

## Establishment of an Electronic Nose System Using Stochastic Resonance and its Application in Moldy Corn Status Detection \*

HUI Guohua<sup>1\*</sup>, CHEN Yuquan<sup>2</sup>

(1. College of Food Science and Biotechnology, Zhejiang Gongshang University, Hangzhou 310035, China; )  
(2. College of Biomedical Engineering and Instrument Science, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

**Abstract:** Moldy procedure of corn not only causes financial losses to many countries, but also does great harm to human health and life safety. At present, moldy corn detecting technique of our country drops behind other countries, so it is of great importance to develop an electronic nose system for moldy corn detection. In this paper, an electronic nose system using semiconductor gas sensor array and stochastic resonance has been established. The sensor array responses to moldy corn are processed by non-linear bistable stochastic resonance system, which can not only extract the features of moldy corn, but solve the baseline drift problem of the semiconductor gas sensors. Four kinds of corn samples have been adopted and detected by the proposed system. The electronic nose system can distinguish the moldy corn status. The system presents fast responses, high sensitivity, small architecture, low cost, and owns good practical application value.

**Key words:** electronic nose; gas sensor array; stochastic resonance; moldy corn

EEACC:7230J

doi:10.3969/j.issn.1004-1699.2011.02.001

## 基于随机共振的电子鼻系统构建及在 谷物霉变程度检测中的应用 \*

惠国华<sup>1\*</sup>, 陈裕泉<sup>2</sup>

(1. 浙江工商大学食品与生物工程学院, 杭州 310035; )  
(2. 浙江大学生物医学工程与仪器科学学院, 杭州 310027)

**摘要:** 谷物霉变不但给世界各国带来巨大的经济损失, 同时也严重的危害着食用者的健康甚至生命安全。目前我国的谷物霉变检测技术具有一定的滞后性, 因此研制一套检测谷物霉变程度的电子鼻系统具有重要价值。开发了一种基于半导体气敏传感器阵列的便携式电子鼻系统, 采用非线性双稳态随机共振系统处理霉变谷物检测信号, 不但可提取谷物霉变特征信息, 同时可以克服气敏传感器的基线漂移难题。使用该系统检测了黑芝麻、大米、燕麦、荞麦四种谷物的12个样本, 结果表明该电子鼻系统能够区分谷物的霉变程度。该系统具有响应速度快、灵敏度高、体积小、经济耐用等特点, 具有很高的实际应用价值。

**关键词:** 电子鼻; 气敏传感器阵列; 随机共振; 谷物霉变

中图分类号: TP212.6

文献标识码: A

文章编号: 1004-1699(2011)02-0159-06

民以食为天, 食以安为先。食品安全直接影响着人类的健康, 也是世界各国相关部门研究的重点课题。粮食中富含碳水化合物、蛋白质、脂肪以及无机盐等成分, 为人类和其它动物提供了丰富的营养。但粮食携带的微生物在适宜的条件下大量繁殖而导致粮食霉变, 其中起主导作用的霉菌有黄曲霉、青曲霉、镰刀曲霉等<sup>[1]</sup>。全世界每年有5%~7%的粮食受霉菌污染, 同时霉变产生的大量毒素也威胁人类健康。

因此, 粮食的霉变监测对于指导粮食储藏、运输, 及食品质量与安全监控意义重大。传统的检测方法主要有感官判断法<sup>[2-5]</sup>、DNA探针法、聚合酶链式反应法、乳凝集反应法、显微镜检验法、薄层层析法、酶联免疫法、气相色谱法、高效液相色谱法、气相色谱-质谱联用法等, 然而这些方法在准确性、检测时间、灵敏度、选择性、样品前处理方法、样品基质干扰、价格等诸多方面存在着制约因素<sup>[6]</sup>, 很难满足实际应用。

电子鼻是一种由具有部分选择性的化学传感器阵列和适当的模式识别系统组成,能够识别简单或复杂气味的仪器<sup>[7]</sup>。粮食在霉变过程中会产生霉味、甜味、腐败味、酸败味等气味挥发物,其主要成分为由微生物作用产生的硫化物、羟基类、醛基类等化合物<sup>[3]</sup>。作为人类嗅觉的延伸<sup>[8]</sup>,电子鼻避免了人类主观因素的干扰,检测结果更为客观、准确、稳定,这使得电子鼻在食品、化妆品、化工过程控制、香料香精等领域有着广泛应用<sup>[9-10]</sup>。电子鼻的概念是由英国 Warwick 大学的 Persand 等在 1982 年提出<sup>[11]</sup>。国内外许多研究人员将电子鼻技术应用于粮食检测领域,如 Jossou 等考察了微生物释放特征气味,结合神经网络模式识别算法,预测粮食品质<sup>[12]</sup>。Evans 等则研究了粮食霉变早期挥发性气体成分的变化特点<sup>[13]</sup>,Olsson 等则结合了气相色谱技术去分析粮食样品<sup>[14]</sup>。在合适的数学工具帮助下,能够从一个特定样品中识别气味模式并帮助区分其他样品<sup>[15]</sup>。国内电子鼻系统开发也取得了可喜的成就,如邹小波等研制出一套能快速检测谷物是否霉变的电子鼻,可以快速、准确地判定所测谷物是否霉变<sup>[1]</sup>。潘天红等研制出一套谷物霉变识别电子鼻系统,该装置能快速准确地判别几种谷物的霉变情况,识别准确率为 92.19%<sup>[16]</sup>。张红梅等研制的电子鼻系统对稻谷霉变程度的检测具有很高的分析精度<sup>[17]</sup>。信号特征提取是电子鼻系统非常重要的技术,传统的方法主要有主成分分析法、因子分析、聚类分析、偏最小二乘法、人工神经网络等<sup>[16-20]</sup>。主成分分析法用少数几个综合变量替代原始多变量而起到数据降维效果,同时该方法通过计算综合主成分函数得分,并侧重于信息贡献影响力对原始数据进行综合评价,在智能化仪器模式识别领域中应用广泛。因子分析通过对原始变量的信息重组寻求影响变量的共同因子,并且因子变量具有清晰的物理解释,但该方法在计算因子得分时采用最小二乘法导致结果可能无效。聚类分析具有直观简明的表现形式,但在样本量较大时获得聚类结果较为困难。偏最小二乘法可有效的克服样本容量低于变量个数时回归建模的问题,但当一或几个影响点存在就会导致回归结果失效。人工神经网络属于一种人工智能理论,在输入样本较多的情况下会出现训练速度和效率降低,预报精度下降的问题,需要多次学习,这些问题影响了人工神经网络方法在智能分析领域的应用。

本文构建了一整套电子鼻系统,采用非线性双稳态随机共振方法提取四种谷物霉变过程的特征信息,同时该方法可以有效的解决半导体气敏传感器的基线漂移问题。将随机共振输出信噪比进行主成

分分析,结果表明该系统可以快速准确的判断四种谷物样品的霉变程度。

## 1 电子鼻系统及实验

### 1.1 电子鼻系统

图 1 为电子鼻检测系统结构示意图,主要包括数据采集、调理与传输单元,传感器阵列及气室,以及供气动力装置三个部分。数据采集、调理与传输单元核心器件采用 TI 公司 MSP430 微处理器,传感器阵列及气室部分包括 8 个选定的半导体气敏传感器及其各自独立的工作腔体、控制传感器阵列信号采集、传输,泵阀开启控制等功能。供气动力装置包括气体采样泵,气室清洗泵,相关电磁阀等部件。

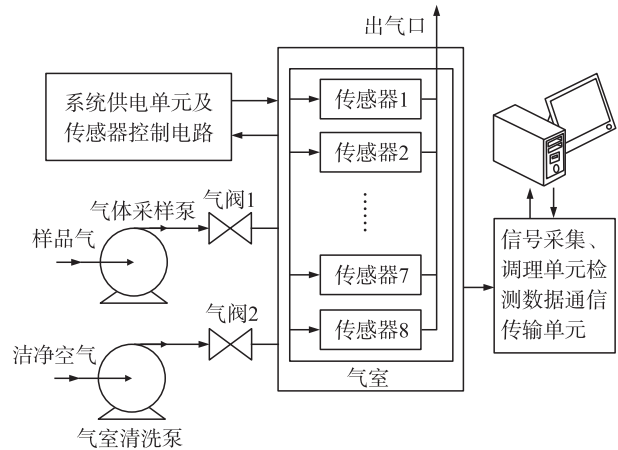


图1 检测系统结构示意图

传感器阵列采用费加罗公司 8 种半导体气体传感器构成敏感器件阵列,传感器特性如表 1 所示。气室采用聚四氟乙烯材料制成,每个传感器的气室独立,样品气/清洗气均匀泵入每个传感器的气室,这样做的优点在于避免了多个传感器共一气室而形成的相互间干扰,提高检测精度。

表 1 气体传感器阵列构成

传感器编号	传感器型号	敏感气体种类
1	TGS-825	硫化物
2	TGS-821	氢气
3	TGS-826	氨气
4	TGS-822	酒精、甲苯、二甲苯等
5	TGS-842	碳氢组分气体(C1~C8)
6	TGS-813	甲烷、丙烷、丁烷
7	TGS-2610	丙烷、丁烷
8	TGS-2201	氮氧化物

### 1.2 谷物霉变检测实验

许多谷物经存放后特征参数有较大的变化<sup>[21-22]</sup>,引起谷物霉变主要是黄曲霉、镰刀曲霉、青

曲霉、寄生曲霉等霉菌,最适于这些霉菌生长的条件为:湿度 80% ~ 90% 和温度 25 ℃ ~ 30 ℃。本文选择的黑芝麻、大米、燕麦和荞麦四种谷物均购买于物美超市,每种谷物取 3 个平行样本,每个样本称取 50 克置于样品瓶中,并保持样品处于最适合霉菌生长的条件。我们分别于第二天、第三天、第四天和第五天使用电子鼻系统检测四种谷物的 12 个样本,每个样本重复检测 3 次后取平均值,输入随机共振模型进行数据处理。

### 1.3 随机共振模型

随机共振是一种在非线性系统中噪声起促进作用的反直观的现象,在信号处理领域已经得到了广泛的应用<sup>[23-31]</sup>,通常以输出信号的信噪比表征随机共振。随机共振系统包含三个因素:双稳态系统,输入信号以及外加噪声源。常以一个在双稳态势阱中被周期力驱动的过阻尼布朗运动粒子来描述系统特性。

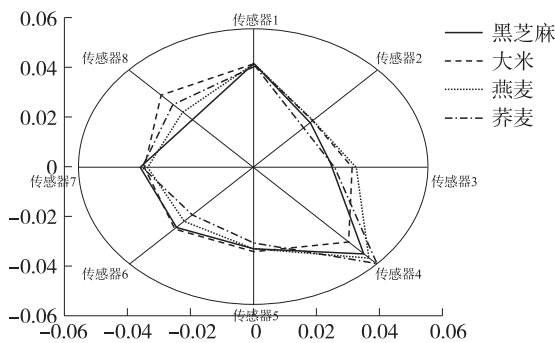
$$\frac{dx}{dt} = -\frac{dV(x)}{dx} + A\sin(2\pi f_0 t + \varphi) + \sqrt{2D}\xi(t) \quad (1)$$

$V(x)$  为非线性对称势函数,  $\xi(t)$  为高斯白噪声,其自相关函数为:  $E[\xi(t)\xi(0)] = 2D\delta(t)$ ,  $a$  是输入信号强度,  $f_0$  是调制信号频率,  $D$  是噪声强度,  $\mu$  是一个实参数,

$$V(x) = \frac{1}{4}ax^4 - \frac{1}{2}bx^2 \quad (2)$$

因此式(1)可以改写为:

$$\frac{dx}{dt} = bx - ax^3 + A\sin(2\pi f_0 t + \varphi) + \sqrt{2D}\xi(t) \quad (3)$$



(a)第二天

目前最普遍的反应随机共振特性的是信噪比,这里我们将信噪比定义为:

$$SNR = 2 \left[ \lim_{\Delta\omega \rightarrow 0} \int_{\Omega-\Delta\omega}^{\Omega+\Delta\omega} S(\omega) d\omega \right] / S_N(\Omega) \quad (4)$$

$S(\omega)$  是信号频谱密度,  $S_N(\Omega)$  是信号频率范围内的噪声强度。

## 2 谷物霉变检测实验结果

### 2.1 传感器阵列对霉变谷物的响应

图 2 是霉变谷物样品检测实验中 8 个传感器响应图,各传感器输出电压开始较低,随着霉变谷物产生的挥发气体富集在传感器表面,传感器输出电压不断增大,达到极大值后开始下降,8 条曲线代表 8 个传感器的响应。

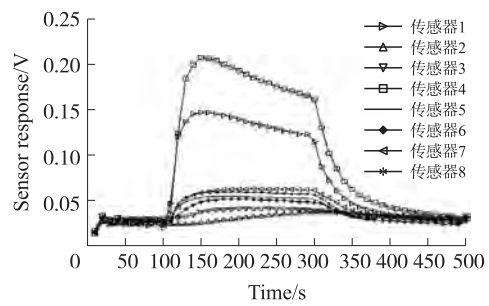
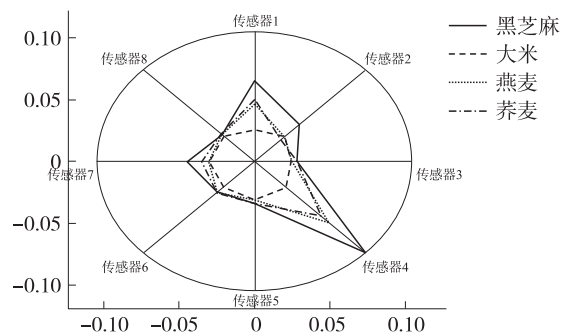
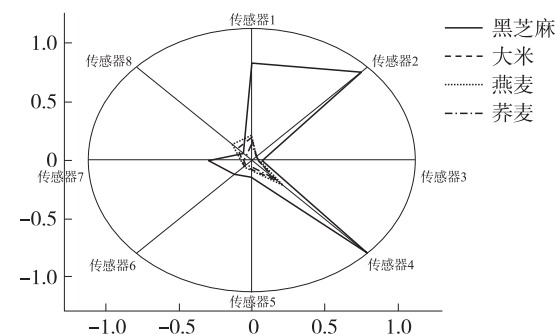


图 2 霉变谷物挥发物检测中传感器的信号变化

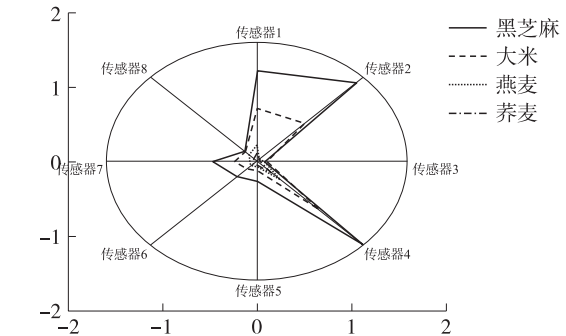
图 3 所示是谷物样品霉变程度检测数据的雷达图,可以观察出在第二天 8 个传感器对四种样品响应程度并没有太大差异,传感器 4 对四种霉变



(b)第三天



(c)第四天



(d)第五天

图 3 谷物样品检测信号雷达图

谷物样品的响应比其余传感器大。随着存放时间的增加,四种样品均开始出现霉变,而且黑芝麻样品和大米样品比燕麦和荞麦样品的响应变化大,传感器1、传感器2、传感器4和传感器7的响应有明显变化。对比四种样品的实际物化状态,所有谷物样品确实出现了不同程度的霉变。

### 2.2 测试样本的随机共振分析与主成分分析

Benzi 等人提出该理论用来解释地球冰川期周期出现的现象<sup>[23,25]</sup>,随机共振是一种致力于检测微弱信号特征的非线性方法,这种方法的一个好处在于并非消除检测系统中的噪声干扰信号,而采用噪声调制目标信号产生共振效应,检测特征值得到增强从而易

于检出<sup>[18-20]</sup>。此外,半导体型气敏传感器由于工作温度较高(高于 400 °C),长时间工作基线易出现漂移现象,成为电子鼻技术发展的难题<sup>[32]</sup>,解决的方法有每次检测前对传感器进行清洗和标准化<sup>[33]</sup>,这些因素不但降低了仪器检测精度,同时增加了仪器操作的复杂性。我们将四种谷物样品的检测数据输入信噪比谱分析系统,调节噪声强度得到谷物霉变检测信号的共振信噪比曲线,如图 4 所示,可以有效的克服气体传感器因工作时间长而导致的基线漂移问题,因此本文不直接采用传感器阵列响应信号进行模式识别分析,而将传感器阵列响应信号以随机共振方法处理后再进行主成分分析给出检测结果。

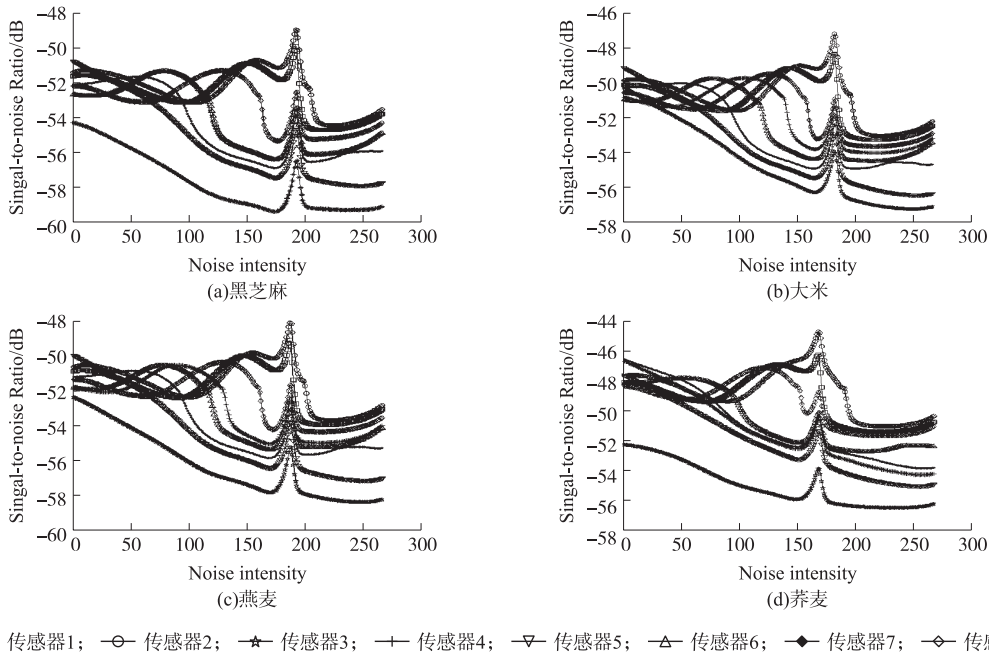


图 4 检测样品的随机共振输出信噪比分析结果

随机共振信噪比分析方法是一种新的信号特征提取技术<sup>[29-31]</sup>。谷物霉变检测数据在没有进行前处理(滤波、平滑、二次采样等)的情况下输入随机共振系统,得到各检测样品的信噪比曲线。每种霉变谷物的传感器阵列特征峰的高度及相应的噪声强度值均不同,黑芝麻的传感器阵列信噪比特征峰范围为[-55, -49],对应噪声强度约为 195;大米为[-54, -47],对应噪声强度约为 180;燕麦为[-56.6, -48],对应噪声强度约为 190;荞麦为[-55.5, -45],对应噪声强度约为 170。因此,通过对检测信号施加噪声激励使其产生共振,将传感器阵列对霉变谷物样品的响应信号差异转换为输出信噪比曲线特征的差异。由于半导体气敏传感器一般工作在 200 °C ~ 400 °C,长时间工作会出现极限漂移的现象,若直接将传感器阵列响应信号进行主成分分析,势必将基线漂移引起的误差引入到检测结果中,降低了电子鼻系统的检测精度。采用双稳态随机共振系

统将响应信号转换为信噪比曲线特征差异,可以有效的消除基线漂移的干扰,提高检测精度。

图 5 为各霉变谷物样品的信噪比曲线的主成分分析结果,主成分 1 和主成分 2 总贡献率为 90.3%。第二

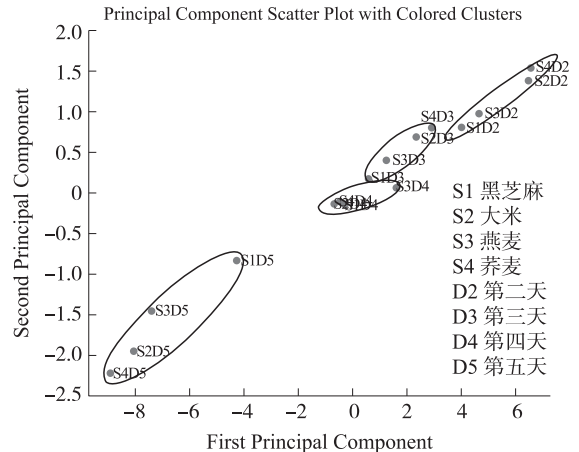


图 5 谷物霉变程度主成分分析结果

天四种谷物样品之间气味差异较大,第三天的差异缩小,至第四天谷物样品间气味差异最为接近,而且这三天谷物样品气味变化有一定的连续性。第五天范围与前三天各组区分明显且范围增大,表明谷物样品气味相比前三天变化明显,不同种类谷物的个体差异比前三天增大。在主成分1和主成分2所确定的平面中,不同霉变程度(天数不同)的谷物样品得到良好的区分。事实上,第五天时谷物霉变已较明显。黑芝麻和大米样品前三天呈现缓慢上升的趋势,至第五天霉变已较明显,两种谷物均出现不同程度的成团结块现象,大米米粒开始发黄,有发酵味产生。燕麦样品霉变过程较为缓慢,在前三天响应值维持在较低水平,但颜色变灰变暗,但在第五天出现明显变化,部分样品粘附于样品皿上,局部出现灰黑色并挥发出浓烈的气味。荞麦第三天外壳已明显软化,部分出现破壳,体积略有膨胀,第五天已经呈现明显的霉味。

### 3 结语

本文研制了一套基于半导体气敏传感器阵列和非线性双稳态随机共振的电子鼻系统,实验检测了黑芝麻、大米、燕麦和荞麦四种谷物的霉变过程实验数据,采用双稳态随机共振方法将传感器对谷物霉变程度的响应信号差异转换为输出信噪比曲线特征的差异,该方法可有效的克服半导体型气敏传感器在高温下长时间工作引发的基线漂移现象。并采用主成分分析方法对四种谷物的霉变程度进行分类。结果表明该电子鼻系统可以区分四种谷物样品的霉变程度。检测方法直观、简便、快速,且实验数据无需任何前处理,具有较好的实际应用价值。但是所构建的电子鼻系统还处于实验阶段,还有很多问题需要进一步研究和细化,我们将开展一项长期的研究计划,进一步探索电子鼻技术在食品质量与安全、生物医学工程等领域的应用。

### 参考文献:

- [1] 邹小波,赵杰文. 电子鼻快速检测谷物霉变的研究[J]. 农业工程学报,2004,20(4):121-124.
- [2] 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.
- [3] 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.
- [4] 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.
- [5] 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,2002,10(6):1-5.
- [6] 吴莉莉,林爱英. 电子鼻检测技术在粮食霉变识别中的应用研究[J]. 安徽农业科学,2009,37(21):10133-10135.
- [7] Persand K, Dodd G H. Analysis of Discrimination Mechanisms in the Mammalian Olfactory System Using a Model Nose[J]. Nature, 1982,299(5881):352-355.
- [8] 胡卫军,许改霞,王平. 电子鼻和电子舌在航天医学检测中的应用[J]. 国外医学生物医学工程分册,2005,4(28):213-217.
- [9] 张红梅,何玉静. 电子鼻技术在粮食质量检测中的应用[J]. 农机化研究,2009,3:181-182.
- [10] 杜锋,雷鸣. 电子鼻及其在食品工业中的应用[J]. 食品科学,2003,24(5):161-163.
- [11] Gardner J W, Bartlett P N. A Brief History of Electronic Nose[J]. Sensors and Actuators B,1994,18/19:211-220.
- [12] Jonsson A, Winquist F, Schnurer J, et al. Electronic Nose for Microbial Quality Classification of Grains[J]. International Journal of Food Microbiology,1997,35:187-193.
- [13] Magan N, Evans P. Volatiles as an Indicator of Fungal Activity and Differentiation Between Species, and the Potential Use of Electronic Nose Technology for Early Detection of Grain Spoilage.
- [14] Olsson J, Borjesson T, Lundstedt T. Detection and Quantification of Ochratoxin A and Deoxynivalenol in Barley Grains by GC-MS and Electronic nose [J]. International Journal of Food Microbiology, 2002,72:203-214.
- [15] Balasubramanian S, Panigrahi S, Kottapalli I B, et al. Evaluation of an Artificial Olfactory System for Grain Quality Discrimination[J]. LWT,2007,40:1815-1825.
- [16] 潘天红,陈山,赵德安. 电子鼻技术在谷物霉变识别中的应用[J]. 仪表技术与传感器,2005,(3):51252.
- [17] 张红梅,王俊,叶盛,等. 电子鼻传感器阵列优化与谷物霉变程度的检测[J]. 传感技术学报,2007,20(6):1207-1210.
- [18] Paolesse R, Alimelli A, Martinelli E, et al. Detection of Fungal Contamination of Cereal Grain Samples by an electronic Nose [J]. Sensors and Actuators B,2006,119(2):425-430.
- [19] Evans P, Persaud K C, McNeish A S, et al. Evaluation of a Radial Basis Function Neural Networks for the Determination of Wheat Quality from Electronic Nose Data [J]. Sensors and Actuators B, 2000,69:348-358.
- [20] Abramson D, Hulasare R, York R K, et al. Mycotoxins, Ergosterol, and Odor Volatiles in Durum Wheat During Granary Storage at 16% and 20% Moisture Content [J]. Journal of Stored Products Research,2005,41:61-76.
- [21] 周惠明,张奕. 大米品质改良的现状与思路[J]. 粮食与饲料工业,1998,4:10-11.
- [22] 周建新. 论粮食霉变中的生物化学 [J]. 粮食储藏,2004,32(1):9-12.
- [23] Benzi R, Sutera A, Vulpiana A. The Mechanism of Stochastic Resonance [J]. J Phys A,1981,14:L453-L456.
- [24] Jung P, Hanggi P. Amplification of Small Signals Via Stochastic Resonance [J]. Physical Review A,1991,44:8032-8042.
- [25] Gammaitoni L, Hanggi P. Stochastic Resonance [J]. Reviews of Modern Physics,1998,71:223-287.
- [26] Chapeau-Blondeau F. Stochastic Resonance at Phase Noise in Signal Transmission [J]. Physical Review E,2000,61:940-943.
- [27] Harmer G P, Davis B R, Abbott D. A Review of Stochastic Resonance: Circuits and Measurement [J]. IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement,2002,51:299-309.

- [28] Wenning G, Obermayer K. Activity Driven Adaptive Stochastic Resonance[J]. Physical Review Letters, 2003, 90: 120602\_1 - 120602\_4.
- [29] 惠国华, 陈裕泉. 基于碳纳米管微传感器阵列和随机共振的气体检测方法研究[J]. 传感技术学报, 2010, 23(2): 179-182.
- [30] 吴莉莉, 惠国华, 郭森, 等. 基于随机共振的气敏传感器阵列信号的识别研究[J]. 传感技术学报, 2009, 22(5): 664-668.
- [31] Teng-Hao Wang, Guo-Hua Hui, Shao-Ping Deng. A Novel Sweet Taste Cell-Based Sensor[J]. Biosensors and Bioelectronics, 2010, doi:10.1016/j.bios.2010.06.049.
- [32] 张敏, 田逢春, 代才莉. 医用电子鼻传感器系统的发展[J]. 传感器与微系统, 2006, 25(4): 1-4.
- [33] 刘明, 潘磊庆, 屠康, 等. 电子鼻检测鸡蛋货架期新鲜度变化[J]. 农业工程学报, 2010, 26(4): 317-321.



**惠国华**(1980-),男,讲师,于2008年获浙江大学工学博士学位,后赴法国国家科学研究中心从事生物信号处理的访问研究,现于浙江工商大学食品与生物工程学院任教,主要研究方向为气敏传感技术、味觉细胞传感器、智能仪器仪表、食品质量与安全等领域研究,承担国家自然科学基金、省自然科学基金等科研项目,已发表

论文二十余篇,多为SCI、EI收录,ghui@zjgsu.edu.cn;



**陈裕泉**(1944-),男,教授,博士生导师,现于浙江大学生物医学工程系任教,主要研究方向为生物传感器、MEMS气敏传感器、人工嗅觉、无损/微损检测技术等研究,承担国家自然科学基金项目、国家高技术研究发展计划项目、省自然科学基金项目及省部专项课题多项, yqchen@mail.bme.zju.edu.cn。