研究论文

基于电子鼻技术的金华火腿鉴别与分级

姚 璐[1]， 丁亚明[2]， 马晓钟[3]， 郭如斌[2]，
尹 中[2]， 王 震[2]， 沈立荣[*1]， 裘正军[1]
（1.浙江大学 生物系统工程与食品科学学院，浙江 杭州 310058；2.金华市质量技术监督检测院，浙江 金华 321001；3.金华市汉邦食品有限公司，浙江 金华 321071）

摘要：研制一套适合金华火腿品质的电子鼻分级系统，对3个等级的金华火腿样品进行了检测，获得了电子鼻传感器的响应值。再利用线性判别式分析(LDA)、主成分分析(PCA)和偏最小二乘法(PLS)等多元统计方法进行了数据处理，其中LDA用来鉴别，PCA用来降维，PLS用来预测。结果表明电子鼻能够很好地区分不同品质等级的金华火腿，并验证了预测金华火腿等级的实际效果。该研究所提出的品质分级检测新方法将为金华火腿标准的修订和完善提供科学依据。

关键词：电子鼻；金华火腿；鉴别；分级
中图分类号：TP 212　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：1673—1689(2012)10—1051—06

Identification and Classification of Jinhua Ham by Electronic Nose

YAO Lu[1]， *DING Ya-ming*[2]， *MA Xiao-zhong*[3]， *GUO Ru-bin*[2]，
YIN Zhong[2]， *WANG Zhen*[3]， *SHEN Li-rong*[*1]， *QIU Zheng-jun*[1]
(1.College of Biosystems Engineering and Food Science, Zhejiang University, Hangzhou, 310058, China; 2. Jinhua Quality and Technical Supervision Inspection Institute, Jinhua, 321001, China; 3. Jinhua Hanbang Food Limited Corporation, Jinhua, 321071, China)

Abstract: An electronic nose(E-nose) was developed to distinguish different grades of Jinhua hams through detecting the aroma of three types of Jinhua ham samples to obtain the response value respectively. Then the data was analyzed by using Principal Component Analysis (PCA), Linear Discriminant Analysis(LDA) and Partial Least Squares(PLS). LDA was used for identification, PCA for dimensionality reduction and PLS for prediction. Results showed that electronic nose can distinguish different grades of Jinhua hams. The method was confirmed in prediction of Jinhua hams with different grades. The research will provide an important scientific knowledge to improve and perfect the national standard of Jinhua hams in future.

Keywords: electronic nose(E-nose), Jinhua hams, identification, classification

收稿日期：2011-12-14
基金项目：浙江省质监系统科研计划项目(20110238)。
* **通信作者**：沈立荣(1960—)，男，浙江杭州人，农学博士，教授，博士研究生导师，主要从事食品生物技术、功能食品与保健食品、食品营养与安全等方面的研究。E-mail: shenlirong@zju.edu.cn

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

金华火腿是浙江省金华市最负盛名的特产,与龙井茶、绍兴黄酒一起被誉为“浙江三宝”。目前金华市有 100 多家火腿生产企业,年产火腿三、四百万只,产值超过 10 亿元。金华火腿还出口到日本、香港和东盟等国家地区,年出口量达三千多吨。但随着生产金华火腿的厂家越来越多,良莠不齐的产品质量问题也越来越多,如一些销售商为了谋取暴利,以其它杂牌火腿冒充金华火腿进行销售,有的甚至用腌肉冒充火腿。

在金华火腿品质与等级评定中,香味历来是一个十分重要的质量指标。传统的感官评价方法因为主观性强,重复性差,已难以适应现代产业发展需求。常规的气体分析设备,如气相色谱-质谱(GC-MS)虽然可以用来测定气味组成和浓度,但仍难以确定它们与嗅觉效果间的关系[1]。而电子鼻是一种分析、识别和检测复杂嗅味和挥发性成份的仪器,因其结果客观、灵敏、准确,在食品、医疗和环境监测等方面的应用已越来越广泛[2-6]。电子鼻与色谱仪、光谱仪等化学分析仪器不同,分析得到的不是被测样品中某种或某几种成分的定性与定量结果,而是样品中挥发性成分的整体信息,即“指纹”数据,其测试结果能够与人的感官评价进行系统化和科学化的对照,能有效弥补感官评价的不足。

作者以金华火腿作为检测对象,利用电子鼻区分和检测不同品质等级的火腿香气,为金华火腿的分级和品质评价提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 电子鼻组成及工作原理

电子鼻由三个部分组成:气味取样器、气体传感器阵列和信号处理系统[7]。工作流程为:传感器初始化→测定样品与数据分析→清洗传感器[8]。其工作原理见图 1。

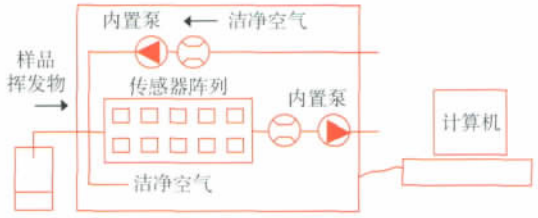

图 1 电子鼻工作原理

Fig.1 Working principle of electronic nose

1.2 材料与步骤

1.2.1 材料与仪器 采用金华火腿的特级品、一级品和二级品,产品均按照《地理标志金华火腿 GB/T19088-2008》要求生产加工,由具有 30 年以上从业经验的持证火腿技师判定等级。

实验所用的便携式电子鼻 PEN2 (Portable Electronic Nose 2)由德国 Airsense 公司生产,包含 10 个金属氧化物传感器阵列,根据传感器接触到样品挥发物后的电导率 G 与经过标准活性碳过滤气体电导率 G_0 的比值,进行数据处理和模式识别。

1.2.2 实验步骤 样品处理:以特级火腿为例,将火腿切成 2 mm×2 mm×2 mm 的小块,取 10 份样品,每份样品 10 g,放入烘干的洁净烧杯中(150 mL),杯口用保险膜密封,于 30 ℃静置 30 min。其余两个等级的火腿以同样的方法处理。

先用氮气对电子鼻进行初始化半小时,再将处理好的火腿样品用电子鼻测量。电子鼻的测量条件为:吸附 80 s,清洗 60 s。测量完所有样品后,依然用氮气进行清洗。

1.2.3 数据分析 实验数据用 Unscrambler 软件以及电子鼻自带的 WinMuster 软件等进行主成分分析(Principal Component Analysis,PCA)、线性判别式分析(Linear Discriminant Analysis,LDA)和偏最小二乘法分析(Partial Least Squares,PLS)。

2 结果与分析

用电子鼻测量某一组金华火腿样品的响应曲线见图 2,其余样品的响应曲线类似。

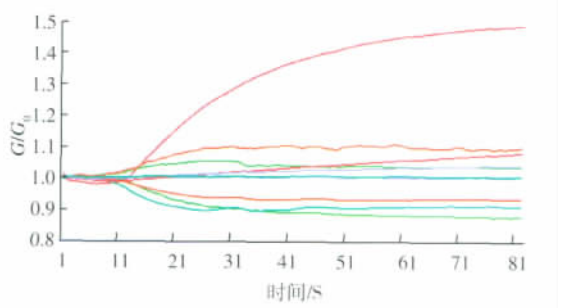

图 2 某一样品传感器响应曲线

Fig.2 Sensor response curve of one sample

2.1 不同等级金华火腿的 LDA 分析

LDA 是研究样品所属类型的一种统计方法,因所有传感器的信号都被利用,可有效提高分类的准确性,所构造的判别函数是由原始变量经线性组合

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

得出的,能够最大限度区分不同的样本集,在降低数据空间维数的同时,也最大限度地减少了信息丢失[9]。

采用电子鼻自带的 WinMuster 软件对数据进行 LDA 分析。每个级别都选择趋于平稳期的 78 s~80 s 间的 30 个值作为模式识别的数据进行分析,结果见图 3。从该图可见,三个等级得到了较好区分。其中一级品和二级品之间有少部分重叠,原因可能与测量过程中,一级品发生了某些成分变化,产生了与二级品类似的气味成分有关。但总体效果显示,电子鼻能够区分不同等级的金华火腿。

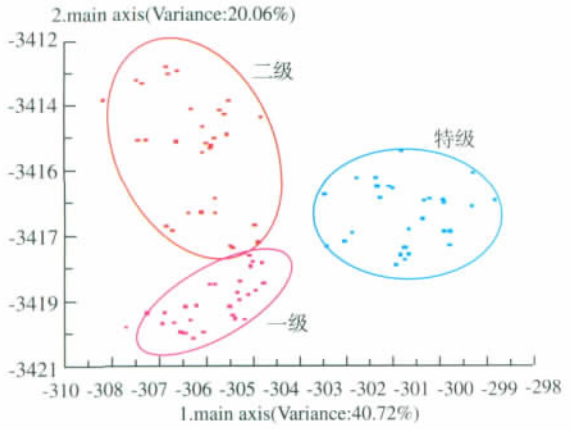

图 3 不同等级金华火腿 LDA 分析结果

Fig.3 Linear Discriminant Analysis of different grades of Jinhua hams

2.2 不同等级金华火腿的 PCA 和 PLS 分析

从以上分析可见,用电子鼻区分不同等级的金华火腿是可行的,下面是研究电子鼻能否预测火腿的等级。

PCA 是将所提取的多指标信息作数据转换,用较少的主成分代替原来的多维向量。实验数据选取前两个主成分 PC1 和 PC2 进行分析,它们包含了在 PCA 转换中得到的第一主成分和第二主成分的贡献率。贡献率或变化量大,说明这两个主成分可以较好地反映出原来多指标的信息,一般它们的总贡献率超过 85%即被认为可以代表原来的数据信息。

采用 Unscrambler 对数据进行 PCA 分析,得到了图 4 所示的示散点图,其中 1~10 为特级火腿,11~20 为一级火腿,21~30 为二级火腿。

由图 4 可见,PC1 和 PC2 的贡献率分别为 74%和 24%,总贡献率为 98%,说明前两个主成分可以代表整体信息。以下分析均基于这两个主成分。

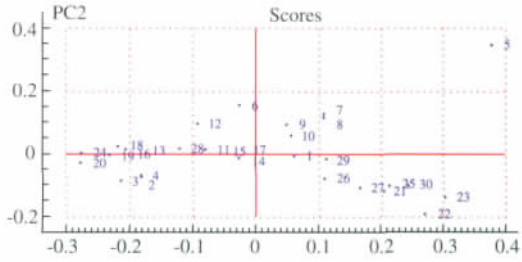

图 4 不同等级金华火腿 PCA 散点图

Fig.4 Principal Component Analysis of different grades of Jinhua hams

PLS 是对多元线性回归模型的一种扩展,是一种多因变量对多自变量的回归建模方法。它能够在自变量存在严重多重相关性的条件下进行回归建模,并且允许在样本点个数少于变量个数的条件下进行回归建模,在一个算法下同时实现回归建模、数据结构简化以及两组变量之间的相关性分析。

用 Unscrambler 软件对所得数据进行 PLS 分析、建模与预测。每个等级的火腿样品均选取第 80 s 的 10 个电子鼻数据进行分析。其中 10 个样品用来建模,另取 10 个样品用于预测。分别给特级火腿赋值 1,一级火腿赋值 2,二级火腿赋值 3,作为预测参考值,允许误差阈值设为 0.3。预测结果显示,除一级火腿中有一个样本被误判到特级中,其余各等级的火腿预测值与参考值的误差均控制在 0.3 之内,预测结果较为理想。这表明,将电子鼻与相关分析软件相结合检测不同等级的金华火腿,可以实现未知等级的火腿分级的目标。

为了进一步建立判别模型,对各个等级的火腿加大了样本量。首先进行了训练集模式识别,然后根据所建模型进行验证集识别。表 1 为三个等级火腿训练集的识别结果,表 2 为三个等级火腿验证集的识别结果。

表 1 金华火腿等级评判模型训练集识别结果

Tab.1 Training set identification results of Jinhua ham grade evaluation model

级别	样本量	训练集识别结果			总体识别率
		特级	一级	二级	
特级	20	19	1	0	95%
一级	20	2	18	0	
二级	20	0	0	20	

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

表 2 金华火腿等级评判模型验证集识别结果

Tab.2 Validation set identification results of Jinhua ham grade evaluation model

级别	样本量	验证集识别结果			总体识别率
		特级	一级	二级	
特级	20	16	4	0	88.33%
一级	20	2	18	0	
二级	20	0	1	19	

训练集和验证集的总体识别率分别为 95%和 88.33%,验证结果较理想,说明建立的模型是正确的。从表 2 可以看出,特级和一级火腿之间的误判机率较大,与二级误判的几率相对较小。原因可能是:按照国家标准,特级和一级火腿在香气上只存在微弱差别,因此技师鉴别时就会存在一定的误差。

3 结 语

通过对特级、一级和二级金华火腿样品的香气的分析鉴别,获得了电子鼻传感器的响应值,再利用线性判别式分析(LDA)、主成分分析(PCA)和偏最小二乘法(PLS)等多元统计方法进行数据处理,其中 LDA 用来鉴别,PCA 用来降维,PLS 用来预测,在此基础上建立了灵敏度较高的检测方法。检测和验证结果表明,该方法能对不同等级的金华火腿作有效的品质区分和预测。

金华火腿是以金华猪及以其为母本的杂交商品猪的鲜猪后腿为原料,按照传统工艺要求进行加工制作,经历鲜猪腿验收、修割腿坯、腌制、浸腿、洗腿、晒腿、整形、发酵保管、落架分级、堆叠、成品等十多道工序,历时 9~10 个月。由于在腌制过程中发生了一系列复杂的物理和化学变化,形成了大量的风味物质,从而赋予金华火腿以独特的风味特性。按国家标准,金华火腿分为特级品、一级品和二级品。该标准所采用的传统分级方法被称为“三签法”,即由有经验丰富的火腿技师用插竹签进行鉴别,根据插签位置的不同,分为上中下三签,上签(头签)在膝关节附近;中签(二签)在髋关节附近偏腿背侧;下签(三签)在椎骨与髋骨之间。打签时须将竹签从火腿肉面垂直插入火腿打签部位,深度为腿肉面厚度的 1/3~1/2。特级火腿要求三签都要有很好的香味;一级品也要求三签香,但外观不如特级品;二级品要求三签中两签香且任何一签都无异味[10]。但传统鉴别方法采用的是经验性感官评价,存在许多弊端,其鉴别结果很大程度上受鉴定技师经验、身体状况、嗅觉灵敏度等人为因素的影响,已不能满足现代金华火腿产业质量控制要求,需要研究开发更加准确、客观和快速的新方法以满足产业和行业需求。

电子鼻作为一种新型无损检测技术,在肉制品检测中已有报道。Winquist 等[11]最先将电子鼻用于牛肉鉴别,将采集到的电信号经数据转化并采用神经网络进行处理,证实电子鼻可预测粉碎牛肉的储藏时间;Arnold 和 Senter[12]用电子鼻分析了肉类制品加工过程中微生物种类和数量的变化,判断肉类制品的新鲜程度。其他还有很多关于电子鼻在肉制品检验检疫中的应用[13-20]。不过迄今还未见用电子鼻鉴别不同等级金华火腿的研究报道。田怀香[21]等曾用电子鼻采集了金华火腿原料与调配的金华火腿香精的香气成分,并得到电子鼻传感器的响应值,再用 PCA、单类成分判别分析法(SMICA)等多元统计方法进行了数据分析。他们的研究结果显示,经加香调配的金华火腿香精的风味轮廓与金华火腿原始风味存在一定差别,表明电子鼻可成功应用于样品的香气鉴别。因此本研究是首次采用电子鼻方法对来自生产企业的金华火腿进行的等级鉴别,为进一步研究和完善提供了科学依据。

电子鼻在是一种在农产品和食品中用途广泛的风味分析评价新方法,目前已应用于水果、谷物、饮料的品质判别[22-24]。本研究为金华火腿质量控制和监管提供了新的技术方法,在金华火腿产业中将具有广阔的应用前景。为了进一步完善所建立的模型和方法,我们继续进行以下方面的研究:一是采用气相色谱-质谱联用仪进行不同等级火腿样品香气成分分析,以进一步探索金华火腿香气成分与电子鼻判别结果的关系;二是在本研究基础上,进一步完善数据处理方法,扩大样品检测范围,对多家生产企业的产品进行验证和示范,稳定模型。预期本方法将为弥补传统感官鉴别方法的不足,为现行金华火腿国家标准的修订、完善提供科学依据。

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

参考文献:

[1] 聂雪梅,刘仲明,张水华,等. 电子鼻及其在食品领域的应用[J]. 传感器技术,2004,23(10):1-3.
NIE Xue-mei,LIU Zhong-ming,ZAHNG Shui-hua,et al. Electronic nose and its application in food field[J]. **Journal of Transducer Technology**,2004,23(10):1-3.(in Chinese)

[2] 金翠云,崔瑶,王颖. 电子鼻及其在各领域的最新研究进展[J]. 传感器世界,2010,3:6-10.
JIN Cui-yun,CUI Yao,WANG Yin. The electronic nose (EN)and its recent application in many fields[J]. **Sensor World**,2010,3:6-10.(in Chinese)

[3] 唐月明,王俊. 电子鼻技术在食品检测中的应用[J]. 农机化研究,2006,10(10):169-171.
TANG Yue-ming,WANG Jun. Research and application of electronic nose in food inspection[J]. **Journal of Agricultural Mechanization Research**,2006,10(10):169-171.(in Chinese)

[4] 毛友安,刘巍,钟科军. 电子鼻技术应用研究进展[J]. 化学传感器,2009,29(2):12-17.
MAO You-an,LIU Wei,ZHONG Ke-jun. Development of electronic nose applications[J]. **Chemical Sensors**,2009,29(2):12-17.(in Chinese)

[5] Gardner J,Bartlett P. A brief history of electronic nose[J]. **Sensors and Actuators B**,1994,18(19):212-219.

[6] Baby R,Cabezas M. Electronic nose:a useful tool for monitoring environmental contamination[J]. **Sensors and Actuators B**,2000,69:214-218.

[7] 张楠,翁江来,马长伟. 电子鼻及其在肉品检测中的应用[J]. 肉类研究,2005,8:29-31.
ZHANG Nan,WEN Jiang-lai,MA Chang-wei. Research on electronic nose and its application in meat inspection[J]. **Meat Research**,2005,8:29-31.(in Chinese)

[8] 王曼,王振宇,马长伟. 基于电子鼻的不同去势猪肉风味品质评价[J]. 肉类研究,2009,12:45-49.
WANG Man,WANG Zhen-yu,MA Chang-wei. Evaluation of aroma quality of pork from different castrated pigs using an electronic nose[J]. **Meat Research**,2009,12:45-49.(in Chinese)

[9] 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):113-116.
ZHOU Yi-bin,WANG Jun. Evaluation of maturity and shelf life of tomato using an electronic nose[J]. **Transactions of the CSAE**,2005,21(4):113-116.(in Chinese)

[10] GB/T19088-2008,金华火腿[S].

[11] Winquist F,Rnsten E,Sundgren H,et al. Performance of an electronic nose for quality estimation of ground meat[J]. **Measurement Science Technology**,1993,4:1493-1500.

[12] Arnold J,Senter S. Use of digital aroma technology and SPME GC-MS to compare volatile compounds produced by bacteria isolated from processed poultry meet samples[J]. **Journal of the Science of Food and Agriculture**,1998,78:343-348.

[13] Rajamaki T,Alakomi H. Application of an electronic nose for quality assessment of modified atmosphere packaged poultry meat [J]. **Food control**,2004,17:5-13.

[14] Sullivan M,Byrne D,Jensen M,et al. A comparison of warmed-over flavour in pork by sensory analysis,GC/MS and the electronic nose[J]. **Meat Science**,2003,65:1125-1138.

[15] Taurino A,Monaco D,Capone S,et al. Analysis of dry salami by means of an electronic nose and correlation with micro-biological methods[J]. **Sensors and Actuators B**,2003,95:123-131.

[16] Barbria N,Llobet E. Application of a portable electronic nose system to assess the freshness of *Moroccan sardines*[J]. **Materials Science and Engineering C**,2008,28:666-670.

[17] Connell M,Valdora G,Peltzerl G. A practical approach for fish freshness determinations using a portable electronic nose[J]. **Sensors and Actuators**,2001,B80:149-154.

[18] 柴春祥,杜利农. 气体传感器在猪肉新鲜度检测中的应用研究[J]. 食品科技,2002,5:59-61.
CHAI Chun-xiang,DU Li-nong. The research of detecting pork freshness by gas transducer[J]. **Food Science and Technology**,2002,5:59-61.(in Chinese)

[19] 周映霞,武海. 电子鼻及其在肉品感官评定中的应用[J]. 肉类研究,2009,8:55-57.
ZHOU Yin-xia,WU Hai. Electronic nose and the application in meat sensory evaluation[J]. **Meat Research**,2009,8:55-57.(in Chinese)

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

[20] 顾赛麒,王锡昌,刘源. 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.
GU Sai-qi,WANG Xi-chang,LIU Yuan. Electronic nose for measurement of freshness change of chilled pork during storage at different temperatures[J]. **Food Science**,2010,31(6):172-176. (in Chinese)

[21] 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,2008,11:61-63.
TIAN Huai-xiang,SUN Zong-yu. Application of electronic nose on identification of Jinhua ham essence[J]. **China Condiment**,2008,11:61-63.(in Chinese)

[22] 马淑凤,王周平,丁占生,等. 应用电子鼻技术对水蜜桃储藏期内品质变化的研究[J]. 食品与生物技术学报,2010,29(3):390-394.
MA Shu-feng,QANG Zhou-ping,DING Zhan-sheng,et al. Study on the quality of jucy peaches during store using an electronic nose[J]. **Journal of Food Science and Biotechnology**,2010,29(3):390-394. (in Chinese)

[23] 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 Hong-mei,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)

[24] 刘军波,张慜,任志灿. 以全藕粉为原料加工藕汁的稳定性及风味[J]. 食品与生物技术学报,2011,30(2):228-233.
IU Jun-bo,ZHANG Min,REN Zhi-can. Stability and flavor on juice made of full Lotus root powder[J]. **Journal of Food Science and Biotechnology**,2011,30(3):228-233. (in Chinese)

科　技　信　息

美国研究质疑有机食品的营养价值

据外媒报道,近日美国斯坦福大学的研究发现,尽管有机食品所含的农药以及超级细菌较少,然而在营养价值方面,有机食品与普通食品并没有太大的差异。

研究人员表示,人们会出于多种原因购买有机食品,其中之一是认为它们有益健康。研究发现,超过30%的送检的非有机食品检测出了农药残留,然而这一比例在有机食品中为7%;有机猪肉和鸡肉携带3种或3种以上耐抗生素细菌的可能性比非有机肉类小33%。

不过研究还发现,有机蔬果的营养价值并不比普通的蔬果高;如大肠杆菌之类的污染也没有比较少;有机肉类也没有表现出显著的健康益处。

研究人员表示,与普通蔬果相比,有机蔬果的农药残留确实较少,不过非有机蔬果的农药残留量并未超过规定的限量,也不会影响人体的健康,消费者可以通过这个研究,做出明智的购物选择。

[信息来源]食品伙伴网. 美国研究质疑有机食品的营养价值[EB/OL]. (2012-9-5). http://www.foodmate.net/news/keji/2012/09/213556.html.

科学家研究热处理食品所含呋喃对人体的健康风险

2012年8月《分子营养与食品研究》(Molecular Nutrition& Food Research)杂志刊登了一项针对热处理食品中呋喃对人体健康风险的文章,研究人员对呋喃的存在形式、暴露、毒性和风险评估进行了探索。

研究对呋喃进行了概述,包括食品中呋喃的形成机理、呋喃的人类膳食暴露、呋喃的毒性。

热处理食品中的天然食品成分通过热降解会生成呋喃,烘焙磨碎的咖啡、速溶咖啡和婴儿加工食品中的呋喃含量较高。呋喃对啮齿类动物而言是一种毒性很强的肝毒素和肝致癌物,可导致大鼠和小鼠的肝细胞发生腺瘤和癌变,在≥2 mg/kgbw剂量下大鼠胆管癌的发病率较高。

欧盟暴露评估显示,成人的呋喃平均膳食暴露量高达1.23 μg/kgbw/day,3-12个月婴儿的暴露量为1.01 μg/kgbw/day.

[信息来源]中国食品报网. 科学家研究热处理食品所含呋喃对人体的健康风险[EB/OL]. (2012-9-10). http://www.cnfood.cn/dzb/shownews.php?id=5897.

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net