

电导率法快速测定榨菜盐分含量

孙钟雷, 李 宇*

(长江师范学院生命科学与技术学院, 重庆 408100)

摘 要: 建立一种基于电导率的榨菜脱盐液盐分快速测定方法。首先分析盐溶液质量分数、种类、温度对榨菜脱盐液电导率测试的影响, 然后运用Pearson相关性系数法分析榨菜脱盐液电导率和盐分含量之间的关系, 利用线性回归分析法建立基于电导率的榨菜脱盐液盐分预测方程, 最后采用国标滴定法对电导率预测法进行验证。结果表明: 榨菜脱盐液电导率和盐分含量之间具有极显著的相关性, 相关系数为0.9790; 电导率预测法与国标滴定法测得的盐分含量平均相对误差小于5%, 榨菜脱盐液盐分预测方程准确、有效; 电导率法测试时间小于15s。

关键词: 榨菜盐分; 脱盐液; 电导率法; 快速检测

Rapid Determination of Salt Content in Pickled Mustard by Electrical Conductivity

SUN Zhong-lei, LI Yu*

(Institute of Life Science and Technology, Yangtze Normal University, Chongqing 408100, China)

Abstract: A method was developed for the rapid determination of the salt content in desalting solution of pickled mustard based on electrical conductivity. Firstly, the influence of salt concentration and type and temperature on the conductivity of the desalting solution was analyzed. Secondly, the relationship between conductivity and salt content was analyzed by Pearson correlation coefficient, and a predictive equation for the salt content in the desalting solution was established by linear regression analysis. Lastly, the predictive equation was validated by the titration method described in the Chinese national standard. The results showed that the conductivity and the salt content of the desalting solution indicated an extremely significant correlation with correlation coefficient of 0.9790. The average error between the predicted and the experimental values was less than 5% suggesting the accuracy and effectiveness of the predictive equation. The analytical procedure was completed in less than 15 seconds. Therefore, the established method is simple and rapid, and can be used to determine the salt content in pickled mustard.

Key words: salt content in mustard; desalting solution; electrical conductivity; rapid determination

中图分类号: TS207.3

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630(2013)24-0144-04

doi:10.7506/spkx1002-6630-201324030

榨菜是一种深受消费者喜爱的酱腌菜产品, 它是将茎瘤芥通过高盐腌制得到的^[1]。腌制成熟后的榨菜含盐量比较高, 不宜食用, 还需进行脱盐加工。在脱盐过程中必须对脱盐液的盐分进行监测, 盐分含量达到要求后才能进行下一步加工^[2]。目前, 对榨菜脱盐液盐分的测定主要依靠传统的硝酸银滴定法^[3], 这种方法操作繁琐、检测速度慢, 不能实现在线监测, 严重制约了榨菜的现代化生产。因此, 亟需一种简便、快速的榨菜盐分测定方法。

近年来, 电导率法已经应用于水、土壤、液体食品的成分和品质测定。研究主要集中在利用电导率法测定水中盐浓度和溶解性总固体含量^[4-9]; 分析土壤中盐分含量与电导率之间的关系^[10-14]; 使用电导率仪测定生理盐水

中氯化钠的浓度^[15]; 利用电导率法测定芦笋罐头中氯化钠的含量水平^[16]; 分析饮料、酒类的电导率及与其品质的关系^[17-20]。应用电导率法测定榨菜盐分的研究尚未见报道。

本研究拟采用电导率法对榨菜脱盐液进行测定, 分析其电导率与盐分含量之间的关系, 以期建立一种简便、准确、快速的榨菜盐分测定方法。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

榨菜为经三腌处理的涪式5号茎瘤芥, 取自涪陵榨菜集团。

收稿日期: 2013-02-05

基金项目: 国家科技富民强县专项行动计划项目; 重庆市教委科学技术研究项目(KJ101302); 长江师范学院校级科研项目(2013XJZD001)

作者简介: 孙钟雷(1979—), 男, 讲师, 博士, 研究方向为食品智能检测与评价。E-mail: jlu.szl@163.com

*通信作者: 李宇(1979—), 女, 讲师, 硕士, 研究方向为农产品深加工。E-mail: alley-125@163.com

硝酸银、氯化钠、硫酸镁、氯化钙、硝酸钾(分析纯) 成都市科龙化工试剂厂; 硫氰酸钾(分析纯) 湖南湘中地质实验研究所; 硫酸铁铵(分析纯) 天津市光复精细化工研究所; 浓硝酸(65%~68%, 分析纯) 重庆无机化学试剂厂。

1.2 仪器与设备

DDSJ-318电导率仪、DJS-10C型电导电极 上海仪电科学仪器股份有限公司; DHG-9245A电热恒温鼓风干燥箱 上海齐欣科学仪器制造有限公司; HH-4数显恒温水浴锅 江苏荣华仪器制造有限公司; 酸式滴定管、锥形瓶 成都科龙化玻厂。

1.3 方法

1.3.1 榨菜脱盐液的制备

按照榨菜脱盐工艺进行制备^[2]。将榨菜样品用小刀去皮, 剔除角质部分, 切成5mm×5mm×40mm的条状。准确称取100g榨菜条, 以料水比1:4(g/mL)加入蒸馏水, 在25℃条件下恒温水浴脱盐15min, 用滤纸过滤得到榨菜脱盐液。

1.3.2 电导率测试法

首先, 将适合测量高浓度盐溶液的电导电极和温度电极连接在电导率仪上, 并将标准USB接口与计算机相连接; 接通电源, 设置测量模式、电极常数、温度补偿系数等, 使整个仪器达到稳定的测试状态, 然后进行电导率测定操作。先用蒸馏水洗涤电导率仪的温度电极和电导电极2~3次, 再用待测液体分别润洗温度电极和电导电极2~3次, 取50mL的待测液体于烧杯中, 把温度电极和电导电极置于待测液体中等待约10s, 使用安装在计算机上的软件保存测试数据, 并进行处理分析。

1.3.3 硝酸银滴定测盐法

按照GB/T 12457—2008《食品中氯化钠的测定》^[3]的方法进行。

1.3.3.1 硝酸银标准滴定溶液标定

称取0.05~0.10g氯化钠(经200~500℃干燥), 精确至0.0002g, 置于250mL锥形瓶中。用70mL水溶解, 加入1mL 15%的铬酸钾溶液。用硝酸银标准滴定溶液滴定至红黄色(保持1min不褪色)。按照式(1)计算硝酸银标准滴定溶液的质量分数:

$$w/\% = \frac{m_1}{0.05844 \times (V_2 - V_1)} \times 100 \quad (1)$$

式中: w 为硝酸银滴定溶液的标定质量分数/%; 0.05844为与1.00mL硝酸银标准滴定溶液($c(\text{AgNO}_3)=1.000\text{mol/L}$)相当的氯化钠质量浓度/(g/mL); V_2 、 V_1 分别为滴定后与滴定前消耗硝酸银标准滴定溶液的体积/mL; m_1 为氯化钠的质量/g。

1.3.3.2 盐分的直接沉淀滴定

取待测盐溶液, 用硝酸银标准滴定溶液滴定至红黄色(保持1min不褪色)。按照式(2)计算待测盐溶液质量分数。

$$x/\% = \frac{0.05844 \times (V_4 - V_3) \times k}{m} \times 100 \quad (2)$$

式中: x 为待测盐溶液的质量分数/%; V_4 为滴定试液时消耗硝酸银标准滴定溶液的体积/mL; V_3 为空白实验消耗硝酸银标准滴定溶液的体积/mL; k 为稀释倍数; m 为试样的质量/g。

1.3.4 数据处理方法

采用SPSS 13.0数据处理软件对数据进行分析。

2 结果与分析

2.1 电导率测试影响因素分析

2.1.1 盐溶液质量分数对榨菜脱盐液电导率的影响

榨菜脱盐液中的盐分是榨菜丝中的盐分在脱盐过程中渗透、转移到水中而形成的。其绝大部分是NaCl, 极少一部分是硝酸盐类和硫酸盐类。根据榨菜脱盐液的盐分质量分数范围, 分别配制标准NaCl、MgSO₄、CaCl₂、KNO₃溶液, 质量分数梯度为1.0%、1.5%、2.0%、2.5%、3.0%、3.5%、4.0%, 按照1.3.2节方法测试其电导率, 结果如图1所示。再对盐溶液质量分数与电导率进行回归分析, 得到线性回归方程和相关系数, 见表1。

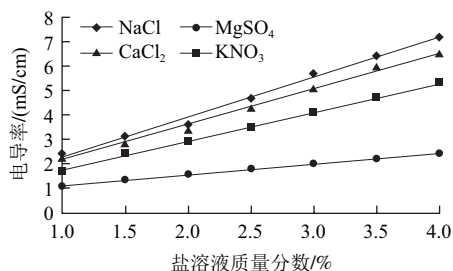


图1 盐溶液质量分数对榨菜脱盐液电导率的影响

Fig.1 Relationship of salt concentration and conductivity

表1 不同盐溶液的电导率回归方程

Table 1 Regression equations of conductivity against concentration for different salts

盐溶液种类	回归方程	相关系数(R^2)
NaCl	$y=1.6500x+0.6036$	0.9929
MgSO ₄	$y=0.4373x+0.6685$	0.9984
CaCl ₂	$y=1.4571x+0.7143$	0.9897
KNO ₃	$y=1.1687x+0.5734$	0.9983

从图1可以看出, 4种盐溶液的电导率随着其质量分数的增大而增大; 由表1可知, 在此质量分数范围内, 4种盐溶液的电导率与其质量分数相关性良好, 均呈线性关系。其中, NaCl溶液的 R^2 为0.9929, 可以使用电导率预测其质量分数。

此外, 从图1和表1可知, 4种盐类对电导率的影响是不同的, 其中NaCl的影响最大, MgSO₄的影响最小, 即

NaCl对电导率的测试最敏感,其他3种敏感度较差。在测试榨菜脱盐液电导率时, MgSO_4 、 CaCl_2 、 KNO_3 对测试电导率影响较小。

2.1.2 温度对榨菜脱盐液电导率的影响

按照1.3.1节方法制备榨菜脱盐液,然后在15、18、20、25、30℃条件下测试电导率,建立电导率与温度关系曲线,如图2所示。

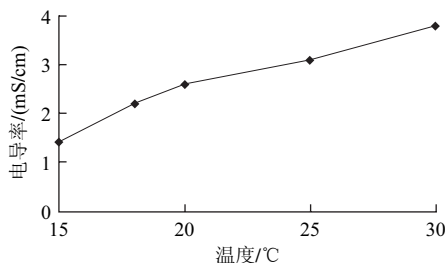


图2 温度对榨菜脱盐液电导率的影响

Fig.2 Effect of temperature on the conductivity of mustard desalting solution

从图2可以看出,随着温度的上升,榨菜脱盐液的电导率增大,说明温度对电导率的测定是有影响的。再对电导率和温度进行线性回归分析,得出 R^2 为0.9626,说明电导率和温度呈现良好的线性关系。本研究使用的电导率仪带有温度电极,并具备线性自动温度补偿功能,可以保证电导率测试的稳定性。

2.2 榨菜脱盐液盐分含量的测定

2.2.1 榨菜脱盐液电导率测定

按照1.3.1节方法制备7组榨菜脱盐液样品,测试其电导率,每组样品测试5次,结果见表2。

表2 榨菜脱盐液电导率测定结果

Table 2 Results of determination of the conductivity of mustard desalting solution

序号	1	2	3	4	5	6	7
电导率/(mS/cm)	2.70 ± 0.02^a	2.76 ± 0.01^b	2.78 ± 0.02^b	2.91 ± 0.02^c	3.06 ± 0.01^d	3.12 ± 0.00^e	3.40 ± 0.01^f

注:数值表示为“平均值±标准差”;肩标字母不同表示差异显著($P < 0.05$)。表3同。

2.2.2 滴定法测定榨菜脱盐液盐分含量结果

按照1.3.3节方法对7组榨菜脱盐液样品同时进行盐分含量测定,每组样品测试3次,结果见表3。

表3 榨菜脱盐液盐分含量测定结果

Table 3 Salt contents in mustard desalting solutions

序号	1	2	3	4	5	6	7
质量分数/%	1.56 ± 0.02^a	1.60 ± 0.01^b	1.62 ± 0.01^b	1.72 ± 0.01^c	1.78 ± 0.01^d	1.98 ± 0.00^e	2.16 ± 0.01^f

2.2.3 相关性回归分析

对榨菜脱盐液电导率测定结果与滴定法测定的榨菜脱盐液盐分含量结果进行Pearson相关性分析,结果表明, Pearson相关系数为0.9790,而且达到了极显著水

平,因此榨菜脱盐液的电导率可以较全面地反映出榨菜脱盐液的盐分含量。

对榨菜脱盐液电导率数据和相对应的榨菜脱盐液盐分含量数据进行线性回归分析,建立回归方程。选用回归方程的确定性系数 r^2 、 F 检验值和 T 检验值对回归方程进行检验,结果见表4。

表4 榨菜脱盐液盐分预测回归方程

Table 4 Predictive regression equation for the salt content in mustard desalting solution

回归方程	r^2	F 值	T 值
$s=0.861u-0.776$	0.9590	0.000	0.000

注: s 为榨菜脱盐液盐分含量/%; u 为榨菜脱盐液电导率/(mS/cm); F 检验的置信度是0.95。

从表4可以看出,榨菜脱盐液盐分预测方程的确定性系数 r^2 比较接近1,说明电导率对榨菜脱盐液盐分含量有较强的解释; F 值小于0.01,说明回归方程线性相关极显著,有统计学意义;对偏回归系数的 T 值小于0.01,偏回归系数可构成回归方程。因此,榨菜脱盐液盐分回归预测方程有效、可行。

2.3 验证实验

按照1.3.1节方法再制备6组榨菜脱盐液样品,同时进行电导率法测试和国标法盐分滴定测试,每组样品测试5次。将表4中的回归方程写入到计算机的数据处理软件中,可直接得到榨菜脱盐液的盐分含量预测结果。选取国标滴定法测试平均值、回归方程预测平均值、两者平均误差、相对标准偏差(RSD)和显著性检验值(T 检验),验证电导率法的盐分预测效果,结果见表5。

表5 电导率法预测结果验证

Table 5 Validation of the predictive regression equation

滴定法测试 平均值/%	电导率法预测 平均值/%	平均相对 误差/%	RSD/%	T 检验显著性 水平
1.71	1.70	1.84	1.06	0.162

由表5可知,国标滴定法和电导率预测法的平均相对误差小于5%,RSD小于2.0%,且 T 检验的显著性水平大于0.05,预测值与验证值无明显差异。验证表明可以使用榨菜脱盐液电导率预测榨菜脱盐液的盐分含量。此外,将回归方程写入到计算机的数据处理软件以后,电导率法测试榨菜脱盐液的盐分含量时间小于15s。

3 结论

3.1 本研究基于电导率的盐分测定方法操作简便、测试速度快、检测准确,可以用于榨菜盐分含量的测定。

3.2 通过分析盐溶液质量分数、种类、温度对榨菜脱盐液电导率测试的影响,结果表明:4种盐溶液的电导率与其质量分数相关性良好,均呈线性关系;不同盐类对电导率的测试影响不同;温度对电导率的测试也有一定影响。

3.3 通过对榨菜脱盐液的电导率和盐分含量进行Pearson相关性分析表明, 两者达到了极显著的相关性, 相关系数为0.9790。

3.4 通过国标滴定法对电导率预测法进行验证, 结果表明两者的测试结果平均相对误差小于5%, 榨菜脱盐液盐分预测方程准确、有效; 电导率法测试时间小于15s。

参考文献:

- [1] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. GB/T 19858—2005 地理标志产品: 涪陵榨菜[S]. 北京: 中国标准出版社, 2005.
- [2] 张玉. 榨菜脱盐工艺条件的研究[J]. 四川食品与发酵, 2008, 44(5): 39-41.
- [3] 全国食品工业标准化技术委员会. GB/T 12457—2008 食品中氯化钠的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- [4] 刘成伦, 徐龙君, 鲜学福. 水溶液中盐的浓度与其电导率的关系研究[J]. 中国环境监测, 1999, 15(4): 21-23.
- [5] 王益萍, 沈仁富, 陈海红, 等. 电导率法直接测定水中溶解性总固体的可行性探讨[J]. 中国卫生检验杂志, 2009, 19(7): 1689-1690.
- [6] 陈任翔, 戴晖. 电导法测定地表水中全盐量的探讨[J]. 理化检验: 化学分册, 2001, 37(10): 454-455.
- [7] 董静刚. 电导率仪快速测定生活饮用水中溶解性总固体[J]. 中国卫生检验杂志, 2009, 19(10): 2419-2420.
- [8] PAWLOWICZ R. The electrical conductivity of seawater at high temperatures and salinities[J]. Desalination, 2012, 300: 32-39.
- [9] 刘冀闽, 师沙沙, 韩涛. 电导率法在海水入侵监测中的应用[J]. 中国环境管理干部学院学报, 2009, 19(1): 77-82.
- [10] 张建旗, 张继娜, 杨虎德, 等. 兰州地区土壤电导率与盐分含量关系研究[J]. 甘肃林业科技, 2009, 34(2): 21-25.
- [11] 史永臣, 隋吉东, 贺传琴. 土壤电导率的快速测定[J]. 黑龙江八一农垦大学学报, 2000, 12(4): 15-18.
- [12] 李彬, 王志春, 迟春明. 吉林省大安市苏打碱土含盐量与电导率的关系[J]. 干旱地区农业研究, 2006, 24(4): 168-171.
- [13] 何文寿, 刘阳春, 何进宇. 宁夏不同类型盐渍化土壤水溶盐含量与其电导率的关系[J]. 干旱地区农业研究, 2010, 28(1): 111-116.
- [14] SUN Jiaxia, KANG Yaohu, WAN Shuqin, et al. Soil salinity management with drip irrigation and its effects on soil hydraulic properties in north China coastal saline soils[J]. Agricultural Water Management, 2012, 115: 10-19.
- [15] 林新中. 电导率仪在快速分析中的应用[J]. 中国医院药学杂志, 1985, 5(7): 31-32.
- [16] 陈炜, 阎永利, 王仙琴, 等. 芦笋罐头中氯化钠含量的不同测定方法的对比试验研究[J]. 宁夏农学院学报, 2000, 21(1): 72-75.
- [17] 罗莉萍. 中国白酒的电导率及与品质控制的关系[J]. 中国酿造, 2008, 32(20): 71-73.
- [18] PETR T, KLARA M, EVA S, et al. Rapid monitoring of mono- and disaccharides in drinks, foodstuffs and foodstuff additives by capillary electrophoresis with contactless conductivity detection[J]. Analytica Chimica Acta, 2011, 698: 1-5.
- [19] HOSAIN D, MOHAMMAD H K, GHOLAMHASSAN N. Ohmic heating of pomegranate juice: electrical conductivity and pH change[J]. Journal of the Saudi Society of Agricultural Sciences, 2012, 3: 1-6.
- [20] BRIAN M, JEFF S R. Determination of biogenic amines in alcoholic beverages by ion chromatography with suppressed conductivity detection and integrated pulsed amperometric detection[J]. Journal of Chromatography A, 2007, 1155: 22-30.