

基于 GC-MS 和电子鼻的面粉中粮虫快速检测方法

韩少云¹ 董晓光² 熊黎剑¹ 侯宇鑫¹ 徐 杨¹ 汤修映¹

(1. 中国农业大学工学院, 北京 100083; 2. 北京农业职业学院食品与生物工程系, 北京 102442)

摘要: 储粮害虫会降低粮食及其产品的重量、品质和营养健康指数, 并且我国粮虫检测方式仍然以人工检测为主。为满足储粮害虫快速检测的需求, 采用气相色谱-质谱联用仪 (GC-MS) 获得了赤拟谷盗 (*Tribolium castaneum* (Herbst)) 的主要特定挥发性有机化合物 (VOCs), 根据这些化合物的性质筛选出多个金属氧化物气敏传感器, 并以传感器阵列为核心开发了储粮害虫电子鼻检测装置。该装置采集了赤拟谷盗、被赤拟谷盗侵染的面粉、被长头谷盗 (*Latheticus oryzae* Waterhouse) 侵染的面粉 3 种实验对象的气味信息, 提取每条响应曲线的相对变化值和相对积分值作为原始特征矩阵 (10 × 2), 使用主成分分析 (PCA) 和偏最小二乘回归算法 (PLSR) 对原始特征矩阵进行分析, 并通过建立回归预测模型, 实现了对面粉中赤拟谷盗和长头谷盗虫口密度的预测。优化后的传感器数量由 10 个减少至 8 个, 赤拟谷盗样品的两个主成分累计的贡献率为 79.4%。基于 PLSR 的预测模型对面粉中赤拟谷盗的数量有很好的预测效果 (校正集: 相关系数 $r=0.88$, 均方根误差为 8.09; 验证集: $r=0.89$, 均方根误差为 7.75); 该预测模型对面粉中长头谷盗的数量也有很好的预测效果 (校正集: $r=0.94$, 均方根误差为 5.85; 验证集: $r=0.94$, 均方根误差为 6.08)。研究结果表明: 该装置能够满足判别储粮中不同虫口密度样本的基本需要, 并且具有可靠的稳定性。

关键词: 储粮害虫; 赤拟谷盗; 长头谷盗; 粮虫密度; 挥发性有机化合物; 传感器阵列

中图分类号: TP212.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-1298(2023)S1-0358-08

Rapid Detection of Stored Grain Pests in Flour Based on GC-MS and E-nose

HAN Shaoyun¹ DONG Xiaoguang² XIONG Lijian¹ HOU Yuxin¹ XU Yang¹ TANG Xiuying¹

(1. College of Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083, China

2. Department of Food and Biotechnology, Beijing Vocational College of Agriculture, Beijing 102442, China)

Abstract: Grain storage pests can reduce the weight, quality and nutritional health index of grain and its products, and the way of grain pest detection in China is still dominated by manual detection. To meet the needs of modern detection of grain storage pests, gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) was used to obtain the main specific volatile organic compounds (VOCs) of *Tribolium castaneum* (Herbst), screened multiple metal oxide gas sensors with the obtained compounds as reference. Then the air chamber for sensor response was optimally designed and an electronic nose detection device for grain storage pests was developed based on the composed sensor array. The device collected odor information from three experimental subjects, including *T. castaneum*, the flour during infestation of *T. castaneum* and the flour during infestation of *Latheticus oryzae* Waterhouse. Relative change values and relative integration values of the response curve corresponding to each sensor as the original feature matrix (10 × 2). Principal component analysis (PCA) and partial least squares regression algorithm (PLSR) were used to optimize the original feature matrix. Finally, a predictive regression model was built to forecast the population density of *T. castaneum* and *Latheticus oryzae* Waterhouse in flour. Two GC-MS studies were carried out for the purpose to collect 12 distinct volatile chemical compounds of *T. castaneum* that were not found in other grain insects or stored grains. The number of sensors was reduced from 10 to 8, and the contribution of the two principal components of the *T. castaneum* samples was increased to 79.4%. The odor of the flour itself would be a great interference to the electronic nose detection of

收稿日期: 2023-05-15 修回日期: 2023-08-25

基金项目: 国家重点研发计划项目(2019YFC1605303)

作者简介: 韩少云 (1991—), 男, 博士生, 主要从事农产品无损检测技术研究, E-mail: hanshaoyun2022@163.com

通信作者: 徐杨 (1963—), 女, 教授, 博士生导师, 主要从事耐磨材料及农机装备以及农产品质量检测研究, E-mail: xuyang@cau.edu.cn

T. castaneum, and under the condition of no flour interference, the electronic nose device can discriminate between samples with varying insect population densities. The PLSR-based prediction model was highly effective in predicting the number of *T. castaneum* in flour (correction set: correlation coefficient $r = 0.88$, root mean square error (RMSE) was 8.09; validation set: correlation coefficient $r = 0.89$, RMSE was 7.75); the prediction model was also highly effective in predicting the number of *Latheticus oryzae* Waterhouse in flour (correction set: correlation coefficient $r = 0.94$, RMSE was 5.85; validation set: $r = 0.94$, RMSE was 6.08). The research results indicated that the device can meet the needs of distinguishing samples with different insect densities in stored grains and had reliable stability. This method also provided a method reference for detecting other pests in stored grain.

Key words: grain storage pests; *T. castaneum*; *Latheticus oryzae* Waterhouse; grain insect density; volatile organic compounds; sensor array

0 引言

在储藏过程中的粮食品质受温度、湿度、微生物及昆虫等因素的影响。一些国家或地区在粮食储藏期间的损失率高达 55%, 虫害造成的收获后损失占全世界谷物重量的 10% ~ 40%^[1-3]; 我国是人口大国, 同时也是粮食生产大国, 全国储粮平均损失率为 3% ~ 5%, 每年因粮虫侵蚀造成的直接经济损失达 20 多亿元^[4-5]。虫害不仅使得粮食损失严重, 还会造成粮食的加工品质、食用品质和播种品质下降, 甚至造成病毒和细菌的传播。赤拟谷盗 (*Tribolium castaneum* (Herbst) (鞘翅目: 拟步甲科)) 是各种面粉及面制品中次生贮藏害虫之一, 也广泛存在于谷物、坚果、中药材作物、油脂、酒曲等农产品之中^[6-7]。长头谷盗 (*Latheticus oryzae* Waterhouse (鞘翅目: 拟步甲科)) 主要为害谷物及面粉、干果和中草药等, 在非洲和亚洲的热带和亚热带为害最重, 在我国的河南、山东、湖北、云南等多个省份都有分布^[7]。这些粮虫直接吃粮食, 并且会使粮食结块、霉变、发臭, 其对食品及人类健康造成的威胁及伤害也不可忽视^[8-9]。

目前防治储粮害虫的重要途径仍然是使用新的、有效的杀虫剂^[10-12]。杀虫剂的广泛使用使得大部分储粮害虫都具有一定的抗药性^[13-14]。因此, 研究如何快速、高效、精准判断粮虫的存在和掌握粮虫的密度已成为减少杀虫剂使用、保障粮食安全的重要因素。目前, 抽样检测是粮虫的标准检查方法, 无法满足储粮智能化发展的需求, 随着科学技术的发展, 目前, 众多研究学者采用近红外光谱^[15-16]、图像识别法^[4, 17-18]、电子鼻 (e-nose)^[19-21]、软 X 射线^[22-23]、声检测^[24]、qPCR 检测方法^[25]等技术检测储粮害虫。电子鼻测量系统旨在通过模拟哺乳动物嗅觉系统的工作机制和主要组成部分来检测和辨别复杂气味^[26], 具有检测时间短、人工操作简单等优势。

电子鼻可以提供一种快速、准确的方法来检测

食品污染源的类型, 而无需或只需少量样品制备^[26]。电子鼻在农产品当中有广泛的应用, 比如, 检测火腿、苹果、羊奶、干腌肉等中的霉菌^[27], 以及牛肉、鸡肉等的品质^[28-29]。传感器的类型和数量是决定电子鼻适用性的重要因素。可使用的传感器类型包括金属氧化物半导体 (MOS)、金属氧化物半导体场效应晶体管 (MOSFET)、石英晶体微天平 (QCM)、表面声波 (SAW)、导电聚合物 (CP)、电化学 (EC)、光学传感器和仿生传感器^[26]。在粮虫虫口密度电子鼻检测方面, 文献[20]使用电子鼻, 针对小麦被赤拟谷盗侵染情况进行了研究, 证实了电子鼻检测小麦中不同赤拟谷盗虫口密度的可行性。文献[30]使用电子鼻检测面粉中不同幼虫龄期的地中海斑螟的不同密度。

由于目前市场上没有针对粮虫气味响应专一性的传感器, 所以气敏传感器选型很困难。因此, 寻找储粮害虫特有的主要挥发性化合物对于粮虫气味专一性气敏传感器的制造和优选具有重要意义。目前大多数研究者通过多个传感器组成的阵列来增加对粮虫气味响应的专一性, 研究者普遍采用顶空固相微萃取 (HS-SPME) 结合气相色谱-质谱技术 (GC-MS) 检测谷物和粮虫的挥发性有机化合物^[31-34]。1-十五烯、2-甲基对苯醌和 2-乙基对苯醌是大部分研究者公认的赤拟谷盗的主要挥发性化合物^[33, 35-36], 另外, 赤拟谷盗的其它挥发性化合物也需要进一步探究。

本文采用 HS-SPME/GC-MS 实验来获取赤拟谷盗的主要特定挥发性有机化合物, 对传感器进行优选, 并对传感器反应的气室进行优化设计, 最终形成一个以传感器阵列为核心的电子鼻储粮害虫检测装置。

1 材料与方法

1.1 粮虫培养

该研究中使用的赤拟谷盗和长头谷盗由河南渠

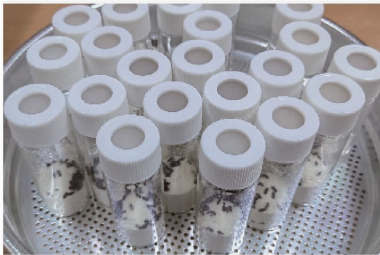
首天然昆虫植物馆提供,并在实验室中培养数代。将成虫置于 800 mL 瓶中,瓶中有网的盖子密封。选用新收获的健康小麦(江苏省的益农 19),除杂、洗净后干燥至含水率(12.5 ± 0.5)%,经粉碎机加工成全面粉,在 -4°C 冰箱中保存 7 d 后,置于 4°C 冷藏柜保存备用。使用全麦面粉作为粮虫的饲料。整个饲养过程保持在温度(28 ± 2) $^{\circ}\text{C}$ 、相对湿度(65 ± 5)%和持续黑暗中。实验中使用的成虫年龄为 14~28 d。

1.2 样品准备

本研究实验对象有赤拟谷盗(图 1a)、5 g 面粉 + 赤拟谷盗(图 1b)和 5 g 面粉 + 长头谷盗(图 1c)。每个实验对象制备 7 个不同虫口密度梯度的样品,每个梯度分别接种 0、5、10、20、30、40、50 只粮虫,每个梯度制备 20 个平行样本,每个实验对象共计 140 个有效样本。每个样品使用的顶空瓶的容量为 50 mL,盖子为聚丙烯开孔盖,垫片的材质为聚四氟乙烯(PTFE)和硅胶复合垫片。将样品单独密封在透明的顶空瓶中。顶空瓶在使用之前需清洗和高温消毒,以保证顶空瓶中不含有任何残留的有机化合物。所有样品在检测前需在 28°C 下密封静置 24 h,



(a) 赤拟谷盗样品



(b) 面粉+赤拟谷盗样品



(c) 面粉+长头谷盗样品

图 1 部分样品的制备

Fig. 1 Preparation of some samples

并持续避光。将一定量的粮虫或面粉放入顶空瓶。粮虫或面粉产生的挥发物在瓶中形成混合气体。

1.3 HS-SPME/GC-MS 实验

基于不同的实验材料设计两种实验方案。

实验 1: 安捷伦气相色谱-质谱联用仪(GC 7890B, MSD 5977B)、三相固相微萃取纤维膜($50/30\text{ }\mu\text{m}$, DVB/CAR/PDMS)、极性色谱柱($30\text{ m} \times 0.25\text{ mm} \times 0.25\text{ }\mu\text{m}$, DB-WAX)和萃取时间 3 h。

升温程序 1^[32, 36]: 进样器在 250°C 以不分流模式运行。对于 DB-WAX 色谱柱,柱箱温度以 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度从 45°C (保留 5 min)编程到 220°C (保留 5 min)。总操作时间为 45 min。电离室和传输线温度分别设置为 230°C 和 285°C 。使用的载气为氦气,流量为 $1.0\text{ mL}/\text{min}$ 。

实验 2: 岛津气相色谱-质谱联用仪(GC-MS-QP2010 Ultra/SE 系列)、二相固相微萃取纤维膜($75\text{ }\mu\text{m}$, CAR/PDMS)、极性色谱柱($30\text{ m} \times 0.25\text{ mm} \times 0.25\text{ }\mu\text{m}$, DB-WAX)和萃取时间 3 h。

升温程序 2^[34]: 进样器在 250°C 以不分流模式运行。对于 DB-WAX 色谱柱,柱温箱温度以速度 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 从 45°C (5 min)编程到 105°C (5 min);以速度 $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 将温度升高至 150°C (1 min);再以速度 $6^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 将温度升高至 230°C (2 min);总运行时间为 48.3 min。电离室和传输线温度分别设置为 230°C 和 285°C 。使用的载气为氦气,流量为 $1.0\text{ mL}/\text{min}$ 。

化合物鉴定: 使用 MassHunter 工作站做定性分析,根据相似性指数(>800)、保留指数(RI)和保留时间,并通过与国家标准技术研究所质谱库(NIST14)中的参考标准品的质谱进行逐一匹配来实现鉴定。

1.4 电子鼻装置

样品的挥发性气体由多种金属氧化物传感器为核心的电子鼻装置进行追踪。电子鼻装置由气敏传感器阵列、气室、气泵、流量控制器等硬件组成。这些传感器的选型由根据 GC-MS 实验测得的化合物的性质,从市场上已有的传感器中筛选,并经过粮虫样品的广泛测试,最终确定检测阵列由 10 个不同型号的金属氧化物气敏传感器构成(表 1)。电子鼻装置如图 2 所示。

气室优化设计: 为使样本的挥发性气体和传感器探头的反应更加充分,设计的气室体积尽可能小(图 3)。气室的材质采用铝合金,该材质具有无气味、加工方便、热稳定性高等特点。

实验前对电子鼻检测系统进行预热,然后,气流流量设为 $1.5\text{ L}/\text{min}$,使用新鲜空气对整个气路进行清洗,当传感器响应值达到平稳状态,该装置即进入

表 1 电子鼻传感器性能说明

Tab.1 Description of performance of E-nose sensor			
编号	型号	敏感特性物质	灵敏度/ ($\mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$)
AD1	TGS2609	空气污染物(氢气、酒精等)	1~30
AD2	TGS2610	液化气、丁烷、丙烷	500~10 000
AD3	WSP2110	甲苯、甲醛、苯、酒精、丙酮	1~50
AD4	TGS813	易燃气体(甲烷、丙烷、丁烷)	500~10 000
AD5	MQ137	氨气、其它有机胺(如三甲胺、乙醇胺)	5~500
AD6	MQ135B	氨气、硫化物、苯系蒸汽	10~1 000
AD7	TGS822	酒精、有机溶剂	50~5 000
AD8	TGS2603	空气污染废弃物(三甲基胺、甲硫醇等)、下水沟	1~10
AD9	TGS2602	甲苯、酒精、氨气、有机溶剂、挥发性有机化合物	1~30
AD10	TGS2600	香烟气、油烟、氢气、酒精、甲烷、一氧化碳	1~30

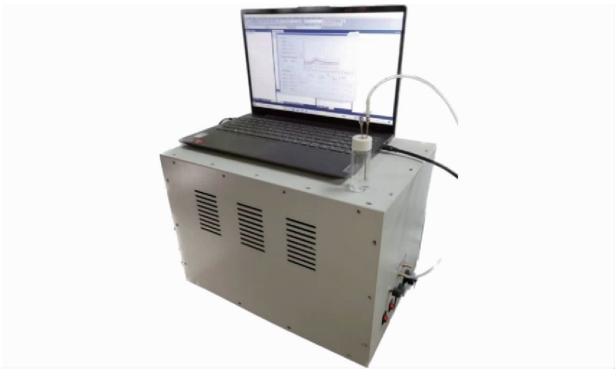


图 2 电子鼻装置图
Fig.2 E-nose equipment diagram

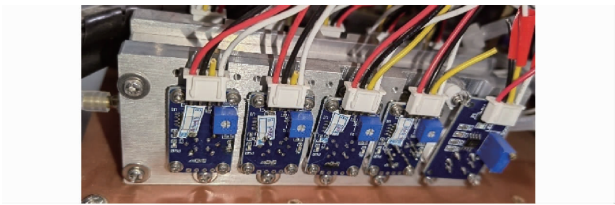


图 3 气室
Fig.3 Reaction gas chamber

待检测状态,最后,连接样品进行检测。将样品从恒温箱中取出,用 2 个进样针插入到顶空瓶中,启动该装置的数据采集系统,设定进样时气体流量为 0.5 L/min,开始 60 s 的基线采集阶段,然后进入 120 s 的样品采集阶段,最后进入清洗阶段,目的是将吸附在传感器上的样品气体清除干净,待传感器响应值恢复至基线水平,即可进行下一个样品的采集。传感器阵列响应曲线如图 4 所示。由图 4 可知,响应曲线变化值最小和最大的通道分别是 AD3 和 AD7。

1.5 数据处理分析

1.5.1 原始特征矩阵构建

仅依靠观察电子鼻的传感器阵列的响应曲线图

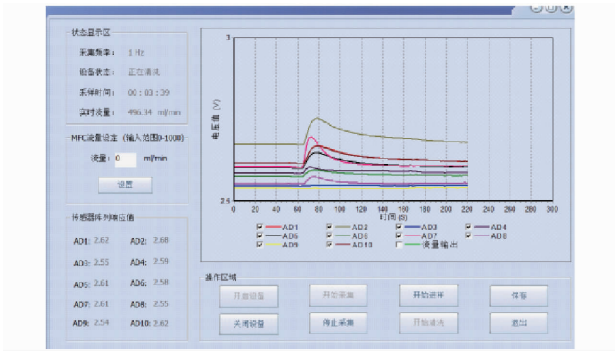


图 4 传感器阵列响应曲线界面
Fig.4 Sensor array response curve graph

的变化无法判断储粮害虫的密度,本研究提取了曲线响应值变化最大的部分(图 4 中 60~120 s 的曲线数据)。对曲线数据标准化后提取了相对变化值和相对积分值 2 种特征值,作为实验样本的特征参数,构成 20(10×2)维原始特征矩阵。曲线数据标准化计算公式为

$$X_i = \frac{2(x_i - x_{\min})}{x_{\max} - x_{\min}} - 1 \quad (X_i \in [-1, 1]) \quad (1)$$

式中 X_i ——标准化后数据

x_i ——原始数据

$x_{\min}$ ——原始数据中的最小值(基线采集阶段中每一条响应曲线数据的平均值)

$x_{\max}$ ——原始数据中的最大值(样品采集阶段中每一条响应曲线的最高点)

$$h = x_{\max} - x_{\min} \quad (2)$$

式中 h ——峰高,即相对变化值

$$A = hw \quad (3)$$

式中 A ——半峰面积,即相对积分值

w ——峰顶与左侧峰底的宽度

1.5.2 特征矩阵优化及预测模型构建

通过主成分分析(PCA)和偏最小二乘回归(PLSR)分析从电子鼻收集的数据。使用 PCA 对原始矩阵进行数据降维,然后使用 PLSR 对优化后的数据构建预测模型。PCA 是最常用的化学计量学方法之一,它用于数据处理的第 1 阶段。PCA 分析使用 OriginPro 软件进行。PLSR 是一种多变量统计技术,使用多个自变量来预测多个因变量。它是数据分析和建模的强大工具。PLSR 使用 Matlab 软件进行。

2 结果与分析

2.1 赤拟谷盗的主要特异性挥发性有机化合物 GC-MS 解析

为了进一步了解赤拟谷盗的主要挥发性有机化合物,利用 GC-MS 检测赤拟谷盗的气味。图 5 为在安捷伦 GC-MS、DVB/CAR/PDMS、DB-WAX 和

萃取时间 3 h 条件下,一个含有 20 只赤拟谷盗成虫样品的代表性色谱图。从赤拟谷盗样品中检测到 13 种主要挥发性有机化合物,已确定的化合物有 10 种,包括烯烃类、醌类、醇类、酚类和酮类等。烯烃类(59.11%)、醌类(21.43%)和醇类(6.61%)是赤拟谷盗的主要挥发性有机化合物。赤拟谷盗各种化合物的相对含量(峰面积百分比)如表 2 所示,其中 1-十五烯、2-甲基对苯醌、2-乙基对苯醌、1-十六烯和顺式-9-十四烯-1-醇这 5 种化合物的峰面积之和占总化合物峰面积的 82.2%。图 6 为在岛津 GC-MS、CAR/PDMS、DB-WAX 和萃取时间 3 h 条件下,一个含有 20 只赤拟谷盗成虫样品的代表性色谱图。从赤拟谷盗样品中检测到 10 种主要挥发性有机化

合物,已确定的化合物有 9 种。

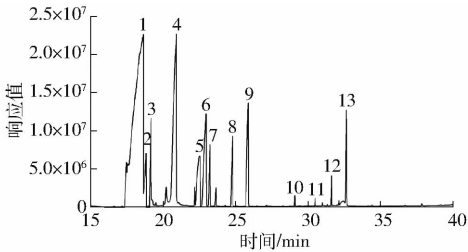


图 5 基于 DVB/CAR/PDMS + 安捷伦 GC-MS + 萃取时间 3 h 条件下赤拟谷盗的挥发性有机化合物的代表性色谱图

Fig. 5 Representative chromatograms of VOCs based on DVB/CAR/PDMS + Agilent GC-MS + 3 h extraction time conditions of *T. castaneum*

表 2 赤拟谷盗的挥发性有机化合物的相对含量

Tab. 2 Relative content of volatile organic compounds in *T. castaneum*

序号	保留时间/min	挥发性有机化合物 (VOC)	保留指数 (RI)	化学物质登录号 (CAS)	峰面积百分比/%	已有报道
1	17.4	1-十五烯	1492	13360-61-7	33.6	*
2	18.0	1-十六烷醇	1880	36653-82-4	3.5	*
3	19.1	2-甲基对苯醌	1018	553-97-9	7.2	*
4	20.7	2-乙基对苯醌	—	4754-26-1	28.9	*
5	22.1	1-十六烯	1602	629-73-2	5.1	*
6	22.6	顺式-9-十四烯-1-醇	1867	35153-15-2	7.4	*
7	23.2	未知	—	—	1.9	
8	24.7	未知	—	—	1.6	
9	25.7	未知	—	—	3.1	
10	29.1	3-甲基苯酚	1075	108-39-4	0.9	*
11	30.5	3-乙基苯酚	1169	620-17-7	1.4	*
12	31.7	丹皮酚	1438	552-41-0	1.2	*
13	32.6	2-羟基-4-甲氧基苯甲酸乙酯	—	6270-44-6	4.1	*

注: * 表示文献[32,36]也检测到的挥发性有机化合物。

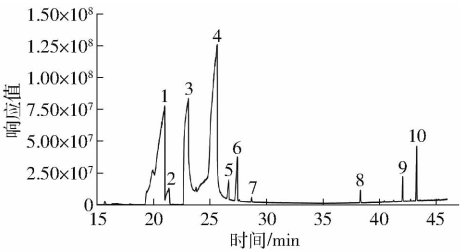


图 6 基于 CAR/PDMS + 岛津 GC-MS + 萃取时间 3 h 条件下赤拟谷盗的挥发性有机化合物的代表性色谱图

Fig. 6 Representative chromatograms of VOCs based on CAR/PDMS + Shimadzu GC-MS + 3 h extraction time conditions of *T. castaneum*

1. 1-十五烯 2. 环十二烯 3. 2-甲基对苯醌 4. 2-乙基对苯醌
5. 1-十六烯 6. 顺式-9-十四烯-1-醇 7. 未知 8. 3-甲基苯酚
9. 丹皮酚 10. 4-乙氧基-3-甲氧基苯甲醛

对比图 5、6 发现,在不同实验环境下共检测到 12 种已知化合物,分别是 1-十五烯、1-十六烷醇、2-甲基对苯醌、2-乙基对苯醌、1-十六烯、顺式-9-十

四烯-1-醇、3-甲基苯酚、3-乙基苯酚、丹皮酚、2-羟基-4-甲氧基苯甲酸乙酯、环十二烯、4-乙氧基-3-甲氧基苯甲醛。实验 1 和实验 2 测得的化合物有一些不同可能是实验材料、升温程序、数据分析人员经验的不完全一样等原因造成的。通过与文献[31-32]的研究结果对比发现本研究测到的 12 种化合物在健康小麦、健康面粉、谷蠹的挥发物中都没有发现。因此,这 12 种化合物可以作为标识赤拟谷盗行为状态的特异性挥发性标志物。

2.2 化合物和传感器响应值的关系

根据图 4 可知,10 种传感器的响应强度从大到小依次为 AD7 (TGS822)、AD2 (TGS2610)、AD10 (TGS2600)、AD1 (TGS2609)、AD8 (TGS2603)、AD4 (TGS813)、AD5 (MQ137)、AD6 (MQ135B)、AD9 (TGS2602)、AD3 (WSP2110)。根据传感器所代表的检测气体的属性,可以分析出电子鼻对醇类、烯烃类、烷烃类、醛类、酮类、苯类灵敏度较好。通过 GC

-MS 的分析结果显示化合物相对含量最高的是 1-十五烯、2-甲基对苯醌和 2-乙基对苯醌。综合表明电子鼻传感器的灵敏度和化合物相对含量基本保持一致。

2.3 PCA 分析

通过 PCA 分析赤拟谷盗气味的空间分布和距离。对赤拟谷盗的样本 PCA 分析,从图 7 中能看出 5、20、30 只粮虫的数据点范围有少量重合的部分,总体上有明显的聚集性。0 只和 10 只粮虫的数据点也有聚集性且重合的部分比较多,具体原因还需进一步探究。数据优化过程中发现响应信号最弱的两通道 AD3 和 AD9 所对应的特征值大部分为 0,所以将这两通道的特征数据从原始特征矩阵中删除。优化后传感器数量减至 8 个。优化后(图 7)的 PC1 为 65.0%,PC2 为 14.4%。

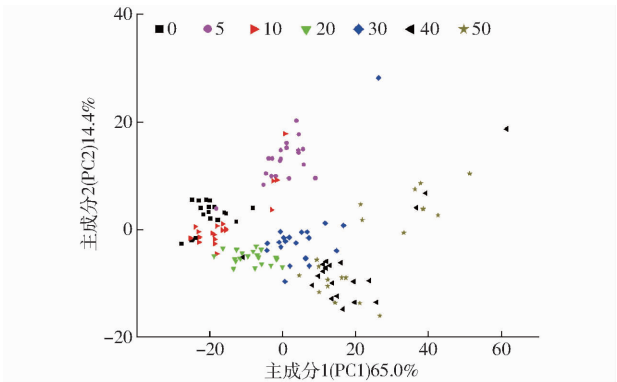


图 7 优化后赤拟谷盗的 PCA 得分图

Fig. 7 PCA score graph of *T. castaneum* after optimization

2.4 PLSR 分析

使用 PLSR 对被不同密度的赤拟谷盗和长头谷盗侵染的面粉挥发性化合物的电子鼻响应信号数据进行回归预测。为测试模型的泛化能力,将 140 个样本的数据集按照 3:1 划分为互不相交的校正集和验证集。图 8、9 为面粉被不同虫口密度的赤拟谷盗和长头谷盗侵染的真实值和预测值回归模型图。从图 8 中可知,面粉 + 赤拟谷盗验证集的相关系数 r 和均方根误差 (RMSEP) 分别为 0.89 和 7.75,赤拟谷盗数量在 5 ~ 50 只之间呈现了较好的线性关系。从图 9 中可知,面粉 + 长头谷盗验证集的相关系数 r 和 RMSEP 分别为 0.94 和 6.08,长头谷盗数量在 5 ~ 50 只之间呈现了较好的线性关系。但是赤拟谷盗和长头谷盗数量在 0 ~ 5 只之间时,都是负线性关系,可能因为粮虫在 24 h 内所产生的气味被面粉本身的气味所掩盖。每一种粮虫的 PLSR 校正集和验证集的 r 和均方根误差 (RMSE) 总体相差不大,说明基于 PLSR 的预测模型不存在过拟合问题。对比图 8 和图 9 说明以基于赤拟谷盗气味筛选的传感器

和基于 PLSR 的预测模型为核心开发的电子鼻装置,对面粉中长头谷盗数量的预测依然有较好的准确性。

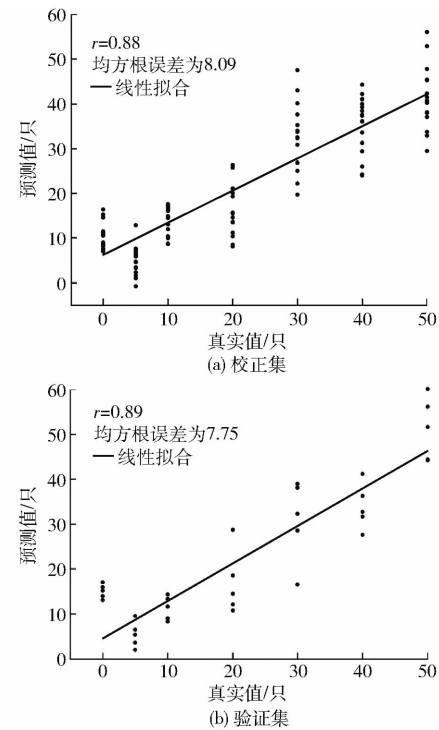


图 8 面粉 + 赤拟谷盗的 PLSR

Fig. 8 PLSR of four + *T. castaneum*

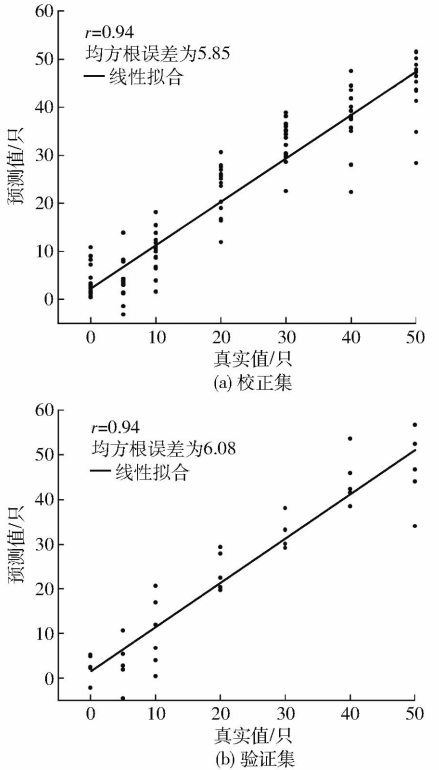


图 9 面粉 + 长头谷盗的 PLSR

Fig. 9 PLSR of four + *Latheticus oryzae*

文献[30]使用基于线性判别分析 (LDA) 方法对面粉中第五龄虫的地中海斑螟的预测准确率达 90%。文献[20]对小麦中赤拟谷盗的 PLSR 预测模

型的相关系数 r 为 0.828。本研究使用的 PLSR 模型对面粉中赤拟谷盗和长头谷盗的相关系数都不小于 0.88。

3 结 论

- (1)赤拟谷盗特定挥发性有机化合物有 12 种。
- (2)采用 PCA 对原始特征矩阵进行优化,以及对不同虫口密度样本之间的区分性分析。优化后传感器数量由 10 个减少为 8 个。

- (3)PLSR 的预测模型对面粉中赤拟谷盗(校正集: $r=0.88$,均方根误差为 8.09;验证集: $r=0.89$,均方根误差为 7.75)和长头谷盗(校正集: $r=0.94$,均方根误差为 5.85;验证集: $r=0.94$,均方根误差为 6.08)都具有较好的预测效果,说明该预测模型针对有产生气味的粮虫具有可靠性和通用性。
- (4)证明了金属氧化物气敏传感器阵列能够对储粮中的害虫进行有效预测,也为实现其它粮食虫害的无损快速检测提供一种参考。

参 考 文 献

[1] LOPEZ-CASTILLO L M, SILVA-FERNANDEZ S E, WINKLER R, et al. Postharvest insect resistance in maize[J]. Journal of Stored Products Research, 2018, 77: 66 – 76.

[2] 许德刚,李凡. 现代信息技术在储粮害虫检测中的应用[J]. 中国粮油学报, 2021, 36(3): 185 – 194.
XU Degang, LI Fan. Application of modern information technology in the detection of stored grain insects[J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association, 2021, 36(3): 185 – 194. (in Chinese)

[3] 吕建华,黄宗文,王殿轩,等. 储粮害虫检测方法研究进展[J]. 中国粮油学报, 2020, 35(11): 194 – 202.
LÜ Jianhua, HUANG Zongwen, WANG Dianxuan, et al. Advances in detection methods of stored grain insects[J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association, 2020, 35(11): 194 – 202. (in Chinese)

[4] 张红涛,朱洋,谭联,等. 利用机器视觉识别麦粒内米象发育规律与龄期[J]. 农业工程学报, 2020, 36(2): 201 – 208.
ZHANG Hongtao, ZHU Yang, TAN Lian, et al. Identifying larval development of *Sitophilus oryzae* in wheat grain using computer vision[J]. Transactions of the CSAE, 2020, 36(2): 201 – 208. (in Chinese)

[5] 鲁玉杰,王文敬,任天一,等. 储藏物害虫智能化监测与预警系统研究进展[J]. 粮油食品科技, 2021, 29(3): 208 – 214.
LU Yujie, WANG Wenjing, REN Tianyi, et al. Research progress of intelligent monitoring and early warning system for stored grain pests[J]. Science and Technology of Cereals, Oils and Foods, 2021, 29(3): 208 – 214. (in Chinese)

[6] 白旭光. 储藏物害虫与防治(2 版)[M]. 北京: 科学出版社, 2008.

[7] 张生芳,刘永平,武增强. 中国储藏物甲虫[M]. 北京: 中国农业科技出版社, 1998.

[8] NEGI A, PARE A, MANICKAM L, et al. Effects of defect action level of *Tribolium castaneum* (Herbst) (Coleoptera: Tenebrionidae) fragments on quality of wheat flour[J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2022, 102(1): 223 – 232.

[9] 黄宗文,吕建华,许俊亚. 不同初始虫口密度赤拟谷盗成虫危害对小麦粉挥发性物质的影响研究[J]. 中国粮油学报, 2022, 37(6): 29 – 35.
HUANG Zongwen, LÜ Jianhua, XU Junya. Effects of different initial densities of insect pests on volatile compounds from wheat flour[J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association, 2022, 37(6): 29 – 35. (in Chinese)

[10] NAYAK M K, FALK M G, EMERY R N, et al. An analysis of trends, frequencies and factors influencing the development of resistance to phosphine in the red flour beetle *Tribolium castaneum* (Herbst) in Australia[J]. Journal of Stored Products Research, 2017, 72: 35 – 48.

[11] CUI K D, HE L M, ZHANG Z Q, et al. Effects of benzothiazole on survival for reduced reproduction and development in *Tribolium castaneum* Herbst (Coleoptera: Tenebrionidae)[J]. Pest Management Science, 2020, 76(9): 3088 – 3095.

[12] 毕洁,文明明,喻莉君,等. 臭氧在储粮害虫防治中的应用研究进展[J]. 河南工业大学学报(自然科学版), 2022, 43(1): 131 – 138.
BI Jie, WEN Mingming, YU Lijun, et al. Research progress of ozone application in the control of stored grain pests[J]. Journal of Henan University of Technology(Natural Science Edition), 2022, 43(1): 131 – 138. (in Chinese)

[13] ATTIA M A, WAHBA T F, SHAARAWY N, et al. Stored grain pest prevalence and insecticide resistance in Egyptian populations of the red flour beetle *Tribolium castaneum* (Herbst) and the rice weevil *Sitophilus oryzae* (L.)[J]. Journal of Stored Products Research, 2020, 87:101611.

[14] 刘蔓文. 赤拟谷盗 CYP346 基因家族介导磷化氢抗性的机理研究[D]. 南京:南京财经大学, 2019.
LIU Manwen. Study on the mechanisms of phosphine resistance in *Tribolium castaneum* (Herbst) based on CYP346 family [D]. Nanjing: Nanjing University of Finance and Economics, 2019. (in Chinese)

[15] JOHNSON J B. An overview of near-infrared spectroscopy (NIRS) for the detection of insect pests in stored grains[J]. Journal of Stored Products Research, 2020, 86:101558.

[16] AHMAD M N, SHARIFF A, ARIS I, et al. Identification and determination of the spectral reflectance properties of live and dead bagworms, *Metisa plana* WALKER (Lepidoptera: Psychidae) using vis/nir spectroscopy [J]. Journal of Oil Palm Research, 2021, 33(3): 425 – 435.

[17] 苗海委,周慧玲. 基于深度学习的粘虫板储粮害虫图像检测算法的研究[J]. 中国粮油学报, 2019, 34(12): 93 – 99.

- MIAO Haiwei, ZHOU Huiling. Detection of stored-grain insects image on sticky board using deep learning[J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association, 2019, 34(12): 93-99. (in Chinese)
- [18] 高雅. 基于图像处理的储粮害虫实时识别技术研究[D]. 郑州: 河南工业大学, 2019.
- GAO Ya. Research on real-time identification technology of stored grain pests based on image processing[D]. Zhengzhou: Henan University of Technology, 2019. (in Chinese)
- [19] SRIVASTAVA S, MISHRA G, MISHRA H N. Probabilistic artificial neural network and E-nose based classification of *Rhyzopertha dominica* infestation in stored rice grains[J]. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 2019, 186: 12-22.
- [20] 张硕, 韩少云, 熊黎剑, 等. 基于气敏传感器阵列特征优化的储粮害虫赤拟谷盗检测[J]. 农业工程学报, 2022, 38(10): 303-309.
- ZHANG Shuo, HAN Shaoyun, XIONG Lijian, et al. Detection of stored grain pests *Tribolium castaneum* (Herbst) based on the feature optimization of gas sensor array[J]. Transactions of the CSAE, 2022, 38(10): 303-309. (in Chinese)
- [21] JIA W S, LIANG G, JIANG Z J, et al. Advances in electronic nose development for application to agricultural products[J]. Food Analytical Methods, 2019, 12(10): 2226-2240.
- [22] NEETHIRAJAN S, KARUNAKARAN C, JAYAS D S, et al. Detection techniques for stored-product insects in grain[J]. Food Control, 2007, 18(2): 157-162.
- [23] 邵小龙, 杨晓静, 徐水红, 等. 基于软 X 射线成像的储粮害虫米象生长阶段检测[J]. 农业工程学报, 2020, 36(18): 309-314.
- SHAO Xiaolong, YANG Xiaojing, XU Shuihong, et al. Detection of the growth stage of rice weevil as a stored-grain pest based on soft X-ray imaging[J]. Transactions of the CSAE, 2020, 36(18): 309-314. (in Chinese)
- [24] BANGA K S, KOTWALI WALE N, MOHAPATRA D, et al. Assessment of bruchids density through bioacoustic detection and artificial neural network (ANN) in bulk stored chickpea and green gram[J]. Journal of Stored Products Research, 2020, 88: 101667.
- [25] SOLÀ M, LUNDGREN J G, AGUSTÍ N, et al. Detection and quantification of the insect pest *Rhyzopertha dominica* (F.) (Coleoptera: Bostrichidae) in rice by qPCR[J]. Journal of Stored Products Research, 2017, 71: 106-111.
- [26] SANAEIFAR A, ZAKIDIZAJI H, JAFARI A, et al. Early detection of contamination and defect in foodstuffs by electronic nose: a review[J]. Trac-Trends in Analytical Chemistry, 2017, 97: 257-271.
- [27] LEGGIERI M C, MAZZONI M, FODIL S, et al. An electronic nose supported by an artificial neural network for the rapid detection of aflatoxin B-1 and fumonisins in maize[J]. Food Control, 2021, 123: 107722.
- [28] 沙坤, 李思源, 张松山, 等. 高压静电场下发酵牛肉风味品质及微生物群落特性研究[J]. 农业机械学报, 2023, 54(10): 371-380, 398.
- SHA Kun, LI Siyuan, ZHANG Songshan, et al. Effect of high voltage electrostatic field on the flavor quality and microbial community of fermented beef[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2023, 54(10): 371-380, 398. (in Chinese)
- [29] 李玉花, 史翰卿, 熊赞葳, 等. 融合电子鼻和视觉技术的鸡肉新鲜度检测装置研究[J]. 农业机械学报, 2022, 53(11): 433-440.
- LI Yuhua, SHI Hanqing, XIONG Yunwei, et al. Research of chicken freshness detection device based on electronic nose and vision technology[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2022, 53(11): 433-440. (in Chinese)
- [30] NOURI B, FOTOUI K, MOHTASEBI S S, et al. Detection of different densities of *Ephesia kuehniella* pest on white flour at different larvae instar by an electronic nose system[J]. Journal of Stored Products Research, 2019, 84: 101522.
- [31] NIU Y H, HUA L, HARDY G, et al. Analysis of volatiles from stored wheat and *Rhyzopertha dominica* (F.) with solid phase microextraction-gas chromatography mass spectrometry[J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2016, 96(5): 1697-1703.
- [32] NIU Y, HARDY G, AGARWAL M, et al. Characterization of volatiles *Tribolium castaneum* (H.) in flour using solid phase microextraction-gas chromatography mass spectrometry (SPME-GCMS)[J]. Food Science and Human Wellness, 2016, 5(1): 24-29.
- [33] VILLAVERDE M L, JUAREZ M P, MIJAILOVSKY S. Detection of *Tribolium castaneum* (Herbst) volatile defensive secretions by solid phase micro extraction-capillary gas chromatography (SPME-CGC)[J]. Journal of Stored Products Research, 2007, 43(4): 540-545.
- [34] LAOPONGSIT W, SRZEDNICKI G, CRASKE J. Preliminary study of solid phase micro-extraction (SPME) as a method for detecting insect infestation in wheat grain[J]. Journal of Stored Products Research, 2014, 59: 88-95.
- [35] DUKIC N, ANDRIC G, GLINWOOD R, et al. The effect of 1-pentadecene on *Tribolium castaneum* behaviour: repellent or attractant? [J]. Pest Management Science, 2021, 77(9): 4034-4039.
- [36] ALNAJIM I, AGARWAL M, LIU T, et al. A novel method for the analysis of volatile organic compounds (VOCs) from red flour beetle *Tribolium castaneum* (H.) using headspace-SPME technology[J]. Current Analytical Chemistry, 2020, 16(4): 404-412.