

欧阳爱国, 刘晓龙, 李斌, 等. 基于激光诱导击穿光谱的柑橘叶片黄龙病检测[J]. 华中农业大学学报, 2022, 41(1): 255-261.  
DOI: 10.13300/j.cnki.hnlkxb.2022.01.026

## 基于激光诱导击穿光谱的柑橘叶片黄龙病检测

欧阳爱国<sup>1</sup>, 刘晓龙<sup>1</sup>, 李斌<sup>1</sup>, 林同征<sup>1</sup>, 刘燕德<sup>1</sup>, 黄敏<sup>2</sup>, 宋烨<sup>3</sup>

1. 华东交通大学智能机电装备创新研究院, 南昌 330013;  
2. 江南大学轻工过程先进控制教育部重点实验室, 无锡 214122; 3. 济南果品研究院, 济南 250000

**摘要** 采用激光诱导击穿光谱(LIBS)结合化学计量学的方法对柑橘叶片黄龙病进行定性检测。试验结果显示:柑橘叶片中营养元素 P(II)、Mn(I)、Si(I) 和 Fe(I) 的 LIBS 信号强度与柑橘叶片的健康程度有直接关系, 其中健康、中度感染黄龙病和重度感染黄龙病的柑橘叶片中 P(II)、Mn(I)、Si(I) 和 Fe(I) 的特征光谱强度呈依次减少的关系;然后再分别建立 5 个特征光谱以及采用光谱融合方法将 5 个特征光谱融合的偏最小二乘判别分析(partial least square discriminant analysis, PLS-DA)模型, 并对其判别模型进行分析, 其中 Fe(I) 的 RMSEC 为 0.394,  $R_c$  为 0.871, 总误判率为 23.1%;RMSEP 为 0.454,  $R_p$  为 0.841, 总误判率为 26.6%。光谱融合的 RMSEC 为 0.341,  $R_c$  为 0.905, 总误判率为 15.5%;RMSEP 为 0.395,  $R_p$  为 0.867, 总误判率为 22.7%;利用归一化、多元散射校正(MSC)、标准正态变换(SNV)和正交信号校正(OSC)4 种预处理方法对原始光谱进行预处理, 并建立 PLS-DA 模型。研究结果表明, 利用 LIBS 技术结合 OSC 光谱预处理和 PLS-DA 建模方法, 模型的 RMSEC 为 0.027,  $R_c$  为 0.994, 总误判率为 0;RMSEP 为 0.023,  $R_p$  为 0.995, 总误判率为 0, 对 3 种类别的柑橘叶片能进行较好地分类。

**关键词** 激光诱导击穿光谱; 柑橘; 黄龙病; 无损检测; 光谱融合

**中图分类号** O 657.3    **文献标识码** A    **文章编号** 1000-2421(2022)01-0255-07

柑橘是世界上重要的经济作物<sup>[1]</sup>。目前, 柑橘产业的发展受到各种病害的侵袭和威胁, 其中, 柑橘黄龙病是柑橘生产中威胁最大的毁灭性病害<sup>[2]</sup>。柑橘黄龙病的发病症状主要表现为患病植株长势衰退, 抽梢短而小, 树叶出现斑驳性黄化和整体黄化枯萎, 柑橘植株果实变小且果柄端橘红色, 其余部分青色, 俗称红鼻子果<sup>[3-4]</sup>。对发病轻的柑橘果树, 挖除病株后可采用无病苗补植, 然后加强对黄龙病的监测和防治;当柑橘黄龙病发生的范围很广时, 应将全园的苗木都挖掉, 重新栽种未受该病影响的苗木。找到一种快速、有效、无损的柑橘叶片黄龙病检测方法, 对柑橘产业健康持续发展具有重要意义。

柑橘黄龙病的传统诊断方法主要有田间症状诊断法、电镜观察法以及 PCR 检测法等<sup>[4-6]</sup>。由于黄龙病症状非常复杂, 上述检测方法在对柑橘黄龙病检测中都存在不足之处。其中, 田间症状诊断法的缺点是主观性较强, 准确率不高<sup>[6-7]</sup>;病菌分布大小不均匀和采集方法不正确会导致电镜观察法准确率

不高<sup>[7]</sup>;血清学检测法抗体的制备技术复杂以及检测范围较窄<sup>[8]</sup>;PCR 检测则成本较高, 不适合用于大田果园批量检测<sup>[9]</sup>。为此, 研究人员尝试采用无损检测方法来检测或及时发现病树, 如王凡等<sup>[10]</sup>利用高光谱技术对黄龙病进行检测并对病害进行了分类;刘燕德等<sup>[11]</sup>采用近红外光谱对感染黄龙病的柑橘叶片、缺素叶片及健康叶片等样品进行了分析。但高光谱和近红外存在图谱结合比较复杂、测定精度高等缺点。激光诱导击穿光谱技术(laser-induced breakdown spectroscopy, LIBS)<sup>[12]</sup>能够检测试验样品中元素的光谱强度, 可以用于农业研究。如章琳颖等<sup>[13]</sup>运用九点平滑(SM)结合多元散射校正(MSC)对脐橙果汁进行 LIBS 数据预处理, 然后采用主成分分析(PCA)结合多层感知器神经网络(MLP)和径向基函数神经网络(RBF)模型对健康和感染黄龙病的脐橙进行快速判别。刘燕德等<sup>[14]</sup>采用 MSC 光谱预处理方法和 PCA 分类法, 并建立三维模型分析, 可以很好地将感染炭疽病的油茶叶

收稿日期: 2021-11-17

基金项目: 国家自然科学基金项目(31760344); 水果光电检测技术能力提升项目(S2016-90); 江西省教育厅科学技术研究项目(GJJ60516); 江西省优势科技创新团队建设计划项目(20153BCB24002); 南方山地果园智能化管理技术与装备协同创新中心(赣教高字[2014]60 号)  
欧阳爱国, E-mail: ouyang1968711@163.com

片和健康油茶叶片区分开来,建立的 PLS-DA 模型的识别率为 90%。

LIBS 在植物病害检测中具有比较简单、方便、新颖和突出等特点,目前有关 LIBS 应用于柑橘叶片病害检测的研究报道不多。柑橘叶片的生长情况可直接反映柑橘果树及整个种植区柑橘果实的健康程度。本研究基于健康柑橘叶片和感染黄龙病柑橘叶片的 LIBS 及其光谱响应,建立基于 LIBS 的柑橘叶片黄龙病检测方法,旨在进一步扩展 LIBS 的应用范围,并为柑橘叶片营养元素的检测提供新的参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 样品制备

1) 样品采集。2020 年 10 月在江西省赣州市的果园采集柑橘的健康叶片、中度感染黄龙病的叶片和重度感染黄龙病的叶片各 100 片。将摘取到的鲜叶放入保鲜袋中保存,并将冰袋放入其中保证柑橘叶片的新鲜度。

2) 样品制备。采用去离子水反复冲洗叶片表面,去除柑橘叶片表面上灰尘和泥垢;再用吸水纸擦拭,在通风处放置 2 h,让其自然晾干,以减少水珠对试验结果的影响。最后装袋并分类标号。

### 1.2 试验设备

本研究采用的 LIBS 试验设备为 MX2500+(海洋光学),其系统原理图如图 1 所示。Nd:YAG 激光器在纳秒量级的范围内激发出能量较高、脉宽较大的激光,经反射后由透镜聚焦到柑橘叶片表面,然后击打叶片表面产生等离子体。由光纤收集后传输到 5 通道光谱仪。通过 MX2500+ 所配套的 MaxLIBS

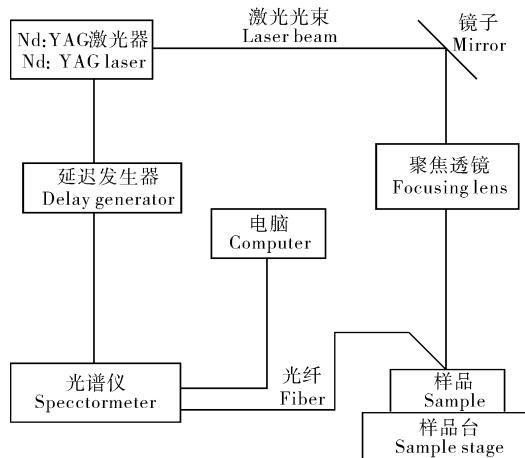


图 1 LIBS 系统原理图

Fig.1 A schematic diagram of LIBS system

软件对元素的波长和光谱强度进行采集。

激光能量设置为 50 mJ,光谱仪的波长范围为 198.71~727.69 nm,光学分辨率 0.1 nm,延迟时间设定为 2 μs。在采集过程中,每个叶片样品重复采集 6 个 LIBS 光谱数据,这样可以涉及叶片的不同部位。再将采集到的 6 个 LIBS 光谱数据的平均值作为试验分析数据,目的是为了减小误差和样品的不平整性对试验结果的影响。

### 1.3 数据处理

数据预处理的目的在于除去数据中含有的噪音和无用的信息,如激光器激光能量的波动、光谱仪分辨率的差异、外部环境的差异以及样品不均匀等因素,提高建立模型的预测精度,增强建立模型的稳健性<sup>[14]</sup>。本研究采用归一化(normalization)、多元散射校正(multiplicative scatter correction, MSC)、标准正态变换(standard normal variate, SNV)和正交信号校正(orthogonal signal correction, OSC)4 种光谱预处理方法<sup>[15]</sup>。

偏最小二乘是最常用的多元线性校正技术,可以同时分解光谱矩阵 X 和浓度矩阵 Y,消除无用的噪声信息,使其在实际应用中具有更强的鲁棒性<sup>[16]</sup>。模型公式如下:

$$Y = bX + e \quad (1)$$

式(1)中,b 表示回归系数的向量,e 表示模型残差。

根据 NIST 的标准原子光谱数据库,预选光谱 P(Ⅱ) 645.999 nm, Mn(Ⅰ) 279.483 nm, Mn(Ⅰ) 280.379 nm, Si(Ⅰ) 251.432 nm 和 Fe(Ⅰ) 252.285 nm 这 5 条 LIBS 光谱作为分析感染黄龙病柑橘叶片的谱线。这些微量元素与柑橘叶片组织密切相关,即能区分柑橘叶片是否健康。采用 Unscrambler10.1 软件中的 Normalization、MSC、SNV 和 OSC 4 种预处理方法和偏最小二乘判别分析(partial least square discriminant analysis, PLS-DA)对 LIBS 光谱数据进行分类处理。

## 2 结果与分析

### 2.1 叶片 LIBS 光谱特征分析

P(Ⅱ) 的 LIBS 特征光谱如图 2 所示。由图 2 可知,P(Ⅱ) 的特征光谱在波长 645.999 nm 处,健康柑橘叶片的 P(Ⅱ) 特征光谱强度明显高于感染黄龙病的柑橘叶片,并且健康柑橘叶片、中度感染黄龙

病的柑橘叶片和重度感染黄龙病的叶片的 P(II)特征光谱强度呈线性下降。P有利于植物的新陈代谢,能使叶片变得更加耐旱和耐寒。如果柑橘叶片中的P含量较低,就会影响植物的新陈代谢。

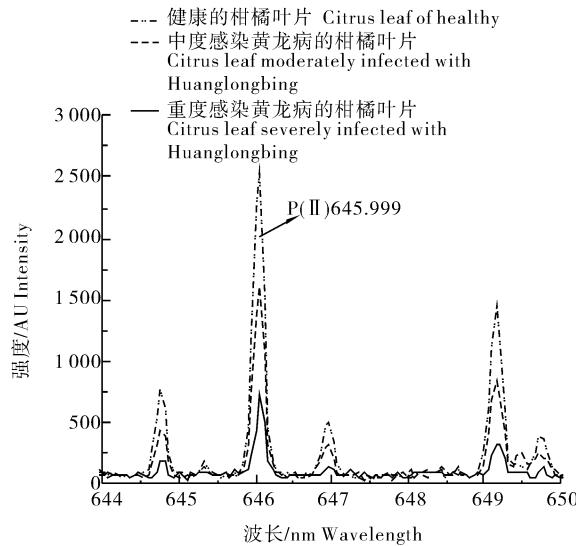


图2 柑橘叶片在 644~650 nm 波长范围内 P(II) 的 LIBS 光谱

Fig.2 P(II) LIBS spectra of citrus leaves in the wavelength range of 644-650 nm

Mn(I)的LIBS特征光谱如图3所示。由图3可知,Mn(I)的特征光谱谱线在279.483 nm和280.379 nm处。可以发现感染黄龙病柑橘叶片中Mn(I)的特征光谱强度明显低于健康柑橘叶片中的Mn(I)的特征光谱强度。原因是Mn是维持叶绿体结构必不可少的微量元素。当叶片非常缺乏Mn时,叶脉间会逐渐出现黄化。

Si(I)和Fe(I)的LIBS特征光谱如图4所示。由图4可知,Si(I)和Fe(I)在波长251.432 nm和252.285 nm处有明显的特征峰,通过对比图4中的强度值,健康柑橘叶片中Si(I)的特征光谱强度明显高于感染黄龙病柑橘叶片中Si(I)的特征峰。Si在植物生长中扮演着重要的角色,并且能抵抗攻击植物的病原体。健康柑橘叶片中高含量的Si对抗病原体有着很重要的作用;但感染黄龙病的柑橘叶片中Si含量较低,是因为受到了黄龙病的危害。此外,健康柑橘叶片中Fe(I)的特征光谱强度要比感染黄龙病柑橘叶片中Fe(I)的特征光谱强度高,原因是Fe是形成叶绿素不可或缺的微量元素之一,健康柑橘叶片中含有的大量Fe参与氧化还原反应,促进氮素代谢,并且能增强植株的抗原

体,而感染黄龙病的柑橘叶片的表面上出现病斑且病斑周围呈淡黄色,出现缺铁变黄的症状。

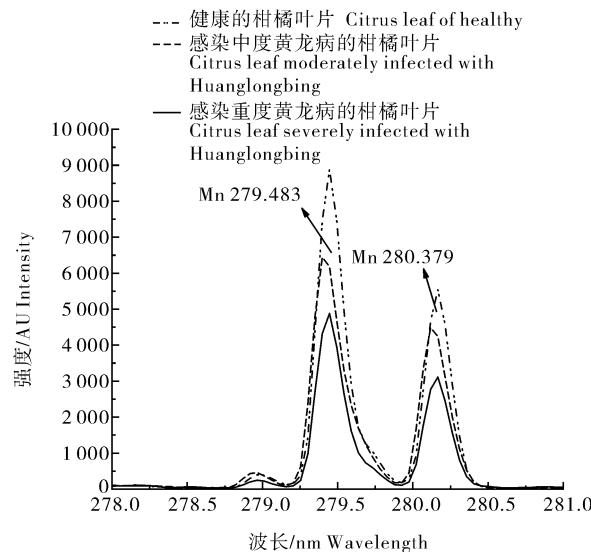


图3 柑橘叶片在 278~281 nm 波长范围内 Mn(I) 的 LIBS 光谱

Fig.3 LIBS spectra of Mn(I) in citrus leaves in the wavelength range of 278-281 nm

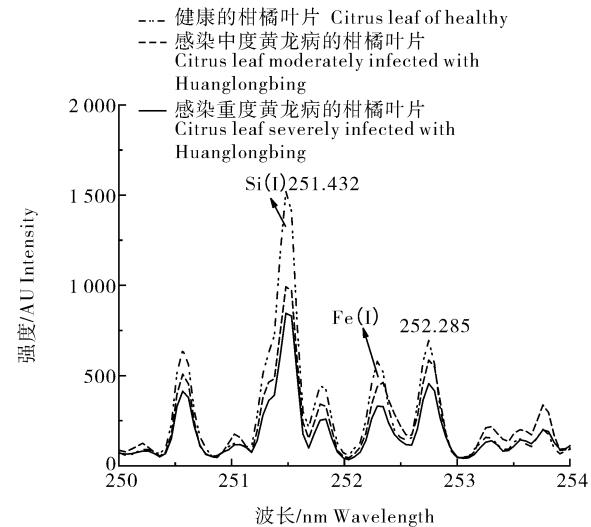


图4 柑橘叶片在 250~254 nm 波长范围内 Si(I) 和 Fe(I) 的 LIBS 光谱

Fig.4 LIBS spectra of Si(I) and Fe(I) in the wavelength range of 250-254 nm in citrus leaves

综上,感染黄龙病的柑橘叶片中P(II)、Mn(I)、Si(I)和Fe(I)的特征光谱强度显著低于健康柑橘叶片中P(II)、Mn(I)、Si(I)和Fe(I)的特征光谱强度。而且柑橘叶片中的P、Mn、Si和Fe的LIBS信号强度与叶片的健康状态有着很强的相关性,LIBS信号强度随着叶片的病

害加重而逐渐减弱。因此,选用 P(II) 645.999 nm、Mn(I) 279.483 nm、Mn(I) 280.379 nm、Si(I) 251.432 nm 和 Fe(I) 252.285 nm 等 5 条 LIBS 特征光谱对健康、中度感染和重度感染黄龙病的柑橘叶片等 3 种情形进行分析。

## 2.2 单个特征光谱和特征光谱融合的 PLS-DA

使用 300 个样本用于建立偏最小二乘判别模型,其中健康柑橘叶片、中度感染黄龙病和重度感染黄龙病的柑橘叶片分别为 100 片。首先人为设定健康柑橘叶片样品为 1,感染中度黄龙病的柑橘叶片为 2,感染重度黄龙病的柑橘叶片为 3。若预测值介于 0.5 和 1.5 之间则判定为健康柑橘叶片,若预测值介于 1.5 和 2.5 之间则判定为中度感染黄龙病的柑橘叶片,若预测值介于 2.5 和 3.5 之间则判定为是重度感染黄龙病的柑橘叶片。然后将 300 个柑橘叶片

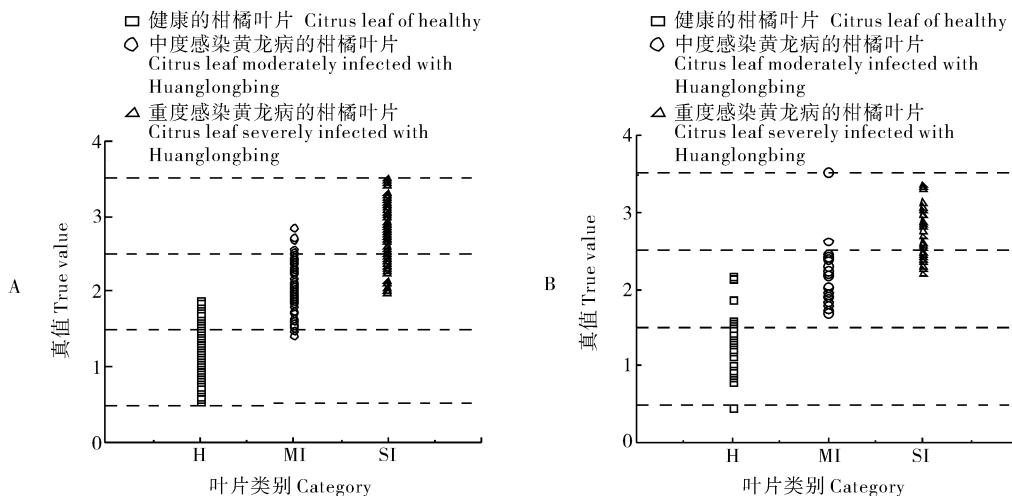
样本按照 3 : 1 的比例随机分为建模集(225 个样本)和预测集(75 个样本)。

从表 1 中可知,在没有预处理的情况下,当 5 个特征光谱单独用 PLS-DA 建模分析时,Fe(I) 的建模集均方根误差(root mean square error of calibration, RMSEC) 为 0.394, 建模集相关系数(correlation coefficient of calibration,  $R_c$ ) 为 0.871, 总误判率为 23.1%; 预测集均方根误差(root mean square error of prediction, RMSEP) 为 0.454, 预测集相关系数(correlation coefficient of prediction,  $R_p$ ) 为 0.841, 总误判率为 26.6%。将 5 条特征光谱进行光谱融合,可以看到建模效果有所提高,模型的 RMSEC 为 0.341,  $R_c$  为 0.905, 总误判率为 15.5%, RMSEP 为 0.395,  $R_p$  为 0.867, 总误判率为 22.7%。图 5 为元素 Fe(I) 特征光谱的建模模型结果,图 6 为 5 种特征光谱融合的建模模型结果。

表 1 单个特征光谱和 5 个特征光谱融合的 PLS-DA 模型结果

Table 1 The results of PLS-DA model combining single feature spectra and five feature spectra

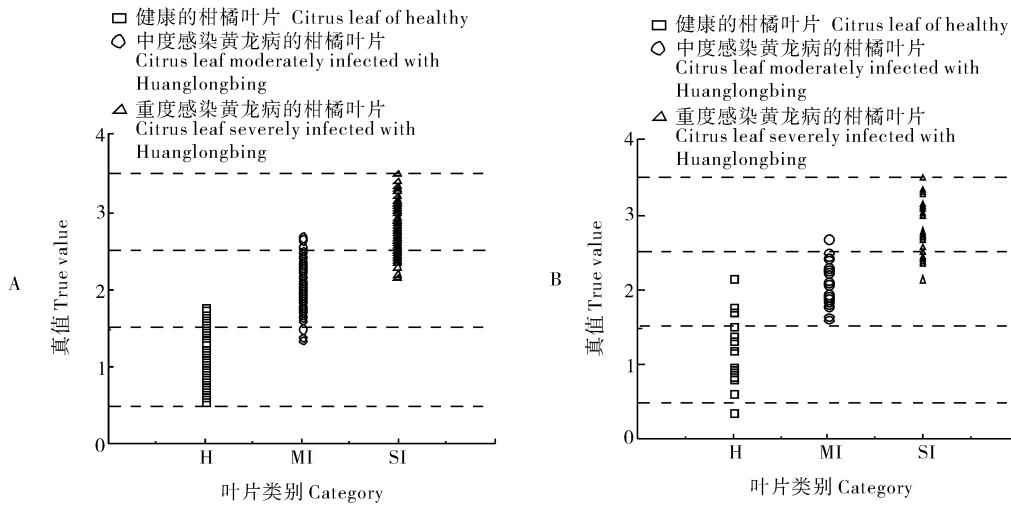
特征光谱 Feature spectrum	建模集 Modeling set			预测集 Prediction set		
	RMSEC	$R_c$	误判率/% Misjudgment rate	RMSEP	$R_p$	误判率/% Misjudgment rate
P(II) 645.999 nm	0.466	0.812	25.8	0.563	0.728	36.0
Mn(I) 279.483 nm	0.484	0.804	27.6	0.496	0.812	33.3
Mn(I) 280.379 nm	0.484	0.804	27.6	0.496	0.812	33.3
Si(I) 251.432 nm	0.458	0.828	31.1	0.526	0.751	33.3
Fe(I) 252.285 nm	0.394	0.871	23.1	0.454	0.841	26.6
5 个特征光谱融合 Fusion of five feature spectra	0.341	0.905	15.5	0.395	0.867	22.7



A: 建模集 Modeling set; B: 预测集 Prediction set; H: 健康的柑橘叶片 Citrus leaf of healthy; MI: 中度感染黄龙病的柑橘叶片 Citrus leaf moderately infected with Huanglongbing; SI: 重度感染黄龙病的柑橘叶片 Citrus leaf severely infected with Huanglongbing。下同 The same as below.

图 5 Fe(I) 特征光谱的 PLS-DA

Fig.5 PLS-DA model of Fe(I) feature spectrum



A: 建模集 Modeling set; B: 预测集模型 Prediction set.

图 6 5个特征光谱融合的 PLS-DA

Fig.6 PLS-DA model for the fusion of five feature spectra

### 2.3 基于不同预处理方法的 PLS-DA

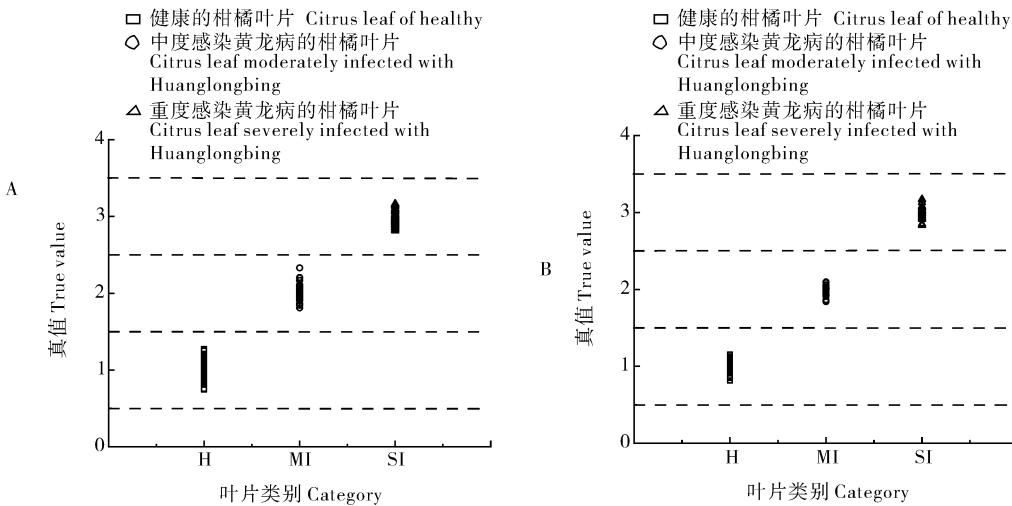
5个特征光谱融合之后,根据3:1比例划分好的建模集和预测集建立柑橘叶片的PLS模型,并使用4种预处理方法(Normalization、MSC、SNV、OSC)对光谱进行处理,结果见表2。由于OSC是

通过正交投影除去光谱阵中无关的信息,再进行多元校正运算,以达到简化模型以及提高模型预测能力的目的。因此,选取OSC预处理后,所建立的模型最佳,其中RMSEC为0.027,  $R_c$ 为0.994,总误判率为0; RMSEP为0.023,  $R_p$ 为0.995,总误判率为0。图7为结合预处理后最优的PLS-DA模型。

表 2 不同预处理方法的 PLS-DA 模型结果

Table 2 PLS-DA model results of different pretreatment method

预处理方法 Pretreatment methods	建模集 Modeling set			预测集 Prediction set		
	RMSEC	$R_c$	误判率/% Misjudgment rate	RMSER	$R_p$	误判率/% Misjudgment rate
Normalization	0.321	0.916	13.3	0.355	0.877	14.7
MSC	0.310	0.926	9.3	0.381	0.864	13.3
SNV	0.282	0.939	8.0	0.367	0.874	13.8
OSC	0.027	0.994	0.0	0.023	0.995	0.0



A: 建模集 Modeling set; B: 预测集模型 Prediction set.

图 7 OSC 预处理后的 PLS-DA

Fig.7 PLS-DA model after OSC pretreatment

### 3 讨 论

营养元素的变化作为判别植物是否染病的重要指标之一,对早期柑橘黄龙病的检测具有重要的意义。本研究分析了柑橘叶片中 P(Ⅱ)、Mn(Ⅰ)、Si(Ⅰ)和 Fe(Ⅰ)元素的 LIBS 光谱特征,发现这 4 种元素的 LIBS 信号特征光谱的强度与柑橘叶片是否感染黄龙病有关,随着柑橘叶片感染黄龙病的程度加重,LIBS 信号特征光谱的强度逐渐降低。另外,Fe(Ⅰ)的特征光谱用 PLS-DA 建模判别,建模集的误判率为 23.1%,预测集的误判率为 26.6%;将 5 条特征光谱融合在一起用 PLS-DA 建模判别,建模集的误判率为 15.5%,预测集的误判率为 22.7%。进一步利用 OSC 预处理方法并用 PLS-DA 建模方法进行建模判别,模型的识别率能达到 100%,可以较好地区分健康柑橘叶片、中度感染黄龙病的柑橘叶片和重度感染黄龙病的柑橘叶片这 3 种状态,并且 RMSEC、RMSEP 均有所降低, $R_c$  和  $R_p$  均有所提高,说明模型经过预处理优化后剔除了大量噪声信息,从而提高了模型的准确性和稳定性。研究显示,采用激光诱导击穿光谱技术结合 OSC 光谱预处理、PLS-DA 建模方法识别柑橘叶片黄龙病具有一定可行性。后续研究可以将叶片中的其他营养元素、其他病害用于实验分析,并与黄龙病病害进行对比分析,并改进预处理方法、波段筛选的方法以及建模方法来进一步提高模型的准确性、稳定性和适用性。

### 参考文献 References

- [1] 张浩.世界柑橘生产的变化及对我国柑橘发展的启示[J].农业开发与装备,2018(12):65,159. ZHANG H. The change of citrus production in the world and its enlightenment to citrus development in China[J]. Agricultural development & equipments,2018(12):65,159(in Chinese).
- [2] 韩鹤友,程帅华,宋智勇,等.柑橘黄龙病药物防治策略[J].华中农业大学学报,2021,40(1):49-57.HAN H Y,CHENG S H,SONG Z Y,et al.Strategies on drug prevention and control of citrus Huanglongbing[J].Journal of Huazhong Agricultural University,2021,40(1):49-57 (in Chinese with English abstract).
- [3] GRACA J V,SITUACION H Y,DEL M. Biology,history and world status of Huanglongbing [J].Memorias del taller internacional sobre El,2008,69:1-7.
- [4] 许美容,陈燕玲,邓晓玲.柑橘黄龙病症状与“*Candidatus Liberibacter asiaticus*”PCR 检测结果的相关性分析[J].植物病理学报,2016,46(3):367-373.XU M R,CHEN Y L,DENG X L. Correlations between symptoms of citrus Huanglongbing and PCR detection of ‘*Candidatus Liberibacter asiaticus*’[J].Acta phytopathologica sinica,2016,46(3):367-373(in Chinese with English abstract).
- [5] CEVALLOS-CEVALLOS J M,FUTCH D B,SHILTS T,et al.GC-MS metabolomic differentiation of selected citrus varieties with different sensitivity to citrus Huanglongbing[J].Plant physiology and biochemistry,2012,53:69-76.
- [6] 柏自琴,周常勇.柑橘黄龙病病原分化及发生规律研究进展[J].中国农学通报,2012,28(1):133-137.BAI Z Q,ZHOU C Y.The research progress of citrus Huanglongbing on pathogen diversity and epidemiology[J].Chinese agricultural science bulletin,2012,28(1):133-137(in Chinese with English abstract).
- [7] 邹敏,周常勇.柑橘黄龙病病原和检测方法研究进展[J].植物保护,2005,31(3):10-14.ZOU M,ZHOU C Y.Advances in pathogen research and detection technique of Huanglongbing [J].Plant protection,2005,31(3):10-14(in Chinese with English abstract).
- [8] 唐利华,郭堂勋,李其利,等.柑橘黄龙病田间诊断与检测技术研究进展[J].中国植保导刊,2018,38(8):81-87.TANG L H, GUO T X,LI Q L,et al.Research progress on field diagnosis and detection techniques for citrus Huanglongbing [J].China plant protection,2018,38(8):81-87 (in Chinese with English abstract).
- [9] 林亚玉,殷幼平,陈世钦,等.三种分子检测体系的比较及柑橘果园黄龙病监测[J].植物保护学报,2012,39(6):503-507.LIN Y Y,YIN Y P,CHEN S Q,et al.Comparative of citrus Huanglongbing molecular detection approaches and monitoring of the orchards[J].Acta phytotaxonomica sinica,2012,39(6):503-507(in Chinese with English abstract).
- [10] 王凡,李永玉,彭彦昆,等.基于可见/近红外透射光谱的番茄红素含量无损检测方法研究[J].分析化学,2018,46(9):1424-1431.WANG F,LI Y Y,PENG Y K,et al.Nondestructive determination of lycopene content based on visible/near infrared transmission spectrum[J].Chinese journal of analytical chemistry,2018,46(9):1424-1431(in Chinese with English abstract).
- [11] 刘燕德,肖怀春,邓清,等.柑橘黄龙病近红外光谱无损检测[J].农业工程学报,2016,32(14):202-208.LIU Y D,XIAO H C, DENG Q,et al.Nondestructive detection of citrus greening by near infrared spectroscopy [J].Transactions of the CSAE, 2016,32(14):202-208(in Chinese with English abstract).
- [12] 杨婷,李仟仟,史红安,等.3 种酚类物质对油茶炭疽病病菌的抑菌机制[J].江苏农业科学,2018,46(23):106-109.YANG T, LI Q Q,SHI H A,et al.Antifungal mechanism of 3 kinds of phenols against *Colletotrichum gloeosporioides* [J].Jiangsu agricultural sciences,2018,46(23):106-109(in Chinese).
- [13] 章琳颖,黎静,饶洪辉,等.基于 LIBS 的黄龙病脐橙元素检测与品质鉴别[J].激光与光电子学进展,2020,57(23):371-378. ZHANG L Y,LI J,RAO H H,et al.LIBS-based element detection and quality identification of Huanglongbing navel oranges [J].Laser & optoelectronics progress,2020,57(23):371-378 (in Chinese with English abstract).

- [14] 刘燕德,高雪,姜小刚,等.激光诱导击穿光谱的油茶炭疽病检测[J].光谱学与光谱分析,2020,40(9):2815-2820.LIU Y D, GAO X, JIANG X G, et al. Detection of anthracnose in *Camellia oleifera* based on laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Spectroscopy and spectral analysis, 2020, 40(9): 2815-2820(in Chinese with English abstract).
- [15] 余怀鑫,潘新星,朱旭,等.基于透射光谱技术的温州蜜柑含水率检测[J].华中农业大学学报,2021,40(1):86-92.YU H X, PAN X X, ZHU X, et al. Detecting water content of Satsuma mandarin based on transmission spectroscopy[J]. Journal of Huazhong Agricultural University, 2021, 40(1): 86-92(in Chinese with English abstract).
- [16] LI J B, WANG Q Y, XU L, et al. Comparison and optimization of models for determination of sugar content in pear by portable vis-NIR spectroscopy coupled with wavelength selection algorithm[J]. Food analytical methods, 2019, 12(1): 12-22.

## Detecting Huanglongbing in citrus leaves based on laser induced breakdown spectroscopy

OUYANG Aiguo<sup>1</sup>, LIU Xiaolong<sup>1</sup>, LI Bin<sup>1</sup>, LIN Tongzheng<sup>1</sup>, LIU Yande<sup>1</sup>, HUANG Min<sup>2</sup>, SONG Ye<sup>3</sup>

1. East China Jiaotong University, Intelligent Electromechanical Equipment Innovation Research Institute, Nanchang 330013, China;

2. Key Laboratory of Advanced Process Control for Light Industry, Ministry of Education, Jiangnan University, Wuxi 214122, China;

3. Ji'nan Fruit Research Institute, Ji'nan 250000, China

**Abstract** The laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) combined with chemometrics was used to qualitatively detect Huanglongbing in citrus leaves. The results showed that the LIBS signal intensities of elements P(II), Mn(I), Si(I) and Fe(I) in citrus leaves were directly related to the healthiness of citrus leaves, where the intensity of the characteristic peaks of P(II), Mn(I), Si(I) and Fe(I) in healthy, moderately and severely infected citrus leaves had a decreasing trend. Five characteristic spectrum were analyzed and fused together by spectral fusion to establish a partial least squares discriminant analysis (partial least square, PLS) model, in which the root mean square error (RMSEC) of the modeling set for Fe(I) was 0.394, the correlation coefficient ( $R_c$ ) of the modeling set was 0.871, and the total false positive rate was 23.1%. The prediction set mean square error (RMSEP) was 0.454, and the prediction set correlation coefficient ( $R_p$ ) was 0.841, with an overall misspecification rate of 26.6%. The RMSEC for spectral fusion was 0.341 and  $R_c$  was 0.905, with an overall false positive rate of 15.5%, and the RMSEP was 0.395 and  $R_p$  was 0.867, with an overall false positive rate of 22.7%. Meanwhile, four pre-processing methods including normalization, multiplicative scatter correction (MSC), standard normal variate (SNV) and orthogonal signal correction (OSC) were used to reduce the effects of noise and errors on the spectra, and to establish the PLS model. Results of the LIBS technique combined with orthogonal signal correction (OSC) spectral pre-processing and partial least squares (PLS) modeling methods showed that the RMSEC was 0.027 and  $R_c$  was 0.994 with a total false positive rate of 0. The RMSEP was 0.023 and  $R_p$  was 0.995 with a total false positive rate of 0. The three categories of citrus leaves were better classified. It is indicated that the feasibility of using LIBS technology to detect nutrients in citrus leaves. It will provide a method for rapidly detecting Huanglongbing in citrus leaf.

**Keywords** laser-induced breakdown spectroscopy; citrus; Huanglongbing; nondestructive testing; spectral fusion

(责任编辑:陆文昌)