

wietrze jest mniej lub więcej zużyte i przepojone różnymi bakteriami chorobotwórczymi. Nie długo byśmy w tych warunkach wytrzymali.

Z zagadnieniem optymalnej temperatury otoczenia wiąże się sprawa pomieszczeń oborowych. Poddałem poprzednio analizie, czy pomieszczenia te stworzyło się dla potrzeb bydła, czy dla wygody ludzi? Jeśli chodzi o bydło, to z powyższych danych możnaby wysnuć wniosek, że obory spotykane przeważnie u nas nie odpowiadają bydłu, zwłaszcza zbudowane z kamienia, cementu i żelbetonu. Takie są mało przewiewne i z reguły wilgotne. Trzeba przyznać, że wyglądają one nieraz imponujące, gdyż widzujemy w nich stropowe sufity oparte często na granitowych słupach, gładkie cementowe posadzki,

klasyczny stosunek powierzchni okien do powierzchni obory (1/12 do 1/15 część), kolejki wiszące do rozwożenia paszy, samopoidła, wózki do wywożenia obornika i inne twory myśli i ręki ludzkiej. Dla kogo służą te urządzenia? Jeśli do tego dodamy fakt trzymania bydła przez większą część jego życia na uwięzi, bez dania mu możności należytego poruszania się, to wydaje mi się, że gdyby krowy potrafiły wyrażać swoje myśli, to by podziękowały ludziom za te urządzenia. W okolicach o uregulowanych stosunkach wodnych pogardziłyby w umiarkowanych porach roku nawet wodopojami, gdyż na wolności korzystałyby z wody odpowiadającej więcej ich podniebieniu, bo z rzecznej lub stawowej, a nie źródlanej. (c. d. n.)

## HIGIENA ŚRODKÓW SPOŻYWCZYCH

EDMUND PROST

### Badania pomiarów pH mięsa

Z Katedry Higieny Produktów Zwierzęcych  
Kierownik: Prof. dr A. TRAWIŃSKI

Określanie wartości pH jest często stosowaną metodą oznaczania własności pewnych ciał znajdujących się w stanie płynnym a nawet i stałym. Biochemiczne metody rozpoznawcze, którymi posługują się coraz częściej higiena i technologia mięsa opierają się coraz bardziej na oznaczaniu wartości pH badanych środków spożywczych.

Wartość liczbowa pH oznacza wg pojęcia wprowadzonego przez Sørensen'a w roku 1909, ujemny logarytm ze stężenia jonów wodorowych danego środowiska. Pojęcie to opiera się na teorii elektrolitów Arrheniusa (1887 r.), według której wszystkie ciała pozostające w roztworze wodnym ulegają dysocjacji jonowej. W świetle ostatnich badań okazało się jednak, że teoria Arrheniusa nie jest w stanie wytłumaczyć wszystkich przemian kwasowo-zasadowych płynnego środowiska, w szczególności w odniesieniu do t. zw. silnych elektrolitów oraz że odnosi się ona tylko do roztworów wodnych. Nowe teorie lepiej też tłumaczą mechanizm przemian kwasowo-zasadowych. Jedną z nich jest teoria rozpuszczalnikowa, według której rozpuszczalnikiem dla elektrolitów tych związków może być nie tylko woda ale i inne ciała np. amoniak. Stąd też kwasem według tej teorii nazywać będziemy związek chemiczny, który dostarczać będzie kationu charakterystycznego dla rozpuszczalnika (np. dla wody kation H, a dla amoniaku kation NH<sub>4</sub>) a zasadą jeśli dostarczać będzie anionu charakterystycznego dla rozpuszczalnika (np. dla wody anionu OH a dla amoniaku anionu NH<sub>2</sub>). Wg teorii

protonowej Brønsted'a przemiany kwasowo-zasadowe ograniczają się do wędrówek protonu. Kwasem wg tej teorii jest związek zdolny do oddania protonu, a zasadą ciało zdolne do związania się protonem. Wreszcie teoria elektronowa tłumaczy własności kwasowo-zasadowe z punktu widzenia budowy atomu, opierając własności kwasów, zasad czy odbywających się reakcji chemicznych na wędrówkach elektronowych.

Powyższe teorie, przedstawiające dość wnikliwie przemiany kwasowo-zasadowe, wymagają jednak dla praktycznego operowania tymi pojęciami głębszej znajomości budowy materii. Stąd też niepodobieństwem jest całkowite zaniechanie nazw kwasu, zasady czy soli w znaczeniu tych terminów w myśl teorii Arrheniusa, która posiada duże wartości praktyczne i w pewnym zakresie znajduje wytłumaczenie również w nowych, wymienionych teoriach.

Mimo jednak powszechnego stosowania teorii Arrheniusa, nowe teorie wpłynęły na pewną zmianę pojęcia pH. Według teorii Arrheniusa stopień dysocjacji elektrolitu zależy od stężenia roztworu i wzrasta przy rozcieńczeniu, dążąc przy rozcieńczeniu nieskończenie wielkim do jedności. Zależność tę obrazuje stosunek:

$$\alpha = \frac{\text{ilość cząsteczek, które uległy dysocj.}}{\text{ilość cząsteczek, przed dysocjacją}}$$

W pojęciach tych założono jednak, że ruchliwość poszczególnych jonów jest wartością stałą, jak również, że stopień dysocjacji jonowej wszystkich elektrolitów nie jest całkowity lecz częściowy, charakterystyczny dla poszczególnych

związków chemicznych i wzmagający się wraz z rozcieńczaniem roztworów, co obrazuje t.zw. prawo rozcieńczeń Ostwalda. Prawo Ostwalda jest dobrze spełnione w przypadku elektrolitów słabych, ulegających tylko w małym stopniu dysocjacji, ale zawodzi dla elektrolitów silnych. Zachowanie się też roztworów silnych elektrolitów wyjaśniła dopiero teoria Debeyéa - Hückela, według której silne elektrolity ulegają w wodzie całkowitej dysocjacji a istniejące pozory niecałkowitej jonizacji są wywołane wzajemnym hamowaniem się jonów, ponieważ jony o przeciwnych ładunkach przyciągają się wzajemnie, a o tych samych ładunkach odpychają się. Stąd też na jon dążący do elektrody, działają inne jony o przeciwnym znaku, hamując jego posuwanie się, a nawet jeśli wpadnie on w chmurę jonów o znaku przeciwnym, unoszą go w przeciwnym kierunku. Dokonany też wówczas pomiar pH będzie obrazował nie stężenie jonów danego środowiska, ale aktywność tych jonów, która określić możemy jako t. zw. stężenie efektywne. I takie właśnie wartości otrzymujemy przy pomiarach pH. Oczywiście przy coraz to większym rozcieńczaniu elektrolitu wzajemne oddziaływanie na siebie jonów będzie coraz to mniejsze, aż przy rozcieńczeniu nieskończenie wielkim dojdziemy do pojęcia t. zw. roztworu idealnego, w którym ruchliwość jonów może nie być brana pod uwagę, tak jak to zakłada teoria Arrheniusa.

Powstaje pytanie, czy zmiana definicji pH wpływa na wartości otrzymanych pomiarów. Przede wszystkim należy uzmysłwić sobie, że pomiary pH dotychczas stosowanymi metodami, tak kolorymetrycznymi, jak i elektrometrycznymi, mają zasadniczo znaczenie wartości porównawczych w stosunku do pewnych wzorcowych płynów buforowych o ustalonych wartościach pH. Bufory, oparte na dotychczasowych zasadach pehametrii, mają pewne błędy i tylko ich korelacja w przygotowaniu jest kluczem do pomiarów nowych wartości. Nowe pojęcie pH jest nieco większe od dawnego, a różnica jest rzędu 0,04 pH. Dokonywane pomiary w obrębie stosunkowo niewielkich odchyżeń od punktu objętego (pH=7) nie różnią się zbyt od utrzymywanych poprzednio wartości. Istota zagadnienia leży przede wszystkim w teoretycznej a nie tyle w praktycznej pehametrii.

Zakres pomiarów pH wprowadzony przez Sørensen'a zawarty jest w skali od 0 do 14, w której pH=7 oznacza punkt zubożenia, wartości poniżej pH=7 oznaczają odczyn kwaśny a powyżej odczyn zasadowy. W badaniu mięsa pomiary pH mają stosunkowo niewielką rozpiętość i wahają się w granicach od pH 5 do 7. pH mięsa wynosi tuż po uboju około 7, a za życia zwierzęcia wynosi od 7,0 do 7,5 (2); na skutek zaś postępującego zakwaszenia, wy-

wołanego nagromadzeniem się przeważnie kwasu mlekowego (w mniejszym stopniu również kw. fosforowego i lotnych kw. tłuszczowych) w tuszy mięsnej zwierzęcia tuż po uboju, poprzez przebudowę glikogenu zawartego w tkance mięśniowej, obniża się w czasie do 24 godz. do pH 5,4—5,8 (2, 6, 7, 10), zależnie od gatunku zwierzęcia oraz jego właściwości indywidualnych. W dalszym przebiegu procesu dojrzewania, pH nieznacznie się podnosi a rozpoczynający się bakteryjny proces gnilny może charakteryzować się już znacznym podniesieniem się pH (wg Hamma ok. pH 6, 8).

Z punktu widzenia higieny i technologii produktów zwierzęcych pH mięsa i jego przerobów posiada poważne znaczenie w przetwórstwie oraz w składowaniu i konserwacji. Dobre zakwaszenie tuszy mięsnej przechowywanej w chłodni wpływa niekorzystnie na rozwój flory bakteryjnej biorącej udział w gniciu, przedłużając tym samym możliwości chłodniczego składowania mięsa. W produkcji kielbas trwałych (surowych) jak również konserw mięsnych koniecznym jest z punktu widzenia higieny utrzymanie jak najniższego pH. Wartość pH tych wyrobów można uważać do pewnego stopnia za czynnik kontrolny przeznaczenia ich na dłuższe przechowywanie, a różni autorzy określają najwyższą granicę w tym względzie pH 6,4 a nawet 6,2 (2, 4, 6, 7, 9, 10).

Postulaty technologii mięsnej znajdują jednak w tym wypadku pewną rozbieżność z wymaganiami higieny. Ostatnie badania wykazały, że pH posiada wpływ na wiązanie wody przez tkankę mięśniową, co związane jest z soczystością oraz pożądaną konsystencją wyrobów mięsnych, pomijając już względy ekonomiczne zmniejszenia strat produkcyjnych. Stąd też w myśl tych założeń pożądaną jest utrzymanie pH mięsa jak najdalej od punktu izoelektrycznego, przy którym na skutek najmniejszej aktywności jonowej rodników hydrofilnych białek mięsnych wiązanie wody jest ograniczone do minimum. Punkt izoelektryczny białek mięsnych waha się w granicach pH 5,1—5,5.

Ponieważ obniżenie pH poniżej tych wartości nie może mieć praktycznego znaczenia, należy raczej dążyć do ustalenia pH mięsa lub jego wyrobów w wartościach możliwie jak najbardziej odległych w kierunku zasadowym od punktu izoelektrycznego, co przy zbliżaniu się do pH 6,2—6,4 zaczyna już kolidować z postulatami higieny. Stąd też utrzymanie wysokich pH dla otrzymania lepszych wartości kulinarnych w myśl wskazań technologicznych może być zastosowane tylko do produktów przeznaczonych do natychmiastowego spożycia, a więc przede wszystkim wędlin parzonych.

Określenie pH posiada również pewne znaczenie w procesie peklowania, gdyż dla utrzymania właściwego żywo-czerwonego zabarwie-

nia mięsa konieczny jest kwaśny odczyn środowiska.

W ocenie badania fizyko-chemicznego mięsa pomiar pH jest jednym ze wskaźników trwałości mięsa tj. oporności przeciw sprawom rozkładu. Aczkolwiek kryterium to nie może być uważane za wyłączne w wymienionym badaniu to jednak stwierdzono wielokrotnie, że wartości pH powyżej 6,8 wskazują na początek bakteryjnej rozbudowy białek mięsnych (2).

Osobne zagadnienie stanowi sprawa praktycznych metod pomiarów pH mięsa lub jego wyrobów. Pomiarów pH można dokonywać za pomocą metod kolorymetrycznych i elektrometrycznych.

Metody kolorymetryczne opierają się na zmianach barwnych tzw. indykatorów, tj. związków chemicznych, które w zależności od stopnia pH zmieniają zabarwienie. Spośród szeregu indykatorów, które charakteryzują się zmianami barwnymi w określonych zakresach pH, tylko niektóre mogą mieć zastosowanie w badaniu mięsa, ze względu na zmiany kwasowości mięsa lub jego wyrobów pozostające praktycznie w obrębie pH 5 do 7.

Najprostszą metodą pomiaru kolorymetrycznego pH mięsa jest użycie papierków indykatorowych, produkowanych przez rozmaite firmy dla potrzeb poszczególnych gałęzi przemysłu, które posiadają różne „skoki” skali pH. W badaniu mięsa najbardziej nadają się te, których skala ujęta w granicach pH 5 do 7 daje jak najmniejsze „skoki”. W Polsce są dostępne papierki indykatorowe „pHan” produkujące czechosłowackiej (firma Lachema) wykazujące różne zakresy stopni pH, o przeskoku co 0,3 stopnia pH. Znanymi powszechnie są papierki indykatorowe „Lyphan” oraz produkowane przez firmy Merck, Bayer i inn. Na zasadzie indykatorowej jest oparta znana powszechnie próba Schönberga przy użyciu jako wskaźnika roztworu wodnego 1:10,000 nitracyny żółtej. Sposób wykonania tej próby jest następujący: wycinek mięsa (2 g) zalany na szkiełku zegarkowym roztworem nitracyny żółtej, wykazuje zmianę zabarwienia wskaźnika w zakresie pH od 6 do 6,8. Duża wartość tej próby polega na wyraźnie zaznaczających się zmianach zabarwienia w przeskokach pH co 0,1 stopnia. Praktyczne znaczenie może mieć jeszcze metoda kolorymetryczna przy użyciu komparatora Walpola-Michaelisa, używana dotąd powszechnie w laboratoriach; jako wskaźniki dla powyższej metody służą odpowiednio przygotowane i zatopione w szklanych fiolkach roztwory orto- i para-nitrofenolu.

Charakteryzując ogólnie metody kolorymetryczne pomiarów pH w badaniu mięsa można je ująć w następujące punkty:

1) Metody kolorymetryczne pomiarów nie są zbyt dokładne. Dokładność pomiaru wynosi teoretycznie 0,2 stopnia pH ale równocześnie przeskoki zabarwienia na papierkach czy w kom-

paratorze Walpola-Michaelisa są naogół niezbyt wyraźnie zaznaczone. W tym względzie na wyróżnienie zasługuje metoda Schönberga z nitracyną żółtą.

2) Pomiar pH muszą być dokonywane, z wyjątkiem próby Schönberga, przy użyciu soku lub wyciągu mięsnego a otrzymywane wartości pH wydają się być odbiegającymi od prawdziwych wartości pH tkanki mięśniowej.

3) Metody kolorymetryczne są mniej dokładne ze względu na zawartość białek w soku względnie w wyciągu mięsnym (absorbowanie indykatora przez ciała koloidalne zawarte w mięsie) oraz obecność barwnika krwi (absorbowanie promieni świetlnych).

4) Metody kolorymetryczne pomiaru pH, opierające się na porównawczych wartościach zabarwienia, są metodami pośrednimi oraz subiektywnymi.

5) Próba Schönberga wydaje się mieć z metod kolorymetrycznych największe znaczenie praktyczne, aczkolwiek nie można uważać jej za metodę bezwzględnie dokładną, nadto przydatność jej, ze względu na zakres pH od 6,0 do 6,8, ogranicza się wyłącznie do badania sanitarnego a nie do celów technologicznych.

Omówione w ogólnym zarysie metody kolorymetryczne pomiarów pH są bardzo przystępne, łatwe w wykonaniu oznaczeń, ale niezbyt dokładne. Nowoczesnymi metodami o dużej dokładności są metody elektrometryczne, zwane również potencjometrycznymi. Metody te znane już od szeregu lat dopiero w ostatnim okresie nabrały specjalnej wartości, ze względu na duże uproszczenie operowania aparatami służącymi do tych pomiarów.

Pomiary elektrometryczne pH opierają się na zasadzie ogniw galwanicznych, w których energia chemiczna może się przekształcać w elektryczną i odwrotnie. W aparatach pomiarowych pH zastosowano podobne ogniwo składające się z dwóch elektrod, jednej o stałym potencjale elektromotorycznym i drugiej o potencjale zmiennym. Elektroda o stałym potencjale zwaną inaczej elektrodą porównawczą jest zwykle elektroda kalomelowa, podczas gdy elektrodami o zmiennym potencjale zwanymi elektrodami pomiarowymi, mogą być elektroda wodorowa, chinhydronowa, antymonowa lub szklana. Stały potencjał elektromotoryczny elektrody porównawczej związany jest z jej stałym zanurzeniem we własnym elektrolicie, podczas gdy zmienny potencjał elektrod pomiarowych uwarunkowany jest ich zanurzeniem w coraz to innym badanym roztworze o różnych pH. Przez połączenie w czasie dokonywania pomiaru obu elektrod, przedstawiających tzw. półogniwa, ze sobą w ogniwo galwaniczne, powstaje różnica potencjałów między elektrodą porównawczą (o stałym potencjale) a elektrodą pomiarową

(o potencjale zmiennym), określająca tzw. siłę elektromotoryczną ogniwa, którą mierzy się w milivoltach (mV) lub z tych wartości jest wyprowadzone pośrednio pH badanego roztworu otaczającego elektrodę pomiarową.

Pomiaru pH można dokonać bezpośrednio przez określenie siły elektromotorycznej ogniwa, do którego to celu służą tzw. potencjometry lub pośrednio przez porównanie zmiany potencjału elektrody pomiarowej zanurzonej w badanym płynie po uprzednim wzorcowaniu jej w buforze o znanym pH, co dokonuje się na aparatach lampowych. Pomiaru pierwszego rodzaju ze względu na mniejszą czułość aparatów i niewielką dokładność oznaczeń są coraz to rzadziej stosowane na korzyść pomiarów aparatami lampowymi. Przy pomiarach aparatami lampowymi pamiętać zawsze jednak należy aby przed dokonywaniem każdorazowych oznaczeń wzorcować elektrodę pomiarową na oznaczonym (oznaczonych) dla aparatu buforze (buforach) o znanym pH, gdyż otrzymane wyniki mają w tych wypadkach znaczenie wartości porównawczych.

W dokonywaniu oznaczeń pH stosowane są dwojakiego rodzaju aparaty, jedne tzw. typu zerowego (kompensatory zwykle, bezlampowe potencjometry i kompensatory lampowe) oraz drugie, typu wychyleniowego (aparaty lampowe). W aparatach pierwszego typu pomiar polega na obracaniu tarczy ze skalą pH, aż wskazówka galwanometru znajdzie się w położeniu zerowym i odczytaniu wówczas wyniku pomiaru ze skali tarczy. W aparatach drugiego typu, wychyleniowego, wynik pomiaru w mV lub w stopniach pH, odczytuje się bezpośrednio ze skali galwanometru.

Oznaczanie pomiarów pH w mięsie i w produktach mięsnych napotyka na pewne trudności techniczne. Jak podaje piśmiennictwo dokonywać je można w wyciągach mięsnych, w soku mięsnym lub nawet bezpośrednio w tkance mięśniowej. Stąd też specjalne wymagania odnośnie specyfiki pomiaru dla aparatury służącej do oznaczeń pH w mięsie, można ująć w następujące punkty:

1) Elektroda porównawczą powinna być elektroda kalomelowa a specjalnie przydatną wydaje się być typ elektrody z kapilarnym łącznikiem.

2) Jako elektroda pomiarowa jest najwłaściwsza elektroda szklana; do pomiarów bezpośrednich pH w tkance mięśniowej należy używać raczej elektrody typu włóczniego, ze względu na najmniejsze niebezpieczeństwo zbiccia.

3) Aparaty pomiarowe pH powinny być raczej typu wychyleniowego z bezpośrednim odczytywaniem oznaczeń pH.

4) Dokładność pomiaru elektrometrycznego dla badania mięsa może ograniczyć się do 0,05 jedn. pH a do specjalnych celów naukowych do 0,01—0,02 jedn. pH.

## Badania własne

Zwiększające się znaczenie pomiarów pH w badaniu mięsa z punktu widzenia higieny i technologii, równocześnie z doskonaleniem metod oraz aparatury pomiarowej, stawiają w technice oznaczeń pH dwa zagadnienia: 1) jak przeprowadzać pomiary pH mięsa oraz produktów mięsnych, oraz 2) jaką wartość pomiarów mają poszczególne dotychczas używane metody. Za kryterium porównawcze najdoskonalszej metody pomiarowej należy przyjąć oznaczenia elektrometryczne dokonywane na pH-metrach. Dokonywanie samego pomiaru wydaje się być jednak nieco skomplikowane, gdyż wszystkie pH-metry nastawione są na pomiary ciał płynnych a nie stałych. Odnośne piśmiennictwo omawiające kwestię pomiarów pH w badaniu mięsa podaje w przeważającej mierze, że dla oznaczeń pH tkanki mięśniowej należy dokonywać pomiarów w wyciągach mięsnych. Niektórzy autorzy wspominają o możliwości pomiarów bezpośrednich tkanki mięśniowej. Na ogół może wydawać się, że pomiar pH wyciągu mięsnego oraz samej tkanki mięśniowej mają tę samą wartość liczbową. Jeśliby tak było istotnie, to sprawa pomiarów pH w badaniu mięsa byłaby bardzo uproszczona. Oczywiście najpewniejszą wartość pH tkanki mięśniowej miałoby oznaczenie pH soku mięsnego, z czym jednak wiąże się trudność jego wyciśnięcia. W przedstawionych badaniach własnych starano się wyjaśnić to zagadnienie.

I. Porównanie pomiarów pH wyciągu mięsnego z pomocą papierków wskaźnikowych, metodą Walpola-Michaelisa oraz metodą elektrometryczną.

Wyciąg mięsny przygotowano, przez zalanie rozdrobnionej tkanki mięśniowej (możliwe bez tłuszczu i tkanki łącznej) 10-krotną ilością wody destylowanej oraz przez przesączenie po około pół godzinie. Jako papierków wskaźnikowych użyto papierków pH-an (produkcja CSR) w zakresie pH 5,2—6,7 i 6,6—8,1 oraz o skokach co 0,3 stopnia. Oznaczenia pH w komparatorze Walpola-Michaelisa dokonywano według znanych powszechnie przepisów. Oznaczenia elektrometryczne przeprowadzano przy użyciu pH-metru Radiometer PHM 12a. Wyniki podaje tabela Nr 1.

II. Porównanie pomiarów pH metodą elektrometryczną: wyciągu mięsnego, bezpośrednio tkanki mięśniowej oraz soku mięsnego i metodą kolorymetryczną w próbie Schönberga

Do pomiarów pH metodą elektrometryczną użyto pH-metru Radiometer PHM 12a. Do pomiaru bezpośredniego tkanki mięśniowej przy użyciu pH-metru użyto mięsa rozdrobnionego

oraz soku mięsnego. Sok mięsny otrzymywano w tych wypadkach, kiedy było to możliwe, za pomocą specjalnie wykonanej prasy metalowej. Próbę Schönberga przeprowadzono przy użyciu

Tabela Nr 1

Nr próby	Pomiary pH wyciągów mięsnych za pomocą:		
	Papierków indykatorowych pH-an	Komparatora Walpola—Michaelisa	pH—metru
1	5,7	6,5	6,10
2	6,6	6,7	6,30
3	6,6	7,95	6,90
4	5,9	7,40	6,05
5	5,5	7,30	6,08
6	5,8	6,00	6,25
7	5,8	6,50	6,02
8	6,0	6,70	6,20
9	5,7	6,20	6,10
10	5,5	7,30	6,08
11	5,9	7,40	6,05
12	5,8	6,0	6,25
13	5,9	6,50	6,10
14	6,8	7,40	7,15
15	6,65	7,60	7,05
16	6,5	7,75	7,10
17	6,7	7,80	7,15
18	6,5	7,70	7,05
19	6,6	7,75	7,10
20	5,8	6,0	6,02
21	6,4	7,7	7,04
22	6,6	7,80	7,20
23	5,7	6,60	6,25
24	6,0	6,5	6,30
25	6,05	6,30	6,30
26	6,4	6,70	6,60
27	5,85	6,40	6,10
28	6,5	6,70	6,40
29	6,0	6,40	6,25
30	5,90	6,35	6,10

roztw. 1:10.000 nitracyny żółtej. Równocześnie dokonywano pomiarów pH wody destylowanej używanej do przygotowania wyciągu mięsnego. Wyniki podaje tabela Nr 2.

Omówienie wyników

W porównaniu oznaczeń pH wyciągu mięsnego za pomocą metody elektrometrycznej pH-metrem oraz dwóch metod kolorymetrycznych; na papierkach wskaźnikowych pH-an i metodą Walpola-Michaelisa, stwierdza się rozbieżność otrzymywanych wyników. Jeśli przyjmie się, że pomiary pH dokonywane metodą elektrometryczną są najwierniejsze, to wartości otrzymywane w komparatorze Walpola-Michaelisa są zawsze wyższe od poprzednich, a za pomocą papierków wskaźnikowych pH-an niższe. Z obserwacji wyników trudno jest jednak ustalić jakikolwiek związek między powyższymi metodami. Wartości pH w komparatorze Walpola-Michaelisa były, jak wykazały obserwacje, tym wyższe im wyciąg mięsny miał intensywniejsze czerwone zabarwienie. Na otrzymywane wyniki według

Tabela Nr 2

L. p. próby	Rodzaj mięsa	pH wody destylowanej	Oznaczenia elektrometryczne pH			Próba Schönberga
			wyciągu mięsnego	tkanki mięsnej	soku mięsnego	
1	wołowe	7,00	6,10	5,50	5,50	5,80
2	"	7,00	6,30	5,85	5,85	5,80
3	"	6,90	6,90	6,00	5,95	6,00
4	"	7,05	6,05	5,73	5,70	5,80
5	"	6,85	6,08	5,65	5,65	5,80
6	"	6,74	6,25	5,95	5,93	6,00
7	"	6,90	6,02	5,65	5,62	5,80
8	"	7,00	6,20	5,75	5,75	5,80
9	"	7,00	6,10	5,75	5,72	5,80
10	"	6,95	6,60	6,05	6,05	6,00
11	"	7,10	6,30	5,95	5,95	6,00
12	"	6,95	6,10	5,85	5,85	5,80
13	"	7,05	6,40	6,05	6,02	6,00
14	"	7,00	6,30	5,82	5,80	5,80
15	"	6,85	6,25	5,95	5,95	6,00
16	"	6,85	6,08	5,65	5,63	5,80
17	"	7,05	6,05	5,75	5,74	5,80
18	"	6,8	6,25	5,90	5,90	6,00
19	"	7,00	6,03	5,70	5,70	5,80
20	wieprzowe	6,80	7,20	7,00		7,00
21	"	7,00	7,05	6,75		6,90
22	"	6,95	7,10	6,85		6,80
23	"	7,05	7,15	6,90		6,90
24	cielęce	7,00	7,03	6,70		7,03
25	"	6,85	7,10	6,80		6,80
26	"	6,94	7,05	6,75		6,80
27	"	7,00	7,15	6,80		6,80
28	"	7,05	7,05	6,80		6,70
29	wołowe	7,05	6,10	5,72	5,70	5,80
30	"	6,85	6,15	5,82	5,80	5,80

tej metody ma wpływ zawartość w wyciągu mięsnym czerwonych krwinek, czyli otrzymywane wyniki związane są ze stopniem wykrwawienia zwierzęcia w czasie uboju, od którego pochodzi mięso. Ogólnie ujmując należy stwierdzić, że oznaczenia pH wyciągu mięsnego za pomocą papierków wskaźnikowych pH-an oraz metodą Walpola-Michaelisa ze względu na duże różnice w otrzymywanych wynikach w stosunku do metody elektrometrycznej, nie mogą być uważane za metody dające właściwe i ścisłe wyniki pomiarowe.

W porównaniu oznaczeń pH dokonywanych metodami elektrometrycznymi: z wyciągiem mięsnym, bezpośrednio z tkanką mięśniową i sokiem mięsnym oraz metodą kolorymetryczną wg próby Schönberga, stwierdza się prawie całkowitą zbieżność wyników pomiaru soku mięsnego oraz bezpośrednio tkanki mięsnej metodą elektrometryczną. Próba Schönberga w zakresie pH 6,0—6,8 daje dość zbliżone dane cyfrowe do obu poprzednio wymienionych metod; pomiar elektrometryczny pH wyciągu mięsnego odbiega wyraźnie od wyników pomiaru bezpośredniego tkanki mięśniowej i pomiaru soku mięsnego a otrzymywane wartości których różnica wynosi od 0,2 do 0,6 stopnia pH, są zawsze wyższe. Z porównania wyników pomiaru pH wyciągu mięsnego i bezpośrednio mięsa trudno jest wy-

przewodzić jakąś prawidłowość ze względu na różnice wartości pH.

Próby oznaczeń soku mięsnego metodą kolorymetryczną w komparatorze Walpola-Michaelisa nie dały wyników ze względu na zbyt intensywne czerwone zabarwienie.

Godnymi uwagi są również otrzymywane wyniki pomiarów pH wody destylowanej, używanej do sporządzania wyciągów mięsnych. Okazało się, że im dłuższy jest okres od czasu destylowania wody, tym otrzymywane wartości (przyuszczalnie na skutek rozpuszczania się CO<sub>2</sub> powietrza) są niższe.

### Wnioski

W pomiarach pH mięsa i wyrobów mięsnych najbardziej dokładne wartości można otrzymać tylko za pomocą metody elektrometrycznej oznaczania soku mięsnego lub bezpośrednio mięsa. Ze względu na trudności techniczne wyciskania soku mięsnego, bezpośrednie pomiary pH tkanki mięśniowej posiadają prawie że jedynie obiektywną i praktyczną wartość w badaniu mięsa, tak dla celów sanitarnych jak też technologii mięsa. Oznaczenia powyższe są jedynie użyteczne dla celów badawczych.

Próba Schönberga z nitracyną żółtą ze względu na otrzymywane wyniki dość zbliżone do wartości pomiarów elektrometrycznych tkanki mięśniowej lub soku mięsnego ma dużą praktyczną wartość i jest łatwa do wykonania. Ze względu jednak na ograniczony zakres pH od 6,0 do 6,8 znajduje ona zastosowanie tylko dla celów higieniczno-sanitarnych. Równocześnie zaznaczyć należy, że dla właściwego oznaczenia pH, metodą Schönberga należy się raczej posługiwać dla celów porównawczych skalą barwną przedstawianą na tablicy, a nie opisami zmian barwnych.

Pomiary pH wyciągu mięsnego nie odtwarzają rzeczywistych wartości pH tkanki mięśniowej i w związku z tym nie mają właściwego znaczenia praktycznego. Nie da się również wyprowadzić jakiejś zależności między otrzymywanymi wartościami pH wyciągu mięsnego a pH badanego mięsa.

### Piśmiennictwo

- 1) Chuchla S., Odzińska W., Szarski P., Zajaczkowski E.: Badanie jakości produktów w przemyśle mięsnym, 1954.
- 2) Ham R.: Die Fleischwirtschaft 4/1954.
- 3) Modrzejewski B.: Pomiary pH, Warszawa, 1952.
- 4) Müller H.: Zum Wert der pH — Messung im Fleisch für die Überwachung der Freibankkonservenbetriebe, Dys. dokt. Hannover, 1950.
- 5) Prost E.: Medycyna Weterynaryjna 10/1954.
- 6) Schönberg F.: Die Untersuchung von Tieren stammender Lebensmittel, 1950.
- 7) Schönberg F., Zietzschmann O.: Die Ausführung der tierärztlichen Fleischuntersuchung, 1954.
- 8) Staśkiewicz G.: Medycyna Weterynaryjna 4/1947.
- 9) Trawiński A.: Mięsoznawstwo, 1948.
- 10) Wundram G., Schönberg F.: Tierärztliche Lebensmittelüberwachung, 1953.

### ЕДМУНД ПРОСТ

## ИССЛЕДОВАНИЯ НАД ОПРЕДЕЛЕНИЕМ pH МЯСА

### Резюме

В начале статьи автором производится описание теории занимающихся кислотно-щелочными переменами электролитов, приводятся новые методы определения pH, применяемые в настоящее время для определения концентрации Н-ионов мяса и мясopодуктов.

В исследованиях проведено сравнительную оценку отдельных методов определения pH мяса. С опытов следует, что pH мясного экстракта по определению индикаторными бумажками и в компараторе Walpol—Michaelis не соответствуют величинам полученным путём электрометрического измерения (см. таблица № 1). При сравнении измерений pH электрометрическим методом мясного экстракта, непосредственно мясной ткани и мясного сока а также метода Шенберга определено, что (см. таблица № 2): 1) величины электрометрического измерения pH мясной ткани и мясного сока отвечают себя, 2) величины pH мясного экстракта не сходны с величинами полученными при предыдущих методах измерения pH, — являются меньшими и с тех причин не отвечают действительной pH мясной ткани, 3) пробой Шенберга получается в зоне pH 6—6,8 очень сходные величины с результатами электрометрического измерения pH мясного сока и непосредственно мясной ткани, 4) действительное pH мяса получается только путем электрометрического измерения мясной ткани и мясного сока.

### E. PROST

## STUDIES ON DETERMINATIONS OF pH OF MEAT

### Summary

Introduction deals with theories illustrating the acid-base metabolism of electrolytes, discusses new, correct determination of pH, describes presently in use methods of determination of pH of meat and its products and finally points to the importance of determinations of pH in hygiene and technology of meat.

In the authors own studies comparative examinations of the separate methods of determinations of pH of meat were conducted. It was found that in determinations of pH in meat extracts values obtained by using paper indicators and Walpol—Michaelis's comparator are not in agreement with values obtained by electro-metric determinations (table 1).

In comparing of determinations by electrometric method of pH of meat extracts, directly measured meat tissue and meat juice and with Schönberg's method it was found (Table 2) that: 1) electrometric determinations of pH of meat tissue and meat juice are in numerical agreement, 2) values of pH of meat extract are not in agreement with values obtained by using both preceding methods of determination of pH, because they represent higher values and therefore are not in agreement with the actual pH of the meat tissue, 3) Schönberg's test in the limit of pH 6—6,8 gives very close values to those obtained by electrometric determinations of pH of meat juice and directly of meat tissue, 4) the actual pH of meat can be obtained only by electrometric determinations of meat tissue or meat juice.