

# 榨菜盐分检测方法分析研究

孙钟雷 (长江师范学院生命科学与技术学院, 重庆 408100)

**摘要** 榨菜盐分检测对榨菜加工过程、成品检验有重要意义。针对榨菜盐分检测特点,对滴定法、比重法、电导率仪测试法、电子舌技术测试法的测试原理、测试过程进行分析研究,并且对4种方法的测试范围、优缺点进行对比,总结了榨菜盐分检测现状,展望了榨菜盐分检测的发展趋势,为榨菜盐分检测的研究提供帮助,为榨菜产业的快速发展提供技术支持。

**关键词** 榨菜;盐分检测;滴定法;比重法;电导率仪;电子舌

**中图分类号** S637.1 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2013)09-04048-02

## Analysis and Study on Determination Method of Salt Content in Mustard

SUN Zhong-lei (Department of Life Science and Technology, Yangtze Normal University, Chongqing 408100)

**Abstract** Determination of salt content in mustard has great significance to processing, inspection. The test principle and process of some determination methods were analyzed, such as titrimetry, methods for specific gravity, conductivity meter and electronic tongue, their test range and characters were compared. The current situation of determination of salt content was summarized, the development trend was forecasted. The study could help the research on determination of salt content in mustard and provide technology support to the rapid development of mustard industry.

**Key words** Mustard; Determination of salt content; Titrimetry; Methods for specific gravity; Conductivity meter; Electronic tongue

榨菜是一种深受消费者喜爱的酱腌菜产品,它是将茎瘤芥在高浓度食盐中腌制发酵得到的<sup>[1]</sup>,它主要产自重庆和浙江,其中以重庆涪陵榨菜最为有名。在榨菜生产中,需要对茎瘤芥进行多次盐腌、多次脱盐,盐分对榨菜生产尤为重要<sup>[2]</sup>。在榨菜腌制时,盐分的比例、浓度决定着腌制成熟度和腌制的时间,也最终影响榨菜的风味。在脱盐加工过程中,脱盐液的盐分含量直接影响到脱盐生产工序,对榨菜脱盐液盐分的准确监测,可以降低返工率,节约劳动成本,提高生产效率。随着人们对饮食健康认识的深入,发现过高的盐分摄入对身体健康有害,低盐榨菜成为榨菜产品的发展趋势,然而盐分过低又不能有效抑制微生物的生长,因此对榨菜产品中的盐分含量准确检测、精确控制是非常重要的。目前,对榨菜盐分的分析检测主要有滴定法、比重法、电导率仪测试法、电子舌技术测试法等。这些方法都有各自的特点,有的检测操作繁琐、测试精度达不到要求,有的测试时间长、不能实现在线检测。因此,笔者针对榨菜盐分检测现状,综合分析研究这些方法的测试原理、测试流程、测试特点、应用现状,为实现榨菜盐分的快速准确检测提供参考。

## 1 榨菜盐分的检测方法

**1.1 滴定法** 滴定法是食品中盐分检测的常用方法<sup>[3]</sup>,目前榨菜中盐分也是用此方法检测的<sup>[4]</sup>,它的原理是利用硝酸银和氯化钠的化学反应,通过计算标准滴定溶液的量来测定。滴定法主要包括间接沉淀滴定法、直接沉淀滴定法、电位滴定法。

间接沉淀滴定法测试原理是待测溶液经酸化处理后,加入过量的硝酸银溶液,以硫酸铁铵为指示剂,用硫氰酸钾标准滴定溶液滴定过量的硝酸银,根据硫氰酸钾标准滴定液的

消耗量,计算待测溶液中盐分的含量。所用的主要试剂有冰乙酸、蛋白质沉淀剂、硝酸溶液、硝酸银、硫酸氢钾、硫酸铁铵等。主要测试过程:先将榨菜试样捣碎、过滤制成待测溶液,然后使用硝酸银进行氯化物沉淀,并过滤得滤液,最后使用硫氰酸钾标准溶液滴定滤液至淡红棕色。

直接沉淀滴定法测试原理是以铬酸钾为指示剂,用硝酸银标准溶液滴定待测溶液,根据硝酸银标准滴定液的消耗量,计算待测溶液中盐分的含量。所用的主要试剂有冰乙酸、蛋白质沉淀剂、铬酸钾、硝酸银、氢氧化钠、酚酞乙醇溶液等。主要测试过程:先将榨菜试样捣碎、过滤制成待测溶液,然后使用硝酸银标准溶液滴定待测溶液至红黄色。

电位滴定法测试原理是待测溶液经酸化处理后,加入丙酮,以玻璃电极为参比电极,银电极为指示电极,用硝酸银标准滴定溶液滴定,根据电位的“突跃”,确定滴定终点,按硝酸银标准滴定溶液的消耗量,计算待测溶液中盐分的含量。所用的主要试剂有丙酮、蛋白质沉淀剂、硝酸溶液、硝酸银等。主要测试过程:先将榨菜试样捣碎、稀释、过滤制成待测溶液,然后加入硝酸溶液和丙酮,并将2种电极插入待测溶液,使用硝酸银标准溶液滴定,根据电位数值判断滴定终点。

**1.2 比重法** 溶液的比重决定于溶液中盐分的数量,盐分含量不同,它的比重也就不同<sup>[5]</sup>。比重法就是根据这一原理进行盐分测试的,是一种间接的物理测定方法。常见的测试工具有比重计、波美计、比重瓶等。主要测试过程:首先使用比重测试工具测出不同盐度标准氯化钠溶液的比重,建立浓度与比重的关系模型,然后将榨菜试样捣碎、稀释、过滤制成待测溶液,再使用比重测试工具测试待测溶液的比重,最后利用关系模型计算出榨菜试样的浓度。比重法已广泛应用于食品、土壤、海水盐分的检测,也可用于榨菜盐分的检测<sup>[6-8]</sup>。

**1.3 电导率仪测试法** 溶液的电导率与溶液中的电解质有关,盐分是一种强电解质,盐分浓度与其电导率值有一定相关性,通过电导率仪测定盐溶液的电导率值,然后建立两者

**基金项目** 科技富民强县专项行动计划(榨菜产业发展关键技术集成应用与创新服务体系构建);重庆市教委科学技术研究项目(KJ101302)。

**作者简介** 孙钟雷(1979-),男,河南南阳人,讲师,博士,从事食品智能检测与评价研究。

**收稿日期** 2013-04-10

关系方程,从而间接测定出盐分含量。电导率仪主要包括电导电极、温度电极、信号处理系统、结果显示部分。在测试榨菜盐分时先将榨菜试样捣碎、稀释、过滤制成待测溶液,同时配制标准氯化钠溶液,利用电导率仪先测试标准氯化钠溶液建立电导率与盐分浓度关系方程,然后再测试榨菜处理液,将测得的电导率值带入关系方程求得榨菜盐分含量。测试过程是:先将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 PC 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,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 10 s,使用安装在 PC 计算机上的软件保存测试数据,并进行处理分析。

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<sup>[9-11]</sup>;分析土壤中盐分含量与电导率之间的关系<sup>[12-14]</sup>;使用电导率仪测定生理盐水中氯化钠的浓度<sup>[15]</sup>;利用电导率法测定芦笋罐头中氯化钠的含量水平<sup>[16]</sup>。

**1.4 电子舌技术测试法** 电子舌技术,也称为人工味觉识别技术,是近年来发展起来的新颖的食品分析、识别和检测技术,它模拟人的味觉器官,通过味敏传感器与食品液体发生电化学反应,从而检测食品液体成分的种类和浓度。电子舌系统主要包括味敏传感器、温度传感器、信号采集器、数模转换器等硬件,校正模型程序、控制程序、系统界面等软件。味敏传感器是电子舌的核心部件,主要有离子选择电极、膜电位分析传感器、伏安分析传感器、光电味觉传感器等。在测试榨菜盐分时先将榨菜试样捣碎、过滤制成待测溶液,将电子舌的味敏电极插入待测液中获取样品的电信号,电信号经过分析处理后,通过校正模型间接换算成盐分浓度,并显示盐分浓度。

近几年,电子舌技术已能够准确判断酸、甜、苦、咸、鲜等基本味道,已被广泛应用于食品、医药、化妆品、化工、环境监测等领域<sup>[17-20]</sup>。国内电子舌应用的研究较少,主要使用膜电位分析的味觉传感器、伏安分析味觉传感器、光电方法的味觉传感器,对茶叶品质和饮料成分进行鉴别检测。国外的研究主要是针对酒类品质的鉴定和年份确定,主要使用多通道电极味觉传感器、生物味觉传感器、基于表面等离子共振味觉传感器等。电子舌可以对盐分含量进行检测,主要采用复合体薄膜电极和伏安电极对盐离子进行检测,针对食盐含量的检测有专门对  $\text{Na}^+$ 、 $\text{Cl}^-$  敏感的电极。目前,已研制出基于电子舌的榨菜盐分检测装置,针对榨菜脱盐液成分进行检测和监测<sup>[21]</sup>。

## 2 检测方法的对比分析

榨菜按其含盐量的高低可分为 3 类:低盐类、中盐类、高盐类<sup>[2]</sup>。低盐榨菜是指含盐量在 5%~8% 的榨菜;中盐榨菜是指含盐量在 8%~12% 的榨菜;高盐类榨菜是指含盐量

在 12%~15% 的榨菜。我国传统的榨菜是用 15%~20% 的盐腌制的,通常属高盐类榨菜。不同盐分类别的榨菜在盐分检测上也有一定差异。在整个榨菜生产过程中,如果是全型高盐榨菜,需要在腌制成熟后检测盐分;如果是低盐方便榨菜,需要对腌制成熟的高盐榨菜盐坯进行盐分检测,再对榨菜丝脱盐时的脱盐液进行盐分检测,再对方便榨菜成品检测盐分,其中对脱盐液的检测最好是在线检测。

针对榨菜的种类及其加工过程,笔者对滴定法、比重法、电导率仪测试法、电子舌技术测试法 4 种盐分测试方法进行了比较分析。其中,滴定法是榨菜标准中规定的方法,也是最经典、最常规的方法,它适合于各类别榨菜的盐分测试,测试结果也较为准确。其中间接沉淀滴定法用的最多,直接沉淀滴定法、电位滴定法次之。但是,滴定法操作繁琐,不仅需要配制药剂,而且还需要人工滴定操作;滴定终点不易把握,无论是指示剂颜色的判断,还是电极电位的突跃变化;整个操作过程时间长,大于 3 min,不适合盐分在线检测和实时监测。

比重法在盐分检测上属于简易方法,它是通过对整个溶液密度变化测试而间接测定的,而榨菜处理液除了盐分以外还有其他成分,因此干扰较大,测试结果不很准确。对于高盐榨菜需要进行稀释处理。比重法测试操作简单,测试结果计算简便,测试时间短,可以用于在线检测。

电导率仪测试法属于物理测试方法,它是通过对榨菜处理液电导率变化测试而间接测试的,而榨菜处理液除了盐分以外还有其他电解质成分,因此易受干扰,测试结果有一定误差,但是优于比重法。电导率仪测试法操作简单,测试结果计算简便,测试时间短,可以用于在线检测。但是目前没有高电极系数的电导电极,因此对于高盐榨菜需要进行稀释操作。

电子舌技术测试法是属于电化学方法,通常使用针对氯离子、钠离子的选择电极或者是膜电位分析传感器,不易受榨菜处理液中的其他离子干扰,测试结果准确,而且可用于不同类型的榨菜盐分测试。电子舌技术测试法操作简单,结果显示直观,测试时间短,适用于在线检测和实时监测。但是相对于比重法和电导率仪法,仪器成本较高。

## 3 结论与展望

通过对榨菜生产加工过程及榨菜盐分检测方法进行分析研究可以看出,滴定法是榨菜盐分检测的国标方法,是当前榨菜检验的主要方法,但是随着榨菜产业的快速发展,滴定法已经不能满足榨菜盐分快速检测的要求,尤其是在线检测。比重法由于检测准确度偏低、易受干扰,榨菜盐分检测已不再使用此方法。电导率仪测试法和电子舌技术测试法是榨菜盐分检测的新方法,它们能满足榨菜盐分快速、在线检测的要求,但是需要进一步提高电极的专一性,进一步完善校正模型,提高检测准确度。

随着食品行业的发展,榨菜已经由传统、特色食品转变成现代化、快捷、方便食品,因而榨菜的加工检验也需要快

(下转第 4056 页)

**2.4.2 溶出速率的比较。**根据对数正态分布和 Weibull 分布计算  $T_{0.5}$ 、 $T_d$ 、 $T_{0.7}$ 、 $T_{0.8}$ 、 $T_{0.9}$ 、 $m$  等溶出参数,采用两样本间均数的  $t$  检验,可见超微粉与细粉中丹酚酸 B 溶出 50%、63.2%、70%、80%、90% 所需的时间均具有显著性差异 ( $P < 0.05$ )。丹参超微粉中丹酚酸 B 溶出速率明显高于细粉 (表 3)。

表 3 丹参超微及细粉中丹酚酸 B 溶出参数 min

项目	对数正态		Weibull	
	超微	常规	超微	常规
$T_{0.5}$	0.650	2.527	0.919	2.648
$T_d$	1.996	6.939	2.168	6.791
$T_{0.7}$	3.559	11.675	3.352	10.955
$T_{0.8}$	8.327	25.097	6.616	23.111
$T_{0.9}$	19.483	53.949	15.310	58.054
$m$	0.271	0.301	0.427	0.389

注:  $T_{0.5}$ 、 $T_d$ 、 $T_{0.7}$ 、 $T_{0.8}$ 、 $T_{0.9}$  分别表示溶出 50%、63.2%、70%、80%、90% 所需的时间,  $m$  表示所拟合的直线的斜率。

### 3 结论与讨论

丹参的化学成分有脂溶性和水溶性两大类,水溶性成分主要为酚酸类物质。丹参酚酸类成分具有抗氧化、抗心肌缺血、抗动脉粥样硬化、抗脑缺血、抗肝脏纤维化及抗肿瘤作用<sup>[6-7]</sup>,是丹参的主要药效成分。故该研究用高效液相色谱法测定丹酚酸 B 的含量,以考察丹参超微粉碎对体外溶出的影响。

粉体 HPLC 图谱显示,超微粉及细粉在相同保留时间有相同吸收峰,但峰值有明显差异。可以说明丹参经过超微粉碎后,没有生成新的物质,其药效学物质基础没有发生质的

变化。但药材经超微粉碎后细胞壁破裂,细胞内化学成分可充分暴露出来,从而提高了化学成分的释放速度及释放量,使吸收峰值发生了明显的变化。

体外溶出试验显示,在 3 h 内,丹参超微粉的溶出量大于细粉,但两者没有显著性差异。且 3 h 丹酚酸 B 溶出量与其绝对含量无显著性差异,即在该条件下超微粉和细粉中丹酚酸 B 均能充分溶出。但超微粉溶出速率常数  $T_{0.9}$  为 15.310 min,而细粉  $T_{0.9}$  为 58.054 min,有显著性差异 ( $P < 0.05$ ),说明丹参超微粉可显著增大丹酚酸 B 的溶出速度。其原因可能是超微粉碎过程击碎丹参细胞壁,药材比表面积增大,导致其溶出速率增大。

综上所述,超微粉碎技术可明显增加药材的溶出量,中药的疗效与其有效成分的溶出量密切相关,提高药材中有效成分的溶出量,则可提高临床疗效。有关超微粉碎对丹酚酸 B 的溶解性的影响机制及丹参药材超微粉碎后的药理作用变化有待进一步研究。

### 参考文献

- [1] 国家药典委员会编. 中华人民共和国卫生部药典. 一部[S]. 北京: 化学工业出版社, 2010: 70.
- [2] 闻阁, 李可强, 张帅. HPLC 法测定乳康颗粒中丹酚酸的含量[J]. 中华中医药学刊, 2007, 25(4): 824 - 825.
- [3] 张春风, 李凯, 杨中林. 续断超微粉与细粉中续断皂苷 VI 溶出特性比较研究[J]. 中成药, 2010, 32(1): 100 - 102.
- [4] 丁志平, 肖相国, 杨帆, 等. 红花细粉体与超微粉体溶出度比较试验[J]. 中国实验方剂学杂志, 2008, 14(12): 26 - 29.
- [5] 陈绪龙, 赵国巍, 廖正根, 等. 当归超微粉体和细粉体的粉体学性质比较[J]. 中国实验方剂学杂志, 2010, 16(18): 1 - 5.
- [6] 于金玲. 丹酚酸 B 药理作用研究进展[J]. 天津药学, 2012(3): 64 - 68.
- [7] 王蓉, 原永芳. 丹酚酸 B 药理作用的研究概况[J]. 中医药导报, 2011(4): 130 - 132.
- [8] 王蓉, 原永芳. 丹酚酸 B 药理作用的研究概况[J]. 中医药导报, 2011(4): 130 - 132.
- [9] 王蓉, 原永芳. 丹酚酸 B 药理作用的研究概况[J]. 中医药导报, 2011(4): 130 - 132.
- [10] 王蓉, 原永芳. 丹酚酸 B 药理作用的研究概况[J]. 中医药导报, 2011(4): 130 - 132.
- [11] 王蓉, 原永芳. 丹酚酸 B 药理作用的研究概况[J]. 中医药导报, 2011(4): 130 - 132.
- [12] 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.
- [13] 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.
- [14] SUN J X, KANG Y H, WAN S Q, 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] WINQUIST F, SODERSTROM C, KRANTZ RULCKER. Recognition of six microbial species with an electronic tongue[J]. Sensors and Actuators, 2003, 89: 248 - 255.
- [18] 滕炯华, 袁朝辉, 王磊. 基于电子舌技术的果汁饮料识别[J]. 测控技术, 2004, 23(11): 4 - 5.
- [19] 林科. 电子舌研究进展及其在食品检测中的应用研究[J]. 安徽农业科学, 2008, 36(15): 6602 - 6604.
- [20] VLASOV Y, LEGIN A, RUDNITSKAYA A M. Electronic tongue-new analytical tool for liquid analysis on the basis of non-specific sensors and methods of pattern recognition[J]. Sensors and Actuators, 2000, 65: 235 - 236.
- [21] 孙钟雷, 赵婷婷, 袁娅, 等. 一种基于电子舌的榨菜盐分检测装置: 中国, 201110325591.6 [P]. 2011 - 10 - 24.

(上接第 4049 页)

速化、便捷化,对于榨菜盐分检测需要更准确、快速、简便、在线、无损的检测方法。

### 参考文献

- [1] 刘璞, 吴祖芳, 翁佩芳. 榨菜腌制品风味研究进展[J]. 食品研究与开发, 2006, 27(1): 158 - 161.
- [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] 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.
- [5] 沈瑞士. 利用比重计测定溶性盐总量[J]. 土壤, 1958(3): 27 - 29.
- [6] 姚承宗, 朱芳谕, 虞心南. 用塑料比重计测定土壤和地下水溶性盐总量[J]. 土壤通报, 1960(4): 56 - 59.
- [7] 黄佩伦, 韩仲果. 密度法在盐检测中的应用[J]. 海湖盐化工, 1997, 27(3): 158 - 161.
- [8] 于鸿仙. 海水盐度与比重的简易换算式[J]. 水产科技情报, 1985(2): 17 - 19.
- [9] 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.
- [10] 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.
- [11] 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