

电子鼻快速判别玉米霉变技术研究

崔丽静^{1,2} 周显青¹ 林家永² 张玉荣¹

(河南工业大学粮油食品学院¹, 郑州 450052)

(国家粮食局科学研究院², 北京 100037)

摘要 采用正常玉米样品40个,发霉玉米样品41个,建立了电子鼻对霉变与正常样品的识别模型,优化了10个传感器的组合,并对32个未知样品进行判别,其中霉变样品15个,正常样品17个。结果表明传感器优化前后主成分分数分别为86.34%和97.54%,优化后提高了11.2%。采用Euclid、Malahanobis、Correlation以及DFA四种算法对检验集未知样品进行判定,优化前总判别率分别为Euclid:68.75%, Malahanobis:75%, Correlation:84.38%, DFA:81.25%;优化后总判别率分别为Euclid:68.75%, Malahanobis:75%, Correlation:90.63%, DFA:87.5%。优化后Correlation和DFA法的判别率比优化前提高,其中Correlation法达90.63%。在对霉变和正常玉米判别时,霉变样品的判别率要远高于正常样品的判别率。

关键词 电子鼻 玉米 霉变 快速检测

中图分类号: Q51 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-0174(2011)10-0103-05

玉米是三大主要粮食之一,在我国种植面积广、种植量大。我国也是玉米消费的大国,但是玉米的储藏存在较多的问题,由于玉米籽粒中胚乳较大,营养丰富,很容易被微生物所污染,因此属于较难储藏的粮食品种。特别是玉米在收获季节遇到阴雨天气,很容易发生霉变,一些霉菌污染后的玉米甚至会产毒,被人畜食用后导致中毒,近几年来食用霉变玉米中毒事件屡见不鲜,造成的经济损失和浪费非常严重。因此监测玉米储藏过程中霉变情况具有重要意义。目前来看,我国的一些粮食收储机构和单位对玉米霉变的检测仍存在局限性,主要通过测粮温变化,观察粮粒颜色,是否出现异味来进行判断^[1]。检测技术发展滞后,给检测工作带来很多不便,迫切需要方便快捷的检测方法来解决粮食霉变的问题。近年来电子鼻为一个新颖的检测技术而跻身于食品检测行列,电子鼻在粮食行业的应用已引起粮食科研工作者的重视。玉米被微生物感染后,会产生一些特殊的气味,如霉味、甜味、酒味等,这些气味主要成分是醇类、醛类以及酮类物质。电子鼻可借助这些气味信息来进行识

别^[2]。目前,国内外对电子鼻在粮食霉变方面的研究有所进展,国外学者用电子鼻对真菌污染的玉米进行了识别和检测^[3-5],国内报道了电子鼻对小麦霉变和储藏年限检测^[6-8]。国内对真菌感染的玉米判别研究甚少,需要深入研究。本试验广泛采集玉米样品,采用不同识别算法,研究电子鼻对真菌污染玉米进行识别。

1 材料与amp;方法

1.1 玉米样品

玉米样品采集来自我国玉米主产区山东、河北、河南、黑龙江以及辽宁5个省份,共收集品种玉米样品46个。

1.2 仪器和设备

PEN3型便携式电子鼻系统:德国AIRSENSE公司;DGG-9053A型电热恒温鼓风干燥箱:上海森信实验仪器有限公司;DK-S24型电热恒温水浴锅:上海精宏实验设备有限公司;SPX智能型恒温恒湿生化培养箱:宁波海曙赛福实验仪器厂。

PEN3电子鼻系统是模拟生物的嗅觉系统,由气体采集系统、气敏传感器阵列以及信号处理和识别系统三部分构成。其工作原理是通过控制器将气味分子采集起来(图1和图2),并流经气敏传感器,与传感器单元表面的活性材料反应,传感器单

基金项目:国家科技支撑计划(2009BADA0B00-5)

收稿日期:2010-11-24

作者简介:崔丽静,女,1984年出生,硕士,食品科学

通讯作者:林家永,男,1960年出生,研究员,粮食品质与增值利用

元将化学输入转换成电信号,由多个传感器单元对气味的响应便构成了传感器阵列对该气味的响应谱,并显示在电子鼻所连接的计算机屏幕上。不同的气味有其对应的响应谱,通过这些指纹响应谱可达到区分和判别的目的。PEN3 电子鼻由 10 支传感器单元组成的传感器阵列,每支传感器单元都有其对应的敏感气体,PEN3 电子鼻的标准传感器阵列如表 1。

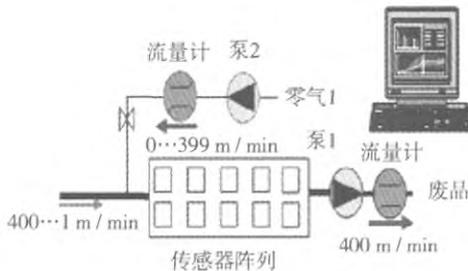


图1 电子鼻气体采集流向图

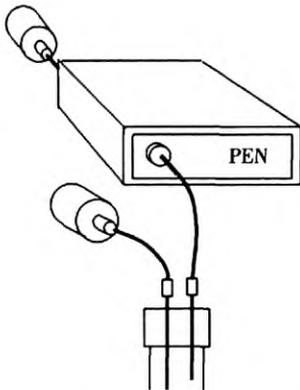


图2 样品气体采集方法

表1 电子鼻的标准传感器阵列

| 序号 | 传感器单元名称 | 属性描述 |
|----|---------|------------|
| 1 | W1C | 芳香成分 |
| 2 | W5S | 氮氧化物 |
| 3 | W3C | 氨水,芳香成分 |
| 4 | W6S | 氢气 |
| 5 | W5C | 烷烃,芳香成分 |
| 6 | W1S | 甲烷 |
| 7 | W1W | 硫化物 |
| 8 | W2S | 乙醇 |
| 9 | W2W | 芳香成分,有机硫化物 |
| 10 | W3S | 烷烃 |

1.3 玉米发霉试验

玉米籽粒表面携带有真菌和孢子,在适宜的条件下孢子就会萌发,水分是影响玉米霉变的主要因万方数据

素,高水分玉米较难储藏,易发霉^[9]。本试验利用玉米自身携带的真菌进行发霉样品的制备。具体过程为:将采集到的不同品种玉米样品进行清理除杂,测定每个品种玉米水分,然后将水分调节至 16%,放置在冰箱内平衡 48 h,使水分均匀分布。然后放置在恒温恒湿培养箱内培养^[3]。培养若干天后检测玉米样的带菌量,当样品带菌量 > 10⁶ cfu/g 时,便认为是发生了霉变。

1.4 电子鼻试验

样品气体采集方法:称取玉米样品 25 g 于顶空瓶内,在 30 ℃ 下保温 1 h,抽取顶空瓶内产生的气体进行电子鼻检测(图 2)。

电子鼻试验条件:样品采集时间 80 s,传感器清洗时间为 180 s;调零时间为 10 s;进样准备时间为 5 s;进样流量为 400 mL/min。

1.5 数据处理方法

采用 SPSS14.0 数据分析软件(相关系数分析)和 PEN3 电子鼻自带软件进行分析。电子鼻数据分析图形均由 PEN3 电子鼻自带软件制成。该软件可进行 PCA (Principal Component Analysis, 主成分分析)。模式识别采用四种方法分别是 Euclid (欧式距离)、Malahanobis (马氏距离)、Correlation (相关性) 和 DFA (判别函数法)。

2 结果与讨论

2.1 电子鼻信号响应曲线

正常玉米与霉变玉米电子鼻测定信号如图 3 和图 4 (以样品郑单 958 信号图为例),横坐标表示电子鼻采样时间,总长为 80 s,纵坐标表示电子鼻传感器的信号响应值,图中曲线代表 10 支传感单元对气体的响应曲线。从图 3 和图 4 中可直观反映出正常玉米与霉变玉米电子鼻信号值存在差异,说明用电子鼻进行区分正常与霉变玉米是可能的。

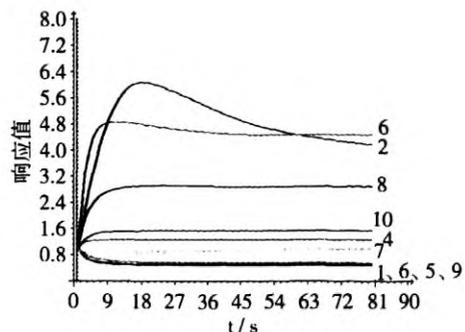


图3 正常玉米

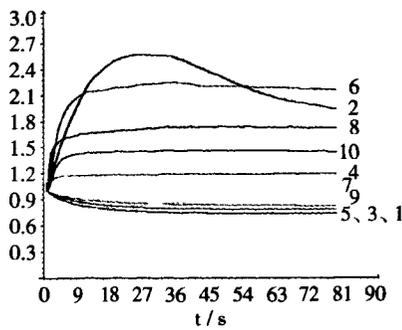
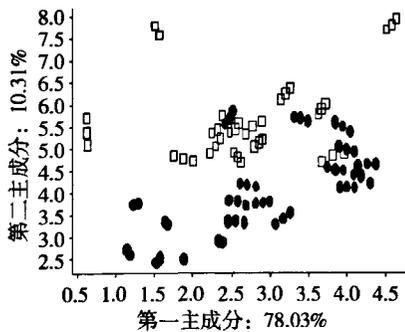


图 4 霉变玉米

2.2 霉变玉米和正常玉米判别

2.2.1 霉变与正常玉米判别模型建立

采集发霉样品(带菌量 > 10⁶ cfu/g)41 个和正常样品 40 个来建立霉变和正常玉米的判别模型。采用 PCA 分析方法将电子鼻信号响应值产生的原始特征向量进行主成分降维分析,经过降维后选取前两个主成分对原始信息进行拟合,前两个主成分贡献率分别为 88.34%,结果见图 5。分析结果显示,虽然主成分分数大于 85%,但是正常和发霉玉米样品点存在部分重合,对正常和霉变玉米的区分效果不是很好。



注:图中 x 轴表示第一主成分, y 轴表示第二主成分;●—发霉样品,□—正常样品

图 5 传感器阵列优化前主成分分析结果

2.2.2 霉变与正常玉米的判别

为检验所建模型对样品的判别效果,选择霉变样品 15 个,正常样品 17 个,用 Euclid、Malahanobis、Correlation 和 DFA 四种算法进行检测。判别结果见表 2。从表 2 中可看出,霉变样品的判别率前三种算法可达 100%,第四种仅 80%,但是对于正常玉米样品的判别率则较低,其中第四种算法判别率最高,为

表 2 化前电子鼻判别玉米霉变结果

| 样品 | 检验 样品 总数 | 判别结果 (正确判别数目) | | | | 判别率 | | | |
|------|----------------|------------------|----|----|----|--------|------|--------|--------|
| | | E | M | K | D | E | M | K | D |
| 发霉/个 | 15 | 15 | 15 | 15 | 12 | 100% | 100% | 100% | 80% |
| 正常/个 | 17 | 7 | 9 | 12 | 14 | 46.67% | 60% | 70.59% | 82.35% |
| 总判别率 | 32 | 22 | 24 | 27 | 26 | 68.75% | 75% | 84.38% | 81.25% |

注: E: Euclid, M: Malahanobis, K: Correlation, D: DFA; 样品训练集: 81 个; 检验集: 32 个

82.35%。总体上后两种判别法判别准确率较前两种高。

2.2.3 传感器阵列优化

从上述的区分和判别结果来看,区分效果较差,判别率较低,很大原因与传感单元的选择有关。每支传感器单元对结果的贡献率不同,图 6 中数字是对应的传感器编号,横纵坐标分别表示 10 支传感单元在第一主成分和第二主成分上的贡献率的大小,离坐标中心点越近,贡献率就越小。

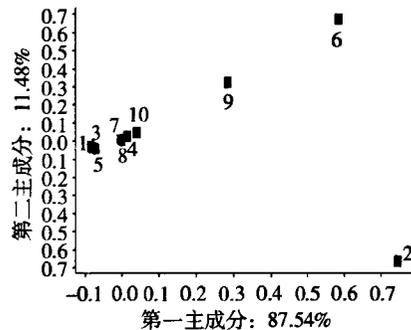


图 6 传感器单元的贡献率

PEN3 电子鼻由 10 支传感器单元构成(表 1),其中有几支传感器单元对同一种气体均有选择性,这就意味着这几支传感器单元具有相关性^[10-11],因此需要进行优化,将一些传感器单元去掉,来提高电子鼻的判别率。传感器单元相关性分析结果用相关系数 R_{xy} 来表示,其定义如下:

$$R_{xy} = \frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2 \sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2}}$$

x_i 表示传感器单元 x 对第 i 个样品的测量值, y_i 表示传感器单元 y 对第 i 个样品的测量值, \bar{x} 表示传感器单元 x 的样品平均值; \bar{y} 表示传感器单元 y 的样品平均值。10 支传感器单元间相关系数见表 3。

表 3 传感器单元间相关系数

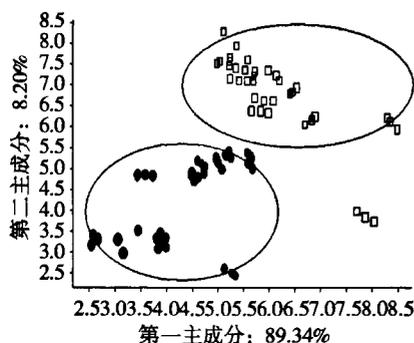
| 编号 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|----|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|----|
| 1 | 1 | | | | | | | | | |
| 2 | 0.954 9 | 1 | | | | | | | | |
| 3 | 0.474 6 | 0.784 8 | 1 | | | | | | | |
| 4 | 0.978 0 | 0.087 3 | 0.944 7 | 1 | | | | | | |
| 5 | 0.473 1 | 0.596 7 | 0.504 8 | 0.937 4 | 1 | | | | | |
| 6 | 0.996 3 | 0.111 4 | 0.986 9 | 0.017 2 | 0.892 8 | 1 | | | | |
| 7 | 0.980 8 | 0.702 0 | 0.505 9 | 0.798 5 | 0.611 0 | 0.963 7 | 1 | | | |
| 8 | 0.823 5 | 0.613 8 | 0.996 0 | 0.032 3 | 0.996 3 | 0.473 5 | 0.228 9 | 1 | | |
| 9 | 0.998 5 | 0.661 6 | 0.989 1 | 0.850 1 | 0.617 7 | 0.982 1 | 0.994 9 | 0.906 4 | 1 | |
| 10 | 0.739 1 | 0.709 9 | 0.817 3 | 0.758 7 | 0.979 3 | 0.473 4 | 0.588 9 | 0.577 0 | 0.232 9 | 1 |

各个传感器单元的相关系数统计如表4。

表4 传感器单元相关系数总和

| 传感器单元编号 | 相关系数 | 排序 |
|---------|---------|----|
| 1 | 8.418 9 | 1 |
| 2 | 6.222 3 | 3 |
| 3 | 8.174 1 | 8 |
| 4 | 6.801 7 | 5 |
| 5 | 8.577 7 | 9 |
| 6 | 7.769 7 | 10 |
| 7 | 7.670 4 | 6 |
| 8 | 7.164 6 | 7 |
| 9 | 7.412 7 | 4 |
| 10 | 7.846 4 | 2 |

从表4可看出,各传感器单元间存在着差异,相关系数越大的说明传感器单元对气体的选择性越相似。由以上结果,去掉1、3、5三支传感器单元,然后进行重新分析,结果得到霉变和新鲜玉米的PCA分析结果见图7。从图7中可看出优化后主成分分数为97.54%,已大于85%,说明保留前两个主成分就可代表原有变量的信息,较优化前提高了11.20%。从PCA1和PCA2两个主轴上看,霉变和正常玉米样品可以得到较好的区分,与图5相比,图7明显比传感器单元优化前的区分效果要好。



注:图中x轴表示第一主成分,y轴表示第二主成分;●—发霉样品,□—正常样品

图7 传感器阵列优化后主成分分析散点图

传感器单元优化后,对检验集样品重新进行判别,结果见表5,判别率分别为E:68.75%,M:75%,K:90.63%,D:87.5%。前两种算法的判别率没有提高,后两者均有提高,Correlation法判别率达到90.63%,仍然是Correlation和DFA法的判别率较高。

表5 传感器单元优化后测试结果

| 样品 | 检验样品总数 | 判别结果 (正确判别数目) | | | | 判别率 | | | |
|------|--------|---------------|----|----|----|--------|------|--------|--------|
| | | E | M | K | D | E | M | K | D |
| 发霉/个 | 15 | 15 | 15 | 15 | 13 | 100% | 100% | 100% | 86.67% |
| 正常/个 | 17 | 7 | 9 | 14 | 15 | 46.67% | 60% | 82.35% | 88.23% |
| 总判别率 | 32 | 22 | 24 | 29 | 28 | 68.75% | 75% | 90.63% | 87.5% |

注:E:Euclid,M:Malahanobis,K:Correlation,D:DFA;样品训练集:81个;检验集:32个

万方数据

3 结论

3.1 在本试验条件下,电子鼻能够对正常和霉变玉米进行区分。

3.2 对电子鼻进行传感单元阵列优化,去掉1,3,5号传感单元之后,从主成分分析散点图上比较,对正常与霉变玉米区分效果更明显。且优化后主成分分数由88.34%提高至97.54%。

3.3 采用四种识别算法对检验集未知样品进行试验,传感器单元优化前后结果分别为:优化前 Euclid:68.75%,Malahanobis:75%,Correlation:84.38%,DFA:81.25%;优化后 Euclid:68.75%,Malahanobis:75%,Correlation:90.63%,DFA:87.5%。Correlation和DFA的判别率在优化后有所提高,且比Euclid和Malahanobis的判别率要高。

参考文献

- [1] Magana 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 [J]. Journal of Stored Products Research, 2000, 36: 31-340
- [2] 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
- [3] Olsson J, Borjesson T, Lundsted 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
- [4] Matteo Falasconi, Emanuela Gobbi, MAatteo Pardo, et al. Detection of toxigenic strains of *Fusarium verticillioides* in corn by electronic olfactory system [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2005, 108: 250-257
- [5] 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, 7(20): 121-124
- [6] 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: 51-52
- [7] 张红梅, 王俊, 叶盛. 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, 6(6): 1207-1210
- [8] 俞咏新, 孙晓红, 潘迎捷. 应用电子鼻检测食源性致病菌的研究 [J]. 化学通报, 2010, 2: 154-159
- [9] 海铮, 王俊. 电子鼻信号特征提取与传感器优化的研究 [J]. 传感技术学报, 2006, 19(3): 607-610
- [10] 张红梅, 王俊. 电子鼻传感器阵列优化及其在小麦储藏年限检测中应用 [J]. 农业工程学报, 2006, 22(12): 164-167
- [11] 张覃轶. 电子鼻: 传感器阵列、系统及应用研究 [D]. 武汉: 华中科技大学, 2005.

Study on Rapid Identification Technology of Moldy Corn by Electronic Nose

Cui Lijing^{1,2} Zhou Xianqing¹ Lin Jiayong² Zhang Yurong¹

(School of Food Science and Technology Henan University of Technology¹, Zhengzhou 450052)

(Science Academy of State Administration of Grain², Beijing 100037)

Abstract 40 normal samples and 41 moldy samples were collected to domesticate the electronic nose. 10 sensor arrays were optimized, and 32 unknown samples were tested by the electronic nose, including 15 moldy samples and 17 normal ones. The principal component percentages before and after being optimized were 86.34% and 97.54% respectively, and the optimized one increased by 11.2% compared with the original one. Four different pattern recognition algorithms were applied to identify the unknown samples. Before the optimization, the total discrimination rates were Euclid: 68.75%, Malahanobis: 75%, Correlation: 84.38%, DFA: 81.25%. After optimization, the total discrimination rates were Euclid: 68.75%, Malahanobis: 75%, Correlation: 90.63%, and DFA: 87.5%. The discrimination rate of the algorithm correlation and DFA was improved after being optimized, and the correlation reached 90.63%. With regard to the discrimination between moldy and normal corns, the discrimination ratio of moldy sample was far higher than the discrimination rate of normal ones.

Key words electronic nose, corn, moldy, rapid detection

欢迎订阅 2012 年《粮食科技与经济》

《粮食科技与经济》是经国家新闻出版总署批准,面向国内外公开发行的科技期刊(双月)。国内统一连续出版物号:CN43-1252/TS,国际标准连续出版物号:ISSN1007-1458。

《粮食科技与经济》现开设食品科学、检测与分析、粮油储藏、粮油工程、粮油加工、专家论坛、创新发展、市场行情、现代物流、经营管理、国外粮农、三农关注等栏目。

双月刊,逢单月15日出版。彩封,大16开本,56页。每期定价12元,全年72元。

订阅办法:全国各地邮局均可征订,邮发代号:42-167;直接向杂志社订阅。

电话:(0731)84497427 84497361

传真:(0731)84497427

http://www.chinagste.com

E-mail:lskjjj@163.com

(1) 邮局汇款:

地址:长沙市芙蓉中路一段2号

粮食科技与经济杂志社

邮政编码:410008

(2) 银行汇款:

户名:粮食科技与经济杂志社

开户银行:长沙市工行伍家岭支行

帐号:1901010009014406305