

电阻抗分析法在大米浸泡和糊化过程中的应用

江正强 李里特 丰田净彦 吹上舞
(中国农业大学食品学院) (神户大学农学系)

摘要 用 FFT 电阻抗分析法研究大米在浸泡和糊化过程中电阻抗的变化。采用“修正 Hayden 模型”的等价电路模型和非线性最小二乘法解析出细胞内电阻 R_s 、细胞膜电容 C_m 、细胞外电阻 R_a 和相角 ψ ，从细胞组织方面分析这些变化的机理。

关键词 大米; 浸泡; 糊化; 等价电路; FFT 电阻抗分析法

分类号 TS 207.7

Application of the Impedance Spectroscopy in Soaking and Gelatinizing of Rice

Jiang Zhengqiang Li L ite Kiyohiko Toyoda Maiko Fukegami
(College of Food Science and Engineering, CAU) (Faculty of Agriculture, Kobe University)

Abstract The impedance changes of rice in soaking and gelatinizing have been studied by FFT noise impedance spectroscopy. Rice consist of cell tissues, and can be regarded as the dielectric system. The parameters (R_a , R_s , C_m and ψ) can be detem ined by “modified hayden model” and the nonlinear least square method. The mechanism of these changes can be explained according to the cell tissues

Key words rice; soaking; gelatinizing; equivalent circuit; FFT noise impedance spectroscopy

农产品细胞膜的结构类似电容器, 绝缘性的细胞膜将细胞液分为细胞内和细胞外 2 部分, 这一结构使细胞组织表现出特有的电学性质, 称为生物电阻抗。通过对生物材料电阻抗的测定, 能反映出细胞组织状态的一些变化。近年来在农畜水产品和细胞性食品的非破坏检测中, 由于生物电阻抗分析法能够监控产品中的水分含量, 有效判定诸如凝胶化、真菌污染的程度和农产品的成熟度等^[1]而倍受关注。

大米的浸泡和糊化是大米制品加工中 2 个重要的单元操作, 对成品口感和风味影响很大^[2]。采用常规分析法分析大米浸泡和糊化过程一般比较烦琐, 本研究中用电阻抗分析法直接测定大米在吸水和糊化过程中电阻抗的变化, 这种方法能够进行非破坏、快速和在线测定, 通过了解这些过程中大米电学性质的变化, 为产品加工工艺的制定和成品品质的控制等提供科学依据。

1 原料和方法

1.1 原料

大米, 采用日本滋贺县 1997 年产越光大米。

收稿日期: 1999-09-28

江正强, 北京清华东路 17 号 中国农业大学(东校区) 294 信箱, 100083

1.2 生物电阻抗分析法

当微弱交流电流通过生物材料时, 该生物材料表现出特有的电阻抗特性, 在低电流密度情况下, 生物材料可以看作具有线性关系的介电系统。如图 1 所示, 生物组织的相对介电常数 ϵ 典型地随频率 ω 的增大而减小, 并分为 3 个阶段, 分别称为 α 、 β 和 γ 分散^[3], 其中 β 分散是由细胞本身的构造引起的, 也称构造分散, 可分为 β_1 、 β_2 分散。 β_1 分散由细胞膜引起, 发生在 100 Hz~ 1 MHz 的频率范围内; β_2 分散由细胞内诸如液泡、线粒体等膜器官引起, 出现在 1~ 100 MHz 的频率范围内^[4]。本文中研究的大米的电阻抗特性在 β 分散范围内(特别是在 β_1 分散范围内)。

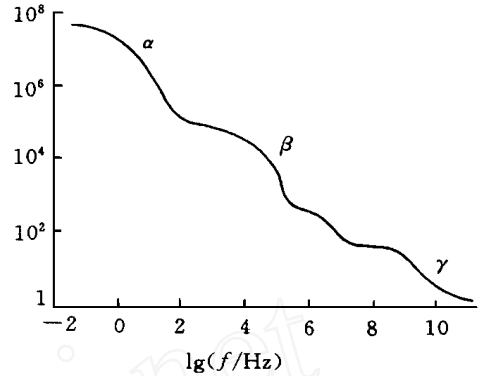


图 1 细胞组织的介电特性

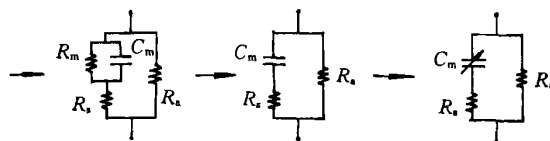
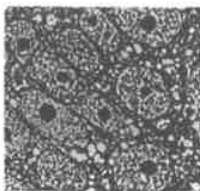
当生物材料受近似直流的低频率交流电作用时, 由于细胞膜的绝缘性, 使得电流从细胞周围流过。当有高频率交流电通过时, 细胞膜的绝缘性降低, 细胞内也有电流通过^[5]。由于细胞膜内外的电阻抗随电解质浓度的不同而变化, 测定不同频率下的电阻抗, 可以了解细胞内外电解质、水分的变化; 通过细胞膜水分迁移情况和细胞膜本身的变化等, 进而分析生物材料的宏观变化。

1.3 电阻抗测定装置

采用带有 FFT 频谱分析器的电阻抗在线测量装置。噪音通过稳压器后作用于试样, 应用电流和反应电压被测量后, 信号数字化, 电阻抗值用 FFT 频谱分析器由互相关函数和自相关函数计算出; 外加电压 10mV, 在 0.1~ 100 kHz 频率范围内取 400 个测定点, 由这 400 点组成的 Cole-Cole 图显示在分析器的窗口上; 复数电阻抗的实部和虚部由计算机记录, 然后解析出等价电路模型中的各个参数^[1]。

1.4 等价电路模型

为了分析测定的电阻抗与细胞组织特性的关系, 需要使用等价电路模型。Hayden 等根据细胞的结构提出了“Hayden 模型”(图 2)。该模型是由细胞外电阻 R_a 、细胞内电阻 R_s 、细胞膜电阻 R_m 和细胞膜电容 C_m 这 4 要素构成, 由于 R_m 远远大于 R_a 和 R_s , 故 R_m 可以省略, 得到“简化 Hayden 模型”。根据细胞膜电容与频率有关的假说, 引入恒定的相角 ψ , 这样可以进一步得到“修正 Hayden 模型”^[1]。本研究中使用“修正 Hayden 模型”分析频率低于 100 kHz 时的电阻抗特性。在修正模型中总电阻抗 Z 可表示成下式:



(a) Hayden 模型 (b) 简化 Hayden 模型 (c) 修正 Hayden 模型

图 2 等价电路模型

$$Z = 1 / [(1/R_a) + 1/(R_s + Z_m)] = \text{Re } z + j \cdot \text{Im } z \quad Z_m = [(\cos \psi + j \cdot \sin \psi) / C_m] \cdot \omega$$

式中: $\text{Re } z$, $\text{Im } z$ 分别是复数电阻抗 Z 的实部和虚部; Z_m 是细胞膜的复数电阻抗; ω 是角频率, $\text{rad} \cdot \text{s}^{-1}$; ψ 是相角, rad .

为了确定模型中的参数 R_a , R_s , C_m 和 ψ , 用复数非线性最小二乘法 (CNLS) 分析已测数据, 这些参数被估计且最小化为下式目标函数 $S(p)$ ^[6]

$$S = \sum_{i=1}^m \{ w_R(\omega) [\text{Re } z_m - \text{Re } z_m(\omega, p)]^2 + w_I(\omega) [\text{Im } z_m - \text{Im } z_m(\omega, p)]^2 \}$$

式中: S 为偏差平方和; m 为频率测定点数; $\text{Re } z_m$ 和 $\text{Im } z_m$ 分别是已测复数电阻抗的实部和虚部; $\text{Re } z_m(\omega, p)$ 和 $\text{Im } z_m(\omega, p)$ 分别是电阻抗计算值的实部和虚部; $w_R(\omega)$ 和 $w_I(\omega)$ 分别为实部和虚部的加权因素; ω 为角频率, $\text{rad} \cdot \text{s}^{-1}$; p 是参数的一个矢量, 分别为 p_1, p_2, \dots, p_n 。复数非线性最小二乘法的最小化步骤采用 Levenberg Marquardt 算法^[7]。

1.5 大米浸泡试验

含水率的测定 每次取 500 g 大米放入容器内, 加入蒸馏水后放入温度控制箱内, 分别在 5, 15, 25 ℃ 下测定大米的吸水变化: 在 5 h 内分别取 10 个测定点, 浸泡时间为 15, 30, 45, 60, 90, 120, 150, 180, 240, 300 min。空的称量皿质量计为 m_T , 取约 3 g 大米, 拭去表面水后放入, 质量计为 m_m , 然后用标准干燥法 (105 ℃, 24 h) 干燥, 其质量计为 m_d , 则含水率为 $w_c = (m_m - m_d) / (m_d - m_T) \%$, 以干基 (d.b.) 计。

浸泡过程中电阻抗的测定 在不同温度下的浸泡过程中, 测定吸水率的同时取一粒大米, 用针状可移动电极夹住大米的长轴两端, 使用 FFT 电阻抗测定装置, 频率范围 0.1~100 kHz。测定后复数电阻抗的解析使用“修正 Hayden 模型”和非线性最小复数二乘法。

数据解析方法 假定浸泡时间为 t , min; 吸水系数为 $k_s = 1/t$, min^{-1} ; 相对含水率 $S = (w_c - w_0) / (w_e - w_0)$, 这里, w_c 是某一时刻的含水率, w_0 是浸泡前的含水率, w_e 是浸泡结束时的含水率, 其一次回归方程式为 $S = a \cdot \exp(-k_s \cdot t)$, 其中 a 是回归常数, 方程两边取对数作图再回归可求出 k_s 值。吸水饱和时间 t_s 为吸水率达到总体吸水率的 90%~95% 时所需要的时间。复数电阻抗的各参数与时间的关系采用类似方法解析^[8]。

1.6 糊化过程中电阻抗的测定

用针状可移动电极夹住大米的长轴两端, 放入能调节温度的水槽内, 从室温 (约 20 ℃) 加热至 90 ℃, 同时温度每升高 5 ℃ 测定 1 次电阻抗值, 然后解析出复数电阻抗的各参数, 并分析各参数与温度的关系。

2 结果与讨论

2.1 浸泡过程中电阻抗的变化

细胞内电阻 R_a 、细胞膜电容 C_m 、细胞外电阻 R_s 、相角 ψ 与时间的关系见图 3。在 R_s 达到峰值时所需时间 t_p 之前, R_a , C_m 减小, R_s 增加; 过了 t_p 之后, R_a , C_m 增加, R_s 减少; 达到 t_p 之前, 细胞膜外电解质很少, 由于吸水电解质浓度降低, R_a 减少。而在细胞膜内, 由于吸水一部分电解质溶出, 使电解质浓度增加, 从而导致 C_m 和 R_s 增加。在出现峰值的时间 t_p 之后, 细胞膜内外可能发生了化学反应, 出现了相反的趋势。从图 3 还可以看出, 在试验温度范围内, 温度越高, R_s 出现峰值越快, 这与大米吸水达到饱和的时间基本一致。

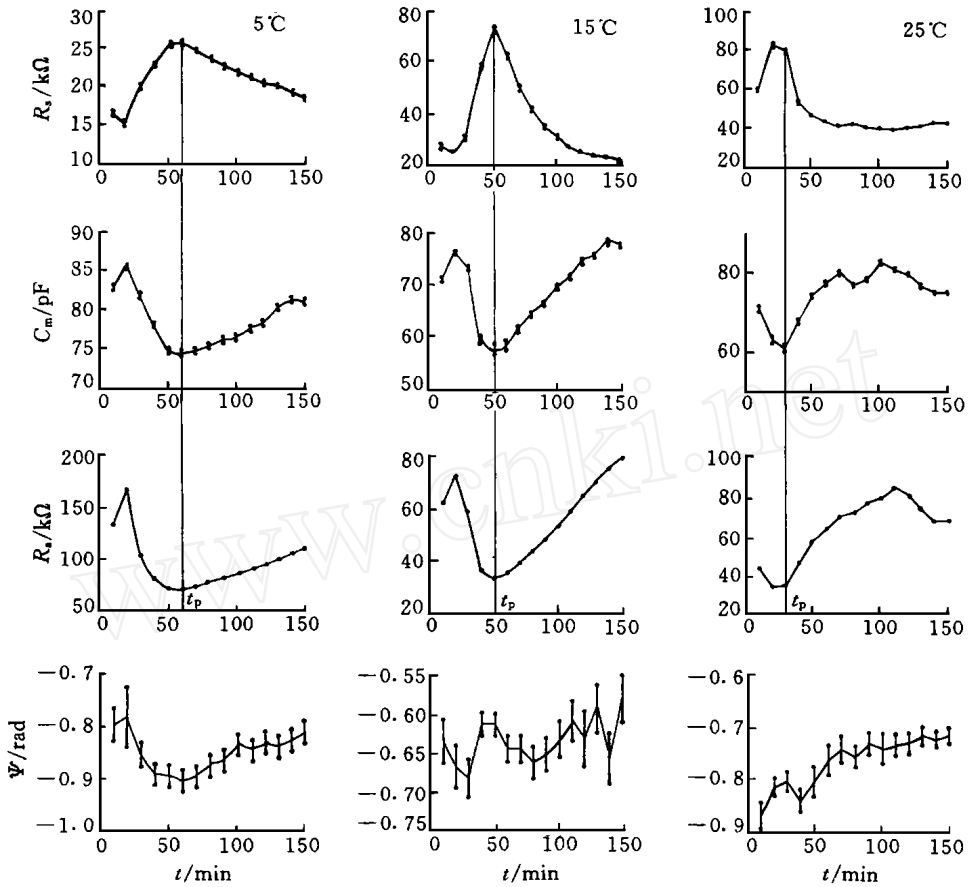


图3 细胞内电阻 R_s 、细胞膜电容 C_m 、细胞外电阻 R_a 、相角 ψ 与时间的关系

从试验值可解析出吸水方程式, 进而求出吸水系数 k_s , 然后推算出吸水达到饱和所需要的时间 t_s (见表1)。从表1可以看出, 吸水达到饱和的时间与细胞内电阻 R_s 达到峰值的时间基本一致。

表1 吸水饱和时间 t_s 与 R_s 出现峰值时间 t_p

| 温度/ | 吸水系数 k_s | 吸水饱和时间 t_s /min | R_s 出现峰值时间 t_p /min |
|-----|------------|-------------------|-------------------------|
| 5 | 0.014 134 | 56.6~ 82 | 64.5 |
| 15 | 0.049 478 | 47.5~ 61.8 | 52.6 |
| 25 | 0.028 702 | 27.0~ 35.2 | 31.8 |

2.2 糊化过程中电阻抗的变化

根据“修正Hayden模型”, 求得模型中 R_a, R_s, C_m 等参数与热力学温度 T 的倒数关系如图4所示(相角 ψ 的变化分散在此省略)。从图4可以看出: 室温至 75°C 左右, 细胞外电阻 R_a 近似直线减小, 75°C ($T^{-1} < 2.87 \times 10^{-3} \text{K}^{-1}$) 以上, R_a 急剧减小; 细胞内电阻 R_s 在整个过程中呈增大趋势, 75°C 以下, 呈直线增大, 75°C 以上急剧增大; 细胞膜电容 C_m 与细胞外电阻 R_a 同样呈减小趋势。 75°C 以下 R_a, C_m 的减小可以从电解质的温度系数变化(电解质电离状态的变化)

来解释。

大米的起始糊化温度为 54~ 60 , 糊化温度范围 61~ 78 , 全部糊化需升温至 80 左右^[9]。 R_a , R_s , C_m 在 75 前后出现剧烈的变化, 这可能是由于在 75 左右糊化引起的细胞组织膨润最剧烈。

3 结 论

1) 等价电路模型中细胞内电阻 R_s 出现峰值所需的时间 t_p 与大米吸水达到饱和的时间 t_s 基本一致。

在 t_p 之前, R_a , C_m 减小, R_s 增大; 过了 t_p 之后, R_a , C_m 增大, R_s 减小。另外, 在试验温度范围内, 温度越高, 复数电阻抗中细胞内电阻 R_s 出现峰值越快。

2) 大米糊化过程中, R_a , R_s , C_m 在 75 前后出现剧烈变化, 这可能是由于在 75 左右糊化引起的细胞组织膨润最剧烈。

本研究是在日本神户大学农学部生产环境情报学科加工工学研究室完成, 谨致谢意。

参 考 文 献

- 1 Toyoda K, Kojima H, Miyamoto S, et al. Measurement and analysis of moisture change in agricultural products using FFT noise impedance spectroscopy. *Drying Technology*, 1997, 15(6~ 8): 2025~ 2035
- 2 江正强, 刘晓艳. 新型米面条的加工工艺和品质改善. *中国粮油学报*, 1999, 14(3): 40~ 43
- 3 Schw an H P. Electric characteristics of tissues. *Biophysik* 1, [s 1]: [s n], 1963 198~ 208
- 4 Toyoda K. Impedance spectroscopic analysis in agricultural products. In: Blackie Academic & Professional. Proceedings of the 6th International Congress on Engineering and Food. Berlin: Blackie Academic & Professional, Part 1, 1994 143~ 145
- 5 Pethig R, Kell D B. The passive electrical properties of biological systems: their significance in physiology, biophysics and biotechnology. *Phys Med Biol*, 1987, 32(8): 933~ 970
- 6 Macdonald J R. Impedance spectroscopy. New York: John Wiley & Sons, 1987. 180
- 7 More J J. Lecture Notes in Mathematics, Numerical Analysis. Berlin: Springer-Verlag, 1978 630, 105~ 116
- 8 丰田 净彦, 吹上舞. 监控米饭用生物电阻抗分析法的开发. 见: 日本食品机械协会. 日本国际食品工业博览会论文集. 东京: 日本食品机械协会, 1999 149~ 150
- 9 二国二郎监修. 淀粉科学手册. 日本: 朝仓书店, 1977. 36

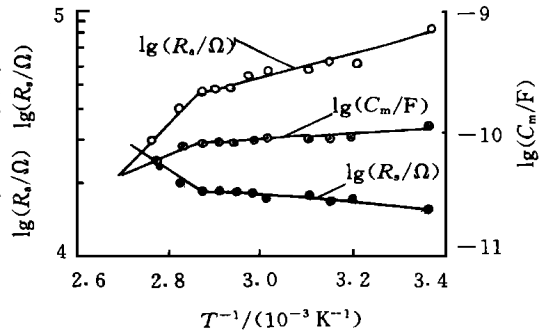


图 4 R_a , R_s , C_m 与热力学温度 T 的倒数关系