

不同品质宣威火腿的傅里叶变换红外光谱研究

吕慧茹 欧全宏 刘 刚 杨永丽 周艳琼 唐丽云

云南师范大学物理与电子信息学院, 云南 昆明 650500

摘要 利用傅里叶变换红外光谱(FTIR)技术,对三种不同品质宣威火腿 27 个样品进行分析鉴别。三种不同品质宣威火腿的红外光谱差异比较明显,随着腌制年限的变化,各类宣威火腿中的脂类、蛋白质、糖类、醛、醇、酯、烃类等化合物也随之变化,其中脂类和多糖类物质随着腌制年限的增长有所减少,而蛋白质的含量则有所增加。结合主成分分析能有效地对 27 个样品进行区分,综合区分正确率达到 100%。结果表明傅里叶变换红外光谱方法在宣威火腿的成分分析和鉴别研究领域是一种有力的工具。

关键词 光谱学; 宣威火腿; 傅里叶变换红外光谱; 主成分分析

中图分类号 O657.33 文献标识码 A

doi: 10.3788/AOS201535.s230004

Study of Different Quality Xuanwei Hams by Fourier Transform Infrared Spectroscopy

Lü Huiru Ou Quanhong Liu Gang Yang Yongli Zhou Yanqiong Tang Liyun

School of Physics and Electronic Information, Yunnan Normal University, Kunming, Yunnan 650500, China

Abstract Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy is applied to identify three kinds of different quality Xuanwei hams. A total of 27 samples are tested. The results show that the infrared spectra of the three kinds of different quality Xuanwei hams have more obvious difference. The content of lipid, protein, carbohydrate, aldehyde, alcohol, ketone, ester, hydrocarbon and other compounds in the three kinds of Xuanwei hams changes with the marinating period. The content of lipid and polysaccharide decreases with the growth of the marinating period, while the content of protein increases. FTIR spectroscopy combined with principal component analysis (PCA) is applied to identify 27 Xuanwei ham samples, and the synthetic classification accuracy reaches 100%. It is demonstrated that the FTIR method is a powerful tool to perform component analysis and identification of Xuanwei hams.

Key words spectroscopy; Xuanwei ham; Fourier transform infrared spectroscopy; principal component analysis

OCIS codes 300.6300; 170.6510; 300.6340; 300.6170

1 引 言

宣威火腿是云南省著名特产之一,因产于云南宣威而得名,与浙江金华火腿、江西安福火腿齐名,名扬中外。宣威火腿在我国具有悠久的历史,最早始于明朝末期,于清朝初期开始发展^[1]。宣威火腿又称云腿,早在 1915 年的国际巴拿马博览会上已荣获金奖,也成为云南省最早进入国际市场的地方特色食品之一。现今宣威火腿已经远销日本、新加坡、加拿大以及欧美其他国家,享誉中外^[2],在云南实现了产销两旺,展现了大生产、大市场和大流通的发展态势。以宣威火腿为龙头的生产已经成为云南最有特色、最具潜力的一大支柱产业,其发展前景十分广阔。

宣威独特的地域和地理气候环境成就了宣威火腿的肉香馥郁,口感纯美,经久不衰。传统的宣威火腿是

收稿日期: 2015-03-11; 收到修改稿日期: 2015-04-30

基金项目: 云南省高校科技创新团队支持计划、国家级大学生创新创业训练计划(201410681003)、云南师范大学科训基金(ky2013-117)

作者简介: 吕慧茹(1993-),女,硕士研究生,主要从事生物光谱方面的研究。E-mail: 14787802552@163.com

导师简介: 欧全宏(1984-),男,硕士,讲师,主要从事生物光谱方面的研究。E-mail: ouquanhong@163.com(通信联系人)

特定的地域性产品,其生产工艺条件与当地的自然气候、生产原料品质密切相关^[3]。现在由于养殖业的发展追求经济效益,很多以次充好的宣威火腿层出不穷,导致市场信誉逐渐下降,消费者不敢购买,最终使这个民族品牌的继承和发扬受到严重的冲击。因此在产品的品质检测方面亟需一种快捷、科学、无损的检测方法对宣威火腿进行分析鉴别。目前最普遍的检测方法是根据产品的色泽、式样、气味等特征,以主观方式进行判别。在生物和化学方面有蒸馏萃取(SDE)、固相微萃取两种方法,但只是对产品的内在组分进行提取分析,且不同的预处理方法对其提取物有很大的影响,无法同时进行鉴别。另外,还可以利用质构参数聚类分析法对火腿的质量等级进行评定^[4],但该方法的实验处理太过繁琐,达不到快捷的要求。

红外光谱法是一种高效、绿色的分析测试技术,其光谱由物质组成的各类官能团的倍频和和频振动吸收产生,光谱特性稳定、信息量大,能够反映样品的综合信息^[5]。利用近红外光谱技术检测的研究国内外已有报道,如 García-Rey 等^[6]采用可见近红外光谱技术预测干腌火腿的质构和色泽;Ortiz 等^[7]利用近红外光谱结合偏最小二乘法实现了对干腌火腿的分类。本文以宣威火腿为实验样品,采集不同腌制年限的火腿样品,采用傅里叶变换中红外光谱方法结合化学计量学对其进行分析鉴别。

2 实 验

2.1 仪器设备

实验所用光谱仪为 Perkin Elmer 公司生产的 Frontier 型傅里叶变换红外光谱仪,装备氟化硫酸三甘钛晶体(DTGS)探测器,配有衰减全反射(ATR)附件。测量范围为 $4000\sim 400\text{ cm}^{-1}$,分辨率为 4 cm^{-1} ,累积扫描次数为 16 次,自动扣除 CO_2 和水汽的影响。另附有变温附件 Love Control 公司的 Portable Controller 可编程温度控制单元(50-886 型),控温范围为 $50\text{ }^\circ\text{C}\sim 120\text{ }^\circ\text{C}$ 。

2.2 样品制备及预处理

实验用样品为腌制三年的宣威火腿(样品 a),腌制两年的宣威火腿(样品 b),腌制半年的宣威火腿(样品 c)。宣威火腿经过上挂发酵半年后,已腌制成熟,称为新腿,2~3 年为老腿。新腿的成品率约为 78%,老腿为 74.5%~75%^[3]。每种火腿采集 9 份样品,实验前先将样品及 KBr 粉末置于烤箱中烘干,烘干后的火腿样品放入玛瑙研钵中研磨,加入 KBr 搅磨均匀(样品与 KBr 的比例约为 1:100),搅拌均匀后,压片待测。样品光谱测定时自动扣除背景光谱,光谱采集使用 Spectrum 10 软件,光谱处理使用 OMNIC8.0、Origin8.5、IBM SPSS20 软件。

3 结果与讨论

3.1 不同品质宣威火腿的光谱图

如图 1 所示,谱线 a、b、c 分别为三种不同腌制年限火腿样品的平均光谱图,由三种火腿的原始光谱图可知, 3291 cm^{-1} 附近为 O—H 伸缩振动吸收峰; 3068 cm^{-1} 附近为 NH_4^+ 对称伸缩振动吸收峰; 2960 cm^{-1} 附近为 CH_3 不对称伸缩振动吸收峰; 2925 cm^{-1} , 2854 cm^{-1} 附近为脂类、多糖、蛋白质的 CH_3 、 CH_2 反对称伸缩振动和对称伸缩振动^[8]; 1746 cm^{-1} 附近为脂类 C=O 伸缩振动吸收峰, 1658 cm^{-1} 和 1649 cm^{-1} 附近的吸收峰为蛋白质酰胺 I 带吸收峰; 1542 cm^{-1} 附近为蛋白质酰胺 II 带的 C—N 和 N—H 弯曲振动吸收峰^[9-10]; 1454 cm^{-1} 、 1465 cm^{-1} 附近为 CH_3 伸缩振动吸收峰; 1404 cm^{-1} 附近为 CH_2 伸缩振动吸收共有峰; 1241 cm^{-1} 、 1238 cm^{-1} 附近为 P=O 伸缩振动或 PO_4^{2-} 的不对称拉伸振动^[11]和酰胺 III 的 N—H 和 C—N 的伸缩振动吸收峰^[12]; 1120 cm^{-1} 附近为纤维素的 C—O、C—C 对称伸缩振动吸收峰^[13]; 1084 cm^{-1} 附近为 PO_4^{2-} 或 C—O、C—O—C 的环形振动吸收峰^[14]。从整个光谱的官能团吸收峰可以分析得出宣威火腿的成份涉及脂类、蛋白质、糖类、醛、醇、酯、烃类化合物和少量的含硫化合物。

从图 1 可以得出三种不同腌制年份的火腿的光谱差异主要在 $2800\sim 3300\text{ cm}^{-1}$ 和 $1000\sim 1750\text{ cm}^{-1}$,将 a 和 b 的差谱记为 a-b,a 和 c 的差谱记为 a-c,如图 2 和图 3 所示。

由图 2 和图 3 可以得出宣威火腿腌制两年之后其成份基本趋于稳定,所以腌制两年和腌制三年的宣威火腿光谱相差不是很大,只是在蛋白质、脂肪等的含量上有些变化而已。而腌制半年的火腿光谱差异比较

大,蛋白质、脂肪等含量较腌制两年的火腿的含量变化较大,并且有一些特征峰,如 1754 cm^{-1} , 3007 cm^{-1} 等吸收峰。三种火腿明显的变化就是脂类和多糖类物质随着腌制年限的增长有所减少,而蛋白质的含量则有所增加。

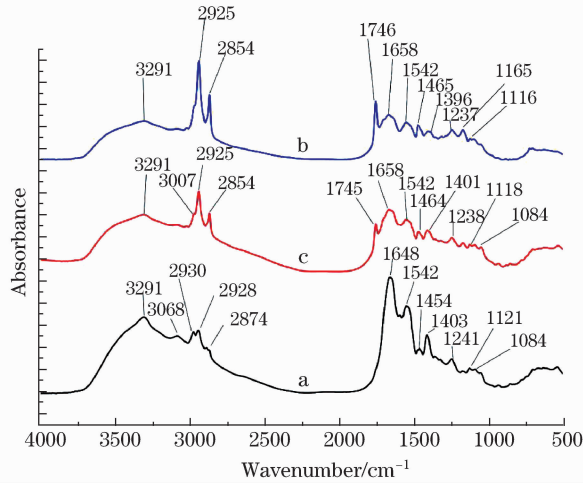


图 1 三种火腿的红外光谱。谱线 a:腌制三年的宣威火腿;谱线 b:腌制两年的宣威火腿;谱线 c:腌制半年的宣威火腿
Fig.1 Infrared spectra of the three kinds of Xuanwei hams. Spectrum a: Xuanwei ham marinated for three years; spectrum b: Xuanwei ham marinated for two years; spectrum c: Xuanwei ham marinated for half a year

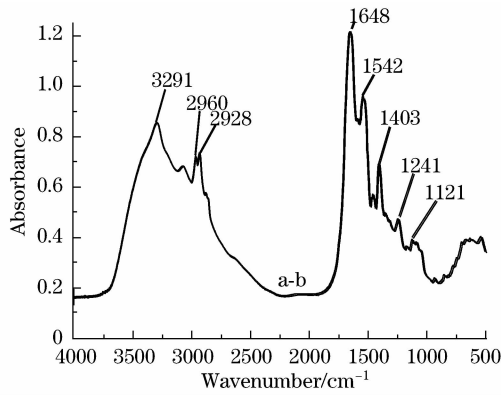


图 2 样品 a 与 b 的差谱
Fig. 2 Difference spectra of samples a and b

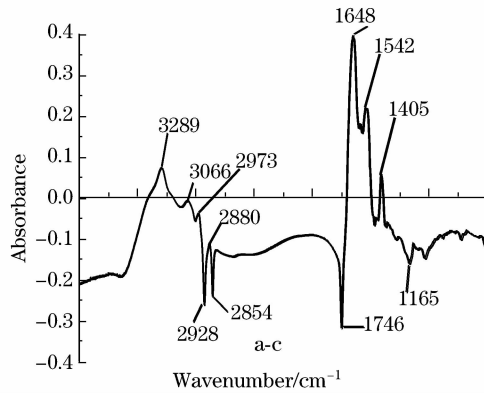


图 3 样品 a 与 c 的差谱
Fig. 3 Difference spectra of samples a and c

3.2 三种不同品质火腿的主成分分析

主成分分析也称主分量分析或分量分析,属于无监督管理模式,通过样本在各因子的空间得分能够直观

看出样品的分类情况。采用 SPSS20 统计软件,通过降维归纳三个主成分因子,作出得分散点图,如图 4 所示。前三个主成分的贡献率累计达到 97%,完全能够反映三种不同品质宣威火腿的光谱信息。三种不同的样品处于相对独立的空间,综合区分的正确率能够达到 100%,三种火腿样品得到了有效的区分。

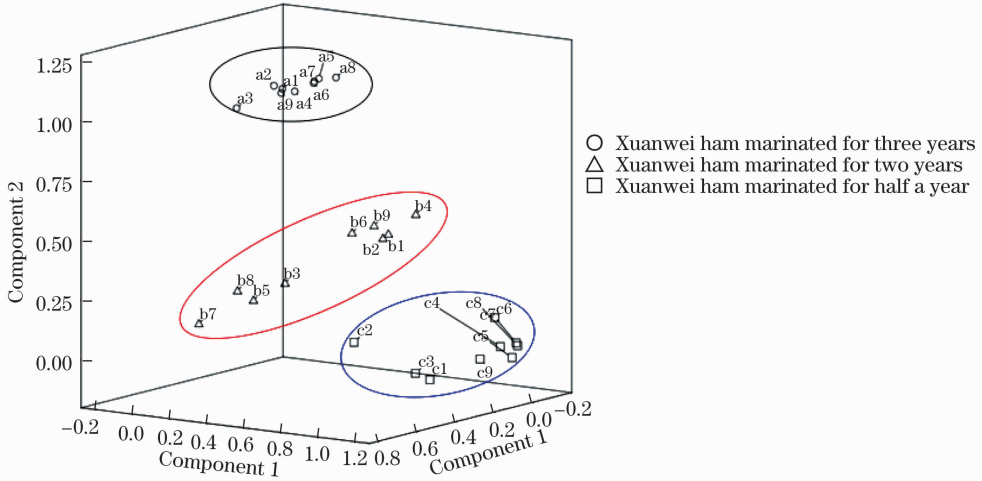


图 4 三种不同品质宣威火腿的主成分得分散点图

Fig. 4 Principle component plot of the three kinds of Xuanwei hams

4 结 论

利用傅里叶变换红外光谱方法分析了三种不同品质宣威火腿的红外光谱,比较不同腌制年限的宣威火腿的光谱并作差谱发现,不同品质样品光谱之间显示出明显的差异,随着腌制年限的变化,宣威火腿中的脂类、蛋白质、糖类、醛、醇、酯、烃类等化合物也随之变化。脂类和多糖类物质随着腌制年限的增长有所减少,而蛋白质的含量则有所增加。对不同品质火腿 27 个样品进行了主成分分析,分类的综合正确率达到 100%。结果表明,傅里叶变换红外光谱技术能有效得出不同品质宣威火腿之间的成分差异,结合统计分析方法能有效地鉴别不同品质的宣威火腿,为食品分析鉴别行业提供较大的帮助。

参 考 文 献

- 1 Qiao Fadong. Studies on the Standardized Production and Technology of Quality Improving of Xuanwei Ham [D]. Beijing: China Agricultural University, 2004.
乔发东. 宣威火腿标准化生产与品质改良技术研究[D]. 北京: 中国农业大学, 2004.
- 2 Zhao Yanguang, Yang Guoming, Ge Changrong, *et al.*. Effect of different varieties of crossbred pigs on Xuanwei ham quality [J]. Meat Research, 2011, 25(7): 1-4.
赵彦光, 杨国明, 葛长荣, 等. 不同杂交组合原料猪腿对宣威火腿品质的影响[J]. 肉类研究, 2011, 25(7): 1-4.
- 3 Qiao Fadong, Ma Changwei. Characteristics analysis of the specific quality and forming reasons of traditional Xuanwei ham [J]. Food Science, 2004, 25(8): 55-61.
乔发东, 马长伟. 传统宣威火腿品质特征及成因分析[J]. 食品科学, 2004, 25(8): 55-61.
- 4 Yang Huanhuan, Zhao Gaiming, Zhang Jianwei, *et al.*. Evaluation on quality grades of smoked and cooked ham by using cluster analysis with texture parameters [J]. Acta Agriculturae Zhejiangensis, 2012, 24(4): 706-710.
杨欢欢, 赵改名, 张建威, 等. 利用质构参数聚类分析法评定熏煮火腿质量等级的研究[J]. 浙江农业学报, 2012, 24(4): 706-710.
- 5 Wang Li, Han Xiaoxiang, Xu Huan, *et al.*. Quality parameters detection of Jinhua ham during processing by FT-NIR spectroscopy [J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2011, 11(7): 181-184.
王 丽, 韩晓祥, 徐 欢, 等. 近红外光谱法测定金华火腿生产过程中的品质参数[J]. 中国食品学报, 2011, 11(7): 181-184.
- 6 R M Garcia-Rey, J Garcia-Olmo, E De Pedro, *et al.*. Prediction of texture and colour of dry-cured ham by visible and near infrared spectroscopy using a fiber optic probe [J]. Meat Science, 2005, 70(2): 357-363.
- 7 M C Ortiz, L Sarabia, R Garcia-Rey, *et al.*. Sensitivity and specificity of PLS-class modeling for five sensory characteristics of dry-cured ham using visible and near infrared spectroscopy [J]. Analytica Chimica Acta, 2006, 558: 125-131.
- 8 Ou Quanhong, Zhao Xingxiang, Zhou Xiangping, *et al.*. Research of rice blast, corn and broad bean rust leaves by FTIR spectroscopy [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2012, 32(9): 2389-2392.
欧全宏, 赵兴祥, 周湘萍, 等. 稻瘟病、玉米锈病和蚕豆锈病叶的傅里叶变换红外光谱研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2012, 32(9): 2389-2392.
- 9 Sun Suqin, Zhou Qun, Chen Jianbo. Analysis of Traditional Chinese Medicine by Infrared Spectroscopy [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2010.

孙素琴, 周 群, 陈建波. 中药红外光谱分析与鉴定[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010.

- 10 S Vermeir, K Beullens, P Mészáros, *et al.*. Sequential injection ATR-FTIR spectroscopy for taste analysis in tomato [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2009, 137(2): 715–721.
- 11 D Krilov, M Balarin, M Kosovi, *et al.*. FT-IR spectroscopy of lipoproteins - a comparative study[J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2009, 73(4): 701–706.
- 12 P Jaiswal, S N Jha, A Borah, *et al.*. Detection and quantification of soymilk in cow-buffalo milk using attenuated total reflectance Fourier transform infrared spectroscopy (ATR-FTIR) [J]. *Food Chemistry*, 2015, 168(1): 41–47.
- 13 Q Xiao, X Gu, S Tan. Drying process of sodium alginate films studied by two-dimensional correlation ATR-FTIR spectroscopy [J]. *Food Chemistry*, 2014, 164: 179–184.
- 14 S J Parikh, J Chorover. ATR-FTIR study of lipopolysaccharides at mineral surfaces [J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2008, 62(2): 188–198.

栏目编辑: 吴秀娟