Introduction pH, Ca and water binding capacity. M. A. Frouin.

G2

Cette étude a été effectuée dans mon service avec un jeune ingénieur, M. Joël SCHECK cui a consacré à ce sujet une large part de son travail et de ses préoccupations.

L'influence du pH sur le pouvoir de rétention d'eau est un phénomène bien connu, déjà largement étudié par de nombreux auteurs.

Nos propres résultats expérimentaux ne seront pas repris ici, puisqu'ils confirment simplement les résultats connus du lecteur, à savoir, l'allure parabolique de la liaison entre rétention d'eau et pH qui présente un minimum au point iscélectrique de la viande.

Nous noterons simplement que dans le domaine pratique les pH s'étendent le plus souvent entre 5,4 et 6,5, soit dans un intervalle suffisamment restreint pour que l'on puisse assimiler la liaison entre le pH et la rétention d'eau à une fonction linéaire, sans commettre d'erreur appréciable.

Nous avons étudié ensuite l'action du calcium sur le pouvoir de rétention d'eau des viandes; cette étude sera très prochainement publiée dans la revue des Industries Agricoles et Alimentaires. Nous n'en reprendrons ci-dessous que les éléments essentiels pour les combiner avec l'action propre au pH et faire une synthèse des facteurs expliquant les variations du pouvoir de rétention d'eau observé sur les viandes de porc 24 heures post mortem.

Matériel et Méthodes

Ces éléments étant publiés dans notre précédente étude sur le mode d'action du calcium; il n'y a pas lieu de les reprendre ici.

Calcium et Rétention d'eau

Notre expérience personnelle et diverses publications nous avaient convaincu que le calcium devait avoir un rôle important dans les phénomènes de rétention d'eau. Or, la littérature et notamment les travaux de Charpentier, Goutefongea et Lacourt démontrent que le taux de calcium total est sensiblement constant dans les viandes. Aussi, après mûres réflexions, nous avons porté nos efforts sur l'influence du taux de calcium ionisé; très schématiquement, cette étude a été conduite de la manière suivante: le calcium ionisé a été mesuré par les variations de conductimétrie apportée par l'adjonction de très faibles doses de chaux (10-5 à 10-6 moles) dans des solutions de viandes, en opérant à des dilutions suffisantes pour que le pH ne varie pratiquement pas.

Nous avons opéré sur diverses fractions de viandes séparées par centrifugation, puis traité mathématiquement les résultats pour obtenir les différentes lois chimiques de complexation du calcium par la viande.

En recombinant ensuite ces diverses lois, nous sommes retombés mathématiquement sur les courbes expérimentales de la viande diluée.

Nous avons ensuite déterminé, de la même façon, les lois de complexation du calcium par les polyphosphates, citrates et divers autres séquestrants calciques, et retrouvé d'ailleurs, les données de la littérature concernant ces corps.

Nous avons ensuite mesuré le pouvoir de rétention d'eau de mélanges de viandes additionnées ou non de polyphosphates, de calcium, ce dernier tant sous forme de chaux que de chlorure de calcium, et calculé simultanément le taux de calcium ionisé correspondant.

Nous avons finalement, par calcul de corrélation, trouvé que le pouvoir de rétention d'eau dépendait de façon très hautement significative (P supérieur à 0,999) du taux de calcium ionisé par l'équation PRE = a + b log Ca⁺⁺

Cette équation explique entièrement l'action du polyphosphate et des autres séques trants calciques, ainsi que les apports de calcium sous les deux formes précitées, au niveau de précision des mesures.

Interaction pH-Calcium

Résultats expérimentaux

Tableau nº 1

Viande	Ca ⁺⁺ -5 mole/kg	log Ca ⁺⁺	рН	Surface d'ab- sorption (PRE mm ²)
éch † (PSE) éch 2 (PSE) éch 3 (N) éch 4 (N) éch 5 (N) éch 6 (N) éch 7 (N) éch 8 (N)	5,8 6 3,6 3,4 3,6 3,4 3,4 3,6	- 4,23 - 4,22 - 4,44 - 4,46 - 4,46 - 4,46 - 4,46	5,5 5,5 5,8 6,3 6,6 6,6 6,4 5,85	1 050 1 070 936 838 864 870 873 930

Exploitation :

Les résultats expérimentaux donnent des valeurs du PRE (variable dépendante) en fonction du pH et du calcium ionisé (effets étudiés). De plus, le pouvoir de rétention d'eau de la viande peut s'exprimer en régression linéaire partielle de chacune de ces variables.

L'exploitation statistique des résultats aboutit au calcul du coëfficient de corrélation multiple R² qui donne la valeur statistique des conclusions, et la fraction des variations du pouvoir de rétention d'eau (24 h post mortem à 20° C) expliquée par ces deux facteurs (pH et calcium ionisé).

$$R^{2} = 1 - \frac{\Sigma_{i} (Z_{i} - Z_{i}^{'})^{2}}{\Sigma_{i} (Z_{i} - \bar{Z})^{2}}$$

Z': valeurs du PRE calculées d'après les valeurs des équations de régression figurant au tableau n°2

Z: valeurs du PRE observées

Z : moyenne des valeurs observées

Le Coëfficient R² mesure donc la fraction de la variance totale du pouvoir de rétention d'eau qui peut être imputée à la liaison entre le pouvoir de rétention d'eau et l'ensemble des effets étudiés.

L'ensemble des résultats est regroupé dans le tableau n° 2 (en page suivante).

.../

Section of procedimental control of the control of			
Résultats statistiques	Valeurs	Interprétation	Signification S
Z	928,8	moyenne du PRE	4601
log Ca	- 4,38	moyenne des log (Ca	one-
рН	+ 6,06	moyenne des pH	ans.
σ ² z	6711	variance du PRE	692
o log Catt	0,009	var.de log (Ca++)	6%
o log Catt	0,186	variance du pH	609
Rz.log Ca++	+ 0,94	coëfficient de cor- rélation (simple)	> 0,999
R _{z.pH}	- 0,90	11 11	> 0,99
Rlog Catt.pH	- 0,78	97 61	> 0,99
bz.log Ca ⁺⁺	791,2	coëfficient de ré- gression (simple)	NOV
b _{z.pH}	- 171,6	89 88	GOV.
blog Ca++.pH	- 3,47	£1	605
Rz.log Ca ⁺⁺ ,pH	+ 0,88	coëfficient de cor- rélation partiel (à pH fixe)	> 0,99
z.pH,log Ca++	en 0,8	" " " (à log Ca ⁺⁺ fixe)	> 0.99
z.log Ca ⁺⁺ ,pH	+ 510,7	coëfficient de ré- gression partielle	
z.pH,log Ca ⁺⁺	- 80,6	11 11	ew.
z, log Ca ⁺⁺ .pH	0,957	coëfficient de cor- rélation multiple	> 0,99

Ce calcul de corrélation multiple peut être complété par le système des équations : - plan de régression linéaire partielle :

$$Z - 928.8 = 510.7 \left(log (Ca^{++}) + 4.4 \right) - 80.6 (pH - 6)$$
 - droites de régression simples associées :

$$Z - 928.8 = 791.2 (log Ca^{++} + 4.4)$$

 $Z - 928.8 = -171.6 (pH - 6.06)$
 $pH - 6.06 = -3.47 (log (Ca^{++}) + 4.4)$

Ces équations sont des illustrations statistiques des variations du PRE en fonction du pH et du calcium ionisé à partir des résultats observés. L'analyse de variance associée à l'équation du plan de régression linéaire partielle montre que :

$$\sigma_z^2$$
 (53965) = $b_{z.\log Ca}^2$ (2 σ_z^2 (19979) - $b_{z.pH,\log Ca}^2$ (100) (37)

+
$$2b_z \log Ca^{++}$$
, pH × b_z pH, $\log Ca^{++}$ Cov ($\log Ca^{++}$. pH)(21942) + σ_e^2 (2062)
(40)

Il apparait donc que la quasi totalité des variations du PRE sont expliquées Par les effets simultanées du pH et du calcium ionisé de la viande. On notera que la variance de la méthode de mesure du pouvoir de rétention d'eau est de 3,8 %, ce qui réduit fortement la résiduelle o , qui, exactement calculée, ressort à 0,5 %. Ce qui, d'ailleurs, ne fait que confirmer la valeur hautement significative des éléments de l'équation ci-dessus.

Discussion et Conclusion

Malgré le nombre limité de résultats ici rapportés, le calcul statistique montre que nos conclusions sont hautement significatives, c'est-à-dire que nos chances d'erreur sont extrêmement faibles.

La parfaite cohérence des résultats ne fait d'ailleurs que renforcer cette certitude calculée.

Nous trouvons que le pouvoir de rétention d'eau est expliqué à 99,5 % par une équation du type

PRE = A + B log Ca + + C p H (dans laquelle pH et Ca + ne sont Pas indépendants) et par l'imprécision de la méthode de mesure du PRE. Il faut bien noter que la certitude trouvée porte sur l'équation donnant le PRE, mais que la valeur de 99,5 % expliquée ici est la plus probable, et non un chiffre certain (la résiduelle de 0,5 % n'est assortie que de 3 degrés de liberté et laisse donc supposer que ce coëfficient peut varier quelque peu).

Ceci est d'ailleurs conforme à la logique, car il est bien évident que les variations de teneur en actomyosine et autres protéînes musculaires ont des répercussions sur le pouvoir de rétention d'eau.

Le mode d'action logarithmique du calcium ionisé montre, par dérivation, que

dPRE = K d Ca++ c'est-à-dire que l'action du Ca++ ajouté est inversement pro-

portionnelle au Ca⁺⁺ déjà présent. La seule explication que nous en ayons trouvée est la formation de ponts Ca inter-Moléculaires fugitifs réduisant la place disponible pour l'eau, donc l'hydratation. En effet, il est prouvé que l'hydratation est un phénomène progressif, cette hypothèse conduit donc à donner à l'action du calcium le schéma mathématique suivant :

fréquence des liaisons proportionnelle au taux de Ca++ efficacité deshydratante d'une liaison inversement proportionnelle à leur fréquence, ce qui donne effectivement $dPRE = d Ca^{++} \times \frac{K}{Ca^{++} + dCa^{++}} = K \frac{d Ca^{++}}{Ca^{++}}$

La liaison mise en évidence entre les taux de Ca⁺⁺ et le pH n'est pas une liaison directe, au moins dans sa majeure partie, puisque, dans des essais non ici rapportés, nous n'avons pas pu mettre en évidence de variations significatives du Ca⁺⁺ en faisant varier le pH d'une même viande, ni d'ailleurs obtenu de variations de pH par variation de Ca⁺⁺ dans les mêmes conditions.

Il y a simplement covariance du pH et du Ca++ avec la qualité de la viande

dans les essais ici rapportés.

Il semble que cette covariance soit due à des teneurs assez constantes $(3.4 \pm 3.6 \times 10^{-5} \text{ moles/kg})$ de Ca⁺⁺ dans les viandes normales, et à des niveaux presque aussi constants $(5.5 \pm 6.6 \times 10^{-5})$ de Ca⁺⁺, mais nettement plus élevés dans les viandes PSE – ceci reste à confirmer.

Il est cependant probable qu'une légère interaction directe du pH sur l'action de Ca⁺⁺ existe, puisque ce dernier corps, comme l'eau, se fixe probablement sur les radicaux hydroxyles qui croissent en nombre avec l'élévation

du pH.

On notera enfin que l'action du Ca⁺⁺ sur la rétention d'eau est nettement supérieure à celle du pH, sur l'échantillon étudié, ce qui, d'ailleurs, explique le succès commercial des préparations à base de polyphosphates ou autres séquestrants calciques.

Juin 1971