Chemie und Analytik der erlaubten Pökelstoffe und der wichtigsten verbotenen Hilfs- und Zusatzstoffe

Autor(en): **Wyler, O.**

Objekttyp: **Article**

Zeitschrift: **Schweizer Archiv für Tierheilkunde SAT : die Fachzeitschrift für Tierärztinnen und Tierärzte = Archives Suisses de Médecine Vétérinaire ASMV : la revue professionnelle des vétérinaires**

Band (Jahr): **101 (1959)**

Heft 10

PDF erstellt am: **30.04.2024**

Persistenter Link: https://doi.org/10.5169/seals-592177

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.
Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.
Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Ein Dienst der *ETH-Bibliothek*
ETH Zürich, Rämistrasse 101, 8092 Zürich, Schweiz, www.library.ethz.ch

http://www.e-periodica.ch

Summary

A lecture on the use of certain substances added in pickling by the butchers (ascorbic acid, sodium sulfite and polyphosphates). Effect and significance of these substances are discussed. The prohibition of using sodium sulfite and pure sodium nitrite is justified. The present rules and regulations are discussed.

Literatur

[1] Fauconnet L.: Unveröffentlichtes Gutachten z. H. des Eidg. Veterinäramtes, Lausanne, 8. 8. 1955. – [2] Gißke W.: Fleischwirtschaft *10*, 1958, 21–22. – [3] Grau R.: Fleischwirtschaft *9*, 1957, 284–286. – [4] Grau R.: Fleischwirtschaft *10*, 1958, 145–146. – [5] Grau R.: Fleischwirtschaft *10*, 1958, 461–463. – [6] Grau R. und A. Böhm: Fleischw. *10*, 1958, 23–35. – [7] Hamm R.: Jahresbericht der Bundesforschungsanstalt f. Fleischwirtschaft in Kulmbach, 1956, 85–91. – [8] Houdet R.: Archiv f. Lebensmittelhyg. *9*, 1958, 239. – [9] Kelch F. und X. Bühlmann: Fleischwirtschaft *10*, 1958, 325–328. – [10] Diermeier F. und K. Möhler: Zeitschr. f. Lebensm. Untersuchung u. Forschung, Bd. 106, 1957, 33–35. Referat Archiv f. Lebensmittelhyg. *8*, 1957, 239–240. – [11] Kotter L.: Habilitationsschrift, München 1957. – [12] Kotter L.: Fleischwirtschaft *9*, 1957, 696–701. – [13] Kotter L., O. Prändl, R. Rolle und G. Terplan: Archiv f. Lebensmittelhyg. *9*, 1958, 217–227. – [14] Möhler K.: Deutsche Lebensmittel-Rundschau *52*, 1956, 179–182. – [15] *Metzgereipersonalverband der Schweiz:* Handbuch für die Wursterei, 2. Auflage, 1955. – [16] Niinivaara F. P.: Acta Agralia Fennica *85*, 1955. – [17] Popp H. und F. N. Mühlbrecht: Fleischwirtschaft *10*, 1958, 399–402. – [18] Ruf F.: Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene, Eidg. Gesundheitsamt Bern, Bd. 48, 1957, 451–467. – [19] Sens H.: Archiv f. Lebensmittelhyg. *9*, 1958, 178–182. – [20] Sinell H. J.: Fleischwirtschaft *9*, 1957, 687–691. – [21] Schönberg F.: Fleischwirtschaft *9*, 1957, 11–12. – [22] Schönberg F.: Fleischwirtschaft *10*, 1958, 143–144. – [23] Souci S.: Fleischwirtschaft *10*, 1958, 452 bis 461. –[24] Sutter E.: Schweiz. Metzger-Zeitung, *66*, Nr. 37, 11. 9. 1958. – [25] *Schweiz. Fachschule für das Metzgergewerbe, Spiez:* Rezeptzusammenstellung für Kursteilnehmer, 1958. – [26] Tollenaar F. D.: Der Zusatz chemischer Hilfsstoffe zu Lebensmitteln. Naarden, Jan. 1956. – Referat Zeitschr. f. Lebensm.-Untersuchung u.-Forschung *108*, 1958, 305–306.

Chemie und Analytik der erlaubten Pökelstoffe und der wichtigsten verbotenen Hilfs- und Zusatzstoffe

von Dr. O. Wyler, Eidg. Gesundheitsamt, Bern[1]

In Art. 64, Absatz 1, der eidg. Fleischschauverordnung werden diejenigen Hilfsstoffe umschrieben, welche für die Behandlung von Fleisch und Fleischpräparaten ohne weiteres zugelassen sind. Man war gut beraten, in einem zusätzlichen Abschnitt die Möglichkeit offen zu lassen, auch weitere Zusatzstoffe nach Prüfung und Bewilligung durch das eidg. Veterinäramt in den Verkehr zu bringen. In unserer «schnellebigen» Zeit müssen wir eben die Möglichkeit besitzen, alte Präparate durch bessere und gesundheitlich

[1] Nach einem Referat, gehalten an der Jahresversammlung der tierärztlichen Vereinigung für Fleischhygiene in Zürich, 15. November 1958.

einwandfreiere zu ersetzen und uns gleichzeitig über die wissenschaftlichen und technischen Fortschritte anhand der einzureichenden Gesuche orientieren zu können. Durch die Bewilligungspflicht geht ein Teil der Verantwortung indessen auf die bewilligende Behörde – in diesem Falle die Fleischschau – über. Diese wird naturgemäß neue Präparate hinsichtlich Unschädlichkeit und Sicherheit bedeutend schärfer und strenger beurteilen müssen, als dies bei solchen, über welche längere praktische Erfahrungen vorliegen, notwendig wäre. Es war deshalb auch begrüßenswert, daß sich die tierärztliche Vereinigung für Fleischhygiene anläßlich der Jahresversammlung mit diesen heute brennenden Problemen auseinandersetzen wollte und auch außerhalb dieses Berufskreises Stehenden Gelegenheit gab, sich über diese Fragen ein Urteil zu bilden.

Der Chemismus der Pökel-, Hilfs- und Zusatzstoffe zu Fleisch umfaßt ein sehr weites Feld. Was ist doch alles schon versucht worden, dem Fleisch und der Wurst einzuverleiben! Jean Paul, der bekannte Romanschriftsteller, soll deshalb einmal ausgerufen haben: «Nur ein Gott kann die Wurst essen, denn nur ein Gott weiß, was darin ist.»

Herauszufinden, «was darin ist», mag tatsächlich nicht immer sehr einfach sein, und es braucht geübte Fachleute und Analytiker, um ein solches Gemisch einigermaßen zu identifizieren. Wenn in den nachfolgenden kurzen Ausführungen nur auf einige der wichtigsten Zusatzstoffe und Streckmittel näher eingegangen wird, so soll diese Auswahl keineswegs als erschöpfend betrachtet werden.

Anhand einer systematischen Übersicht wollen wir uns über die wichtigsten Verbindungen orientieren. Sie gibt schon einen Begriff über die Vielfalt von Zusatzmöglichkeiten, aber auch über die relativ strengen gesetzlichen Zulassungsbestimmungen. (Siehe Tabelle 1.)

Als Hauptvertreter der erlaubten Zusatzstoffe sind zu erwähnen: Kochsalz, Salpeter und Nitrit. In die Grenzgebiete der nur teilweise zugelassenen Produkte gehören die Phosphate und die Ascorbinsäure. Schließlich sei noch auf die verbotenen Sulfite hingewiesen, auf einige Konservierungsmittel, weitere Antioxydantien, Bindemittel, künstliche Farbstoffe und andere Zusätze zu Fleischwaren, welche dem Praktiker immer wieder begegnen.

Kochsalz (Natriumchlorid) ist in Wasser bis zu 35 g/100 ml löslich. Der chemische Nachweis mit Silbernitrat, als weißes Silberchlorid, dürfte bereits allgemein bekannt sein. Mit Hilfe dieser Reaktion lassen sich selbst geringste Mengen der Chlorionen im Kochsalz in einem wässerigen Fleischauszug nachweisen. Das merkliche Wasserbindungsvermögen von Kochsalz hat zur Folge, daß beim Salzen von Fleisch dem Gewebe Wasser durch Osmose entzogen wird, was eine Austrocknung des Gewebes und damit einen Konservierungseffekt bewirkt.

Der chemische Nachweis und die Bestimmung von Kochsalz dürften sich in der Fleischkontrolle darauf beschränken, kochsalzarme Diätprodukte

Tabelle 1

Übersicht über hauptsächlichste Zusatzstoffe zu Fleisch und Fleischwaren

Name	chemische Zusammensetzung	Zulässigkeit, Bemerkungen
Kochsalz	NaCl	unbeschränkt zulässig
Salpeter		
Chilesalpeter	$NaNO_3$	Mit NaCl gemischt max. 6%
Kalisalpeter	KNO_3	In Mischung mit Zucker max. 35%, f. Hackfleisch oder zerkleinertes Fleisch im Ladenverkauf verboten
Nitritpökelsalz		
Kochsalz 99,4% (min.)	NaCl	mit Gewürz gefärbt
Natriumnitrit max. 0,6%	$NaNO_2$	Auf 1 kg fertige Fleischware max. 200 mg Nitrit
Saccharose (Rohr- oder Rübenzucker)	$C_{12}H_{22}O_{11}$	kleine Mengen zugelassen
Glukose (Traubenzucker)	$C_6H_{12}O_6$	kleine Mengen zugelassen
Stärkesirup (Glykose)	Stärkehydrolysat	nicht zulässig
Magermilchpulver (ca. 50% Milchzucker)	$(C_{12}H_{22}O_{11})$	In Brat-, Blut- und Eingeweidewürsten und Fleischkäse zulässig
Natürliche Gewürze aller Art	–	Im Rahmen der im Lebensmittelbuch enthaltenen gestattet
Künstliche Gewürze und *Aromastoffe*	–	verboten
Bindemittel		
Stärke und stärkehaltige Mehle	$(C_6H_{11}O_5)$	bis zu 5% nur bei Fleischpasten und Pains gestattet
Gelatine	(Eiweiß)	Sulzen und dgl. gestattet
Pektin, Johannisbrotkernmehl, Alginate, Agar-Agar, Carrageen, Gummi arabic. und dgl.	natürlichen Ursprungs	nicht zulässig
Methylzellulose (Tylose), Aethylzellulose, Carboxymethylzellulose (Glycozellon)	synthetischen Ursprungs	nicht zulässig
Phosphate		
einfache:		
Metaphosphat	vgl. Tabelle 2	Nicht zulässig, ausgenommen: nach Bewilligung des Eidg. Veterinäramtes (EVA)
Orthophosphate Pyrophosphate		zur Gerinnungshemmung von Schlachttierblut zulässig, jedoch max. 60–70 g/15 kg Blut

Name	chemische Zusammensetzung	Zulässigkeit, Bemerkungen
Phosphate		
kondensierte:		
Metaphosphate (ringförmig)	vgl. Tabelle 2	Nach Bewilligung durch EVA zur Gerinnungshemmung von Schlachttierblut zulässig, jedoch max. 60–70 g/15 kg Blut
Polyphosphate (kettenförmig)		
Vernetzte Polyphosphate		
Sulfite		
Natriumsulfit	$Na_2SO_3 \cdot 7\ aq$	nicht zulässig
Natriummetabisulfit	$NaHSO_3$	
Konservierungsmittel		
Benzoesäure bzw. ihr Na-Salz	$C_6H_5 \cdot COOH$	nicht zulässig *Ausnahmen:* Unter Deklaration zugelassen: Lachs in Dosen, Anchovis, Konserven von Krustentieren max. 5 g/kg
p-Oxybenzoesäureester (Nipacombin, Nipagine) .	$OH \cdot C_6H_5 \cdot COOR$	wie Benzoesäure
Hexamethylentetramin . . .	$(CH_2)_6N_4$	Kalt- und Kochmarinaden max. 0,25 g/kg
Borsäure, Borax	$H_3\ BO_3$	Krustentierfleisch, Kaviar, Fischrogen 5g/kg
Formalin	$H \cdot C\ (:O) \cdot H$	nicht zulässig
Ameisensäure	$H \cdot COOH$	nicht zulässig
Sorbinsäure	$C_5H_7 \cdot COOH$	nicht zulässig
usw.		
Antibiotica	–	nicht zulässig
Antioxydantien		
Vitamin C (Ascorbinsäure) .	$C_6H_8O_6$	Mit Bewilligung des EVA bis 400 mg/kg Fleisch zulässig
Zitronensäure	$C_3H_4OH \cdot (COOH)_3$	Zur Verhinderung der Blutgerinnung (Zitrat) zulässig. Mit Bewilligung des EVA in Gemischen aus Ascorbinsäure, Zitronensäure und Glukose
Citraconsäure	$C_3H_4(COOH)_2$	nicht zulässig
Tocopherole (Vit. E)	$C_{29}H_{50}O_2$	nicht zulässig (über das normale)
		Nur für Fette:
Propylgallat	$C_6H_2\ (OH)_3 \cdot COOR$	0,1 g/kg zulässig
Octylgallat		0,15 g/kg zulässig
Dodecylgallat		0,15 g/kg zulässig
Butyl-Hydroxyanisol . . .	$C_4H_9O \cdot C_6H_4 - OCH_3$	0,2 g/kg zulässig
Nordihydroguajaretsäure . .	$C_{18}H_{22}O_4$	nicht zulässig
Bleichmittel		
Kaliumpermanganat	$KMnO_4$	zur Darmbehandlung mit späterem gründlichem Auswaschen zulässig
Wasserstoffsuperoxyd. . . .	H_2O_2	

Name	chemische Zusammensetzung	Zulässigkeit, Bemerkungen
Farbstoffe		
natürliche:		
Cochenille, Orseille, Curcuma, Annatto, Carotin usw.	vgl. Spezialwerke: z.B.: Schultz: Farbstofftabellen	verboten
künstliche:		
Methylviolett		Nur für Fleischstempelung
Lebensmittelfarbstoffe und andere Farbstoffe		verboten
mineralische:		
Eisenoxyd, rein	Fe_2O_3	Bis 25 g/kg nur in Anchovispasten
Fleischzartmacher		
(Meat tenderizers)	Basis: proteolytische Fermente, z.B. Papain aus dem Saft der Papayamelone (Carica papaya)	Abgabe nur an private Haushaltungen. Für Metzgereien und Gastgewerbe verboten.

zu prüfen bzw. ihren Gehalt an Natriumionen zu bestimmen. Es ist nämlich so, daß den Natriumionen in diätetischer Beziehung eine weitaus größere Bedeutung zukommt als dem gesamten Kochsalzmolekül. Aus diesem Grunde hat die eidg. Ernährungskommission folgende Normen aufgestellt:

Als *natriumfreie* Diät gilt ein Produkt, das nicht mehr als 50 mg Natrium in der Tagesportion enthält.

Natriumarm ist ein Produkt mit höchstens 500 mg Natrium pro Tagesportion.

Diese Normen lassen sich auch auf die Fleischwaren übertragen, wobei zu beachten ist, daß

50 mg Natrium ca. 80 mg Kochsalz und
500 mg Natrium ca. 800 mg Kochsalz entsprechen.

Es besteht bekanntlich immer die Möglichkeit, in solchen Fällen das Natrium durch andere Kationen zu ersetzen und damit ebenfalls einen Salzungseffekt zu erzielen.

Bis vor kurzem war die Bestimmung des Natriums eine ziemlich komplizierte Angelegenheit. Neuerdings stehen uns die leicht zu bedienenden Flammenspektrophotometer zur Verfügung, welche solche Bestimmungen rasch und genau bis zur Größenordnung von wenigen 1/1000 Milligramm (γ) durchführen lassen.

Etwas komplizierter liegen die Verhältnisse bei der eigentlichen *Pökelung*. Bekanntlich sollen damit verschiedene Effekte erzielt werden, wie die Konservierung gewisser Fleischwaren, einerseits durch den bereits erwähn-

ten Austrocknungsprozeß und andererseits durch die sich bildende konzentrierte Lake, in welcher die Weiterentwicklung vieler Mikroorganismen verunmöglicht wird. Für viele Fleischverarbeiter sind indessen auch die geschmacklichen Effekte und vor allem die Dauerrötung der Fleischwaren von ausschlaggebender Bedeutung. Wir müssen speziell auf den letzten Punkt näher eintreten:

Der Blut- und Muskelfarbstoff ist ein chemisch sehr kompliziertes, aber auch empfindliches Gebilde. Eine hervorragende Rolle spielt dabei das Eisen als zentral gebundenes Atom, welches je nach äußeren Einflüssen gewisse Stoffe mehr oder weniger fest an sich binden kann und dementsprechend in seinen chemischen Eigenschaften verändert wird. Durch Sauerstoff wandelt sich der Blutfarbstoff in das hellrote Oxymyoglobin um. Der Sauerstoff kann aber sehr leicht durch andere äußere Einflüsse, z. B. durch Lagerung des Blutfarbstoffes an der Luft, verdrängt werden, wobei sich z. B. das braune Met-Myoglobin bildet. Natürlich ist die entstehende braune Farbe für den Verkauf einer Fleischware direkt prohibitiv, weil ihr dann der Eindruck der Frische genommen wird. Nun hat man aber festgestellt, daß die rote Farbe viel stabiler gemacht werden kann, wenn das Fleisch mit gewissen Salzen, z. B. mit Nitriten (Natriumnitrit), behandelt wird; dabei entsteht das rote und beständigere Nitrosomyoglobin. Auch mit Sulfiten bildet sich ein analoger schwefligsaurer Blutfarbstoff.

Nitrit selbst ist aber in größeren Mengen für den Menschen gesundheitsschädlich. Aus diesem Grunde hat man zur Pökelung das harmlosere Nitrat, wie Natriumnitrat, herangezogen, welches sich normalerweise unter dem Einfluß von reduzierenden Bestandteilen und Fermenten im Fleisch langsam und jeweilen nur in kleinen Mengen ebenfalls in Nitrit umwandelt. In Ausnahmefällen wurde allerdings auch eine massive Umwandlung von Nitrat in Nitrit festgestellt, was unerwünscht ist, einerseits aus hygienischen Gründen und dann vor allem deshalb, weil dabei die Wirkungszeit für den Rötungseffekt wesentlich verkürzt wird.

Unter dem Einfluß von Fleischsäuren und dergleichen gibt Nitrit Stickoxyd ab, das sich mit dem Muskelfarbstoff zum oben erwähnten Nitrosomyoglobin umsetzt. Im Hinblick auf die Toxizität von Nitrit mußte die Fleischschauverordnung die Verwendung von reinem Nitrit strikte verbieten und die Menge dadurch einschränken, daß es nur mit einem großen Überschuß an Kochsalz vermischt in den Handel gelangen darf.

Analytisch werden wir nicht ohne weiteres feststellen können, ob ursprünglich Nitrat oder Nitrit vorhanden war, weil durch die verschiedensten enzymatischen Vorgänge im Fleisch auch der umgekehrte Vorgang (Bildung von Nitrat aus Nitrit) eintreten kann. Im allgemeinen deutet aber immerhin eine relativ hohe Menge an freiem Nitrit auf eine strafbare Zugabe von reinem Nitrit hin.

Der *Nachweis* und die *Bestimmung von Nitraten* erfolgt in einfacher Weise mit Diphenylamin-Schwefelsäure, welche eine blaue Reaktion gibt, oder

mit dem Brucin-Reagens, das eine rote Färbung gibt. Nach Vorschrift in der «Instruktion für Grenztierärzte» wird in der Weise vorgegangen, daß zunächst ein fettfreier filtrierter Fleischauszug hergestellt wird. ½ ml desselben werden mit 2 ml Diphenylaminreagens in einem Reagenzglas zusammengebracht, wobei sich die Flüssigkeit nach einigen Minuten bei Gegenwart von Nitraten blau zu färben beginnt. Tritt diese Färbung erst nach ¼–½ Stunde ein, so ist die Anwesenheit von Nitraten nicht erwiesen. Diphenylaminreagens kann von jedem Apotheker auf Grund der Reagenzienliste der Pharmacopoea Helvetica V hergestellt und geliefert werden.

Nitrit kann mit den gleichen Hilfsmitteln nachgewiesen werden, wie z. B. die schweflige Säure, Bisulfite und Metasulfit, indem ein mit Schwefelsäure angesäuerter Fleischextrakt auf Kaliumjodatstärkepapier oder mit Jodzinkstärke eine blaue Färbung gibt. Diese Reaktion wird indessen nicht nur von den Nitriten gegeben, ist also nicht spezifisch.

Aus diesem Grunde haben wir in unserem Laboratorium nach anderen Reaktionen gesucht. Die in Deutschland verwendete Methode mit m-Phenylendiamin, welches mit Nitrit eine braune Färbung (Bismarkbraun) gibt, zeigt unter Umständen erst nach 24 Stunden ein brauchbares Resultat. Außerdem ist der braune Ton für die quantitative kolorimetrische Auswertung bei Fleischextrakten nicht immer günstig. Auch andere Reaktionen, wie z. B. mit dem Nitrinreagens nach Pfeiffer (o-Aminobenzalphenylhydrazon), haben sich als nicht genügend empfindlich erwiesen.

Versuche in unserem Laboratorium mit Sulfanilsäure zeitigten hingegen recht günstige Resultate, indem diese in Gegenwart von kleinen Mengen Nitrit und unter Zugabe von α-Naphtylamin einen roten Azo-Farbstoff bildet, der schon Mengen von 10 mg Nitrit pro 1 kg Fleisch erkennen läßt. Dieser empfindliche Nitritnachweis wird schon längere Zeit in den USA verwendet [1]; er dient vor allem den Fleischschauern. Es wurde auch eine quantitative Bestimmungsmethode ausgearbeitet; sie hat den Nachteil, daß sie im Außendienst wegen der dafür benötigten Materialien nicht ohne weiteres durchgeführt werden kann; sie ist in erster Linie eine Laboratoriumsmethode.

Diesem Nachteil begegnet eine anfangs 1959 ausgearbeitete Nachweismethode für Nitrit in Fleischwaren, von F. J. Förg[1], welche ermöglicht, auf Schnittflächen von Würsten, aber auch auf Hackfleisch festzustellen, ob Nitrit vorhanden sei und ob die Menge das Zulässige unter- oder überschreite. Auch Nitrate lassen sich mit dieser Methode nachweisen. Das Prinzip beruht darauf, daß auf die Ware eine Indikatorpaste aufgetragen wird, die je nach Nitritmenge ihre Farbe mehr oder weniger stark ändert. Die Farbänderung kann auch bei starker Eigenfärbung der Fleischzubereitung in einem Abstrich auf weißem Filtrierpapier festgestellt werden. Nähere Angaben sind vom Autor[2] erhältlich.

---

[1] Adresse: F. J. Förg, Ing.-Chemiker, Honrainweg 19, Zürich 2/38.

[2] Die Präparate sind erhältlich bei Bacto-strip AG, Niederfelbenweg 7, Zollikon ZH.

Wenn wir, in Abweichung der Reihenfolge von Tabelle 1, im Zusammenhang mit den Nitriten auf ein Antioxydans hinweisen, das in letzter Zeit viel von sich reden macht, so hat dies seine besondere Bewandtnis: Es handelt sich um die *Ascorbinsäure* (Vitamin C). Dieser Stoff von zuckerähnlichem Aufbau weist chemisch stark reduzierende Eigenschaften auf, welche, neben der Enzymwirkung, auch dazu benützt werden können, um mit Nitraten über die Nitrite den Rötungsprozeß günstig zu beeinflussen. Die Ascorbinsäure wirkt nach neuesten Arbeiten auch auf die entstehenden Nitrite ein [2], welche zu Stickoxyden reduziert werden, die ihrerseits direkt mit dem Blutfarbstoff reagieren. Eine Einwirkung der Ascorbinsäure selbst auf den Blutfarbstoff ist nicht erwiesen, doch zeigen Versuche von Möhler [3], Grau und Böhm [3a] sowie Möhler und Raible [3b], daß bei Verwendung eines Optimums an Ascorbinsäure vor allem die Nitritmenge wesentlich verringert werden kann, aber daß sich auch das Gleichgewicht vom freien Nitrit nach dem Nitrat hin verschiebt (z. T. mehr als 50% niedrigere Nitritgehalte als bei gleichen Produkten ohne Ascorbinsäure), was angesichts der Toxizität von Nitrit nur erwünscht ist. Zudem wirkt Ascorbinsäure antioxydativ auf Salz und Gewebe ein. Auch mit Rohrzucker und andern Zuckerarten (Glukose, Fruktose) können ähnliche Effekte und eine bessere Farbhaltung erzielt werden, dank einer dem Vitamin C ähnlichen chemischen Wirkung.

Ascorbinsäure läßt sich verhältnismäßig leicht und ziemlich spezifisch mit Dichlorphenolindophenol-Lösung nachweisen und bestimmen. Bei dieser Verbindung handelt es sich um einen blauen Farbstoff, der in saurer Lösung nach rot umschlägt und so lange farblos bleibt, bis die gesamte Menge an Ascorbinsäure bei der Titration mit dieser Farbstofflösung aufgebraucht ist. Von der Firma Hoffmann-La Roche, Basel, werden dosierte Tabletten für die Prüfung des Vitamin-C-Defizits in den Handel gebracht, welche sich auch recht gut für diesen Zweck eignen [4]. Ein neues Reagenzpapier auf Ascorbinsäure wurde ebenfalls von Förg ausgearbeitet.

Neben den bekannten Pökelzusätzen, die ja bis zu einem gewissen Grade von der Fleischschauverordnung zugelassen sind, muß noch auf eine Verbindung hingewiesen werden, welche aus verschiedenen Gründen, in erster Linie aber aus gesundheitlichen Erwägungen, verboten wurde und welche gerade in letzter Zeit die Organe der amtlichen Fleischschau, aber auch die Gerichte beschäftigt hat. Es handelt sich um die Fleischrötung mit *Sulfiten* oder *Präservesalz*. Sulfit, das Salz der schwefligen Säure, spaltet unter dem Einfluß von Mineralsäuren leicht Schwefeldioxyd (SO_2), ein stechend riechendes Gas, ab, das auch beim Verbrennen des Schwefels entsteht. Dieses bildet ebenfalls, wie weiter oben erwähnt, einen stabilen roten Muskelfarbstoff. Daneben wirkt es aber auch bleichend auf das Gewebe. Gerade diese Eigenschaft kann aber zu weitgehenden Täuschungen über die wirkliche Natur und Art der betreffenden Fleischware führen. Außerdem entsteht ein deutlicher Mißgeschmack.

Im Außendienst können Sulfite mit dem bereits erwähnten Kaliumjodatstärkepapier, das man in einen angesäuerten Fleischbrei eintaucht, durch dessen Blaufärbung nachgewiesen werden. Die Reaktion wird allerdings, wie bereits erwähnt, nicht nur von den Sulfiten gegeben, weshalb eine Nachprüfung im Laboratorium erfolgen muß. Diese kann qualitativ mit den Farbstoffen Fuchsin oder Pararosanilin erfolgen, indem die schweflige Säure diese Farbstoffe in eine farblose Verbindung umwandelt. Quantitativ läßt sich schweflige Säure durch Überdestillieren und anschließende jodometrische Bestimmung erfassen [5].

Vorkommnisse der letzten Monate lassen es als wünschenswert erscheinen, nachstehend eine kurze Arbeitsvorschrift für die *Bestimmung von Sulfit* in Hackfleisch, wie sie im städt. Laboratorium Zürich ausgeführt wird, wiederzugeben:

«25 g Hackfleisch werden mit 75 ml Wasser in einem Rundkolben aufgeschwemmt, mit 5 ml konzentrierter Phosphorsäure versetzt und unter Durchleiten von Kohlensäure durch Erhitzen destilliert. Zur Vermeidung des Schäumens werden vorteilhaft einige Tropfen Silikon-Antischaummittel zugegeben. Zur Vermeidung des Anbrennens stellt man den Kolben auf einen Asbestring.

Als Vorlage dient eine mit Wasser und einigen Millilitern Stärkelösung beschickte Peligotröhre. Vor Beginn der Destillation werden 0,5 ml einer 0,05-n-Jodlösung zugesetzt; von dieser werden während der Destillation jeweilen weitere gemessene Mengen in der Weise zugegeben, daß die blaue Farbe der Vorlage nicht vollständig verschwindet. Nach Beendigung der Destillation, d. h. sobald die Blaufärbung der Vorlage bestehen bleibt, wird der Überschuß an Jod mit einer 0,02-n-Natriumthiosulfatlösung (frisch aus 0,1-n-Thiosulfatlösung hergestellt) zurücktitriert.»

1 ml verbrauchter 0,05-n-Jodlösung entspricht 1,6 mg SO_2.

Je nach den Verhältnissen wird man für die Vorlage eine andere Konzentration der Jodlösung wählen, z. B. bei viel Sulfit eine 0,1-n-Jodlösung.

Seit geraumer Zeit beschäftigt eine weitere Klasse von Zusatzstoffen den Fleischschauer in immer stärkerem Maße. Es handelt sich um *emulgierende und wasserbindende Stoffe* einerseits und um *gerinnungshemmende Salze* andererseits. Die Zitrate, welche zur Gerinnungshemmung hauptsächlich im wissenschaftlichen Laboratorium angewandt werden, sind schon lange Zeit bekannt. Im Schlachthofbetriebe sind diese in den letzten Jahren durch die *Phosphate* und *polymeren Phosphate* verdrängt worden. Nebenbei sei bemerkt, daß diese Verbindungen auch als Fettemulgatoren dienen; auf Grund einer Diskussion im Jahre 1956 [6] soll die Emulsionswirkung auf eine Seifenbildung zurückzuführen sein. Grau und Wenker [7] schreiben die Wirkung der Phosphate einem erhöhten Quellvermögen der Fleischfaser zu. Ganz allgemein aber muß gesagt werden, daß die meisten Phosphate Wasser bis zur sechsfachen Menge ihres Eigengewichtes labil zu binden vermögen.

Unter den gebräuchlicheren Phosphatverbindungen kennen wir eine größere Reihe, angefangen bei den monomeren, gut wasserlöslichen, weiter zu den niedrig polymeren, immer noch wasserlöslichen bis zu den hochpolymeren Salzen, welche in Wasser schwer löslich sind. Ihre Verwendungsmöglichkeiten auf dem Lebensmittelsektor sind außerordentlich vielfältig,

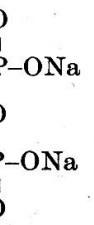
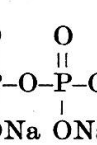
doch ist deren Zulässigkeit für Lebensmittel heute teilweise noch umstritten, wenn auch in einem Symposium, welches 1957 in Mainz stattfand [8], festgestellt wurde, daß der Mensch relativ hohe Dosen an Phosphaten ohne Nachteil verträgt.

Die Chemie der Polyphosphate und Polymetaphosphate ist heute eine spezielle Wissenschaft geworden. Es würde den Rahmen dieser Mitteilung sprengen, wenn wir näher darauf eintreten wollten. Immerhin verlangt die Bedeutung derselben, daß in der nachfolgenden Tabelle 2 und in einigen Ausführungen auf das Grundsätzliche hingewiesen wird.

Genau so vielfältig wie der chemische Aufbau ist die Analytik der Phosphate, welche uns in diesem Zusammenhang ganz besonders interessiert. Die Tatsache, daß in den meisten Lebensmitteln größere oder kleinere Mengen an Phosphorverbindungen bereits natürlicherweise vorhanden sind, erschwert den Nachweis eines Zusatzes von fremden Phosphaten. In mineralisierten Lebensmitteln, z. B. in Fleisch, welches durch Erhitzen mit starker Säure in Lösung gebracht (aufgeschlossen) wurde, läßt sich die Summe aller vorhandenen Phosphorverbindungen durch die bekannte Fäl-

Tabelle 2

Phosphat-Typen

Name	Typen	Wasserlöslichkeit Resorbierbarkeit
einfache:		
Metaphosphat	$NaPO_3$	gut
Orthophosphate . . .	Na_3PO_4, Na_2HPO_4 NaH_2PO_4, K-salze	gut
Pyrophosphate . . .	$Na_4P_2O_7$, $Na_2H_2P_2O_7$ usw.	gut (hydrolysierbar)
höher kondensierte:		
a) ringförmige: Metaphosphate, z.B. Trimeta- Tetrameta-		Mit zunehmendem Molekulargewicht in Wasser schwerer löslich und schlechter resorbierbar
b) kettenförmige: Polyphosphate, z.B. Tripoly- Tetrapoly-		
c) vernetzte kondensierte Phosphate	a) verzweigte Ketten b) Ring mit Seitenketten c) kombinierte Ringe und Ketten d) Tetraeder in Ringen, Schichten oder Raumnetzen	

lung mit Ammoniummolybdat als gelbes Ammoniumphosphormolybdat oder als Magnesiumpyrophosphat oder schließlich kolorimetrisch mit Molybdänblau bestimmen.

Eine derartige quantitative Bestimmung würde aber, wie erwähnt, für sich allein nichts darüber aussagen, ob die Phosphate zugesetzt oder ob sie schon ursprünglich im Untersuchungsmaterial vorhanden waren. Noch im Jahre 1955 wurde in einem Gutachten seitens einer Autorität festgestellt, daß es nicht möglich sei, die verschiedenen Phosphattypen analytisch auseinanderzuhalten. Inzwischen ist es aber gelungen, mit einer äußerst eleganten Methode die verschiedensten Phosphatarten voneinander zu trennen und großenteils zu identifizieren; dies geschieht auf dem Wege über die Papierchromatographie.

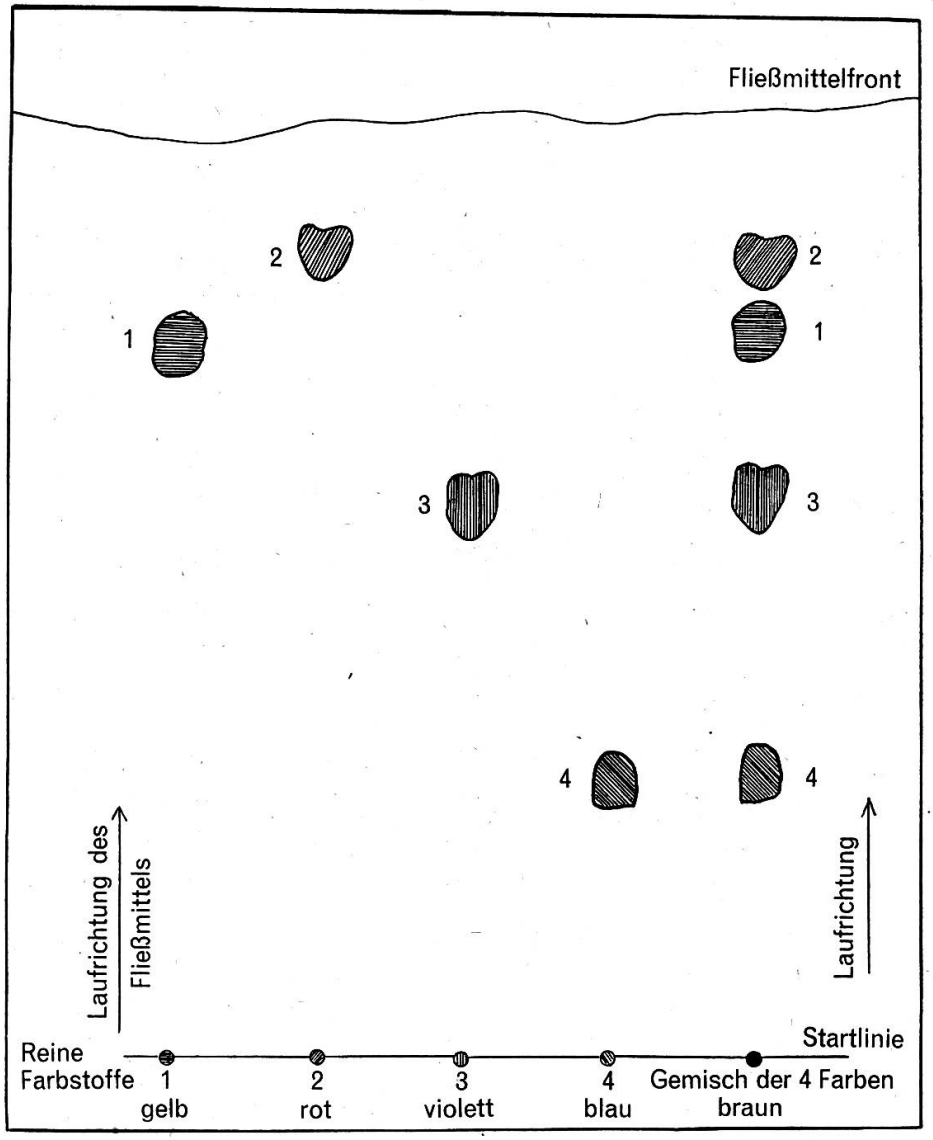


Abb. 1 Beispiel eines Papier-Chromatogramms von Farbstoffgemischen

Die *Papierchromatographie* wird vermutlich in nächster Zeit auch in tierärztlichen Kreisen wegen der Einfachheit ihrer Ausführung eine ganz besondere Bedeutung gewinnen, weshalb hier ganz kurz auf deren Prinzip eingetreten werden soll:

Schon Goppelsröder machte anfangs dieses Jahrhunderts darauf aufmerksam, daß sich die Kapillarkräfte von Filterpapier zur Trennung gewisser Substanzen eignen. Die moderne Papierchromatographie benützt vorwiegend diese günstigen Eigenschaften. Trägt man z. B. ein Gemisch von 4 Farbstoffen punktförmig am unteren Ende eines senkrecht aufgehängten Filterpapiers auf und saugt mit diesem Papier von unten her Flüssigkeit (Laufmittel, Fließmittel) von bestimmter Zusammensetzung auf, so löst diese das Farbstoffgemisch und trägt es beim Aufsteigen je nach Art des Farbstoffes mehr oder weniger weit. Damit wird der das Gemisch enthaltende Punkt in 4 verschiedene Punkte aufgeteilt, die in verschiedener Distanz vom Startpunkt entfernt sind und die reinen Farbstoffkomponenten darstellen (Abb. 1).

Bei geeigneter Versuchsanordnung läßt sich das gleiche Verfahren auch auf Gemische von monomeren und polymeren Phosphaten anwenden, wobei eine scharfe Trennung einzelner Phosphate erreicht werden kann. Die Zonen bzw. Punkte werden dadurch sichtbar gemacht, daß man die bereits erwähnte Molybdänblau-Reaktion durch Aufsprühen des Reagens auf dem Papier durchführt, wobei dann die einzelnen Phosphate in blauer Farbe hervortreten. In Abb. 2 ist das Chromatogramm von technischem Tripolyphosphat, in Abb. 3 dasjenige von Polymetaphosphat wieder-

Papierchromatographische Trennung von Phosphat-Gemischen

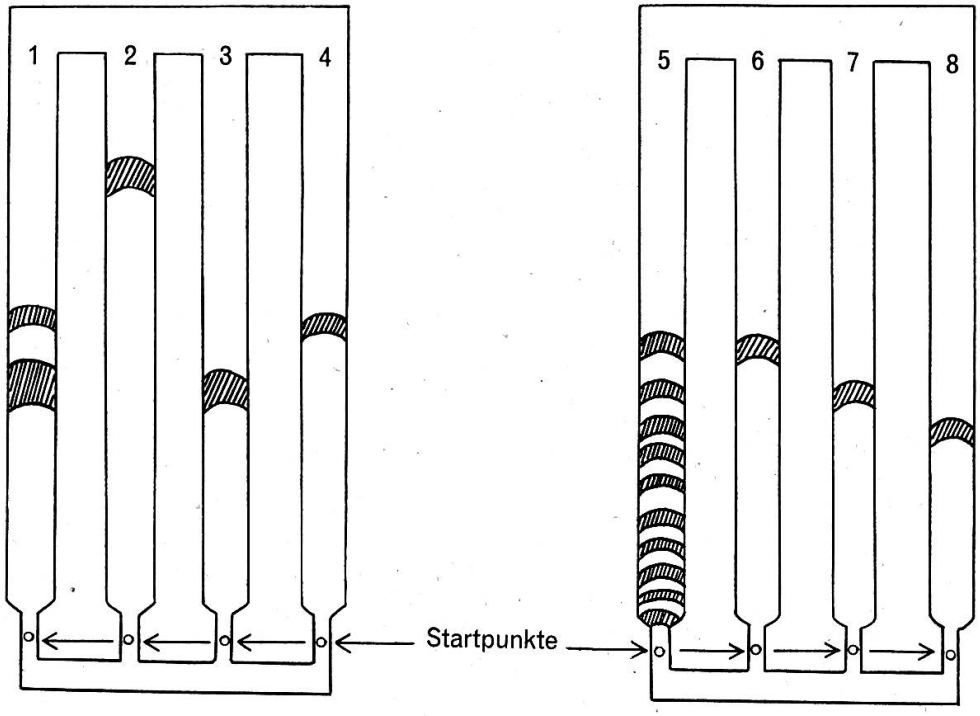


Abb. 2

Trennung von Tripolyphosphaten (1)

2 = reines Orthophosphat
3 = reines Tripolyphosphat
4 = reines Pyrophosphat

Abb. 3

Trennung von Polymetaphosphaten (5)

6 = reines Pyrophosphat
7 = reines Tripolyphosphat
8 = reines Metaphosphat

gegeben. Bei letzterem ist deutlich ersichtlich, daß Polymetaphosphat ein Gemisch von mindestens 10 Polymeren darstellt[1].

Wird dieses Verfahren für die Fleischuntersuchung angewandt, so kann man z. B. nach Gassner (Wiesbaden) [8] so vorgehen, daß feingehacktes Fleisch auf den Startpunkt aufgetragen wird; Nielsch (Ludwigshafen) [8] dagegen verwendet hierzu ein Fleischzentrifugat. Von unten her steigt dann das Laufmittel (Lösungsmittel) durch Kapillarwirkung auf, wobei die verschiedenen Phosphatverbindungen von diesem gelöst und mehr oder weniger weit getragen werden. Als Laufmittel für Phosphate haben sich z. B. Gemische von Wasser mit Isopropanol, Isobutanol und Ammoniak bewährt. Durch paralleles Mitlaufenlassen von reinen Testsubstanzen (2–4, 6–8) bekannter Zusammensetzung lassen sich die entsprechenden Stellen im Hauptchromatogramm deshalb gut identifizieren, weil der sogenannte r_F-Wert, das ist das Verhältnis des Wanderungsweges der Substanz zum Wanderungsweg des Laufmittels, unter gleichbleibenden Bedingungen eine konstante Größe für jede Substanz ist. – Wir können uns recht gut vorstellen, daß es auf diese Weise gelingt, natürliche, im Fleisch vorkommende Phosphorverbindungen von den künstlich zugesetzten zu unterscheiden.

Im Nachstehenden sollen einige weitere Hilfsstoffe und Zusätze nur summarisch gestreift werden:

Die eigentlichen *Bindemittel*, wie Pektin, Carubin (Johannisbrotkernmehl), Agar-Agar, Carrageen, Methylzellulose (Tylose), Glykocellon (Carboxymethylzellulose) usw., vermögen Wasser in ungleich größeren Mengen zu binden, als die soeben beschriebenen Phosphate. Sie sind schon deshalb unerwünscht, weil sie den Konsumenten über die wirkliche Natur und den Charakter eines Fleischproduktes täuschen können. Aus ähnlichen Erwägungen heraus wurden stärkehaltige Produkte nur für eine ganz beschränkte Zahl von Fleischzubereitungen, nämlich für Pains und Fleischpasten, zugelassen.

Von den *Antioxydantien* haben wir bereits einen wichtigen Vertreter, die Ascorbinsäure oder Vitamin C, kennengelernt. Antioxydantien sind Stoffe oder Verbindungen, welche die Lebensmittel vor der Einwirkung von Luftsauerstoff, von Licht und von Metallspuren schützen sollen. Unter den natürlich vorkommenden Antioxydantien mögen die Tocopherole (Vitamin E) erwähnt werden, die normalerweise im Fleisch stets in geringen Mengen nachgewiesen werden können, dann die Zitronensäure, die nicht zugelassene Citraconsäure (Derivat aus Zitronensäure), und das Lezithin. Von den synthetischen Antioxydantien wurden in beschränktem Umfange für Rinds-, Schweine- und Geflügelfett sowie für Fette, die zu Suppenpräparaten und dergleichen dienen, zugelassen:

---

[1] Der Firma Friedrich Steinfels, Zürich (Herrn Weiss) sei an dieser Stelle für die Überlassung der Chromatogramme bestens gedankt.

Propylgallat	bis zu 0,01 % des Fettes
Octyl- und Dodecylgallat	bis zu 0,015 % des Fettes
Butylhydroxyanisol	bis zu 0,02 % des Fettes

Hingegen ist die in den USA viel verwendete Nordihydroguajaretsäure bei uns nicht zugelassen worden, weil deren Harmlosigkeit nicht unbedingt erwiesen ist. Es sei im übrigen auf Art. 443 der eidg. Lebensmittelverordnung aufmerksam gemacht, wo weitere Details ersichtlich sind.

Die *Konservierungsmittel* sind prinzipiell zur Verwendung bei den eigentlichen Fleischwaren verboten. Art. 111 der Fleischschauverordnung gestattet einige wenige Ausnahmen für Fisch- und Krustentierpräparate, wobei auf der Packung die Art der Konservierung anzugeben ist. Aus prinzipiellen Erwägungen mußten selbst harmlose Konservierungsmittel, wie die in letzter Zeit bekannt gewordene Sorbinsäure, verboten werden.

Die leider im Ausland da und dort verwendeten *Antibiotica*, wie z. B. das Aureomycin, sind bei uns für Fleischwaren nicht gestattet, weil sie auch beim Konsumenten gewisse pharmakologische Wirkungen ausüben dürften (z. B. Angewöhnung). Sie können in erster Linie mit Hilfe biologischer Tests nachgewiesen werden.

Farbstoffe werden verbotenerweise auch heute noch hin und wieder zum Auffärben von Wursthüllen, aber auch für andere Zwecke, wo mit der Nitritrötung nichts erreicht werden kann, verwendet, wie z. B. Cochenille, aber auch andere, vor allem synthetisch erzeugte Farbstoffe. Einzig das harmlose Methylviolett ist zur Stempelung von Fleischwaren gestattet, wenn man davon absieht, daß einige natürliche Gewürze, welche bei Fleischpräparaten Verwendung finden, ebenfalls natürliche Farbstoffe enthalten und daß für Anchovis ein Zusatz von reinem Eisenoxyd zugelassen ist. Bei der Identifizierung der künstlichen Färbung von Wurst- und Fleischwaren ist heute die Papierchromatographie ein unentbehrliches Hilfsmittel geworden und läßt den unzweideutigen Nachweis einer künstlichen Färbung in einfacher, einwandfreier Weise und innert verhältnismäßig kurzer Zeit erbringen.

Die *Bleichung* von Därmen ist, im Gegensatz zu der soeben erwähnten Kategorie, gestattet, unter der Voraussetzung, daß die behandelten Produkte vor der Verwendung so ausgewaschen werden, daß von den Bleichmitteln nichts mehr nachgewiesen werden kann. Dieser Nachweis erfolgt im Laboratorium mit sehr empfindlichen Methoden.

Schließlich sei noch auf die *Fleischzartmacher* (Meat-Tenderizers) auf Fermentbasis aufmerksam gemacht. Diese dürfen nur im privaten Haushalt verwendet werden, und zwar nur für Fleisch, welches nachher gekocht wird, so daß die betreffenden proteolytischen Fermente zerstört werden. Ihre Verwendung im Gastgewerbe und durch Metzger ist vor allem deshalb nicht gestattet, weil sie zu Täuschungsmöglichkeiten über die Natur und

Qualität des in den Verkehr gebrachten Fleisches Anlaß geben können; dies widerspricht aber den Grundprinzipien der Lebensmittelgesetzgebung.

Mit dieser bewußt unvollständigen Übersicht möge eine kurze Zusammenfassung über Natur, Chemie und Analytik derjenigen wichtigeren Produkte abgeschlossen werden, mit welchen sich der amtliche Fleischschauer, aber auch der Praktiker, heute notgedrungen zu befassen hat.

Zusammenfassung

Der Autor gibt einen Überblick über die heute in metzgereitechnischer Hinsicht wichtigsten zugelassenen und verbotenen Zusatzstoffe, ihre Eigenschaften und ihre Nachweismöglichkeiten. Das ursprüngliche Referat wurde für die vorliegende Publikation umgearbeitet und durch neuere Arbeiten ergänzt.

Résumé

L'auteur donne un aperçu des plus importants adjuvants – autorisés ou défendus – utilisés actuellement en technique de boucherie. Il indique aussi les moyens de les détecter. Le rapport original a été remanié pour cette publication et complété par de nouveaux travaux.

Riassunto

L'autore dà uno sguardo sulle sostanze principali che sotto l'aspetto tecnico della macelleria sono oggi usate o vietate in aggiunta alle carni, nonchè sulle loro proprietà e possibilità di identificazione. La relazione primitiva è stata rifatta per la presente pubblicazione e completata con nuove ricerche.

Summary

The author gives a review of the substances which are allowed or forbidden to be added to meat preparations their peculiarities and possibilities of identification. The primary report on the subject has been worked out anew and completed by reviews on later publications.

Literatur

[1] Official Methods of A. O. A. C. 8. Auflage, S. 389 (1955). – [2] Dahn und Loewe; Chimia *12*, 362 (1958). – [3] Deutsche Lebensmittelrundschau *52*, 181 (1956), Ztschr. f. Lebensmittelunters. u. Forschung *108*, 28 (1958). – [3a] Deutsche Lebensmittelrundschau *54*, 269 (1958). – [3b] Deutsche Lebensmittelrundschau *55*, 3 (1959). – [4] Lebensmittelbuch, Schweiz. 5. Aufl. (1960), 1. Teil, Kapitel Vitaminbestimmungen. Koch und Brettauer, Fruchtsaftindustrie *2*, 60 (1957) und viele andere. – [5] Schweiz. Lebensmittelbuch, 4. Aufl., S. 306, vgl. auch: Annales des Falsifications et des Fraudes *47*, 32 (1954). – [6] Deutsche Lebensmittelrundschau *52*, 209 (1956). – [7] Deutsche Lebensmittelrundschau *52*, 130 (1956). – [8] Kondensierte Phosphate in Lebensmitteln, Springer Verlag (1958).