

DIE pH-MESSUNG IN DER METZGEREI

Diskussionsgruppen



Schweizerische Eidgenossenschaft
Confédération suisse
Confederazione Svizzera
Confederaziun svizra

Eidgenössisches Volkswirtschafts-
departement EVD
Forschungsanstalt
Agroscope Liebefeld-Posieux ALP

Inhalt

Einleitung	3
Die Definition des pH-Wertes	3
Der pH-Wert im Alltag	3
Die Methoden der pH-Messung	4
Der Unterhalt des pH-Meters	6
Die Kalibrierung des pH-Meters	6
Die Messung des pH-Wertes im Fleisch	7
Der pH-Verlauf nach der Schlachtung	8
Die Bedeutung des pH-Wertes bei der Rohmaterialselektion	9
Die Bedeutung des pH-Verlaufs während der Rohwurstherstellung	10
Schlussfolgerungen und Konsequenzen für die Praxis	11

Einleitung

Nach der Schlachtung findet in den Schlachttierkörpern eine Säuerung durch die Bildung von Milchsäure aus dem unter Sauerstoffausschluss erfolgenden Abbau von Glykogen statt. Dabei werden Eigenschaften wie Farbe, Zartheit, Geschmack, Wasserbindung und Haltbarkeit des Fleisches beeinflusst.

Neben dem normalen Säuerungsverlauf können auch negative Abweichungen auftreten, welche die Fleischbeschaffenheit verändern. Durch das frühzeitige Erkennen dieser Abweichungen kann das Fleisch dementsprechend verarbeitet und das Auftreten von allfälligen Fehlfabrikaten reduziert werden.

Bei der Rohwurstherstellung findet eine weitere Säuerung durch die zugegebenen Starterkulturen statt. Durch die Messung des pH-Wertes während der Reifung können die Temperaturvorgaben angepasst und damit der weitere pH-Verlauf beeinflusst werden.

Die Definition des pH-Wertes

Die Abkürzung pH steht für den lateinischen Ausdruck «*pondus Hydrogenii*», was Potenz des Wasserstoffs heisst. Der pH-Wert ist definiert als der negative Logarithmus zur Basis 10 der Konzentration an Wasserstoff-Ionen (H^+) in einer wässrigen Lösung: $pH = -\log[H^+]$.

Die Konzentration der H^+ in reinem Wasser ist äusserst gering und beträgt 0.0000001 g pro Liter. Diese Zahl lässt sich auch einfacher ausdrücken: 10^{-7} . Daher ist reines Wasser, gemessen bei 25°C, mit einem pH-Wert von 7 (entspricht auch Anzahl Stellen hinter dem Komma) neutral. Demnach muss sich die H^+ -Konzentration um das 10-fache erhöhen, um den pH-Wert um eine Einheit zu senken, d.h. je tiefer der pH-Wert, umso saurer ist eine Substanz.

Der pH-Wert im Alltag

Die pH-Skala reicht praktisch von 0 bis 14. Nachfolgend sind einige Alltags-Beispiele aufgeführt. Für Fleisch ist allerdings nur der relativ enge Bereich von 5 bis 7 bedeutend.

pH-Skala anhand von Beispielen aus dem Alltag

Stoff	ungefähres pH	Art
Salzsäure (1mol/L)	0.0	sauer
Magensäure	2.0	
Zitronensaft	2.4	
Essig	2.9	
Orangen-, Apfelsaft	3.5	
Bier	4.5	
Kaffee	5.0	
Milch	6.6	
Frischfleisch	5.0 – 7.0	neutral
Reines Wasser	7.0	
Speichel	6.5 – 7.4	
Blut	7.34 – 7.45	basisch / alkalisch
Meerwasser	8.5	
Schmierseife	9.0 – 11.0	
Ammoniak	11.5	
Natronlauge (1mol/L)	14.0	

Die Methoden der pH-Messung

Es gibt zahlreiche Möglichkeiten, den pH-Wert zu messen. In der nachfolgenden Tabelle sind die zwei wichtigsten Methoden und ihre Vor- und Nachteile zusammengestellt.

Vor- und Nachteile der wichtigsten pH-Messmethoden

Methoden	Vorteile	Nachteile
pH-Indikator-Papier	<ul style="list-style-type: none">- preisgünstig- kein Unterhalt- schnelle Ablesung- einfache Anwendung- keine Kalibrierung nötig	<ul style="list-style-type: none">- nicht sehr genau (≥ 0.2 pH)- begrenzte Haltbarkeit- für Feststoffe ungeeignet- je nach Beleuchtung und Farbe der Probe-flüssigkeit schlecht ablesbar
pH-Meter mit Glaselektrode	<ul style="list-style-type: none">- präzise- kurze Reaktionszeit- Referenzmethode	<ul style="list-style-type: none">- relativ teuer- zerbrechliche Elektrode- muss gewartet werden- Kalibrierung zeitaufwendig

Je nach Aufgabenstellung können verschiedene Arten von pH-Messgeräten verwendet werden. Im mobilen Bereich besteht die Auswahl zwischen Kompakt-Messgeräten, bei denen Sonde und Messelektronik in einem Gehäuse vereint sind und Geräte mit wechselbaren pH-Sonden, bei welchen Sonde und Messelektronik über ein Kabel verbunden sind. In der Regel werden Kompakt-Messgeräte bei immer wiederkehrenden, gleichen Messaufgaben bevorzugt eingesetzt. Geräte mit wechselbaren Sonden haben den Vorteil, dass die Sonde den unterschiedlichen Anwendungszwecken angepasst werden kann. Häufig verfügen solche Geräte noch über Zusatzfunktionen, wie beispielsweise dem Speichern von mehreren Messwerten.

In der nachfolgenden Tabelle sind die technischen Daten von drei möglichen Geräten aufgeführt.

Beispiele für pH-Messgeräte

	testo 205	Pacovis WTW 315i	Mettler-Toledo SG2
Geräteart	kompakt	getrennt	getrennt
pH-Sonde		GI pHLine SP	InLab 427
pH-Messbereich [pH-Einheiten]	0 – 14	0 – 14	2 – 11
pH-Genauigkeit [pH-Einheiten]	± 0.02	± 0.01	± 0.01
pH-Anzeige [pH-Einheiten]	0.01	0.01	0.01
T-Messbereich [°C]	0 – 70	0 – 100	0 – 80
T-Genauigkeit [°C]	± 0.4	± 0.1	± 0.5
T-Anzeige [°C]	0.1	0.1	0.1
Aussehen			
Komplettpreis*	500.—	800.—	1'400.—

* Im Set enthalten sind: Gerät mit Sonde, Kalibrierlösungen, Daueraufbewahrungslösung, Behälter

Die Temperatur ist einer der wichtigsten Faktoren, der bei der pH-Messung beachtet werden muss. Da ein Messgerät von Schlachthälften (40°C) über Rohwürste (20°C) bis Frischfleisch (0°C) in einem breiten Spektrum messen sollte, ist ein Gerät mit einer Temperatursonde und einer automatischen Temperaturkompensation unerlässlich.

Der Unterhalt des pH-Meters

Moderne pH-Meter sind mit Digitalanzeige und komplexer Elektronik ausgestattet und ertragen extreme Temperaturen oder hohe Feuchtigkeit schlecht. Deshalb sollten die Geräte in einem trockenen Raum aufbewahrt werden.

Sonden, besonders die farbige Glasmembran an der Spitze der Sonde, dürfen nie austrocknen. Dies bedeutet, dass die Sonde immer bis zum Diaphragma (grosse Pore) in die vom Hersteller empfohlene Daueraufbewahrungslösung eingetaucht bleiben muss, wenn sie nicht gerade für Messungen benutzt wird.



Glaselektrode mit Gelelektrolyt

Die Kalibrierung des pH-Meters

Der komplexe Aufbau einer pH-Sonde unterliegt einem gewissen Alterungsprozess. Daher kann sich der Nullpunkt bei pH 7 mit der Zeit verschieben. Um jederzeit exakte Ergebnisse zu erhalten, sollte vor jeder Messreihe eine Kalibrierung vorgenommen werden – d.h. an jedem Tag, an dem gemessen wird.

Moderne pH-Meter verfügen über Programme zur automatischen Kalibrierung, die in der Lage sind, die verschiedenen Pufferlösungen selbst zu erkennen. Gleichwohl gilt es einige Punkte zu beachten, um eine korrekte Kalibrierung zu gewährleisten:

- Vor der Kalibrierung muss im Puffer-Menü unbedingt der tatsächlich verwendete Puffertyp eingestellt werden (z.B.: Puffer von Metrohm, Merck, Fluka oder Mettler); andernfalls funktioniert die automatische Puffererkennung nicht korrekt
- bei der Kalibrierung sollte die Temperatur der Pufferlösungen im Bereich der Umgebungstemperatur liegen
- Sonde immer gründlich mit Wasser (wenn möglich demineralisiertem) spülen

Die Kalibrierung läuft wie folgt ab:

- Sonde in die Pufferlösung 1 eintauchen (normalerweise pH 7)
- Sonde mit Wasser spülen
- Sonde in die Pufferlösung 2 eintauchen (normalerweise pH 4)
- Sonde mit Wasser spülen



Beispiel einer Pufferlösung mit Dosiersystem

Die Messung des pH-Wertes im Fleisch

Nach der Kalibrierung des pH-Meters kann die Messung erfolgen. Dabei sollte folgender Ablauf eingehalten werden:

- Sonde aus der Daueraufbewahrungslösung nehmen
- Sonde mit Wasser spülen
- Bei einer festen Oberfläche des Messguts (z.B.: Schwarte oder Darm) mit einer Ase vorstechen
- Sonde in das Messgut stechen
- Warten bis der Messwert stabil ist und diesen dann ablesen
- Sonde mit Wasser spülen
- nach der Messreihe Sonde in die Daueraufbewahrungslösung stecken

Der Ort der Messung ist neben der korrekten Durchführung ebenfalls entscheidend.

Bei Schlachttieren wird der pH-Wert normalerweise im Nierstück (10. Brustwirbel von vorne) gemessen. Im Stotzen wird der pH-Wert meist im Eckstück gemessen.

Bei Fleischerzeugnissen sollte immer im Kern gemessen werden, da sich der pH-Wert im Rand anders als im Kern verhält. Wichtig ist, dass die Sonde so weit eingestochen ist, dass die Sonde bis das Diaphragma ganz im Messgut steckt.

Bei der Messung von sehr trockenem Messgut, wie zum Beispiel Rohwürsten mit mehr als 50% Abtrocknung, sollte die Messung nicht direkt im Produkt erfolgen. In der Analytik wird dazu die Probe homogenisiert und dann gemessen. In der Praxis genügt es, wenn ein Stück Wurst in etwas Wasser zerdrückt und dann gemessen wird.

pH-Messung in einer Schweinehälfte



pH-Messung in einem Landjäger

Der pH-Verlauf nach der Schlachtung

Mit dem Tod eines Tieres wird auch der Blutkreislauf gestoppt. Sowohl die Zufuhr von energiereichen Substanzen und Sauerstoff als auch der Abtransport von Stoffwechselprodukten werden abrupt beendet. Die Muskelzelle muss die noch vorhandenen Energiereserven ohne Sauerstoff (anaerob) zur Aufrechterhaltung nutzen. Da die durch den anaeroben Abbau des gespeicherten Glykogens entstandene Milchsäure nicht verstoffwechselt werden kann und folglich nicht abtransportiert wird, senkt sich der pH-Wert ab.

Wird ein Tier unmittelbar vor der Schlachtung gestresst, wird der Stoffwechsel kurzfristig erhöht und es gelangt nicht genügend Sauerstoff in die Muskulatur, so dass Glykogen ebenfalls anaerob abgebaut wird. Da bei diesem Tier bereits beim Eintritt des Todes Milchsäure vorhanden und die Stoffwechselaktivität sehr hoch ist, senkt sich der pH-Wert innerhalb einer Stunde nach dem Schlachten auf unter 5.8 ab, während dies bei einem normalen Tier etwa 8 Stunden dauert. Beide Tiere erreichen nach 24 Stunden einen ähnlichen End-pH-Wert zwischen 5.3 und 5.6. Durch die hohen Stoffwechselaktivität, erwärmt sich der Muskel auf zum Teil über 42°C. Dadurch und durch den raschen pH-Abfall denaturieren ein Teil der Eiweiße. Dies äußert sich im **PSE**-Syndrom (pale, soft, exudativ = bleich, weich wässrig), was einen erhöhten Tropfsaftverlust und eine blässere Farbe des Fleisches mit sich bringt.

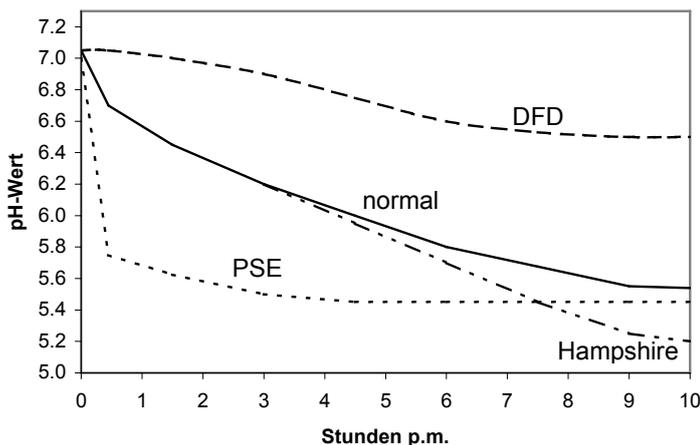
Wird ein Tier vor der Schlachtung einer längeren körperlichen Anstrengung ausgesetzt, verbraucht es bereits vor der Schlachtung einen Teil seiner Glykogenreserven, ohne dabei Milchsäure zu bilden. Da bei diesem Tier beim Eintritt des Todes weniger Glykogen vorhanden ist, kann sich auch nur wenig Milchsäure bilden. Diese Tiere erreichen nach 24 Stunden lediglich einen End-pH-Wert oberhalb 6.2. Dies führt zum **DFD**-Syndrom (dark, firm, dry = dunkel, fest, trocken), bei welchem das Fleisch durch eine dunkle Farbe und eine verminderte Haltbarkeit charakterisiert wird.

Bei Schweinen mit Genanteilen der Rasse Hampshire (in CH derzeit unbedeutend) kann es vorkommen, dass sich der pH-Wert in den ersten drei Stunden nach der Schlachtung normal verhält, dann aber weiter absinkt und einen End-pH-Wert unter 5.3 erreicht. Verursacht wird der sogenannte **Hampshire**-Effekt durch eine erblich bedingte, wesentlich höhere Glykogenkonzentration in den Muskeln zum Zeitpunkt der Schlachtung. Dies äußert sich in einem verminderten Wasserbindungsvermögen und einer rötlichen Farbe des Fleisches (RSE = reddish-pink, soft, exudativ = rötlich-rosa, weich, wässrig).

Anhand dieser Richtwerte kann bestimmt werden, ob sich ein pH-Verlauf normal verhält, oder ob die Fleischbeschaffenheit negativ abweicht. Wichtig ist dabei, dass der pH-Wert nach der Schlachtung zu mindestens zwei verschiedenen Zeitpunkten gemessen wird:

- pH₁: Messung nach 45 bis 60 Minuten nach der Tötung
- pH₂₄: End-pH-Wert (Schwein: ca. 12 Stunden post mortem; Rind: ca. 24 Stunden p.m.)

pH-Wert-Abfall post mortem (p.m.) im Schweinsnierstück



pH-Verlauf im Schweineschlachtkörper

Zeit nach Tötung	normal	PSE	DFD	Hampshire
1 Stunde	6.4 – 6.8	unter 5.8	über 7.0	6.4 – 6.8
3 Stunden	6.0 – 6.4	5.2 – 5.6	6.6 – 7.0	6.0 – 6.4
12 Stunden	5.4 – 5.8	5.2 – 5.6	über 6.0	5.0 – 5.4

Die Bedeutung des pH-Wertes bei der Rohmaterialselektion

Die Bedeutung des pH-Wertes bei Fleisch beruht auf der Tatsache, dass er die Eigenschaften des Fleisches direkt oder indirekt massgebend beeinflusst.

Auswirkung von Fleischfehlern auf sensorische und technologische Merkmale

	Hampshire	PSE	DFD
Farbe	rötlich-rosa	hell, blass	dunkel
Zartheit	erhöht	vermindert	erhöht
Geschmack	normal	normal	vermindert
Wasserbindungsvermögen	sehr gering	gering	hoch
Haltbarkeit	leicht vermindert	leicht vermindert	stark vermindert

Damit ist der pH-Wert sowohl für den Genusswert wie auch für die Verarbeitungseigenschaften des Fleisches von Bedeutung und deshalb eine Rohmaterialselektion anhand des pH-Wertes unerlässlich.

Zur Herstellung von **Rohwurst** sollte der End-pH-Wert des Fleischmaterials **unter 5.8** liegen. So kann während der Fleischlagerung und vor allem in den ersten kritischen Tagen der Rohwurstreifung, eine hohe Stabilität gegen die Vermehrung unerwünschter Mikroorganismen gewährleistet werden. Ausserdem ist bei höheren pH-Werten die Wasserabgabebereitschaft während der Reifung der Produkte deutlich verschlechtert.

Zur Herstellung von **Brühwurst** sollte der End-pH-Wert des Fleischmaterials **über 5.8** liegen. Mit zunehmendem pH-Wert steigt auch das Wasserbindungsvermögen an. Dadurch wird eine festere Konsistenz im Endprodukt erreicht.

Zur Herstellung von **Rohpökelfleisch** sollte der End-pH-Wert des Fleischmaterials **zwischen 5.4 und 5.8** liegen. Dieser pH-Bereich wirkt nicht nur auf die mikrobiologische Stabilität, sondern er führt auch zu einer schnelleren Wasserabgabe. Tiefere pH-Werte wirken sich negativ auf das Produkt in Form von einer blasseren Farbe und einer verminderten Zartheit aus.

Zur Herstellung von **Kochpökelfleisch** sollte der End-pH-Wert des Fleischmaterials **zwischen 5.8 und 6.2** liegen. In diesem Bereich kann eine gute Ausbeute und eine gute Struktur erreicht werden. Höhere pH-Werte würden sich negativ in Form von einem verringerten Geschmack und einer verminderten Haltbarkeit äussern.

Die Bedeutung des pH-Verlaufs während der Rohwurstherstellung

Die Hauptaufgabe der **Starterkulturen** in der Rohwurst liegt in der Bildung von Milchsäure, die neben ihrer sensorischen Auswirkungen auf das Aroma über die pH-Senkung massgebenden Einfluss auf Umrötung, Konsistenzbildung, Wasserbindung und Konservierung der Rohwurst ausübt. Die Geschwindigkeit und Menge der gebildeten Säure hängt neben den eingesetzten Starterkulturen und Zusatzstoffen sehr von der Temperatur der Reifung ab.

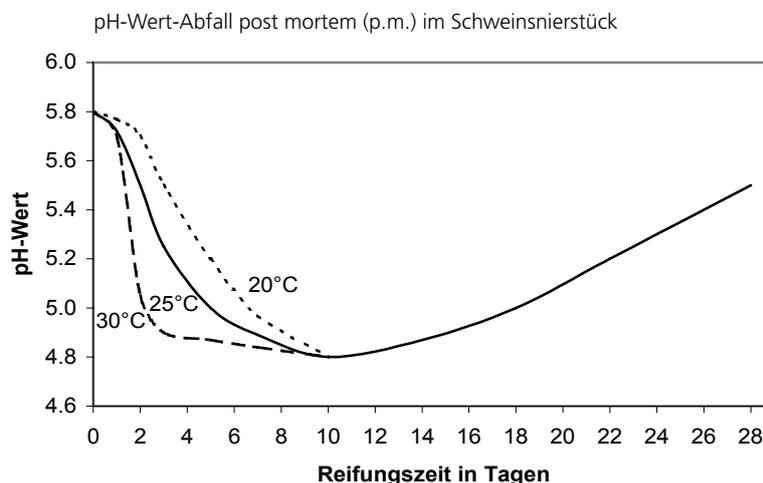
Durch die Messung des pH-Wertes während der Reifung können über die daraus resultierende Steuerung der Temperatur verschiedene Eigenschaften der Rohwurst beeinflusst werden.

Durch eine **schnelle Absenkung** des pH-Wertes verringert sich das Wasserbindungsvermögen und die Wurst wird schneller schnittfest und mikrobiologisch stabil. Dadurch wird jedoch die Ausbildung des «Feinaromas» und die Farbbildung stark eingeschränkt. Durch die Steigerung der Reifungstemperatur um 5°C kann sich die Geschwindigkeit der Säurebildung verdoppeln. Ebenfalls kann eine schnelle Säuerung durch die Beigabe von GdL (Glucono-delta-Lacton) erreicht werden. Der Einsatz von GdL ist immer mit Nitritpökelsalz zu kombinieren und darf nie zusammen mit Nitrat erfolgen.

Eine eher **langsame Absenkung** des pH-Werts verlängert die Reifephase. Dies ist optimal für die Ausbildung der erwünschten Aromen, fördert aber auch das Wachstum unerwünschter Keime. Dabei muss jedoch beachtet werden, dass die Wasserabgabe beschränkt ist und dadurch die relative Luftfeuchtigkeit in der Umgebung nicht zu schnell gesenkt werden darf, da sich sonst ein Trockenrand bilden kann.

Eine Absenkung des pH-Wertes während der Reifung unterhalb von etwa 5.3 führt zur Vernetzung zwischen den Partikeln und zu einer **Gelbildung**. Durch die weitere Senkung nimmt die Festigkeit kontinuierlich zu, bis sie bei einem pH-Wert von 4.5 ihr Maximum erreicht hat.

Während der weiteren Reifung **steigt der pH-Wert** durch den mikrobiologischen Eiweissabbau wieder leicht an. Dieser sehr kaliberabhängige Anstieg ist für die Haltbarkeit kein Problem, da unterdessen durch die Abtrocknung die für das Wachstum der Mikroorganismen minimal benötigte Wasseraktivität ($a_w < 0.93$) unterschritten wurde.



Schlussfolgerungen und Konsequenzen für die Praxis

Der pH-Wert beeinflusst die Qualität des Fleisches, insbesondere die Farbe, die Zartheit, den Geschmack, die Wasserbindung und die Haltbarkeit. Ferner haben die Geschwindigkeit und das Ausmass des pH-Abfalls nach der Schlachtung des Tieres einen grossen Einfluss auf die Verarbeitungseigenschaften des Fleisches.

Die Messung der zwei bedeutendsten pH-Werte, 1 Stunde und 12-24 Stunden nach der Schlachtung, ermöglicht die geeignete Rohmaterialauswahl für die Herstellung qualitativ hochwertiger und genügend haltbarer Erzeugnisse. Insbesondere werden dadurch unnötige Fehlfabrikate und damit das Auftreten wirtschaftlicher Verluste vermieden.

Der pH-Bereich für eine Selektion von Verarbeitungsfleisch wird insofern variabel bleiben müssen, weil er sich immer nach der Produktpalette des jeweiligen Betriebes und nach dem augenblicklichen Rohstoffbedarf ausrichten muss.

Prinzipiell sollte es aber so sein, dass Verarbeitungsfleisch mit niedrigeren pH-Werten zur Rohwurst- und Rohpökelfleischproduktion und dasjenige mit höheren pH-Werten zur Brühwurst- und Kochpökelfleischherstellung selektiert wird.

