Zeitschrift: Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 82 (1991)

Heft: 1

Artikel: Nitrit und Nitrat - Schlüsselverbindungen für zahlreiche Reaktionen beim Pökeln von Fleisch und Fleischerzeugnissen = Nitrite and nitrate - key compounds for numerous reactions during curing of meat and meat products

Autor: Potthast, K.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-982402

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 10.07.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. **82**, 24–35 (1991)

K. Potthast, Bundesanstalt für Fleischforschung, Kulmbach

Nitrit und Nitrat – Schlüsselverbindungen für zahlreiche Reaktionen beim Pökeln von Fleisch und Fleischerzeugnissen

Nitrite and Nitrate – Key Compounds for Numerous Reactions during Curing of Meat and Meat Products

Einleitung

Die Konservierung von Fleisch und Fleischerzeugnissen durch Salzen und Räuchern ist seit frühester Geschichte bekannt. Die Verwendung von Nitrit und Nitrat als konservierende und die Farbe von Fleischerzeugnissen stabilisierende Agentien geht dagegen auf die jüngere Geschichte zurück. Nitrit und Nitrat besitzen konservierende, farbentwickelnde und farbstabilisierende Eigenschaften. Sie spielen aber auch bei der Aromaentwicklung in Fleisch und Fleischerzeugnissen eine wichtige Rolle.

Für die Behandlung von Fleischerzeugnissen mit Nitrit und Nitrat wurde der Begriff «Pökeln» eingeführt. Dem zuerst unbeabsichtigten Einsatz von Salpeter als Bestandteil von verunreinigtem Salz folgte der gezielte Zusatz von Nitrat zur Pökelung von Rohfleischerzeugnissen und später, nach Kenntnis der Ursache des Umröteprozesses, auch die Verwendung von Nitrit. Dass Nitrit und Nitrat auch Schlüsselverbindungen für unerwünschte Reaktionen mit Bestandteilen des Fleisches sein können, ist bekannt. Weniger bekannt ist aber, dass solche Reaktionen auch das toxische Potential von geräucherten Fleischerzeugnissen durch Reaktion mit Verbindungen des Räucherrauches beeinflussen können.

Nicht zuletzt ist die Notwendigkeit einer Verwendung von Nitrit als Nitritpökelsalz und Nitrat als Bestandteil unserer Lebensmittel in den letzten Jahren wegen der Gefahr der Bildung gesundheitlich bedenklicher und gesundheitsgefährdender Verbindungen, z. B. von kanzerogenen Nitrosaminen, eingehend diskutiert worden. Reaktionsprodukte von Nitrit und Nitrat finden sich in verschiedenen sowohl pflanzlichen als auch tierischen Lebensmitteln und kommen ebenfalls in Bedarfsgegenständen und Kosmetika vor.

Ursprünglich wurde die Haltbarmachung von Fleisch durch Einreiben mit oder Einlegen in trockenem Salz als sogenannte Trockenpökelung durchgeführt. Bei diesem Verfahren hängt die Geschwindigkeit, mit der das Salz in das Fleisch

eindringt, hauptsächlich von der Grösse der Fleischstücke und dem Gehalt an Fett und Bindegewebe ab. Bei der Nasspökelung wird das Fleisch in eine Lake eingelegt. Je nach Salzkonzentration verläuft der Pökelprozess mit unterschiedlicher Geschwindigkeit, jedoch rascher als bei der Trockenpökelung. Durch Injektion von Lake in das Fleisch wird die Pökelung noch wesentlich beschleunigt. Die Injektion wird in der Regel nur bei der Herstellung von Kochpökelwaren angewendet, da Kochpökelwaren im Gegensatz zu Rohpökelwaren ein hohes Wasser-Eiweiss-Verhältnis nach der Fertigstellung aufweisen dürfen. Die injizierte Salzlösung verteilt sich zuerst im Raum zwischen den Muskelfasern, gefolgt von einer verhältnismässig langsamen Diffusion der Salzmoleküle in die Muskelzelle, die solange andauert, bis ein Konzentrationsgleichgewicht mit der Zellflüssigkeit eingetreten ist. Durch mechanische Behandlung (Tumbeln, Massieren), die zur teilweisen Beschädigung von Zellmembranen und Muskelfasern führt, wird eine rasche Verteilung der Lake im Gewebe erreicht. Der austretende Fleischsaft bedeckt das Fleisch und schützt es gegen Luftsauerstoff. Bei niedrigen Salzkonzentrationen bis etwa 5% kommt es zur Quellung, bei höheren Salzkonzentrationen dagegen zur Entquellung, teilweise sogar zur Denaturierung der Muskelproteine.

Dass sich Fleisch mit abweichender Qualität, wie das blasse, weiche, wässerige Fleisch, das sogenannte PSE-Fleisch, oder das dunkle, feste, trockene Fleisch, das DFD-Fleisch, beim Pökeln anders verhält als Fleisch normaler Beschaffenheit, sei hier noch kurz erwähnt. PSE-Fleisch entspricht in seinen Pökeleigenschaften in etwa dem Fleisch normaler Beschaffenheit. Der pH-Wert ist niedrig (<5,8), so dass eine genügende H^+-Ionenkonzentration vorliegt, um ausreichende Mengen an HNO_2 zu bilden. Die Konzentration an Stickoxidmyoglobin entspricht der von gepökeltem normalem Schweinefleisch, auch wenn die Farbe von gepökeltem PSE-Fleisch blass erscheint. Die farblichen Unterschiede werden durch strukturelle Unterschiede bei den Proteinen und die dadurch bedingte veränderte Reflektion des Lichtes bedingt. DFD-Fleisch auf der anderen Seite besitzt einen hohen pH-Wert (>6,2), so dass zugesetztes Natriumnitrit überwiegend Nitrit-Ionen bildet. Wie später gezeigt werden soll, ist die Bildung von Stickoxid aber pH-abhängig und somit für den Umröteprozess von Fleisch von entscheidender Bedeutung. Die auch in der Literatur fälschlich verbreitete Annahme, DFD-Fleisch röte wegen mangelnder Salzaufnahme schlecht um, wurde durch die analytische Bestimmung von Kochsalz und Nitrit in DFD-Fleisch widerlegt.

Lebensmittelrechtliche Bestimmungen

In der Bundesrepublik Deutschland wird die Verwendung von Nitrit und Nitrat durch die «Verordnung über die Zulassung von Nitrit und Nitrat zu Lebensmitteln» in der Fassung vom 19. Dezember 1980 und durch die «Fleisch-Verordnung» in der gültigen Fassung vom 21. Januar 1982, § 2 Abs. 1, geregelt. Nach den Vorschriften dieser Verordnungen darf Nitrit nur als Nitritpökelsalz – einer Mischung von Kochsalz mit 0,4–0,5% Natriumnitrit – verwendet werden. Für die

Verwendung von Nitrat sind Höchstmengen vorgesehen, die in der Anlage 1 zur Fleisch-Verordnung streng definiert werden. Mit Ausnahme von weisser Ware bzw. Hackfleischerzeugnissen (Bratwurst, Rostbratwurst, Grillwurst), die weder Nitrit noch Nitrat enthalten dürfen, gilt Nitrit als zugelassener Zusatzstoff bei Brüh- und Kochwürsten sowie Kochfleischerzeugnissen, während Nitrat auch Rohfleischerzeugnissen zugesetzt werden darf. Bei Rohwürsten, die einer mikrobiellen Reifung unterzogen werden, gilt eine Höchstmenge von 300 mg/kg Nitrat, während bei der Herstellung von Rohschinken bis zu 600 mg/kg Nitrat verwendet werden dürfen. Die Fleisch-Verordnung schreibt aber gleichzeitig vor, dass im Fertigerzeugnis nicht mehr als 600 mg/kg Nitrat, berechnet als Kaliumnitrat, enthalten sein dürfen. Da Rohschinken im Verlaufe der Reifung ca. ⅓ seines Gewichtes durch Wasserabgabe verliert und somit eine deutliche Konzentration von Mineralstoffen im Fertigprodukt zu beobachten ist, erscheint die vom Gesetzgeber definierte Zusatzmenge von 600 mg Nitrat/kg Ausgangsprodukt deutlich überhöht.

Bildung reaktiver Stoffe aus Nitrat und Nitrit

Für die Reaktion von Nitrit und Nitrat in Fleisch und Fleischerzeugnissen von entscheidender Bedeutung ist die Bildung freier salpetriger Säure, die die Voraussetzung für die Bildung des stabilen Pökelrots ebenso wie für die Bildung von Stoffen mit toxischer Wirkung ist. Man kann wohl davon ausgehen, dass das Nitrat zunächst durch mikrobiologische Prozesse und nur in sehr geringem Umfang durch chemische Reaktionen zum Nitrit reduziert wird.

$$KNO_3 \xrightarrow{\text{mikrobiologisch}} KNO_2$$

Bei pH-Werten >6,4 liegt das Nitrit weitgehend dissoziiert vor, so dass Fleisch mit höherem pH-Wert als 6,4 keine Umrötung, also keine Bildung von Stickoximyoglobin aufweist. Bei pH-Werten <6,4 geht Nitrit zunehmend in den undissoziierten Zustand «salpetrige Säure» über. Für den Zerfall der salpetrigen Säure in Fleisch und Fleischerzeugnissen gelten neben zahlreichen Reaktionen, die diskutiert werden, im wesentlichen Disproportionierungsreaktionen, die zu Salpetersäure und Stickstoffmonoxid bzw. zu Stickstoffmonoxid und Stickstoffdioxid führen. Für den Abbau von Nitrit in Fleischerzeugnissen werden folgende Reaktionen u. a. m. diskutiert:

$$NaNO_2 + H^+ \longrightarrow HNO_2 + Na^+$$

Aus der so gebildeten salpetrigen Säure kann Salpetersäure und Stickstoffmonoxid durch unmittelbare Disproportionierung gebildet werden:

$$3\ HNO_2 \longrightarrow HNO_3 + 2\ NO + H_2O$$

Diese Reaktion erklärt, warum in Fleischerzeugnissen, die ausschliesslich mit Nitritpökelsalz hergestellt wurden, ca. 25–30% der zugesetzten Nitritmenge zu

Nitrat oxidiert wird. Als weitere mögliche Reaktion wird aber auch ein spontaner Zerfall von salpetriger Säure in Distickstofftrioxid vorgeschlagen.

$$2\ HNO_2 \longrightarrow N_2O_3 + H_2O$$

Durch Disproportionierung wird aus $N_2O_3 \rightarrow NO + NO_2$ gebildet. Während das NO unmittelbar mit Hämoglobin zu Stickoxidhämoglobin reagiert, wird NO_2 durch Umrötehilfsstoffe wie Ascorbinsäure zu NO reduziert oder durch Wasser in Stickoxid und Salpetersäure umgewandelt.

$$3\ NO_2 + H_2O \longrightarrow 2\ HNO_3 + NO$$

Durch die Reaktion von H^+-Ionen mit salpetriger Säure können aber auch Nitrosylionen entstehen, die Substitutionsreaktionen bei aromatischen Kohlenwasserstoffen bewirken können.

$$HNO_2 + H^+ \longrightarrow NO^+ + H_2O$$

Auf diese Weise könnten mit den Phenolen des Räucherrauches Nitrosophenole gebildet werden, die nach *Knowles* (8) die Bildung von Nitrosaminen katalysieren.

Chemische Reaktionen mit Inhaltsstoffen von Fleisch

Das nach der Reduktion von salpetriger Säure gebildete Stickoxid reagiert schliesslich mit der Hämkomponente des Muskelfleisches bzw. von Blut zu Stickoxidmyoglobin oder Stickoxidhämoglobin, in dem das Stickoxid über eine Nebenvalenz an das zentrale zweiwertige Eisenatom des Porphyrinsystems gebunden ist. Stickoxidhämoglobin bzw. Stickoxidmyoglobin sind verhältnismässig farbstabile Verbindungen, die auch unter Sauerstoffeinfluss kaum verändert werden. Wegen ihrer Rotfärbung sind sie für das sogenannte «Pökelrot» entscheidend.

Die salpetrige Säure reagiert mit sekundären Aminen zu den Nitrosaminen. Mit Dimethylamin, das wie andere sekundäre Amine bei Fleisch und Fleischerzeugnissen durch biogene Vorgänge entstehen kann, wird z. B. Dimethylnitrosamin gebildet, das zu den Verbindungen mit höchstem cancerogenem Potential zählt.

$$(CH_3)_2NH + HONO \longrightarrow (CH_3)_2NNO + H_2O$$

Mit Sulfhydrylgruppen des Fleisches werden Nitrosothiole gebildet, die unter anderem für die geschmacklichen Veränderungen bei Fleischerzeugnissen mitverantwortlich sind.

Bei Wurstbräten tritt häufig unmittelbar nach der Herstellung eine Vergrauung der Oberfläche ein. Diese Vergrauung ist auf die Bildung von Metmyoglobin zurückzuführen, die durch den Einfluss von Nitrit zustande kommt. Durch den hohen Sauerstoffpartialdruck an der Brätoberfläche wird zunächst Oximyoglobin gebildet.

$$\text{Myoglobin} + \text{Sauerstoff} \longrightarrow \text{Oximyoglobin}$$

Das kirschrote Oximyoglobin schliesslich wird durch Nitrit zum Metmyoglobin mit grauem Farbton oxidiert.

$$4\ MbO_2 + 4\ HNO_2 + 2\ H_2O \longrightarrow 4\ MetMbOH + 4\ HNO_3 + O_2$$

Als mögliche Reaktion für die salpetrige Säure werden eine Oxidation von Ascorbinsäure zu Dehydroascorbinsäure, eine cis-trans-Isomerisierung von ungesättigten Säuren, z. B. von Ölsäure zu Elaidinsäure u. a. m., angezeigt.

Nitrosierungsreaktionen von Räucherrauch-Bestandteilen

Salpetrige Säure kann vor allem auch mit einer Reihe von Verbindungen in Räucherrauch reagieren. Räucherrauch enthält ein breites Spektrum aliphatischer und cyclischer Kohlenwasserstoffe bzw. derer Oxidationsprodukte. Man schätzt, dass im Räucherrauch ca. 1000–10 000 verschiedene Verbindungen vorkommen. Von diesen Verbindungen sind ca. 600 nachgewiesen. Es handelt sich dabei um 78 polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) (1), um 156 Phenole (2, 3) und um ca. 250 weitere aliphatische, alicyclische und heterocyclische Kohlenwasserstoffderivate (4).

Als Reaktionspartner für Nitrit sind vor allem die cyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe, z. B. die Phenole, und polycyclische Aromaten von Bedeutung. Während die Phenole als konservierende, die Räucherfarbe bestimmende und aromatisierende Verbindungen im Räucherrauch erwünscht sind, gelten die polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe als unerwünscht, da sich unter diesen Verbindungen eine Reihe von cancerogenen und cocancerogenen Substanzen findet. Das besondere cancerogene Potential von Benzo-a-pyren ist hinreichend bekannt.

Als Reaktionsprodukte von Nitrit mit polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen werden Nitrosoverbindungen vermutet, die allerdings analytisch nicht nachgewiesen werden konnten, da diese Verbindungen sehr rasch mit Luftsauerstoff zu den entsprechenden Nitroaromaten oxidiert werden. Da sich die PAK überwiegend an der Oberfläche von geräucherten Fleischerzeugnissen finden, sind Nitrosyl-PAK auch nur als Intermediärprodukte denkbar. Nitro-PAK, die als Oxidationsprodukte der Nitrosylverbindungen entstehen, besitzen ebenfalls ein hohes cancerogenes Potential (5, 6), das das von Benzo-a-pyren deutlich übertrifft. Über das Vorkommen von Nitro-PAK in geräucherten Lebensmitteln wurde in der Fachliteratur zwar nicht berichtet, als Produkte unvollständiger Verbrennung, die ähnlich der Erzeugung von Räucherrauch verlaufen, sind Nitro-PAK aber bekannt (7).

Als Reaktionsprodukte von Phenolen mit Nitrit sind Nitrophenole in geräucherten Lebensmitteln nachgewiesen worden (8, 9). Die Nitrierung erfolgt in o- oder p-Stellung. Da die Phenole im Buchenholzrauch zum grössten Teil Derivate

des Syringols (o-, o'-Dimethoxiphenole) sind, ist das Vorkommen von Nitrophenolen in buchenholzgeräucherten Fleischerzeugnissen seltener. Die Phenole im Räucherrauch aus Weichhölzern (Tanne, Fichte, Kiefer) sind überwiegend Guajacol-Phenole (o-Methoxiphenole), die wie die Syringol-Phenole in p-Stellung durch Kohlenwasserstoffreste oder deren Oxidationsprodukte substituiert sind. P-Nitrophenole sind daher äusserst selten, o-Nitrophenole dagegen in verschiedenen Fleischerzeugnissen nachgewiesen worden.

Ausserdem kommen sowohl im Räucherrauch aus Hart- wie auch aus Weichhölzern die in o- und p-Stellung substituierten Nitrophenole von Monohydroxiphenolen vor. Die folgenden Verbindungen wurden von Hofmann (9) nachgewiesen: 2-Nitro-4-methylphenol, 4-Nitro-2-ethylphenol, 2-Nitro-4-ethylphenol, 2-Nitro-4-N-propylphenol, 4-Nitro-2,6-dimethylphenol, 6-Nitro-2,4-dimethylphenol, 4-Nitroresorcin. *Knowles* (1975) beschreibt den Nachweis von 2-Nitro-5-methylphenol, 2-Nitro-4-methylphenol, 2-Nitro-4,6-dimethylphenol, 2-Nitro-4-ethylphenol, 2-Nitro-4-ethyl-6-methylphenol, 2-Nitro-4-N-propylphenol, 2-Nitro-4-sec-butylphenol, 2-Nitro-6-methyl-4-vinylphenol, 2-Nitrotrimethylphenol, 2-Nitro-4-butylphenol, 2-Methoxi-6-nitrophenol, 2-Methoxi-6-nitrophenol, 2-Methoxi-4-allyl-6-nitrophenol, 2-Methoxinitrophenol, 2-Methyl-4-nitrophenol.

Analytisch werden die Nitrophenole als Trimethylsilylderivate gaschromatographisch getrennt und mit Hilfe der Massenspektrometrie identifiziert. Die Fragmentspektren der durch Elektronenstoss erzeugten Phenolfragmente zeigen sehr klare Charakteristika, an deren Bild Phenole eindeutig zu erkennen sind.

Die Nitrophenole gelten per se als toxisch. Sie gelten ausserdem als Haptene (niedermolekulare Halbantigene), da sie mit Proteinen Konjugate von immunologischer Bedeutung bilden (10–12) und dadurch Schlüsselsubstanzen für verschiedene Allergien sein können. Man geht davon aus, dass die Mehrzahl der Nitrophenole in Fleischerzeugnissen aus Nitrosophenolen entsteht.

$$\text{Phenol} + NO^+ \longrightarrow H^+ + \text{o- oder p-Nitrosophenol}$$
$$2\ \text{Nitrosophenol} + O_2 \longrightarrow 2\ \text{Nitrophenol}$$

Die Nitrosophenole sind wie die Nitrophenole ebenfalls toxisch. Ihre Bedeutung als Katalysatoren für die Nitrosaminbildung (8) steigert die Bedeutung der Nitrosophenole. Als Reaktionsmechanismus wird ein Nitrosophenolübergang in ein Nitrosyl-Nitrosochinon durch den Einfluss von Nitrit und eine dadurch mögliche Übertragung von Nitrosylionen auf sekundäre Amine vermutet.

Der Nachweis, dass einzelne Nitrosophenole, insbesondere p-Nitrosophenole, die Katalyse von N-Nitrosaminen begünstigen, wurde von verschiedenen Autoren erbracht (13, 14). Bei Fleischerzeugnissen konkurrieren allerdings zahlreiche Verbindungen als Reaktionspartner mit Nitrit. Ausserdem lässt sich die Oxidation von Nitrosophenolen zu Nitrophenolen kaum verhindern, da in der Oberfläche von Fleischerzeugnissen, die nach der Räucherung die Hauptmenge der phenolischen Verbindungen enthält, genügend O_2 für die entsprechenden Oxidationsvorgänge vorhanden ist.

Ob Nitrosophenole in Fleischerzeugnissen überhaupt von Bedeutung sind, kann bezweifelt werden. Auffällig ist nämlich, dass in Fleischerzeugnissen, denen

Rauchkondensate gleichzeitig mit Nitrit gespritzt wurden, in der Regel deutlich geringere Mengen an Nitrosaminen enthielten als gleiche Produkte, denen ausschliesslich Nitritpökelsalzlösungen appliziert werden (15). Wäre eine Bildung von Nitrosophenolen unter diesen Bedingungen von Bedeutung, dann wäre allerdings zu erwarten, dass die Konzentration an Nitrosamin deutlich ansteigen würde.

Bildungsbedingungen und Vorkommen von Nitrosaminen

Die Konzentration an Nitrosaminen in Fleischerzeugnissen wird von drei wesentlichen Faktoren beeinflusst. Es sind dies:

1. die Konzentration an Nitrit und/oder sekundären Aminen
2. der pH-Wert
3. die Temperatur.

In der Bundesrepublik Deutschland ist die Menge an Nitrit bzw. an Nitrat durch die Vorschriften der Fleisch-Verordnung geregelt. Da zur Herstellung von Fleischerzeugnissen Nitrit nur als Nitritpökelsalz (ein Gemisch aus 0,4% Nitrit mit Kochsalz) Verwendung finden darf, sind die Konzentrationsunterschiede für Nitrit in verschiedenen Fleischerzeugnissen in der Regel sehr gering. Konzentrationsunterschiede für sekundäre Amine können dagegen in grösseren Grenzen schwanken, da der Anteil an sekundären Aminen ganz wesentlich von der Reifung des Fleisches abhängt. Mit steigender Konzentration an sekundären Aminen, d. h. bei besonders gut ausgelagertem Fleisch, kann daher eine Zunahme an Nitrosaminen beobachtet werden. Dies ist von um so grösserer Bedeutung, als bei zahlreichen Fleischerzeugnissen (z. B. bei Rohwursterzeugnissen) verhältnismässig niedrige pH-Werte vorliegen können, die die Reaktion zwischen sekundären Aminen und salpetriger Säure begünstigen. Während bei Rohfleischerzeugnissen (Rohwurst, Rohschinken) der Faktor «Reifung des Fleisches» und der pH-Wert von entscheidender Bedeutung sind, sind für die Entstehung von Nitrosaminen in Brüh- und Kochfleischerzeugnissen die Gartemperaturen und die Dauer der Erhitzung verantwortlich.

Bei Brüh- und Kochfleischerzeugnissen schwankt der pH-Wert in der Regel um einen Mittelwert von 5,9. Bei Rohfleischerzeugnissen findet man pH-Werte im Bereich von etwa 4,5 (in verschiedenen Rohwursterzeugnissen) bis zu pH-Werten von grösser als 6 (bei Rohschinken und schimmelgereiften Rohwürsten). Bei Fleischerzeugnissen mit niedrigen pH-Werten ist die Bildung von Nitrosaminen also begünstigt, während bei den Rohfleischerzeugnissen mit höheren pH-Werten kaum mit einer Nitrosaminbildung gerechnet werden muss. Da in der Mehrzahl der Fleischerzeugnisse höhere pH-Werte vorliegen, ist die Konzentration an Nitrosaminen daher in der Regel gering.

Für Dimethylnitrosamin (DMNA) z. B. wurden zwischen 0 und 8 ppb bei geräucherter Brühwurst mit kleinerem Kaliber nachgewiesen. Bei Brühwurst mit grösserem Kaliber (z. B. Bologna) wurden 1–2 ppb DMNA bestimmt. In einigen wenigen Ausnahmefällen sind in der Literatur aber auch Gehalte bis zu 84 ppb

DMNA nachgewiesen worden. Es gibt jedoch Hinweise dafür, dass die extrem hohen DMNA-Werte auf analytische Fehler zurückzuführen sind.

Zum Nachweis von Nitrosaminen werden gegenwärtig der Thermo-Energy-Analyzer bzw. die hochauflösende Massenspektrometrie, beide in Kombination mit der Gaschromatographie, eingesetzt. Mit dem Thermo-Energy-Analyzer werden die optischen Eigenschaften der NNO-Gruppe erfasst, während bei der hochauflösenden Massenspektrometrie der Massendefekt zur spezifischen Erkennung von Nitrosaminen ausgenutzt wird. Durch beide Methoden können z. B. Dimethylnitrosamine auch dann genau bestimmt werden, wenn gleichzeitig mit dem GC-Peak von Dimethylnitrosamin Hydroxiaceton von der analytischen Säule eluiert wird. Beide Moleküle unterscheiden sich nur um Bruchteile im hochauflösenden Massenbereich.

Durch einen Zusatz von 500 ppm Natriumascorbat konnte die Nitrosaminbildung in Brühwursterzeugnissen nahezu völlig unterdrückt werden. Wie *Fiddler* et al. (16) nachweisen konnten, wirkt sich die Dauer der Erhitzung bei geringen Nitritmengen auf eine deutliche Erhöhung der Nitrosaminmengen aus. Bei niedrigen Nitritmengen (bis 750 ppm) wurden innerhalb einer Räucherzeit von 4 Stunden etwa doppelt so hohe Nitrosaminkonzentrationen als bei 2 Stunden ermittelt. Bei 2500 ppm Nitritzusatz – so hohe Mengen Nitrit sind zur Herstellung von Fleischerzeugnissen natürlich nicht zulässig – ergaben sich keine Konzentrationsunterschiede mehr. Die Nitrosaminmengen lagen allerdings auf sehr hohem Niveau. Hieraus kann geschlossen werden, dass bei geringen Nitritmengen noch sekundäre Amine im Wurstbrät verbleiben, während bei den hohen Konzentrationen an Nitrit ein vollständiger Verbrauch der sekundären Amine eintritt.

Trotz günstiger pH-Werte sind die Nitrosaminkonzentrationen bei Rohwürsten verhältnismässig niedrig. In der Regel liegt die DMNA-Konzentration deutlich unter 10 ppb. Das gleiche gilt auch für Diethylnitrosamin (DENA), Nitrosopiperidin (NPIP) und Nitrosopyridin (NPYR), die am häufigsten auftreten. Allerdings wurden auch bei Rohwursterzeugnissen bis zu 80 ppb Dimethylnitrosamin nachgewiesen, wobei ebenfalls der Verdacht auf analytische Fehler besteht. Dass bei Rohfleischerzeugnissen kaum Nitrosamine entstehen, dürfte auf die niedrigen Reifetemperaturen und die Tatsache zurückzuführen sein, dass diese Erzeugnisse kaum in erhitztem Zustand verzehrt werden.

Der Temperaturverlauf der Nitrosaminbildung ist durch eine mehr s-förmige Kurve charakterisiert. Bei niedrigen Temperaturen bis etwa 60 °C wird ein schwacher Anstieg registriert, der zwischen 60 und etwa 120 °C eine zunehmende und später bis etwa 140 °C eine geringe Beschleunigung zeigt.

Wegen der starken Nitrosaminbildung bei hohen Temperaturen ist in der Bundesrepublik Deutschland nach den Vorschriften der Fleisch-Verordnung das kommerzielle Grillen von Fleischerzeugnissen mit einem Zusatz an Nitritpökelsalz verboten. Dieses Verbot ist nicht unumstritten, da nachgewiesen werden konnte, dass die Kerntemperatur von Pökelfleischerzeugnissen während des Grillens kaum über 60 °C ansteigt, also in dem noch günstigen Temperaturbereich liegt, obwohl an der Oberfläche ca. 100 °C gemessen werden. Während bei den niedrigen Temperaturen die Konzentration an Nitrosaminen nur geringfügig ansteigt, werden bei

den hohen Temperaturen wegen der Flüchtigkeit der niedermolekularen Nitrosamine ebenfalls keine bedeutenden Mengen an Nitrosaminen nachgewiesen. Die Vorschriften der Fleisch-Verordnung tragen also den Wünschen all der Verbraucher nicht Rechnung, die das Pökelaroma von Grillprodukten mit einem Zusatz von Nitrit besonders schätzen.

Nutzen und Risiken von Nitrit als Zusatzstoff

Sehr kontrovers wird die Frage diskutiert, ob nicht die Verwendung von Nitrit bei Fleischerzeugnissen unnötig ist. Aus Untersuchungen von zahlreichen Autoren ist bekannt, dass Nitrit einen hervorragenden konservierenden Einfluss gegen lebensmittelvergiftende Mikroorganismen besitzt. Der konservierende Einfluss von Nitrit wirkt sich hingegen auf das Wachstum von Clostridien (Clostridium botulinum) und Staphylokokken aus. Sie verhindern also die Bildung von Toxinen, die im Vergleich mit der Toxizität von Nitrit als erheblich gefährlicher zu betrachten sind. Bei Fleischerzeugnissen mit einem Zusatz von Nitrit sind deutlich niedrigere Temperaturen und Erhitzungszeiten, dargestellt durch den sogenannten F-Wert (ein Mass für die erreichte Kerntemperatur in einem bestimmten Zeitraum für die mikrobielle Stabilität), als bei Fleischerzeugnissen ohne Nitritzusatz erforderlich. Mit einem Zusatz von Nitrit wird ein ausreichender Konservierungseffekt bei F-Werten von 2,5, ohne Nitritzusatz erst bei 4 erreicht.

Die Restmenge an Nitrit in Brüh- und Kochwursterzeugnissen liegt in der Regel deutlich unter 50 ppm. Bei Rohfleischerzeugnissen werden ebenfalls kaum höhere Nitritmengen nachgewiesen. Rohfleischerzeugnisse sind aber mit einem Gehalt bis zu 600 ppm Nitrat verkehrsfähig. Wenn man davon ausgeht, dass der Verbraucher im Mittel kaum mehr als etwa 100–200 g Fleischerzeugnis pro Tag verzehrt, so liegt die mit Fleischerzeugnissen aufgenommene Nitritmenge kaum höher als bei 6 mg/Tag. Die Menge an Nitrit, die mit pflanzlichen Lebensmitteln aufgenommen wird, übersteigt diesen Wert häufig um das Vielfache.

Es ist ferner von Bedeutung, dass durch die Hydrolyse der Fleischproteine ein reichliches Angebot an primären Aminen (Aminosäuren) im Magen-Darm-Trakt zur Verfügung steht, so dass durch die Aminosäuren ein rascher Abbau von Nitrit im Sinne einer van-Slyke-Reaktion eintreten kann. Primäre Amine werden mit salpetriger Säure zu Hydroxisäuren und Stickstoff umgesetzt.

Nach Untersuchungen von *Tannenbaum* et al. (17) ist die Aufnahme von Nitrit und Nitrat mit der Nahrung, gemessen an der Ausscheidung, vergleichsweise niedrig. Als durchschnittliche Menge an Nitrit, die bei proteinfreier Ernährung aufgenommen wird, geben Tannenbaum und Mitarbeiter Werte zwischen 54 und 85 µmol/Tag an. Im Urin ausgeschieden werden dagegen 665–1800 µmol Nitrat. Bei einer Menge von 0,8 g proteinhaltiger Nahrung/kg Körpergewicht berichten die gleichen Autoren von einer Aufnahme von 72–155 µmol Natriumnitrat. Die im Urin ausgeschiedene Nitratmenge liegt bei dieser Ernährung bei 551–1830 µmol Natriumnitrat, während im Stuhl zwischen 77 und 552 µmol Nitrit nachgewiesen

wurden. Dies deutet auf eine endogene Synthese von Nitrit und Nitrat durch die Mikroflora im Magen-Darm-Trakt hin.

Obwohl die Menge an Nitrit bzw. Nitrat beim Verzehr von Fleischerzeugnissen im Vergleich zur endogenen Synthese offenbar ausserordentlich niedrig ist, wird dennoch versucht, Nitrit durch lebensmittelfärbende Stoffe als Umrötemittel zu ersetzen. Im Experiment oder in der Anwendung sind künstliche Farbstoffe, wie z. B. Eosin u. a. m., oder auch pflanzliche Farbstoffe wie Paprika, rote Beete usw. und Farbstoffe mikrobieller Herkunft vorgestellt. *Fink* et al. (18) berichteten über die Verwendung eines Monascusextraktes mit der Bezeichnung Ankak, der nicht nur färbende Eigenschaften, sondern ausserdem noch die Eigenschaft, den Cholesterinspiegel günstig zu beeinflussen, besitzen soll.

Salpetrige Säure kann in Fleischerzeugnissen auch mit Sulfhydrylgruppen reagieren, wobei Nitrosothiole oder Disulfide gebildet werden.

$$\text{RS-H} + \text{HO-NO} \longrightarrow \text{RS-NO} + \text{H}_2\text{O}$$
$$2\ \text{RS-NO} \longrightarrow \text{R-SS-R} + 2\ \text{NO}$$

Das so entstehende Stickoxid kann ebenfalls von der Hämkomponente des Hämoglobins oder Myoglobins gebunden werden. Durch den oxidativen Einfluss von salpetriger Säure werden im Verlaufe ähnlicher Reaktionen auch eine Reihe von Geschmacksstoffen gebildet.

Abschliessend kann festgestellt werden, dass bei der Herstellung von Fleisch und Fleischerzeugnissen mit Nitrit und/oder Nitrat eine Reihe von Verbindungen im Spurenbereich entstehen, die ein mögliches toxisches Potential besitzen. Die konservierenden und die Sensorik beeinflussenden Eigenschaften von Nitrit überwiegen diese Nachteile jedoch beträchtlich, so dass es gegenwärtig schwierig erscheint, diese Verbindungen durch andere Zusatzstoffe zu ersetzen.

Zusammenfassung

Nitrit und Nitrat sind Schlüsselverbindungen für zahlreiche Reaktionen bei Fleisch und Fleischerzeugnissen. Nitrit gilt als wichtiger Konservierungsstoff gegenüber lebensmittelvergiftenden Mikroorganismen und beeinflusst ausserdem die sensorischen Eigenschaften. Nitrit ist verantwortlich für die Umrötung, also die Bildung von Stickoxidmyoglobin im Fleisch. Durch Nitrit und Nitrat werden aber auch Aromakomponenten gebildet. Ausserdem ist Nitrit Reaktionspartner für primäre und sekundäre Amine, die durch Reifung im Fleisch entstehen, für Sulfhydryle und vor allem auch Verbindungen des Räucherrauches. Von Bedeutung sind die Reaktionsprodukte von Nitrit mit sekundären Aminen, die Nitrosamine, da sie ein erhebliches kanzerogenes Potential besitzen. Mit aromatischen Kohlenwasserstoffen können Nitrit und Nitrat Nitroso- bzw. Nitroverbindungen bilden, die sowohl als Katalysatoren – Nitrosophenole sollen die Bildung von Nitrosaminen beschleunigen, o-Nitrophenole gelten als Haptene, also als niedermolekulare Halbantigene – wie auch wegen ihres toxischen Potentials von Interesse sind. Als Ersatz für Nitrit und Nitrat sind künstliche, pflanzliche oder auch Farbstoffe mikrobieller Herkunft denkbar. Lebensmittelzusatzstoffe mit vergleichbaren konservierenden Eigenschaften für Fleischerzeugnisse sind aber nicht bekannt.

Résumé

Les nitrites et nitrates sont des composés-clés pour de nombreuses réactions dans la viande et les produits de viande. Les nitrites sont un agent de conservation important contre les microorganismes provoquant des intoxications alimentaires. En plus, les nitrites influencent le goût. Les nitrites sont également responsables pour la coloration rouge, donc la formation de nitrosomyoglobine. Il y a aussi formation de composés d'arômes par les nitrites et nitrates. Les nitrites sont en plus partenaire de réaction pour les amines primaires et secondaires produits lors de la maturation de la viande, pour les sulfhydryles et surtout les composés de la fumée de fumage. Les produits de réaction des nitrites avec les amines secondaires sont importants avec leur potentiel cancerogène. Les nitrites et nitrates respectivement forment des composés nitroso et nitro avec les hydrocarbures aromatiques. Les composés nitroso et nitro sont d'un double intérêt, d'une part comme catalyseur – nitrosophénols accélèrent la formation de nitrosamines, les o-nitrophénols sont des haptènes, donc des demi-antigènes d'un poids moléculaire bas –, d'autre part pour leur potentiel toxique. Le remplacement des nitrites et nitrates par des colorants artificiels, végétaux ou de provenance microbiologique est possible. Par contre il n'existent pas d'additifs alimentaires avec des propriétés similaires de conservation pour les produits de viande.

Summary

Nitrite and nitrate are key compounds for numerous reactions in meat and meat products. Nitrite is known as an important preservative against microorganisms which are able to produce toxins in foodstuffs, and influences the sensory properties. Nitrite is responsible for the formation of nitrosomyoglobine, the reddening of meat products. Nitrite and nitrate are furthermore involved in the formation of flavour components. Beside these reactions nitrite is a reactant for primary and secondary amines which develop during meat ripening, for sulfhydryls and some compounds of curing smoke. Reaction products formed by nitrite with secondary amines, the nitrosamines are of special importance as they include a considerable carcinogenic potential. During the reaction with aromatic hydrocarbons nitrite and nitrate are able to form nitroso- or nitro-compounds which are of interest as catalysts and because of their toxic potential. Nitrosophenols accelerate the formation of nitrosamines, o-nitrophenols are supposed to be haptenes, seminantigens of low molecular weight. As a substitute for nitrite and nitrate artificial, plant or colouring agents of microbial origin are in discussion. Food additives representing comparable preserving properties for meat products are unknown.

Literatur

1. *Potthast, K.:* Einfluss der Räuchertechnologie auf die vollständige Zusammensetzung der polycyclischen Kohlenwasserstoffe in geräucherten Fleischwaren, in Rauchkondensaten und in den Abgasen von Räucheranlagen. Fleischwirtschaft **59**, 1515–1523 (1979).
2. *Tóth, L.:* Chemie der Räucherung. Verlag Chemie, Weinheim 1982.
3. *Wittkowski, R.:* Phenole im Räucherrauch. Verlag Chemie, Weinheim 1985.
4. *Potthast, K.* und *Eigner, G.:* Neuere Ergebnisse über die Zusammensetzung von Räucherrauch. 1. Präparative Aufbereitung und Analyse von geräucherten Fleischerzeugnissen

und Räucherpräparaten unterschiedlicher technologischer Herstellung. Fleischwirtschaft **68**, 651–655 (1988).
5. *Kouros, M.* und *Dehnen, W.:* Nitrierte polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe, mutagene und kanzerogene Wirkung – ein Überblick. Funkt. Biol. Med. **4**, 82–90 (1985).
6. *Rappaport, S. M., Jin, Z. L.* and *Xu, C. B.:* High-performance liquid chromatography with reductive electrochemical detection of mutagenic nitro-substituted polynuclear aromatic hydrocarbons in diesel exhausts. J. Chromatogr. **240**, 145–154 (1982).
7. *Lindskog, A.:* Transformation of polycyclic aromatic hydrocarbons during sampling. Environmental health Perspectives **47**, 81–84 (1983).
8. *Knowles, M. E., Gilbert, J. D.* and *McWeeny, D. J.:* Phenols in smoked, cured meats: nitrosation of phenols in liquid smokes and smoked bacon. J. Sci. Food Agric. **26**, 267–276 (1975).
9. *Hofmann, G.* und *Potthast, K.:* Einfluss der Räuchertechnologie auf den Gehalt an Nitro- und Nitrosophenolen in geräucherten Fleischerzeugnissen; präparative Gewinnung dieser Verbindungen zur Ermittlung ihres toxikologischen Potentials im mikrobiologischen und/oder biologischen Test. DFG-Abschlussbericht Po 266/2-1 (1988).
10. *Lauer, K.:* Dietary changes in temporal relation to multiple sclerosis in the faroe Islands: An evaluation of literary sources. Neuroepidemiology **8**, 200–206 (1989).
11. *Lauer, K.:* Multiple sclerosis in relation to meat preservation in France and Switzerland. Neuroepidemiology **8**, 308–315 (1989).
12. *Lauer, K.:* Environmental nitrophenols and autoimmunity, persönliche Mitteilung (1989).
13. *Walker, E. A., Pignatelli, B.* and *Castegnaro, M.:* Effects of gallic acid on nitrosamine formation. Nature **258**, 176 (1975).
14. *Pignatelli, B., Friesen, M.* and *Walker, E. A.:* The role of phenols in catalysis of nitrosamine formation. International Agency for Research on Cancer, Lyon, France. IARC Scientific Pub., No. 31 (1980).
15. *Jordan, S.:* Isolierung und Analyse der Reaktionsprodukte von phenolischen Verbindungen des Räucherrauches mit Nitrit und Prüfung ihrer Wirkung auf die Bildung von Nitrosaminen. DFG-Abschlussbericht Ha 517/28-1 und Ha 517/-28-2 (1985).
16. *Fiddler, W., Piotrowski, E. G., Pensabene, J. W., Doerr, R. C.* and *Wassermann, A. E.:* Effect of sodium nitrite concentration on N-nitrosodimethylamine formation in Frankfurters. J. Food Sci. **37**, 668–670 (1972).
17. *Tannenbaum, S. R., Fett, D.* and *Young, V. R.:* Nitrite and nitrate are formed by endogenous synthesis in the human intenstine. Science **200**, 1487–1488 (1978).
18. *Fink-Gremmels, J., Dresel, J.* und *Leistner, L.:* Einsatz von Monascus-Extrakten als Nitrit-Alternative bei Fleischerzeugnissen. Vortrag Kulmbacher Woche 1990, Fleischwirtschaft (im Druck).

Dr. K. Potthast
Bundesanstalt für Fleischforschung
Institut für Chemie und Physik
E.-C.-Baumann-Strasse 20
D-8650 Kulmbach