

真空醋渍黄瓜品质的介电检测

金亚美¹, 杨哪¹, 张晋芳¹, 陈海英¹, 金征宇², 徐学明²

(1. 江南大学食品学院, 江苏无锡 214122) (2. 江南大学食品科学与技术国家重点实验室, 江苏无锡 214122)

摘要: 通过测量醋渍黄瓜的介电特性来衡量其品质并作为一种潜在的非损伤性评价手段。研究采用平行板电极测量了经过不同时间真空醋渍处理的黄瓜于 100 kHz~12 MHz 的介电特性, 同时测量了反映醋渍黄瓜理化品质的参数, 如酸度、盐度、亚硝酸盐含量、质构参数。研究结果表明, 在整个频率区间, 真空醋渍黄瓜的相对介电常数和介电损耗因子都随频率的增加而单调递减, 真空醋渍时间与介电参数存在负相关关系。真空醋渍黄瓜的介电参数与盐分和亚硝酸盐含量存在着较好的相关性, 然而介电参数与酸度、质构指标之间的相关性不明显。在 2.26 MHz 和 12 MHz 频率下, 相对介电常数与盐分呈现出良好的线性关系, 线性拟合方程的决定系数 R^2 高达 0.9813 和 0.9858; 该研究为真空醋渍蔬菜快速检测仪器的开发提供了理论参考。

关键词: 黄瓜; 真空醋渍; 相对介电常数; 介电损耗因子; 质量品质;

文章编号: 1673-9078(2013)11-2762-2766

Dielectric Deection of Salted Cucumber treated with Vacuum Acetic Impregnation

JIN Ya-mei¹, YANG Na¹, ZHANG Jin-fang¹, CHEN Hai-ying¹, JIN Zheng-yu², XU Xue-ming²

(1. School of Food Science and Technology, Wuxi 214122, China)

(2. State Key Lab of Food Science and Technology, JiangNan University, Wuxi 214122, China)

Abstract: The traditional indicators of pickled cucumber for vacuum acetic impregnation include acidity, texture profile, salinity and nitrite content. The dielectric properties of vacuum impregnated pickled cucumber were measured at 100 kHz~12 MHz frequency range from different time using a fast nondestructive method with parallel-plate capacitor. The results showed that both dielectric constant and loss factor of vacuum-impregnated pickled cucumber decreased monotonically as frequency increased. Negative correlations between dielectric parameters and vacuum impregnated time were observed. Dielectric parameters presented positive correlations with salt and nitrite contents, but no obvious relationship were remarked with acidity and texture profile. At 2.26 MHz and 12 MHz, R^2 of the linear regression equations for dielectric constant and salt content were 0.9813 and 0.9858, respectively. Dielectric measurement provided new information concerning pickled vegetables for vacuum impregnation.

Key words: cucumber; vacuum acetic impregnation; dielectric constant; loss factor; quality indicators

醋渍黄瓜是中国的一种传统风味腌制食品, 以其清爽独特的口感而深受人们喜爱。通过醋渍可以降低黄瓜腌制过程中的多余盐分, 达到供人们食用的水平, 并且能够抑制有害微生物的生长。盐分、亚硝酸盐含量、酸度和全质构参数(硬度、咀嚼性、粘性、胶着性、回复性、弹性等)通常作为检测醋渍黄瓜品质的主要指标^[1-2]。食品物料的介电特性介于导体和绝缘体之间, 可以用来表征物料对电磁辐射反应情况, 其介电特性包括相对介电常数 ϵ' 和介电损耗因子 ϵ'' 。相对

收稿日期: 2013-07-17

基金项目: “十二五”科技支撑计划(2012BAD37B01)

作者简介: 金亚美(1990-), 女, 博士, 主要从事食品浸渍技术开发研究

通讯作者: 徐学明(1968-), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事食品组分与物性方面的研究

介电常数 ϵ' 反应物质对电磁波能量的储存能力, 介电损耗因子 ϵ'' 反应物质将电磁波能量转化为热量的能力。介电检测技术可实现对农产品原料的介电特性进行测量, 进而方便地评估食品的理化参数和品质参数^[3-4]。食品体系中的电解质会对其介电特性产生影响, Bohigas X 等人^[5]发现在 1~20 GHz 下, 当醋酸溶液的浓度小于 10% 时, 相对介电常数和介电损耗因子均对醋酸浓度很敏感。Bengtsson N E 等人^[6]研究发现在 2800 MHz 下, 当在肉汁中添加 1% 的盐分时, 可造成相对介电常数增大 20% 而仅使介电损耗因子略有增大。Wang R 等人^[7]研究了盐分和蔗糖含量对经真空干燥处理的重组土豆片介电特性的影响, 发现食盐和蔗糖的添加都会使土豆片在低温下(-25~5 °C)的相对介电常数和介电损耗因子有所增加。在真空醋渍过程

中,必然伴随着黄瓜的组织细胞结构和化学成分的变化。目前报道中还没有关于真空醋渍黄瓜的介电特性与品质变化研究,而动态的呼吸式真空浸渍作为一种快速的非发酵腌制手段而常用于开发低盐腌制品中。本文考察了不同真空醋渍时间下预腌制黄瓜的介电参数和理化品质特征,旨在发现两者之间的联系并为建立一种快速的介电检测腌制菜品品质的方法提供依据。

1 材料与方法

1.1 原料

黄瓜,食盐(氯化钠含量99.6%),食醋(乙酸含量4%),购于无锡华润万家超市太湖店。主要仪器:精密阻抗分析仪(65120B,Wayne Kerr,英国),真空腌制机(zc-900,上海志程机械设备有限公司),GZ10-WY035Y手持折光仪,英国TA-XT2i物性测试仪。

1.2 醋渍黄瓜制作

原料黄瓜除去过度成熟的老瓜或有病虫害的瓜,然后将其削去花蒂和果柄,用刀对半剖开,挖去籽瓤并用清水洗净后,再切分成5 cm×1.5 cm×1.5 cm条状;切分后进行预腌,其中腌制盐分含量为黄瓜15%,放置时一层黄瓜撒一层盐,最后一层撒满盐,压上重物并腌制24 h;取出清洗后沥去水分进行真空醋渍;于17~22 °C下真空处理12 h(动态呼吸频率为真空25 min,常压5 min,真空度60 kPa),分别于0 h、2 h、4 h、6 h、8 h、10 h、12 h时取出并测试黄瓜的理化指标和介电特性,每组样品取3个作为平行。

1.3 介电特性测试

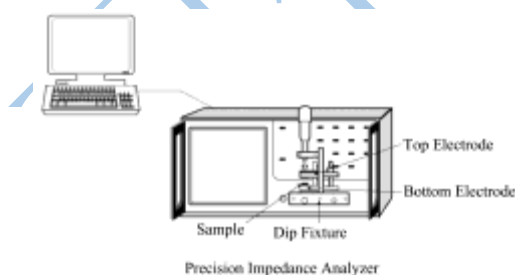


图1 实验装置图:精密阻抗分析仪

Fig.1 Equipment: Precision Impedance Analyzers (6500B Series)

切取片状黄瓜1.5 cm×1.5 cm×0.2 cm,采用阻抗分析仪和平行板电极测量其介电特性,图1为仪器装置图。整个测试过程在室温17~22 °C下进行。样品置

于两极板间的腔体,其测试原理为:平行极板间的电容与介电参数通过公式(1)直接相关,并与平行板电极间距成正比,和被测物质的截面积成反比。

$$\varepsilon = \frac{4\pi kdC}{S} \quad (1)$$

注:ε为绝对介电常数,pF/m;k为静电力常量,k=9.0×10⁹ N·m²/C²;d为平行板电极间距,m;C为被测物质的电容值,F;S为被测物质的截面积,m²。

相对介电常数ε'和介电损耗因子ε''分别为绝对介电常数的实部和虚部,如公式(2)中:

$$\varepsilon = \varepsilon' + j\varepsilon'' \quad (2)$$

精密阻抗分析仪直接测量物质的电容值,然后自动通过公式(1)、(2)计算得出相对介电常数ε'和介电损耗因子ε''。记录100 kHz~12 MHz频率区间72个频率点下的相对介电常数和介电损耗因子。测试前分别采用空气、标准电容和电阻对平行板电极进行开路、短路、高频校准。

1.4 理化指标测试

盐度:采用手持折光仪测定;亚硝酸盐含量:采用盐酸萘乙二胺比色法测定^[8];酸度测定:按照《GB/T12456-2008食品中总酸的测定》的方法进行测定;质构测定:采用英国TA-XT2i物性测试仪,取1.5 cm×1.5 cm×1.5 cm黄瓜丁块,用圆柱形铝制探头(直径20 mm)将其压缩到原高度的80%,质构分析在室温17~22 °C下进行,力距离形变曲线在探头以1 mm/s移动下进行记录硬度(N)、脆性(N)、弹性、内聚性、回复性^[9]。

1.5 数据统计分析

采用SPSS 13.0和Excel 2010进行数据处理,结果采用平均值±标准差的形式表示,用t检验和Pearson相关检验对数据进行差异性分析。采用origin 8.5进行图形绘制。

2 结果与讨论

2.1 醋渍期间黄瓜的介电频率相关性

图2和图3分别为真空醋渍处理始末,黄瓜的相对介电常数和介电损耗因子频谱图,在特定频率下不同醋渍时间下黄瓜的介电参数如图4和图5所示。

可以看出在100 kHz~12 MHz频域内,随着频率的增大,黄瓜的介电常数和损耗因子皆呈单调递减趋势。在100 k~1 MHz区间内,介电参数降低的趋势剧

烈。从不同真空浸渍时间给定频率下的介电参数值可以看出，随着真空醋渍时间的增长，黄瓜的介电常数和损耗因子呈现单调递减的趋势。在真空醋渍时，料液与黄瓜在抽真空过程中其物料内所含空气大量逸出而留下空隙，体系与大气压环境形成压力差，促进食盐或其他电解质离子迁徙，低压造成植物细胞的质壁分离或者果胶质分解，影响宏观质构特性变化^[10]。

杂的生理和生化反应，脂肪与蛋白质分解，水分流失而电解质浓度增加，宏观电导率提高而最终的介电参数也有提高的趋势，这是由于在交变电场下，离子传导作用增强而造成的介电损耗增加，但并未发现与储藏时间有显著性关系。对于植物这样带有细胞壁和细胞膜的“结构性”农产品如腌制蔬菜的介电特性还未曾有类似现象报道。

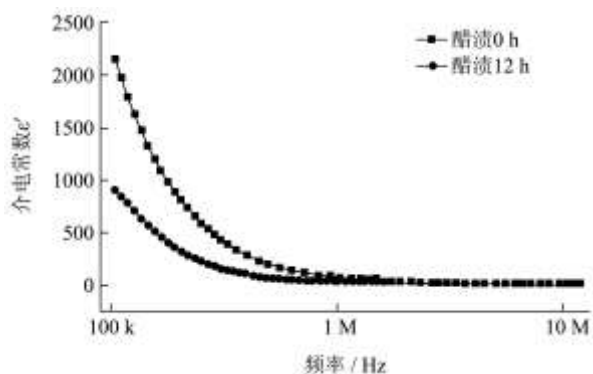


图 2 100 kHz-12 MHz 真空醋渍前后黄瓜相对介电常数的频率依存性

Fig.2 Frequency dependence of the dielectric constant of salted cucumber before and after vacuum acetic impregnation at 100 kHz~12 MHz

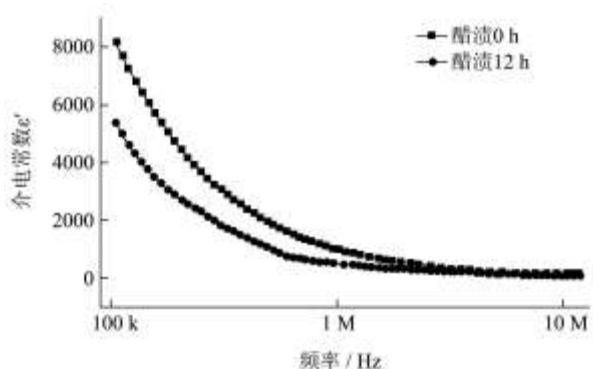


图 3 100 kHz-12 MHz 真空醋渍前后黄瓜损耗因子的频率依存性

Fig.3 Frequency dependence of the loss factor of salted cucumber before and after vacuum acetic impregnation at 100 kHz~12 MHz

类似的研究报道^[11]称鸡蛋在储藏过程中由于复

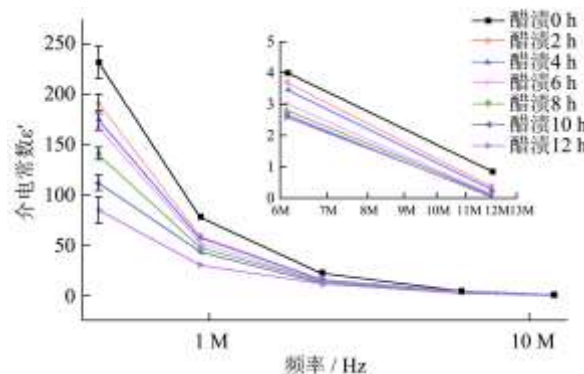


图 4 特定频率下不同时间真空醋渍处理黄瓜的相对介电常数

Fig.4 Dielectric constant of salted cucumber for vacuum acetic impregnation during different time at given frequencies

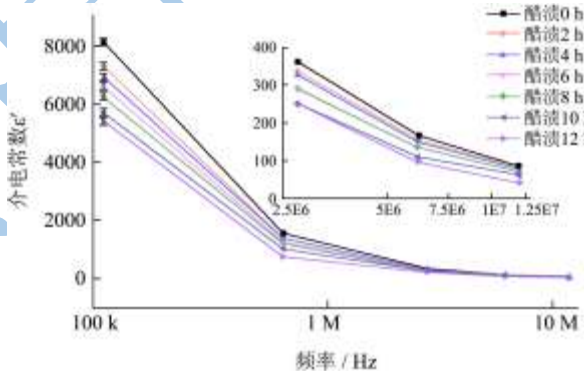


图 5 特定频率下不同时间真空醋渍处理黄瓜的介电损耗因子

Fig.5 Loss factor of salted cucumber for vacuum acetic impregnation during different time at given frequencies

2.2 真空醋渍黄瓜理化品质与介电特性

表 1 不同真空酸渍时间处理后黄瓜的理化特性

Table 1 Main characteristics of salted cucumber for vacuum acetic impregnation during different time

醋渍时间/h	食盐/%	亚硝酸盐/(mg/kg)	酸度/%	硬度/N	脆性/N	弹性	内聚性	回复性
0	19.61±0.47 ^a	3.43±0.04 ^a	0±0.00 ^f	4936±218 ^b	3073±154 ^a	0.56±0.03 ^d	0.62±0.02 ^a	0.44±0.03 ^a
2	14.60±0.21 ^b	3.11±0.02 ^c	1.12±0.03 ^e	3594±163 ^d	1757±17 ^f	0.71±0.01 ^a	0.55±0.02 ^b	0.34±0.03 ^{bc}
4	12.20±0.17 ^c	3.16±0.02 ^b	2.42±0.04 ^b	3918±139 ^c	1995±47 ^e	0.53±0.03 ^d	0.50±0.00 ^c	0.31±0.01 ^c
6	11.22±0.11 ^d	3.10±0.02 ^c	2.59±0.01 ^a	2379±95 ^e	1825±21 ^e	0.68±0.04 ^{ab}	0.55±0.02 ^b	0.30±0.01 ^{cd}
8	10.5±0.28 ^e	3.08±0.01 ^c	2.44±0.04 ^b	3655±127 ^d	1926±42 ^e	0.65±0.01 ^b	0.56±0.01 ^b	0.33±0.01 ^{bc}
10	9.92±0.05 ^f	3.03±0.02 ^d	2.32±0.03 ^c	4914±194 ^b	2106±51 ^c	0.64±0.01 ^b	0.50±0.00 ^c	0.39±0.04 ^{ab}
12	9.59±0.13 ^f	3.04±0.02 ^d	1.84±0.02 ^d	6178±275 ^a	2250±86 ^b	0.48±0.01 ^e	0.38±0.00 ^d	0.24±0.03 ^d

注：每个数字是3个测量值的平均值，同一列中的数据若不含相同字母做肩注，则表示数据在0.05水平上差异显著。

表1为黄瓜在真空醋渍过程中食盐、亚硝酸盐含量、酸度和质构特性变化趋势。可以看出食盐和亚硝酸盐的含量呈现减少的趋势，开始时分别为19.61%和3.43 mg/kg，结束时为9.59%和3.04 mg/kg。

动态呼吸式的真空浸渍造成黄瓜纤维组织松散而体积发生膨胀，植物纤维组织例如细胞膜和细胞壁的分子结合减弱，组织间隙增大黄瓜中离子及分子迁移运动所需克服的扩散活化能减少，所以造成氯化钠和亚硝酸盐向外扩散^[12]。黄瓜的酸度呈现先增加后减小的趋势，在经过真空浸渍6 h后达到最高，其值为2.59%，这可能是由于在起初的6 h期间，前期酸度的提高是由于大量的已解离氢离子渗入引起，由于黄瓜本身已含有食盐中的Na⁺、K⁺、Mg⁺、Cl⁻等电解质离子，在真空酸渍后期，随着醋酸分子的逐步增加，黄瓜内外渗透压逐渐平衡，可能造成前期大量渗入的氢

离子再次渗出而酸度降低。真空浸渍会造成蔬菜类植物原料的细胞膨压变化，故对蔬菜的质构影响较大^[13]。细胞膨压就是细胞质内液体对细胞壁生产的压力。前期的预腌是黄瓜在处于高浓度的食盐环境下完成的，黄瓜细胞组织脱水，原生质收缩，细胞壁与原生质层间产生空隙。预腌完成时，由于腌制盐卤中的缺氧环境以及盐胚细胞严重脱水导致细胞衰亡，细胞膜和细胞壁的半渗透性已经变为全渗透性^[14]，故在后期反复真空浸渍过程中，环境中的醋酸溶液不断进入黄瓜内部，细胞膨压恢复。质构参数可以得知，黄瓜的硬度和脆性先降低后逐渐升高是与真空浸渍后细胞膨压有一定关系。脆性是食用蔬菜时，它对牙齿反作用力大小的衡量，属于腌制蔬菜的一个重要品质指标。但是弹性、粘聚性和回复性则无明显的规律性变化。

表2 特定频率下真空醋渍黄瓜理化品质与介电参数的相关性

Table 2 Relativity between dielectric properties and quality indicators for vacuum acetic impregnation at given frequencies

理化品质	相对介电常数 ϵ'					介电损耗因子 ϵ''				
	453.34 kHz	945.84 kHz	2.26 MHz	6.15 MHz	12 MHz	100 kHz	633 kHz	2.76 MHz	6.16 MHz	12 MHz
盐分	0.892**	0.920**	0.991**	0.923**	0.993**	0.934**	0.801*	0.886**	0.835*	0.763*
亚硝酸盐	0.829*	0.892**	0.947**	0.820*	0.957**	0.864*	0.744	0.817*	0.760*	0.678
酸度	-0.618	-0.662	-0.838*	-0.737	-0.908**	-0.702	-0.483	-0.648	-0.550	-0.449
硬度	-0.561	-0.439	-0.221	-0.327	-0.066	-0.458	-0.609	-0.445	-0.571	-0.644
脆性	0.359	0.505	0.641	0.404	0.746	0.427	0.248	0.349	0.253	0.170
弹性	0.257	0.172	-0.003	0.087	-0.098	0.178	0.322	0.124	0.272	0.417
内聚性	0.847*	0.858*	0.724	0.666	0.645	0.804*	0.877*	0.740	0.828*	0.890*
回复性	0.607	0.751	0.683	0.547	0.695	0.608	0.648	0.507	0.563	0.655

注：**在0.01水平(双侧)显著相关,*在0.05水平(双侧)显著相关。

为了寻找介电特性与醋渍黄瓜内部品质之间的关系，分别对453.34 kHz、945.84 kHz、2.26 MHz、6.15 MHz、12 MHz 频率下的相对介电常数和100 kHz、633 kHz、2.76 MHz、6.16 MHz、12 MHz 频率下的损耗因子与真空浸渍黄瓜的理化参数进行pearson相关性分析，结果见表2。发现在这些频率下，真空醋渍黄瓜介电参数与盐分和亚硝酸盐含量之间的相关性较为显著，而其介电参数与质构参数之间的相关性不显著。因此，对以上频率下真空醋渍黄瓜的介电参数与其盐分和亚硝酸盐含量进行线性回归拟合分析，表3是回归拟合R²大于0.85的线性方程。其中，2.26 Mz和12 MHz下真空醋渍黄瓜的相对介电常数与盐分拟合方程的R²值较高,分别为0.9813和0.9858，结果如图4所示。但亚硝酸盐和介电参数之间的线性拟合方程的R²并不是很理想。结果表明，利用真空醋渍黄瓜在特定频率下的介电参数可以对其盐分进行很

好的表征,为实现腌渍黄瓜的快速品质检测提供依据。

表3 特定频率下真空醋渍黄瓜理化品质与介电参数的线性回归方程

Table 3 Regression equations and R² values for correlations between dielectric properties and quality indicators for vacuum acetic impregnation at given frequencies

参数		拟合方程	R ²	频率 /Hz
因变量 y	自变量 x			
盐分/%	相对介电常数	y=1.1006x-3.516	0.9813	2.26 M
盐分/%	相对介电常数	y=5.9371x-6.3405	0.852	6.15 M
盐分/%	相对介电常数	y=12.414x+9.4176	0.9858	12 M
亚硝酸盐 / (mg/kg)	相对介电常数	y=0.0405x+2.5452	0.896	2.26 M
亚硝酸盐 / (mg/kg)	相对介电常数	y=0.461x+3.0205	0.9156	12 M
盐分/%	介电损耗因子	y=246.61x+3558.9	0.8722	100 k

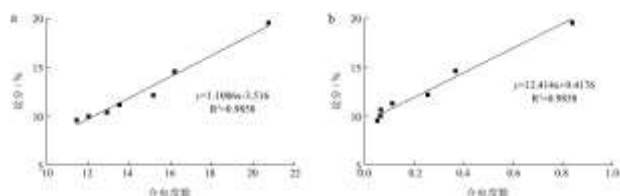


图6 真空醋渍黄瓜 2.26MHz (a)、12MHz (b) 下相对介电常数-盐分拟合方程

Fig.6 Fitting equations between dielectric constant and salt content for vacuum acetic impregnation at 2.26 MHz (a) and 12MHz (b)

3 结论

3.1 采用阻抗分析仪的平行板电极测量了低频区间真空醋渍黄瓜的介电特性,发现真空醋渍黄瓜的相对介电常数 ϵ' 和介电损耗因子 ϵ'' 都随频率升高而单调递减。真空醋渍处理黄瓜的介电参数与时间存在负相关的关系。

3.2 真空浸渍造成黄瓜纤维组织松散而膨压升高,其食盐和亚硝酸盐的含量呈现降低的趋势,酸度呈现先增加后减小的趋势。在 453.34 kHz、945.84 kHz、2.26 MHz、6.15 MHz、12 MHz 频率下的真空醋渍黄瓜的相对介电常数与盐分和亚硝酸盐含量存在着良好的相关性;在 100 kHz、633 kHz、2.76 MHz、6.16 MHz、12 MHz 频率下真空醋渍黄瓜的介电损耗因子与盐分和亚硝酸盐含量也存在着较好的相关性。然而介电参数与酸度、质构等指标之间没有显示出较好的相关性。

3.3 在 2.26 MHz 和 12MHz 频率下,真空醋渍黄瓜与盐分之间的线性拟合方程分别为 $y=1.1006x-3.516$, $R^2=0.9858$; $y=12.414x+9.4176$, $R^2=0.9858$ 。本研究为基于介电特性的酸渍黄瓜品质的评定提供了参考方法。

参考文献

- [1] 姜松,何莹,赵杰文.水果黄瓜在贮藏过程中力学品质变化的研究[J].食品科学,2007,28(2):322-326
Jiang Song, He Ying, Zhao Jie-wen. Study on Changes of Mini-cucumber Mechanical Properties during Storage [J]. Food Science, 2007, 28(2): 322-326
- [2] 石振兴,胡永金,朱仁俊.腌制蔬菜的品质及亚硝酸盐问题研究进展[J].中国调味品,2009,34(5):25-29
Shi Zhen-xing, Hu Yong-jin, Zhu Ren-jun. The quality of pickled vegetables and the progress on the nitrite issue [J]. China Condiment, 2009, 34(5): 25-29
- [3] Castro-Giralde M, Fito P J, Chenoll C, et al. Development of a dielectric spectroscopy technique for determining key chemical components of apple maturity [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry. 2010,58: 3761-3766
- [4] Kuang W, Nelson S O. Low-frequency dielectric properties of biological tissues: a review with some new insights [J]. American Society of Agricultural Engineering, 2010, 41(1): 173-184
- [5] Bohigas X, Tejada J. Dielectric properties of acetic acid and vinegar in the microwave frequencies range 1-20 GHz [J]. Journal of Food Engineering, 2009, 94: 46-51
- [6] Bengtsson N E, Risman P O. Dielectric properties of foods at 3 GHz as determined by a cavity perturbation technique [J]. Journal of Microwave Power, 1971, 6: 8-24
- [7] Wang R, Zhang M, Mujumdar A S, et al. Effect of salt and sucrose content on dielectric properties and microwave freeze drying behavior of re-structured potato slices [J]. Journal of Food Engineering, 2011, 106: 290-297
- [8] 高琼,李洁,王清章,等.兰溪小萝卜在腌制过程中品质变化规律的研究[J].中国调味品,2007,6:32-35
Gao Qiong, Li Jie, Wang Qing-zhang, et al. Study on quality in the small radish of Lanxi pickled processing [J]. China Condiment, 2007, 6: 32-35
- [9] Kohyama K, Kato-Nagata A, Shimada H, et al. Texture of sliced cucumbers measured by subjective human-bite and objective instrumental tests [J]. Journal of Texture Studies, 2012, 44(1): 1-11
- [10] 龚海辉,谢晶,张青,等.真空浸渍在果蔬加工中的应用[J].食品工业科技,2008,5:291-294
Gong Hai-hui, Xie Jing, Zhang Qing, et al. Application of vacuum impregnation to the processing of fruits and vegetable [J]. Science and Technology of Food Industry, 2008, 5: 291-294
- [11] Ragni L, Al-Shami A, Mikhaylenko G, et al. Dielectric characterization of hen eggs during storage [J]. 2007, 82: 450-459
- [12] Barat J M, Chiralt A, Fito P. Effect of osmotic solution concentration, temperature and vacuum impregnation pretreatment on osmotic dehydration kinetics of apple slices [J]. Food Science and Technology International, 2001. 7: 451-456
- [13] 段永涛,张德翱.真空浸渍工艺的研究与应用[J].真空, 2003,4:54-57
Duan Yong-tao, Zhang De-ao. The study and application about vacuum infusion technique [J]. Vacuum, 2003, 4: 54-57
- [14] 罗物,刘成国,陈瑶,等.真空腌制技术及其在食品加工中的应用研究[J].肉类研究,2010,6:31-34

Luo Yang, Liu Cheng-guo, Chen Yao, et al. Application of vacuum curing on the processing of Chinese Bacon [J]. Meat

Research, 2010, 6: 31-34

现代食品科技