

10TH EUROPEAN MEETING OF MEAT RESEARCH WORKERS, ROSKILDE, 1964.

ÜBER DEN EINFLUSS VON KOCHSALZ UND ERHITZEN
AUF DEN pH-WERT VON FLEISCH.

SOME DATA ABOUT THE INFLUENCE OF HEATING AND SALT
ON THE pH-VALUE OF MEAT.

Van Logtestijn, J.G. Institut für Lebensmittelhygiene, Veterinär-
medizinische Fakultät, Reichsuniversität, Utrecht, Niederlande.

Zusammenfassung:

Um mehr Einsicht zu bekommen über den Verlauf des pH im Muskel während des Salzens, Pökeln und Erhitzens von Schinken usw. wurde ein Versuch durchgeführt, wobei das pH gemessen wurde in dem M.adductor von 150 Schinken 24 Std. nach dem Schlachten, nach drei Tagen Pökeln, nach fünf Tagen Dränieren und nach dem Kochen in 10 Schinken mit hohem bzw. niedrigem pH.

Weiterhin wurde der Einfluss von Kochsalz geprüft bei Fleischemulsionen (1 Teil Rindfleisch, 2 Teile aqua dest.), die künstlich auf pH-Werte zwischen 3.5 und 7.5 gebracht waren, sowie bei 22 Emulsionen vom M.adductor von Rindern, die natürliche pH-Werte zwischen 5.4 und 7.2 aufwiesen.

Der Einfluss vom Erhitzen wurde geprüft bei 27 Emulsionen von Rindfleisch, das natürliche pH-Werte zwischen 5.4 und 7.2 aufwies, und denen 0 - 10% Kochsalz zugefügt wurde.

Die Ergebnisse sind in 4 Abbildungen und 2 Tabellen dargestellt.

Summary:

In order to get more informations about the pH-shift in muscles during salting, curing and heat treatment of pork hams etc., the pH-value was measured in the M.adductor in 150 hams, 24 hrs. p.m., after 3 days curing and after 5 days draining. After cooking the pH-value has been measured in 5 hams, with a low ultimate pH.

Moreover an investigation was done about the influence of sodiumchloride on meatemulsions (1 p. meat, 2 parts aqua dest.) which were brought artificially on a pH-value between 3.5 and 7.5 and on emulsions from 22 beef-

adductor muscles with their natural pH ranging from 5.4 to 7.2.

The influence of heating was tested on 27 emulsions with their natural pH-value between 5.4 and 7.2 and to which 0 - 10% sodiumchloride had been added. The results are given in 4 diagrams and two tables.

In einem Versuch wurde das pH gemessen in dem M.adductor von 150 Schweineschinken während des Pökelpungsprozesses und nach dem Kochen. Unser Interesse galt dabei besonders den Schinken mit hohem und niedrigem "ultimate" pH. Es war nicht einfach, die Ergebnisse zu interpretieren.

Da bis jetzt u.E. noch nicht genügend bekannt ist von dem Einfluss des Salzens und Kochens, erschien es uns nützlich dies näher zu untersuchen.

I. Das Verhalten des pH in dem M.adductor von 150 Schweineschinken während des Pökeln.

1. Material und Methode.

Von 150 willkürlichen, nicht selektierten Schweinen aus der Anlieferung einer grossen Fleischwarenfabrik wurde je ein Schinken pro Schwein mit einer Nummermarke gekennzeichnet. Diese Schinken wurden dann in gleicher Weise behandelt wie alle anderen in der Fabrik.

Nach dem Schlachten der Schweine wurden sie für 3 Stunden in den Schnellkühlraum gebracht und erst nach 24 Stunden Kühlung weiter verarbeitet. Die mit dem Aderspritzverfahren eingebrachte Pökellake betrug 8% des Schinkengewichtes und hatte folgende Zusammensetzung: 18% NaCl, 3% P₂O₅, 0,25% KNO₃, 0,1% NaNO₂, pH = 7.5.

Danach wurden die Schinken drei Tage lang in grosse Pökelbehälter gelegt mit einer Pökellake folgender Zusammensetzung: 18% NaCl, 0,25% KNO₃, 0,1% NaNO₂, pH = 6.6.

Darauf wurden die Schinken noch fünf Tage zum Dränieren" trocken gestapelt und schliesslich nach entsprechender Vorbereitung in Dosen gekocht.

Das pH wurde 24 Stunden nach dem Schlachten, nach drei Tagen Pökeln und nach fünf Tagen Dränieren gemessen. Von dem Fertigprodukt wurden fünf Dosen mit Schinken mit niedrigem und fünf mit hohem pH

geöffnet und u.a. der Geleéabsatz und das pH gemessen.

Die Messungen wurden durchgeführt mit einem tragbaren Philips pH-Messer und Einstechglaselektroden. Regelmässig wurden die Elektroden kontrolliert mit Pufferlösungen mit pH 4,00 und 7,00 \pm 0,01 (N.B.S. Standards).

2. Ergebnisse.

Die Ergebnisse sind in den Tabellen 1 und 2 wiedergegeben.

Tab. 1.

Die Frequenz von pH-Werten im M.adductor von 150 Schinken während des Pökeln.

The Frequency of a pH in the m.adductor of 150 hams during the curing process.

pH	24 Std. nach dem Schlachten 24 h. p.m.	Nach 3 Tagen Pökellung After 3 days curing	Nach 5 Tagen dränieren After 5 days draining
7.0	0	-	-
6.9	1	-	-
6.8	5	-	-
6.7	2	2	2
6.6	12	9	7
6.5	16	11	11
6.4	11	27	20
6.3	20	30	31
6.2	21	30	43
6.1	17	22	23
6.0	13	11	8
5.9	13	6	4
5.8	10	2	1
5.7	5	-	-
5.6	2	-	-
5.5	2	-	-
5.4	0	-	-
	<hr/> 150	<hr/> 150	<hr/> 150

Tab. 2.

Das pH im M.adductor von 10 Schinken mit hohem bzw. niedrigem pH nach dem Pökeln und Kochen und der Geleeabsatz.

The pH in the m.adductor of 10 hams with high resp. low pH after curing and cooking and the deposition of jelly.

	pH 24 Std. nach dem Schl.	pH nach 3 Tagen Pökeln	pH nach 5 Tagen Dränier.	pH nach dem Kochen	Total Gewicht Schinken	% Gelee absatz
	24 h. p.m.	After 3 days curing	After 5 days draining	After cooking	Total weight ham	% jelly deposition
Schinken ohne Schwarte	5.60	5.95	5.95	6.25	4900 gr.	11,2
	5.75	5.90	5.95	6.30	6100 "	14,6
Ham without rind	6.75	6.60	6.60	6.70	5700 "	8,8
	6.85	6.65	6.65	6.70	4970 "	7,0
Schinken mit Schwarte	5.55	5.75	5.95	6.25	6430 gr.	7,7
	5.65	5.80	5.95	6.20	6140 "	7,2
Ham with rind	5.60	5.75	5.90	6.25	6630 "	6,1
	6.65	6.45	6.45	6.50	6660 "	6,3
	6.85	6.65	6.60	6.65	6610 "	4,8
	6.70	6.50	6.45	6.65	4970 "	3,8

3. Diskussion.

Tab. 2 zeigt deutlich, dass der pH-Wert der Schinkenmuskeln von grösster Bedeutung ist für die Menge des Geleeabsatzes, was bereits von anderen Autoren festgestellt worden war.

Aus Tab. 1 ist ersichtlich, dass während des Pökeln die niedrigen pH-Werte steigen bis mindestens auf 5.8 und dass die hohen pH-Werte sinken bis auf mindestens 6.7. Nach dem Kochen der Schinken sind die pH-Unterschiede noch geringer geworden. Der pH-Wert von 10 Adduktormuskeln ist dann verschoben von 5.95 - 6.65 am Ende der Drainage nach 6.20 - 6.70 nach dem Kochen.

Die pH-Verschiebungen müssen erklärt werden durch den Einfluss der verschiedenen Salze der Pökellake und den Einfluss der Temperatur. Besonders die Phosphate aus der Spritzlake werden die niedrigen

pH-Werte erhöhen, das Kochsalz dagegen wird diese pH-Wert erniedrigen. Offenbar ist jedoch die Wirkung der Phosphate stärker als die des Kochsalzes. Merkwürdig bleibt die Verschiebung nach niedrigeren Werten bei den Schinken mit hohem pH.

In der Literatur haben wir noch keine zureichende Erklärung hierfür finden können.

II. Der Einfluss von Kochsalz auf den pH-Wert von Fleischemulsionen.

1. Seit langem ist bekannt, dass Kochsalz den I.P. von Proteinen zu niedrigeren pH-Werten hin verschiebt.

Niinivaara und Pohja (1954) bestimmten diese Verschiebung und fanden, dass der I.P. von Fleischproteinen von 5.1 - 5.5 auf 4.35 gesenkt wurde durch Zufügung von nur 3% NaCl. Bis 6% NaCl blieb dieser Wert ungefähr konstant. Bei mehr als 6% NaCl stieg der I.P. wieder etwas.

Savic und Karan-Djurdjić (1958) haben gefunden, dass nicht nur die Konzentration von Kochsalz sondern auch das initiale pH von der Fleischemulsion die pH-Änderung bestimmt. Bis ein pH von 5.7 wurde das pH durch Kochsalz nur wenig beeinflusst. Bei höherem pH wird die pH-Senkung stets stärker. Bei einem initiativen pH von 7.0 z.B. beträgt diese $\pm 1,0$ pH.

Ten Cate (1961) bestimmte bei seinen elementaren Pökerversuchen auch den Einfluss von Kochsalz. Er erwähnt, dass das pH einer Fleischemulsion von 5.68 absank auf 5.42, 5.36 und 5.33 durch 2,4 bzw. 6% NaCl.

Hamm (1962) hat den Einfluss von 2% NaCl auf den pH-Wert einer Fleischemulsion graphisch dargestellt. Auch er fand einen Minimizeffekt bei pH 5.0 und bei steigendem pH eine zunehmende pH-Erniedrigung.

2. Material und Methode.

- a. Zwei Tage nach dem Schlachten wurde ein Stück des M.adductor eines Rindes von Fett und Sehnen usw. befreit, zweimal durch die 4 mm.-Scheibe eines Fleischwolfes gegeben und anschliessend gut gemischt. Von dem gewolften Fleisch wurden je 20 g in einem Becherglas mit 40 ml destilliertem Wasser gut gemischt. Durch Zugabe von 10%igen Lösungen von Milchsäure und NaHCO₃ wurden die gewünschten pH-Werte eingestellt.

Nach 15 - 30 Minuten wurde das pH dieser Emulsion gemessen und

sodann die gewünschte Menge Kochsalz zugefügt und sehr gut gemischt. Nach wieder einer halben Stunde Stehen bei $\pm 20^{\circ}$ C. wurde der pH-Wert gemessen.

- b. Von 7 Rindern, bei denen im M.adductor 2 - 4 Tage nach dem Schlachten pH-Werte zwischen 5.4 und 7.2 gefunden waren, wurden von diesem Muskel in gleicher Weise Emulsionen hergestellt.

Hier wurde jedoch nicht künstlich ein pH eingestellt, sondern der natürliche pH-Wert dieser Emulsion wurde gemessen, worauf direkt die gewünschte Menge Kochsalz zugegeben wurde. Nach sehr gutem Mischen und 30 Min. Stehen wurden die pH-Werte gemessen.

Weiterhin wurde noch von 15 Rindern (auch 2 - 4 Tage nach dem Schlachten) 20 g des M.adductor in gleicher Weise vermischt mit 40 ml dest. Wasser und 1% Kochsalz und das pH vor und nach der Beimischung gemessen.

Die Messungen wurden durchgeführt mit Eintauchelektroden und dem Electrofact-Präzisions pH-Messgerät Typ 53A.

3. Ergebnisse und Diskussion.

Die Ergebnisse des unter 2.a beschriebenen Versuches sind in Abb. 1, die des unter 2.b beschriebenen in Abb. 2 graphisch dargestellt. Der in 2.a beschriebene Versuch ist noch einmal wiederholt und brachte ungefähr die gleichen Ergebnisse.

Die wichtigsten Ergebnisse sind:

- Bei pH $\pm 4.9 - 5.2$ ist der Einfluss von Kochsalz sehr gering.
- Je höher die NaCl-Konzentration, desto grösser die pH-Erniedrigung bei pH > 5.1 und die pH-Erhöhung bei pH < 4.9 .
- Auch bei pH ± 4.1 ist der NaCl-Effekt minimal.
- Bei einem pH-Wert in der Nähe von 6.5 ist der NaCl-Effekt maximal. Es scheint, dass der Effekt bei höheren pH-Werten wieder geringer ist. Dies ist in Abb. 1 deutlicher zu sehen als in Abb. 2. Vielleicht reagiert eine künstlich mit NaHCO_3 auf höhere pH-Werte gebrachte Emulsion doch etwas anders auf Bemischung von NaCl als eine Emulsion mit natürlichem hohen pH.
- Bezüglich des Chemismus des Einflusses von NaCl auf die Fleischproteine sei verwiesen auf die Erörterungen von Hamm (1955, 1957, 1962).

III. Der Einfluss vom Erhitzen auf den pH-Wert von Fleischemulsionen.

1. Über die Verschiebungen des Fleisch-pH beim Erhitzen ist mehr bekannt als über die beim Salzen.

Bendall (1946) berichtet bereits, dass die Grösse der Verschiebung abhängig ist von dem initiellen pH. Bei einem pH von 6.5 würde das pH beim Erhitzen steigen, bei einem pH über 7.0 würde es fallen.

Savić und Karan-Djurdjić (1958) kamen zu gleichen Ergebnissen. Sie nehmen als Grenswerte für Änderungen in positiver oder negativer Richtung einen pH-Wert von ± 6.45 an.

Auch Hamm und Deatherage (1960) haben festgestellt, dass in der Nähe des I.P. - zwischen 5.2 und 5.6 - die pH-Steigung am grössten ist.

Wierbicki, Kunkle und Deatherage (1957) und Hamm und Iwata (1962) und viele andere Autoren nehmen an, dass das pH vom Fleisch mit einem normalen pH mit ungefähr 0.3 - 0.4 steigt.

Obwohl es scheint, dass über den Einfluss vom Erhitzen genügend Informationen vorliegen, kam es uns doch nützlich vor, noch bei einer Reihe von Proben, die nicht künstlich auf einen bestimmten pH-Wert gebracht worden waren, die pH-Verschiebung durch Erhitzen zu bestimmen.

2. Material und Methode.

Von 7 Rindern wurden 2 - 3 Tage nach dem Schlachten von einem Stück des M.adductor Emulsionen hergestellt auf dieselbe Weise wie in II, 2.b beschrieben ist.

Nach Beimischung der gewünschten Salzkonzentration wurden die Proben während 30 Minuten auf 100° C. erhitzt in mit Gummistopfen verschlossenen Glaskolben.

Nach dem Erhitzen wurden die Kolben schnell gekühlt in fliessendem Leitungswasser. Darauf wurde das pH gemessen bei 20° C.

Von weiteren 20 Rindern wurden Proben des M.adductor in gleicher Weise behandelt, aber nun ohne Salz bzw. mit 2% NaCl gekocht. Die pH-Messungen wurden durchgeführt mit Eintauchelektrode und dem Electrofact-Präzisions-pH-Messgerät Typ 53A.

3. Ergebnisse und Diskussion.

Die Ergebnisse sind dargestellt in den Abbildungen 3 und 4. Hieraus ist ersichtlich, dass

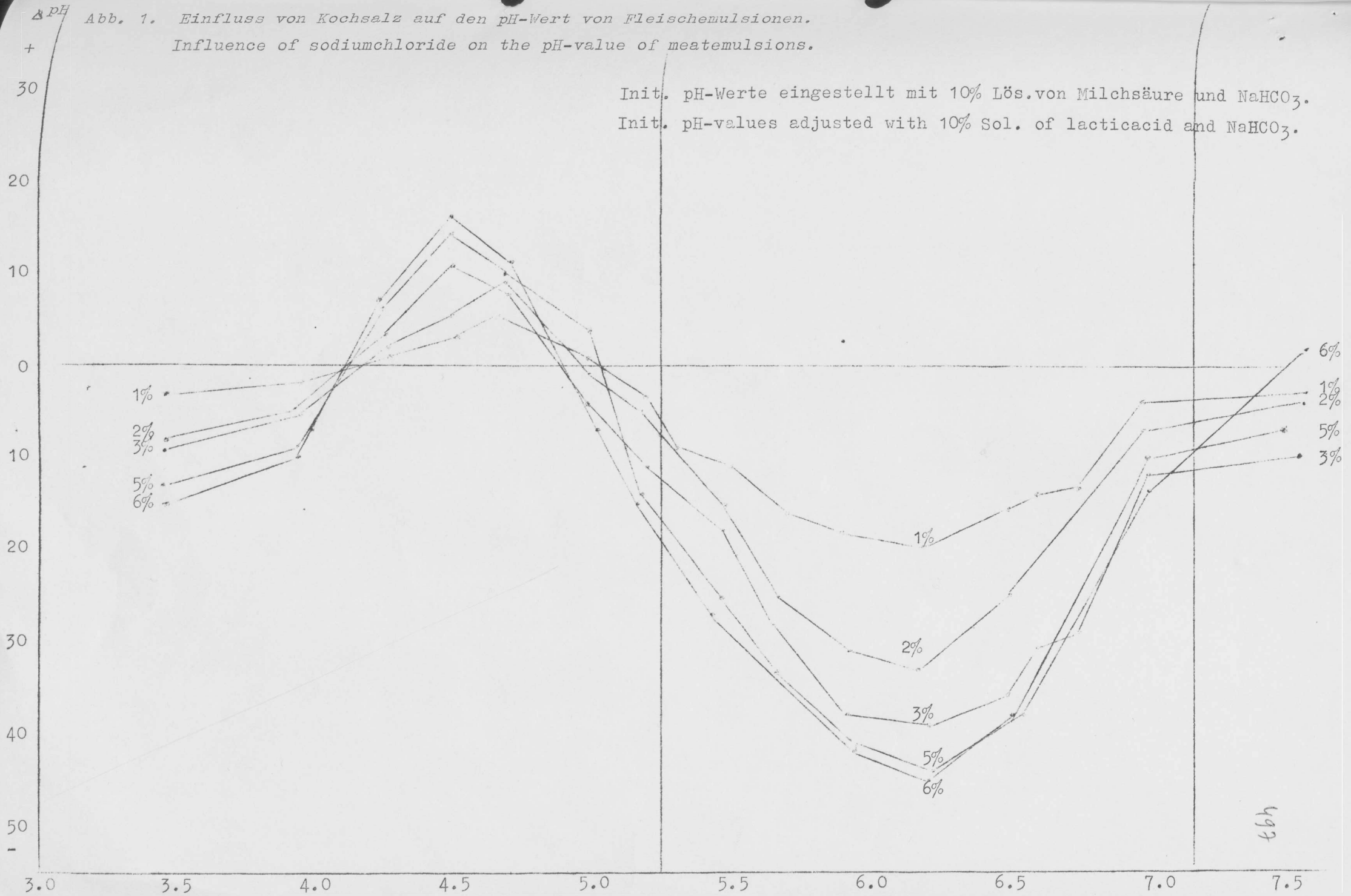
- die pH-Steigung durch Kochen ziemlich verschieden und offenbar abhängig von der speziellen Beschaffenheit einer Fleischprobe ist. Sie schwankte bei den nicht mit NaCl behandelten Proben mit einem initialen pH zwischen 5.4 und 5.9, zwischen 0.2 - 0.45 pH.
- der Grenzwert für die Verschiebung in positiver oder negativer Richtung bei unserem Material etwas höher liegt als von Savic c.s. (1958) und Bendall (1948) angegeben, nämlich bei pH \pm 6.6. Vielleicht kann der Unterschied ganz oder teilweise erklärt werden durch die grössere Verdünnung, die wir angewendet haben. Wir haben diese Verdünnung genommen, weil es mit geringerem Wasserzusatz sehr schwierig war, die Proben mit höherem Salzgehalt gut zu mischen.
- die pH-Verschiebungen durch NaCl-Zusatz in Fleischproben mit höherem pH grösser sind als in denen mit niedrigem pH. Der Eindruck besteht, dass der Einfluss von Kochsalz am grössten ist bei einem pH von \pm 6.5.

Literatur:

- Bendall J.R. J.Soc.Chem.Ind. 65, 226 (1946).
Cate, L. ten Fleischwirtsch. 13, 402 (1961).
Hamm R. id. 7, 196 (1955).
Hamm R. Zschr.f.Lebensm.Unt.u.Forsch. 106, 281 (1957).
Hamm R., Deatherage F.E. Food Res. 25, 587 (1960).
Hamm R. Zschr.f.Lebensm.Unters.u.Forsch. 116, 511 (1962).
Hamm R., Iwata H. Zschr.f.Lebensm.Unters.u.Forsch. 117, 20 (1962).
Niinivaara F., Pohja M. Fleischwirtschaft 6, 192 (1954).
Savić I., Karan Djurdjić S. 4th Meet.Eur.Meat Res.W. Cambridge 1958.

Abb. 1. Einfluss von Kochsalz auf den pH-Wert von Fleischemulsionen.
 Influence of sodiumchloride on the pH-value of meatemulsions.

Init. pH-Werte eingestellt mit 10% Lös.von Milchsäure und NaHCO₃.
 Init. pH-values adjusted with 10% Sol. of lacticacid and NaHCO₃.



tbh

pH

Abb. 2. Einfluss von Kochsalz auf den pH-Wert von Fleischemulsionen.

Influence of sodiumchloride on the pH-value of meatemulsions.

498

• = pH-Erniedrigung in Fleischemulsionen mit 1% NaCl.
pH-lowering in meatemulsions with 1% NaCl.

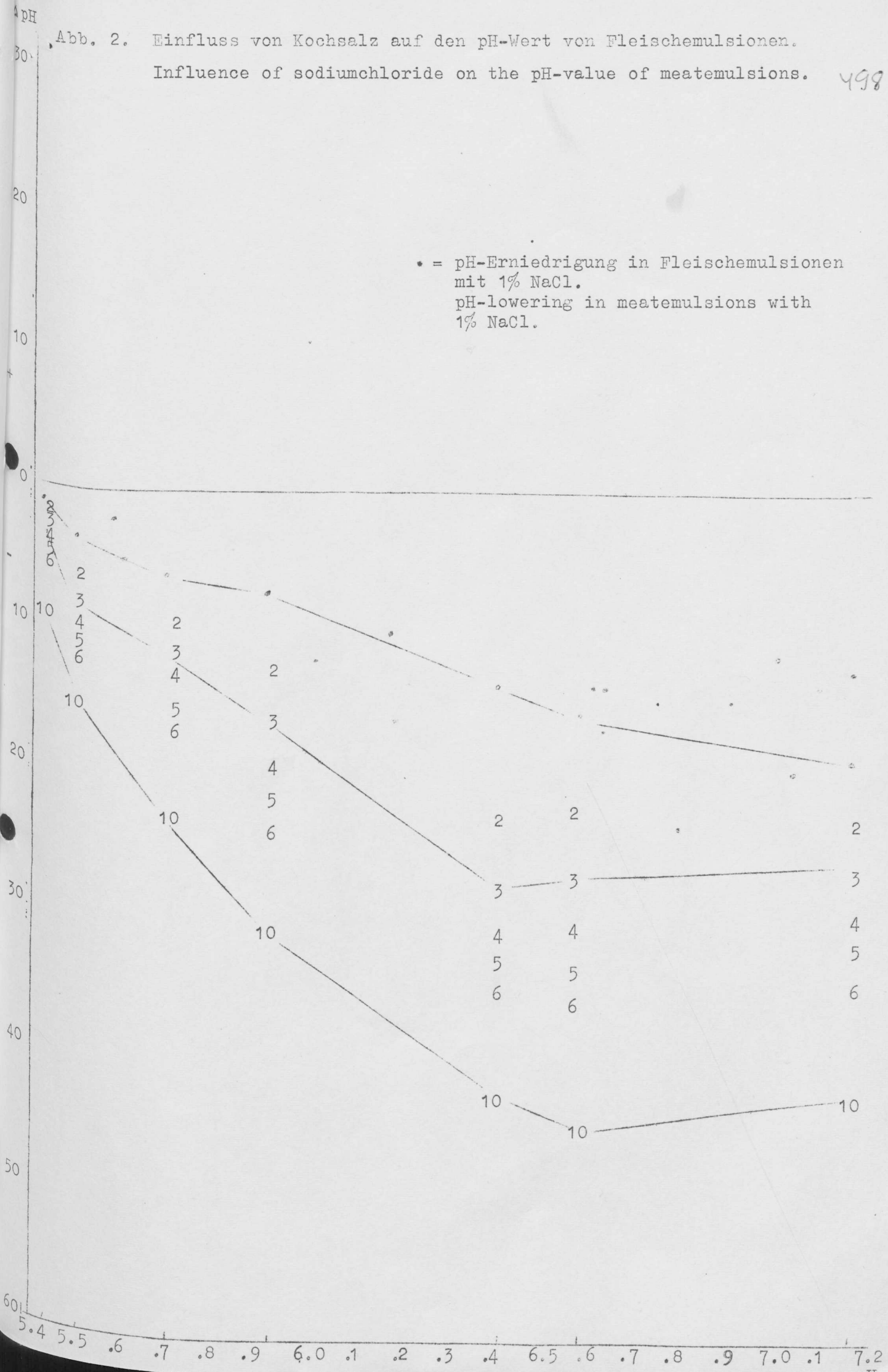


Abb. 3. Einfluss von Erhitzen auf den pH-Wert von Fleischemulsionen.
Influence of heating on the pH-value of meat emulsions.

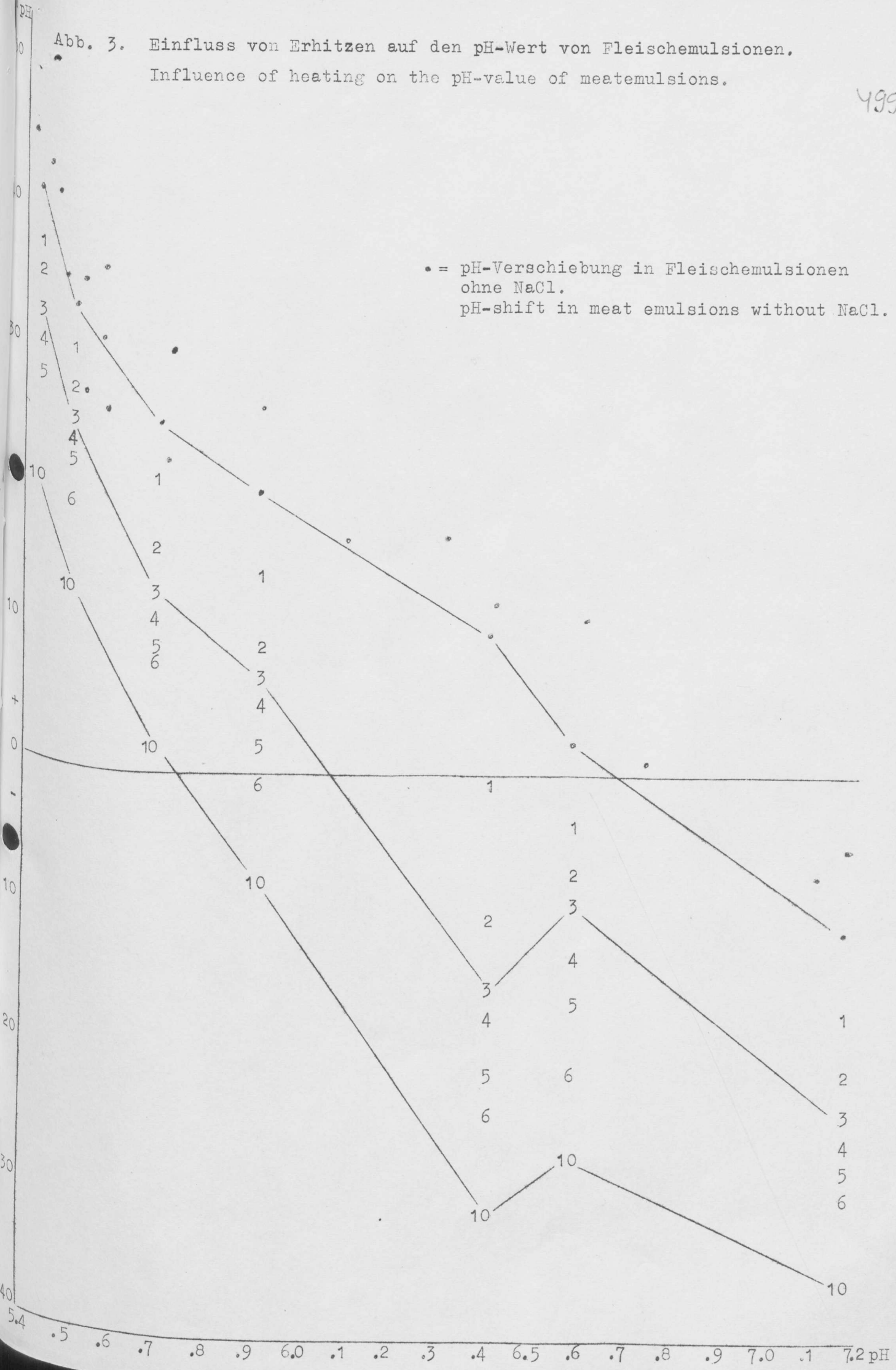


Abb. 4. Einfluss vom Erhitzen auf den pH-Wert von Fleischemulsionen mit 2% NaCl.
 Influence of heating on the pH-value of meatemulsions with 2% NaCl.

500

• = pH-Verschiebung in Fleischemulsionen mit 2% NaCl nach 30 Min. 100° C.
 pH-shift in meatemulsions with 2% NaCl after 30 min. 100° C.
 x = pH-Verschiebung durch 2% NaCl.
 pH-shift by 2% NaCl.

