

# 基于电子鼻的金华和宣威火腿产地鉴别与品级评定

## Application of electronic nose on origin identification and quality grade evaluation of Jinhua and Xuanwei ham

宋 雪<sup>1,2</sup>

高韶婷<sup>1,2</sup>

杭梦茜<sup>1,2</sup>

陈伟华<sup>1,2</sup>

SONG Xue<sup>1,2</sup>

GAO Shao-ting<sup>1,2</sup>

HANG Meng-xi<sup>1,2</sup>

CHEN Wei-hua<sup>1,2</sup>

陈 乐<sup>1,2</sup>

刘 源<sup>1,2</sup>

张晶晶<sup>1,2</sup>

CHEN Le<sup>1,2</sup>

LIU Yuan<sup>1,2</sup>

ZHANG Jing-jing<sup>1,2</sup>

(1. 上海海洋大学食品学院, 上海 201306; 2. 上海水产品加工及贮藏工程技术研究中心, 上海 201306)

(1. College of Food Science and Technology, Shanghai Engineering Research Center of Aquatic-Product Processing & Preservation, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China;

2. Shanghai Engineering Research Center of Aquatic-Product Processing & Preservation, Shanghai 201306, China)

**摘要:**采用电子鼻及定量描述分析法(quantitative descriptive analysis, QDA)对不同等级与年份的金华、宣威火腿香气轮廓进行检测,并将感官评定与电子鼻分析结果进行相关性分析。电子鼻数据的主成分分析(principal component analysis, PCA)结果表明,各火腿香气轮廓区分显著,各样品点在PCA图上的分布与感官评价结果存在一定的相关性。采用软独立建模分类法(soft independent modeling class analogy, SIMCA)分别建立了火腿等级与产地鉴别模型,结果表明,宣威火腿等级鉴别模型和金华火腿产地鉴别模型区分效果较好,拒绝率基本达到了100%;但其中金华特级火腿的气味与优级火腿较为相似,以特级金华火腿为标准样品所建的SIMCA等级鉴别模型拒绝率仅为66.28%,模型效果不理想。

**关键词:**干腌火腿;产地鉴别;品级评定;电子鼻

**Abstract:** Odor profiles of two kind of dry-cured hams (Jinhua and Xuanwei hams) of different grades and years were analyzed by E-nose detection and quantitative descriptive analysis (QDA). The results of sensory evaluation and e-nose analysis were compared. The principal component analysis (PCA) results of e-nose showed that the odor

profiles of all kinds of hams can be distinguished significantly, and the distribution of samples on principle component analysis chart were correlated to the results of sensory evaluation. Soft independent modeling of class analogy (SIMCA) was applied to establish the recognizing models of hams either on grade or on origin. Results showed that the models had better performance, and most of the rejection rate reached 100%. While the discriminative model of special and senior grade Jinhua ham showed unsatisfactory result, because of the similar odor between them.

**Keywords:** dry-cured hams; origin identification; quality grade evaluation; electronic nose

干腌火腿是中国的传统肉制品,其历史悠久、风味独特,素以色、香、味、形闻名于世。其中金华火腿、宣威火腿和如皋火腿一起并称为“中华三大名腿”,几百年来一直深受中国及东南亚地区消费者的喜爱<sup>[1-3]</sup>。作为高质量干腌火腿重要质量指标的挥发性风味即“香气”,越来越受到研究者和生产者的关注。目前,对样品整体香气轮廓的评价主要有感官鉴别和电子鼻检测两种手段<sup>[4]</sup>。中国传统干腌火腿的分级方法主要采用“三签法”<sup>[5,6]</sup>,即由有经验的火腿技师用插签法,根据竹签香气进行鉴别,欧洲采用的骨签法与此类似。毋庸置疑,此类方法费时、费力,其鉴别结果受人为因素的影响很大,容易造成以次充好、冒充品牌火腿等质量纠纷。因此,从火腿分级和销售规范等市场需求来看,对火腿品质的检测和评价具有重要意义。

作为一种集分析、识别等功能于一体的新型仪器,电子鼻具有科学、准确、重复性好及检测时对样品无损等优点,目前已广泛应用于食品产地鉴别与品质评定等方面<sup>[7-10]</sup>,将其

**基金项目:**“十二五”国家科技计划课题(编号:2012BAD28B01);国家肉品质量安全控制工程技术研究中心开放课题(编号:M2012K01);上海市科委工程中心建设(编号:11DZ2280300);上海市教委重点学科建设项目(编号:J50704);上海高校知识服务平台上海海洋大学水产动物遗传育种中心(编号:ZF1206)

**作者简介:**宋雪(1988—),女,上海海洋大学在读硕士研究生。

E-mail: 459478366@qq.com

**通讯作者:**张晶晶

**收稿日期:**2014-11-25

应用于干腌火腿产地与品级鉴别方面的研究也不乏报道。Monica 等<sup>[11]</sup>运用电子鼻和感官评定等将 Parma、San Daniele 和 Toscano 3 种火腿区分开来；Santos 等<sup>[8]</sup>则更多地探讨了传感器阵列及其响应值与火腿气味之间的关系，同时实现了对不同种类 Iberian 火腿的鉴别区分；田怀香等<sup>[12]</sup>以金华火腿以及调配的金华火腿香精为原料进行电子鼻检测，发现金华火腿香精的风味轮廓与金华火腿原始风味始终存在一定差别，这表明电子鼻可以成功应用于调味料样品的香气鉴别。中国干腌火腿风味的研究多集中于金华火腿的挥发性气味上，宣威火腿相对较少。电子鼻鉴别不同干腌火腿方面，目前只有姚璐等<sup>[13]</sup>利用 PCA 和 PLS 分析实现了不同等级金华火腿的区分。鉴于针对中国不同产地干腌火腿的系统研究较少，本试验在前人研究基础之上拟以金华火腿和宣威火腿为研究对象，利用电子鼻对不同产地、不同等级或年份的干腌火腿香气轮廓进行检测，用 SIMCA 分析方法对两种火腿进行二值判别，建立产地与等级鉴别模型，并且根据感官定量描述分析法评价各种火腿的香味品质，以期为中国干腌火腿的产地鉴别与品级评价提供科学依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验材料

金华火腿：浙江省金字火腿股份有限公司，分为特级、优级、一级 3 个级别，分别用 JT、JY、J1 表示；

宣威火腿：云南省宣泰火腿有限公司，分为 1 年陈、2 年陈和 3 年陈 3 个年份，分别用 X1、X2、X3 表示；

火腿样品均为外形一致的真空包装去骨分割块，取回后置于-20℃的冷柜冻藏。

### 1.2 试验仪器

- 电子鼻：α-FOX4000 型，法国 Alpha MOS 公司；
- 电子天平：ISO9001 型，赛多利斯科学仪器（北京）有限公司；
- 冷冻柜：DW-25L262 型，海尔集团；
- 双人单面超净工作台：SW-CJ-1CU 型，上海松泰净化科技有限公司。

### 1.3 试验方法

#### 1.3.1 电子鼻分析干腌火腿气味轮廓

- 样品预处理：试验时将样品从冷柜取出，4℃条件下过夜解冻，在洁净工作台上用无菌刀具切割，去除可见脂肪层和皮层，切成小丁，混匀，用小型绞肉机充分绞碎至均匀。精确称取 $(1.00 \pm 0.01)$  g 待测样品，立即装入 10 mL 电子鼻自动进样瓶中备用。
- 将进样瓶于 50℃下平衡 400 s 后，以洁净干燥空气为载气，在流速 150 mL/min 条件下进样，进样体积 500  $\mu$ L，进样时间 1 s，注射针温度 60℃，数据采集时间 120 s，传感器清洗时间 10 min。
- 感官评价 样品预处理同 1.3.1，采用三位随机数编号，每种火腿称取 4.0 g 左右置于 10 mL 顶空瓶内待用，采用 QDA 对火腿进行香味品质分析。

以通过气味感官筛选试验的 14 位评价员（21~25 岁）组成感官评价小组，评价之前由本课题组长期从事感官评价的两名技术人员和其他感官评价员共同讨论确定习惯性描述火腿气味的词汇，最终确定的 5 个指标为：肉香，腌制味，酸味，油脂香和清香。试验采用 9-点标度法（1=极弱，9=极强），感官评价人员在标度上对每种火腿样品的气味评价指标做出评价，并记录结果。

#### 1.4 数据分析

本试验选取 18 根传感器响应信号的峰值（波峰或波谷值）作为“特征值”，构建成原始数据矩阵后再进行多元统计分析。采用电子鼻自带的 AlphaSoft 软件进行分析，包括主成分分析（principal component analysis, PCA）、软独立建模分类法（soft-independent modeling class analogy, SIMCA）；感官评价结果通过 SPSS 20.0 软件处理。

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同产地、等级的干腌火腿气味轮廓分析

2.1.1 基于电子鼻检测数据的主成分分析 为初步探讨利用电子鼻是否可对不同产地及等级年份的干腌火腿进行区分，且保证结果的可靠性，本研究首先将每种火腿样品制备 10 个平行样进行检测，每个平行样重复测定 3 次，以算术平均值表示测定结果。对 18 根传感器的响应值进行主成分分析的结果见图 1。由图 1 可知，判别指数为 83，所有的火腿样品可较好区分开。第一主成分（first principal component, PC1）的贡献率为 99.74%，第二主成分（second principal component, PC2）的贡献率为 0.14%，两者之和为 99.88%，这说明前两个主成分能够较好地反映样品原始数据的基本信息。进一步分析图 1 可知，宣威火腿 2 年陈与 3 年陈样品香气轮廓相对较接近，而 1 年陈样品香气轮廓较为特殊，与其他两个年份的香气轮廓相距较远，其原因可能是 2 年陈与 3 年陈火腿加工周期较长，为挥发性风味物质的形成提供了充足的时间，从而更具成熟火腿香气。金华火腿亦然，其特级和优级样品虽然能够区分开，但与一级火腿相比，特级和优级样品的数据点几乎聚为一起，说明其气味尤其接近。这

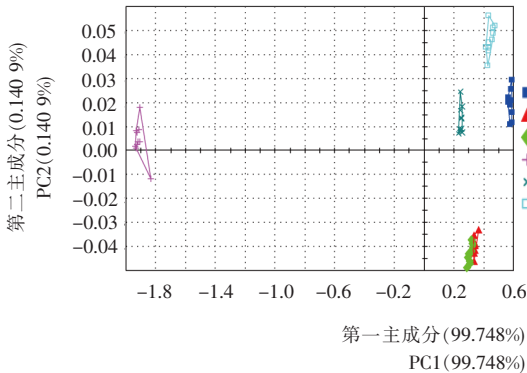


图 1 不同火腿样品香气轮廓主成分分析图  
Figure 1 PCA chart for aroma profiles of different ham samples

也说明电子鼻的检测非常灵敏,可以判别样品之间的细微差异。从图 1 中还可以看出,所有样品的数据点分成两大部分,分别位于第二主成分轴的两侧,其中宣威 1 年陈火腿位于第二主成分轴左侧,与其它样品气味差异最显著。右侧的所有火腿样品虽然在第二主成分轴上差异较大,但是当其投影在 PC1 轴上时,相互之间相差无几,表明宣威 2 年、3 年陈火腿与金华特级和优级火腿整体气味较为相似。

2.1.2 感官评定分析 感官评价是一种借助人体的感觉器官如口、鼻、眼等对食品的色、香、味、形等各指标作出评价的检测方法。虽然仪器分析技术在不断进步,但是工业界和学术界仍把感官评价当作不可替代的方法,作为现代食品科学的重要组成部分,感官评价已在酒类、酱油、香精香料及肉制品等的香气检验与鉴别<sup>[14-18]</sup>中得到了广泛应用。QDA 是让感官评价员对食品特性及其特性强度进行描述的方法,相比于简单描述分析,QDA 能更量化地反映食品的品质特性。

采用 9-点标度法对 6 种火腿样品进行感官评价的结果见图 2。由图 2 可知,两产地不同等级与年份的火腿均具有突出的肉香味、较强的油脂香及腌制味和相对较弱的清香及酸味。金华特级火腿的肉香味、清香较其他两个等级浓郁,优级火腿具有更强的腌制味及油脂香,而一级火腿则酸味更浓厚些。宣威 3 个年份的火腿整体风味差异趋势与电子鼻试验结果一致,3 年陈与 2 年陈火腿在肉香、腌制味、酸味以及清香方面较接近;油脂香方面,2 年陈较其他两个年份的更浓烈;1 年陈火腿的酸味更重。已有文献<sup>[19-21]</sup>对本研究确定的 5 种风味描述的主要物质组成进行了报道,其中,肉香包括 2-甲基-3-呋喃硫醇、二甲基二硫化物等;腌制味包括 2-戊基-呋喃、十六醛、1-戊烯-3-醇等;油脂香包括 2-庚烯醛、2-辛烯醛等;清香主要包括辛醛、3-甲基丁醛、己醛等;酸味主要包括 3-甲基丁酸、己酸、乙酸、戊酸、庚酸等。整体来看,两个产地的火腿,等级越好、年份越久,就越具有成熟火腿的浓郁香味。

2.2 电子鼻结合 SIMCA 对干腌火腿产地与等级鉴别模型的建立

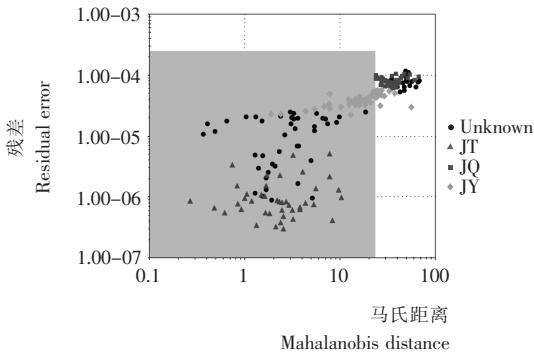
模式识别一般根据“物以类聚”的原则对样本进行分类,相似度越高,样本间距离越近,反之越远。由此可依据各个样本间的距离或距离的函数进行判别、分类,并利用分类结

果对未知样本进行预测<sup>[22]</sup>。

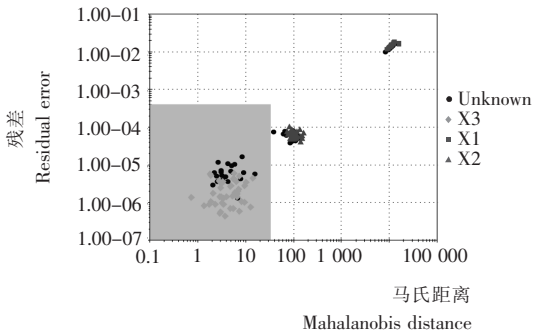
SIMCA 是一种基于类模型基础上的有监督的模式识别方法,在化学分析中应用较多,现已在光谱、色谱的定性分析中得到了广泛应用<sup>[23]</sup>。其判别效果通过拒绝率来体现<sup>[24]</sup>,拒绝率=(正确识别非标准样品集的个数/其他类样本的总个数)×100%,拒绝率越高,表明该模型对标准样品的鉴别效果越好。SIMCA 图表中的可接受区域可通过计算参考样本的重心马氏距离和标准方差得到。

2.2.1 基于电子鼻的火腿等级鉴别 为建立可靠的判别模型,本研究大大增加了各等级火腿的平行样品数量,每个产地、每个等级火腿样品的数量确定为 64 个,每个产地共制备 192 个样品,其中训练集和验证集按 2 : 1 的比例进行随机选择。先进行训练集模式识别,然后根据所建模型进行验证识别。

采用 SIMCA 对电子鼻数据进行分析后建立的以两个产地最优火腿为标准样品的等级鉴别模型见图 3, SIMCA 模型评价效果见表 1。由图 3 及表 1 可知,采用 3 年陈宣威火腿数据作为标准样品所建的 SIMCA 模型能够将其与其他两个年份显著区分开,拒绝率高达 100%。分别将未参与建模的 3 个年份的火腿各传感器响应信号(图 3 中的黑色圆点)代入模型验证其判别能力,结果表明宣威 3 年陈的样品均落于图中的矩形框内,而其他年份火腿均位于其外,验证集拒绝率均为 100%,说明模型可靠。



(a) 特级金华火腿



(b) 3 年陈宣威火腿

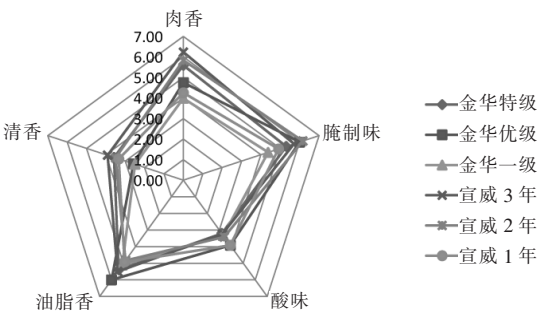


图 2 6 种火腿样品的风味剖面图

Figure 2 The flavor profile of 6 kinds of dry-cured hams by sensory evaluation

图 3 SIMCA 分析法建立的两大火腿等级鉴别模型

Figure 3 Recognizing models for two kinds of hams by SIMCA method

从图3及表1还可发现,以金华特级火腿为标准样品建立的SIMCA模型对非特级样品造成了误判,其样品点落入了特级火腿的可接受区域内,模型拒绝率为66.28%,用未知样品进行验证,拒绝率为50%。由图3可知,造成误判的样品均

为金华优级火腿,说明金华特级与优级火腿气味相似,极易造成误判,这从主成分分析图中也可得到验证。此结果与姚璐等<sup>[12]</sup>的研究相一致,原因可能是按照中国国家标准来评定,特级和优级金华火腿在香气上的差异微弱,因此技师鉴

表1 SIMCA模型评价效果<sup>†</sup>

Table 1 Evaluation result of the SIMCA model

%

| 指标  | 训练集识别效果 |     |       |     |     |     | 验证集识别效果 |     |       |     |     |     |
|-----|---------|-----|-------|-----|-----|-----|---------|-----|-------|-----|-----|-----|
|     | a       | b   | c     | d   | e   | f   | a       | b   | c     | d   | e   | f   |
| 拒绝率 | 66.28   | 100 | 33.33 | 100 | 100 | 100 | 50      | 100 | 66.67 | 100 | 100 | 100 |

<sup>†</sup> a、b 分别表示采用“特级金华火腿”、“3 年陈宣威火腿”2 类电子鼻数据建立的等级鉴别模型;c、d、e、f 分别表示采用“综合 3 个等级金华火腿”、“特级金华火腿”、“优级金华火腿”、“一级金华火腿”4 类电子鼻数据建立的产地鉴别模型。

别时就会存在一定的误差。

2.2.2 基于电子鼻的火腿产地鉴别

(1) 综合 3 个等级的火腿产地鉴别:运用 SIMCA 针对金华火腿(J)、宣威火腿(X)共 120 个样品的电子鼻响应信号构建产地鉴别模型,然后分别将未参与建立模型的两大火腿共 60 个样代入模型进行验证,其中标准样品为 3 个等级的金华火腿,综合 3 个等级电子鼻数据和 SIMCA 建立的金华火腿产地鉴别模型见图 4。由图 4 可知,该模型对非金华火腿产地的样品造成较大程度的误判,拒绝率仅为 33.33%,验证集亦然,拒绝率为 66.67%。进一步分析图 4 可知,被误判进入金华火腿可接受区域内的为宣威 2 年陈和 3 年陈火腿样品,与图 1 中各火腿香气轮廓分布吻合,即除了 1 年陈火腿,其余都分布在第二主成分轴的右侧,且数据点较为集中。

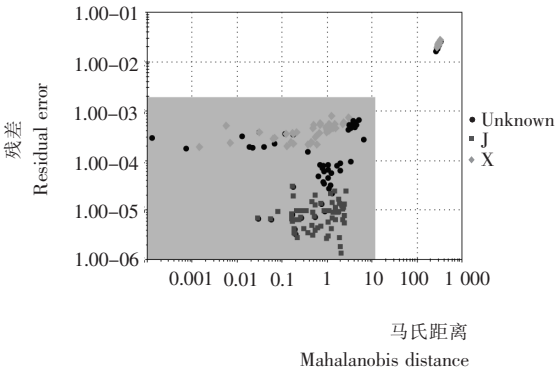


图4 综合3个等级电子鼻数据和SIMCA建立的金华火腿产地鉴别模型

Figure 4 Recognizing models for Jinhua ham by SIMCA method based on E-Nose data of three grades

(2) 基于单一等级的火腿产地鉴别:由前述讨论可知,综合3个等级的电子鼻数据和SIMCA建立的产地鉴别模型效果不佳,不同产地及等级年份的火腿其香气轮廓虽存在一定差异,但是此差异信息在整体产地风味上表现较弱,尚未达到能够表征其产地差异的程度。因此,本研究继续探讨基于单一等级火腿样品数据的产地鉴别模型是否可靠,即分别以金华3个等级火腿为标准样品建立模型,如图5所示。每

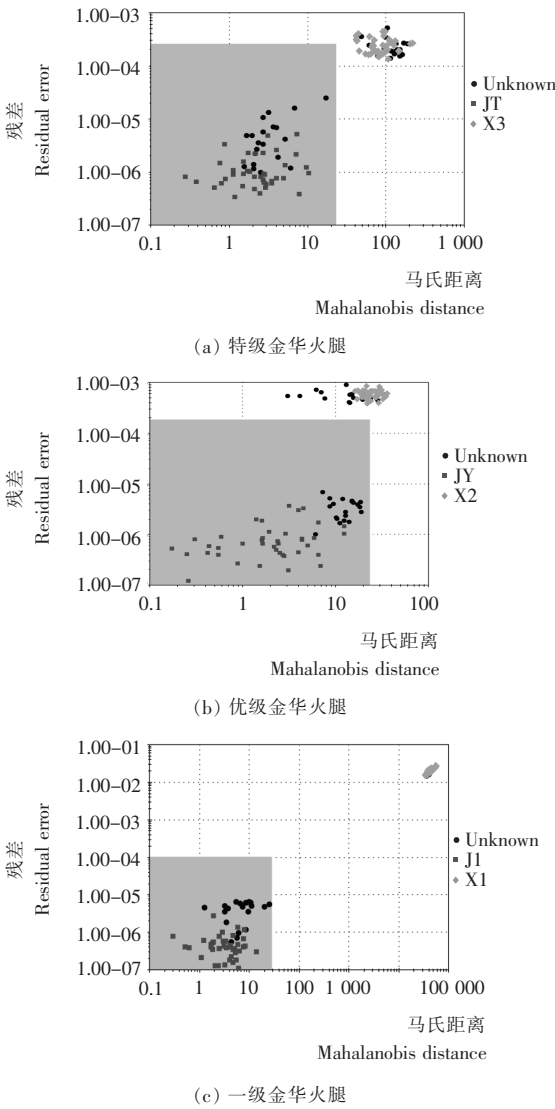


图5 基于单一等级电子鼻数据和SIMCA建立的金华火腿产地鉴别模型

Figure 5 Recognizing models for Jinhua ham by SIMCA method based on E-Nose data of one single grade

个模型的训练集80个样品、验证集22个样品。

由图5及表1可知,分别采用特级、优级和一级金华火

腿数据所建立的 SIMCA 模型能够将其与宣威火腿显著区分开,拒绝率高达 100%。分别将未参与建模的 3 个等级和年份的火腿各传感器响应信号代入模型验证其判别能力,结果表明宣威火腿样品均落于图中的矩形框外,金华火腿则位于其内,验证集拒绝率均为 100%,说明该模型可靠,较综合 3 个等级建立的模型拒绝率大幅提高,模型效果较好。

### 3 结论

挥发性风味即俗称“香气”是干腌火腿重要的质量指标,其组成成分众多,形成过程包括许多复杂的生物化学反应,并受多种因素的影响,不同产地的干腌火腿因加工工艺的不同而形成了各自独特的风味。本研究利用电子鼻和人工感官评定比较了中国金华和宣威火腿的总体香气轮廓及其风味特性,采用基于 PCA、SIMCA 的电子鼻分析技术对不同产地与不同等级、年份的火腿进行了区分。结果表明,不同的火腿在香气轮廓和香气强度上存在一定差异。其中宣威 1 年陈火腿气味与其他火腿差异最大,分析原因可能是宣威火腿发酵周期较短,成熟火腿的香气未能充分生成。而金华特级火腿与优级火腿、宣威 2 年和 3 年陈火腿气味相近,在建立的 SIMCA 模型当中都会发生不同程度的误判,这与前人的研究结果相符。作为一种快速、无损的检测技术,电子鼻在食品风味评价方面将有着广阔的应用前景。

#### 参考文献

1 马晓钟,吴开法,陈超,等. 传统金华火腿生产技术面临的问题及对策[J]. 肉类研究,2014, 28(6):27~29.

2 杨合超. 中国传统名优肉制品——宣威火腿[J]. 肉类研究, 2006(6):20~21.

3 张新亮,徐幸莲,周光宏. 如皋火腿加工过程中脂肪降解和氧化研究[J]. 食品工业科技,2010,31(10):154~157.

4 顾赛麒,王锡昌,刘源,等. 电子鼻检测不同贮藏温度下猪肉新鲜度变化[J]. 食品科学,2010,31(6):172~176.

5 云南省曲靖市质量技术监督局. GB/T 18357—2008 地理标志产品 宣威火腿[S]. 北京:国家质检总局,2008.

6 浙江省金华市质量技术监督局. GB/T 19088—2008 地理标志产品 金华火腿[S]. 北京:国家质检总局,2008.

7 Cynkar W, Dambergs R, Smith P, et al. Classification of Tempranillo wines according to geographic origin: Combination of mass spectrometry based electronic nose and chemometrics[J]. Analytica Chimica Acta, 2010, 660(1): 227~231.

8 Santos J, Garcia M, Aleixandre M, et al. Electronic nose for the identification of pig feeding and ripening time in Iberian hams[J]. Meat Science, 2004, 66(3): 727~732.

9 傅均,邢建国. 嗅觉神经网络在电子鼻识别多品牌绿茶中的应用研究[J]. 传感技术学报,2012,25(3):313~318.

10 吴文娟,方向生,蔡强,等. 基于气敏传感器阵列和 PCA 的猪肉新鲜度快速分类方法[J]. 传感技术学报,2010, 23(11): 1 536~1 540.

11 Laureati M, Buratti S, Giovanelli G, et al. Characterization and differentiation of Italian Parma, San Daniele and Toscano dry-cured hams: A multi-disciplinary approach[J]. Meat Science, 2014, 96(1): 288~294.

12 田怀香,孙宗宇. 电子鼻在金华火腿香精识别中的应用[J]. 中国调味品,2008,33(11):61~64.

13 姚璐,丁亚明,马晓钟,等. 基于电子鼻技术的金华火腿鉴别与分级[J]. 食品与生物技术学报,2012,31(10):1 051~1 056.

14 Garcia-González DL, Roncales P, Cilla I, et al. Interlaboratory evaluation of dry-cured hams (from France and Spain) by assessors from two different nationalities[J]. Meat Science, 2006, 73(3): 521~528.

15 李华,刘曙东,王华,等. 葡萄酒感官评价结果的统计分析方法研究[J]. 中国食品学报,2006,6(2):126~131.

16 魏永义,周伟,郭明月,等. 酱油分级感官评价研究[J]. 中国调味品,2014,39(6):36~37,42.

17 欧阳杰,武彦文. 肉类香精的感官评价[J]. 香料香精化妆品, 2003(6):32~35.

18 朱萌,何洁,刘欢,等. 酱制牛肉感官分析模型的研究[J]. 肉类研究,2007(5):47~49.

19 何洁,宋焕禄,陈耿俊,等. 宣威火腿中香味活性化合物的分析[J]. 宣威火腿中香味活性化合物的分析[J]. 食品科技,2008(10):78~82.

20 党亚丽. 金华火腿和巴马火腿风味研究[D]. 江苏:江南大学, 2009.

21 Théron L, Tournayre P, Kondjoyan N, et al. Analysis of the volatile profile and identification of odour-active compounds in Bayonne ham[J]. Meat Science, 2010, 85(3): 453~460.

22 De Maesschalck R, Candolfi A, Massart DL, et al. Decision criteria for soft independent modelling of class analogy applied to near infrared data[J]. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 1999, 47(1): 65~77.

23 Candolfi A, De Maesschalck R, Massart DL, et al. Identification of pharmaceutical excipients using NIR spectroscopy and SIMCA[J]. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 1999, 19(6): 923~935.

24 顾赛麒,王锡昌,张晶晶,等. 电子鼻在中华绒螯蟹产地鉴别及等级评定上的应用[J]. 中国水产科学,2014,21(1):108~117.