

电子鼻快速检测谷物霉变的研究

邹小波, 赵杰文

(江苏大学生物与环境工程学院, 镇江 212013)

摘 要: 针对目前我国在谷物的霉变与否的检测上还有一定的滞后性, 研制出一套能快速检测谷物是否霉变的电子鼻装置, 该装置能快速、准确地分析所测谷物散发的气味, 从而判定所测谷物是否霉变。该电子鼻主要由一组厚膜金属氧化锡气体传感器阵列和 RBF 神经网络组成。用所研制的电子鼻对小麦、水稻、玉米 3 种谷物进行检测。整个实验过程如下: 首先从每个传感器的反应曲线中提取 4 个特征值, 并对所有特征值进行归一化处理, 然后用常规的主成分分析和径向基函数 (RBF) 神经网络对它们进行分析。实验过程中发现, 从主成分分析的结果发现很难将霉变谷物与正常谷物区分开来, 采用 RBF 神经网络对霉变小麦、水稻的识别正确率达到 100%, 对霉变玉米的识别正确率也达到 90% 以上。该电子鼻在检测霉变谷物方面比传统检测方法更快速、更客观、更方便。

关键词: 谷物; 识别; 传感器阵列; 神经网络

中图分类号: TP212.2

文献标识码: A

文章编号: 1002-6819(2004)04-0121-04

0 引言

谷物是最易被霉菌污染的一种食品原料, 霉菌污染会造成谷物的霉烂变质, 产生的毒素会造成人畜中毒。据联合国粮农组织估计, 全世界每年大约有 5%~7% 的谷物、饲料等农作物受霉菌侵染发生霉变而不能食用, 造成很大的经济损失和浪费^[1]。因此, 测定并监控谷物是否霉变对于指导谷物的储备和保护人类和动物的饮食安全意义都很重大。目前我国的大型国家粮站, 判断所储藏谷物是否因发生霉变以及发生霉变的程度还局限在测量谷物温度^[2,3]和对部分谷物进行实例抽样检测来判断^[4]; 而中小型谷物储藏机构还停留在依赖人的嗅、视觉感官等手段来判断^[1,5], 这样使我国谷物储藏机构对谷物霉变的监测具有相当长的滞后性。因此寻找一种能够实时监测储藏谷物霉变程度的技术就成为当前的迫切需求。

谷物在发生霉变过程中会产生霉味、哈败味、酸败味或甜味等气味, 这些气味的主要成分是由微生物作用产生的羟基类、醛基类、硫化物等化合物^[5]。近年来, 基于气敏传感器阵列和模式识别的电子鼻技术得到广泛研究^[6-9], 该技术模拟人和动物的嗅觉系统对气味物质进行检测, 它与常规理化分析法如气相色谱法相比, 样品无须前处理, 基本不用有机溶剂, 是一种快速、“绿色”的仿生检测仪器^[7]。与人和动物的嗅觉相比, 它的测定更为客观, 不受生物体主观因素的影响, 结果更为可靠。本文在所研制的电子鼻的基础上, 将电子鼻这一新技术用于谷物霉变的辨识。

1 电子鼻系统及试验

1.1 电子鼻系统

图 1 为电子鼻系统的结构示意图, 该系统主要由两大部分构成: 与气体反应的硬件部分和数据处理分析的软件部分。硬件部分主要包括载气瓶、气体管道、调节阀等气体控制装置, 传感器阵列、传感器调理电路、A/D 采集卡、计算机、恒温装置等, 测试传感器阵列由 8 只日本费加罗公司生产的 SnO₂ 气敏传感器 (TGS813, TGS821, TGS822, TGS825, TGS880, YGS812, TGS824, TGS823) 组成, 它们与气体分子反应产生电阻信号。数据处理分析的软件部分用于对传感器阵列得到的信号进行滤波、归一化处理, 并进行分析, 特征值提取, 采用人工神经网络方法实现谷物霉变的识别。用编程软件 Visual Basic 6.0 及数学分析软件 MATLAB 来实现。图中 1~13 是 13 个传感器座子, 本研究中只装了 8 个气体传感器, 其中 1, 6, 7, 12, 13 上没有装传感器。

1.2 试验过程

引起谷物霉变的霉菌主要有黄曲霉、寄生曲霉、镰刀曲霉、青曲霉等, 这些霉菌最适宜的生长温度为 25~30℃, 湿度为 80%~90%。由于本研究还处于初级研究阶段, 只开展了用电子鼻来区分小麦、稻谷、玉米三种常见的谷物霉变与否的研究。所测的小麦、稻谷、玉米标准样本均由镇江市国家粮食储备仓库提供。现以小麦为例简述整个测试过程。首先是霉变小麦样本的制备, 在粮食储备仓库取得样本后, 分别装入 80 个样品皿中, 每个样品皿中装 100 g 小麦, 其中 40 个样品皿按照粮食储藏的要求 (温度 10℃, 湿度 15%) 放入生化培养箱 A 中保存^[4]; 另 40 个样品皿根据小麦霉变合适条件 (温度 30℃, 湿度 90%) 放入生化培育箱 B 中, 让其霉变; 3 d 后, 在生化培养箱 B 中的小麦有霉变现象 (长毛、霉味、结块、成团等)。然后将用所研制的电子鼻系统 (如图 1) 中的恒温装置调到 30℃, 使整个系统稳定, 再对小麦样本进行测试。测试时, 每次将所测样品皿放入气体样本反应室中密闭, 2 min 后通入载气 (氮气), 在载气的作

收稿日期: 2003-12-23 修订日期: 2004-06-18

基金项目: 国家 863 基金 (2002AA 2158); 国家自然科学基金 (30370813); 江苏省自然科学基金资助项目 (BK2001088); 江苏省高校自然科学基金 (03KJB550017)

作者简介: 邹小波, 男, 博士, 主要从事电子鼻及其在食品中的应用研究。镇江市 江苏大学生物与环境工程学院, 212013。Email: zou_xiaobo@ujs.edu.cn

用下,将样本散发的气味带入传感器反应室与传感器阵列反应,产生电信号,通过高速 A/D 转换卡(频率为 30 s⁻¹)和系统软件将数据采集到计算机中,系统根据所得数据进行实时处理、分析、判别。每次测量后要排放废气,并向传感器阵列中通入洁净的压缩空气,使传感器

复原,即传感器回到未与气体样本反应时的值,以便下一次测试。发霉小麦与正常小麦的测试交替进行。共进行了两批试验,即对霉变和正常小麦各做了 80 个样本。图 2 为对霉变小麦一次测量的数据曲线。

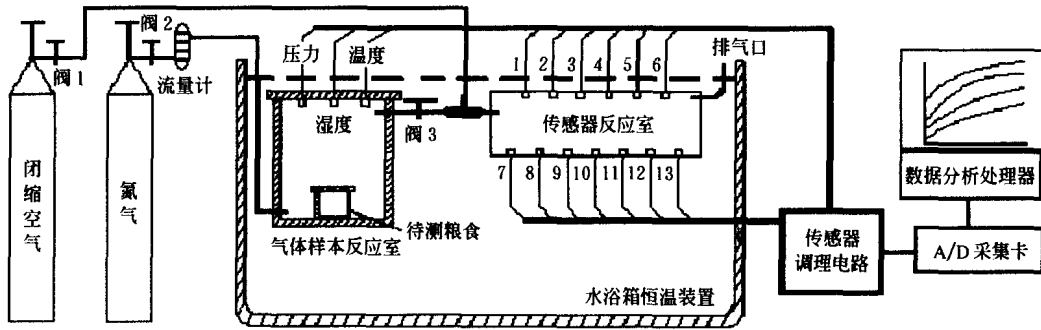


图 1 电子鼻系统的结构示意图

Fig 1 Sketch of electronic nose system

2 数据预处理与特征值提取

从图 2 所示曲线中发现,标号 TGS825 对气味反应极不稳定,故在以后的数据处理中不考虑该传感器的测试结果。

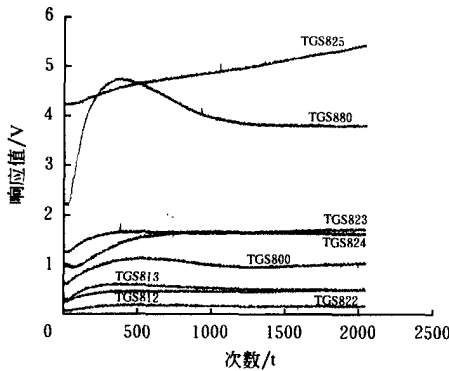


图 2 传感器阵列对发霉小麦的原始响应曲线

Fig 2 Raw response curve of the gas sensor array reaction with moldy wheat

传感器反应室中的环境因素对 SnO₂ 气敏传感器的影响很大^[10, 11],必须进行去基准和平滑处理。计算机得到的测试值为环境的响应值与小麦气味的响应值之和,为了消除环境因素对 SnO₂ 气敏传感器的影响,去基准处理如下式

$$y_{ij} = x_{ij} - x_{i0} \quad (i = 1, 2, \dots, 8; j = 1, 2, \dots, N) \quad (1)$$

式中 y_{ij} ——第 i 个传感器第 j 秒采集去基准后所得的响应值; x_{ij} ——第 i 个传感器第 j 秒试验测试值; x_{i0} ——第 i 个传感器对环境响应值。

另外由于干扰的存在,采样值有点跳动,处理中采用平滑滤波的方法,得到最终的数据,并将其归一化。归一化公式为

$$z_{ij} = \frac{y_{ik} - \max(y_{ik}, k = j, \Lambda, j + 5) - \min(y_{ik}, k = j, \Lambda, j + 5)}{4} \quad (i = 1, \dots, 8; j = 1, \dots, N - 5) \quad (2)$$

式中 z_{ij} ——第 i 个传感器第 j 秒平滑滤波后的数据,

图 3 是对采集的测试数据经预处理后的曲线。经过反复比较,最后决定从数据曲线中分别提取最大值(max),反应曲线的最大梯度(Kmax),稳定值(stam)及平均值(mean)。这样,每个样本通过 7 个传感器可得到 7 × 4 = 28 个特征值。

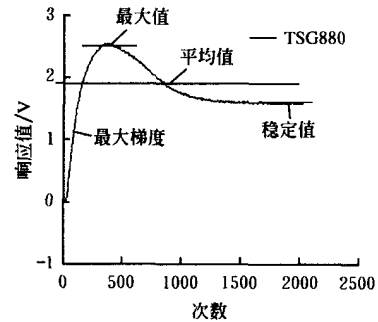


图 3 传感器 TGS880 的数据特征值提取

Fig 3 Features extracted from the curve of sensor TGS880

3 测试样本特征值的主成分分析与神经网络分析

3.1 主成分分析(PCA)

在低维空间进行分析要比高维空间分析直观,容易得多,因此我们考虑对所提取的特征值进行降维处理,对上面提取的 28 个特征参数进行主成分分析,选取三个主成分拟合原数据,贡献率分别为: 65.38%、15.96% 与 9.06%,总贡献率为: 90.4%。从前三个主成分决定的子空间可以看出,图中重叠部分较多(如图 4 所示),显然对 28 个特征参数的线性组合很难将霉变与正常小麦样本区分开来。因此,我们考虑用人工神经网络来区分。

3.2 径向基函数(RBF)神经网络分析

由于传感器的响应值与所测的气味成分之间的关系非常复杂,很难用明确的数学关系表达,因此采用神经网络技术建立传感器阵列响应信号与测量气味之间的映射关系。文献[12]指出:径向基函数(radial basis

function RBF) 神经网络在一定程度上可克服局部最小和效率低等问题, 在函数逼近方面与 BP 神经网络相比有着明显的优势, 因此本文选择 RBF 神经网络作为电子鼻的模式识别方法。图 5 所示 RBF 神经网络的拓扑结构。

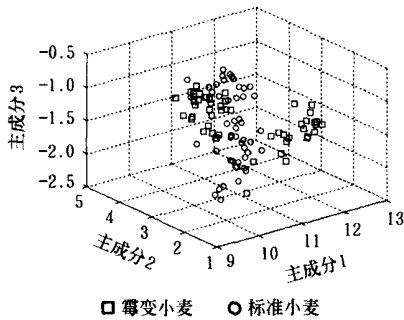


图 4 80 个小麦样本数据的主成分分析结果

Fig 4 Results of the principal component analysis to the gas sensor array for 80 wheat samples

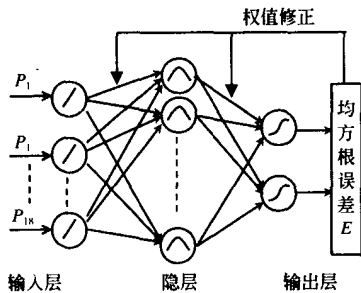


图 5 RBF 神经网络的拓扑结构

Fig 5 Structure of radial basis function-artificial neural network

由输入层、中间层(隐层)和输出层组成(28- 20- 1)。在此, 输入层仅起到数据信息的传递作用, 对输入信息不进行任何变换。隐层神经元的核函数(或称作用函数)取为高斯函数, 对输入信息进行空间映射变换。输出层神经元的作用函数为 Sigmoid 函数, 对隐层神经元输出的信息进行加权后输出, 作为网络的输出结果^[13]。采用有监督学习的方法训练神经网络, 以确定网络的中心、宽度和调节权重。从所测试的样本中, 随机抽取 80 个样本中的 60 个为训练集, 其余 20 个为测试集。

网络训练参数动量因子 $\alpha = 0.09$, 学习因子 $\eta = 0.12$, 最大训练次数为 20 000 次, 目标误差为 0.01, 训练约 3 min, 网络达到目标误差要求。将训练好的网络对样本进行测试, 结果如表 1 所示。对霉变小麦进行测试时, 无论是对测试集还是训练集, 网络的判别正确率均为 100%, 而对正常小麦的测试时, 网络有一些误判, 但识别正确率都在 90% 以上。对水稻和玉米的测试过程与小麦一样, 所得的结果为对霉变水稻的测试集训练集判别正确率也都为 100%, 对正常水稻的测试, 网络的判别正确率在 90% 以上。网络对以上两种谷物的误判都发生在正常样本中, 这对我们的应用没有多大的危害。但网络对玉米的判别时, 误判发生在将霉变玉米判为正常玉米。出现这种结果的原因是, 在生化培养箱 B

的环境下, 小麦和水稻很容易霉变, 而玉米由于粒度大, 只有其容器中心部位出现少量霉变, 导致误判。整个实验结果表明本系统对谷物是否霉变的识别是有效的。

表 1 RBF 神经网络对小麦训练集和测试集的判别正确率

Table 1 Right defection ratios of radial basis function neural network for training set and testing set of each grain

样本		RBF 神经网络判别结果				
		正常 个数	发霉 个数	正确率 /%	误判率 /%	
小 麦	训练集	发霉(60 个样本)	0	60	100	0
		正常(60 个样本)	56	4	93.3	6.7
	测试集	发霉(20 个样本)	0	20	100	0
		正常(20 个样本)	18	2	90	10
水 稻	训练集	发霉(60 个样本)	0	60	100	0
		正常(60 个样本)	58	2	96.7	3.3
	测试集	发霉(20 个样本)	0	20	100	0
		正常(20 个样本)	19	1	95	5
玉 米	训练集	发霉(60 个样本)	2	58	96.7	3.3
		正常(60 个样本)	59	1	98.3	1.7
	测试集	发霉(20 个样本)	1	19	95	5
		正常(20 个样本)	20	0	100	0

4 结论与讨论

建立了一套能快速准确的判别几种谷物(水稻、玉米、小麦)是否霉变的电子鼻系统。该电子鼻系统的传感器阵列由 8 只日本费加罗公司生产的 SnO₂ 气敏传感器组成, 在数据处理中, 对所得的气体传感器数据, 首先进行去基准和平滑预处理, 并从每个传感器的反应曲线中提取 4 个特征值。当用主成分分析很难区分所测样本时, 采用 RBF 神经网络来进行模式识别处理, 以小麦为例, 网络的对霉变小麦的识别正确率为 100%。整个测试过程除了样本放入时需要顶空气体稳定 2 min 和采集传感器与样本气体反应数据需要 2 min 左右外, 其他数据处理几乎不到半分钟, 因此测试一个样本的时间不超过 5 min。但由于所研制的电子鼻还处于实验室阶段, 还有许多值得进一步研究的问题, 如在装置上, 如何改进现有装置、优化传感器阵列, 跟踪谷物发生霉变过程的气味变化, 找到即将发生霉变的最佳处理时刻来控制贮藏的条件, 从而减少谷物霉变的发生。在数据处理方面, 特征值的提取、模式识别算法的改进等还有很多工作要做。

[参 考 文 献]

- [1] 李隆术, 靳祖训. 中国粮食储藏科学研究若干重大成就[J]. 粮食储藏, 1999, (6): 3- 12
- [2] 任如杉, 万艳芬, 胡雅丽, 等. 粮情测控系统在粮食储藏中的应用[J]. 粮食流通技术, 2002, (4): 36- 39
- [3] 赵玉霞. 粮食储藏中粮堆温度与大气温度之关系[J]. 粮油食品科技, 2002, (6): 1- 5
- [4] 杨耀荣, 李伯灵. 储藏过程中粮食发热与霉变的分析及对策[J]. 黑龙江粮油科技, 1999, (4): 16- 18
- [5] 王肇慈, 孙明. 国内外粮食储藏品质评价与技术状况[J]. 南京经济学院学报, 1997, (4): 64- 66
- [6] Gardner J W, Bartlett N. A brief history of electronic nose[J]. Sensors and Actuators B, 1994, 18 (1): 211- 220

- [7] Gardner J W, Bartlett P N. Electronic nose: Principles and Applications[M]. London: Oxford University Press, 1999: 1- 4, 185- 207.
- [8] Zou X B, Zhao J W. The study of sensor array signal processing with new genetic algorithms[J]. Sensors and Actuators B, 2002, 87: 437- 441.
- [9] Zou X B, Wu S Y. Evaluating the quality of cigarettes by an electronic nose system [J]. Journal of Testing and Evaluation, 2002, 30(6): 12
- [10] Lee K, Hong H K, Run D H, et al. Electronic nose system with micro gas sensor array [J]. Sensor and Actuators B, 1996, 36(2): 338- 341.
- [11] Vernet-Rossi V, Garcia C, Talon R, et al. Rapid discrimination of meat products and bacterial strains using semiconductor gas sensors [J]. Sensors and Actuators B, 1996, 37: 43- 48
- [12] 王旭东, 邵惠鹤. RBF 神经网络理论及其在控制中的应用 [J]. 信息与控制, 1997, 26: 272- 284
- [13] 蒋德云, 张 弓. 谷物识别中对神经网络的优化 [J]. 农业工程学报, 2002, 18(5), 231- 234

Rapid identification of moldy corn by electronic nose

Zou Xiaobo, Zhao Jiewen

(School of Biological and Environmental Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

Abstract: A novel electronic nose system was developed for the rapid evaluation of moldy corn. It mainly consists of a thick tin oxide gas sensor array and radial basis function (RBF) neural network. This device can evaluate whether the corn is moldy or not by analyzing the gas emitted from the corn. The detection process was introduced as follows: four feature parameters were picked up from the response curve of each sensor, and then were normalized before being analyzed by principal component analysis (PCA) and RBF neural network. The results produced by PCA were demonstrated that it was hard to distinguish the moldy corn from normal samples, while the accuracy of result produced by RBF neural network reaches up over 90%. The novel electronic-nose was proved to be more accurate, more convenient and rapid than the traditional methods.

Key words: corn; identify; gas sensor array; radial basis function (RBF)-neural network