不同包装纯牛奶的电子鼻检测

肖 涛，殷 勇*，于慧春，周秋香
(河南科技大学食品与生物工程学院，河南 洛阳 471003)

摘 要：为考察不同包装对乳制品质量产生的影响。选用13只气敏传感器构成传感器阵列，对百利包、利乐枕和利乐包3种包装方式的纯牛奶进行测试；运用平均微分值法提取特征信息，并借助于Fisher判别分析(FDA)和BP神经网络对3种包装方式的纯牛奶进行识别。结果表明：3种包装方式的纯牛奶都能够被明显鉴别区分，并且利用电子鼻能够根据纯牛奶存放质量的变化来区分不同的包装方式。

关键词：纯牛奶；包装；电子鼻；Fisher判别分析；BP神经网络

Detection of Pure Milk with Different Packages by Electronic Nose

XIAO Tao，YIN Yong*，YU Hui-chun，ZHOU Qiu-xiang
(School of Food and Bioengineering, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471003, China)

Abstract：Dairy quality can be affected by different packages, which has received more attention recently. Pure milk samples with three kinds of packages including PrePak, Tetra Pillow and Tetra Brik were measured by an array composed of 13 gas sensors. Mean differential coefficients were used for feature extraction. Pure milk samples with three kinds of packages was discriminated by Fisher discriminant analysis (FDA) and Back-Propagation network (BPN). The results showed that pure milk with three kinds of packages could be discriminated well using electronic nose according to quality changes during storage.

Key words：pure milk；package；electronic nose；Fisher discriminant analysis (FDA)；back-propagation network (BPN)

中图分类号：TP212.9 文献标识码：A 文章编号：1002-6630(2011)14-0307-04

随着我国经济的快速发展和人们生活水平的不断提高，乳制品的市场需求量也逐渐增长，相应的乳制品包装方式也层出不穷，例如百利包、利乐枕、利乐包等。然而，目前乳制品的包装系统仍不完善[1-3]，它在给人们提供便利的同时也一定程度的影响了乳制品品质。由于包装方式以及包装材料的不同，使得包装系统的阻隔性、遮光性、密封性等不同而对牛奶质量(乳脂肪、乳蛋白、乳糖、重金属迁移、维生素等)有多方面的影响[4-6]。那么如何评价不同包装对牛奶存放质量的复杂影响，显然传统的理化分析方法不仅耗时耗力，也很难实现全面评价，且达不到快速有效的检测要求。

电子鼻是由传感器阵列和模式识别方法组成的一种新颖的气味分析、识别和检测仪器。目前，电子鼻技术在国内外已经广泛应用于多个行业，尤其在食品行业中的应用，如酒、烟草、饮料、肉类、茶叶等，主要是为其进行质量等级划分和新鲜度的判断[7-8]。因乳制品的基质比较复杂，电子鼻技术在乳品工业中的应用还较少[9-11]。由于电子鼻是测定样品挥发性成分的整体信息，因此，当电子鼻对不同包装方式的牛奶存放质量实现鉴别时，就可说明不同包装方式对牛奶存放质量影响的存在，进而为乳制品生产厂家和包装制品供应商改进质量提供指导。

1 材料与方法

1.1 电子鼻

电子鼻为自行研制，该系统主要由气敏传感器阵列、测量箱、测试电路及数据采集装置和计算识别等几个部分组成。

1)气敏传感器阵列

结合牛奶及其成分的化学特性，选择气敏传感器时应具备一些要求[12]，本系统使用13只TGS-8系列的金属氧化物气敏传感器，分别为TGS813、TGS842、

收稿日期：2010-10-09
基金项目：河南省杰出青年科学基金资项目(0612000400)
作者简介：肖涛(1984—)，男，硕士研究生，研究方向为农产品品质快速无损检测技术。E-mail：xtaox@tom.com
*通信作者：殷勇(1966—)，男，教授，博士，研究方向为农产品、食品品质快速检测技术。E-mail：yinyong@mail.haust.edu.cn

TGS800、TGS822、TGS824、TGS812、TGS821、TGS830、TGS832、TGS826、TGS831、TGS880 和 TGS825。在试验过程中 13 只气敏传感器的测量回路电压控制在 10V ± 0.01V 范围内，加热电压控制在 5V ± 0.05V 范围内。此外，电子鼻还配有外置的温、湿度传感器各 1 个来测量环境温、湿度的变化，用以补偿环境对气敏传感器的影响。

2)测量箱

测量箱是用来放置气敏传感器阵列和被测气体的容器，由箱盖和箱体两部分组成，其体积应根据气敏传感器的数量和待测气体的浓度来确定。测量箱的气密性决定了测试结果的精确性，样品取放的方便性影响着测试操作的方便性。鉴于以上因素，测量箱采用了圆柱体形的结构设计，气敏传感器以圆形阵列的形式固定在测量箱中部。

3)测试电路及数据采集

气敏传感器阵列的测试电路如图 1 所示，数据采集通过 A/D 采集卡，由计算机进行控制来实现自动采集。

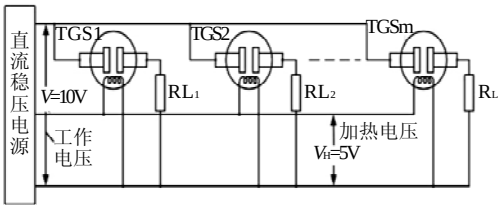

图 1 传感器阵列基本测试电路

Fig.1 Basic test circuit of gas sensor arrays

4)计算识别

通过计算机使用 MATLAB 7.5 和 SPSS 来实现对数据的分析和处理。

1.2 材料

选取百利包、利乐枕、利乐包 3 种不同包装方式下的伊利纯牛奶进行测试。牛奶来源于河南伊利乳业有限公司；加工工艺：UHT 无菌灌装加工工艺；生产日期：2009 年 11 月 21 日；存放条件：常温密闭保存。3 种包装区别如表 1 所示。

表 1 3 种包装方式的比较

Table 1 Comparison of three kinds of packaging styles

包装名称	包装材料	阻隔性能	常温保质期
百利包	三层无菌复合膜	差阻隔性，阻氧率≤20	30d
利乐枕	PE/纸/粘合层/Al/粘合层/PE	比较好的阻隔性，较好的阻氧和遮光性，阻氧率≤2	45d
利乐包	PE/纸板/粘合层/Al/PE/PE	最好的阻隔性，能有效阻氧、阻水及遮光，阻氧率≤2	6个月

1.3 实验方法

为了检测不同包装方式对牛奶存放质量的影响程度，分别对百利包(A)、利乐枕(B)、利乐包(C)3 种包装方式的牛奶进行测试。每种包装品种采集 36 个样品，总计得到 3 × 36 = 108 个样品测试结果。试验按照 A → B → C → A 的顺序进行相应样品的交替测试，试验日期从 2009 年 11 月 29 日到 2009 年 12 月 7 日。

采用定量取样直接测试的方法进行测试，取样量为 10mL。根据预试验结果，可以看出传感器在 1500s 以后处于相对稳定的状态，如图 2 所示，所以每个样品空采 60s，采集 1500 个数据，采样间隔时间为 1s，传感器的恢复时间是 200s。

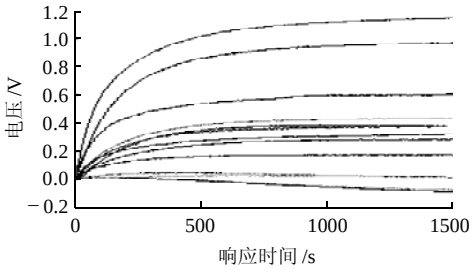

图 2 13 个传感器对某一样品的响应曲线

Fig.2 Response curves of thirteen sensors to a sample

1.4 去基准处理与特征提取

1.4.1 去基准处理

气敏传感器的性能易受环境温度和湿度的影响，导致测量结果存在着温、湿度影响误差。因此，为了减少环境因素对气敏传感器的影响，必须进行去基准处理。方法如下：

$$Y_{ij}=X_{ij}-X_{j0}(i=1,2,\cdots,1500;\ j=1,2,\cdots,15) \quad (1)$$

式中：Y_{ij} 为第 j 个传感器第 i 秒采集去基准后所得的测试值；X_{ij} 为第 j 个传感器第 i 秒时的响应值；X_{j0} 为第 j 个传感器对环境的响应值，即空采平均值。

1.4.2 特征提取

本实验通过对相对稳态响应区间平均值、方差以及平均微分值等几种特征提取方法进行比较得出平均微分值方法在牛奶中的鉴别效果最好。平均微分值 Kave 的物理意义是某一个时间段内传感器对被测气体的平均响应速度[13]，它反映了响应曲线变化的趋势和程度，因此平均微分值体现了气体响应信号的主流特征信息。其计算公式如下：

$$\text{Kave}=\frac{1}{N-1}\sum_{i=1}^{N-1}\frac{x_{i+1}-x_i}{\Delta t} \quad (2)$$

式中：N 为一个样本测试点数，此处 N=1500；x_i 为一个测试样本响应值中的第 i 个测试值；Δt 为相邻两个测试点之间的时间间隔(Δt=1s)；Kave 为一个样本的平均微分值。

2 结果与分析

2.1 Fisher判别分析(FDA)

在众多的线性分类方法中PCA和FDA是比较常用的，PCA寻找的是用来有效表示的主轴方向，但是并没有理由表明主成分对区分不同的类别有什么作用，而FDA在实际的应用中效果往往比前者好，本实验的结果也证实FDA比PCA的分类效果好。图3为百利包、利乐枕、利乐包3种包装方式的伊利纯牛奶FDA分类效果图。第一判别函数(FD1)和第二判别函数(FD2)的贡献率分别为91.7%、8.3%。从图3可以看出，不同包装方式纯牛奶基本上能够区分开来，百利包与利乐枕的区别相对较小，而百利包与利乐包的区别大于利乐枕与利乐包的区别，说明百利包与利乐枕的包装性能和对牛奶存放质量的影响较接近，而利乐包则相差较大，并且百利包与利乐包的包装性能和对牛奶存放质量的影响区别大于利乐枕与利乐包的区别。而从它们的包装方式和包装材料的质量来看，百利包的阻氧、遮光及密封性最差，在常温密闭条件下对牛奶内部质量(乳脂肪、乳蛋白、乳糖等)的影响最大；利乐枕比百利包的包装性能稍好，其对牛奶内部质量影响次之；利乐包的包装性能最好，其对牛奶内部质量的影响最小，与FDA检测结果相符。这就说明了电子鼻系统结合FDA能够根据纯牛奶存放质量的变化来区分不同的包装方式。

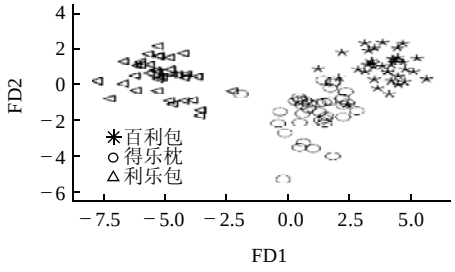

图3 伊利纯牛奶FDA结果

Fig.3 FDA results of Yili-branded pure milk

2.2 BP神经网络分析

BP神经网络是由非线性变换单元组成的前馈网络，它可以处理复杂的非线性问题。特别是在样品的定性分类中BP神经网络的应用非常广泛。它可以针对不同样本进行适应性训练，通过训练让它适用于任何一种牛奶产品并且有效地区分和分析不同样本之间的差异。在试验中分别随机选取百利包、利乐枕、利乐包3种包装方式的纯牛奶各30个样本，构成一个30×3＝90的样本数据集来训练神经网络，另外选取剩余的6×3=18个样本作为网络的测试样本集。BP网络的输入层神经元数为15，输出层神经元数为3，用(0 0 1)表示百利包、(0 1 0)表示利乐枕、(1 0 0)表示利乐包。经过反复实验比较，选择了拓扑结构为15-40-3的BP网络。网络隐层传递函数为tansig函数，输出层传递函数为logsig函数。神经网络的学习、性能和训练函数均由Matlab R2007b中的神经网络工具箱自动完成。训练步骤设为1000、训练误差设为0.0001。

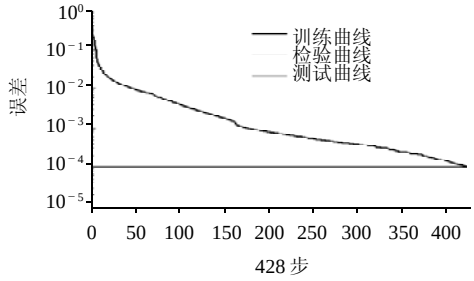

图4 BP神经网络训练步骤及误差

Fig.4 Training steps and errors of BP network

从图4可以看出，当训练到第428步时，网络误差已经达到设定的最小值1.0×10^{-4}。从表2可以看出，网络测试误差比较小为0.1850，测试样品全部被正确鉴别，测试类别与实际类别一致，实现了电子鼻系统结合人工神经网络模式识别对不同包装对纯牛奶存放质量影响差异的评价。

表2 训练后的网络对测试样本的网络测试结果和期望值的比较

Table 2 Comparison between network test results and expected results

序号	测试值			期望值		
1	0.0000	0.1805	0.8765	0	0	1
2	0.0001	0.0004	0.9999	0	0	1
3	0.0000	0.0000	1.0000	0	0	1
4	0.0001	0.0000	1.0000	0	0	1
5	0.0000	0.0000	1.0000	0	0	1
6	0.0000	0.0000	1.0000	0	0	1
7	0.0043	0.9999	0.0004	0	1	0
8	0.0003	0.8643	0.0659	0	1	0
9	0.0000	0.9999	0.0002	0	1	0
10	0.0003	1.0000	0.0000	0	1	0
11	0.0004	1.0000	0.0002	0	1	0
12	0.0000	0.9996	0.1148	0	1	0
13	0.9747	0.0657	0.0000	1	0	0
14	0.9980	0.0003	0.0000	1	0	0
15	1.0000	0.0000	0.0000	1	0	0
16	0.9982	0.1850	0.0000	1	0	0
17	0.9991	0.0000	0.0864	1	0	0
18	0.9823	0.0000	0.0000	1	0	0

3 结 论

利用自制电子鼻系统对不同包装方式下的纯牛奶进行测试，提取了测试信号的平均微分值作为特征值。FDA和BP神经网络的鉴别结果表明，两种鉴别方法都可实现对不同包装方式下纯牛奶的鉴别。这说明电子鼻

能够根据纯牛奶存放质量的变化来区分不同的包装方式，表明不同包装对纯牛奶存放质量有显著影响。

参考文献：

[1] ADRIANO G, JOSE D, ARIENE G. Packaging system and probiotic dairy foods[J]. Food Research International, 2007, 40(8): 951-956.

[2] 胡志鹏, 牛茹. 液态奶包装市场发展现状、技术进展及存在的问题[J]. 包装与食品机械, 2004, 22(4): 27-30.

[3] 李忠. 利乐包牛奶质量问题的分类、原因分析和应采取的措施[J]. 中国乳品工业, 2005, 33(5): 56-64.

[4] 颜红. 乳品包装质量检测技术的应用[J]. 中国乳品工业, 2005, 33(10): 45-46.

[5] 王洪江, 孙诚, 曲颖. 食品包装复合材料现状及发展趋势[J]. 包装与食品机械, 2009, 27(1): 58-62.

[6] 杜玉宝. 牛奶包装用黑白膜热收缩性及对热封性能的影响[J]. 中国乳品工业, 2007, 35(7): 59-61.

[7] 郭奇慧, 白雪, 胡新宇, 等. 电子鼻测定酸奶气味过程中测定参数的研究[J]. 乳业科学与技术, 2008(4): 170-172.

[8] YIN Y, TIAN X. Classification of Chinese drinks by a gas sensors array and combination of the PCA and Wilks distribution[J]. Sensors and Actuators B, 2007, 124(2): 393-397.

[9] 徐亚丹, 王俊, 赵国军. 基于电子鼻的对掺假的“伊利”牛奶的检测[J]. 中国食品学报, 2006, 6(5): 111-118.

[10] AMPUERO S, BOSSET J. The electronic nose applied to dairy products: a review[J]. Sensors and Actuators B, 2003, 94(1): 1-12.

[11] CAPONE S, EPIFANI M, QUARANTA F, et al. Monitoring of rancidity of milk by means of an electronic nose and a dynamic PCA analysis [J]. Sensors and Actuators B, 2001, 78(1-3): 174-179.

[12] 姜天纬, 林然, 王平, 等. 电子鼻牛奶质量检测的研究[J]. 传感技术学报, 2007, 20(8): 1728-1731.

[13] 赵赟, 郭振华, 孟凡利, 等. 基于分段平均微分值法的动态检测识别系统[J]. 传感技术学报, 2007, 20(8): 1706-1711.