

电子鼻传感器阵列优化及其在小麦储藏年限检测中的应用

张红梅, 王 俊*

(浙江大学生物系统工程与食品科学学院, 杭州 310029)

摘要: 采用德国 Aisense 公司的 PEN2 电子鼻系统对 5 个陈化年限的小麦进行了检测。对传感器信号进行方差分析和 Loading 分析去掉差异不显著的传感器。最后选择传感器 1、2、8、9、10 的响应信号进行模式识别。对优化后的传感器阵列进行主成分分析得到结果显示 5 个年份的小麦被很好地区分, 各个类的集中性也比较强。从 BP 网络分析结果可以看出 network1(优化后传感器阵列数据的 BP 网络)的预测准确率高于 network2(优化前传感器阵列数据的 BP 网络), 可以更好地区分 5 个年份的小麦。说明对传感器进行优化去掉一些响应不显著的传感器信号并不影响模式识别结果, 反而提高了电子鼻的识别性能。

关键词: 方差分析; 主成分分析; 电子鼻; 小麦

中图分类号: TP242.6⁺4

文献标识码: A

文章编号: 1002-6819(2006)12-0164-04

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的应用[J]. 农业工程学报, 2006, 22(12): 164-167.

Zhang Hongmei, Wang Jun. Optimization of sensor array of electronic nose and its application to detection of storage age of wheat grain[J]. Transactions of the CSAE, 2006, 22(12): 164-167. (in Chinese with English abstract)

0 引言

小麦是中国主要的长期储备粮之一, 它具有较好的耐藏性, 储藏稳定性好, 储藏了 3~5 年仍能保持良好的品质。但随着储藏时间的延长, 库存商品小麦的品质也会发生很大的变化, 甚至发生劣变和陈化。中国现行的粮油储藏品质判定规则的检验项目较多, 颇费时间。常用的陈化度鉴别方法有愈创木酚反应法、发芽率法、四氮唑盐染色法。愈创木酚反应法的显色时间和保持时间相差微弱, 难以准确掌握, 特别是储藏时间相近的小麦样品, 显色深浅差异不明显, 结果粗略而无法定量判断。发芽率法和四氮唑盐染色法虽能较好鉴别小麦的陈化度, 但测定周期较长^[1,2]。

小麦在储藏过程中和其它谷物一样会产生挥发性物质, 这些挥发性物质主要是一些羰基化合物, 例如醛类、酮类, 还有少量醇类和其它化合物。随着储藏时间的延长, 小麦中极性挥发物的含量逐渐增加, 而小极性挥发物质的含量逐渐减少^[3]。这样可以利用小麦储藏期间挥发性物质的变化来检测小麦的储藏时间。

电子鼻(electronic nose)是一种由具备部分专一性的气敏传感器构成的阵列和适当的模式识别系统组成的仪器: 用来识别简单和复杂气味。电子鼻在饮料、食品、谷物、果蔬、化妆品、环境检测等行业均有着广阔的

应用前景^[4-8], 因此目前各发达国家都把电子鼻的开发与应用列为跨世纪的关键技术, 并给予特别的重视和支持。近年来, 很多研究者对谷物的霉变和微生物污染进行了识别研究, 但用电子鼻来检测小麦储藏年限的研究还没有见报道, 方差分析和 Loading 分析相结合对传感器阵列进行优化的研究也不多。本文探讨了电子鼻传感器阵列优化和在谷物储藏中储藏年限检测中的应用。

1 材料和方法

1.1 试验材料和方法

试验用的是 5 个陈化年限的小麦, 分别是在 2000、2001、2002、2003、2004 年收获的, 储藏在河南省新乡市获嘉县国家粮食储备库。在本文中 5 个年份的小麦根据储藏时间分别命名为: W00、W01、W02、W03 和 W04。每个小麦样品分成 30 个 20 g 的子样品(即重复 30 次), 这些子样品分别盛放在 250 mL 烧瓶内, 用保鲜膜密封后, 置于(25±1) 的室内, 30 min 后进行电子鼻自动顶空取样。采样和清洗时间都设定为 60 s。

1.2 电子鼻

试验是用德国 Aisense 公司的 PEN2 电子鼻, 这一电子鼻包含有 10 个金属氧化物传感器组成的阵列。传感器对不同的化学成分有不同的响应值。响应信号为传感器接触到样品挥发物后的电导率 G 与传感器在经过标准活性炭过滤气体的电导率 G_0 的比值。仪器组成主要包含: 传感器通道、采样通道、计算机。该电子鼻具有自动调整、自动校准及系统自动富集的功能。

1.3 传感器的优化和数据处理

由于农产品的香气成分复杂, 仅用单个气体传感器是无法评定香气质量的, 电子鼻的工作原理是建立在模拟人的嗅觉形成过程基础上的, 将性能彼此重叠的多个气体传感器组成阵列, 模拟人鼻内的大量嗅感受器细胞, 借助精密测试电路, 得到对气味瞬时敏感的阵列检

收稿日期: 2006-03-13 修订日期: 2006-12-04

基金项目: 国家自然科学基金(30571076); 国家教育部新世纪人才支持计划(NCET-04-0544)

作者简介: 张红梅(1977-), 女, 博士生, 主要从事农产品加工工程与品质检测研究。杭州 浙江大学生物系统工程与食品科学学院, 310029

通讯作者: 王 俊, 教授, 博士生导师, 研究方向之一为农产品加工工程及电子鼻检测技术。杭州市 浙江大学生物系统工程与食品科学学院, 310029. E-mail: jwang@zju.edu.cn

测器。但并不是每个传感器对所要检测的气体都有很大的响应。如果传感器响应信号不显著,而又对分析结果贡献不大的,在数据处理中可以去掉这些信号以节约计算时间和存储空间。本文采用方差分析和 Loading 分析对试验数据进行分析,找出对试验样品响应显著的传感器。

2 结果与分析

2.1 传感器典型响应曲线

图 1 为典型的小麦检测中 5 个传感器电阻比的变化响应图,其它 5 个传感器的响应曲线与此类似。从图 1 可知,传感器 1、10 和 8 的电阻比,随着挥发物在传感器表面富集不断地增大,在 30 s 以后趋于平缓,达到一个相对稳定的状态。传感器 9 的电阻比曲线很平稳,而传感器 2 的电阻比开始时处于下降趋势,30 s 以后趋于平缓,达到一个相对稳定的状态。

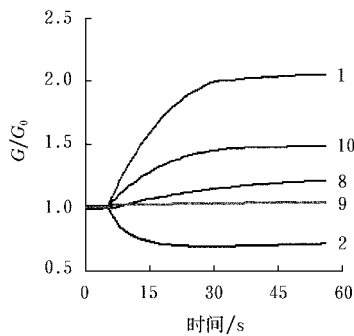


图 1 传感器响应曲线
Fig.1 Sensors response curve

2.2 方差分析和 Loading 分析结果

从图 1 可以看出,传感器响应在 0~30 s 内一直处于上升的趋势。30 s 后趋于平稳,因此选择 31~60 s 内的传感器响应进行分析。本文把 10 个传感器当作 10 个处理,每个传感器 31~60 s 内的响应当作 30 个重复进行方差分析。方差分析结果如表 1 所示。 F 值明显地大于 $F_{0.05} = 1.88$,显著水平为 0.0001 远小于 0.05,说明 10 个传感器之间有真实的差异存在,即 10 个传感器对试验结果影响是显著的。

表 1 10 个传感器的方差分析结果

Table 1 Variance analysis of ten sensors						
变异来源	平方和	自由度	均方	F 值	显著水平 P	$F_{0.05}$
处理间	41.6070	9	4.6230	245.958	0.0001	1.88
处理内	11.0896	590	0.0188			
总变异	52.6966	599				

为考察各个传感器两两之间差异的显著情况,必须进行多重比较。一般来说,只有当方差分析表中的显著水平 P 值小于等于 0.05 时才能进一步作多重比较分析。由表 1 可知 P 值为 0.0001,所以可以进行多重比较分析,结果如表 2 所示。在表 2 中传感器后面具有相同字母者,表示他们之间的差异不显著;只有当两个传感器后面跟的是完全不同的字母时,他们之间才有显著差

异。从表 2 可以看出传感器 8、6、7 之间差异不显著;传感器 3、5、1 之间差异不显著;传感器 10 和 4 之间在 0.01 水平差异不显著。这样可以从分别选一个传感器的信号进行模式识别分析。

表 2 多重比较方差分析结果

Table 2 Variance analysis of multiple comparisons			
传感器	均值	5% 显著水平	1% 显著水平
2	1.75993	a	A
9	1.38236	b	B
8	1.14766	c	C
6	1.12902	c	C
7	1.12297	c	C
10	1.00863	d	D
4	1.00441	c	D
3	0.89197	e	E
5	0.87649	e	E
1	0.84195	e	E

Loading 分析有助于识别传感器响应在识别模式中的重要性^[9]。具有相似 Loading 因子的传感器可以用其中一个来代表其它的传感器。Loading 分析结果如图 2 所示。图 2 显示出了,传感器 2、9、1、3 和 5 对模式识别有很高的影响,而传感器 6、7 和 8 有较低的影响。传感器 4 和 10 有相似的 loading 因子;传感器 1、3 和 5 有相似的 loading 因子;传感器 6、7 和 8 也有相似的 loading 因子,这和方差分析结果是一致的。通过方差和 Loading 分析去掉原有阵列中的传感器 3、4、5 和 6,由传感器 1、2、8、9 和 10 组成新的阵列。

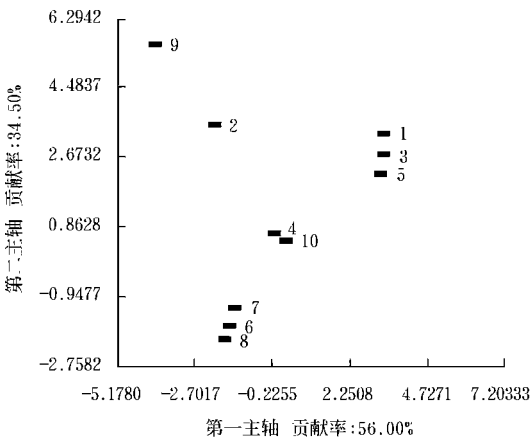


图 2 Loading 分析图
Fig.2 Loading analysis

2.3 小麦储藏年限识别结果比较

2.3.1 主成分分析(Principal Component Analysis, PCA)识别结果比较

原有的 10 个传感器阵列为优化前的阵列,通过上面方差分析和 Loading 分析去掉一些传感器后,由传感器 1、2、8、9 和 10 组成的阵列为优化后阵列。为了研究优化后与优化前的传感器阵列的区分能力有何不同,比较了它们在小麦储藏年限区分能力方面的不同。提取优化后传感器稳态 40 s 时的信号组成 100×5 的矩阵,这

里 5 是五个传感器的信号, 100 是五个年份的小麦每个年份的小麦检测了 20 个样品; 提取优化前传感器稳态 40 s 时的信号组成 100×10 的矩阵, 这里 10 是 10 个传感器的信号, 100 是五个年份的小麦每个年份的小麦检测了 20 个样品; 分别进行主成分分析。

对优化后的传感器阵列进行主成分分析得到前两个主成分的贡献率分别为: 97.65%、1.36%, 累积贡献率为: 99.01%。分类结果如图 3, 可以看出 5 个年份的小麦被很好的区分, 各个类的集中性也比较强。

对优化前的传感器阵列进行主成分分析得到前两个主成分的贡献率分别为: 82.78%、9.21%, 累积贡献率为: 91.99%。分类结果如图 4, 可以看出 W00(2000 年储藏的小麦) 与 W01(2001 年储藏的小麦) 有交叉重叠, 其它三个年份的可以被区分, 但各个类集中性较差。

比较图 3 和 4 可以看出, 优化后的传感器不仅节约了计算时间和存储空间, 而且对五个年份的小麦具有很好的区分能力。

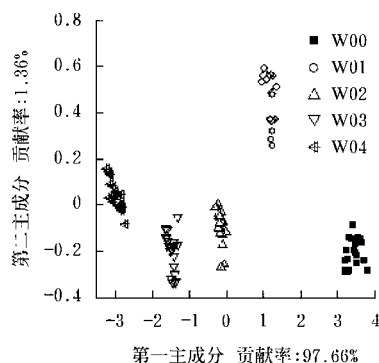


图 3 优化后传感器阵列的主成分分析图

Fig. 3 Principal component analysis for optimized sensor array

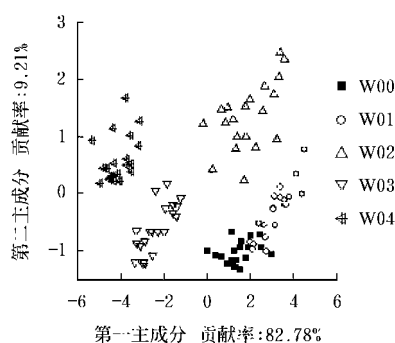


图 4 优化前传感器阵列的主成分分析图

Fig. 4 Principal component analysis for original sensor array

2.3.2 人工神经网络结果比较

网络结构的设计^[10-12], 首先需要获得网络的输入和目标样本。本文试验样品是 5 个年份的小麦, 每个样品有 30 个重复共有 150 组, 100 组作为训练集, 50 组作为测试集。传感器阵列优化后是 5 个传感器。根据 Kolmogorov 定理, 采用一个 $N \times (2N + 1) \times M$ 的 3 层 BP 网络, 其中 N 表示输入特征向量的分量数 (对优化后

传感器阵列是 5, 对优化前是 10), M 表示输出状态类别总数, 对本试验是 5。所以对优化后的数据 BP 网络结构是: 输入层有 5 个神经元, 中间层有 11 个神经元, 输出层有 5 个神经元; 对优化前的数据 BP 网络结构是: 输入层有 10 个神经元, 中间层有 21 个神经元, 输出层有 5 个神经元; 中间层神经元的传递函数选择 S 型正切函数, 输出层神经元的传递函数选择 S 对数函数, 选择误差目标为 0.01。

通过对优化后传感器阵列数据的 BP 网络训练即称为 network 1, 并用训练集和测试集代入网络进行模拟得出: 网络在训练到 590 步时达到设定的精度 0.01, 训练集回判率为 100%, 测试集正确率达到 96.00%。

通过对优化前传感器阵列数据的 BP 网络训练即称为 network 2, 并用训练集和测试集代入网络进行模拟得出: 网络在训练到 173 步时达到设定的精度 0.01, 训练集回判率为 99.00%, 测试集正确率达到 88.00%。

通过对以上两个神经网络功能的分析, 可以看出 network 1 (优化后传感器阵列数据的 BP 网络) 的预测准确率高于 network 2 (优化前传感器阵列数据的 BP 网络), 可以更好地区分 5 个年份的小麦。说明对传感器进行优化去掉一些作用不显著的传感器信号并不影响模式识别结果, 反而提高了电子鼻的识别性能。

3 结 论

采用德国 Airsense 公司的 PEN2 电子鼻系统对 5 个陈化年限的小麦进行了检测, 在获得传感器阵列数据的基础上, 通过方差分析和 Loading 分析找出差异不显著的传感器, 最后选择传感器 1、2、8、9、10 的响应信号进行模式识别。对优化后的传感器阵列进行主成分分析得到结果显示 5 个年份的小麦被很好地区分, 各个类的集中性也比较强。而对优化前的传感器阵列进行主成分分析结果显示 W00(2000 年储藏的小麦) 与 W01(2001 年储藏的小麦) 有交叉重叠, 其它三个年份的可以被区分, 但各个类集中性较差。

最后用 3 层 BP 神经网络对所得的数据进行模式识别, 分析结果显示 network 1 (优化后传感器阵列数据的 BP 网络) 的预测准确率高于 network 2 (优化前传感器阵列数据的 BP 网络), 可以更好地区分 5 个年份的小麦。说明对传感器进行优化去掉一些作用不显著的传感器信号并不影响模式识别结果, 反而提高了电子鼻的识别性能。

[参 考 文 献]

- [1] 杨慧萍, 吴梅干, 古柳波. 应用四氮唑盐染色法判断小麦新陈度[J]. 面粉通讯, 2004, (4): 44-47.
- [2] 杨慧萍, 宋 伟, 袁 建, 等. 小麦陈化度鉴别方法初探[J]. 中国粮油学报, 2004, (19) 6: 23-26.
- [3] 展海军, 李建伟, 司学芝, 等. 小麦陈化指标的研究综述[J]. 粮食与饲料工业, 2003, (4): 8-9.
- [4] 邹小波, 赵杰文. 电子鼻在饮料识别中的应用研究[J]. 农业工程学报, 2002, 18(3): 146-149.
- [5] 王 俊, 胡桂仙, 于 勇, 等. 电子鼻与电子舌在食品检测

中应用研究进展[J]. 农业工程学报, 2004, 20(2): 292–295.

- [6] 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.
- [7] 周亦斌, 王 俊. 基于电子鼻的番茄成熟度及贮藏时间评价的研究[J]. 农业工程学报, 2005, 21(4): 113–117.
- [8] Burattia S, Benedetti S, Scampicchio M, et al. Characterization and classification of Italian Barbera wines by using an electronic nose and an amperometric electronic tongue [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2004, 525: 133–139.
- [9] Antihus H G, Wang J, Hu G X, et al. Electronic nose technique potential monitoring mandarin maturity [J].

Sensors and Actuators B, 2006, 113: 347–353.

- [10] Lozano J, Santos J P, Horrillo M C. Classification of white wine aromas with an electronic nose[J]. *Talanta*, 2005, 67: 610–616.
- [11] Shaffera R E, Pehrson S L, McGill R A. A comparison study of chemical sensor array pattern recognition algorithms[J]. *Analytica Chimica Acta*, 1999, 384: 305–317.
- [12] Luo D, Hosseini H G, Stewart J R. Application of ANN with extracted parameters from an electronic nose in cigarette brand identification[J]. *Sensors and Actuators B*, 2004, 99: 253–257.

Optimization of sensor array of electronic nose and its application to detection of storage age of wheat grain

Zhang Hongmei, Wang Jun

(College of Biosystems Engineering and Food Science, Zhejiang University, Hangzhou 310029, China)

Abstract: Wheat grain of five storage ages were detected by an electronic nose(PEN2) from Airsense Company in Germany. A few of unremarkable sensors were removed by multivariate variance analysis and Loading analysis. Finally, response signals of sensor 1, 2, 8, 9, 10 were chose for pattern recognition. Principal component analysis(PCA) was applied to the signal of optimized sensor array, the five different storage ages of wheat grain were discriminated well and each group had strong convergence. The results obtained by network 1(BP neural network for signals of optimized sensor array) presented higher percentage of correct classifications than that by network 2 (BP neural network for signals of original sensor array). So, removing unremarkable sensor signals by optimizing sensor array can improve the recognition performance of electronic nose.

Key words: variance analysis; principal component analysis; electronic nose; wheat