

基于电子舌技术结合聚类 / 相关性分析 食盐品质的研究

苏智敏, 吴 振, 师 莹*, 贾凤霞, 周 瑶, 黄婧禹

(重庆市中药研究院 中药健康学重庆市重点实验室, 重庆 400065)

摘要: 本文利用 X 射线荧光光谱分析(X-ray Fluorescent Spectroscopy, XRF)检测方法和电子舌传感技术, 测定 12 种市售食盐中 9 种主要元素含量(Cl、Na、Mg、Sx、Si、Al、K、Ca 和 Zn)及其 8 种滋味响应值(酸味、苦味、涩味、苦味回味、涩味回味、鲜味、丰富性和咸味), 阐明食盐产品基本属性与其中微量元素含量、电子舌滋味之间的相关性。结果表明, 分别采用两种不同的检测方法对其进行聚类分析, 其聚类相似度达到 50%。食盐中海盐氯元素含量最高, 井矿盐次之、湖盐最低, 海盐中钾元素含量明显高于井矿盐、湖盐; 食盐所表现的咸味与 K 含量呈正相关、鲜味呈正相关, Cl 含量与产品类别呈显著正相关, 表明 Cl 含量可以作为判断产品原料来源的主要依据, 该研究为健康食盐开发、主要原料来源的选择提供了理论依据。

关键词: 食盐; 电子舌; 元素含量; 聚类分析; 相关性

Quality Study of Edible Salt Based on Electronic Tongue Technology Combined with Cluster and Correlation Analysis

SU Zhimin, WU Zhen, SHI Xuan*, JIA Fengxia, ZHOU Yao, HUANG Jingyu

(Chongqing Academy of Chinese Materia Medica . Chongqing Key Laboratory of Chinese Medicine & Health Science, Chongqing 400065, China)

Abstract: Using 12 different kinds of commercial edible salt as the main raw material, the contents of 9 elements(Cl、Na、Mg、Sx、Si、Al、K、Ca、Zn) and their taste response values (sourness, bitterness, astringency, aftertaste-bitterness, aftertaste-astringency, umami, richness, saltiness)were determined by X-ray fluorescence spectrometry (XRF) and electronic tongue technology, the correlation between the basic attributes of edible salt products and the content of elements and the taste quality of electronic tongue was clarified. The results showed that the similarity of cluster analysis results from two different detection methods was 75% ; The content of chlorine in sea salt was the highest, followed by well mineral salt and lake salt. The content of potassium in sea salt was significantly higher than that of well mineral salt and lake salt; The salty taste of edible salt was positively correlated with K content and fresh taste. A significant positive correlation was found between Cl content and product category. The results indicated that Cl content could be used as the main basis for judging the source of product raw materials. This study provided a theoretical basis for the development of healthy edible salt and the selection of main raw materials.

Keywords: edible salt; electronic tongue; element content; cluster analysis; correlation

食盐不仅是人们生活中常用的食品调味剂, 还 透压保持人体正常生理活动^[1]。目前研究表明, 无机
能通过调节肌肉、神经的正常兴奋性和细胞外液渗 元素作为食盐组成的重要物质基础, 不同的无机元

基金项目: 重庆市医学科研计划项目 (2020MSXM103) ; 重庆市科技计划项目 (cstc2021jxjl130025) 。

作者简介: 苏智敏 (1987—), 女, 重庆酉阳人, 硕士, 助理研究员。研究方向: 食品加工及检测分析。

通信作者: 师莹 (1980—), 女, 甘肃临洮人, 硕士, 副研究员。研究方向: 天然产物开发及食品加工。

E-mail:shixuan0932@126.com。

素对味觉的表达起至关重要的作用^[2-4]。我国食盐感官试验多采用国家标准要求味咸、无异味,因咸味对评价员心理状况及味觉疲劳效应等因素影响,此评价标准无法定量表述且重现性极低^[5-7]。

因此,本研究利用近几年在食品风味检测中广泛应用基于生物仿生学原理的电子舌传感检测技术,客观、可靠分析待测样通过产生的电流信号表达出的滋味品质^[8-17]。同时在不破坏食盐晶型结构、水溶性的条件下,利用X射线荧光光谱分析检测其中9种主要元素的含量^[18-19]。通过对电子舌和XRF检测结果分别进行主成分和聚类分析,探讨食盐产品基本属性、元素含量及其滋味品质之间相关性,有利于对我国食盐生产工业的个性化发展有积极地促进作用,能进一步推动工业盐生产的不断进步^[20-23]。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

(1)本试验供试12种食盐均购于京东超市网上超市,按主要原料不同来源区分为湖盐、井矿盐、海盐作为样本单元^[24-25]。样品基本信息见表1。

表1 食盐基本信息

序号	产品名称	类别	区域	产品标准
1	天然湖盐	湖盐	华北	GB/T 5461—2016
2	天山雪晶盐	湖盐	西北	GB 2721—2015
3	自然晶盐	湖盐	华北	GB/T 5461—2016
4	内蒙大青盐	湖盐	华北	Q/ZYGF0009S—2019
5	草原湖盐	湖盐	华北	Q/12A2293S—2015
6	莫顿牌加碘精制盐	井矿盐	华北	GB 2721—2015
7	莫顿牌未加碘精制盐	井矿盐	华南	GB 2721—2015
8	精制食用盐	井矿盐	华北	Q/12A3094S—2012
9	天然海盐	海盐	华北	GB/T 5461—2016
10	南海海盐	海盐	华北	GB/T 5461—2016
11	竹盐	海盐	华北	GB/T 5461—2016
12	百味海盐	海盐	华北	Q/12A3094S—2012

(2)娃哈哈纯净水,杭州娃哈哈集团;硼酸(分析纯),成都市科隆化学品有限公司。

1.2 仪器与设备

电子分析天平AUX220D,日本岛津;

SHIMADZU 赛默飞 3600 X 射线荧光光谱仪(XRF),美国 Thermo Scientific; 电子舌系统 TS-5000Z,日本 Insent 公司; 低速离心机 TD-6M,四川蜀科仪器。

1.3 试验方法

1.3.1 电子舌试验

准确称取 0.5 g 食盐试样置于 250 mL 烧杯中,加入纯净水搅拌至完全溶解后,低速离心取其上层清液,定容到 100 mL 容量器中。取待测试样上机进行测试。本试验采用的电子舌系统要求每种样品测量前均需对采集电流信号的传感器进行标准化清洗,待测样品循环测试 3 次后,结果取平均值。

1.3.2 X 射线荧光光谱分析测定元素含量

称取 0.5 g 待测试样,均匀加入 4.5 g 粉末状硼酸,将其置于压力机上,缓慢升压后,停留片刻,减压取出样品,需保证样品表面平整、无裂纹。每个样品分别压片、上机测试 3 次,结果取平均值。

1.3.3 数据处理

由 SPSS 22.0 软件系统和电子舌检测仪器自带 DBMS 系统数据库,对电子舌检测系统和 XRF 采集到的数据进行主成分分析、系统聚类法分类分析,对两种检测方法的聚类分析结果进行比较。采用 SAS 8.2 软件对食盐中 12 种主要的无机元素、电子舌滋味指标及产品属性进行相关性分析,相关性用皮尔逊(Pearson)相关系数表示,判定食盐产品基本属性、元素含量及其滋味品质之间的相关性。

2 结果与分析

2.1 电子舌检测各滋味指标分析

12 个食盐产品电子舌滋味指标结果见图 1,对其结果进行主成分分析结果见图 2,提取 3 个特征值 $\lambda > 0.1$ 以上的主成分进行分析可知,前 3 个主成分的累计方差贡献率达 99.12%,可以反映样本的真实情况。由图 1 可知,主成分 1 主要包含了酸味、丰富性的信息,主成分 2 主要包含了苦味回味、苦味的信息,主成分 3 主要包含了丰富性和苦味的信息。由图 2 可知,12 个食盐产品可以得到较好的区分。从各产品的位置来看,样品编号 1、3、4、6、9、10 和 11 呈聚类趋势,5、8 和 12 呈聚类趋势,2、7 相距较远,说明 PCA 能在空间排布上进行一定的区别。采用系统聚类分析法进一步探讨 12 个食盐产品的聚类关系,具体见图 3,当距离取 5 时可以分为 4 类。1、3、5、6、9、10 和 11 为第 1 类,4、8、12 为第 2 类,2、7 聚为第 3、4 类。

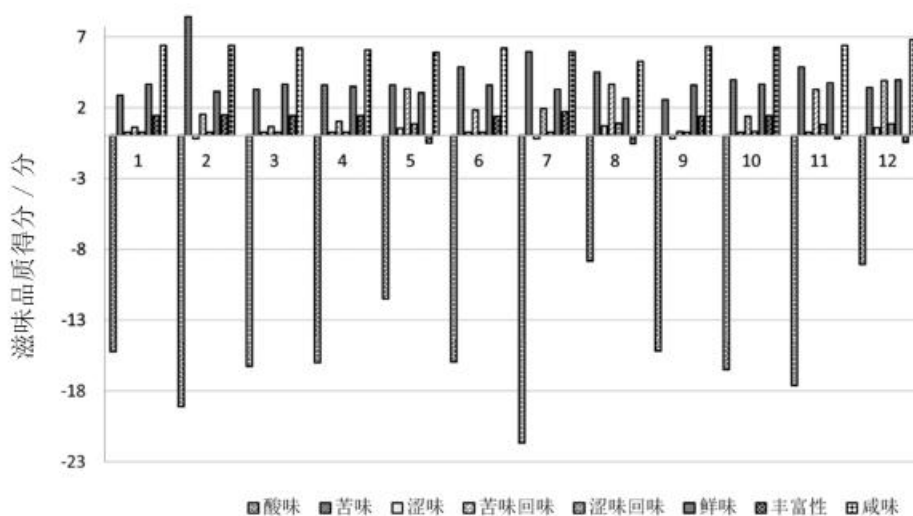
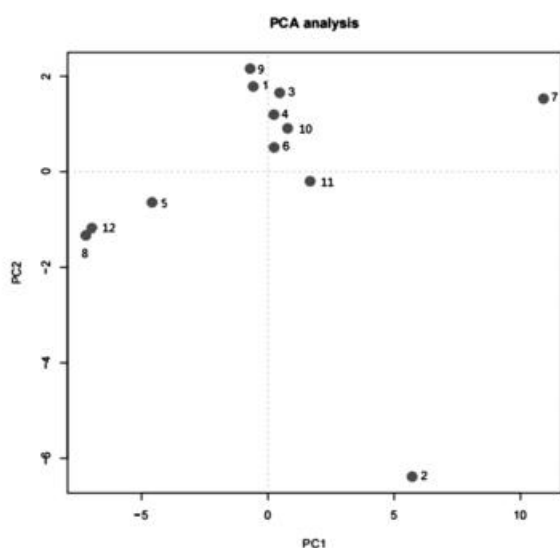
图1 食盐电子舌滋味品质检测结果($n=3$)

图2 电子舌滋味检测聚类分析图

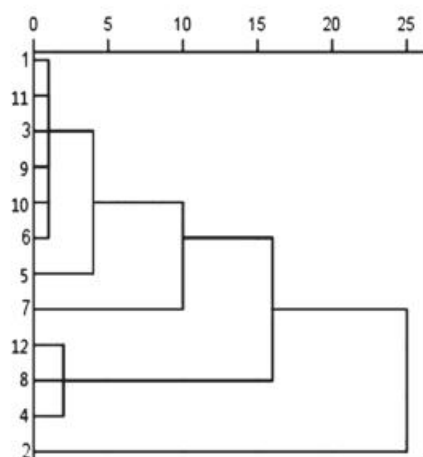


图3 主成分得分因子图

2.2 食盐中主要无机元素含量聚类分析

12种食盐的主要无机元素含量XRF检测结果列于表2。由表2可知,12种食用盐的中氯元素、钠元素等主要元素含量均符合GB 2721—2015相关规定。12种食用盐的无机元素检测结果中,海盐的氯元素含量最高、井矿盐次之、湖盐最低,海盐中钾元素含量明显高于井矿盐、湖盐;对12种食用盐主要元素含量指标进行聚类分析,得到如图4所示的树状图。当距离取4时可以分为以下4类,1、2、3、6、7、8、9、10为第1类(其中1、3、10、6、9与2、7、8分别来自两个小类),11、12聚为第2类,4、5聚为第3、4类。

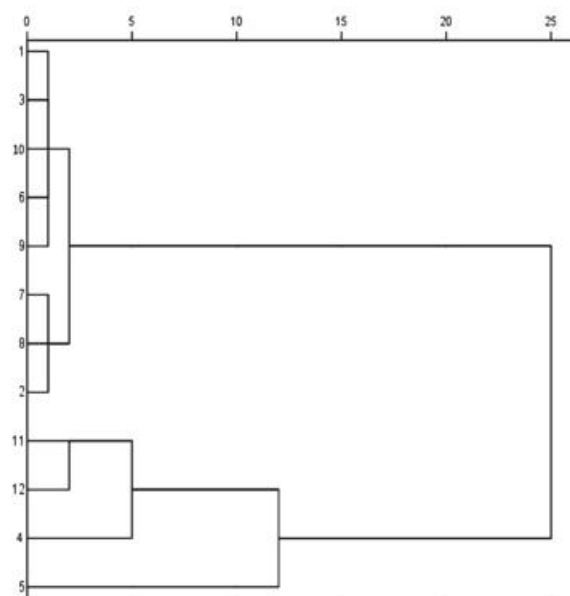


图4 无机元素含量检测聚类分析图

表2 不同食盐中无机元素含量(单位:%) (n=3)

序号	Cl	Na	Mg	Sx	Si	Al	K	Ca	Zn
1	61.42	38.19	0.094 5	0.074 4	0.060 5	0.046 1	0.040 7	0.038 6	0.012 0
2	61.53	37.98	0.227 0	0.047 0	0.046 9	0.034 8	0.044 2	0.032 7	0.026 8
3	61.48	38.16	0.095 8	0.073 0	0.043 3	0.036 0	0.035 9	0.029 7	0.019 7
4	61.44	38.04	0.119 0	0.119 0	0.026 1	0.021 4	0.006 9	0.134 0	0.017 7
5	61.32	36.97	0.340 0	0.076 3	0.058 5	0.044 0	0.036 8	0.053 6	0.069 0
6	61.61	38.13	0.0823	0.012 7	0.027 0	0.025 0	0.032 1	0.008 6	0.038 5
7	61.57	37.82	0.086 0	0.032 9	0.157 0	0.029 8	0.011 3	0.065 5	0.057 8
8	61.58	37.86	0.115 0	0.052 4	0.038 1	0.032 5	0.025 8	0.025 7	0.062 9
9	61.62	38.21	0.124 0	0.060 4	0.023 1	0.025 3	0.054 6	0.059 9	0.013 5
10	61.81	37.12	0.383 0	0.164 0	0.050 8	0.0357	0.103 0	0.270 1	0.033 4
11	62.09	37.06	0.204 0	0.067 6	0.071 1	0.057 4	0.228 0	0.097 1	0.067 6
12	62.25	37.12	0.296 0	0.044 3	0.049 4	0.041 0	0.070 9	0.042 1	0.046 8

2.3 相关性分析

分析电子舌和 XFR 检测结果的聚类对比情况, 具体见表3, 两种不同的检测方式, 仅对样品1、3、6、9、10、12的聚类分析结论相同, 其样品聚类分析结果的相似度达到50%。

表3 不同检测方法聚类分析结果

分类	电子舌检测		XRF 检测
	主成分分析	聚类分析	
第1类	1、3、5、6、9、10、11	1、3、4、6、9、10、11	1、2、3、6、7、8、9、10
第2类	7	7	4
第3类	4、8、12	5、8、12	11、12
第4类	2	2	5

由相关性分析图5可知, Cl含量与鲜味呈显著正相关($P < 0.01$)、产品类别呈显著正相关($P < 0.01$), Si含量与Al含量、Al含量与K含量均呈正相关性, K含量与鲜味、咸味呈正相关性, Zn含量与涩味、苦味回味、涩味回味呈显著正相关, 苦味与产地区域呈正相关性, 涩味与苦味回味、涩味回味呈正相关性, 苦味回味与涩味回味、产品生产标准呈正相关性, 鲜味与咸味呈正相关性。Na含量与Si含量、Zn含量、涩味、苦味回味及涩味回味呈负相关性, 酸味与苦味、丰富性、产地区域呈负相关性, 涩味与丰富性呈负相关性, 涩味回味与丰富性呈负相关性, 咸味与产地标准呈负相关性。

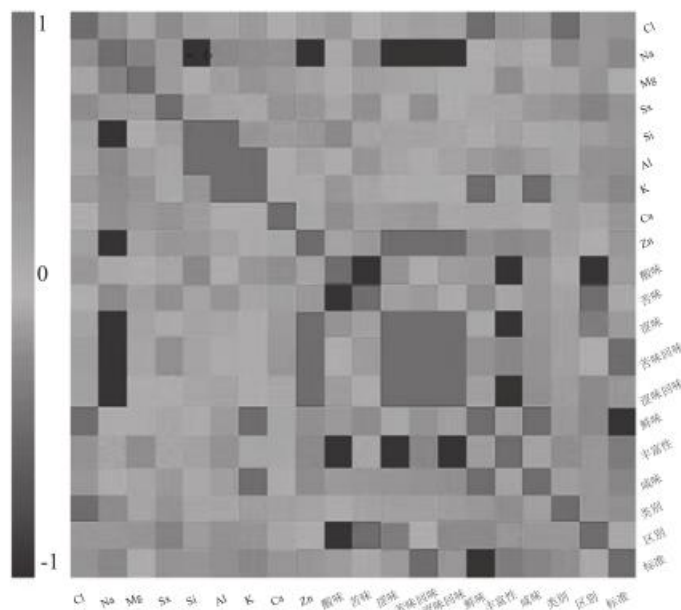


图5 食盐无机元素、电子舌滋味指标及产品属性的相关性热图

3 结论

(1)通过对电子舌滋味响应值的检测结果进行主成分分析和聚类分析,结果表明,电子舌结果能将食盐产品准确分为3类,且电子舌检测结果的主成分分析中前3个主成分的累计方差贡献率为99.12%,主成分1主要包含了酸味、丰富性的信息,主成分2主要包含了苦味回味、苦味的信息,主成分3主要包含了丰富性和苦味的信息,可以用来区分食盐的味觉品质。

(2)XRF检测发现,12种食盐中海盐的氯元素含量最高、井矿盐次之、湖盐最低,与相关性分析中Cl含量与产品类别呈显著正相关($P < 0.01$)的结论一致,表明Cl含量可以作为判断产品原料来源的主要依据。

(3)结合XRF仪器检测结论海盐中钾元素含量明显高于井矿盐、湖盐,以及食盐所表现的主要味觉咸味与K含量呈正相关($P < 0.05$)、鲜味呈正相关($P < 0.01$),为健康食盐开发、主要原料来源的选择提供理论依据。

参考文献

[1] 刘贺,章启鹏,徐婧婷,等.减盐相关产品研究进展及开发现状[J].中国调味品,2017,42(11):175-180.

[2] 朱忆雯,张宁龙,姜水,等.食品鲜味感知研究进展[J].中国食品学报,2021,21(1):1-16.

[3] 苏阳,周晓超,高丹,等.‘妃子笑’荔枝果肉中主要风味物质与钾钙镁含量的关系[J].热带作物学报,2015,36(6):1131-1135.

[4] 朱照华.含硫风味化合物及其形成原理[J].江苏调味副食品,2016(3):4-8.

[5] 中国国家标准化管理委员会.食用盐:GB/T 5461—2016[S].北京:中国标准出版社,2016.

[6] 耿利华,李扬,詹浩宇,等.食品的味觉分析[J].中国食品添加剂,2012(增刊1):209-214.

[7] 苏智敏,黄小平,刘飞,等.电子舌技术在食用盐模糊感官评价中的应用[J].食品与机械,2020,36(8):53-56.

[8] GALLARDO J, ALEGRET S, VALLE M, et al. Application of a potentiometric electronic tongue as a classification tool in food analysis[J]. Talanta, 2005,66(5):1303-1309.

[9] 张素平,田师一,邓少平.智舌对基本味物质辨识能力的实验研究[J].中国食品学报,2009,9(5):111-116.

[10] 刘雨霞,张玲,张小军,等.基于电子舌技术分类评价核桃内种皮的口感品质[J].食品与发酵工业,2020,46(19):258-263.

[11] SEONG J H, HYANGYEON J, SOJEONG Y, et al. A comprehensive study for taste and odor compounds using electronic tongue and nose in broccoli-stem with different thermal processing[J]. Food Science and Biotechnology, 2022,31:191-201.

[12] 刘佳,黄淑霞,余俊红,等.基于电子舌技术的啤酒口感评价及其滋味信息与化学成分的相关性研究[J].食品与发酵工业,2019,45(2):196-202.

[13] GIL L, BARAT J M, BAIGTS D, et al. Monitoring of physical chemical and microbiological changes in fresh pork meat under cold storage by means of a potentiometric electronic tongue[J]. Food Chemistry, 2011,126(3):1261-1268.

[14] DEISINGH A K, STONE D C, THOMPSON M. Application of electronic noses and tongues in food analysis[J]. International Journal of Food Science and Technology, 2004,39(6):587-604.

[15] KALIT M T, MARKOVIC C K, KALIT S, et al. Application of electronic nose and electronic tongue in the dairy industry[J]. Mljekarstvo, 2014,64(4):228-244.

[16] 刘焱.智能人工味觉分析方法在几种食品质量检验中的应用研究[D].杭州:浙江大学,2012.

[17] 王丹丹,凌霄,王念,等.基于电子舌技术对市售生抽酱油滋味品质的评价[J].食品与发酵工业,2017,43(6):244-249.

[18] 周聪,范云,高丽花.食盐中矿物元素的FAAS分析干扰及校正[J].光谱学与光谱分析,1999,19(5):728-731.

[19] 赵毅,王滢,赵君楠,等.食用盐中51种农药残留检测方法的探索与研究[J].盐科学与化工,2021,51(10):30-34.

[20] 辛秀兰,张强,赵新颖,等.主成分分析法评价树莓中挥发性香气成分气味活度值[J].食品安全质量检测学报,2022,13(2):395-403.

[21] 黄盼,周改莲,王倩,等.基于主成分和聚类分析评价国产不同批次肉豆蔻挥发油的质量[J].现代食品科技,2020,36(5):310-318.

[22] 荆瑞勇,卫佳琪,王丽艳,等.基于主成分分析的不同水稻品种品质综合评价[J].食品科学,2020,41(24):179-184.

[23] 吴振,李红,陈岗,等.基于无机元素结合偏最小二乘判别与聚类分析的柚品种比较食[J].食品与发酵工业,2019,45(18):248-253.

[24] 贾金红,景海霞,许多河.多品盐自主改造升级全面提升产品质量的探讨[J].中国盐业,2021(15):38-41.

[25] 彭赛军.井矿盐芒硝型卤水生产天然绿色食用盐工艺[J].中国井矿盐,2019,50(4):1-3.