

便携式蔬菜叶片重金属镉含量无损检测仪设计与试验

孙俊 胡双齐 周鑫 张林 武小红 戴春霞

(江苏大学电气信息工程学院, 镇江 212013)

摘要: 针对蔬菜叶片重金属镉检测传统方法存在的检测仪器体积大、检测成本高和具有破坏性等问题,提出一种基于可见光-近红外波段光谱蔬菜叶片重金属镉检测方法,并设计了一款无需预处理、检测速度快、体积小且便于携带的重金属镉检测仪,能够适用于移动式的现场检测。配置4个重金属镉胁迫梯度(0、1、3、5 mg/L)营养液,培育各镉胁迫的生菜样本,通过高光谱成像系统采集叶片反射光谱数据,利用主成分分析法(Principal component analysis, PCA)筛选出3个特征波长(550、680、800 nm),采用偏最小二乘回归法(Partial least squares regression, PLSR)搭建重金属镉检测模型,该模型测试集相关系数 R_p 为0.914 9,测试集均方根误差为0.527 1 mg/kg。使用自制的仪器做标定试验,选择A/D采集电压做参考,用标定数据进行建模,模型训练集相关系数 R_c 为0.858 1,训练集均方根误差为0.497 5 mg/kg,测试集相关系数 R_p 为0.843 2,测试集均方根误差为0.552 6 mg/kg,模型预测效果较好。最后对便携式重金属镉无损检测仪检测精度进行验证,选取与建模无关的30组镉胁迫生菜叶片实时检测,与标准理化值对比,均方根误差为0.32 mg/kg,绝对测量误差为-0.69~0.66 mg/kg,平均绝对误差为0.26 mg/kg,结果表明检测仪能够实现生菜叶片镉含量的实时无损检测。

关键词: 蔬菜叶片; 重金属镉; 无损检测; 可见光-近红外光谱; 便携式

中图分类号: S237 文献标识码: A 文章编号: 1000-1298(2022)02-0195-08 OSID: 

Design and Experiment of Portable Non-destructive Tester for Heavy Metal Cadmium Content in Vegetable Leaves

SUN Jun HU Shuangqi ZHOU Xin ZHANG Lin WU Xiaohong DAI Chunxia

(School of Electrical and Information Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

Abstract: Aiming at the problems of large size, high cost and destructive detection of the traditional method of heavy metal cadmium detection in vegetable leaves, a method for detecting heavy metal cadmium in vegetable leaves based on visible light – near-infrared spectroscopy was proposed, and a method was built without pretreatment. The heavy metal cadmium detection instrument with fast detection speed, small size and easy to carry can be suitable for mobile on-site detection. Nutrient solution of four heavy metal cadmium stress gradients (0 mg/L, 1 mg/L, 3 mg/L and 5 mg/L) was configured, lettuce samples were cultivated under each cadmium stress, and leaf reflectance data was collected through a hyperspectral imaging system. Three characteristic bands (550 nm, 680 nm and 800 nm) were selected by using principal component analysis (PCA), and a heavy metal cadmium detection model was built by using partial least squares regression (PLSR). The correlation coefficient R_p of test set was 0.914 9, and the root mean square error of test set was 0.527 1 mg/kg. The designed detection instrument for heavy metal cadmium in vegetable leaves included: light source part, signal processing part, display part, power supply part and control part. The size of the instrument was 50 mm × 70 mm × 60 mm. Using self-made instrument for calibration experiment, selecting A/D acquisition voltage as reference, calibration data were used for modeling, model training set correlation coefficient R_c was 0.858 1, training set root mean square error was 0.497 5 mg/kg, test set correlation coefficient R_p was 0.843 2, root mean square error of the test set was 0.552 6 mg/kg, and the model prediction performance was better. Finally, the

收稿日期: 2021-02-06 修回日期: 2021-03-06

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(31971788)、江苏省农业科技自主创新资金项目(CX(19)3089)、江苏高校优势学科建设工程(三期)项目(PAPD-2018-87)和江苏省现代农业装备与技术协同创新中心项目(4091600030)

作者简介: 孙俊(1978—),男,教授,博士生导师,主要从事计算机技术在农业工程中的应用研究, E-mail: sun2000jun@ujs.edu.cn

detection accuracy of the portable heavy metal cadmium nondestructive testing instrument was verified. Totally 30 groups of cadmium-stressed lettuce leaves were selected for real-time detection, which were not related to the modeling. Compared with the standard physical and chemical values, the root mean square error was 0.32 mg/kg, and the absolute measurement error was $-0.69 \sim 0.66$ mg/kg, the average absolute error was 0.26 mg/kg. The results showed that the instrument can realize real-time non-destructive detection of cadmium content in lettuce leaves.

Key words: vegetable leaves; heavy metal cadmium; non-destructive testing; visible light – near-infrared spectroscopy; portable

0 引言

镉是常见的重金属污染物之一,其高水溶性、神经毒性、诱变性和致癌性使其对活生物体具有极高的毒性^[1]。近年来,污水灌溉、农用物质的不合理使用、固体废弃物的堆放及处置等造成了镉污染土壤和水环境的情况越来越严重,蔬菜等食品均受到了不同程度的污染^[2]。不同蔬菜对重金属镉吸收存在差异,其中叶菜类蔬菜对重金属镉的累积效应明显^[3-4]。镉可通过蔬菜入人体,引起慢性中毒^[5]。因此,快速有效地检测蔬菜重金属污染成为研究焦点。传统的化学检测方法步骤繁琐,耗时费力,具有一定的破坏性,而光谱具有分辨率高、波段多的优点^[6-7],为实时高效检测重金属污染提供了可能。

在蔬菜中,镉能抑制光合作用,降低对水分和养分的吸收,导致根尖黄化、生长迟缓、褐变、超微结构损伤,最终导致死亡^[8]。当用高浓度的镉溶液胁迫蔬菜生长,会破坏蔬菜细胞叶绿体结构,导致其光合色素含量下降,光合作用强度和呼吸强度下降、碳水化合物代谢失调以及其他一系列生理代谢紊乱^[9]。上述症状会影响叶片对光的吸收或反射,引起蔬菜叶片光谱反射率的变化,并且镉胁迫下光谱反射率变化较大,利用特定的光谱波段可识别出蔬菜叶片重金属镉的含量变化^[10]。目前,国内外学者对通过光谱检测重金属镉污染进行了研究。顾艳文等^[11]利用相关分析法分别对一阶导数光谱、光谱参数与小白菜叶片镉含量进行统计分析,从叶绿素含量、含水率、细胞结构 3 方面筛选出 6 种光谱参数,分别建立回归预测模型,取得了良好的预测效果;李岚涛等^[12]基于菊苣叶片一阶微分光谱(FDR)建立偏最小二乘回归(PLS)模型 FDR-PLS,根据模型中各波段无量纲评价指标重要性投影(VIP)值,筛选出 6 个特征波长,实现了数据降维,取得了良好的预测效果;关丽等^[13]分析镉污染胁迫水稻的叶片色素含量、水分含量、细胞结构、叶面积指数等生理参数与光谱指数的响应关系,确定 MCARI (Modified chlorophyll absorption in reflectance index)、NDVI (Normalized difference vegetation index)、RVS (Red-

edge vegetation stress index)和 RVI (Ratio vegetation index)作为光谱诊断指数,建立预测模型,可快速、准确地诊断水稻镉污染胁迫;HEDE 等^[14]构建绿波短波近红外植被指数 VIGS (Vegetation index considering greenness and shortwave infrared)探究植被在重金属 Cd、Cu、Pb 和 Zn 胁迫下的敏感程度,与归一化植被指数对比,VIGS 值对胁迫更敏感,能放大胁迫差异。以上方法说明用光谱检测蔬菜叶片重金属含量可行,但关于便携式蔬菜叶片重金属镉含量无损检测仪研究鲜见报道。

本文基于镉胁迫下培育生菜获取样本数据,使用主成分分析法(Principal component analysis,PCA)提取特征波段,根据所选波段使用偏最小二乘回归法(Partial least squares regression,PLSR)建立预测模型,设计相匹配的硬件电路,设计一款适用于现场检测的便携式蔬菜叶片重金属镉检测仪。

1 波段选取

1.1 试验材料

试验采用珍珠岩装袋模式在无土环境中培育,试验地点在江苏大学现代农业装备与技术省部共建重点实验室 Venlo 型温室,试验品种为意大利耐抽薹生菜。为了在叶片中产生不同浓度的镉,在苗期(6~7 叶片)使用 4 种不同浓度的 CdCl₂溶液进行灌溉,4 个梯度水平分别设置为 0 (空白对照,CK)、1、3、5 mg/L,选用标准配方霍格兰营养液浇灌。每种浓度配置的试剂剂量为 500 mL,每天早上(07:00)和晚上(18:00)进行营养液浇灌,中午(12:00)进行胁迫试剂浇灌,每次试剂量为 70 mL,连浇 7 d。

在 4 种不同浓度的镉胁迫下,莲座期从每株生菜随机选取一片生菜叶,每类镉胁迫叶片有 48 片,共计 192 个生菜叶片样本。将 192 个生菜叶片样本分别保存在不同的塑料袋中,并在植物保鲜盒(温度为 -7℃)中放置不同的标签,然后送至实验室进行高光谱图像采集,并对镉含量进行化学分析。

1.2 光谱数据采集

使用高光谱成像系统对生菜叶片进行反射高光谱图像的采集。该系统包括高光谱图像摄像机

(ImSpector, V10E, Spectra Imaging Ltd., 芬兰)、光源系统(2900, Illumination Technologies Inc.)、位移控制台(Zolix TS200AB, 卓立汉光, 中国)、暗箱(DC1300, 五铃光学, 中国)、数据采集和预处理软件(SpectraCube, Auto Vision Inc., 美国)和计算机。使用前先将仪器预热 30 min, 然后进行黑白板校正, 实际采集时将生菜样本放置在位移控制台上, 设定摄像机曝光时间为 50 ms, 位移台移动速度为 1.25 mm/s。高光谱摄像头的图像分辨率为 819 像素×1 024 像素, 光谱分辨率为 2.8 nm, 光谱范围 400~1 000 nm, 采集 478 个波长下的高光谱图像, 共获取 192 个高光谱图像。将高光谱图像导入 ENVI 软件选取感兴趣区域(Region of interest, ROI), 采用波段比结合阈值分割的方法, 将整个叶片区域作为 ROI, ROI 内的平均光谱信息作为镉胁迫叶片的光谱信息^[15]。

1.3 重金属镉含量测量

按照 GB 5009.15—2014《食品中镉的测定》中的石墨炉原子吸收光谱法测定生菜叶片中镉的含量, 其基本原理是试样经酸消解后, 注入一定量样品消化液于原子吸收分光光度计石墨炉中, 电热原子化后吸收 228.8 nm 共振线, 在一定浓度范围内, 吸光度与镉含量成正比, 采用标准曲线法定量^[16]。方法检出限为 0.001 mg/kg, 定量限为 0.003 mg/kg。生菜叶片样品镉含量检测结果如表 1 所示。

表 1 样本镉含量实际值

Tab.1 Actual values of cadmium content in samples			
试剂胁迫梯度/ (mg·L ⁻¹)	生菜叶片中镉含量/(mg·kg ⁻¹)		
	最小值	最大值	平均值
0	0	0.011	0.005
1	0.514	0.769	0.620
3	1.227	1.753	1.435
5	2.833	4.614	3.491

从表 1 可以看出, 镉胁迫梯度与生菜叶片镉含量呈正相关, 随着镉胁迫梯度增加, 生菜叶片镉含量也递增。

1.4 特征波段选取

为了消除噪声对光谱分析带来的影响, 选择 S-G(Savitzky-golay) 五点平滑^[17]。光谱数据中有很多波段, 波段之间存在信息冗余^[18]。选择合适的数据降维算法可提高数据预测建模的效率和精度。本文采用主成分分析(PCA)对原始光谱数据进行特征波长选择, 达到降维的目的^[19-24]。在 Matlab R2019b 中运行 PCA 算法, 所得前 4 个主成分的累积贡献率见表 2。从表 2 看出, 前 4 个主成分累积贡献率已达到 99.397 8%, 说明前 4 个主成分包含

了原始光谱 99.397 8% 以上的信息。图 1 为前 4 个主成分在波段 400~1 000 nm 光谱范围下的权重, 根据主成分权重的波峰或波谷位置选择敏感波长, 选择 550、680、800 nm 3 个特征波长。图 2 是特征波长分布图, 波长 550 nm 反映了叶片中叶绿素以及氮素含量的变化, 叶绿素含量与波长 550 nm 处反射率存在一个反相关关系, 随着叶片中氮含量降低, 叶绿素含量减少, 反射率变大, 叶子会从绿色变成黄绿色; 波长 680 nm 位于可见光区的“红边”范围, 红边的位置是叶绿素吸收的函数, 叶绿素在波长 680 nm 及其周围有很强的吸收能力, 叶绿素含量增加时, 吸收区域向外扩散, 红边延伸到更高波长, 直观表现为波长 680 nm 处反射率变大; 波长 800 nm 处的反射率与叶细胞结构以及细胞内含水量有关, 水分和细胞结构影响了近红外区域的能量与叶片的相互作用方式, 施加在蔬菜上的不同水位足以改变细胞的膨胀度, 当水分不足, 细胞的膨胀度下降, 细胞间隙变大, 反射的能量增加, 表现为反射率变小^[25-27]。在叶细胞中, 镉离子会破坏细胞中的叶绿体结构, 干扰叶绿素的合成, 造成植物叶绿体的降解, 镉胁迫还会减少植物对水分的吸收, 影响植物光合作用^[28]。

表 2 PCA 主成分累积贡献率
Tab.2 PCA principal component accumulation contribution rate

主成分	PC1	PC2	PC3	PC4
累积贡献率/%	71.646 3	96.648 1	98.644 8	99.397 8

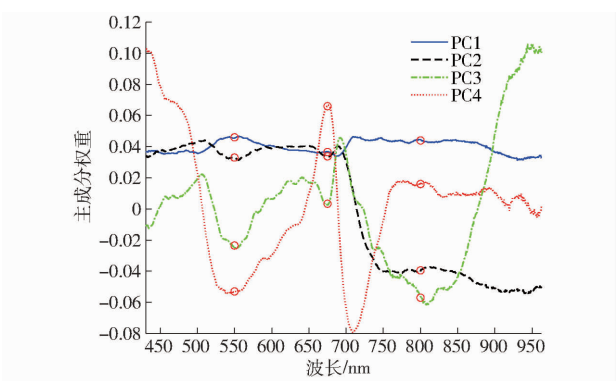


图 1 前 4 个主成分权重

Fig.1 The first four principal component weight coefficients

1.5 数据建模

本文采用 PLSR 建模^[29-35], 将 192 个样本划分为训练集和测试集, 按照比例 3:1 从每种样本(4 种样本)中随机选取 36 个样本作为训练集(144 个样本), 剩余样本作为测试集(48 个样本), 使用 PLSR 基于训练集样本数据建立预测模型为

$$y = 100.938\ 5R_{550} + 32.529\ 3R_{680} + 7.691\ 3R_{800} - 5.783\ 6$$

(1)

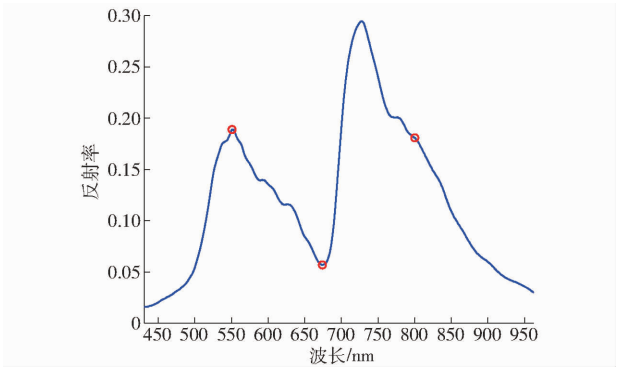


图 2 特征波长分布

Fig. 2 Characteristic wavelength distribution

式中 y ——叶片重金属含量的预测值
 R_{550} 、 R_{680} 、 R_{800} ——550、680、800 nm 处的光谱反射率

采用训练集相关系数 (R_c)、测试集相关系数 (R_p)、训练集均方根误差 (RMSEC)、测试集均方根误差 (RMSEP) 作为评价模型性能的指标。 R_c 、 R_p 越接近于 1, RMSEC、RMSEP 越接近于 0, 模型性能越好。

模型性能评价结果训练集相关系数 R_c 为 0.927 1, 训练集均方根误差 RMSEC 为 0.506 4 mg/kg, 测试集相关系数 R_p 为 0.914 9, 测试集均方根误差 RMSEP 为 0.527 1 mg/kg, 说明模型对生菜叶片重金属镉含量有较好的预测能力。图 3 为测试集预测结果与真实值对比, 预测结果与真实结果误差在可接受范围内, 说明波长 550、680、800 nm 检测可行。

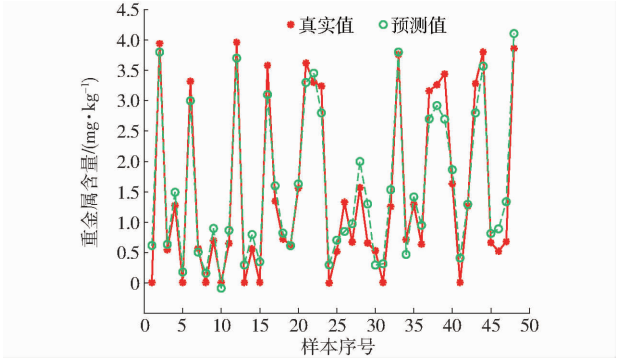


图 3 建模后预测与期望输出结果对比

Fig. 3 Comparison of predicted and expected output results after modeling

2 仪器设计

2.1 硬件设计

图 4 为便携式蔬菜叶片重金属镉含量无损检测仪的硬件结构图。该检测仪主要由主控部分、光源部分、信号处理部分、输入输出部分、电源部分组成。主控部分负责控制其他部分并处理数据;光源部分负责发出光照强度稳定且中心波长为 550、680、800 nm

波段的光;信号处理部分负责将光信号转换成电信号,并对信号进行放大、A/D 转换等操作,便于主控部分处理;输入输出部分用于完成和用户的交互;电源部分为其他部分提供稳定供电。

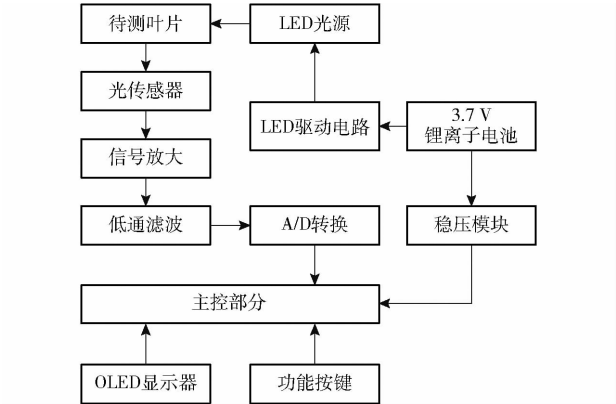


图 4 蔬菜叶片重金属镉检测仪硬件结构图

Fig. 4 Hardware structure diagram of plant leaf heavy metal cadmium detector

2.1.1 光源驱动电路

选取中心波长分别为 550、680、800 nm 的 LED, 光源驱动电路采用 TPS61040 高频升压转换器, 开关频率高达 1 MHz, 对于电池供电, 当电压变化时 (3.7 ~ 4.2 V), 输出端电压恒定, 不受输入端的影响, 保持了 LED 光源的稳定, 光源驱动电路如图 5 所示。

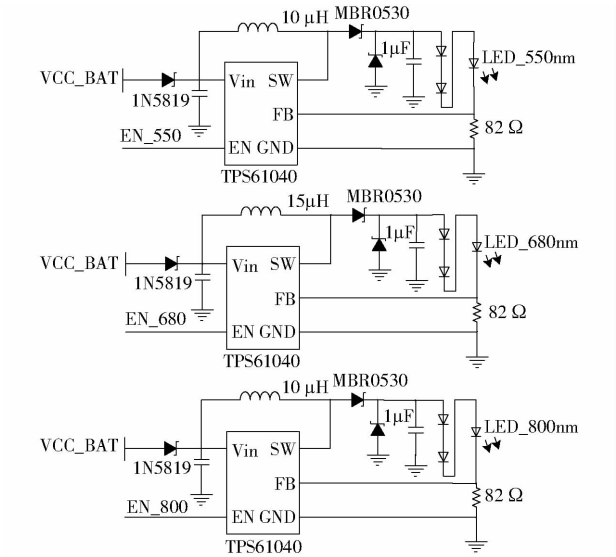


图 5 光源驱动电路

Fig. 5 Light source driving circuit

2.1.2 信号处理电路

信号处理部分由三路 AD8500 放大电路以及三输入的 A/D 电路组成, 每路放大后的信号分别输入到 A/D 电路的差分输入端。由于不同类型的光电二极管灵敏度不同, 调节每路放大电路的增益系数, 使得放大后的信号输出摆幅都等于 3 V, 在 A/D 电路电压采样范围内, 3 个 AD8500 放大器同相端连接到 3.15 V 共模电压, 同时三路光电二极管阴极也连

接到 3.15 V。3.15 V 共模电压同时还驱动了 ADC 差分输入正输入引脚,当二极管电流为 0,放大后的输出信号为 3.15 V,此时 ADC 差分输入为 0 V,A/D 输出编码为 0,当满量程光强度,放大电路输出电压 0.15 V,ADC 差分输入电压为 3 V,A/D 输出最大编码,A/D 输出码通过 SPI 总线传递给单片机,单片机进而计算反射率,信号处理电路如图 6 所示。

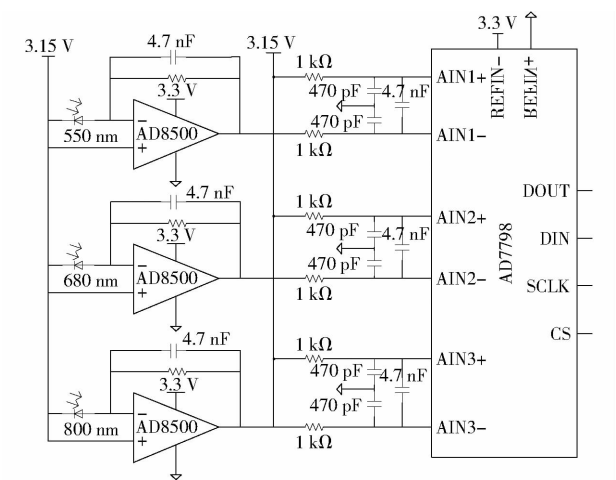


图 6 信号处理电路
Fig. 6 Signal processing circuit

2.2 光路设计

光路包含发射部分和接收部分,结构图如图 7 所示。发射部分由 LED 灯珠、滤光片、反光杯和光学窗口片组成。3 个 LED 灯珠中心波长分别为 550、680、800 nm,LED 围绕接收部分呈环形排列,3 个 LED 分别与接收部分中心夹角 120°,LED 前端放置有滤光片,光谱带宽 10 nm,滤光片顶端套有反光杯,反光杯起到聚光的作用,选用光亮铝灯杯,聚光效果更佳,能有效降低光损,提高光效^[36],光源与叶片呈 45°夹角,探测器与叶片间有光学窗口片,避免了探测器内部与叶片直接接触。接收部分由聚焦透镜和光电二极管组成,反射光经由聚焦透镜后被光电二极管接收,光电二极管距离待测叶片 15 mm,

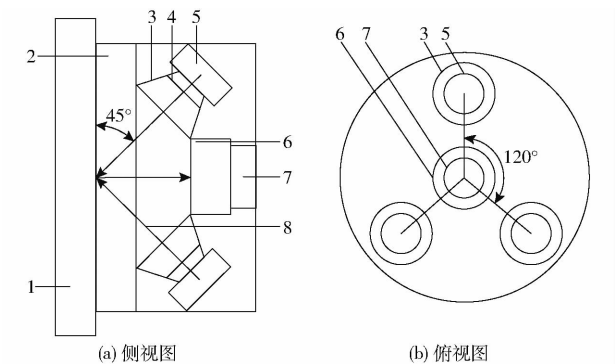


图 7 光源结构示意图
Fig. 7 Light source structure diagrams

1. 叶片 2. 窗口片 3. 反光杯 4. 滤光片 5. LED 光源 6. 聚焦透镜 7. 光电二极管 8. 光线路径

光电二极管集成在 PCB 上。

2.3 整体结构设计

检测仪整体结构采用 SolidWorks 软件设计,尺寸为 50 mm × 70 mm × 60 mm,外壳采用 3D 打印技术制作,材料为树脂。将壳体内部涂成黑色,消除外界环境光干扰以及内部漏光的影响。检测时,将蔬菜叶片平放仪器检测区域,图 8 为设计的蔬菜叶片重金属镉含量无损检测仪。

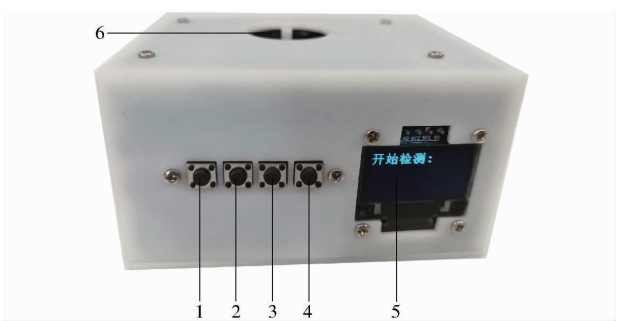


图 8 重金属镉含量无损检测样机
Fig. 8 NDT prototype for heavy metal cadmium content
1. 存储键 2. 上翻查询键 3. 下翻查询键 4. 检测键 5. 显示屏 6. 叶片检测区域

2.4 软件设计

检测装置的控制软件在 Keil MDK 中采用 C 语言编写,主要包括主函数、按键子函数、光源驱动子函数、A/D 驱动子函数、数据处理子函数和显示子函数等。主函数主要完成系统初始化,并协调其他各个子函数的运行;光源驱动子函数主要用于控制光源驱动电路的工作,进而控制 LED 的亮灭;按键子函数接收用户的输入;A/D 驱动子函数主要用于 A/D 初始化的配置,并实时读取输入口的电压;数据处理子函数根据光传感器采集到的数据计算叶片的反射率,并代入模型得出叶片重金属镉含量;显示子函数负责显示计算得到的光谱反射率和重金属镉含量,软件流程图如图 9 所示。

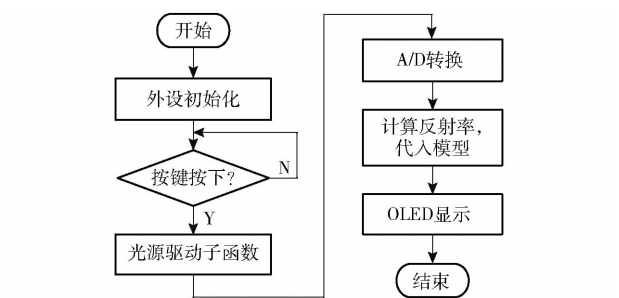


图 9 重金属镉含量检测软件流程图
Fig. 9 Flow chart of heavy metal cadmium content detection software

3 数据分析

3.1 蔬菜叶片反射率测量

打开自制的重金属镉检测仪电源,将反射率为

99.9% 的标准白板置于检测区域,按下检测键,读取放置白板时光传感器输出光照强度 W_{550} 、 W_{680} 和 W_{800} ,将反射率为 0 的标准黑板置于检测区域,按下检测键,读取放置黑板时光传感器输出光照强度 D_{550} 、 D_{680} 和 D_{800} ,随后,将叶片放置于检测区域,按下检测键,读取光通过蔬菜叶片反射后光传感器的输出光照强度 I_{550} 、 I_{680} 、 I_{800} ^[37]。为了减少叶片内部分布不均带来的影响,测量时避开主叶脉。每个叶片取 4 个不同的部位进行测定,取平均值作为测量结果,反射率计算式为

$$R_{550} = \frac{I_{550} - D_{550}}{W_{550} - D_{550}} \tag{2}$$

$$R_{680} = \frac{I_{680} - D_{680}}{W_{680} - D_{680}} \tag{3}$$

$$R_{800} = \frac{I_{800} - D_{800}}{W_{800} - D_{800}} \tag{4}$$

3.2 系统标定

用试验获得的生菜样本做标定试验,选择 A/D 采集电压做参考。用标准白板采集数据,获取最大 A/D 采集电压,再用标准黑板采集数据,获取最小 A/D 采集电压,完成黑白校正。对于 4 个梯度的样本,分别用仪器测量得到 A/D 采集电压,根据式(2)~(4)得到蔬菜叶片反射率,每个叶片取 4 个点,取平均值作为最终反射率,共得到 192 个标定数据,均值如表 3 所示。

表 3 仪器标定数据

Tab.3 Calibration data of instrument

生菜叶片 镉含量/ (mg·kg ⁻¹)	A/D 采集电压均值/V					反射率均值		
	白板	黑板	V_{550}	V_{680}	V_{800}	R_{550}	R_{680}	R_{800}
0.005	3.0	0.001	0.375	0.186	0.861	0.125	0.062	0.287
0.620	3.0	0.001	0.381	0.210	0.915	0.127	0.070	0.305
1.435	3.0	0.001	0.864	0.243	0.939	0.288	0.081	0.313
3.491	3.0	0.001	0.414	0.309	0.954	0.138	0.103	0.318

在 Matlab R2019b 中用标定数据进行建模,每个梯度样本下按照比例 3:1 随机抽取训练集样本和测试集样本,得到 144 个训练样本,48 个测试样本,PLSR 拟合线性曲线为

$$y = 105.4109R_{550} + 33.4299R_{680} + 4.9957R_{800} - 5.4315 \tag{5}$$

训练集相关系数 R_c 为 0.858 1,训练集均方根误差为 0.497 5 mg/kg,测试集相关系数 R_p 为 0.843 2,测试集均方根误差为 0.552 6 mg/kg,表明模型有较好的预测效果。根据式(5)的模型编写控制程序并写入单片机,可实现仪器对生菜叶片重金属镉含量的实时检测。

4 性能测试与验证

4.1 稳定性测试

4.1.1 光源稳定性

光源稳定性对蔬菜叶片的反射率影响较大,需要对光源的稳定性进行测试^[38]。由 LED 的伏安特性曲线可知,流过 LED 两端的电压和电流是非线性关系,当电压发生微小变化时,电流会产生很大的变化,因此选择 LED 的电流作为 LED 光源稳定性的参考。另外,LED 发出光强与 LED 两端的电流输出也是非线性的关系,驱动电路电流的稳定输出才能保证 LED 光强稳定。将万用表调到电流挡串接到驱动电路中,连续测量 550、680、800 nm 的光源电流 1 h,每 6 min 读取一次示数,计算得 550、680、800 nm 光源电流均方差分别为 0.046 33、0.101 020、0.077 878 mA,误差分别为 0.138 8%、0.220 5% 和 0.182 1%。表 4 为光源稳定性试验结果,图 10 为光源稳定性测试结果曲线,误差和均方差均在合理范围内,数据离散程度小,表明光源较稳定。

表 4 光源稳定性试验结果

Tab.4 Stability test results of light source

参数	波长/nm		
	550	680	800
输出电流最大值/mA	30.61	38.71	32.47
输出电流最小值/mA	30.48	38.37	32.20
输出电流平均值/mA	30.55	38.55	32.40
误差/%	0.138 8	0.220 5	0.182 1
均方差/mA	0.046 433	0.101 020	0.077 878

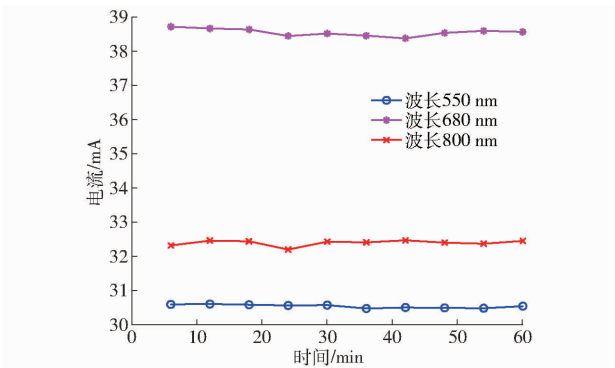


图 10 光源稳定性测试结果曲线
Fig.10 Stability test result curves of light source

4.1.2 蔬菜叶片反射率测量结果稳定性

测量位置、环境光、光源强度等因素都会对最终读出的叶片反射率有影响。为了验证仪器反射率测量的稳定性,取 4 组不同镉含量的叶片,每个叶片均匀取 4 个点,每个点分别测量 5 次,分析测量结果,选取标准差和变异系数作为评价指标,变异系数小于 10% 为弱变异,小于 100% 为中等强度变异,大于

100% 为强变异,变异系数越小,数据的离散性越小^[39]。评价结果如表 5 所示。由表 5 可知,标准差足够小,变异系数为 1.5% ~ 5.9%,平均值约为 3.5%,属于弱变异,数据离散程度较小,表明仪器反射率测量结果比较稳定。

表 5 R_{550} 、 R_{680} 和 R_{800} 反射率测量的标准差和变异系数
Tab. 5 Standard deviation and coefficient of variation of R_{550} , R_{680} and R_{800} reflectivity measurements

序号	标准差			变异系数/%		
	R_{550}	R_{680}	R_{800}	R_{550}	R_{680}	R_{800}
1	0.002	0.006	0.015	1.6	3.9	5.2
2	0.002	0.007	0.015	1.5	3.9	4.9
3	0.002	0.007	0.110	1.2	3.7	3.5
4	0.004	0.012	0.115	3.0	5.9	3.6

4.2 测量精度测试

选取与建模无关的 30 组生菜叶片,分别用重金属镉检测仪测试叶片镉含量,用石墨炉原子吸收分光光度计测量叶片镉的实际含量,结果对比如图 11 所示。由图 11 可知,测量结果均匀分布在 45° 线的附近,叶片重金属镉含量在 0 ~ 4 mg/kg 范围内,设计的镉含量检测仪预测值与真实值绝对测量误差为

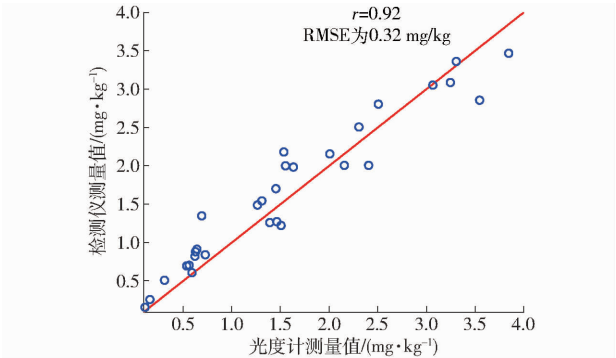


图 11 石墨炉原子吸收光度计测量值与自制检测仪测量结果对比

Fig. 11 Comparison of measured values by graphite furnace atomic absorption spectrophotometer and self-made instrument

-0.69 ~ 0.66 mg/kg,平均绝对误差为 0.26 mg/kg,误差在可接受范围内。结果表明,该仪器可以实现生菜叶片重金属镉的实时无损检测。

5 结论

(1)选取生菜为研究对象,重金属镉为检测指标,设置 4 个镉胁迫梯度(0、1、3、5 mg/L)的生菜胁迫试验,采集光谱数据,使用主成分分析法得到 550、680、800 nm 3 个敏感特征波长,基于 PLSR 建立预测模型,模型训练集相关系数 R_c 为 0.927 1,训练集均方根误差为 0.506 4 mg/kg,测试集相关系数 R_p 为 0.914 9,测试集均方根误差为 0.527 1 mg/kg,模型预测效果较好,说明 3 个波长检测可行。

(2)基于 3 个敏感特征波长,设计一款便携式生菜叶片重金属镉无损检测仪器,该仪器硬件系统主要包含光源部分、信号处理部分、显示部分、电源部分和控制部分,仪器尺寸为 50 mm × 70 mm × 60 mm。

(3)采用自制的仪器做标定,使用 A/D 采集电压做参考,4 个梯度共计 192 个样本,每个样本下按照 3:1 的比例随机划分训练集与测试集,采用 PLSR 拟合模型,模型训练集相关系数 R_c 为 0.858 1,训练集均方根误差为 0.497 5 mg/kg,测试集相关系数 R_p 为 0.843 2,测试集均方根误差为 0.552 6 mg/kg,表明模型有较好的预测效果,根据模型编写相应的控制程序,可实现仪器对生菜叶片重金属镉含量的实时检测。

(4)选取与建模无关的 30 组重金属镉胁迫生菜叶片,用自制的便携式仪器检测生菜叶片重金属镉含量,与标准理化值对比,仪器预测值与真实值相关系数 0.92,均方根误差为 0.32 mg/kg,镉含量在 0 ~ 4 mg/kg 范围内,绝对测量误差为 -0.69 ~ 0.66 mg/kg,平均绝对误差为 0.26 mg/kg,表明检测仪对生菜叶片重金属镉含量有较好的预测精度。

参 考 文 献

[1] TOPPI L, LAMBARDI M, PECCHION N, et al. Effects of cadmium stress on hairy roots of daucus carota[J]. Journal of Plant Physiology, 1999, 154(3):385 - 391.

[2] 杨丽,李杉,袁蒲,等. 2013—2014 年河南省新鲜蔬菜中重金属污染状况调查[J]. 中国卫生产业,2019,16(2):143 - 147.

[3] ALEXANDER P D, ALLOWAY B J, DOURADO A M. Genotypic variations in the accumulation of Cd, Cu, Pb and Zn exhibited by six commonly grown vegetables[J]. Environmental Pollution,2006,144(3):736 - 745.

[4] SARI M R. Theoretical and practical approaches to the genetic specificity of mineral nutrition of plants[J]. Plant and Soil, 1983,72(2-3):137 - 150.

[5] 黄飞飞,王瑛,张宁. 苏州市地产大米重金属污染状况及人群膳食暴露风险评估[J]. 食品安全质量检测学报,2020,11(23):9039 - 9045.

[6] 张瑶,崔云天,邓秋卓,等. 基于光谱数据降维的农田土壤-作物全氮含量协同检测[J]. 农业机械学报,2021,52(增刊2):310 - 315.

ZHANG Yao,CUI Yuntian,DENG Qiuzhuo,et al. Integrated detection of soil - crop nitrogen content in agricultural fields based on spectral data downscaling[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery,2021,52(Supp. 2):310 - 315. (in Chinese)

- [7] 崔玉露,杨玮,王伟超,等. 基于光谱学原理的便携式土壤有机质检测仪设计与实验[J]. 农业机械学报,2021,52(增刊1):323–328,350.
CUI Yulu, YANG Wei, WANG Weichao, et al. Design and experiment of portable soil organic matter detector based on spectroscopy principle[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2021, 52(Supp. 1): 323 – 328, 350. (in Chinese)
- [8] NAJEEB U, JILANI G, ALI S, et al. Insights into cadmium induced physiological and ultra-structural disorders in *Juncus effusus* L. and its remediation through exogenous citric acid[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 186(1): 565–574.
- [9] 韩承华,江解增. 重金属污染对蔬菜生产的危害以及缓解重金属污染措施的研究进展[J]. 中国蔬菜, 2014, 1(4): 7–13.
HAN Chenghua, JIANG Jiezeng. Research progress on effects of heavy metal on vegetable production and measures for releasing heavy metal stress[J]. China Vegetables, 2014, 1(4): 7–13. (in Chinese)
- [10] DAUD M K, MEI L, AZIZULLAH A, et al. Leaf-based physiological, metabolic, and ultrastructural changes in cultivated cotton cultivars under cadmium stress mediated by glutathione[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2016, 23(15): 15551–15564.
- [11] 顾艳文,李帅,高伟,等. 基于光谱参数对小白菜叶片镉含量的高光谱估算[J]. 生态学报, 2015, 35(13): 4445–4453.
- [12] 李岚涛,申凤敏,马文连,等. 镉胁迫下菊苣叶片原位高光谱响应特征与定量监测研究[J]. 农业机械学报, 2020, 51(3): 146–155.
LI Lantao, SHEN Fengmin, MA Wenlian, et al. Response characteristics and quantitative monitoring models analyzed using in situ leaf hyperspectra under different Cd stress conditions[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2020, 51(3): 146–155. (in Chinese)
- [13] 关丽,刘湘南. 水稻镉污染胁迫遥感诊断方法与试验[J]. 农业工程学报, 2009, 25(6): 168–173.
GUAN Li, LIU Xiangnan. Experimental research on remote sensing diagnosis method of Cd pollution stress in rice[J]. Transactions of the CSAE, 2009, 25(6): 168–173. (in Chinese)
- [14] HEDE A N H, KASHIWAYA K, KOIKE K, et al. A new vegetation index for detecting vegetation anomalies due to mineral deposits with application to a tropical forest area[J]. Remote Sensing of Environment, 2015, 171: 83–97.
- [15] 唐凯. 基于高光谱图像技术的茶叶霉菌菌落总数检测研究[D]. 镇江: 江苏大学, 2018.
TANG Kai. Research on detection of total number of mold colonies in tea based on hyperspectral imaging technology[D]. Zhenjiang: Jiangsu University, 2018. (in Chinese)
- [16] 国家卫生和计划生育委员会. 食品安全国家标准 食品中镉的测定: GB 5009.15—2014[S]. 2015.
- [17] 张雷蕾,李永玉,彭彦昆,等. 基于高光谱成像技术的猪肉新鲜度评价[J]. 农业工程学报, 2012, 28(7): 254–259.
ZHANG Leilei, LI Yongyu, PENG Yankun, et al. Determination of pork freshness attributes by hyperspectral imaging technique[J]. Transactions of the CSAE, 2012, 28(7): 254–259. (in Chinese)
- [18] TIAN Y, SUN J, ZHOU X, et al. Research on apple origin classification based on variable iterative space shrinkage approach with stepwise regression-support vector machine algorithm and visible-near infrared hyperspectral imaging[J]. Journal of Food Process Engineering, 2020, 43(8): e13432.
- [19] 陈英义,程倩倩,方晓敏,等. 主成分分析和短时记忆神经网络预测水产养殖水体溶解氧[J]. 农业工程学报, 2018, 34(17): 183–191.
CHEN Yingyi, CHENG Qianqian, FANG Xiaomin, et al. Principal component analysis and long short-term memory neural network for predicting dissolved oxygen in water for aquaculture[J]. Transactions of the CSAE, 2018, 34(17): 183–191. (in Chinese)
- [20] 王转卫,赵春江,商亮,等. 基于介电频谱技术的甜瓜品种无损检测[J]. 农业工程学报, 2017, 33(9): 290–295.
WANG Zhuanwei, ZHAO Chunjiang, SHANG Liang, et al. Nondestructive testing of muskmelons varieties based on dielectric spectrum technology[J]. Transactions of the CSAE, 2017, 33(9): 290–295. (in Chinese)
- [21] 陈香,李民赞,孙红,等. 基于透射光谱的玉米叶片水分含量快速检测[J]. 农业工程学报, 2017, 33(增刊): 137–142.
CHEN Xiang, LI Minzan, SUN Hong, et al. Rapid determination of moisture content in maize leaf based on transmission spectrum[J]. Transactions of the CSAE, 2017, 33(Supp.): 137–142. (in Chinese)
- [22] KAMRUZZAMAN M, SUN D W, EIMASRY G, et al. Fast detection and visualization of minced lamb meat adulteration using NIR hyperspectral imaging and multivariate image analysis[J]. Talanta, 2013, 103(2): 130–136.
- [23] ZHOU X, SUN J, TIAN Y, et al. Spectral classification of lettuce cadmium stress based on information fusion and VISSA-GOA-SVM algorithm[J]. Journal of Food Process Engineering, 2019, 42(5): e13085.
- [24] GOWEN A A, TAGHIZADEH M, DONNELL C P O. Identification of mushrooms subjected to freeze damage using hyperspectral imaging[J]. Journal of Food Engineering, 2009, 93(1): 7–12.
- [25] ZHOU X, SUN J, TIAN Y, et al. Hyperspectral technique combined with deep learning algorithm for detection of compound heavy metals in lettuce[J]. Food Chemistry, 2020, 321: 126503.
- [26] CORTI M, MARINO GALLINA P, CAVALLI D, et al. Hyperspectral imaging of spinach canopy under combined water and nitrogen stress to estimate biomass, water, and nitrogen contents[J]. Biosystems Engineering, 2017, 158: 38–50.
- [27] SCHLEMMER M R, FRANCIS D D, SHANAHAN J F, et al. Remotely measuring chlorophyll content in corn leaves with differing nitrogen levels and relative water content[J]. Agronomy Journal, 2005, 97: 106–112.
- [28] 张跃春. 基于高光谱图像技术的生菜镉污染检测与可视化研究[D]. 镇江: 江苏大学, 2018.
- [29] MENESATTI P, ANTONUCCI F, PALLOTTINO F, et al. Estimation of plant nutritional status by vis-NIR spectrophotometric analysis on orange leaves [*Citrus sinensis* (L) Osbeck cv Tarocco][J]. Biosystems Engineering, 2010, 105(4): 448–454.