

THE DIFFUSION OF POLYPHOSPHATES IN MEAT

Gy. GANTNER, Éva DANI, L. KÖRMENDY

Hungarian Meat Research Institute, Budapest

The diffusion of  $P^{32}$  labelled sodium pyrophosphate was examined in meat by the help of activity measurements at various time intervals. A method has been worked out for the measurement of the process: parameters and optimum intensities were determined.

Relationship deduced from Fick 2<sup>nd</sup> law served as mathematical model in these experiments. Diffusion of diphosphate into meat was determined in function of curing time.

A rather high speed was found at the beginning of the process followed by a near stationary phase. Diffusion coefficient was changing during the process. Considerations on planning and evaluation of investigation were based on the general laws of diffusion.

LA DIFFUSION DES POLYPHOSPHATES DANS LA VIANDE.

Gyula Gantner, Éva Dani, László Körmendy

Institut Hongrois de Recherches sur les Viandes, Budapest.

La diffusion de pyrophosphate de sodium a été examinée dans la viande en mesurant la diminution de l'activité de  $P^{32}$  en fonction du temps.

On a élaboré une méthode adéquate déterminant les intensités et les paramètres optimaux au cours des examens.

Les considérations mathématiques ont été dérivées de la deuxième loi de Fick. La diffusion du pyrophosphate a été examinée en fonction du temps de saumurage. La vitesse de la pénétration est intense au début suivie par une phase "stationnaire".

Le coefficient de diffusion n'est pas constant. En ce qui concerne la planification et l'évaluation des expériences, on a utilisé des considérations théoriques basées sur les lois générales des processus de diffusion.

DIE DIFFUSION DER POLYPHOSPHATE IM FLEISCH.

Gyula Gantner, Éva Dani, László Körmeny

Ungarisches Forschungsinstitut für Fleischwirtschaft, Budapest

Wir untersuchten die Diffusion des Natriumpyrophosphats  $P^{32}$  im Fleisch durch die zeitliche Veränderung der Pökellakeaktivität. Wir arbeiteten eine Methode für die Diffusionsuntersuchungen aus, d.h. wir bestimmten die bei Prüfungen einhaltenden Parameter und die optimale Intensität des  $P^{32}$ .

Die mathematische Überlegungen der Modellexperimente sind aus der Zusammenhängen von Ficks zweitem Gesetz gegeben.

Die Diphosphatdiffusion im Fleisch wurde in der Funktion der Pökzeit gefolgt. Die Geschwindigkeit der Diffusion ist im Anfang schnell, dann folgt eine stationäre Phase. Die entsprechende Funktionstransformation beweist, dass der Diffusionskoeffizient nicht konstant ist.

Wir nahmen bei der Planung und Bewertung der Experimenten solche Überlegungen, die die allgemeinen theoretischen Gesetzmässigkeiten des Diffusionsverlaufes berücksichtigen.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ ПОЛИФОСФАТОВ В МЯСЕ

Л-не ДАНИ - ДЬ.ГАНТНЕР - Л.КЕРМЕНДИ

Государственный исследовательский институт мясной промышленности

Исследовали диффузию пирофосфата натрия меченного  $P^{32}$  в мясе, в процессе изменения активности заливочной жидкости во времени. Для исследования диффузии разработали метод, т.е. определили параметры, которых надо придерживаться в ходе исследования и оптимальные интенсивности, применяемые при диффузионных опытах.

Математические решения модельных опытов получены из соотношений, выведенный из второго закона Фика. Диффузию дифосфата в мясе следили в зависимости от времени посола. В начале обогащение большое, затем наступает стационарное состояние. Соответствующая трансформация зависимости однако доказывает, что показатель одновременного влияния диффузии не постоянное. При планировании и оценки диффузии мы придерживались общих закономерностей, характерных для диффузионных процессов.

Untersuchung der Diffusion von Polyphosphaten im Fleisch.

E. DANI, Gy. GANTNER, und L. KÖRMENDY.

Ungarisches Forschungsinstitut für  
Fleischwirtschaft

In der Fleischindustrie werden die Polyphosphatpräparate weitverbreitet angewendet. Man könnte sagen, dass deren Bedeutung neben Kochsalz, Nitrat und Nitrit immer mehr zunimmt.

In der Technologie der Fleischindustrie werden die Phosphate zur Erhöhung des Wasserbindungsvermögens, Stabilisierung der Farbe, Verbesserung der Konsistenz, der Mürbheit und des Geschmackes und schliesslich zur Vorbeugung dem mikrobiologischen Verderben angewendet. Wegen der ausserordentlichen Wichtigkeit widmet Ellinger /1972/ den Pökelfleischerzeugnissen ein ganzes Kapitel bei der Besprechung der Anwendbarkeit der Phosphate in der Fleischindustrie.

Über die Diffusion des Kochsalzes und des Nitrites wurden schon zahlreiche Mitteilungen veröffentlicht. Unlängst wurde die Untersuchung mancher Eigenschaften der Polyphosphate in mehreren Publikationen erörtert. /V.Mihályi-Kengyel und Mitarbeiter, 1973; R.Neraal und Mitarbeiter 1972; G.W.Schults und Mitarbeiter, 1972; O.Wyler, 1972; L.Körmendy und Mitarbeiter, 1969; P.A.Inklaar, 1967; K.W.Geritsma, 1955/. Ellinger gibt in einer zusammenfassenden Arbeit /1972/ eine ausführliche Übersicht über die Anwendung von Phosphaten in Lebensmitteln.

In dieser Mitteilung /Ellinger, 1972 / wurden 1005 Literaturangaben aufgearbeitet, die Diffusionsfragen der Phosphate wurden jedoch nicht erwähnt, obwohl die Kenntnis der gleichmässigen Verteilung der Phosphate bei der Entwicklung der Verarbeitungstechnologie, ferner bei der Optimalisierung der Pökelvorgänge nützlich sein könnte.

Die chemische analytische Bestimmung der Polyphosphate und dadurch die Untersuchung der einzelnen Vorgänge ist wegen dem im Fleisch in grossen Mengen vorhandenen anorganischen Phosphor / etwa 200 mg% im Rindfleisch / ziemlich verwickelt /R.H.Ellinger, 1972/.

Der ursprüngliche Phosphatgehalt des Fleisches ist in jedem Fall zu berücksichtigen, weil die Untersuchung der Vorgänge dadurch gestört werden könnte. Da die Polyphosphate auch bei gepökelten Fleischerzeugnissen angewendet werden, ihre Diffusionseigenschaften müssen auch geklärt werden. Die zur Pökellake zugefügte Polyphosphatpräparate diffundieren ins Fleisch, während aus dem Fleisch eine bedeutsame Menge vom Phosphor ausgelaut wird. Die quantitative chemische Bestimmung erfolgte bisher in jedem Fall mittels kolorimetrischer oder gravimetrischer Messung des ins ortho-Phosphat umgewandelten Phosphors, wodurch die gesamte vorhandene Phosphormenge mitbestimmt wurde.

Zu unseren eigenen Untersuchungen wurde eine Phosphorverbindung gesucht, deren chemische Eigenschaften den Eigenschaften der in der Industrie angewendeten Verbindungen vollkommen entsprechen, darüberhinaus aber über eine zusätzliche nachweisbare und bestimmbare Eigenschaft verfügt. Ausgehend aus der vorhererwähnten Voraussetzung wurden die  $^{32}\text{P}$  Isotop enthaltenden Verbindungen gewählt.

Maneberger und Mirkin /1951/ beschäftigten sich eingehend mit den Gleichgewichts- und Diffusionsvorgängen des Pökeln und betonten die Rolle des Donnanschen Gleichgewichtes und des Fickschen Gesetzes in ihren theoretischen Erwägungen, die aber mit Versuchsergebnissen nicht gestützt wurden. Ausserdem wurde die Rolle des Fleisch-Pökellake-Verhältnisses ausser Acht gelassen.

## F4:4

Balsakow und Sokolow /1954/ gaben eine empirische Formel zur Berechnung der Zeitdauer des Pökeln:

$$t = \frac{\frac{1}{K_1} + \frac{h^2}{K_2}}{9,2 D \cdot \log \frac{C_1}{C_2}}$$

wo

$t$  = Zeitdauer des Pökeln in Tagen

$C_1$  = Kochsalzkonzentration der Pökellake nach der Zeit  $t$  in g/100 ml

$C_2$  = Kochsalzkonzentration im Muskelgewebe bezogen auf den gesamten Wasser- und Kochsalzgehalt des Muskelgewebes im Fleisch

$D$  = Diffusionskonstante / bei gegebener Temperatur / in  $\text{cm}^2/\text{Tag}$

$K_1$  = Quotient der Permeabilität an der Phasengrenze vom Fleisch und Pökellake

$K_2$  = Quotient der Permeabilität des Fleischgewebes

$h$  = Dicke des Muskels / Fleisches / in mm

Bei dieser Formel wurden weder die geometrischen Ausmassen der Fleischstücke, noch das Fleisch-Pökellake-Verhältnis berücksichtigt.

Bei unserer eigenen Berechnungen, d.h. bei der Lösung unserer Gleichungen wurde unsere Arbeit dadurch erleichtert, dass schon J.Oplatka /1950; 1951/52; 1954/, ferner M.Tegze und J.Tegze /1953/ die Ableitung dieser vorhererwähnten Gleichungen in ihren Mitteilungen über Klärung der Diffusionsvorgänge in der Zuckerfabrikation veröffentlicht haben. Es besteht natürlich ein wesentlicher Unterschied zwischen den Vorgängen des Pökeln und der Auslaugung der Zuckerrübe, da aber die kinetische Analogie offenbar ist, konnten die von Oplatka und Mitarbeitern angegebenen Gleichungen für die Pökelnvorgänge leicht umgeändert werden. Deswegen wollen wir von ausführlichen mathematischen Ableitungen ansehn und auf die entsprechende Literatur verweisen. Es scheint uns jedoch zweckmässig einige grundlegende Erwägungen auch an dieser Stelle zu erwähnen. Der Durchschnittswert der Kochsalzkonzentration im gepökelt Fleisch nach einer gegebener Zeit  $t$  kann aufgrund folgendes Zusammenhanges berechnet werden:

$$C_t = p/d_0 - d_t /$$

wo

$C_t$  = Kochsalzgehalt im Fleisch in g/100 ml

$d_0$  = Anfangskochsalzkonzentration der Pökellake in g/100 ml

$d_t$  = Kochsalzkonzentration der Pökellake nach der Zeit  $t$  in g/100 ml

$p$  = Verhältnis der Pökellake zum Fleisch /  $\frac{\text{Pökellake ml}}{\text{Fleisch ml}}$  /

Nach der Ausleichung der Konzentrationen besteht folgender Zusammenhang:

$$C_\infty = d_\infty$$

In der Wirklichkeit wird jedoch  $C_\infty < d_\infty$ , da das Gesamtvolumen des Fleisches nicht als "Lösungsvolumen" betrachtet werden kann. Angenommen, dass der Wassergehalt im Magerfleisch 70% beträgt

$$\frac{C_\infty}{d_\infty} \approx 0,75$$

und

$$d = \frac{p}{0,75 + p} \cdot d_0 = 0,587 x d_0$$

da  $p \approx 1,067$

Versuchsmethodik.

Die Pökellake wurde mit einer in Vorversuchen bestimmten Zusammensetzung hergestellt.

Die von uns angewendete Pökellake war von folgender Zusammensetzung:

Nitrit enthaltendes Kochsalzgemisch /99,5 % NaCl + 0,5 % NaNO <sub>2</sub> /	10 g
Na <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	1 g
NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	0,5 g
Na <sub>3</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	10 µCi

mit destilliertem Wasser auf 100 ml aufgefüllt.

Aus dem von Fett- und Bindegewebe gründlich gereinigten Schweinekotelett /M. longissimus dorsi/ wurden 100 g Fleischstücke mit 5 cm Durchmesser mittels eines gutgeschleiften zylindrischen Bohrers geschnitten. Beim Pökeln war das Verhältnis der Pökellake zum Fleisch 1:1. Die zur Untersuchung entnommene Pökellakemenge war gering und konnte deshalb vernachlässigt werden. Zur Bestimmung der Intensität /I<sub>ps</sub>/ in bestimmten Zeitpunkten /t/ wurden jedesmal 5 ml Pökellake entnommen. Je 5 ml Pökellake wurde gleichzeitig auf 5 Filterpapierscheiben /Macherey-Nagel MN-640d, Durchmesser 1,8 cm/ aufgetragen.

Die Messungen wurden jeweils bei allen 5 gleichzeitig behandelten Filterpapierscheiben 10mal durchgeführt. Die Zeitdauer der Einzelmessungen betrug jedesmal 100 sec.

Der zu einer bestimmten Zeitpunkt  $\frac{t}{2}$  gehörende Intensitätswert wurde aufgrund dieser Ergebnisse berechnet. Während der ganzen Versuchszeit wurden die Bestimmungen in zehn Zeitpunkten durchgeführt. Die Gesamtmenge der Pökellake wurde also bis zum Ende des Versuches mit 0,25 ml vermindert.

Zusammenfassung der Versuchsergebnisse.

Die Versuchsergebnisse sind in Abbildungen 1, 2 und 3 dargestellt.

In Abbildung 1 stellt die obere gestrichelte Gerade /d<sub>0</sub>/ die Intensität der Pökellake während der Versuchszeitdauer dar. Dieser Wert ist konstant.

Die andere horizontale gestrichelte Gerade zeigt die berechnete Ausgleichskonzentration von <sup>32</sup>P im Fleisch /der berechnete Wert von <sup>32</sup>P<sub>C∞</sub> beträgt 1707 Impuls/100 sec; C<sub>∞</sub> = 0,587 d<sub>0</sub>/

Die kontinuierliche Kurve stellt die Anreicherung von <sup>32</sup>P im Fleisch in Abhängigkeit von der Zeit dar. Die Menge des im Fleisch vorhandenen Phosphors wird im Durchschnittswert ausgedrückt. Die Verteilung des <sup>32</sup>P im Fleisch benötigt weitere Untersuchungen ferner die Entwicklung einer entsprechenden Untersuchungsmethode. Die Gestaltung der Kurve weist darauf hin, dass die Ausgleichkonzentration im Fleisch erreicht wurde.

In Abbildung 2 ist die Diffusion des Kochsalzes aufgrund der Versuchsergebnisse, die mit der vorhererwähnten Bestimmungsmethode /L. Körmندی und Mitarbeiter 1958a/ gewonnen wurden, dargestellt. Diese Versuche wurden nach dem Verlauf von 72 Stunden beendet; die Ausgleichkonzentration wurde nicht erreicht. In diesem Fall wurde das Volumen der Pökellake mit etwa 20 ml vermindert, da zu den fallweise in Doppelversuchen durchgeführten Kochsalzbestimmungen diese Menge verbraucht wurde.

Der Zweck dieser Untersuchungen war, genauere Angaben hinsichtlich der Diffusion des Phosphors zu ermitteln. Bezüglich der Diffusion des Kochsalzes weisen wir auf eine frühere Mitteilung von L. Körmندی und Gy. Gantner /1958/ hin.

In Abbildung 3. wurden die Messergebnisse in semilogarithmischem Zusammenhang dargestellt.

Der Ablauf der Kurve ist nicht linear. Der Diffusionskoeffizient ist also wegen der die Diffusionsverhältnisse beeinflussenden und auf die Struktur des Fleisches ausgeübten Wirkung der Zusatzstoffe /NaCl, Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/ in der Pökellake nicht konstant.

# F4:6

## LITERATUR

1. Ellinger R.H. /1972/: Phosphates as food ingredients, Chemical Rubber. Cleveland OHIO 44128.
2. Geritsma K.W. Frederiks I.C. /1955/: Hydrolyse kondensierter Phosphate während der Bereitung und Lagerung gekochter Würst. Deutsche Lebensmittel-Rundschau 51, 130-132.
3. Körmendy L. Gantner Gy. /1958/a: Zur Technologie des Pökeln in der Fleischindustrie. Z.L.U.F. 107. 313-326.
4. Körmendy L., Gantner Gy. /1958/: Vergleichung zwei verschiedener Verfahren zur Bestimmung des Gesamtphosphorgehaltes in Fleisch und Fleischerzeugnissen /ungarisch/ Husipar, XVIII. 255-257.
5. Inklaar P.A. /1967/: Interaction between polyphosphates and meat. J.of Food Science 32, 525-526.
6. Mannerberger A.A. Mirkin E.J. /1951/: Technologie der Fleischindustrie /ungarisch/ Budapest, Könyvkiadó.
7. Mihályiné Kengyel V., Körmendy L. /1973/: Behaviour of polyphosphates during the storage of meat products. Acta Alimentaria 2, 69-72.
8. Neraal R., Hamm R. /1972/: Methode zur quantitativen Bestimmung von zugesetztem Diphosphat und Tripolyphosphat in zerkleinertem Fleisch. Die Fleischwirtschaft 52, 1171.
9. Oplatka I. /1950/: Jb. Forschungsinstitut. Zuckerind. 9.
10. Oplatka I. /1951/: Jb. Forschungsinstitut, Zuckerind. 108.
11. Oplatka I. /1954/: Z. Zuckerind. 4, 471-512.
12. Shults G.W. Russel D.R. Wierbkcki E. /1972/: Effect of condensed phosphates on pH, swelling and water holding capacity of beef. J.of Food Science 37, 860-864.
13. Sokolov A. Bolskov A. /1954/: Mjasnaja Industrija 3, 48.
14. Tegze M., Tegze J. /1953/: Zuckerindustrie 6, 39.
15. Wylar O. /1972/: Praktische Bestimmungsmethoden für Fleisch und Fleischerzeugnisse. Die Fleischwirtschaft 52, 175-176.

Abbildung 1. Änderung des Diphosphatgehaltes im Fleisch in Abhängigkeit von der Zeit

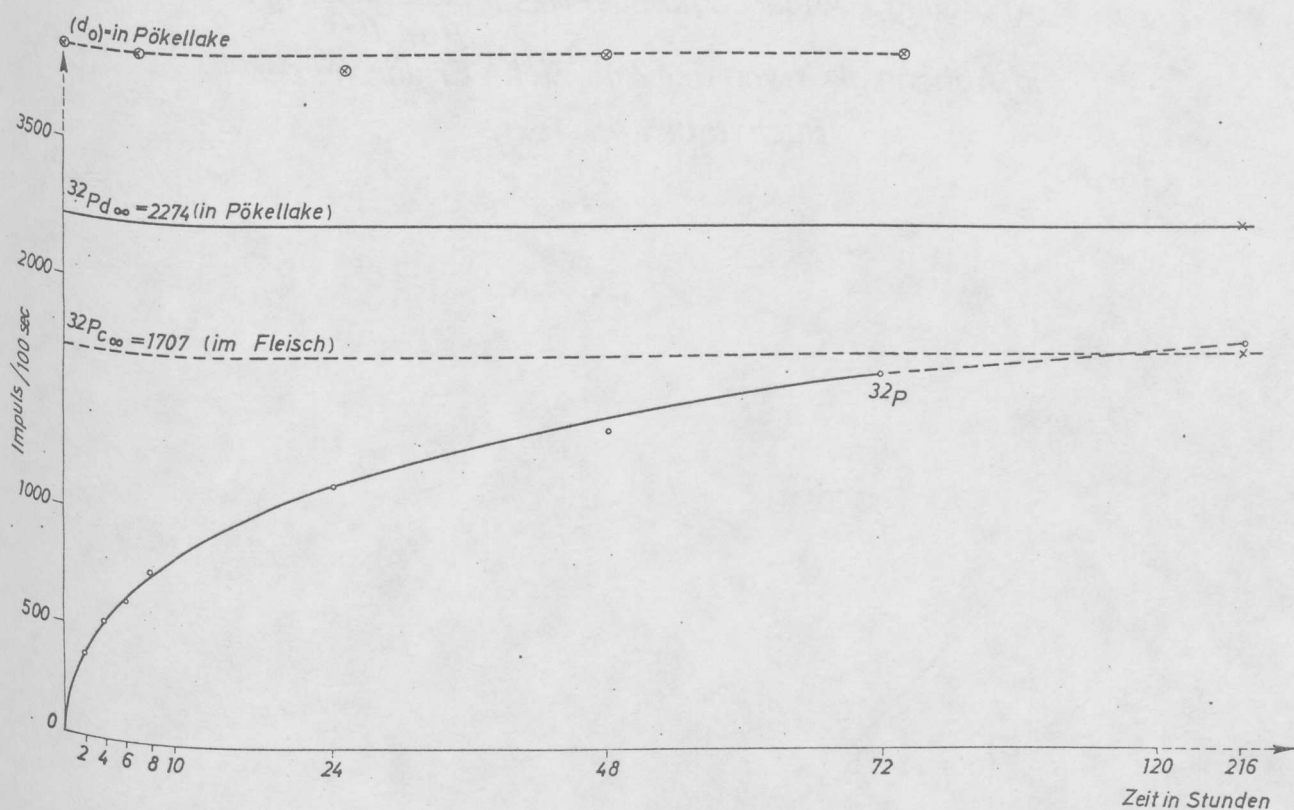


Abbildung 2. Änderung des Kochsalzgehaltes im Fleisch in Abhängigkeit von der Zeit.

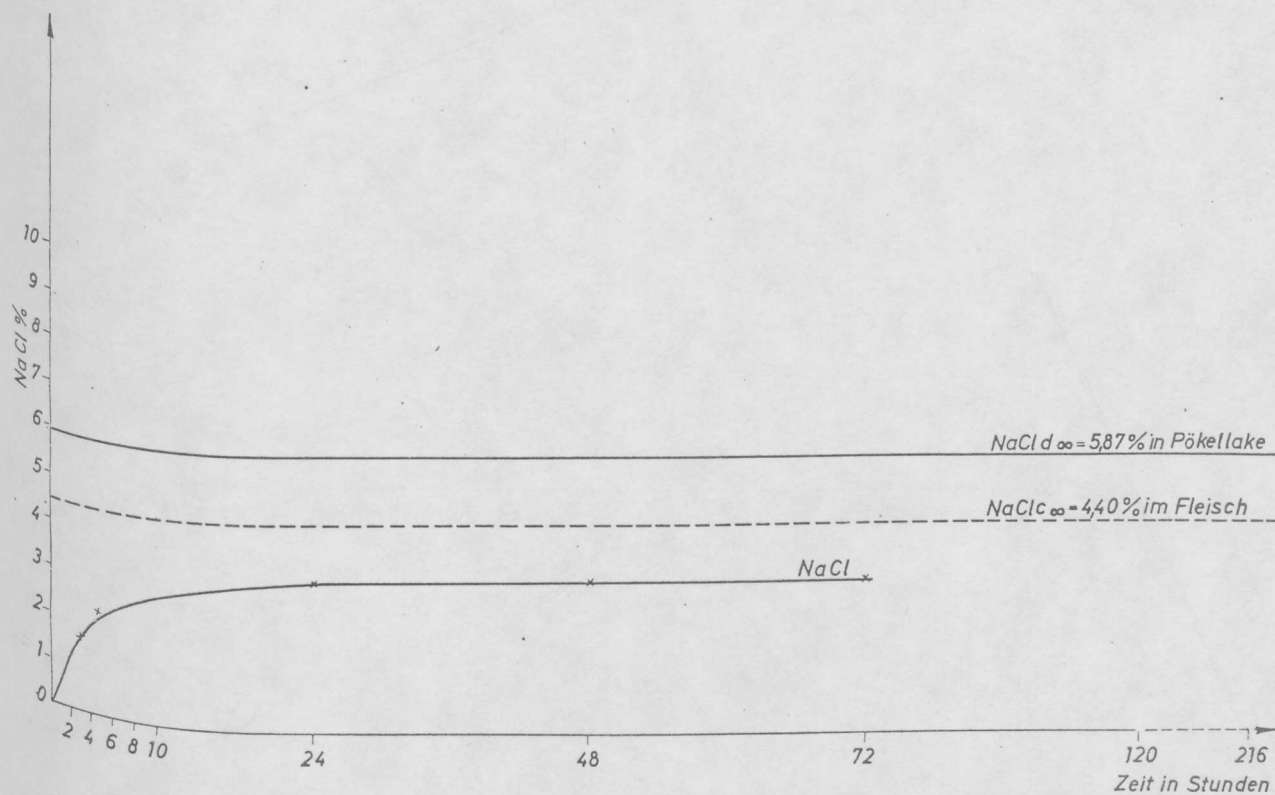


Abbildung 3. Änderung des Wertes  $\lg \frac{dt}{d_0} - \frac{p}{p+1} = \lg \alpha$   
in Abhängigkeit von der Zeit /Siehe Erklärung der  
Buchstaben im Text/

