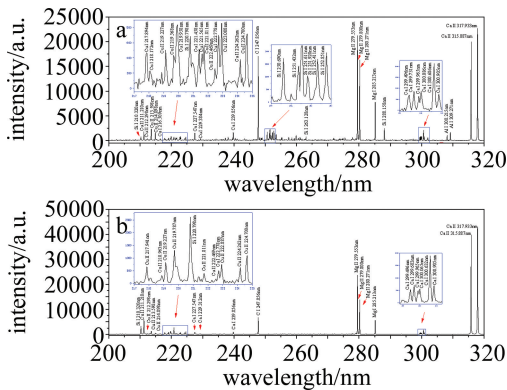


Fig. 5 LIBS spectrum of duck eggshell and preserved eggshell in the 200nm~320nm band
a—duck eggshell b—preserved eggshell

采用前面介绍的 BPNN 算法,结合实验所得的鸭蛋壳和皮蛋壳的 LIBS 谱线来对两种蛋壳实现分类工作。同样由算法对谱线数据进行筛选后进行主成分分析,相关主成分的方差贡献率和累计贡献率如表 2 所示。其中 92.6120% 的贡献率来自于前 3 个主成分,贡献率分别为 56.6306%, 27.6369% 和 8.3445%,这 3 个主成分大体包含了蛋壳样品的大部分信息,所以分类时以这 3 个主成分进行分析,所得结果如图 6 所示。

Table 2 Variance contribution rate of each principal component (duck eggshell and preserved eggshell)

PC	variance contribution rate/%	cumulative contribution rate/%
PC 1	56.6306	56.6306
PC 2	27.6369	84.2675
PC 3	8.3445	92.6120
PC 4	2.8380	95.4501
PC 5	1.5848	97.0348
PC 6	1.1811	98.2159
PC 7	0.8286	99.0446
PC 8	0.5592	99.6038
PC 9	0.3204	99.9242
PC 10	0.0758	100

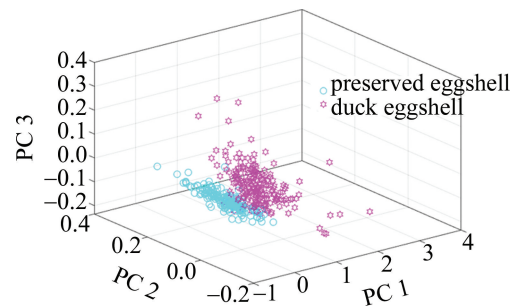


Fig. 6 Classification results of duck eggshell and preserved eggshell
其中圆形数据点为皮蛋壳,六角星数据点为鸭蛋壳,3 个坐标轴分别为 3 个主成分的得分,分类结果显示两种蛋壳之间有着明显的区别,并且经过验证之后,区分的准确率达到了 97.5%,能够达到鉴别两种不同蛋壳的效果。

本节中将实验对象进行了扩展,从不同种类的蛋壳拓展到同种蛋类不同产品的壳,选取的样品为采购的同一出处的鸭蛋和皮蛋,不同来源的样品对实验结果是存在一定的影响的,但是不同蛋制品的制作方法是较为固定的,实验以采购的样品为例,研究和建立 LIBS 技术和 BPNN 算法的结合方法,用于不同制作方法的蛋制品的壳的分类,为后续不同产地、不同来源、不同制作方法的蛋类元素探测、分类与甄别提供思路。

2.4 蛋类的铅污染研究

针对于蛋类的食品安全问题,本节中就蛋类的重金属元素污染问题展开研究。皮蛋由于制作工艺,在腌制的过程中可能会存在铅残留的问题,一旦食用了污染的皮蛋会造成人体铅中毒危害人的生命安全。因此为了探究蛋类重金属元素污染问题,本文中选取了皮蛋为研究对象,调配体积分数为 0.01 的醋酸铅溶液,将皮蛋放入调配好的溶液中完全浸泡 10min 后取

出,纸巾擦拭干净后作为实验样品,用同样参量的激光进行 LIBS 探测。将得到的含铅皮蛋壳的 LIBS 谱线与未作处理的皮蛋壳 LIBS 谱线进行对照,图 7 为部分波段的两者谱线对照图。其中图 7a 中为皮蛋壳的谱线,图 7b 中为含铅皮蛋壳的谱线。两种蛋壳的谱线大体相同,但在图中虚线所标示的波长处(217. 000nm, 282. 319nm, 283. 305nm, 287. 331nm, 363. 956nm, 368. 346nm, 405. 780nm), 只有含铅皮蛋壳的谱线有峰,将这些峰的波长一一与 NIST 谱线库中已经记录的铅元素的特征峰波长进行对比,证实这些波长均为铅元素特征峰的波长,说明可以采用 LIBS 技术对蛋类重金属污染元素的探测与研究。

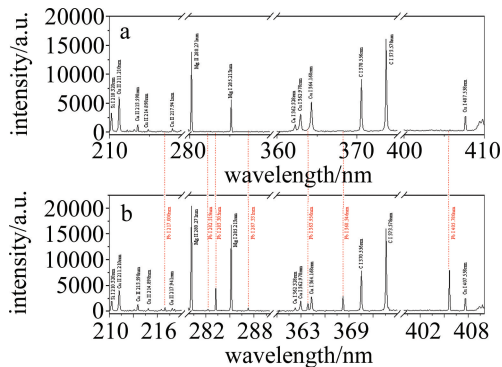


Fig. 7 LIBS spectrum of preserved eggshells and leaded preserved eggshells in several bands

a—preserved eggshell b—leaded preserved eggshell

实验模拟皮蛋的腌制中被重金属铅污染过程,配制不同体积分数的醋酸铅溶液。将蛋壳浸泡在溶液中 5min 后取出吹干进行检测,得到了如图 8 所示的不同体积分数的溶液浸泡的皮蛋壳的谱线,图中展示了 Pb I 405. 780nm 和 Cu I 407. 558nm 两个特征峰的相对强度。溶液的体积分数降低时,铅元素特征峰的强度也随之降低,在溶液体积分数为 5×10^{-6} 时, Pb I 405. 780nm 的强度非常低,并且实验时将体积分数再降低后检测不到该特征峰,所以认为最低可以检测到体积分数为 5×10^{-6} 的溶液中的铅元素。

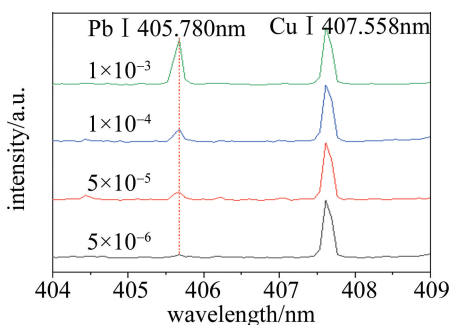


Fig. 8 Spectral lines of preserved eggshells soaked in different volume fractions of solutions

3 结论

本文中结合 LIBS 和 BPNN 开展了对于蛋壳元素的相关研究。通过 LIBS 探测以及元素标定发现了鸭蛋壳中含有 Si, Cu, Ca, Mg, Al, Na 等元素,其中检测到了明显的并且完整的 Cu 元素和 Al 元素的特征峰。同样对于鸡蛋壳和鹌鹑蛋壳的元素探测发现,在 200nm~320nm 内,3 种蛋壳均发现 Ca, Mg, C 元素,同时,在鹌鹑蛋壳中还发现了 P 等元素,在鸭蛋壳中还发现 Cu, Si 等元素。借助 BPNN 对这 3 种蛋壳进行分类,得到了较为明显的区分图,并且经过检验得到了 94. 167% 的分类准确度。采用同样的方法对鸭蛋壳和皮蛋壳进行分类,研究不同制作方法的蛋壳之间的元素区别,得到了 97. 5% 的准确度。两种分类的结果以及检验结果的准确率都是很高的,说明 LIBS 与 BPNN 的结合可以很好地做到对于不同种类的蛋壳以及相同种类不同制作方法的蛋壳的分类。由于皮蛋的制作过程中存在铅元素的残留问题,食用含铅皮蛋会对人体安全造成影响并存在铅中毒的可能,实验中通过 LIBS 对污染的皮蛋壳进行探测,检测到了蛋壳中多条铅元素的特征峰并进行了标定,为蛋类的污染检测以及污染元素判定提供了新的方法。同时实验模拟皮蛋的腌制中被重金属铅污染过程,结果表明,最低可以检测到体积分数为 5×10^{-6} 的溶液浸泡的皮蛋壳中的铅元素。

参考文献

- [1] JIN Y L, LIU P, WU Y N, *et al.* A systematic review on food lead concentration and dietary lead exposure in China[J]. Chinese Medical Journal, 2014, 127(15): 2844-2849.
- [2] GE L, LIU H L. Engineering grey nanosystem as activatable ratio-colorimetric probe for detection of lead ions in preserved egg[J]. Analytical Sciences; the International Journal of the Japan Society for Analytical Chemistry, 2020, 36(11): 1407-1413.
- [3] SEBASTIAN T, CRISTIAN D' A, WALTER S, *et al.* Potentialities of a laser-induced breakdown spectroscopy technique in the study of polymer composites[J]. Applied Spectroscopy, 2020, 74(6): 655-660.
- [4] PABLOSMARTIN A, CONTRERAS J A T, WAHL S, *et al.* Fluorine loss determination in bioactive glasses by laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS)[J]. International Journal of Applied Glass Science, 2021, 12(2): 213-221.
- [5] ZHANG Q H, LIU Y Zh, YIN W Y, *et al.* The in situ detection of smoking in public area by laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Chemosphere, 2020, 242(8): 125184.
- [6] REHAN I, GONDAL M A, ALMESSIERE M A, *et al.* Nutritional and toxic elemental analysis of dry fruits using laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) and inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES)[J]. Saudi Journal of Biological Sciences, 2021, 28(1): 408-416.

- [7] CAO L, WANG Y, WU L, *et al.* Laser induced breakdown spectroscopy and its application in the pharmaceutical market[J]. Chinese Journal of Pharmaceutical Analysis, 2021, 41(1): 13-20 (in Chinese).
- [8] WANG W, KONG W W, SHEN T T, *et al.* Quantitative analysis of cadmium in rice roots based on LIBS and chemometrics methods[J]. Environmental Sciences Europe, 2021, 33(1):1-14.
- [9] GUO W L, QIU R, WANG Ch F, *et al.* Detection of chromium in atmospheric aerosol by laser induced breakdown spectroscopy[J]. Chinese Journal of Quantum Electronics, 2020, 37(6):745-751 (in Chinese).
- [10] XU C, FAN Sh, XU Z P, *et al.* Investigation of detection of cadmium in the rice leaves based on laser induced breakdown spectroscopy [J]. Chinese Journal of Quantum Electronics, 2020, 37(3):363-369 (in Chinese).
- [11] CHEN J X, CHEN S, YANG Y T, *et al.* Quantification of major elements in limestones using laser-induced breakdown spectroscopy combined with multivariate regression approaches[J]. Metallurgical Analysis, 2021, 41(1):13-23.
- [12] HAO X J, SUN Y K. Simultaneous detection of multi-elements in coal based on laser-induced breakdown spectroscopy [J]. Laser Technology, 2020, 44(1):119-124 (in Chinese).
- [13] HAO X J, REN L, YANG Y W, *et al.* Quantitative analysis of carbon in coal based on laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Laser Technology, 2020, 44(2):232-236 (in Chinese).
- [14] LUO H, JIN K, TAO J, *et al.* Properties prediction and design of self-healing epoxy resin combining molecular dynamics simulation and back propagation neural network [J]. Materials Research Express, 2021, 8(4):1-15.
- [15] ZHANG Q H, LIU Y Zh, YIN W Y, *et al.* The online detection of carbon isotopes by laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2020, 35(21):341-346.
- [16] QU Y F, ZHANG Q H, YIN W Y, *et al.* Real-time in situ detection of the local air pollution with laser-induced breakdown spectroscopy [J]. Optics Express, 2019, A27(12):790-799.
- [17] YANG L Q Q, CHU M X, LIU B L, *et al.* Pattern recognition of *Sthenoteuthis oualaniensis* based on BPNN about momentum and self-adaption[J]. Journal of Tropical Oceanography, 2021, 40(6):102-110 (in Chinese).
- [18] CHENG H, SUN L, LI J G. Neural Network approach to retrieving ocean subsurface temperatures from surface parameters observed by satellites[J]. Water, 2021, 13(3):388.