

基于阻抗技术的腌肉盐分含量快速无损检测

Determination on salt content of dry-cured meat by rapid and non-invasion impedance technology

陈天浩^{1,2,3,4} 韩敏义^{1,2,3,4} 王 鹏^{1,2,3,4} 魏 然^{1,2,3,4} 徐幸莲^{1,2,3,4}

CHEN Tian-hao^{1,2,3,4} HAN Min-yi^{1,2,3,4} WANG Peng^{1,2,3,4} WEI Ran^{1,2,3,4} XU Xing-lian^{1,2,3,4}

(1. 肉品加工与控制教育部重点实验室, 江苏 南京 210095; 2. 南京农业大学国家肉品质量安全控制
工程技术研究中心, 江苏 南京 210095; 3. 食品安全与营养协同创新中心, 江苏 南京 210095;
4. 江苏高校肉品生产与加工质量安全控制协同创新中心, 江苏 南京 210095)

(1. Key Lab of Meat Processing and Quality Control, MOE, Nanjing, Jiangsu 210095, China; 2. National Center of Meat Quality and Safety Control, Nanjing, Jiangsu 210095, China; 3. Synergetic Innovation Center of Food Safety and Nutrition, Nanjing, Jiangsu 210095, China; 4. Jiangsu Innovation Center of Meat Production and Processing, Nanjing Agricultural University, Nanjing, Jiangsu 210095, China)

摘要:为探究检测腌肉中盐分含量的新途径,以不同干腌盐质量分数的腌肉作为测试对象,利用阻抗进行盐分测定。通过测定腌肉的阻抗值、盐分含量、水分含量等指标,对所得数据进行线性拟合,分析盐分含量和阻抗数值间的联系。结果表明,电学阻抗技术在检测盐分含量方面具有显著的效果,对所得数据进行线性拟合时,发现 12% 干腌盐质量分数的腌肉的相关系数最高(0.980 8),且在工厂的扩大样本试验中,利用其线性拟合公式预测值的均方差最小(2.74%),数据最稳定可靠;其它组的相关系数也较高,4% 组为 0.941 4,8% 组为 0.868 9。说明阻抗技术可以很好地应用于盐分含量检测领域。

关键词:腌肉; 阻抗; 含水率; 盐分含量; 无损检测

Abstract: The experiment was conducted to establish a new method to determine the salt content in cured meat and treated the meat with different salt content as samples. Impedance, salt content and water content were measured in the experiment and the results showed that the method would be a good choice for the determination of the salt content. Result: And, there was strong relationship between the impedance and the salt content. It is possible to construct some linear model between these two parameters. It indicated that there is good correlation between the predicted salt content and impedance magnitude ($R^2=0.980\ 8$), while the root-mean-square error of prediction

(RMSEP) of the data got from the verified group is 2.74%. Meanwhile, other groups showed well results. In conclusion, the application of the impedance technology for predicting the salt content has great potential to detect the salt concentration of different cured meat quickly.

Keywords: cured meat; impedance; water content; salt content; determination

数千年前,人们将食用后剩余的肉进行盐腌,发现经过处理的肉不但风味独特,且能够大幅延长储藏期^[1]。然而,随着生活水平的提高及科学技术的日益发展,人们更加关注由高盐饮食引起的心血管疾病等健康问题^[2]。现如今用来研究腌肉盐分含量的方法如中国 GB/T 12457—2008,存在破坏性、检测速度慢的缺陷;McDonnell 等^[3]利用核磁共振(nuclear magnetic resonance, NMR)对水分和盐分的传质规律进行研究,结果表明,低场核磁能进行动态的观察和检验,但仪器价格昂贵,不利于推广使用;徐霞等^[4]研究发现,可将近红外技术应用于肉制品的无损检测,但成本较高,难以广泛推荐使用。

生物阻抗测量是利用置于生物组织表面的电源装置,其最基本的原理是:当输入高频电流时,电压会引发细胞膜内部的 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Cl^- 等离子发生往复运动,即表现出导电性增强的趋势,阻抗相应较小;而当输入低频电流时,电压只会引起细胞外液的离子发生反复运动,对导电性没有显著影响^[5]。在检测过程中,向检测对象输入微小的交变电流(或电压)信号,同时通过电极测量组织表面的电压(或电流)信号,由所测信号计算出相应阻抗,然后根据不同的应用目

基金项目:十二五国家科技支撑计划(编号:2012BAD28B01, 2012BAD28B02-03)

作者简介:陈天浩(1991—),男,南京农业大学在读硕士研究生。
E-mail: 2013108043@njau.edu.cn

通讯作者:徐幸莲

收稿日期:2015—09—17

的去获取相关的病理和生理学信息^[6]。因此,与传统检测方法相比,阻抗检测具有快速、廉价、便携、无损的检测特点,同时在腌肉盐分检测方面既能减少生产损失,又能给消费者带来便利。

目前,阻抗技术在腌肉方面的研究较少,本试验拟从电学阻抗数值和盐分含量间的线性关系着手,并对其进行水分含量的测定以及工厂条件下的数据验证,以期为腌肉盐分检测提供一种新的思路。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

猪背长肌:品种为大白猪,江苏省食品集团淮安分公司;
食用盐:江苏省盐业集团公司;
六探针阻抗检测仪:AT-2816B 型,常州安柏仪器有限公司;
电热风恒温干燥箱:101-1BS 型,长沙力辰科技有限公司。

1.2 试验方法

1.2.1 样品制作及分组验证说明 将猪背长肌分割为 10 cm×10 cm×5 cm,重约 150 g 的小块。在实验室以干腌方式进行里脊肉的腌制,用盐量分别为肉样重量的 4%,8%,12%,在里脊肉表面进行均匀敷盐,以不加盐的为对照组。腌腊风干时间为 10 d^[7],试验分为测试组和验证组两部分,每一个测试组由 20 个平行样本组成,每个样品的阻抗值在风干结束后重复测试 6 次,以此来获得线性拟合公式,通过验证组进行公式验证(验证组为每组 10 个平行样本),最后根据实际测得的盐分含量与利用线性公式所得盐分含量进行比较,从而验证阻抗仪测量的可靠性。再在此基础上,在工厂扩大样本量和干腌盐质量分数范围,验证阻抗仪测定盐分含量的准确性和可靠性。

1.2.2 含水率的测定 根据 GB/T 5009.3—2010,修改如下:反复操作步骤 6 次,以确保前后两次质量差不超过 2 mg,即为恒重,再根据式(1)进行计算。

$$X=\frac{m_1-m_2}{m_1-m_3}\times 100\% \tag{1}$$

式中:

X——水分含量,%;

m₁——称量瓶和试样的重量,g;

m₂——称量瓶和试样干燥后的重量,g;

m₃——称量瓶的重量,g。

1.2.3 阻抗测定 通过阻抗仪产生测试频段上的交流电压来提供稳定的电场,采用两排六电极来测试样本阻抗值。电极材料为紫铜,电极长度 1.5 cm,电极间距 1.5 cm,测量时探头紧贴样品表面,电流方向垂直于肌纤维方向。测试环境^[8]:激励电压为 2 V,温度为 23 ℃。测试频率根据文献^[9],修改如下:从 50~200 kHz 选取 10 个频率点(低频段:50,60,80,100,500,800 Hz;高频段:1,50,100,200 kHz)。

1.2.4 盐分含量的测定 根据文献^[10],修改如下:在腌制结束(第 10 天)时利用硝酸银滴定法来确定盐分含量。

1.2.5 数据分析 采用 SAS 9.2 软件统计分析,单因素方差分析,对阻抗指标和盐分指标进行相关性分析(P<0.05)。

2 结果与分析

2.1 含水率测定结果

由图 1 可知,各组样品含水率总体呈下降趋势,其中对照组的含水率下降极显著。不同盐含量样品含水率之间无显著性差异。因此,水分含量的测定只能作为盐分含量预测的辅助指标。

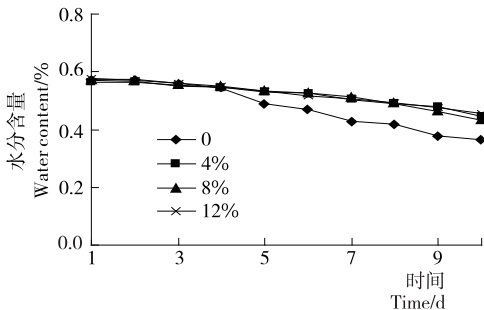


图 1 不同质量分数腌盐处理组的含水率
Figure 1 Water content of the cured meat treated by different salt content(n=20)

2.2 阻抗变化情况(以腌制 10 d 的样品测定)

由图 2 可知:各组样品的阻抗值均随频率的升高而逐渐降低,尤其是低频段 50~1 000 Hz,这是由于随着盐分的增加,细胞中的导电离子数目的增多,导电能力增强,阻抗值相应变小。同时,在低频段时,变化幅度较高频段更加明显(P<0.05),分析可知在腌制末期,细胞膜已经完全破裂,这与李伟明等^[9]试验结果相类似;而处于高频段时,细胞膜相当于一个容抗值恒定的导体,因此在后期会出现平滑的曲线。对照组和处理组之间具有极显著差异(P<0.01),然而 8%和 12%的处理组的阻抗幅值差异却并不明显(P>0.05)。

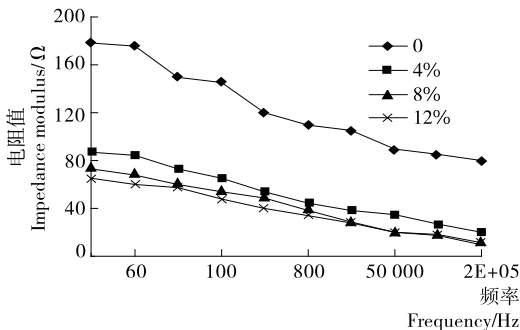


图 2 不同质量分数腌盐处理组的阻抗变化
Figure 2 Impedance changes of cured meat treated by different salt content(n=20)

2.3 盐分含量测定及交叉试验验证(以腌制 10 d 的样品测定)

为了进一步探究盐分含量和阻抗之间的关系,进行交叉验证(即将所有样品分为两个独立的单元,一个单元用来测试,另一个则用来检验其准确性),并记录预测值误差。本试验测试组所测盐分含量数据统计见表 1。

表 1 测试样本盐分含量测定统计表

Table 1 Statistics of salt content of the tested group (n=20)

干腌盐质量分数	平均值	最大值	最小值	标准差	变异系数/%
0	0.421	1.043	0.002	0.284	66.746
4	2.010	2.937	1.845	0.191	9.502
8	4.633	8.011	2.908	0.348	7.518
12	9.230	11.302	7.181	0.543	5.883

由表 1 可知,高质量分数干腌盐处理组的盐分含量变异系数小,表示其波动稳定,有利于与阻抗建立线性关系。

根据文献[11],生物电阻抗的数据分析方法,利用 $R_{200\text{ kHz}}$ (频率最大时的阻抗值) 衡量盐分含量和电阻值之间

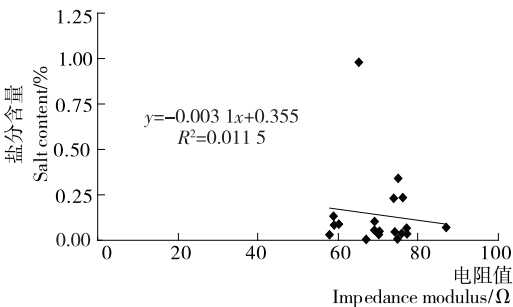
的关系,结果见图 3。由图 3 可知,对照组的相关性较差为 0.011 5,而处理组点的分布较为规律,即随着阻抗的上升,盐分含量均呈下降趋势。同理可知,8%,12%组的线性方程和相关系数如下:

$y_{8\%} = -0.666\ 3x + 13\ (R^2 = 0.868\ 9)$ (2)

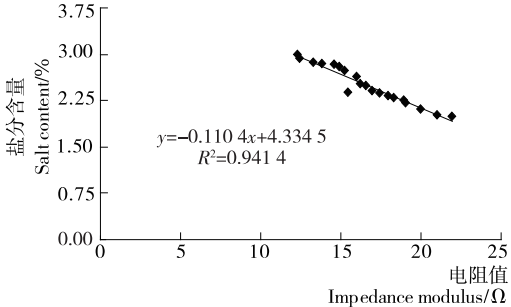
$y_{12\%} = -0.686\ 9x + 17.016\ (R^2 = 0.980\ 8)$ (3)

分析可知,4%和 12%处理组线性拟合方程的相关性较高。

同时通过验证组(与测试组样品腌制过程一致)的 10 个样品对每组产生的预测模型进行验证,即将所测阻抗 $R_{200\text{ kHz}}$ 代入 4 个线性方程,求出盐分含量结果见表 2。由表 2 可知:由于个体间本身存在的差异,同一组内的真实值存在大于腌肉盐分含量的情况,分析可知,不同组别的腌肉样品之间存在较大差异;每组内的真实值和预测值之间差异不显著,说明 4%组和 12%组模型总体预测良好。



(a) 对照组



(b) 4%处理组

图 3 不同盐浓度腌肉的 $R_{200\text{ kHz}}$ 与盐分含量的关系

Figure 3 Relationship between $R_{200\text{ kHz}}$ and salt content of cured meat treated by different salt content (n=20)

表 2 验证组不同浓度真实值和预测值盐分含量的对比

Table 2 Contrast of the actual value and predicted value of the cured meat treated by different salt content (n=10)%

样品	0		4%		8%		12%	
编号	真实值	预测值	真实值	预测值	真实值	预测值	真实值	预测值
1	0.023 0	0.022 1	3.290	3.330	4.829	4.783	8.280	8.120
2	0.049 0	0.049 8	3.180	3.190	5.566	5.499	6.140	6.040
3	0.087 0	0.092 0	2.200	2.150	4.913	4.900	6.890	6.660
4	0.004 99	0.002 30	2.223	2.211	5.011	4.999	8.330	8.010
5	0.004 83	0.004 38	2.714	2.722	5.978	5.120	10.270	10.440
6	0.028 0	0.033 0	2.883	2.892	7.219	6.920	9.280	9.250
7	0.029 0	0.029 0	3.025	3.011	6.023	6.198	8.280	8.910
8	0.209	0.019 9	2.703	2.711	5.489	5.230	9.890	9.890
9	0.039 0	0.366	3.003	2.988	7.012	6.109	9.230	9.440
10	0.046 0	0.483	2.874	2.810	5.987	5.667	9.440	9.190

2.4 模型准确性检验

为了验证所建立模型的准确性,以表 2 中的数据计算预测值均方差(RMSEP)和预测值的相对标准差(RSD)来检验准确性和稳定性。由表 3 可知:干腌腌制浓度为 12%时 RMSEP 值最小为 2.74%,4%时 RSD 值最小为 3.01%,对照组的 RSD 最大为 1.48,8%处理组的 RMSEP 和 RSD 均较大,可能是与肉样在腌制过程中,8%腌制组的肉样出现急剧

的盐溶过程有关,因此 4%和 12%组的预测结果可靠性更强,精确度更高。

2.5 批量模拟验证

随后在江苏省食品集团有限公司淮安分公司,现场采取新鲜里脊肉,选取 6 个盐浓度梯度(0,2%,4%,8%,10%,12%)进行腌制处理。其中,按 2.3 的方法得到 2%,10%组的线性方程和相关系数如下:

表 3 不同浓度相对标准差 (RSD)和预测误差均方根(RMSEP)

Table 3 Relative standard deviation (RSD) and relative prediction mean square error (RMSEP) of the cured meat treated by different salt content ($n=10$) %

干腌盐质量分数	RSD	RMSEP
0	148.00	10.98
4	3.01	3.27
8	7.22	6.23
12	4.39	2.74

$Y_{2\%} = -0.487\ 6x + 14.28\ (R^2 = 0.907)$ (4)

$Y_{10\%} = -0.344\ 4x + 16.22\ (R^2 = 0.898)$ (5)

每组样本为 30 个 10 cm×10 cm×5 cm 的肉样平行,利用上述的线性拟合公式,进行盐分含量计算,结果见表 4。由表 4 可知,随着盐含量的增加,检测的正确率逐渐上升,12%时,准确率达到了 90.20%。4%的检测准确率高于 10%和 12%的,这与试验结果相符合。工厂模拟试验的意义在于扩大试验测试范围以及样本量,2%~12%的盐分含量基本包含了市售腌腊肉制品。

表 4 基于工厂试验的盐分含量预测结果[†]

Table 4 Predicted results of salt content based on the plant experiment

盐含量/%	样本总数/块	正确个数/块	正确率/%
0	30	7	23.30
2	30	20	66.70
4	30	25	83.30
8	30	21	70.00
10	30	23	76.70
12	30	27	90.20

[†] 正确的个数定义为测量值与真实值之间的误差不超过0.2%的样本量个数。

3 结论

本试验以不同干腌盐质量分数的腌肉作为样品,利用电阻抗仪对腌肉阻抗值进行测量。结果表明,干腌盐质量分数为 12%时腌肉的相关系数最高(0.980 8),且在工厂的扩大样本试验中,利用其线性拟合公式预测值的均方差最小(2.74%),准确率为 90.20%,已达到检测的要求。其他组别的线性相关系数较高 4%组为 0.941 4,8%组为 0.868 9。说明采用阻抗技术对腌肉盐分含量的检测,可以很好地达到生产线要求,区分不同干腌盐质量分数的腌肉样,并能保证其检测区分准确性。本试验可为更好地在检测领域应用阻抗技术提供参考,同时也可为阻抗仪器在无损检测领域的应用提供参考。然而,由于测定样本数量以及仪器稳定性的限制,在低浓度腌制下的腌肉预测模型准确率的提高有待以后更大样本量的试验分析。后期可以在测试电压或测试频率点的选取上进行优化和进一步的试验。

参考文献

1 杜垒,李艳逢,周光宏,等. 不同浓度盐水对鸭肉湿腌时传质动力的影响[J]. 食品工业科技, 2011, 32(6): 79~85.

2 Aaron K J, Paul W, Sanders, et al. Role of dietary salt and potassium intake in cardiovascular health and disease; a review of the evidence [J]. Mayo Clinic Proceedings, 2013, 88(9): 987~995.

3 Ciara K, McDonnell P A, Elaine D, et al. The effect of salt and fibre direction on water dynamics, distribution and mobility in pork muscle: A low field NMR study[J]. Meat Science, 2013(95): 51~58.

4 徐霞,成芳,应艺斌. 近红外光谱技术在肉品检测中的应用和研究进展[J]. 光谱学和光谱分析, 2009, 29(7): 1 876~1 880.

5 Damez J L, Sylvie C. Meat quality assessment using biophysical methods related to meat structure [J]. Meat Science, 2008, 80(1): 132~149.

6 Damez J L, Clerjon S. Quantifying and predicting meat and meat products quality attributes using electromagnetic waves; An overview[J]. Meat Science, 2013, 95(4): 879~896.

7 Goli T, Bohuon P, Ricc J, et al. Mass transfer dynamics during the acidic marination of turkey meat[J]. Journal of Food Engineering, 2011, 104(1): 161~168.

8 丁强,王忠义,黄岚,等. 便携式猪肉阻抗谱检测系统研制[J]. 农业工程学报, 2009, 25(12): 138~144.

9 李伟明,王鹏,陈天浩,等. 基于阻抗特性和神经网络的鸡胸肉冻融次数鉴别方法[J]. 农业工程学报, 2014, 30(7): 250~257.

10 贾薇,于晓英,高嵘,等. 肉制品中食盐测定方法的改进[J]. 中国食品卫生杂志, 2009, 21(1): 43~44.

11 Fricke H, Morse S. The electrical resistance and capacity of blood for frequencies between 800 Hz and 4.5 MHz[J]. J. Gen Physiol., 1925, 9:153~167.

(上接第 10 页)

12 王耀科,熊幼翎,陈洁. 氧化咖啡酸交联乳清蛋白膜的热学、光学特性及水汽渗透率、消化率研究[J]. 食品科学, 2012, 33(19): 133~137.

13 Miller K S, Krochta J M. Oxygen and aroma barrier properties of edible films: A review[J]. Trends in Food Science and Technology, 1997, 8(7): 228~237.

14 Martina J R, Johnson J F, Coopercd A R. Mechanical properties of polymers: the influence of molecular weight and molecular weight distribution[J]. Journal of Macromolecular Science, Part C (Polymer Reviews), 1972, 8(1): 57~199.

15 Wang Yao-song, Xiong You-Ling, Rentfrow G K, et al. Oxidation promotes cross-linking but impairs film-forming properties of whey proteins[J]. Journal of Food Engineering, 2013, 115(1): 11~19.

16 Kim S J, Ustunol Z. Sensory attributes of whey protein isolate and candelilla wax emulsion edible films[J]. Journal of Food Science, 2001, 66(6): 909~911.

17 Ju Z Y, Kilara A. Gelation of pH-aggregated whey protein isolate solution induced by heat, protease, calcium salt, and acidulant[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1998, 46(5): 1 830~1 835.