



Élelmiszertudományi Kar

Fizika Automatika Tanszék

Pácolt sertéshús termékek sótartalmának mérése impedancia-méréssel

TDK Dolgozat

KALTENECKER PÉTER

II. évf. Msc. Élelmiszermérnök

Témavezető(k):

**Dr. Vozáry Eszer,
Dr. Friedrich László Ferenc**



TÁMOP-4.2.1/B-09/1/KMR-2010-0005
TÁMOP-4.2.2/B-10/1-2010-0023

**Budapest
2012**

Tartalomjegyzék

I. Bevezetés	3
II. Irodalmi áttekintés	4
II.1. Az impedancia fogalma	4
II.2. Alkalmazási területek	5
II.2.1 Orvosi alkalmazások	5
II.2.2. Egyéb alkalmazások	5
II.3. A hús szerkezete, minősége	9
II.4. A hús pácolása, a végbemenő fizikai folyamatok	10
II.5. A pácoláskor végbemenő biokémiai folyamatok	11
II.6. A sótartalom mérésének hagyományos módja	12
III. Célkitűzés	13
IV. Anyag és módszer	14
V. Eredmények és értékelés	20
V.1. A nyers hús impedanciája	20
V.2. Az impedancia változása a sótartalom változásával	23
V.3. Az elektród hosszának hatása a mért impedancia nagyságára	30
V.4. Az elektród leszigetelésével kapott eredmények	34
V.5. Az impedancia- és a normál sótartalom mérés összehasonlítása a pácolás során....	36
VI. Összefoglalás	44
VII. Felhasznált irodalom	45

I. Bevezetés

Napjainkban az élelmiszeripar egyre nagyobb mértékben használ gyorsmódszereket az élelmiszerek mikrobiológiai biztonságának, illetve minőségének meghatározására. A nagyüzemi gyártás során rendkívül fontos gyors vizsgálati eredmények szolgáltatása, ezzel csökkentve azt az időt, amelyet a beérkező, vagy feldolgozás alatt álló termék a termelési folyamatban eltölt. Ezen gyorsmódszerek természetesen nem felelnek meg a hosszabb idejű, nagy pontosságú analitikai méréseknek, azonban segítségükkel felfedezhetők a termékek jelentősebb hibái, illetve, mint esetünkben, megbecsülhető adott termék állapota.

Dolgozatomban egy eddig ismeretlen gyors módszert próbáltam ki. Az új élelmiszerfogyasztási trendek megjelenésével, és a tudatos táplálkozás egyre nagyobb térhódításával nemcsak az élelmiszerek beltartalmi jellemzőire, de a különböző adalék- és egyéb hozzáadott anyagok minőségére és mennyiségére is egyre több figyelem terelődik, ezzel együtt ezek vizsgálata is egyre nagyobb szerephez jut. A hozzáadott anyagok közül igen fontos a konyhasó, illetve napjainkban a pác-só, amelynek bevitt mennyiségét igyekszünk a lehető leginkább lecsökkenteni. Létjogosultsága lehet tehát egy olyan gyors eredményt hozó mérés kidolgozásának, amely segítségével adott húsmintában a feldolgozás során, illetve a késztermékben kellő pontossággal meghatározható a termék sótartalma annak egy adott pontján, annak jelentős roncsolása nélkül. Az adott termék így alkalmas marad a további felhasználásra, hiszen beltartalmi és egyéb jellemzői nem változnak a mérés során.

Különösen hasznos lehet ez a módszer a hagyományosan pácolt illetve füstölt húsipari termékek gyártásánál. Ezen termékek esetén többnyire tapasztalati eredmények alapján történik a pácolás idejének meghatározása. A termék belsejében a hagyományos módszerekkel nem lehetséges a sótartalom változásának nyomon követése a termék roncsolása nélkül, az eredmény pedig csupán több óra múlva születik meg. Egy gyors ellenőrző méréssel azonban elkerülhető lenne a túlsózás, avagy a nem kellő mértékű só hozzáadása.

Egy efféle módszerrel már a késztermék esetén is megbecsülhető lenne a termék sótartalma, a só megfelelő eloszlása, így fény derülhetne egyes íz hibák sóval való elfedésére, illetve a termék nem megfelelő sótartalmára ugyancsak anélkül, hogy a terméket fel kellene vágnunk.

II. Irodalmi áttekintés

A téma, illetve a mérés teljes megértéséhez szükséges bemutatni a húsok pácolásának elméletét és gyakorlatát, valamint az impedancia fogalmát, és eddigi alkalmazásait mind az élelmiszeriparban, mind egyéb területeken.

II.1. Az impedancia fogalma

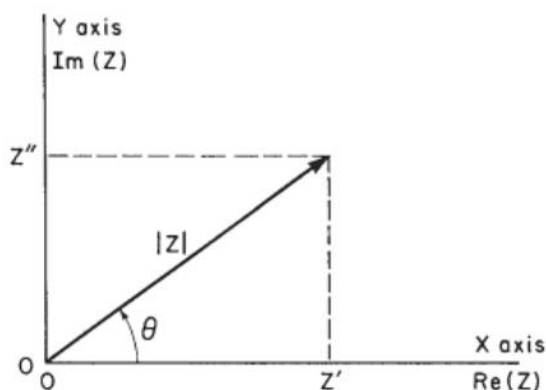
Az elektromos impedancia fogalmát először az 1880-as években Oliver Heaviside vezette be, majd nem sokkal ezután A.E.Kennelly és C.P.Steinmetz vektordiagramokat, és komplex felírásokat használt az impedancia leírására (Barsoukov, 2005). Ezzel egy sokkal általánosabb fogalmat alkottak az ellenállásnál, mivel a fáziskülönbségeket is figyelembe veszi, ezért hamar az elektromérnöki számolások elengedhetetlen és alapvető fogalmává vált. Az impedancia szinuszos áramú hálózatokban valamely passzív elem komplex feszültség- és áram amplitúdójának hányadosa mind egyen áram, mind váltakozó áram esetén. Az impedancia abszolút értéke a feszültség- és áram-amplitúdó hányadosa ohmban, fázisszöge pedig a feszültség és az áram-időfüggvény egymáshoz képesti eltoltságát, fáziseltolását adja meg. Az impedancia felírható tehát nagyságával, illetve fázisszögének értékével (1), illetve a valós és képzetes tag összegével (2) is:

$$(1) \quad Z = a + jb$$

Ebben az esetben $j = \sqrt{-1}$ az imaginárius egység. Az "a" a valós rész, a "b" pedig a képzetes rész.

(2)

$$\operatorname{Re}(Z) \equiv Z' = |Z| \cos(\theta) \quad \text{and} \quad \operatorname{Im}(Z) \equiv Z'' = |Z| \sin(\theta)$$



$$\theta = \tan^{-1}(Z''/Z')$$

$$|Z| = \left[(Z')^2 + (Z'')^2 \right]^{1/2}$$

1.Ábra: Az impedancia valós és képzetes része

Az impedancia értéke frekvenciafüggő, így a mai mérőeszközök széles frekvenciatartományban mérik az impedancia nagyságát, illetve fázisszögét.

Az impedancia mérése történhet *in vivo* vagy *in vitro* is. A mérés történhet 2-, 3-, avagy 4 elektródás rendszerrel (Grimnes, 2008). A 4 elektródás rendszer esetén két elektróda az áramvezető, a másik két elektróda pedig felveszi a megfelelő potenciális különbséget a szövet egy másik részén. Ha a mért feszültséget elosztjuk az alkalmazott áramerősséggel, megkapjuk a transzfer impedancia értékét. Ha nincs mért feszültség, a transzfer impedancia értéke nulla. Ez esetben nem jelenthetjük ki, hogy a szövet nagyon jó vezető, csupán nem történik jelátvitel. A két elektródás mérés esetén a transzfer-tényező megszűnik, mivel az áram bevezetés, és a jelfelvétel egy időben történik. Ez esetben a mért impedancia sokkal inkább tükrözi a szövet elektromos tulajdonságait.

II.2. Alkalmazási területek

II.2.1 Orvosi alkalmazások

Az utóbbi években az impedancia-mérés rengeteg alkalmazása jelent meg az orvostudományban. Elektromos impedancia-tomográfia segítségével készítenek felvételeket napjainkban az újszülöttek tüdejéről, avagy az agyi működést vizsgálják vele (Tidswell, 2001). Kutatások alapján a korai HIV-fertőzöttség miatti elváltozások kimutatására is alkalmas férfiaknál (Ott, 1993).

Ezen túl az emberi test-zsír arány, illetve a zsírmentes testtömeg meghatározására is alkalmasnak találták az impedancia-mérést. Egy amerikai kutatás 37 fős csoporton vizsgálta a módszert, 4 pontos vizsgálatokkal, 50 kHz-es frekvencián. Hidrodenzitométeres vizsgálattal meghatározták a zsírmentes testtömeget (FFM), majd a test víztartalmát, és káliumtartalmát is. Az impedancia-mérés eredményei 86%-ban korreláltak a FFM mérés eredményeivel. (Lukasky 1985)

II.2.2. Egyéb alkalmazások

Mikrobaszaporodás vizsgálatára is használják az impedancia-mérési módszert. A módszer elve szerint a mikrobák anyagcsere-folyamatainak következtében töltéssel rendelkező metabolitok keletkeznek, melyek növelik a tápközeg vezetőképességét. A mikrobaszaporodás hatására megnő az elektromos vezetés. Az ebben, és az ellenállásban bekövetkező változások időbeli nyomon követésével meghatározható az induló csíraszám, illetve a mikrobaszaporodás sebessége. Ehhez természetesen elengedhetetlen a kis vezetőképességű tápközeg használata. Az erre a célra kifejlesztett mérőeszközöknél a detekciós idő fordítottan arányos a beoltott mintában lévő mikrobák számával (Horváth, 2009)

A méréseket elvégezhetjük direkt, vagy indirekt módon. A direkt módszer esetén az elektródákat közvetlenül a tápközegbe merítjük. Indirekt módszer esetén az elektródok a mikrobák által termelt szén-dioxidot elnyelő csapdában helyezkednek el, tehát a széndioxid mennyiségét mérik. Ezen módszerek esetén a detekciós idő lényegesen rövidebb a hagyományos telepszámlálós módszerekénél, a mérések kevésbé munka- és időigényesek, így felhasználási területük igen széleskörű.

A legtöbb alkalmazás az enterobaktériumok, ezen belül is a Salmonella baktériumok számának meghatározásával foglalkozik. Egymástól különböző távolságban elhelyezett elektródák segítségével (2 μ m, 5 μ m, 10 μ m) kimutatható volt példaként a Salmonella baktérium 10³ /ml-es telepszám mellett sertéshús extraktumból, 5 perces inkubációs idő után (Kim, 2008).

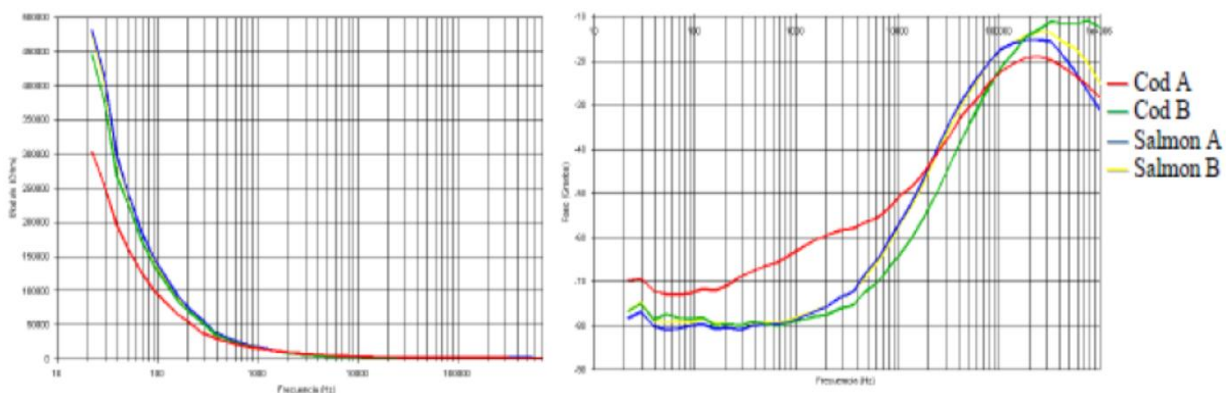
Meghatározható ezen kívül adott minta teljes mikrobaszáma. Példaként a fagyasztott zöldségek mikrobaszáma is, ugyanis 10⁵ mikrobaszám esetén az impedancia értéke, a detekciós idő jelentősen megváltozik.

Az impedancia-mérés a húsiparban is használható, például a húsok érésének, öregedésének nyomon követésére.

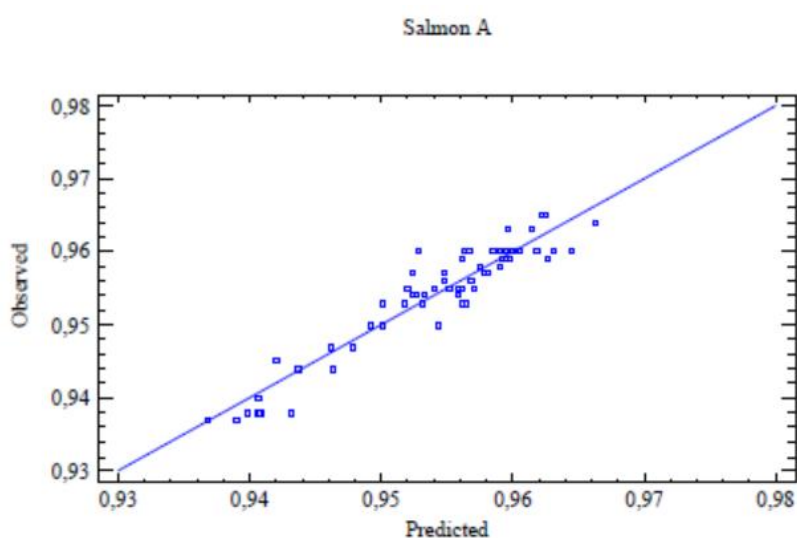
Az izomszövet, azaz a hús a post mortem öregedés során strukturálisan változik, és így a hús mechanikai, elektromos, és szigetelő tulajdonságai is változnak. Tanulmányok mutatják, miszerint ezek a változások impedimetriás méréssel nyomon követhetők, így meghatározható a hús érettségi foka, illetve hogy az öregedési melyik szakaszában van (Damez, 2007). Francia kutatók az ökörhús érettségét, öregedését vizsgálták, és 90%-os biztonsággal el tudták különíteni egymástól az éretlen, és már érett húsokat. Különböző egyéb kutatásokban elsősorban a marhahús érése közben végbemenő, főleg állományhoz köthető tulajdonságok - mint a hús keménysége, rágóssága, porhanyóssága, pH-ja. - változását próbálták impedimetriás módszerrel nyomon követni.

Érdeklődésemet mégis a következő két cikk keltette fel igazán.

A valenciai egyetem kutatói különböző termékek sótartalmának vizsgálatával kezdtek el foglalkozni. Különböző füstölt halféleségek (lazac, illetve tőkehal) esetén szerették volna meghatározni a termék nedvességtartalmát, lipid-, illetve sótartalmát, valamint vízaktivitását. Kereskedelmi forgalomban kapható mintákkal dolgoztak, melyeket felszeleteltek, majd a mérések között 4 fokon tároltak. Egy koaxiális tűvel mérték a minták különböző pontjain az impedancia értékét az 1 Hz és 1 MHz közötti frekvenciatartományban, 50 frekvenciaértéknél, majd az impedancia nagyságából és fázisszög értékeiből következtettek a termékek fiziko-kémiai tulajdonságaira. A termék nedvességtartalmát, illetve vízaktivitását igen nagy pontossággal sikerült meghatározniuk, a lipidtartalom meghatározása nagyon nagy szórást hozott.

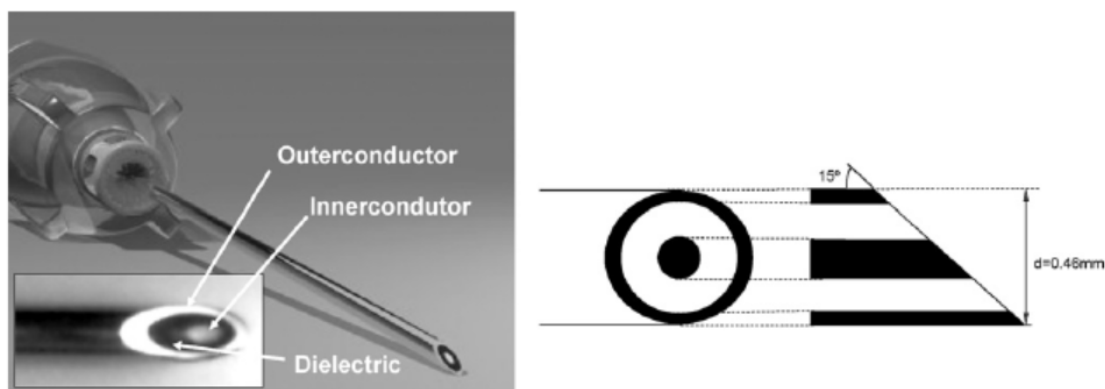


2. Ábra: Az impedancia , illetve a fázisszög nagyságának változása a különböző mintáknál

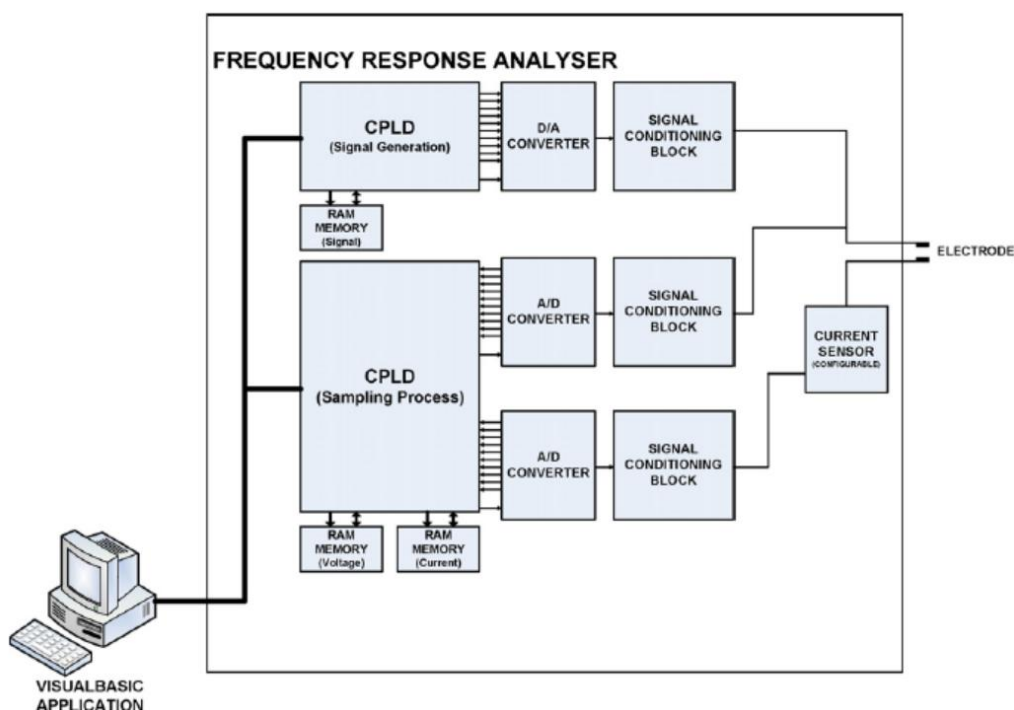


3.Ábra: A mért nedvességtartalom, illetve az impedancia-nagyságból becsült nedvességtartalom összefüggése

Egy másik kutatócsoport ugyancsak a valenciai egyetemen sertéshúsok sótartalmát szeretne volna meghatározni egy olcsó, gyors, és kvázi roncsolásmentes módszerrel (Masot, 2010). Ők ugyancsak egy impedancia-mérésre alkalmas mérőeszközt, és egy koaxiális tüelelektrodát használtak a méréseikhez:

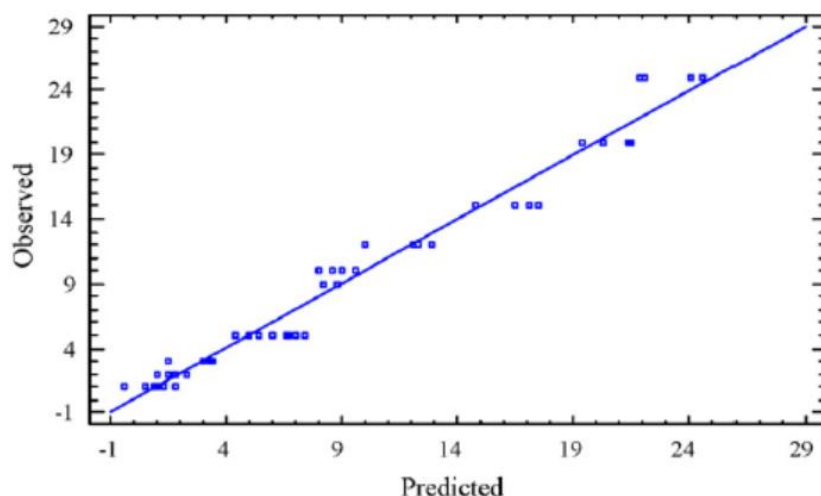


4. Ábra: A méréseknél felhasznált koaxiális tűelektroda



5. Ábra: A mérőberendezés blokkvázlata

A mérés során először sóoldatokat készítettek 0,1,2,3,5,7,10,12,15,20, illetve 25% sótartalommal (g NaCl/ 100g desztillált víz), majd sertés szűzpecsenyéből készítettek homogenizált pépet ugyanekkora sótartalmakkal, ezután állni hagyták 4°C hőmérsékleten 72 órát. Ezután minden egyes minta impedancia-spektrumát meghatározták szobahőmérsékleten 100Hz, és 1MHz között. A mérés után a minták nedvesség- illetve sótartalmát analitikai módszerekkel mérték, ebből egy feltételezett impedancia-értéket határoztak meg. Ezek után a mért, illetve számolt értékeket vetették össze az ANOVA program segítségével.



6. Ábra: A mért, illetve számított sótartalom értékek korrelációja

A mérések 78,22%-os egyezést mutattak.

II.3. A hús szerkezete, minősége

Húsnak nevezzük a vágott melegvérű állatoknak azon részeit, melyek izomszövetből állnak és emberi fogyasztásra alkalmasak. Húskészítmények ipari előállításakor "hús" alatt csak a vázizomzatot értjük, a felületén, vagy az izmok között lévő zsírszövettel, kötőszövettel együtt. Vöröshúsnak számít a sertés-, marha-, illetve a juhhús, fehérhúsok közé tartoznak a különböző szárnyas, illetve halhúsok.

Az izomszövet átlagosan 75% vízből, 18% fehérjéből, 3,5% oldható nemfehérjéből, illetve 3% zsírból épül fel. 20 aminosavat tartalmaz, melyek peptidkötéssel kapcsolódnak egymáshoz. A kapcsolódás sorrendje adja meg a fehérje elsődleges szerkezetét. A peptidláncok összekapcsolódásával jön létre a fehérjék másodlagos, harmadlagos, illetve negyedleges szerkezete.

A húspanban lévő fehérjéket három fő csoportra oszthatjuk. A szarkoplazma fehérjék alakja globuláris, híg sóoldattal az aprított húsból könnyen kivonhatók. A miofibrilláris fehérjék térben elnyúlt alakzatot mutatnak, töményebb sóoldatban oldhatók. Ezen fehérjék közé tartozik az aktin, miozin, aktimiozin, és a tropomiozin. A kötőszöveti fehérjék csoportját az elasztin, a kollagén és a retikulín alkotja. A fiatalabb állatok húsa sokkal több kötőszövetet tartalmaz, mint a kifejlett állatoké, ez az oka, hogy a kifejlett állat húsa rágósabb, kevésbé porhanyós.

Az izomrost fénymikroszkóppal vizsgálva váltakozó fénytörésű szakaszokat tartalmaz, az izomrostok harántcsíkoltasága miatt. Egy sötét szakasz két sötét zóna között alkot egy szarkomert, ami egy izomműködési egység. Ezek a szarkomerek fonális szerkezeteket alkotnak, vastag, és

vékony fonalakat. A vékony fonal aktinból épül fel, és benyúlik a miozinból álló vastag fonalak közé.

A húsok minősítése során igen fontos tényező a vízmegkötő képesség. A vízkötő képességet meghatározza a sertések genetikája, az izom tulajdonságai, a hőmérséklet, a vágás és a pH (Schäffer et al., 2002). Az izom víztartó képessége azt jelenti, hogy a fehérjeszálak közti térben nagy mennyiségű víz halmozódik fel, ami ennek a térnek a csökkenésével kiszorul. Ez a lé először a sejtek közötti térbe, majd a felületre jut, ahonnan csepegési veszteségként távozik. A víztartó képességet az aktin-miozin kötés, és a pH csökkenés által a fehérjék töltésváltozása, denaturációja befolyásolja.

II.4. A hús pácolása, a végbemenő fizikai folyamatok

A pácolásnál célunk különböző adalékanyagok (elsősorban konyhasó) kisebb-nagyobb darab húsokba vagy szalonnába történő bevitele, és minél egyenletesebb eloszlása.

Az adalékanyagok vándorlása a húson vagy szalonnán belül elsősorban diffúzióval történik. A diffúziós folyamatokra azonban áramlási folyamatok is hatással vannak, éppen ahogy az élelmiszerek hőkezelésénél fellépő hőátadási folyamatoknál (Körmendy, 1991).

A pácolás kezdetén a hús sótartalma 0, a páclé sótartalma pedig adott érték. Hosszabb idő elteltével a sókoncentrációk kiegyenlítődnek, beáll az egyensúlyi állapot. A pácolási folyamat egy rövid kezdeti szakasztól eltekintve exponenciális lefutású, és egy egyensúlyi állapot felé tart. Az egyensúlyi állapot kialakulásának időtartama számos tényezőtől függ:

1. A termék geometriai méretei. Ha a húsnak, mint hasábnak két oldala egyenként legalább háromszor akkora, mint a harmadik oldal hossza, akkor az adott sókoncentráció eléréséhez szükséges időtartam megközelítőleg a legkisebb átmérő négyzetével arányos.
2. A páclé kezdeti sókoncentrációja. Nagyobb sókoncentráció esetén nagyobb a diffúziós tényező, ezzel gyorsabb a diffúzió, ahogyan hővezetésnél a nagyobb külső hőmérséklet esetén a hőmérséklet-gradiens.
3. Páclé-hús arány. A nagyobb lé-hús arány szintén gyorsítja a folyamatot.
4. Diffúziós állandó. Ez a mennyiség elsősorban az anyagi minőség függvénye. A szalonnában a kötőszöveti sövények mentén lassúbb a sóvándorlás, mint a nagy víztartalmú sovány húsban. Sonkák esetén, ha nem vágjuk le a szalonnaréteget a fedőpácba történő behelyezés előtt, a zsírréteggel fedett területeken a sóvándorlás lassabb lesz, így a folyamat lelassul, illetve a leglassabban pácolódó "mag-rész" is eltolódik a geometriai középpontból a szalonnával takart rész irányába.

5. Adalékanyagok és a húskomponensek között lejátszódó reakciók. A húsba behatoló konyhasó a húsfehérjével kölcsönhatásba lép, befolyásolva a só diffúzióját. A nátrium-nitrit nitritionja kapcsolatba lép az izompigmentekkel, a polifoszfátok lassú diffúziója során pedig egyes húsenzimek a polifoszfátokat monofoszfáttá hidrolizálják. Itt tehát bomlási folyamatok is lejátszódnak.

6. Koncentráció-gradiens jön létre a páclé és a pácolandó termék határfelületén, ez felületi ellenállást okoz. A határfelület csökkentése lehetséges turbulens áramlás létrehozásával, azaz a páclé mozgatásával.

7. Hőmérséklet. A pácolás hőmérsékletének növelése ugyan növeli a diffúzió sebességét (fokként kb. 2%-kal), azonban ez mikrobiológiai kockázatot rejt magában, így nem szívesen alkalmazzuk. Lényegesen magasabb hőmérsékleten pedig a fehérjék denaturálódnak a pácolás befejezése előtt. A termék ekkor sötét színű, rossz állományú, illetve nagy a hőkezelési veszteség.

8. Vákuum. A diffúziós folyamat sebességét a vákuum vagy alternáló vákuum alkalmazása nem növeli. Szerepe a levegő eltávolításában, az ennek révén létrejövő tömörítés és kedvezőbb színi kialakítás.

A NaCl eloszlása a pácolás folyamán nem egyenletes. Ha a húst egy hengerként képzeljük el, adott időpontban a konyhasótartalom a "magban" minimumot mutat. Egyenletes sóeloszlás csupán a teljes kiegyenlítődés, az egyensúlyi helyzet elérése után tapasztalható.

A befecskendezés csökkenti a diffúzió úthosszát, ezért előnyös, és elterjedt a használata. Azonban ez sem teszi feleslegessé a fedőpác használatát, vagy a további érlelést, hiszen ekkor is megfelelő idő kell ahhoz, hogy az adalékanyagok mindenhová eljussanak. A tumblerezésnél a mechanikai megmunkálás rendkívül felgyorsítja az átérési folyamatot.

II.5. A pácoláskor végbemenő biokémiai folyamatok

A pácolt termékek víztartó képességének, állományának, színének, ízének, aromájának és eltarthatóságának kialakításában a pác-sók általában együttesen vesznek részt (Vadáné, 1991).

A só és polifoszfát víztartó képességre, állományra és színre gyakorolt hatása abból a kolloidkémiai folyamatból következik, miszerint a fehérjeláncok eltávolodnak egymástól, ezzel lehetővé válik a duzzadás, és a fehérjekioldódás. Ezzel a változással együtt jár az optikai tulajdonságok változása. A duzzadt rostok több fényt képesek elnyelni, így vörösebb színűnek látszanak.

A víztartó képesség a hús azon tulajdonsága, hogy a saját, vagy hozzáadott víznek mekkora mennyiségét képes a préselés, vagy hőkezelés után megtartani. Ezen tulajdonság kolloidkémiai

háttér az izom különleges szerkezetével függ össze. A víz a polipeptidláncok között kötve található. A polipeptidek a töltéssel rendelkező oldalláncok révén töltésfelesleget mutatnak az izoelektromos pontnál ($\text{pH}=5,2$) nagyobb, vagy kisebb pH-tartományban. Töltésfelesleg esetén a láncok taszítják egymást, ezzel növekszik a köztük lévő tér, ezzel a vízmegkötő képesség is.

A kloridionok az izoelektromos pontnál nagyobb pH-tartományban leárnýékolják a pozitív töltéseket, ezzel növelve az elektrosztatikus taszítóerőt, és a negatív töltésfelesleget. A post mortem pH-csökkenéskor minél több a pozitív töltések száma, annál több kloridion szükséges a víztartó képesség javításához. Az izoelektromos pontnál nagyobb pH-tartományban a kloridionok hatása fordított, mivel csökken a pozitív töltések túlsúlya, és a térköz mérete.

A pirofoszfát, mint ATP analóg a NaCl-dal együtt képes fokozni a miozin oldódását és a miofibrillum duzzadását. A maximális duzzadóképeség 1 M (5,8%) koncentrációjú sóoldat mellett mutatkozott. Polifoszfátok segítségével ez a mennyiség a felére csökken.

II.6. A sótartalom mérésének hagyományos módja

A sótartalom mérésére többféle analitikai módszert dolgoztak ki. Az AOAC (Association of Official Agricultural Chemists) előírás szerint a minta 2,5-3,0 grammját egy 300 cm^3 -es lombikba mérjük, hozzámérünk $0,5\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ezüst-nitrát oldatot, és 15 cm^3 salétromsavval addig forraljuk, amíg a hús fel nem oldódik. Ezután forralás mellett KMnO_4 tömény vizes oldatát kis részletekben adjuk hozzá a halvány rózsaszín megmaradásáig, majd még kb. 5 percig forraljuk 25 cm^3 vízzel. 150 cm^3 -re hígítjuk, majd a lehűtött elegyhez 25 cm^3 étert adva összerázzuk, és 5 cm^3 indikátor ($\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2\cdot 12\text{H}_2\text{O}$) telített vizes oldata jelenlétében $0,1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ NH_4SCN oldattal az ezüst-nitrát fölösleget visszatitráljuk.

A kálium-rodanidos (döntő) módszer során a vizsgálandó mintát vízzel extraháljuk, majd kicsapjuk a fehérjéket, és leszűrjük az oldatot. Savanyítás után ezüst-nitrát felesleget adunk az oldathoz, majd a felesleget kálium-rodanid oldattal visszamérjük (Lásztity, 1987).

Minden analitikai méréshez többféle vegyszer, valamint speciális berendezés szükséges. A mérések akár több órát is igénybe vehetnek, ez alatt a hús sótartalma növekszik. A mérések mindegyike roncsolásos módszer, a termék így további értékesítésre alkalmatlan.

III. Célkitűzés

A különböző húsipari termékek esetén a leggyakrabban használt hozzáadott anyag a konyhasó, illetve a nitrites pác-sókeverék. Ezen két hozzáadott anyag mennyiségének meghatározására többféle analitikai módszert is kidolgoztak már az évek során.

Napjainkban a fogyasztók egyre tudatosabban, egészségesebben szeretnének étkezni, amely étrendben a túlzott mértékű sófogyasztásnak nincs helye. A különböző termékek esetén a sótartalom meghatározása a meglévő analitikai módszerek segítségével igen költséges, és időigényes folyamat, valamint igen nagy műszerigényének következtében nem is mobilizálható, csupán laboratóriumi körülmények között végezhető el.

A különböző húsipari üzemek is szembesülnek a gyors sótartalom-mérés problémájával, és - főleg hagyományosan pácolt húsipari termékek esetén - csak a tapasztalati tényekre, illetve roncsolásos mérési módszerekre hagyatkoznak.

Dolgozatomban célom tehát annak felderítése, meghatározható-e a kételektrodás váltóáramú impedancia-mérés segítségével pácolt húsokban a sótartalom, illetve ad-e valamilyen különbséget az impedancia értéke más és más sótartalmú húsok esetén.

Célom továbbá meghatározni, mennyiben változtatja meg a mérések eredményeit a mérőelektrod hossza, illetve a két elektrod közti elektrod-távolság.

Amennyiben az előbbi kísérletek sikeresnek bizonyulnak, célom a kémiai sótartalom-meghatározás és az impedancia-mérés eredményeinek összehasonlító elemzése, validálása, valamint annak meghatározása, hogyan lehetséges az impedanciának, illetve a sótartalomnak a mérése a minta belsejében egy adott mélységben, illetve egy adott pontban, valamint az adott helyen mért impedancia értékből kapott sótartalom mennyiben felel meg a hagyományos analitikai módszerekkel kapott eredményeknek.

Amennyiben a módszer megfelelőnek bizonyul, lehetőség nyílik egy olyan gyors üzemi módszer kifejlesztésére, amellyel a pácolás bármely szakaszában nyomon követhető, a minta a pácolás mely szakaszában jár, mekkora a termék sótartalma adott mélységben, illetve késztermékek esetén is lehetőség nyílik gyors minőségügyi vizsgálatok elvégzésére. Természetesen ez a gyors módszer nem tudja helyettesíteni a már meglévő analitikai módszereket, azonban előzetes becslést adhat a sótartalomra, és fényt deríthet a jelentősebb termékbeli hibákra, a termék jelentős roncsolása nélkül.

IV. Anyag és módszer

Méréseim során a Yokogawa-Hewlett-Packard, Ltd. két precíziós LCR impedancia mérőjét használtam. A mérőeszközök típusai, és a velük mérhető frekvenciatartományok a következők: HP4284A (10 Hz – 1 MHz) és HP4285A (75 kHz – 30 MHz).

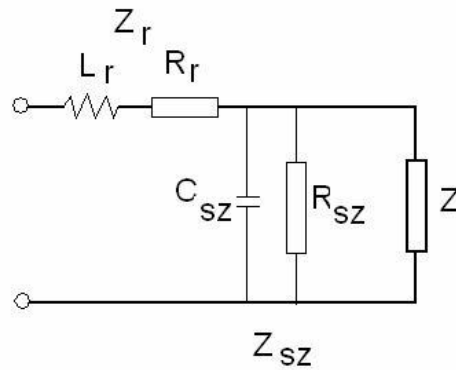


7. Ábra: A HP4284A jelű mérőeszköz

A mérőműszerhez csatlakoztatott számítógép, illetve a Labview program segítségével az adatok a monitoron azonnal diagram formában láthatóak, illetve elmenthetők voltak. A 4 kimenetet ezután egy közbelső panel segítségével kettőre csökkentettük, hiszen csupán kételektródás mérést végeztünk. Ezután a panelhez csatlakoztattuk a különböző mérőelektródákat.

Mérőelektródákból többfajtaival is dolgoztunk. A kezdeti méréseknél a tanszéken készített 4 milliméteres elektródákat használtuk. Ezek tulajdonképpen IC-lábak, amelyeket elektródként használtunk. Az elektródák anyaga arannyal bevont rézrúd. Ez esetben különböző elektródtávolságú elektródákat is használtunk (2,5,10, illetve 20mm). A komplex impedancia nagyságát és fázisszögét mértük meg 100 különböző frekvencián a 10 Hz – 30 MHz frekvencia tartományban, miközben a mintán a feszültség értéke 1 V volt. A mérésekhez felhasználtuk még a tanszéken már korábban is használt, 16 mm-es hosszúságú elektródot (szintén arannyal bevont réz), majd az általunk készített 40mm hosszúságú elektródot, amelynek az anyaga rozsdamentes acél. A leghosszabb elektródot később szigeteléssel láttuk el, az utolsó méréseket ezzel végeztük.

Minden mérés során végeztünk szakadás-rövidzár korrekciót, illetve számítottuk az impedancia valós, illetve képzetes részét. Ezt a következő módon tettük.



8. Ábra: A szakadás, és rövidzár korrekció

a, Mértük a szakadás (open) impedanciát (Z_{sz}): ilyenkor levegő van a két elektróda között.

b, Mértük a rövidzár (short) impedanciát (Z_r): ekkor rövidre zárjuk a két elektródot egy nagyon kicsi ohmos ellenállással.

c, Mértük a minta impedanciáját ($Z_{mért}$)

$$Z_{mért} = \frac{ZZ_{sz}}{Z + Z_{sz}} + Z_r$$

A $Z_{mért}$ a Z_r és a párhuzamosan kapcsolt Z_{sz} és Z eredő soros eredője.

$$Z = \frac{Z_{mért} - Z_r}{1 - (Z_{mért} - Z_r)/Z_{sz}}$$

Ebből kifejeztük a Z értékét:

Feltételeztük, hogy a korrigált impedancia két részből tevődik össze:

1. az elektródpolarizációból
2. a biológiai szövet impedanciájából

A szöveti impedancia: $Z_{szövet} = dZ_o$, ahol d az elektródok távolsága és Z_o az egységnyi elektród távolsághoz (1mm) tartozó szöveti impedancia. Feltételezzük, hogy az elektród impedancia mindig ugyanakkora, függetlenül attól, hol szúrtuk be a szövetbe és $Z_{szövet}$ sem függ a helytől.

$$Z_{mért} = Z_e + dZ_o$$

Felírva a komplex impedancia értékeket valós és képzetes résszel:

$$R_{mért} + iX_{mért} = R_e + iX_e + dR_o + iX_o$$

Ez az egyenlet szétválik két részre: a baloldal valós része megegyezik a jobb oldal valós részével és a baloldal képzetes része megegyezik a jobb oldal képzetes részével:

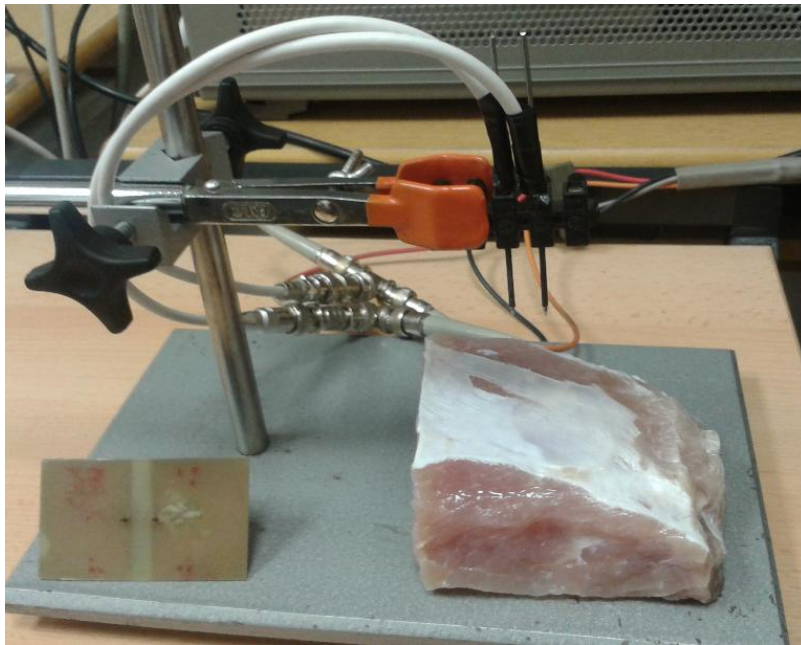
$$R_{mért} = R_e + dR_o \quad X_{mért} = X_e + dX_o$$

A hússzeleteken 20mm, 10mm, 5mm és 2mm elektród távolsággal mértük az impedancia nagyságát (Z) és fázisszögét (φ). Az impedancia valós és képzetes része:

$$R_{mért} = Z \cos \varphi \quad X_{mért} = Z \sin \varphi$$

Mindenegyfrekvenciánál a d függvényében az $R_{\text{mért}}$ és $X_{\text{mért}}$ értékekre regressziós egyenest illesztettünk, amelyeknek a meredeksége R_o és X_o . A két egyenes tengelymetszeti értéke R_e és X_e .

Az R_o és X_o értékekből a $Z_o = \sqrt{R_o^2 + X_o^2}$ az 1 mm-s elektród távolsághoz tartozó impedancia nagysága, és annak fázisszöge pedig $\arctg \frac{X_o}{R_o} = \varphi_o$. Hasonlóan számolható az elektród polarizációnak megfelelő impedancia nagyság.



9. Ábra: A 4mm-es és a szigetelt elektróda

Többféle mérést is elvégeztünk a téma kidolgozása során.

1.mérés

Elsőként nyers sertéskarajból származó hússzelet impedancia-spektrumát határoztuk meg. Körülbelül 1cm vastag szeletet vágunk a húsból, majd a szeletből egy téglatestet vágunk ki, és ezt vizsgáltuk tovább a tanszéken készített, és a különböző gyakorlatokon használt 4mm hosszúságú elektródokkal, különböző elektródtávolságok mellett (2mm, 5mm, 10mm, 20mm), hogy megtudjuk, milyen impedancia-spektrumot kapunk nyers minták esetén.

2.mérés

Ugyancsak 1cm vastagságú sertéskaraj szeleteket vágunk, ezeket azonban 1 teljes napig különböző sótartalmú páclevekben tartottuk. A páclevek első esetben normál konyhasóval, második esetben nitrítés pác-sókeverékkel készültek. A páclevek alapja minden esetben 1000ml víz volt,

ehhez adtunk rendre 40, 80, 120, 160, illetve 200g sót az adott sófajtából. 1 nap elteltével a mintákat kivettük a pácléből, és 3 elektródtávolsággal (5,10,20mm) megmértük az impedancia-spektrumukat.

3.mérés

Először egy homogén, csupán húsból és nitrites sókeverékből álló mintát készítettünk a Hűtő- és Állatitermék Technológiai Tanszék tanüzemében. Két különböző sótartalmú húsmasszát készítettünk. Ehhez a sertéscombból származó húst először 8-as méretű tárcsán ledaráltuk, hozzáadtuk a megfelelő mennyiségű (20, illetve 40g/kg) sót, illetve egy kevés vizet, majd a mintát kutterben pépessé aprítottuk. Ezután a lehető legkevésbé levegősen 80mm átmérőjű beáztatott műbélbe töltöttük. Az elkészült nyers masszát ezután 72 fokon hőkezeltük, majd lehűtöttük. Két nap elteltével megmértük a két minta impedancia spektrumát.



10. Ábra: Az általunk előállított párizsi, és a beszúrt hosszú elektróda

A mintán egy elektródtávolsággal (10mm), három elektródhosszúsággal (4mm, 16mm, 40mm) végeztük el a mérést.

4. mérés

Ehhez a méréshez a leghosszabb elektródát le kellett szigetelnünk. Ehhez zsugorcsövet használtunk. A csövet láng felett rámelegítettük az elektródra, ezután a felesleges részeket levágtuk, a tűket egy kapcsolótáblában rögzítettük, illetve hozzáferrasztottuk őket a megfelelő kábelekhez.

Ehhez a méréshez egy a kereskedelmi forgalomban kapható párizsi mintát használtunk fel.

5.mérés

Az utolsó mérés során ugyancsak az előbb említett szigetelt elektródával dolgoztunk. A mérendő minta sertéskaraj filé volt, ahogyan az első két mérésnél, azonban ezúttal a mintából 4,

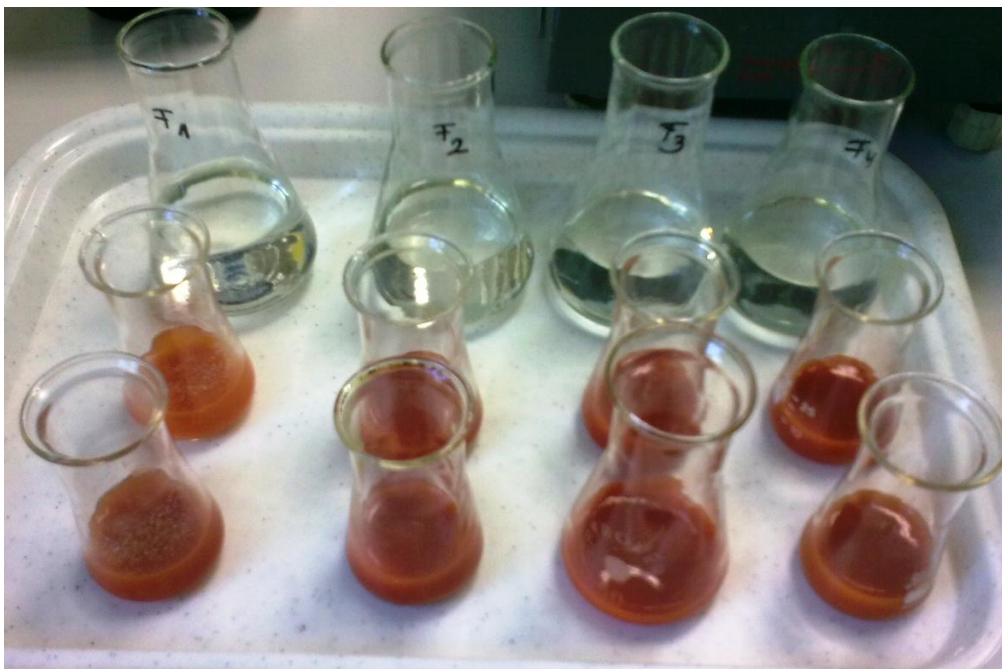
egyenként 9cm hosszúságú darabot vágunk, és ezeket a darabokat 16%-os sóoldatba helyeztük. A mérés során minden 24 óra elteltével egy darabot kivettünk a pácléből, és három különböző irányból, illetve négy különböző mélységben elvégeztük rajtuk az impedancia-mérést.

Ezek után a minták adott mélységeiben és irányában elvégeztük az analitikai sótartalom meghatározást. A sótartalom meghatározását Mohr-féle módszerrel végeztük. A mintákból az előre meghatározott pontokból kb. 5gramm tömegű darabokat vágunk, majd a tömegüket századgrammos pontossággal felírtuk.



11. Ábra: A kivágott minták, az oszlopok a különböző oldalakat, a sorok a különböző mélységeket jelölik

A mintákat ezután kisebb darabokra aprítottuk, majd kevés vízzel homogenizáltuk. A homogenizálás után a mintákat egy 100ml-es Stiff lombikba töltöttük, majd 80 fokon hőkezeltük, ezzel kicsapva a fehérjéket, majd desztillált vízzel jelig töltöttük. Az elkészült oldatot redős szűrőpapíron leszűrtük, majd a szűrletből 10ml-t titrálólombikba mértünk. Pár csepp K_2CrO_4 indikátor hozzáadása után az oldatot 0,1 n $AgNO_3$ oldattal vörösesbarna színig titráltuk (Lászlai, 2006).



12. Ábra: Az elkészült oldatok, illetve a titrálás utáni oldatok

A sótartalom számításának módja a következő:

$$\text{Só tartalom (mg/g)} = V_F \cdot f \cdot E \cdot V_{ST} / V_T \cdot m$$

E: Sóegyenérték: 1 ml 0,1 n AgNO_3 megfelel 5,85mg NaCl-nak, tehát $E=5,85\text{mg}$

f: Az ezüst-nitrát oldat faktora : 0,9975

V_F : Fogyás (ml)

V_{ST} : A Stift lombik térfogata (100ml)

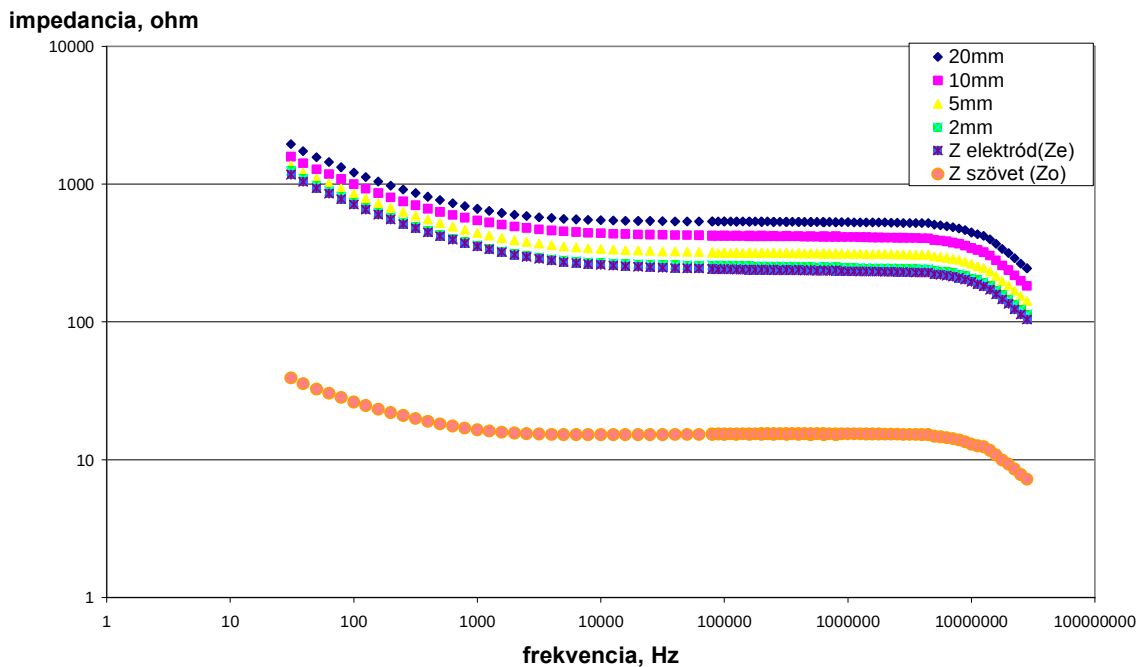
V_T : A titrált térfogat (10ml)

m: A bemért tömeg (g)

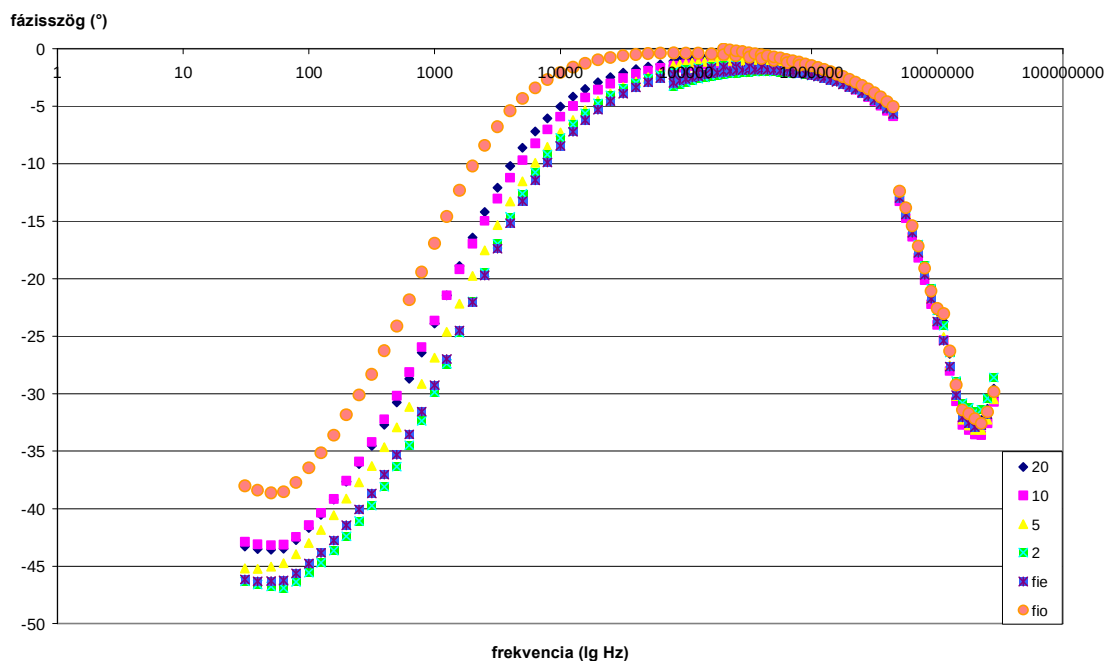
V. Eredmények és értékelés

V.1. A nyers hús impedanciája

Az első mérés megmutatja, milyen impedancia spektrumot ad a nyers húsminta a különböző elektródtávolságok esetén. A kapott eredmények alapján számítottuk még az elektród körüli, illetve a szövetre jellemző impedancia nagyságokat is.



13. Ábra: A nyershús-hasábon mért impedancia nagysága a frekvencia (f) függvényében a különböző elektródtávolságoknál, illetve a szövet, és az elektród impedancia nagysága

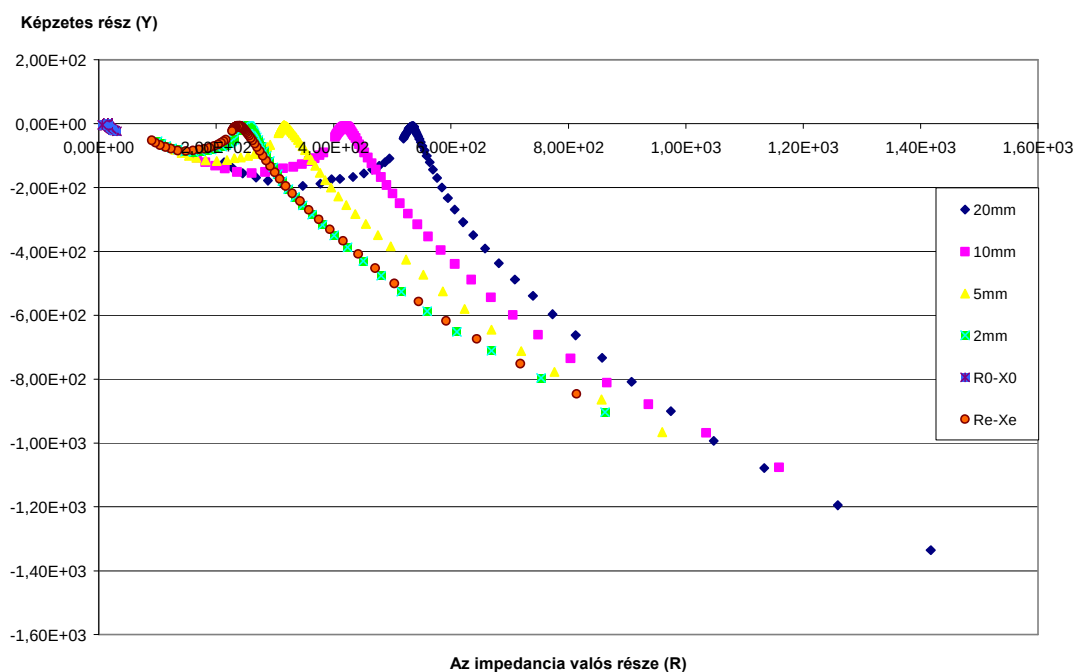


14. Ábra: A nyershús mérésének fázisszög értékei a frekvencia (f) függvényében

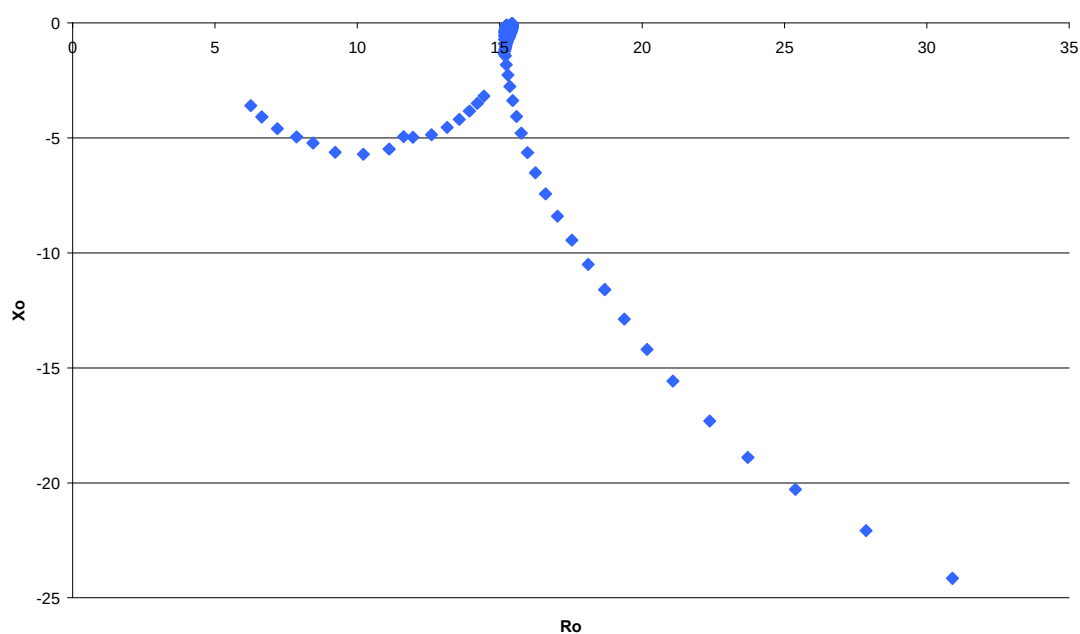
A szöveti impedancia kisebb értéket mutat, mint az elektród impedanciája, mégis jelentős részt kap a komplex impedancia számításában. A különböző elektródtávolságok esetén az impedancia értékei csökkenő tendenciát mutatnak. A távolság növelésével tehát a mért impedancia értéke is növekszik. Az elektród impedancia értékei nem sokkal kisebbek a különböző elektródokkal mért impedancia-értékeknél, később látni fogjuk, főleg a sótartalommal bíró pácolt húsoknál, a mért impedancia nagyságát majdnem teljes egészében az elektród impedanciája fogja adni.

A fázisszögek lefutása is jó eredményt hozott, a különböző frekvenciákon az értékek a szöveti impedancia, illetve fázisszög esetén térnek csupán jelentősen el. A fázisszögben bekövetkező ugrás valószínűleg a mérőkészülék hibája.

Miután ábrázoltuk az impedancia értékeket annak nagyságával, illetve a fázisszög értékeivel, megpróbáltuk az ábrázolást az impedancia valós (R), illetve képzetes (X) részének kiszámításával is. A számítások után a következő eredményt kaptuk:



15. Ábra: A nyershús impedancia nagyságának valós és képzetes része



16. Ábra: A nyershús szöveti impedanciájának valós, és képzetes része

Egyéb zöldségminták esetén a valós és képzetes részek ábrázolásával két félkört kaptunk. Zöldségminták esetén azonban a körök sokkal nagyobbak, és szinte teljesen szabályosak voltak. A húsminta esetén azonban ezek a „félkörök” igen kis sugarúak, és inkább nyújtottabb, ellipszis

alakú formát mutattak. Itt is látszott azonban, a szöveti impedancia igen kis értékű, az első diagramon ki sem vehető, ezért ábrázoltam egy külön diagramon.

A nyershús mintákkal végzett vizsgálat tehát kimutatta, a zöldségmintákhoz hasonló impedancia spektrumokat kapunk húsminták esetén is. Az impedancia nagysága a frekvencia növelésével először csökkenést mutat, majd a csökkenés lassul, és egy adott intervallumban szinte stagnál. A második mérőeszközzel, tehát a nagyobb frekvenciás impedancia-mérővel mért eredmények szerint a legmagasabb általunk mért frekvenciák esetén elkezdődik egy újabb, gyorsan csökkenő szakasz. A szöveti impedancia értékei lényegesen kisebbek az elektród impedancia értékeinél, a hús szövetei, sejthártyái tehát lényegesen kisebb ellenállással rendelkeznek, mint a növényi szövetek sejtfalai.

A fázisszögek értékei is az általunk feltételezett módon alakultak, a negatív tartományban először gyorsan növekedtek, majd a 0 értékhez közeledve a növekedés lelassult, és egy csökkenő szakasz következett. A nagyobb frekvenciákon egy hirtelen ugrás következett be a fázisszög értékében, ez azonban a mérőeszköz hibájából, nem a minta jellegéből adódott.

V.2. Az impedancia változása a sótartalom változásával

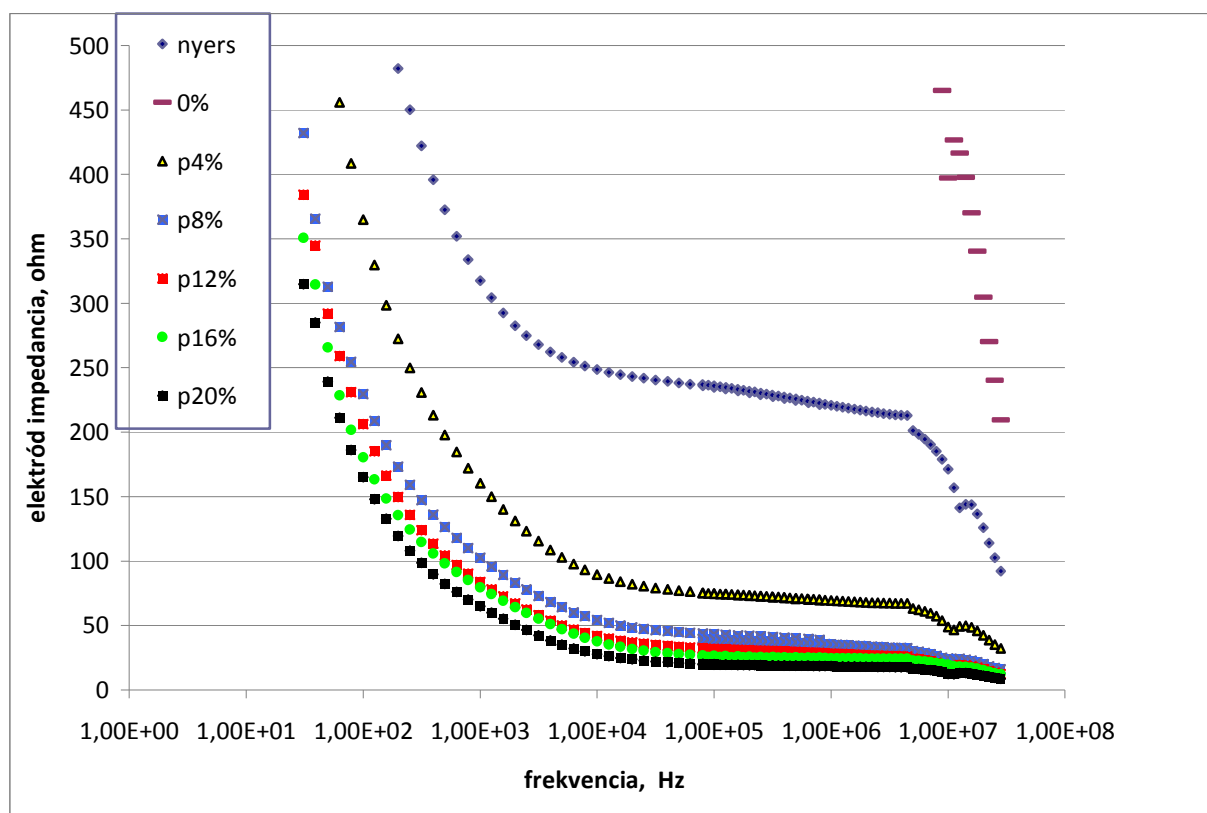
A következő mérés megmutatta, valóban van-e hatása a mért impedancia értékére a sótartalomnak, illetve mekkora különbség mutatkozik a mért eredményekben, ha a normál konyhasót, avagy az iparban ma már igen elterjedt nitrites pác-sókeveréket alkalmazom a pácolás során.

Ugyancsak kereskedelmi forgalomban kapható sertéskarajból származó mintákkal dolgoztam. Egy karajdarabból vágtam egyenként 1cm vastagságú szeleteket. Ezek után különböző só-koncentrációjú vizes oldatokat készítettem, mint konyhasó, mint pedig nitrites pác-sókeverék felhasználásával. Mindkét fajta sóból a készült oldatok koncentrációja 4,8,12,16, illetve 20 % volt (gramm só/ 100ml víz). Az oldatok elkészítése után minden oldatba belehelyeztem 1-1 szelet húst. A hússzeletek 1 napot töltöttek a páclében, ekkorra ilyen vastagságú húsok esetén már megtörtént a só teljes behatolása.

Egy nyers mintát is meghagytam, valamint egy mintát csupán vízbe helyeztem, tehát 0%-os oldatba.

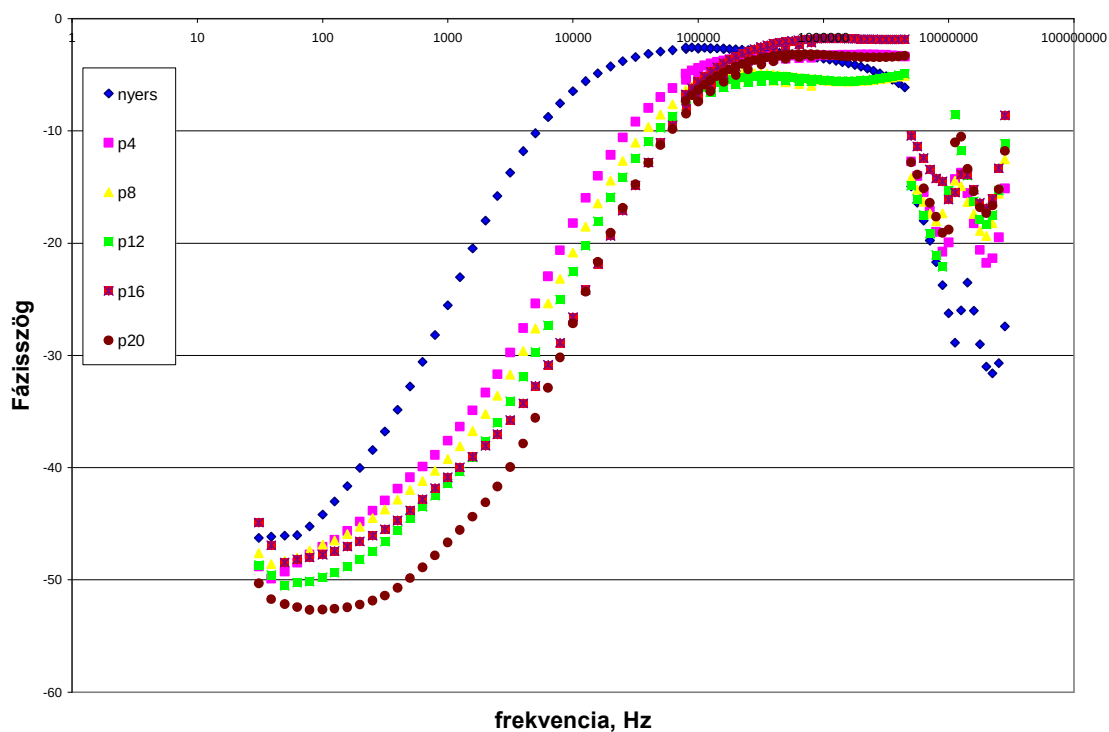
A mérés napján a hússzeleteket egyenként kivettem a különböző pácoldatokból, és az előző mérés során használt mérőelektródákkal, ezúttal azonban csupán 3 elektródtávolsággal (5mm, 10mm, 20mm) elvégeztem az impedancia-mérést.

Először lássuk a nitrites pác-sókeverékkel kezelt húsok eredményeit:



17. Ábra: Az impedancia nagysága különböző pácsótartalmaknál a frekvencia függvényében

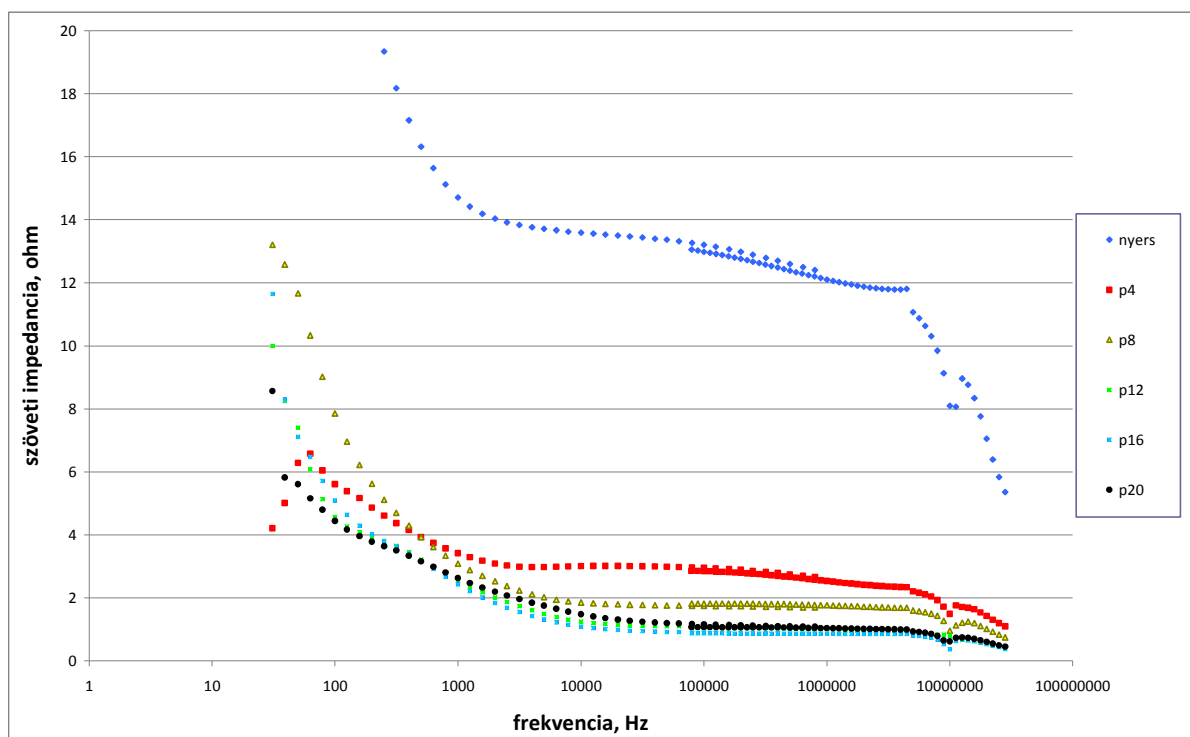
A 17. ábra alapján a pác-sótartalom növekedésével a mért elektród impedancia értéke csökken. A kisebb frekvenciák esetén a csökkenés igen gyors, a szinte stagnáló szakasz itt is megtalálható, nagyobb frekvenciáknál az újabb csökkenés ugyanúgy elkezdődik. A 4, illetve 8%-os oldatban pácolt minták között a mért értékekben még nagy különbségek vannak, az ezután következő töménységeknél mért értékek között azonban egyre kisebb az eltérés, pedig a felhasznált sóoldatok töménysége lineárisan változik. Ebből arra következtethetünk, hogy a későbbiekben sem egy egyenes, lineáris összefüggés lesz tapasztalható a minta sótartalma, illetve a mért impedancia értéke között. A másik magyarázat lehet, hogy a minta egyre kevesebb só-t volt képes felvenni az oldatból a pácolás ideje alatt.



18. Ábra: A fázisszögek alakulása különböző töménységeknél a frekvencia függvényében

A fázisszög nagysága a frekvencia változásával hasonló görbéket mutat a különböző sótartalmaknál, nagy különbségek nem fedezhetők fel. A nyers minta fázisszög értékei megfelelnek az első mérés eredményeinek, a görbék alakját tekintve. A sózott minták esetén látható, alacsonyabb frekvenciáknál egy hosszabb lassan növekvő szakasz után egy gyorsabban felfutó szakasz következik, majd egy szinte vízszintes szakaszt láthatunk, amit itt is egy gyors csökkenő szakasz követ.

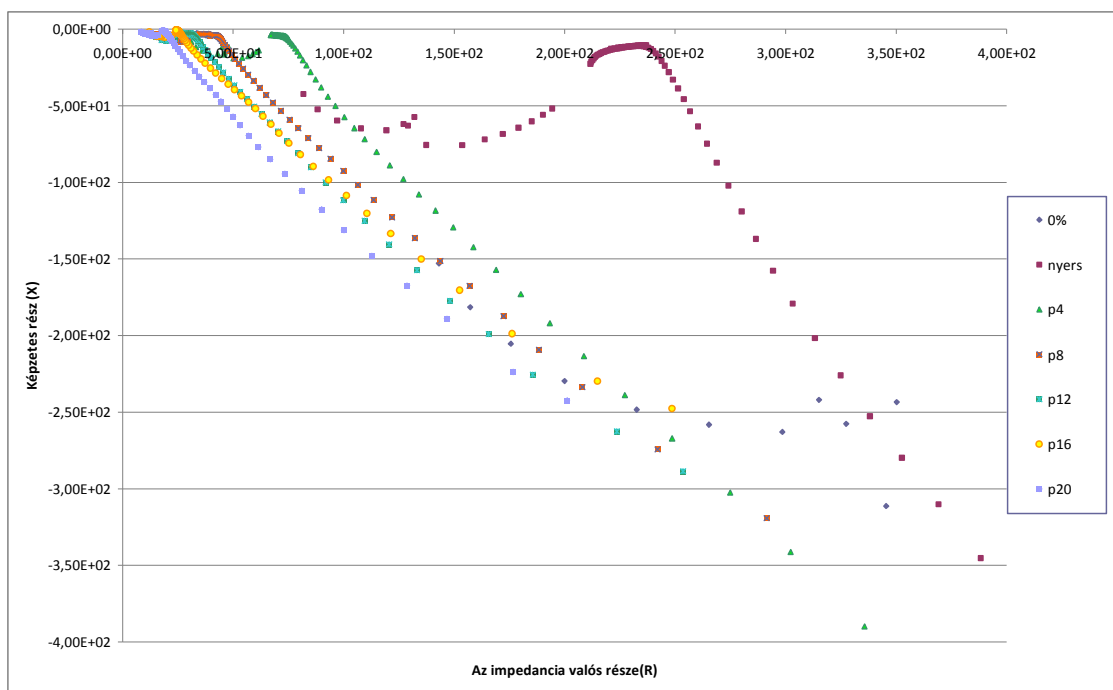
Ez volt tehát az elektród körüli impedancia. A szöveti impedancia értékei a következőképpen alakultak:



19. Ábra: A szöveti impedancia értékei a különböző pácsótartalmaknál a frekvencia függvényében

A diagramon jól látható, a szöveti impedancia értékei minden esetben rendkívül alacsonyak, közel huszad akkora nagyságúak, mint a mért elektród impedancia nagyságok. Ezek alapján elmondható, hogy nem érdemes a szöveti impedancia külön meghatározása, hiszen ekkora kis értékeknél minimális szórás is az eredmények nagymértékű romlását eredményezné. Alacsonyabb frekvenciaértékeknél láthatjuk, a görbék lefutása nagyon kusza, nem tudunk egyértelmű tendenciát felfedezni a sótartalom változásával. A 10^4 -nél nagyobb frekvenciatartományban a közel vízszintes szakasz megtalálható, és a 20%-os koncentrációnál mért eredmények kivételével az értékek is megfelelően csökkennek a növekvő sótartalommal, azonban a 12%-nál nagyobb koncentrációk esetén a pontok olyan nagymértékben összemosódnak, hogy ezek alapján nem határozható meg pontosan a későbbiekben a minta sótartalma.

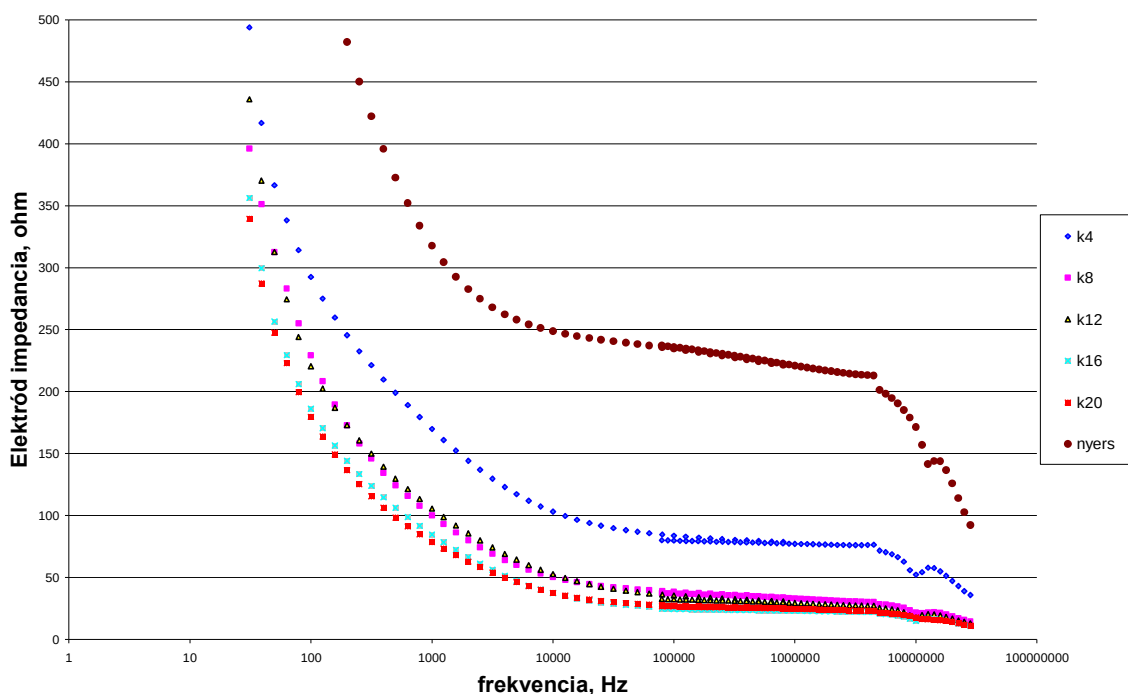
Ha az impedanciamérés eredményeit nem mint nagyság, és fázisszög érték ábrázoljuk, hanem az impedancia valós és képzetes részével, a következő eredményt kapjuk, még mindig a pácsókeverékes minták esetén.



20. Ábra: Az elektród körüli impedancia valós és képzetes része különböző pácsó-koncentrációknál

Ahogy látjuk, a sótartalom növekedésével, és az impedancia-értékek csökkenésével a két elnyújtott félkör helyett egy egyre kisebb első félkört, majd ezután a só megjelenésének köszönhetően egy közel egyenes, csökkenő szakaszt találunk. A tendencia itt is felfedezhető, azonban igen kicsik az értékek.

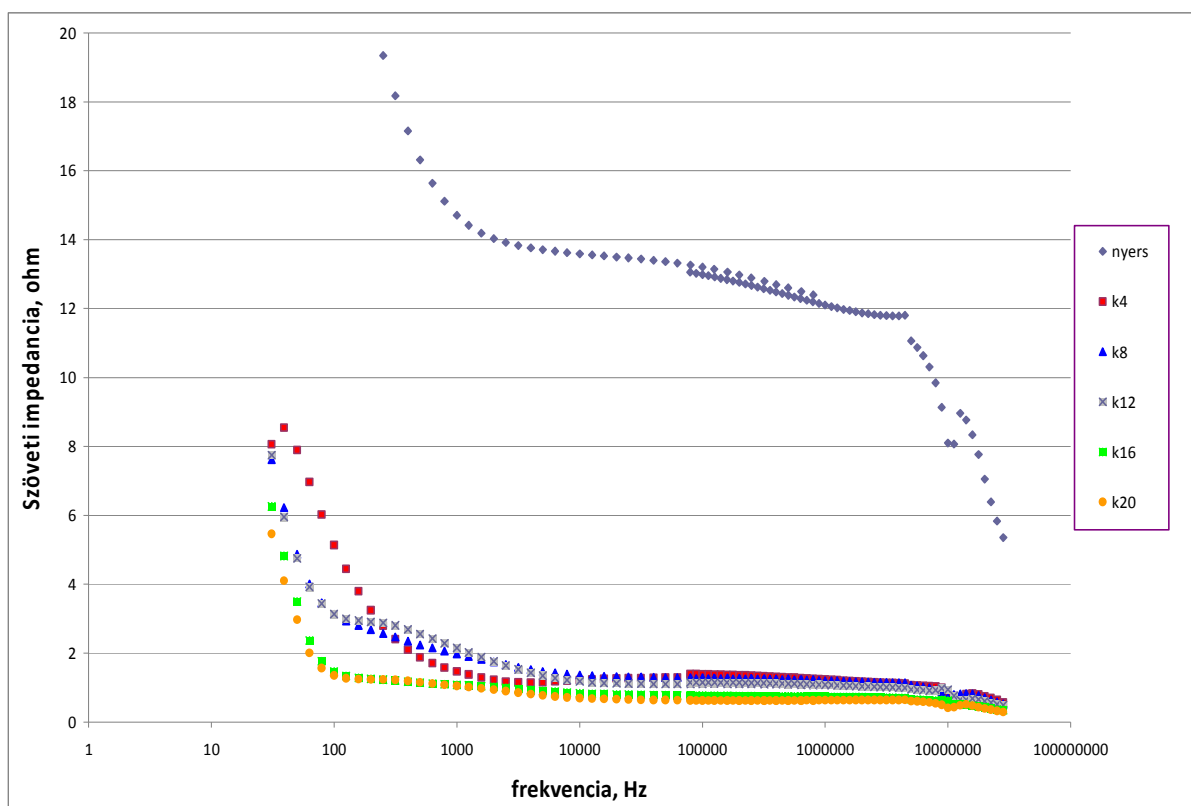
A konyhasóval végzett vizsgálatok esetén is igen hasonló eredmények születtek:



21. Ábra: Az elektród impedancia értékei különböző konyhasótartalmaknál a frekvencia függvényében

Konyhasó esetén is megállapítható, hogy a mért értékek a konyhasótartalom növekedésével csökkennek, azonban itt sem lineáris a változás a sótartalommal. Itt már a 8% feletti sótartalmú páclében pácolt minták esetén is észrevehetők összemosódások, az eredmények közti különbségek itt már nehezebben kivehetők.

Az elektród impedancia nagyságainak ábrázolásával láthattuk, a különböző sótartalmú minták között igen csekély különbségek mutatkoznak. Ha a szöveti impedancia értékeit vesszük figyelembe, az eredmények igencsak kaotikus eredményeket hoznak.



22. Ábra: A szöveti impedancia értékei különböző sótartalmaknál a frekvencia függvényében

Alacsonyabb frekvenciákon az eredmények máris igen alacsonyak, és semmilyen tendenciát nem mutatnak. Magasabb frekvenciákon ugyan visszatér a rend, és az értékek sorrendje adott frekvencián megfelel a sótartalomból várható sorrendnek, azonban az értékek között csupán tizedes különbségek vannak, amely a későbbi mérések szempontjából igen hátrányos. Különös, hogy a nyers és a többi minta között mekkora különbség mutatkozik. Ezek szerint kevés só jelenléte is jelentősen növeli a minta vezetőképességét.

A valós, és képzetes részt ábrázolva a pácsó-keverékes mintákkal szinte azonos eredmények születtek. Ennek oka, hogy az iparban használt pác-sókeveréknek csupán 0,5%-a nátrium-nitrit, a többi rész a konyhasóval megegyező összetételű.

Ha a szöveti impedancia valós és képzetes részét próbáltuk meg ábrázolni, igen kusza diagramokat kaptunk, amelyek további elemzésre alkalmatlannak bizonyultak.

A pác-sóval és konyhasóval pácolt minták esetén tehát a megnövekedett sótartalom egyértelműen impedancia-csökkenést okozott, amely csökkenésben felfedezhető volt egy nem lineáris tendencia. A mért impedancia nagy része az elektród körüli impedanciából származik, a szöveti impedancia értéke nagyon alacsony. Nem érdemes tehát csupán a szöveti impedancia meghatározása alapján a sótartalom becslése, hiszen nagyobb sótartalmak esetén az eredmények összemosódnak, és a legkisebb szórás is elég ahhoz, hogy hibás mérési

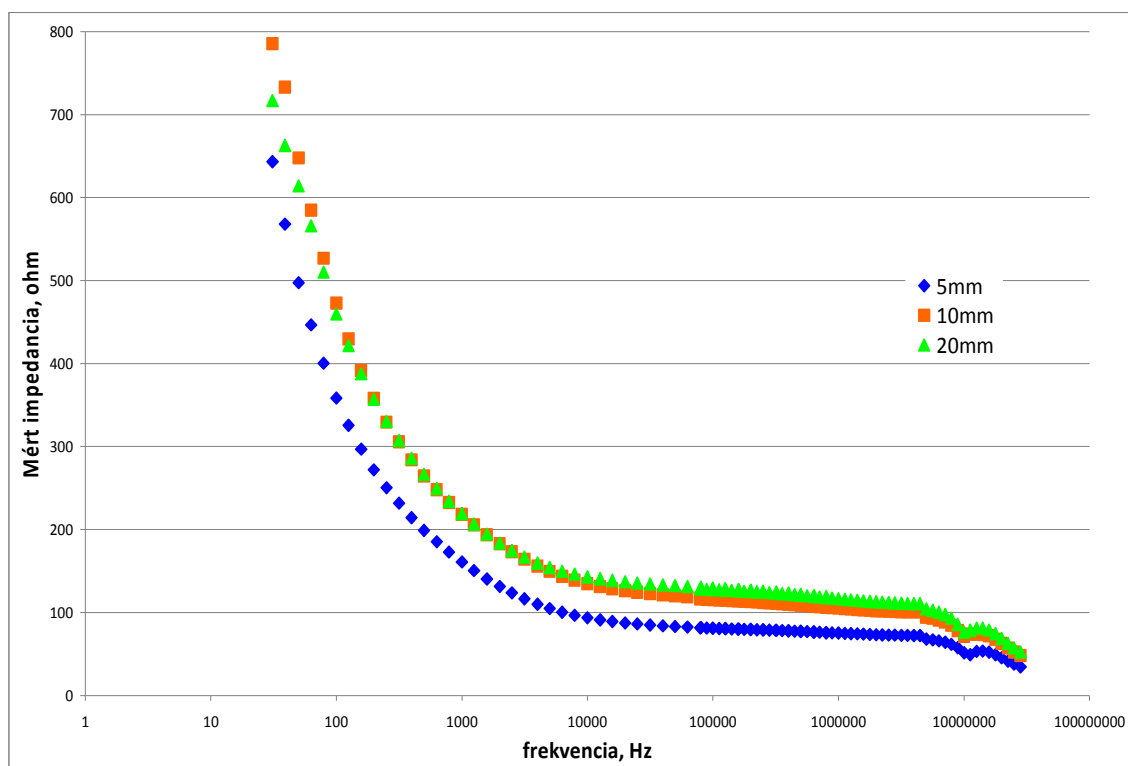
eredményekhez jussunk. Érdekes tehát foglalkoznunk a sótartalom-különbségek és az impedancia-különbségek kapcsolatával, azonban tisztában kell lennünk vele, a magasabb sótartalmak esetén az eredmények igen közeli értéket fognak adni.

A konyhasóval illetve a pác-sóval kezelt húsok közti különbségek nem nagyok, illetve nem számottevőek, így elég, ha csupán egyfajta sóval kezelt minta mérésével foglalkozunk tovább. Mivel a nitrites pác-sókeveréket sokkal nagyobb arányban használják a pácolt termékek esetén, így ezen sókeverék mintabeli mennyiségének mérésével foglalkozunk tovább.

A másik következtetés, a szöveti impedancia igen kis értékének következtében nincs értelme ezt az elektród impedanciától szétbontva értelmezni. A további mérések során tehát csupán egy elektródtávolsággal foglalkozunk. Ezzel is közelítünk ahhoz a célhoz, hogy egy gyors üzemi ellenőrző módszer alapjait fektessük le. Az általam kiválasztott elektródtávolság a 10mm-es távolság volt.

V.3. Az elektród hosszának hatása a mért impedancia nagyságára

A következő lépésben szerettem volna megtudni, mekkora hatása van a mérőelektróda hosszának a mérés eredményére. Azt már az előző mérések során megtudtuk, az elektródok közti távolság természetesen számít, azonban nem akkora mértékben, amely jelentősen befolyásolná a mérési eredményeket:



23. Ábra: Különböző elektródtávolságoknál mért impedancia értékek a frekvencia függvényében

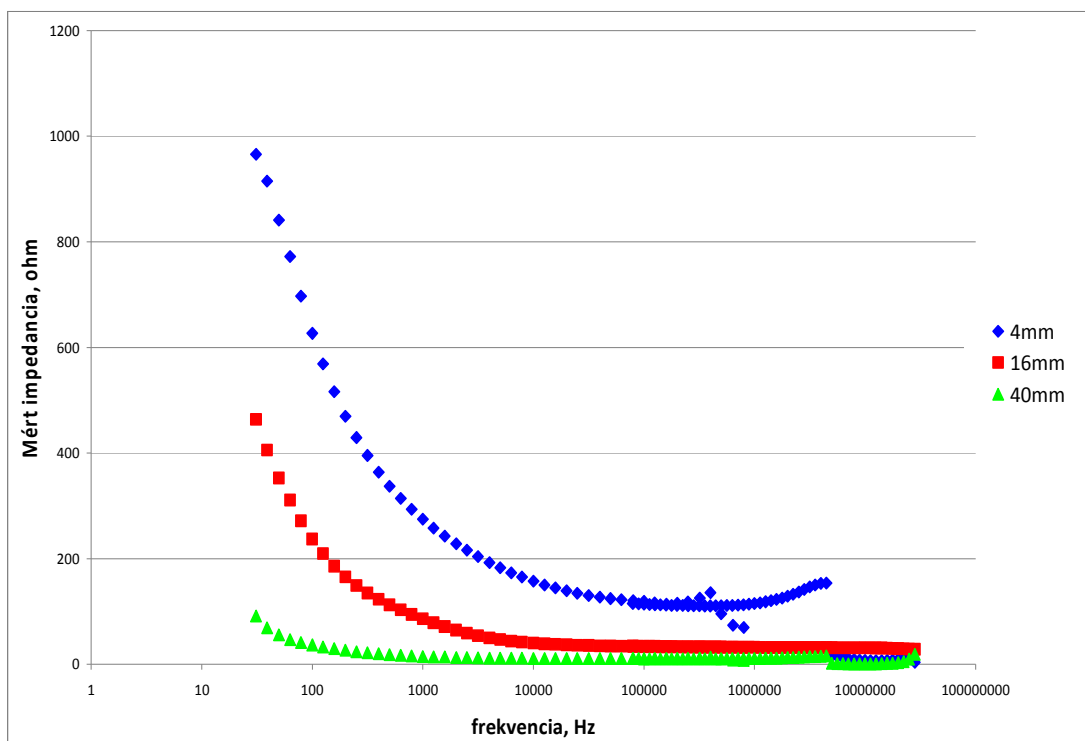
Természetesen tudnivaló, hogy az elektródhossz növelésével a mérőfelület növekszik, ezzel együtt a mért impedancia csökken, azonban érdemes kipróbálni, mekkora mértékben teszi ezt.

A mérés elvégzéséhez egy homogén mintát kellett készítenem, ezzel biztosítható volt az, hogy az eredményt csupán a behatolás mélysége, illetve az elektród hossza befolyásolja. Két különböző sótartalmú húsmintát készítettem tehát el, 2% illetve 4% sótartalommal, ezekkel végeztem el a méréseket.

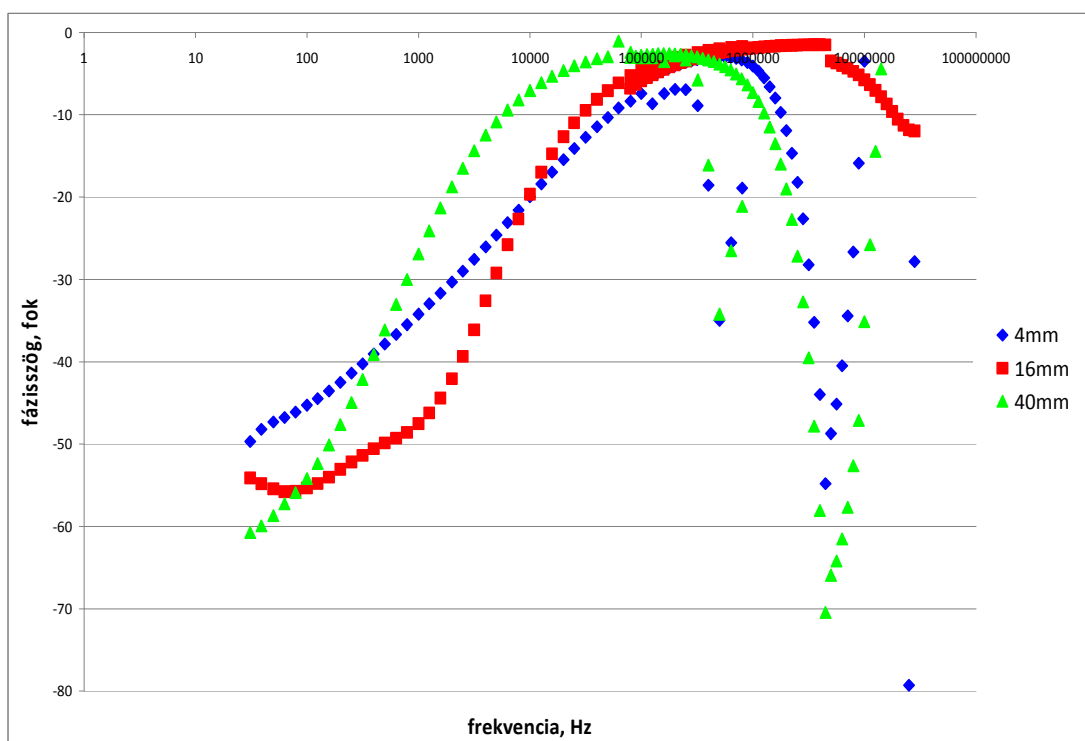
Az elektródok közül 3 féle méretűvel dolgoztam, amelyek esetén az elektródtávolság minden esetben 10mm volt. A 3 elektróda közül az első a már használt 4mm hosszúságú, a második a tanszéken már meglévő 16mm hosszúságú elektróda volt. Ezen kívül a kereskedelmi forgalomban használt hústű felhasználásával egy harmadik, 40mm hosszúságú elektródot is elkészítettem.

Fontos még azt megjegyezni, a mérés során a 16 mm-es elektróddal, és a másik két elektróddal végzett méréseknél két különböző mérési összeállítást használtam. A 16mm-es elektróddal végzett mérés során egy ahhoz tartozó összekötő elemet alkalmaztam, a másik két esetben egy frissen elkészített elemet. A mérési eredményeken a frissen készített elem okozta a mérési hibát, és a fázisszög rossz eredményeit. A hibát később orvosoltuk, azonban az itteni mérési eredményekben a hiba megmaradt.

A 2%-os sótartalmú minta eredményei a következők:



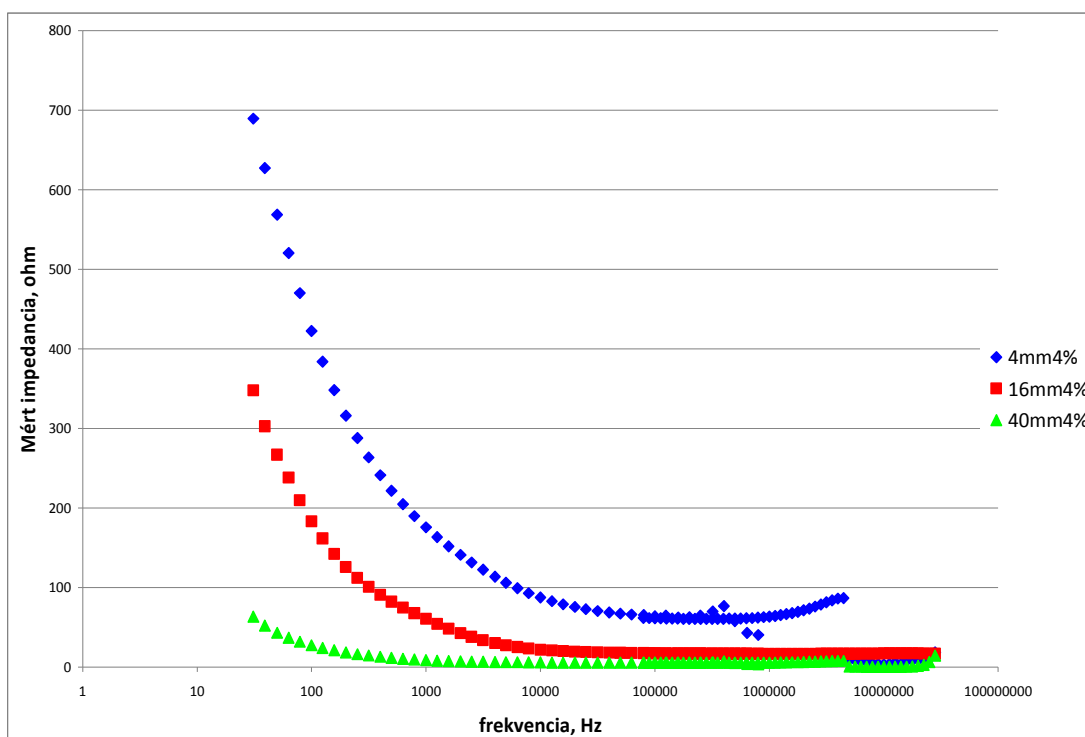
24. Ábra: Az alacsonyabb sótartalmú mintán különböző hosszúságú elektródokkal végzett mérések impedancia-eredményei a frekvencia függvényében



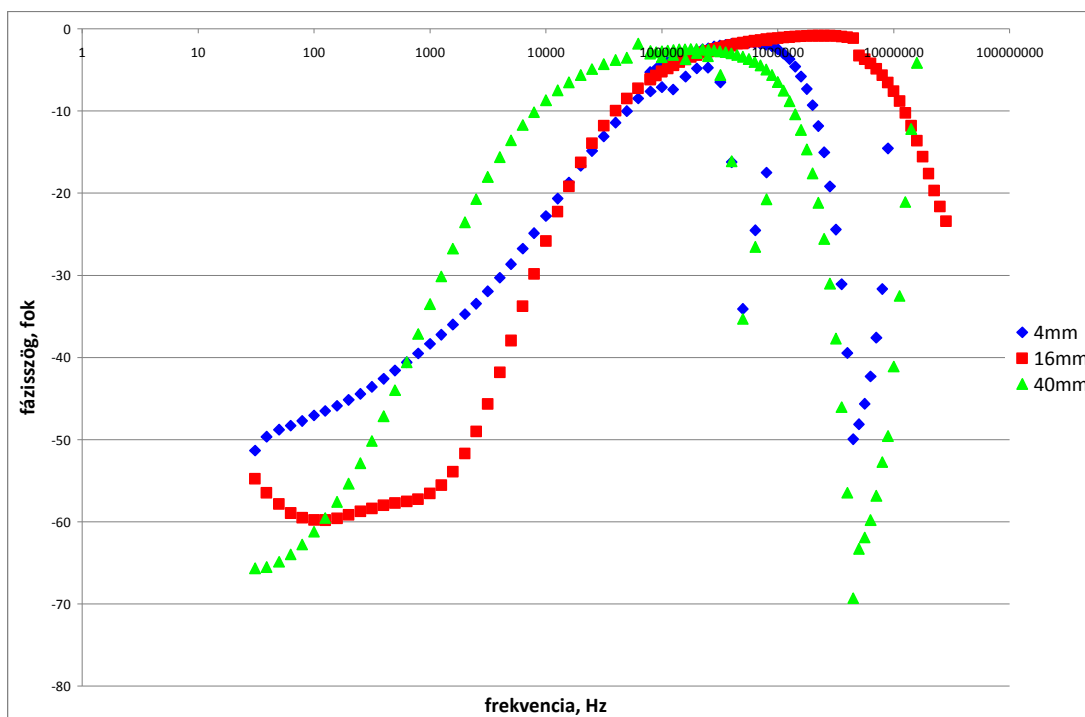
25. Ábra: Az alacsonyabb sótartalmú mintán különböző hosszúságú elektródokkal végzett mérések fázisszög-eredményei a frekvencia függvényében

A mérési eredmények tisztán mutatják, az elektródhosszúság növelésével a mért impedancia nagysága jelentősen lecsökken. Első esetben, mikor az elektródhosszat négyszeresére növeltük, akár negyedére is csökkentek az értékek, majd amikor az elektród hosszát 2,5-szörösére növeltük, az értékek megközelítőleg harmadolódtak. A fázisszög a 16 mm-es elektród használatakor az előző méréseknél kapott eredményekhez hasonló alakulását, a másik két elektród esetén a mérési összeállítás hibája, nagy valószínűséggel az elektródok csatlakoztatásához használt elem által okozott szórt impedancia értékek okozzák a fázisszög-görbék abnormalis lefutását, a nagy szórásokat.

Ugyanezt a következtetést vonhatjuk le a nagyobb sótartalmú minta esetén is:



26. Ábra: A magasabb (4%) sótartalmú mintán különböző hosszúságú elektródokkal végzett mérések impedancia-eredményei a frekvencia függvényében



27. Ábra: A magasabb sótartalmú mintán különböző hosszúságú elektródokkal végzett mérések fázisszög-eredményeinek frekvencia függvényében

Kijelenthetjük tehát, minél kisebb az elektród hossza, adott minta esetén annál nagyobb értékeket kapunk, tehát annál inkább kiküszöbölhető az eredmények szórásából következő esetleges hiba nagysága, illetve annál jobban látható a különbség az eredmények között akár szabad szemmel is, ami különösen a nagyobb frekvenciák esetén megkönnyíti az eredmények leolvasását.

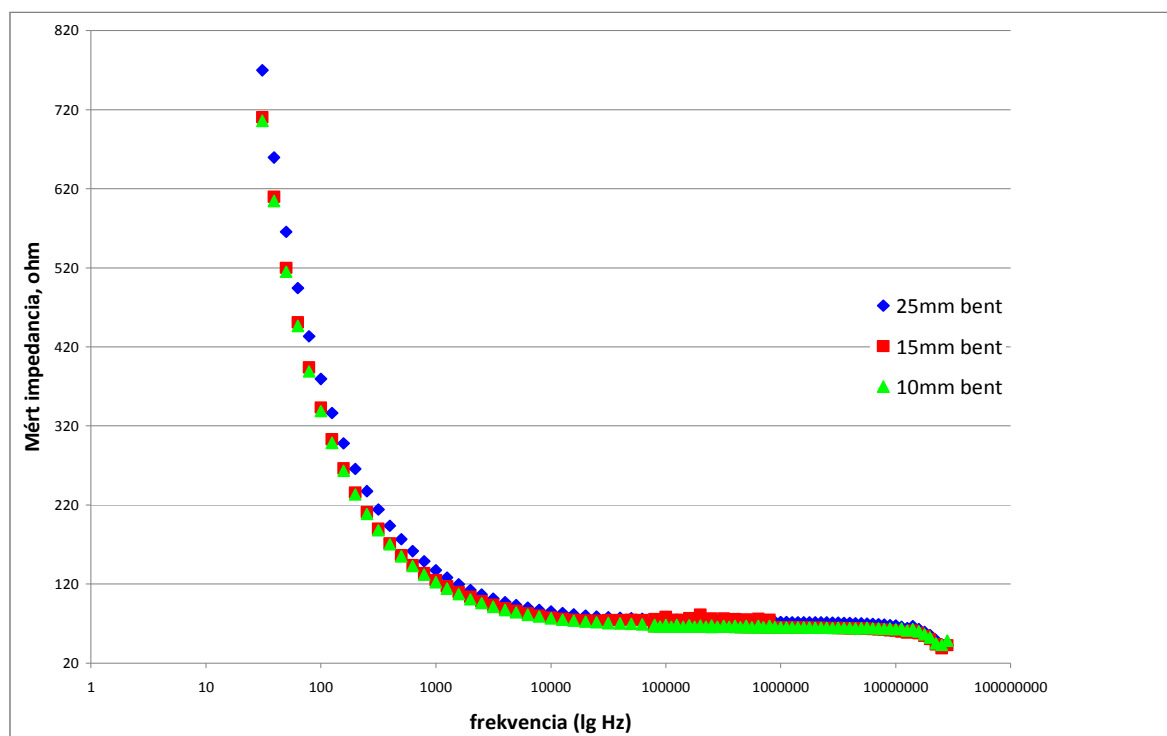
Egy hosszabb elektróddal tehát nem előnyös a mérés kivitelezése, azonban éppen több centiméter mélységben vagyunk kíváncsiak a minta sótartalmára. Egy más megoldást kell tehát találnunk, amellyel ez megoldható.

V.4. Az elektród leszigetelésével kapott eredmények

Mivel egy hosszabb elektróddal különböző mélységekben csupán igen nehezen, és pontatlanul következtethetünk a sótartalomra, ezért egy rövid elektródhosszúságban kell gondolkodnunk a továbbiakban. Számomra az elektród egy nagyobb részének leszigetelése tűnt megfelelő megoldásnak. Az általam használt 40 mm-es elektród felhasználásával egy rövidebb, 25 mm-es elektródot szerkesztettem, azonban az elektród nagy részét egy az elektromos kábeleknél használt zsugorcsővel leszigeteltem. Csupán az elektród utolsó 4mm-es szakasza maradt szabadon.

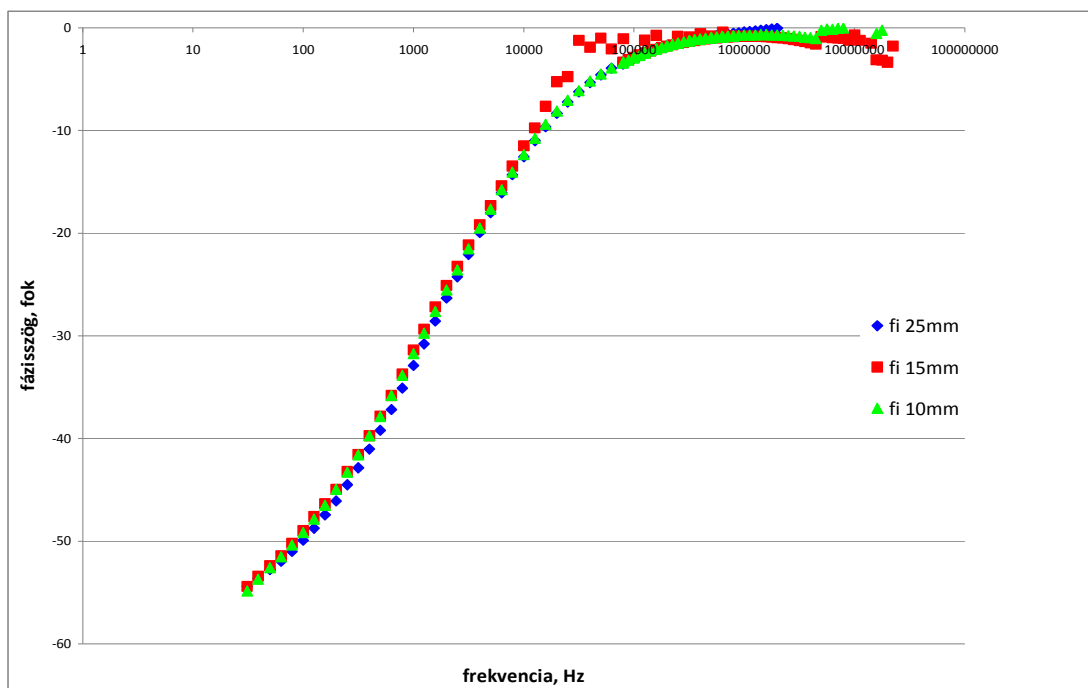
Ugyancsak egy párizsi-mintán végeztem a következő mérést, ezúttal azonban a kereskedelmi forgalomban kapható párizsik egyikével.

Három különböző mélységbe szúrtam a párizsi-mintában a mérőelektrodot, 10, 15, illetve 25mm mélységbe, az eredményeket a következő ábra szemlélteti:



28. Ábra: Egynemű minta impedancia eredményei különböző mélységekben

A diagramon jól látszik, a különböző mélységekben az eredmények alig térnek el egymástól. A közel lineáris szakaszon példaként csupán 1-2 ohm különbség volt a különböző mélységekben mért eredmények között. A mélység növelésével az értékek természetesen növekednek, azonban a változás nem számottevő.



29. Ábra: Egyenmű minta fázisszög eredményei különböző mélységekben

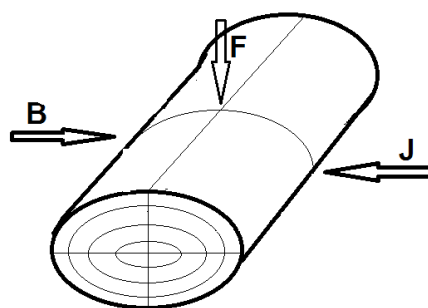
A fázisszög eredmények sem mutattak jelentős eltéréseket, a görbék szinte azonos módon futnak.

A homogén mintában tehát a különböző mélységekben mért eredmények között jelentős különbségek nem mutatkoznak sem az impedancia, sem a fázisszög értékeiben.

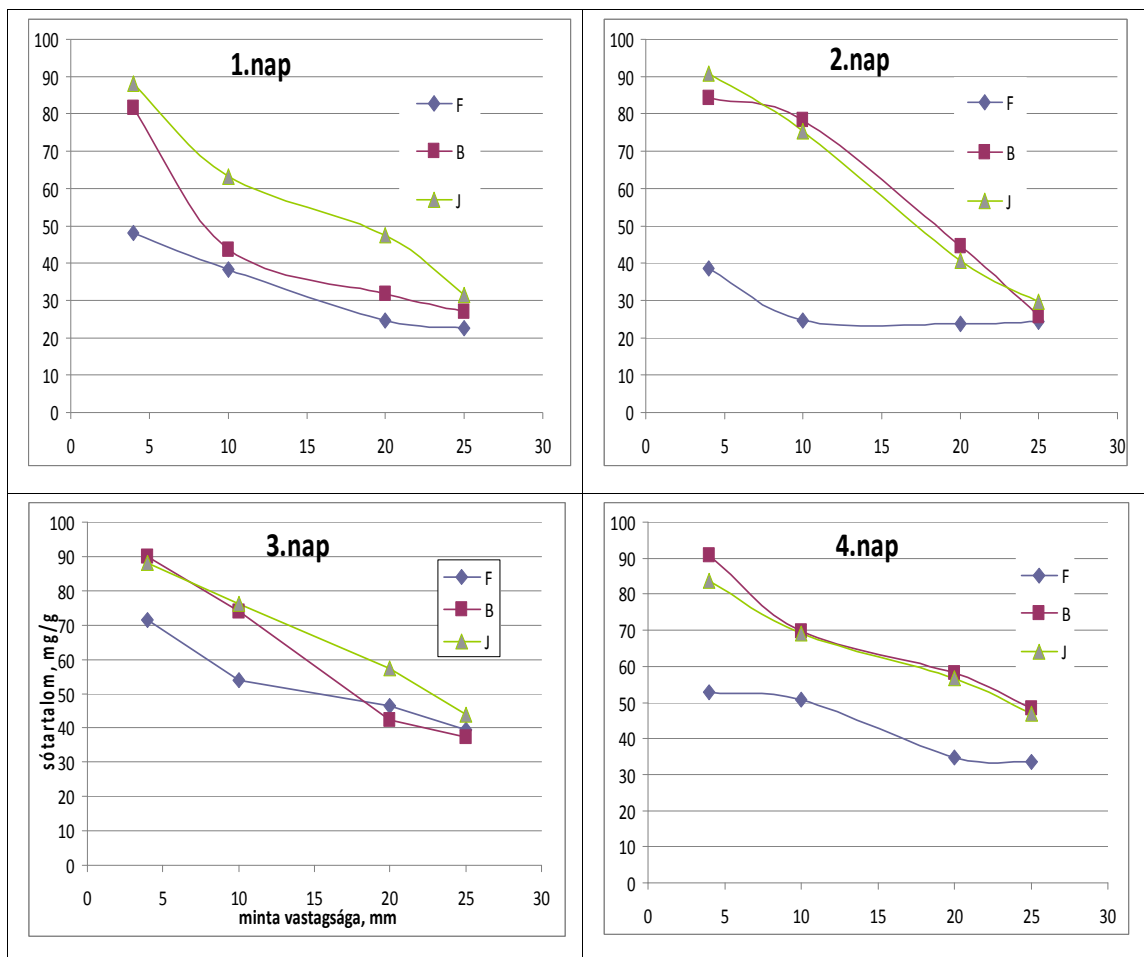
Kijelenthető tehát, a mérőelektrod leszigetelésével, ha nem is teljesen, de megoldható adott mintában egy adott mélységben a sótartalom mérése. A mérés eredményére csupán elhanyagolható mértékben hat az a tényező, milyen mélyen merül az elektrod a mintába. Az elektrod így csak annak két nem leszigetelt vége között méri az impedancia értékét.

V.5. Az impedancia- és a normál sótartalom mérés összehasonlítása a pácolás során

Az utolsó, és egyben legfontosabb mérés során egy egész sertéskaraj-filéből 4 azonos hosszúságú (kb.9cm) darabot vágtam, és ezeket egyenként 16%-os (16g só/100ml víz) páclébe helyeztem, majd 1,2,3, illetve 4 nap elteltével kivettem egy-egy darabot a méréshez. A kivett darabon 3 irányból (fent, baloldal, jobb oldal) impedancia-mérést végeztem 4 különböző rétegben (0-4mm, 6-10mm, 16-20mm 21-25mm). Az impedanciamérés után a mintából minden egyes oldal minden egyes mért rétegében Mohr-féle sótartalom-mérési módszerrel elvégeztem a normál analitikai sótartalom-mérést. A kapott eredmények alapján kerestem összefüggést a két mért érték között.



30. Ábra: Az elektródok beszúrás pontjai



31. Ábra: A minták sótartalmának alakulása a különböző napokon, oldalakon, és mélységekben (mg/g)

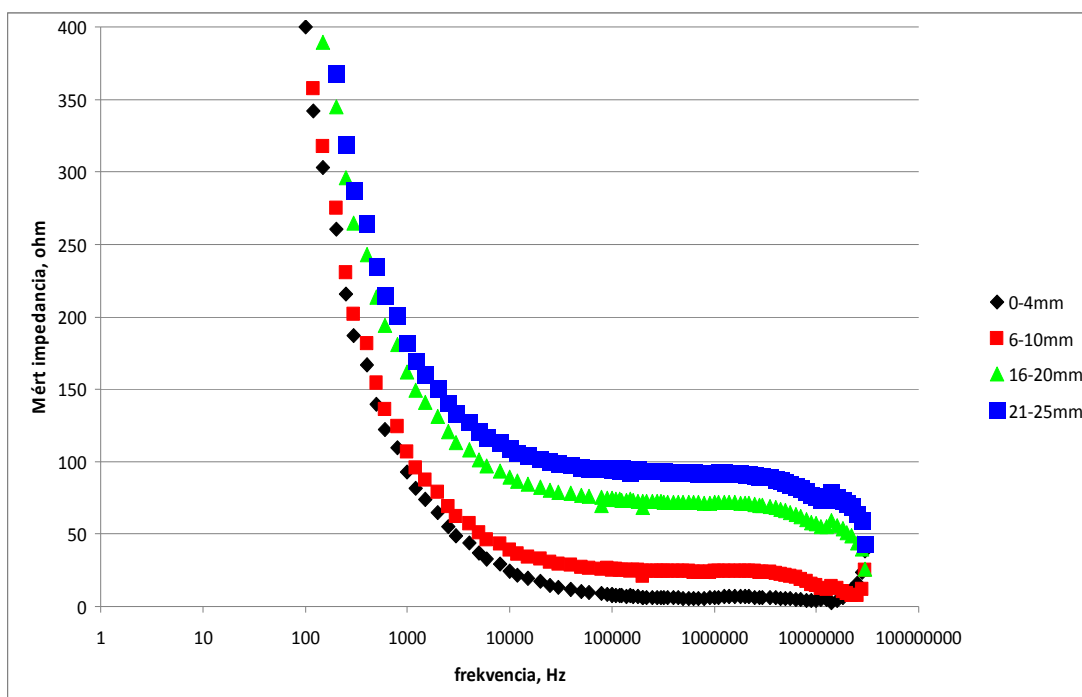
A diagramokon látszik, a sótartalom értéke a felülethez közeledve egyre növekvő tendenciát mutat. Az első nap a felületen igen nagy a sótartalom, a további mélységekben jelentősen kisebb. A második napon a következő mélységben is jelentősen megnövekszik a mért érték, a só tehát ebbe a mélységbe könnyebben behatol, a mélyebb területeken továbbra is kevés só található. A harmadik és negyedik napon a minta mélyebb rétegeibe is elkezdődik a só behatolása, a minta összes sótartalma is folyamatosan növekszik. 90 mg/g körüli értéket a

felületen azonban sohasem haladja meg a sótartalom, tehát a felület, és az ahhoz közeli sejtek már nem képesek ennél több sót felvenni.

Az F-vel jelölt oldal, azaz a fenti oldal esetén a sótartalmak rendre kisebbek, mint a másik két oldalon mért értékek. Ennek oka, hogy az általam mért karajszeletek felső oldalán egy hártya található, amely minden sertéskaraj külső oldalán látható, és amely bizonyos fokig lassítja a só behatolását a mélyebben fekvő szövetrétegekbe. Ennek a rétegnek köszönhető tehát az eltérés, valamint annak, hogy ezzel az oldallal felfelé lettek a minták a páclében elhelyezve, és a minta feletti pácléréteg vastagsága olykor nem volt elegendően nagy. Az impedancia-mérés eredményei esetén is látszik az eltérés ezen oldal esetén.

Az első nap kivételével a másik két oldalon mért eredmények nagyon közel állnak egymáshoz, hiszen itt nagyon hasonló a minta összetétele, illetve a páclé mennyisége.

A mintákon minden oldalon minden mélységben elvégeztem az impedancia-mérést is, minden ponton 100 különböző frekvencián. A mérések eredményeit, ahogy minden előző esetben korrigáltam a rövidzárás, és szakadás esetén mért eredmények segítségével. Ezek után diagramokat készítettem, melyen a különböző oldalak esetén szemléltettem az impedancia változását a frekvencia függvényében, különböző mélységekben. Természetesen felesleges lenne minden diagramot bemutatnom, azonban a mélységgel bekövetkező változásokat jól szemlélteti példaként a 2. napon a minta bal oldalán végzett mérések eredménye:



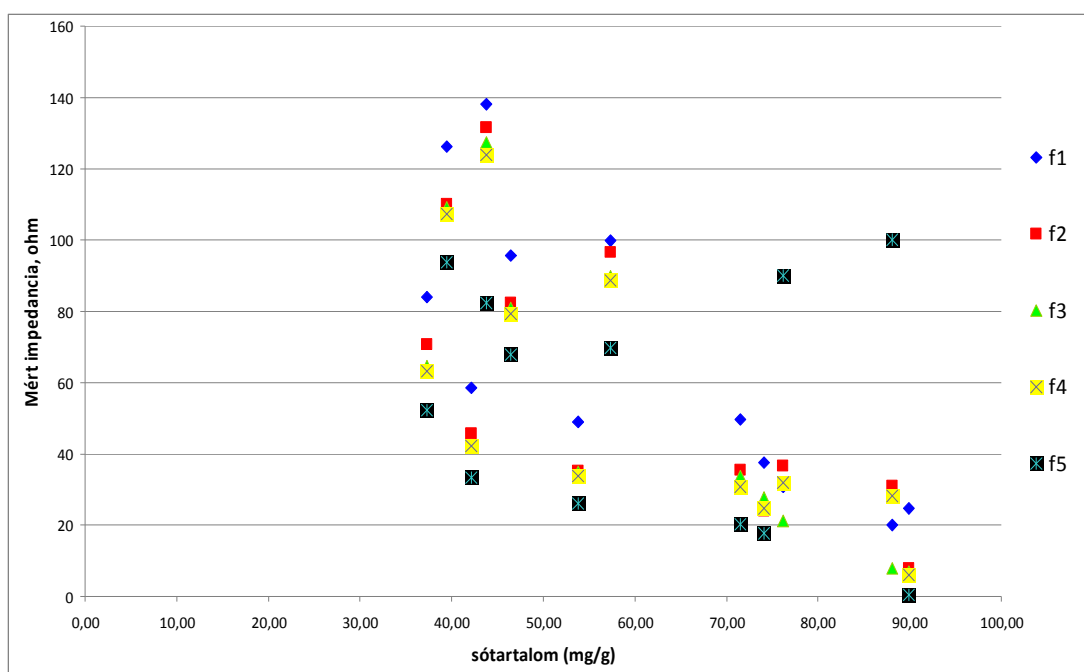
32. Ábra: Példa a különböző mélységekben mért impedancia értékekre a frekvencia függvényében

Jól látszik a diagramon, ahogy a felülettől távolodunk, a sótartalom csökkenésével a mért értékek egyre növekszenek a különböző frekvenciákon. A második és harmadik mélység közötti ugrás is látható, itt a görbék közti távolság megnőtt. Egyes kiugró értékeken kívül a görbék megfelelnek az elvártnak, egy gyorsan csökkenő szakaszt egy szinte vízszintes, majd egy újabb csökkenő szakasz követ.

Az eredmények tehát megfelelőek. A következő lépésben szerettem volna egy olyan frekvenciát kiválasztani, amelynél a legjobban megfeleltethető egymásnak a mért impedancia, és a mért sótartalom értéke.

A legkisebb és a legnagyobb frekvenciák esetén véleményem szerint nem volt érdemes foglalkozni az eredményekkel, mivel kis frekvenciák esetén a diagramok gyakran összemosódnak, az értékek csökkenésének üteme igen változó, nagy frekvenciák esetén az eredmények pedig nem minden esetben megbízhatók.

Ezen indokok alapján a 10^4 , és a 10^8 -os frekvenciatartományból választottam öt értéket (10^4 , 10^5 , $1,25 \cdot 10^5$, $1,1 \cdot 10^6$, $8 \cdot 10^6$). Ezen frekvenciák esetén külön feljegyeztem a mért impedancia-nagyságokat a hozzájuk tartozó sótartalmakkal együtt az egyes napokon. Ezek után a sótartalom függvényében ábrázoltam a mért impedancia-nagyságokat a következő módon, napi bontásban.



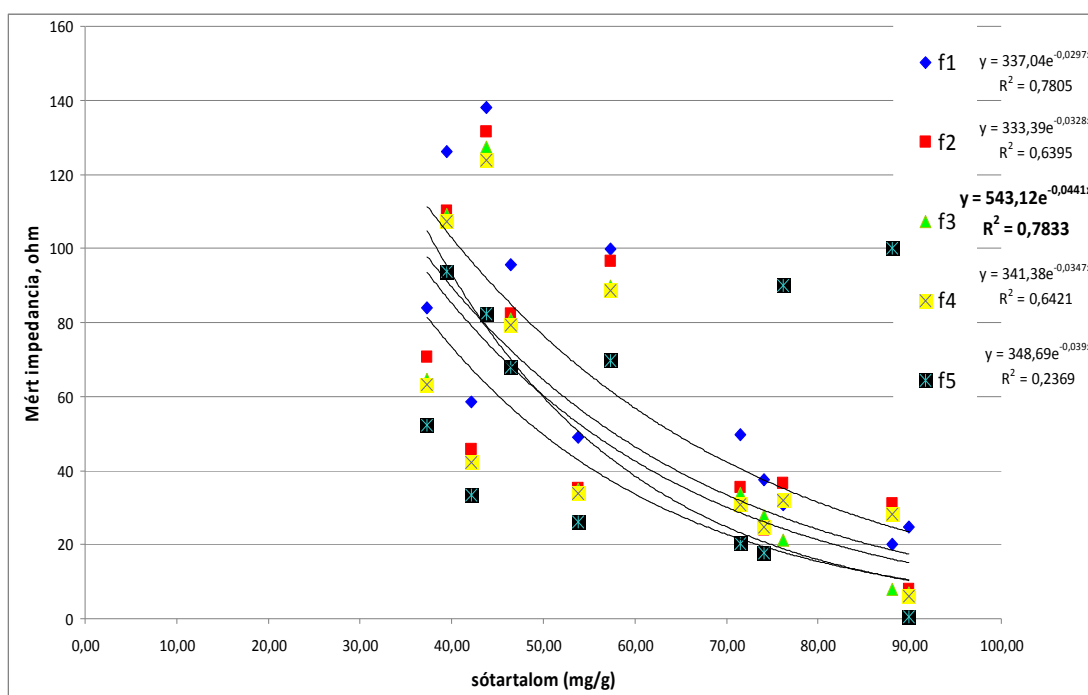
33. Ábra: A sótartalom és a mért impedancia kapcsolata különböző frekvenciákon a második nap eredményei alapján

Azt szabad szemmel is láthatjuk, hogy a legnagyobb kiválasztott frekvenciánál legrosszabb a korreláció az adatok között. A másik négy frekvenciaérték esetén azonban nem

tudjuk eldönteni, melynél tudjuk a legjobb görbét illeszteni, illetve milyen típusú görbe az, amelyik leginkább leírja a lehetséges összefüggést.

A következő lépésben tehát különböző trendvonalakat illesztettünk az adatokra. Minden adatsornál a legjobbnak az exponenciális egyenlettel való közelítés bizonyult.

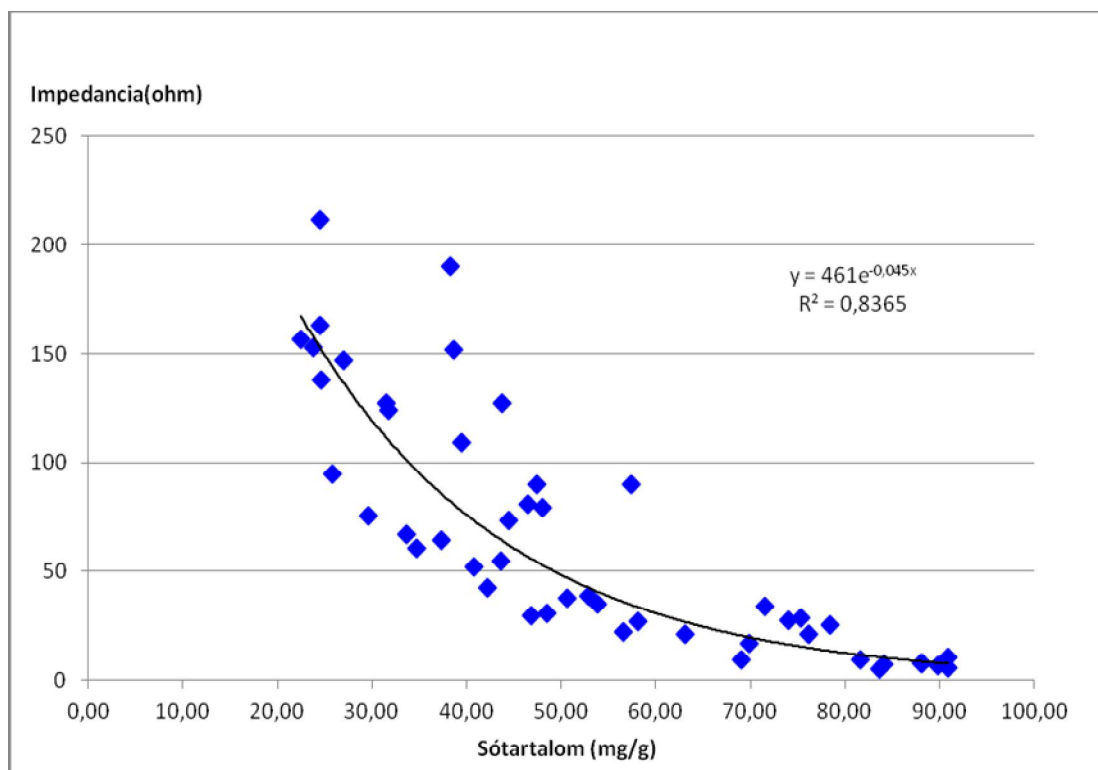
Ha tehát exponenciális görbéket próbálunk illeszteni a pontthalmazokra, a következő eredményeket kapjuk:



34. Ábra: Az illesztett görbék, és R értékei

Minden egyes napon a harmadik frekvencia esetén volt a legjobb korrelációja az adatoknak, így ezt a frekvenciát, azaz 125 kHz értékét jelöltem meg a további adatértékelésre.

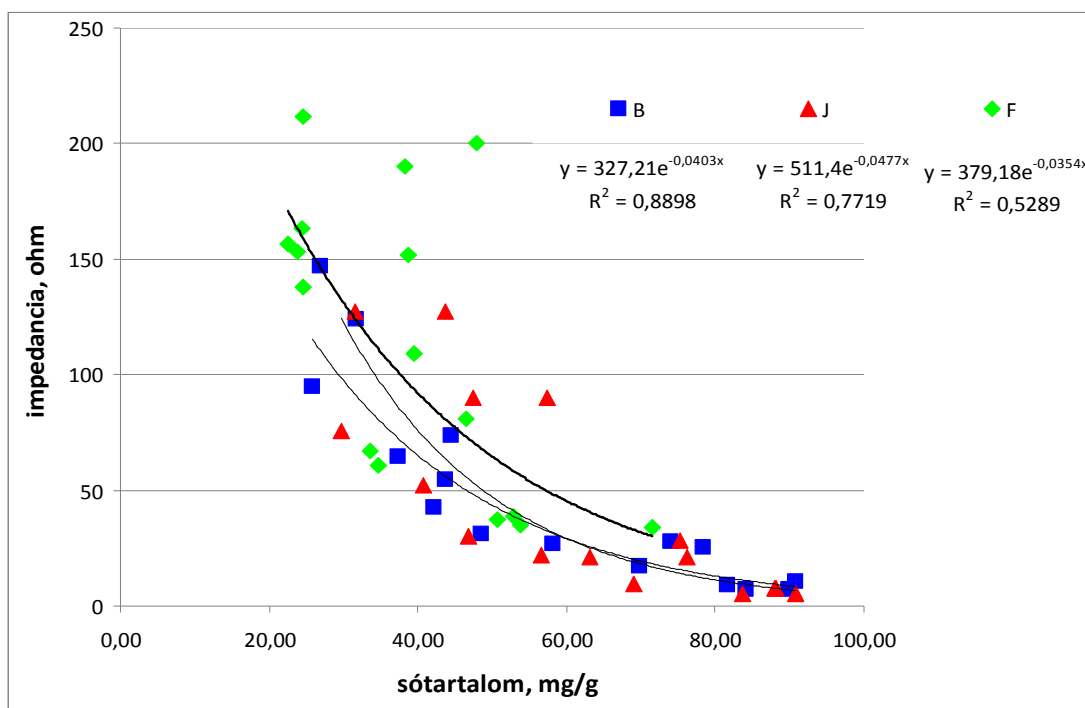
A mérés adatainak értékelése során az utolsó lépés az összes adat egyesítése volt egyetlen közös diagramban.



35. Ábra: Az impedancia értékének és a sótartalomnak végső összefüggése

A mért adatok jól láthatóan követnek egy adott tendenciát, néhány kiugró értéket találunk köztük. A számítógép által illesztett görbe egyenlete, és az R^2 értéke is látszik a diagramon. Ahogy a mért sótartalmak növekednek, a pontok egyre inkább követnek egy adott görbét, egyre közelebb esnek tehát az általunk illesztett görbéhez is. Megállapítható, hogy az analitikai módon meghatározott sótartalom és az impedancia-mérés közötti korreláció közel 84%. Tehát az impedancia-mérés alkalmas a sótartalom meghatározására.

Az összes adat értékelésével igen jó eredményeket kaptunk. Az analitikai mérésnél azonban látszott, az F oldalon végzett mérések minden esetben jelentősen más eredményt hoztak, mint a másik két oldali eredmények, mint már mondtam, a felületen itt megtalálható hártya miatt. Kíváncsi voltam tehát, mekkora mértékben befolyásolta ez a hártya az impedanciamérések eredményeit, mennyiben okozták ezen mérési pontok eredményei a kiugró értékeket.



36. Ábra: A sótartalom és a mért impedancia kapcsolata oldalakra lebontva

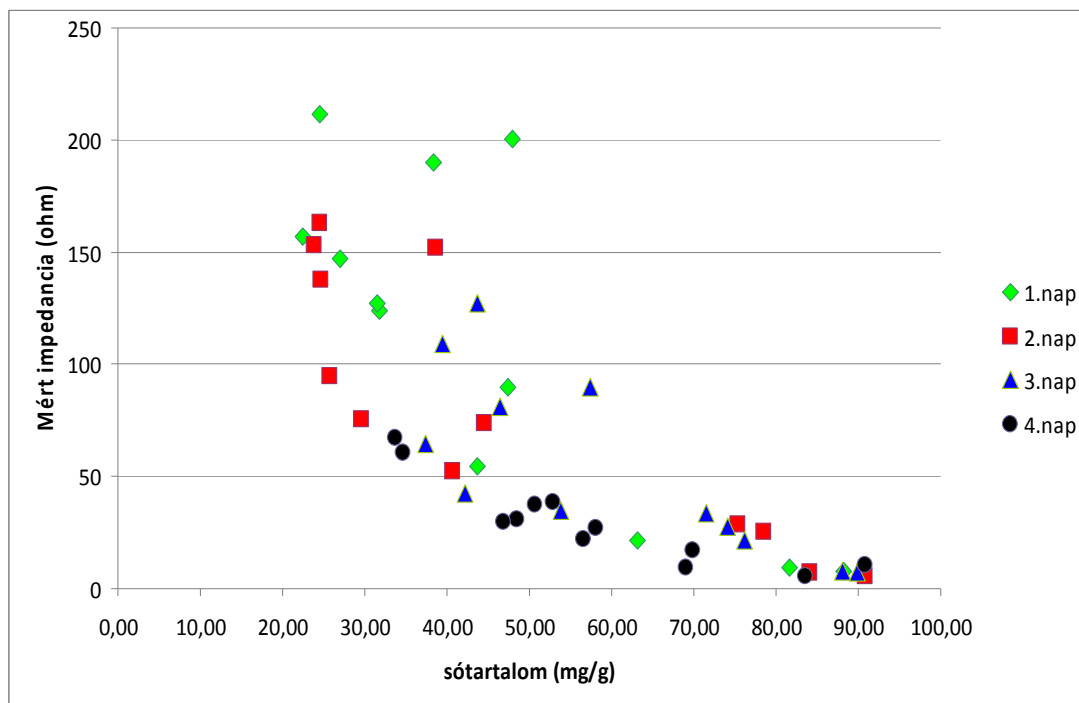
A diagramon minden oldal összes eredménye látható, azonban oldalakra lebontva. Látható, a kiugró értékek zömét a fenti oldal mérési eredményei okozták. A J, azaz a jobboldali mérések során is előfordult, hogy a minta egyes részein még megtalálható volt ugyanezen hártya, talán az itt megjelenő értékek is ennek köszönhetőek.

A bal oldali mérési eredmények a csontról lefejtett oldal irányából történő mérések voltak, itt tehát semmilyen hártyaréteg nem zavarta sem a só behatolását, sem az impedancia-mérést.

Ennek megfelelően a különböző oldalakon mért eredményekre illesztett görbe R^2 értéke is a bal oldali mérések során volt a legjobb, legmagasabb.

Az F oldalon mért eredményekre illesztett görbe csupán 52%-os pontossággal képes magyarázni az általam keresett összefüggést, ez nagyon alacsony érték.

Ha az értékeket napi bontásban ábrázolom, a következők láthatók:



37. Ábra: A sótartalom és az impedancia összefüggése napi bontásban

Tisztán látszik, ahogyan a pácolás előre haladtával a mért sótartalmak összességében egyre növekszenek, a mért impedancia-értékek pedig egyre csökkennek. Érdekes azonban megjegyezni, az idő előre haladtával is csökken a mért impedancia értéke. Lehetséges oka ennek, hogy a só, azaz a páclé behatolásával elkezdődik egy a sejteket roncsoló folyamat, ezért a sejtek ellenállása is csökken a pácolási idő növekedésével. Ezen lehetőséget azonban már egy következő mérésorozat hivatott felderíteni.

Az utolsó mérésorozat tehát sikeresnek bizonyult. Igen jó, 83,6%-os pontossággal sikerült meghatároznunk adott minta sótartalmát az impedancia értékének mérésével. Ha csupán olyan mintával mérünk, amelyen nem találhatók különböző hártarétegek, ez az érték akár közel 90% is lehet.

VI. Összefoglalás

Napjainkban az egészségtudatos táplálkozás térhódításával igen fontosság vált az élelmiszerekhez hozzáadott anyagok minősége, illetve mennyisége. A só, illetve a pác-só, mint a húsiparban egyik leginkább használt hozzáadott anyag mennyiségének meghatározása így igen nagy szerepet kap. Az eddig használt analitikai sótartalom meghatározási módszerek rendkívül hosszadalmasak, illetve időigényesek, csak laboratóriumi környezetben megvalósíthatók. Dolgozatomban ezért a sótartalom impedancia-méréssel való meghatározása volt a célom a minta egy adott pontján, adott mélységben.

A nyers minták vizsgálatával képet kaptam a hús impedancia spektrumáról. A nyershús szövetei, sejthártyái ezek alapján jóval kisebb ellenállással rendelkeznek, mint a növényi szövet, azonban az impedancia-görbék alakja és lefutása igen hasonló.

Ezek után hússzeletek különböző sótartalmú oldatokban való pácolásával, illetve a pácolt hússzeletek impedancia-mérésével megállapítottam, valóban van különbség a mért értékek között a sótartalom változásával, az összefüggés azonban nem lineáris, a nagyobb sótartalmak esetén egyre kisebb különbségek mutatkoznak a mért impedancia értékei között.

Az általunk készített adott sótartalmú hőkezelt homogén húsmintán elvégzett méréssel világossá vált, a használt mérőelektród hosszának növelésével homogén mintában drasztikusan lecsökken a mért impedancia, így hosszabb elektróda használata nem érdemes a mérések során. Ezt a problémát a mérőelektród leszigetelésével kiküszöböltem, a szigetelt elektródával homogén mintában különböző mélységekben mért eredmények között csupán minimális különbségek mutatkoztak.

Az utolsó mérés során a pácolt húsok impedancia nagyságának mérésével, illetve ugyanazon pontokban analitikai sótartalom-méréssel sor került a módszer validálására. Az általunk felvett exponenciális összefüggés segítségével az analitikai módon meghatározott sótartalom és az impedancia-mérés között közel 84%-os korrelációt sikerült elérnünk.

Az eredmények alapján kijelenthetjük, az impedanciaméréssel adott húsminta adott pontján nagy pontossággal meghatározható a sótartalom.

VII. Felhasznált irodalom

1. E. Barsoukov, J Ross Macdonald: Impedance, Spectroscopy Theory, Experiment and Applications, Second Edition (2005), A John Wiley and Sons, Inc., Publication
2. Wawerla, Monika; Stolle, A.; Schalch, Barbara; Eisgruber, H.: Impedance Microbiology: Applications in Food Hygiene(1999), Publication, Journal of Food Protection
3. Tom Tidswell^a, Adam Gibson^a, Richard H. Bayford^b, David S. Holder: Three-Dimensional Electrical Impedance Tomography of Human Brain Activity (2001)
4. Jean-Louis Damez, Sylvie Clerjon, Saïd Abouelkaram, Jacques Lepetit: Electrical impedance probing of the muscle food anisotropy for meat ageing control (2008)
5. Henry C. Lukasky, Phd., Phyllis E. Johnson, Phd., William W Bolonchuk, Msc., and Glenn I. Lykken, Phd.: Assessment of fat-free mass using bioelectrical impedance measurements of the human body (1985): The American Journal of Clinical Nutrition
6. D Hardy, S J Kraeger, S V Dufour, P Cady: Rapid detection of microbial contamination in frozen vegetables by automated impedance measurements (1977): Applied and Environmental Microbiology
7. Michael Ott, Bernard Lembcke, Harald Fischer, Regina Jäger, Hatice Polat, Helmut Geier, Monika Rech, Schlomo Staszewski, Eike Brigitte Helm, Wolfgang F Caspary : Early changes of body composition in human immunodeficiency virus-infected patients: tetrapolar body-impedance analysis indicates significant malnutrition(1993): The American Journal of Clinical Nutrition
8. Magyarné Horváth Kinga: Műszeres gyorsmódszerek alkalmazása sertéshús minőségváltozásának jellemzésére(2009): Phd. dolgozat
9. G Kim, M Morgan, B K Hahm, A Bhunia, J H Mun, and A S Om : Interdigitated microelectrode based impedance biosensor for detection of salmonella enteridis in food samples (2008) Journal of Physics
10. H. C. Lukaski, W. W. Bolonchuk, C. B. Hall and W. A. Siders: Validation of tetrapolar bioelectrical impedance method to assess human body composition (1986) Journal of Applied Physiology
11. Roberto H. Labrador, Rafael Masot, Miguel Alcaniz, Diana Baigts, Juan Soto, Ramón Martínez-Manez, Eduardo García-Breijo, Luis Gil, José M. Barat: Prediction of NaCl, nitrate and nitrite contents in minced meat by using a voltametric electronic tongue and an impedimetric sensor (2010) Food Chemistry

12. Petra Karásková, Ana Fuentes, Isabel Fernández-Segovia, Miguel Alcaniz, Rafael Masot, José M. Barat: Development of a low-cost non-destructive system for measuring moisture and salt content in smoked fish products (2011) 11th International Congress on Engineering and Food
13. Rafael Masot, Miguel Alcaniz, Ana Fuentes, Franciny C. Schmidt, José M. Barat, Luis Gil, Diana Baigts, Ramón Martínez-Máñez, Juan Soto: Design of a low-cost non-destructive system for punctual measurements of salt levels in food products using impedance spectroscopy (2010) Sensors and Actuators
14. Körmendy, L.: A pácolásnál lejátszódó fizikai folyamatok (1991). II. Húsipari Továbbképző Napok, Pácolt termékek gyártásának elmélete és gyakorlata, I. kötet. p. 78-84.,
15. Vadáné Kovács M. (1991). A pácolás alatt végbemenő biokémiai és kémiai folyamatok. II. Húsipari Továbbképző Napok, Pácolt termékek gyártásának elmélete és gyakorlata, I. kötet. p. 85-103.
16. Sverre Grimnes, Orjan G. Martinsen: Bioimpedance and bioelectricity Second Edition (2008)
17. dr. László Radomir, dr. Törley Dezső: Alkalmazott élelmiszeranalitika II., Mezőgazdasági Kiadó Bp. 1987
18. Dr. László Györgyné, Novákné Dr. Fodor Marietta: Élelmiszer-Analitika I., FVM Képzési és Szaktanácsadási intézet