

基于电子鼻的果园荔枝成熟阶段监测

徐 赛, 陆华忠, 周志艳, 吕恩利^{*}, 杨 径

(1. 华南农业大学南方农业机械与装备关键技术教育部重点实验室, 广州 510642;
2. 华南农业大学工程学院, 广州 510642)

摘 要: 为了无损快速监测荔枝成熟阶段, 该文提出了一种基于电子鼻技术的果园荔枝成熟阶段监测方法, 采用 PEN3 电子鼻获取挂果约 25 d 到果实成熟过程中 6 个成熟阶段荔枝样本的仿生嗅觉信息并同步获取了各成熟阶段荔枝的 3 项物理特征 (果实直径、果实质量与果实可溶性固形物含量)。根据不同成熟阶段荔枝物理特征变化可知, 荔枝果实直径与果实质量 2 项物理指标在挂果约 32 d~39 d, 以及 53 d~60 d 增长较快, 可溶性固形物含量在挂果约 32 d 前无法测量, 53 d~60 d 阶段增长速度较慢。提取各样本电子鼻采样数据 75 s 时刻的各传感器响应值作为特征值后, 采用载荷分析 (loadings) 进行传感器阵列优化, 优选了传感器 R2、R4、R6、R7、R8、R9 和 R10 的响应数据进行后续分析。将优化后的传感器响应数据进行归一化处理。采用线性判别分析 (linear discriminant analysis, LDA) 进一步提取特征信息, 降低数据中包含的冗余信息。LDA 对荔枝成熟阶段的分类识别效果不佳。为进一步探究电子鼻监测果园荔枝成熟阶段的可行性, 采用模糊 C 均值聚类分析 (fuzzy C means clustering, FCM)、 k 最近邻函数分析 (k nearest neighbor, KNN) 和概率神经网络 (probabilistic neural network, PNN) 进行模式识别。研究结果表明, FCM 对果园荔枝成熟阶段识别的正确率为 89.17%。采用 KNN 与 PNN 建立识别模型后, KNN 与 PNN 识别模型对训练集的回判正确率均为 100%, 对测试集的识别率均为 96.67%, 具有较好的分类识别效果。试验证明了采用电子鼻进行果园荔枝成熟度监测的可行性, 为果园水果品质的实时监测提供参考。

关键词: 无损检测; 水果; 模型; 电子鼻; 成熟阶段; 模糊 C 均值聚类; k 最近邻; 神经网络

doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2015.18.033

中图分类号: S24; S163⁺.3

文献标志码: A

文章编号: 1002-6819(2015)-18-0240-07

徐 赛, 陆华忠, 周志艳, 吕恩利, 杨 径. 基于电子鼻的果园荔枝成熟阶段监测[J]. 农业工程学报, 2015, 31(18): 240—246. doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2015.18.033 http://www.tcsae.org

Xu Sai, Lu Huazhong, Zhou Zhiyan, Lü Enli, Yang Jing. Electronic nose monitoring mature stage of litchi in orchard[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2015, 31(18): 240—246. (in Chinese with English abstract) doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2015.18.033 http://www.tcsae.org

0 引 言

中国是荔枝的主产国, 其种植面积与产量均居世界第一^[1]。张荣等研究报道, 荔枝的成熟过程共会经历 3 次生理落果, 掉落的果实通常为受到病虫害的果实, 及时清理地面落果有助于降低果园病虫害的发生率^[2]。吴燕珠等研究表明, 在不同成熟阶段, 荔枝发生的病虫害类型通常有所差异, 需要喷施不同的药剂进行防治^[3]。此外, 黄锡琨等研究发现, 在适宜的成熟度对荔枝进行采摘, 有助于获得最佳风味的荔枝, 并且能够提高荔枝采后的耐贮运能力^[4]。因此, 准确地对荔枝成熟阶段进行监测, 能为荔枝果园的管理提供科学的指导, 具有重要意义,

目前未见相关研究报道。

目前荔枝主要的品质检测方法为感官评定法^[5]和理化指标识别法^[6]。感官评定法费时费力, 且易受到主观因素的干扰。理化指标检测法是一种直观有效的方法, 但该方法费时费力, 对检测人员的要求较高, 无法满足实际检测的需要。关于荔枝品质检测的机器识别方法尚未见报道。因此, 有必要探究荔枝品质快速无损的机器检测方法。

电子鼻检测是一种模拟生物嗅觉系统的仿生检测手段, 主要是通过其内置的气敏传感器阵列与被测样本的气体挥发物发生瞬时响应获取样本信息。电子鼻系统操作简单, 检测速度较快, 在食品^[7-8]、医疗^[9-10]、环境^[11-12]等领域已有一定的研究, 且电子鼻便携化^[13]、远程可控^[14]等发展趋势符合果园荔枝品质监测的需求, 具有广泛的应用前景。目前, 电子鼻在水果成熟度检测上已有一定的研究, 如: 苹果^[15-16]、芒果^[17-18]、柿子^[19]、香蕉^[20]、番茄^[21]、柑橘^[22]、草莓^[23]等。但已有的研究均处于对水果采后贮藏过程中成熟度变化的识别, 或对已成熟果实不同成熟度的分类识别, 对果园果实成熟阶段基于时间序列的监测研究还未见报道。

本文研究了电子鼻在果园荔枝成熟阶段监测上应用

收稿日期: 2015-06-23 修订日期: 2015-08-08

基金项目: 现代农业产业技术体系建设专项资金 (CARS-33-13); 广东省高等学校优秀青年教师培养计划 (Y92014025); 广州市珠江科技新星专项 (2014J2200070)

作者简介: 徐 赛, 男, 湖南衡阳人, 博士生, 主要从事农产品冷链物流技术与装备研究。广州 广东广州华南农业大学工程学院, 510642。

Email: 294504658@qq.com

^{*}通信作者: 吕恩利, 男, 山东陵县人, 副教授, 博士, 主要从事农产品冷链物流技术与装备研究。广州 广东广州华南农业大学工程学院, 510642。

Email: txzzlu@sina.cn

的可行性。首先，对不同成熟阶段果园荔枝的物理特征（直径、质量与可溶性固形物含量）变化进行了对比。其次，在获取不同成熟阶段荔枝样本的电子鼻响应数据后，采用载荷分析（loadings）、归一化处理和线性判别分析（linear discriminant analysis, LDA）进行数据的预处理。最后，采用模糊 C-均值聚类（fuzzy c means clustering, FCM）、*k*-最近邻函数（*k* nearest neighbor, KNN）和概率神经网络（probabilistic neural network, PNN）分析了电子鼻对果园荔枝成熟阶段的识别效果，为果园水果品质的实时监测提供参考。

表 1 荔枝不同成熟阶段采样信息

Table 1 Litchi information for sampling in different mature stages

编号 Number	采样日期（2015 年） Sampling data in 2015	果实挂果时长 Time after fruited/d	样本数 Sample number	果实直径 Fruit's size/mm	果实质量 Fruit's weight/g	可溶性固形物质量分数 Soluble solid content/%
s1	04-25 April 25	25	20	10.81±1.02	1±0.2	—
s2	05-02 May 2	32	20	16.21±0.8	2.66±0.34	—
s3	05-09 May 9	39	20	22.96±2.15	7.17±1.25	8.37±1.20
s4	05-16 May 16	46	20	26.01±1.26	9.97±0.84	9.10±0.59
s5	05-23 May 23	53	20	27.92±2.25	12.30±3.45	12.65±1.30
s6	05-30 May 30	60	20	33.14±2.42	20.83±3.63	12.98±1.72

注：-代表果肉尚未完全形成，无法进行可溶性固形物测量。

Note: - means the pulp of litchi fruit has not formed yet, so the soluble solid content index cannot be tested.

电子鼻采样后，对该成熟阶段荔枝样本的果实直径与果实质量进行测量。其中，果实直径的测量方法为：采用游标卡尺测量荔枝果实“赤道”位置的最大直径，每个荔枝样本测量 3 次，取平均值作为该荔枝果实的直径。果实质量的测量方法为：采用精度为 0.01 的电子天平（jy600，中国上海浦春计量仪器有限公司）测量每颗荔枝果实的质量，每个荔枝样本测量 3 次，取平均值作为该荔枝果实的质量。试验采用数字折射计（PR-32α，日本爱拓中国分公司）测量每颗荔枝样本的可溶性固形物含量。剥除荔枝果皮后对果肉进行挤压取汁，搅拌均匀后进行检测，每次测量重复 3 次，以 20 个荔枝果实可溶性固形物含量的平均值±标准差作为该成熟阶段的可溶性固形物含量。

由表 1 可知，在荔枝成熟过程中，其果实直径与果实质量 2 项物理指标在成熟阶段 s2 至 s3，以及 s5 至 s6 增长较大，说明荔枝在挂果约 32~39 d 以及 53~60 d 这两段时间里生长速度较快。荔枝挂果约 32 d（s2）之前，果肉尚未完全形成，无法满足可溶性固形物含量测量的要求。荔枝可溶性固形物含量在挂果约 53 d（s5）~60 d（s6）阶段变化不大，相对其他成熟阶段增长速度较慢。

1.2 试验仪器及采样方法

试验采用 PEN3 型便携式仿生电子鼻系统（AirSense Inc, Germany）进行不同成熟阶段荔枝的仿生嗅觉信息采集。该电子鼻主要由采样及清洗通道、传感器阵列以及模式识别子系统构成。其中传感器阵列包含 10 个对不同类别气体挥发物敏感的金属氧化物气敏传感器，使得整个电子鼻系统能够识别不同的气味。各传感器的主要性

1 材料与方法

1.1 试验材料

试验采用的不同成熟阶段荔枝样本信息如表 1 所示，所用荔枝均采摘于广东省广州市华南农业大学校内果园，品种为“水林”。在荔枝挂果约 25 d 时，对荔枝果实进行采样，采样周期为 7 d，共采样 6 次到荔枝果实成熟（6 个成熟阶段分别标记为 s1、s2、s3、s4、s5 和 s6。），每次取样 20 颗无损伤荔枝果实。取果后，立即送回实验室进行电子鼻采样。

能分别为^[24]：传感器 W1C（R1）对芳香成分敏感，传感器 W5S（R2）对氮氧化合物敏感，传感器 W3C（R3）对氨水和芳香成分敏感，传感器 W6S（R4）对氢气敏感，传感器 W5C（R5）对烷烃芳香成分敏感，传感器 W1S（R6）对甲烷敏感，传感器 W1W（R7）对硫化物敏感，传感器 W2S（R8）对乙醇敏感，传感器 W2W（R9）对芳香成分和有机硫化物敏感，传感器 W3S（R10）对烷烃敏感。

电子鼻采样前，每个荔枝样本均放置于 200 mL 玻璃烧杯中，用双层塑料膜密封，并在室内环境静置 1 h。待杯内气体挥发物平衡后，采用电子鼻系统进行顶空气体采样。烧杯使用前，均用超声波清洗仪洗净，并放置阴凉、无异味的室内环境晾干。

电子鼻的采样参数设置为：采样时间间隔为 1 s，传感器自动清洗时间为 70 s，传感器归零时间为 10 s，分析采样时间为 80 s，进样准备时间为 5 s，进样流量为 300 mL/min。

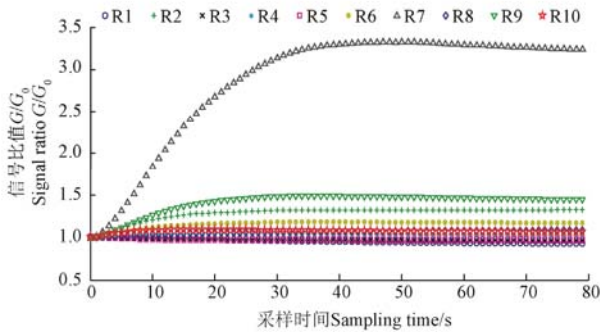
试验共获得荔枝不同成熟阶段的电子鼻采样数据 120 个（6 个成熟阶段×每次采集 20 个样本=120 个）。

1.3 电子鼻特征值的提取

PEN3 电子鼻是以 G/G_0 作为传感器响应输出，其中 G 为传感器与被测样本气体挥发物接触时的响应值， G_0 为传感器与零气接触时的响应值，其中零气为经标准活性炭过滤后的环境空气。

电子鼻对成熟阶段 s5 的荔枝样本采样结果如图 1 所示。电子鼻采样前，各传感器的初始响应值均为 1。随着电子鼻开始进样，荔枝气体挥发物开始在气敏传感器上

富集, 各传感器响应值发生变化, 呈逐渐上升的趋势, 并在 53 s 附近达到最大值。随后传感器响应值略有减小, 70 s 后趋于稳定状态。为提取电子鼻各传感器特征值, 本试验选取传感器稳定状态的值作为后续分析的特征值, 即选取 75 s 时刻的各传感器响应值。



注: R1~R10 分别为电子鼻 10 个金属氧化物传感器的编号, G 为传感器与被测样本气体挥发物接触时的响应值, G_0 为传感器与零气接触时的响应值。
Note: R1-R10 are the number of 10 metal oxide sensors of electronic nose, G is the response value when sensors contact to sample volatiles, G_0 is the response value when sensors contact to zero gas.

图 1 电子鼻对成熟阶段 s5 的某荔枝样本检测结果

Fig.1 Electronic nose for single litchi sampling in mature stage of s5

1.4 数据处理方法

1.4.1 载荷分析

载荷是主成分与相应的原始变量之间的相关系数, 用于反映因子和变量间的密切程度。位点坐标表示分别在主成分上的比例大小, 相关系数越大, 位点坐标在主成分上的比例就越大, 位点坐标对应变量的代表性越强^[25]。

1.4.2 归一化处理

归一化处理的目的是使数据集中各数据向量具有相同的长度, 一般为单位长度。该方法能够有效地去除噪声干扰导致的电子鼻传感器获取数据集的方差^[26]。其计算公式为^[27]:

$$y_{ik} = \frac{x_{ik}}{\sqrt{\sum_{i=1}^n x_{ik}^2}} \quad (1)$$

式中: x_{ik} 代表第 i 个传感器第 k 个样本值, y_{ik} 为归一化后的第 i 个传感器第 k 个样本值, n 为样本总数 (本试验为 120 个)。

1.4.3 线性判别分析

线性判别分析 (LDA) 是一种运用降维进行模式识别的线性识别方法。LDA 分析法能从所有传感器中收集数据信息, 每一个类别通过一个特殊的向量化变换得到, 使得样本内凝聚而样本间疏远^[28]。

1.4.4 模糊 c 均值聚类

模糊 c 均值聚类是一种无监督识别方法, 其算法主要通过目标函数 J_m 极小化的必要条件之间的 Pickard 迭代来实现, 根据样本之间的相似性进行自然地分类。其中 m 为目标函数 J_m 的加权指数, 其值决定了目标函数的不同。要达到较好的 FCM 识别效果就要选择适合的目标函数 J_m , 即选取最佳 m 值^[29]。

1.4.5 k 最近邻算法

k -最近邻算法 (KNN) 是根据考察待识别样本的 k 个最近邻样本, 在这 k 个最近邻样本中哪一类样本最多, 该考察样本就属于哪一类^[30], 为避免近邻数相等, k 通常采用奇数。

1.4.6 概率神经网络

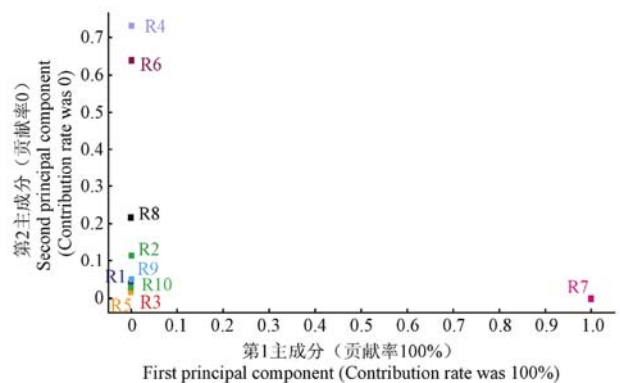
概率神经网络由输入层、隐含层、求和层和输出层组成。输入层, 作用函数为线性函数, 用于接收来自训练样本的值, 将数据转化为输入信号传递给隐含层, 神经元个数与输入长度相等。隐含层与输入层之间通过权值 W_{ij} 相连, 其传递函数为 $g(z_i) = \exp((z_i - 1) / \sigma^2)$, 其中 z_i 为该层第 i 个神经元的输入, σ 为均方差。求和层神经元数目与欲分的模式数目相同, 具有线性求和功能。输出层具有判决功能, 其神经元输出为离散值 1 和 -1 (或 0), 分别代表输入模式的类别^[31]。

2 数据预处理

2.1 传感器阵列的选优

对传感器阵列进行优化可减少后续分析中数据所包含的冗余信息, 从而达到数据优化的目的。在采用电子鼻对荔枝气体挥发物进行采样与分析时, 部分传感器在分类识别过程中发挥的作用相似, 通常保留其中 1 至 2 个即可。此外, 并不是所有的电子鼻传感器都对荔枝气体挥发物敏感, 部分传感器在识别荔枝气体挥发物时发挥作用较小, 甚至不发挥作用, 在实际分类识别中, 可优先考虑去除该部分传感器。

试验对荔枝 6 个成熟阶段 (s1~s6), 共 120 个荔枝样本的电子鼻采样数据进行了载荷 Loadings 分析, 分析结果如图 2 所示。



注: R1~R10 分别为传感器阵列中的 10 个金属氧化物传感器的编号。
Note: R1-R10 are the number of 10 metal-oxide sensors in the sensor array.

图 2 荔枝气味的载荷分析

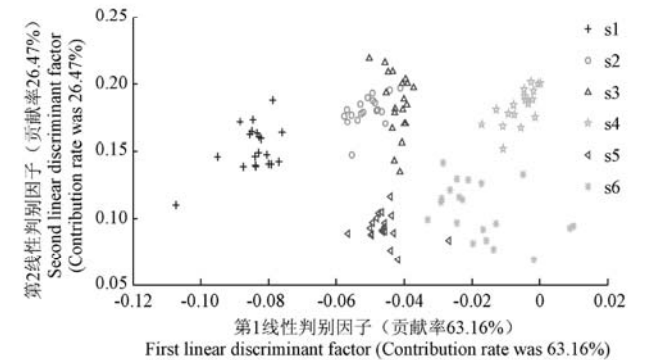
Fig.2 Loadings for litchi's volatile

传感器在第 1 主成分的贡献率接近于 100%, 在第 2 主成分的贡献率接近于 0。其中, 传感器 R7、R4 和 R6 在识别荔枝气味时发挥的作用较大, 其余传感器发挥的作用较小。传感器 R1、R3、R5、R9 和 R10 的 Loadings 分析数据点距离较近, 说明这几个传感器在对荔枝气味进行识别时发挥的作用比较相似。其他传感器之间的距离较远。为去除传感器阵列中的冗余信息, 本文选择保留 2 个对荔

枝气味进行识别时发挥作用相对较大,且 Loadings 数据点不重叠的 2 个传感器 R9 和 R10,即保留传感器 R2、R4、R6、R7、R8、R9 和 R10 进行后续数据分析。

2.3 线性判别分析

试验采用归一化处理对传感器选优后的荔枝不同成熟阶段电子鼻采样数据进行进一步降噪,随后,进行 LDA 分析。图 3 是采用 LDA 对荔枝成熟阶段的分类识别结果。第 1 线性判别因子(LD1)的贡献率为 63.16%,第 2 线性判别因子(LD2)的贡献率为 26.47%,第 1、2 线性判别因子的累积贡献率为 89.63%。成熟阶段 s2 和 s3 荔枝样本数据点有少量重叠,无法进行识别。成熟阶段 s5 和 s6 的样本数据点虽然无重叠现象,但距离较近,实际分类中易发生混淆。其余成熟阶段均距离较远,可以被区分开来。因此,采用 LDA 对荔枝成熟阶段识别的分类效果不佳。



注: s1~s6 分别为荔枝成熟过程中 6 个成熟阶段的编号。
Note: s1-s6 are the number of 6 different litchi mature stages.

图 3 荔枝成熟阶段的线性判别分析
Fig.3 LDA for mature stage detection of litchi

研究表明^[32],采用 LDA 分析提取出的线性判别因子(linear discriminant factor, LD)矩阵作为分类识别的特征值,可进一步减少分析数据中的冗余信息,从而取得更好的分类识别效果。本试验 LDA 分析得到的前 7 个线性判别因子累积贡献率如图 4 所示。前 4 个判别因子的累积贡献率达到 99.9%,接近 100%,几乎包含所 LD 中的样本信息。因此,后续分析采用 LD1 至 LD4 对应的线性判别因子矩阵作分类识别的特征值。

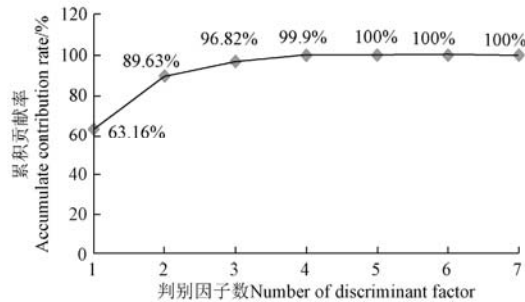


图 4 前 7 个线性判别因子的分别累积贡献率
Fig.4 Accumulate contribution rate of 7 LDs, respectively

3 结果与分析

3.1 模糊 C-均值聚类分析

试验采用 FCM 探究电子鼻监测荔枝成熟阶段的可行

性。共 6 个成熟阶段(s1、s2、s3、s4、s5 和 s6),每个成熟阶段检测 20 个荔枝样本。FCM 是一种无监督学习的模式识别方法,进行识别时,无需训练样本即可自动聚类。其中,加权值 m (目标函数 J_m 的加权指数)对识别结果影响较大,需要选择最佳 m 值。经反复分析,加权指数 m 取 3 时得到的 FCM 分类识别效果较佳,分类结果如表 2 所示。FCM 对荔枝成熟阶段的分类识别正确率为 89.17%。其中成熟阶段 s2 与成熟阶段 s3 在分类识别过程中区分效果较差,s5 与 s6 无法被完全区分开来,实际分类中易造成混淆。FCM 分类识别结果初步证明了电子鼻在荔枝成熟度监测上应用的可行性。

表 2 模糊 C-均值聚类分析对荔枝成熟阶段的识别结果
Table 2 Fuzzy C means clustering analysis for litchi's mature stage detection

	成熟阶段 Mature stage						总计正确率 Total accuracy/%
	s1	s2	s3	s4	s5	s6	
正确率 Accuracy/%	100	60	80	100	95	100	89.17

3.2 k-最近邻算法分析

为进一步探究电子鼻对荔枝成熟阶段识别的效果,试验采用 KNN 对荔枝成熟阶段的荔枝进行分类识别。试验共包含 6 个荔枝成熟阶段,每个成熟阶段采样 20 个荔枝样本。从各成熟阶段中随机选择 15 个荔枝样本作为训练集,剩下 5 个荔枝样本作为测试集。因此,试验得到训练集样本数为 90 个,测试集样本数为 30 个。在进行 KNN 分析时,近邻样本数 k 的选择对分类识别效果的影响较大。经过反复分析,设置 k 的个数为 5。建立 KNN 分类识别模型后,模型对训练集样本的回判正确率为 100%,对测试集识别的正确率为 96.67%,具有较好的分类识别效果。分类结果如表 3 所示。

表 3 KNN 分析对荔枝成熟阶段测试集的识别结果
Table 3 KNN analysis for litchi's mature stage detection of test set

	成熟阶段 Mature stage						总计正确率 Total accuracy/%
	s1	s2	s3	s4	s5	s6	
正确率 Accuracy/%	100	100	80	100	100	100	96.67

3.3 概率神经网络分析

采用 PNN 对成熟阶段的荔枝进行分类识别时,共包含 6 个荔枝成熟阶段,每个成熟阶段采样 20 个荔枝样本。从各成熟阶段中随机选择 15 个荔枝样本作为训练集,剩下 5 个荔枝样本作为测试集。得到训练集样本数为 90 个,测试集样本数为 30 个。本研究采用 Matlab 软件执行“newpnn”函数命令来实现 PNN 模型的构建。其中,Spread 值的大小对模型的判别结果具有一定影响。Spread 表示 PNN 的扩散速度,默认值为 0.1,如果其值趋近于 0,则网络相当于最邻分类器,其值越大,越接近线性函数。为了对概率神经网络模型进行优化,试验设定 Spread 的优化范围为 1×10^{-2} 、 2×10^{-2} 、 3×10^{-2} 、 4×10^{-2} 、 5×10^{-2} 、 6×10^{-2} 、 7×10^{-2} 、 8×10^{-2} 、 9×10^{-2} 、 1×10^{-1} 。本试验选择训练集的识别率最高,同时测试集的识别率也最高时的 PNN 识别模

型为较佳模型。因此, 试验选择 $\text{Spread}=1 \times 10^{-2}$ 时所得到的 PNN 模型作为测试集荔枝成熟阶段识别模型。PNN 对果园荔枝成熟阶段测试集的分类识别结果如表 4 所示。该 PNN 模型对训练集样本的回判正确率为 100%, 对测试集的分类识别正确率为 96.67%, 具有较好的分类识别效果。

表 4 PNN 分析对荔枝成熟阶段测试集的分类识别结果

Table 4 PNN analysis for litchi's mature stage detection of text set

	成熟阶段 Mature stage						总计正确率 Total accuracy/%
	s1	s2	s3	s4	s5	s6	
正确率 Accuracy/%	100	100	80	100	100	100	96.67

3.4 讨论

试验采用电子鼻对果园荔枝不同成熟阶段进行识别, 结果证明了电子鼻监测果园荔枝成熟阶段是可行的。

KNN 和 PNN 对果园荔枝成熟阶段的识别效果较好。采用 FCM、KNN 和 PNN 3 种模式识别方法对经过预处理后的果园荔枝不同成熟阶段电子鼻采样数据进行模式识别的正确率分别为 89.17%, 96.67% 和 96.67%。因此 KNN 与 PNN 2 种非线性的模式识别方法, 相对线性识别方法 FCM, 更适合解决果园荔枝成熟阶段识别这类非线性识别问题。

综合试验得到的 LDA、FCM、KNN 和 PNN 分类识别结果可知, 在对果园荔枝成熟阶段的识别中, s2 和 s3 2 个成熟阶段的分类效果较差, 2 种线性识别方法 (LDA 和 FCM) 与 2 种非线性识别方法 (KNN 和 PNN) 均无法完全将其区分开来。s5 和 s6 其次, 2 种线性识别方法 (LDA 和 FCM) 的分类效果较差, 但采用非线性识别方法 (KNN 和 PNN) 可以较好地进行识别。由表 1 可知, 荔枝在成熟阶段 s2~s3 以及 s5~s6 正处于迅速生长阶段, 果实的质量和直径都迅速增加, 其他成熟阶段相对这 2 个阶段生长速度较慢, 而荔枝可溶性固形物含量在成熟阶段 s5~s6 相对其他成熟阶段增长较慢。据陈蔚辉等^[33]研究报道, 果实成熟是能量、营养物质、各种转熟酶及成熟衰老激素-乙烯等积累的过程。由此可以推测, 荔枝果实内部物质成分的积累速度与果实大小及体积的增长速度是呈反比的。果实体积增长越快, 内部物质成分积累越慢, 使得气体挥发物变化越小。反之, 内部物质成分积累越快, 气体挥发物变化越大, 电子鼻的分类识别效果越好。

因此, 下一步研究工作可对荔枝不同成熟阶段的气体挥发物成分变化采用气相色谱-质谱联用仪 (gas chromatography-mass spectrometer, GC-MS) 与电子鼻进行对比研究, 进而筛选出较少数量针对荔枝成熟阶段监测的气敏传感器, 开发果园荔枝成熟度监测的专用电子鼻系统。使电子鼻在果园水果监测的应用上实用化且低成本化。

4 结论

1) 根据不同成熟阶段荔枝物理特征变化可知, 在荔枝成熟过程中, 其果实直径与果实质量 2 项物理指标在

挂果约 30~39 d 以及 53~60 d 增长较快。

2) 采用电子鼻对果园挂果约 20 d 到果实成熟期间内的 6 个成熟阶段进行采样。在获取不同成熟阶段果园荔枝的电子鼻信息后, 进行了数据的预处理。选择各传感器稳定值 (75 s 时刻的传感器响应值) 作为后数据析值。采用载荷分析 (Loadings) 进行传感器阵列的选优, 选优了 R2、R4、R6、R7、R8、R9 和 R10 传感器的数据进行后续分析。采用归一化处理对选优后的果园荔枝不同成熟阶段电子鼻数据进行降噪, 将降噪后的数据进行线性判别分析 (linear discriminant analysis, LDA), 提取第 1、2、3 和 4 线性判别因子对应的判别因子矩阵作为特征值, 以达到进一步去除冗余信息的目的, 且 LDA 对不同果园荔枝成熟阶段的识别效果不佳。

3) 研究采用了模糊 C-均值聚类 (fuzzy C means clustering, FCM)、k-最近邻函数分析 (k nearest neighbor, KNN) 和概率神经网络 (probabilistic neural network, PNN) 对果园荔枝成熟阶段的电子鼻数据进行模式识别。FCM 对果园荔枝成熟阶段识别的正确率为 89.17%。采用 KNN 和 PNN 对果园荔枝成熟阶段进行识别时, KNN 与 PNN 识别模型对训练集的回判正确率均为 100%, 对测试集的分类率均为 96.76%, 具有较好的分类识别效果。

[参 考 文 献]

- [1] 庄丽娟. 中国荔枝出口贸易现状与发展对策[J]. 中国热带农业, 2010(1): 47—50.
- [2] 张荣, 邓振权, 刘爱媛, 等. 荔枝叶面, 花穗和果实上真菌消长动态[J]. 华南农业大学学报, 2012, 33(2): 159—162.
Zhang Rong, Deng Zhenquan, Liu Aiyuan, et al. Dynamic changes of fungi on the leaves, flower clusters and fruits in litchi[J]. Journal of South China Agricultural University, 2012, 33(2): 159—162. (in Chinese with English abstract)
- [3] 吴燕珠, 陈荣章. 闽南荔枝病虫害的防治难点及解决办法[J]. 柑桔与亚热带果树信息, 2003, 19(10): 41—42.
- [4] 黄锡琨, 宋春华, 李雪岑. 荔枝果实采收成熟度的探讨[J]. 中国南方果树, 1996, 25(2): 38.
- [5] 曹颖. 鲜食荔枝品质评价研究[D]. 金华: 浙江师范大学, 2013.
Cao Ying. Research on Quality of Fresh Litchi[D]. Jinhua: Zhejiang Normal University, 2013. (in Chinese with English abstract)
- [6] 杨松夏, 吕恩利, 陆华忠, 等. 不同保鲜运输方式对荔枝果实品质的影响[J]. 农业工程学报, 2014, 30(10): 225—232.
Yang Songxia, Lü Enli, Lu Huazhong, et al. Effect of different fresh-keeping transportation modes on quality of litchi fruit[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2014, 30(10): 225—232. (in Chinese with English abstract)
- [7] Hartyáni Pirooska, Dalmadi István, Knorr Dietrich. Electronic nose investigation of Alicyclobacillus acidoterrestris inoculated apple and orange juice treated by high hydrostatic pressure[J]. Food Control, 2013, 32(1): 262—269.

- [8] Falasconi M, Concina I, Gobbi E, et al. Electronic nose for microbiological quality control of food products[J/OL]. International Journal of Electrochemistry, 2011-12-01. <http://www.hindawi.com/journals/ijelc/2012/715763/>.
- [9] Montuschi Paolo, Mores Nadia, Trové Andrea, et al. The electronic nose in respiratory medicine[J]. Respiration, 2013, 85(1): 72—84.
- [10] Sibila Oriol, Garcia-Bellmunt Laia, Giner Jordi, et al. Identification of airway bacterial colonization by an electronic nose in chronic obstructive pulmonary disease[J]. Respiratory medicine, 2014, 108(11): 1608—1614.
- [11] 路鹏, 吴世新, 戴志锋, 等. 基于电子鼻和 GIS 的大型生活垃圾堆肥厂恶臭污染源测定[J]. 农业工程学报, 2014, 30(17): 235—242.
- Lu Peng, Wu Shixin, Dai Zhifeng, et al. Determination of odour emission at compost plant based on electronic nose and GIS[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2014, 30(17): 235—242. (in Chinese with English abstract)
- [12] Wilson Alphas Dan. Review of electronic-nose technologies and algorithms to detect hazardous chemicals in the environment[J]. Procedia Technology, 2012(1): 453—463.
- [13] 李宇骁, 张顺平. 基于 STC89C516RD+单片机的手持式电子鼻的设计[J]. 电子技术设计与应用, 2011(12): 34—37.
- Li Yuxiao, Zhang Shunping. Development of a hand-held electronic nose based on STC89C516RD+MCU[J]. Electronics Design & Application, 2011(12): 34—37. (in Chinese with English abstract)
- [14] 陈新伟, 王俊, 沈睿谦. 基于 GPRS 的远程检测无线电子鼻系统[J]. 农业机械学报, 2015, 46(4): 238—245.
- Chen Xinwei, Wang Jun, Shen Ruiqian. Wireless electronic nose based on GPRS and its application on mangos[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2015, 46(4): 238—245. (in Chinese with English abstract)
- [15] Pathange Lakshmi P, Mallikarjunan Parameswarakumar, Marini Richard P, et al. Non-destructive evaluation of apple maturity using an electronic nose system[J]. Journal of Food Engineering, 2006, 77(4): 1018—1023.
- [16] Young H, Rossiter K, Wang M, et al. Characterization of Royal Gala apple aroma using electronic nose technology potential maturity indicator[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1999, 47(12): 5173—5177.
- [17] Zakaria Ammar, Shakaff Ali Yeon Md, Masnan Maz Jamilah, et al. Improved maturity and ripeness classifications of magnifera indica cv. harumanis mangoes through sensor fusion of an electronic nose and acoustic sensor[J]. Sensors, 2012, 12(5): 6023—6048.
- [18] Lebrun Marc, Plotto Anne, Goodner Kevin, et al. Discrimination of mango fruit maturity by volatiles using the electronic nose and gas chromatography[J]. Postharvest Biology and Technology, 2008, 48(1): 122—131.
- [19] Li J, Zhang P, Xue Y, et al. Discrimination of Maturity and Storage Life for 'Mopan' Persimmon by Electronic Nose Technique[C]/Luo, Z, Zhang, Q. The 5th International Symposium on Persimmon. Wuhan, China: Acta Horticulturae, 2013: 385—390.
- [20] Sanaeifar Alireza, Mohtasebi Seyed Saeid, Ghasemi-Varnamkhashi Mahdi, et al. Development and Application of a New Low Cost Electronic Nose for the Ripeness Monitoring of Banana using Computational Techniques (PCA, LDA, SIMCA, and SVM)[J]. Czech J. Food Sci., 2014, 32(6): 538—548.
- [21] 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.
- Zhou Yibin, Wang Jun. Evaluation of maturity and shelf life of tomato using and electronic nose[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2005, 21(4): 113—117. (in Chinese with English abstract)
- [22] 胡桂仙, 王俊, 王小骊. 电子鼻无损检测柑橘成熟度的实验研究[J]. 食品与发酵工业, 2006, 31(8): 57—61.
- Hu Guixian, Wang Jun, Wang Xiaoli. A research on monitoring the orange maturity with the electronic nose[J]. Food and Fermentation Industries, 2006, 31(8): 57—61. (in Chinese with English abstract)
- [23] 高利萍, 王俊, 崔绍庆. 不同成熟度草莓鲜果汁的电子鼻和电子舌检测[J]. 浙江大学学报, 2012, 38(6): 715—724.
- Gao Liping, Wang Jun, Cui Shaoqing. Evaluation of fresh juice of strawberries at different degrees of ripeness using electronic nose and electronic tongue[J]. Journal of Zhejiang University (Agriculture and Life Sciences), 2012, 38(6): 715—724. (in Chinese with English abstract)
- [24] 潘磊庆, 唐琳, 詹歌, 等. 电子鼻对芝麻油掺假的检测[J]. 食品科学, 2010, 31(20): 318—321.
- Pan Leiqing, Tang Lin, Zhan Ge, et al. Detection of adulteration in sesame oil using electronic nose[J]. Food Science, 2010, 31(20): 318—321. (in Chinese with English abstract)
- [25] 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.
- Liu Ming, Pan Leiqing, Tu Kang, et al. Determination of egg freshness during shelf life with electronic nose[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2010, 26(4): 317—321. (in Chinese with English abstract)
- [26] 唐向阳, 张勇, 丁锐, 等. 电子鼻技术的发展及展望[J]. 机电一体化, 2006, 12(4): 11—15.
- Tang Xiangyang, Zhang Yong, Ding Rui, et al. Recent development and application prospects of electronic nose[J]. Mechatronics, 2006, 12(4): 11—15. (in Chinese with English abstract)
- [27] 许国根, 贾瑛. 模式识别与智能计算的 matlab 实现[M]. 北京: 北京航空航天大学出版社, 2012.
- [28] Sahooizadeh A Hossein, Heidari B Zargham, Dehghani C Hamid. A new face recognition method using PCA, LDA and neural network[J]. International Journal of Computer Science and Engineering, 2008, 2(4): 218—223.
- [29] 高新波, 裴继红, 谢维信. 模糊 c-均值聚类算法中加权指数 m 的研究[J]. 电子学报, 2000(4): 80—83.

- Gao Xinbo, Pei Jihong, Xie Weixin. A study of weighting exponent m in a fuzzy c-means algorithm[J]. *Acta Electronica Sinica*, 2000, 28(4): 80—83. (in Chinese with English abstract)
- [30] Martín Yolanda González, Oliveros M Concepción Cerrato, Pavón José Luis Pérez, et al. Electronic nose based on metal oxide semiconductor sensors and pattern recognition techniques: characterisation of vegetable oils[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2001, 449(1): 69—80.
- [31] 吴少雄. 小波包概率神经网络控制图在线检测和分析系统[J]. *农业机械学报*, 2008, 39(11): 211—215.
- [32] Melišek Ján Mazanec Martin, Pavlovicová Miloš Oravec Jarmila. Support vector machines, PCA and LDA in face recognition[J]. *Journal of Electrical engineering*, 2008, 59(4): 203—209.
- [33] 陈蔚辉, 侯喜林. 采收成熟度对番荔枝果实耐藏性的影响[J]. *园艺学进展*, 1998(2): 270—273.
- Chen Yuhui, Hou Xilin. Effect of different harvest maturity on storage quality and life of annona squamose fruits[J]. *Advances in Horticulture*, 1998(2): 207—273. (in Chinese with English abstract)

Electronic nose monitoring mature stage of litchi in orchard

Xu Sai, Lu Huazhong, Zhou Zhiyan, Lü Enli^{*}, Yang Jing

(1. Key Laboratory of Key Technology on Agricultural Machine and Equipment, Ministry of Education, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China; 2. College of Engineering, South China Agricultural University, Guangzhou, 510642, China)

Abstract: Mature stage monitoring can provide significant scientific instruction for the management of litchi orchard. However, nowadays, any research based on mature stage monitoring in orchard has not been reported yet. Given that this paper proposed a monitoring method of litchi orchard mature stage based on electronic nose. We used electronic nose (PEN3) to sample litchis which were in 6 different mature stages (s1, s2, s3, s4, s5 and s6) from about 25 days after it fruited to maturity, and measured 3 physical characteristics of litchi fruits (fruits' size, fruits' weight and fruits' soluble solid content). According to the changes of litchi's physical characteristics in different mature stages, the 2 physical indices (fruit size and weight) of litchi from the 30th to the 39th day and from the 53th to the 60th day after it fruited were increasing comparatively faster than other stages. That was to say, the litchi fruit normally grew fast in the 2 periods. In addition, the soluble solid content of litchi grew slowly from the 53th to 60th day after it fruited and could not be tested before the 32th day after it fruited. After extracting each sensor's response value in stable time (75 s), we used loading analysis (Loadings) for sensors optimization, and kept sensors (R2, R4, R6, R7, R8, R9 and R10) for the next analysis. Loadings results also showed that R7, R4 and R6 were comparatively more sensitive than other sensors when identifying the volatile of litchi, which provided a reference for the next research when exploring especial instrument for litchi quality detection based on bionic olfaction mechanism. Then, unitary processing was used for the noise reduction of the sensor's response value. At last, we used linear discriminant analysis (LDA) for further extraction of feature information to decrease the redundant information. In addition, LDA could not detect the mature stage of litchi in orchard effectively. LDA classification results showed that the sample points in s2 and s3 were overlapped by each other, which had poor classification effect. The sample points in s5 and s6 were not overlapped by each other, but the distance between them was close, which may easily cause the confusion in practical monitoring of fruit mature stage. For further research the feasibility of electronic nose application for litchi mature stage monitoring in orchard, fuzzy c means clustering (FCM) method, k-nearest neighbor (KNN) method and probabilistic neural network (PNN) method were used for pattern recognition. The experimental results showed that the accuracy of FCM for litchi mature stage monitoring in orchard was 89.17%. The classification effects of s2 and s3 were undesirable, and the mature stages s5 could not be absolutely distinguished from s6. After building up KNN and PNN detection model, their accuracies of training set were all 100%, and their accuracies of test set were both 96.67%, which had good effect for litchi mature stage monitoring in orchard. By comparing electronic nose analysis results with physical characteristics changes, we could infer that the accumulation speed of litchi's inner compositions had inverse correlation with the size growing speed of litchi fruit. That meant when the size of litchi fruit grew faster, the accumulation speed of litchi's inner compositions was slower. Otherwise, the accumulation speed of litchi's inner compositions was faster, and the classification effect was better. This research proves the feasibility of using electronic nose for litchi mature stage monitoring in orchard, and provides the reference for fruit quality and situation monitoring in orchard in the future.

Key words: nondestructive examination; fruits; models; electronic nose; mature stage; fuzzy C-means; k -nearest neighbor; probabilistic neural network