

Belgrad D-E-F

Willy
Nitrit in hävammelebens-
F-2

Klement M ö h l e r (Deutsche Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie, München): Reaktionsprodukte von Nitrit in Fleischerzeugnissen.

Zusammenfassung

Der Abbau des Nitrits bei der Herstellung von Fleischerzeugnissen erfolgt auf chemischem Wege (unter Einbeziehung der Wirkung von fleischeigenen Enzymen) und andererseits heterofermentativ durch Mikroorganismen.

Im Falle der Brühwurstherstellung umfasst der erste Weg mindestens 2 Reaktionsabläufe, deren bestimmbares Oxydationsprodukt Nitrat ist, während als erste Stufe der Reduktion Stickoxyd in Frage kommen dürfte. Die weiteren Reaktionsprodukte mit dem Substrat Fleisch würden dann vom Stickoxyd ausgehen und nicht vom Nitrition. Ein Abbau im Sinne einer "van Slyke"-Reaktion ist sehr unwahrscheinlich, auch die Bildung von Ammoniumionen konnte bisher nicht nachgewiesen werden.

Summary

The reduction of nitrite in meat products is due to chemical reaction (included mammalian enzyme systems) and on the other side to bacterial enzymes.

In the production of cooked sausages the nitrite level is diminished by at least two chemical (enzymic) reactions. Nitrate can be determined as a product of oxidation, whereas nitric oxid may be the favored product of the first step of reduction. Therefore nitric oxid and not nitrite ion gives the following reaction products with meat. There is no evidence for a reaction according to "van Slyke" or for the production of ammonium ion.

Einführung

In der Bundesrepublik Deutschland ist für Nitritpökelsalz ein Gehalt zwischen 0,5 und 0,6 % Natriumnitrit in Kochsalz vorgeschrieben. Bei einem Zusatz von maximal 2,5 % Salz zur Herstellung von Brühwurst ergibt sich ein Ausgangswert von maximal 150 p.p.M. Natriumnitrit in der Wurstmasse. Untersucht man handelsübliche Brühwürste, die mit Nitritpökelsalz in der angegebenen Dosierung angefertigt wurden, so findet man Gehalte

Belgrad D-E-F

Willy
Nitrit in häuslicher Fleischverarbeitung
F-2

Klement M ö h l e r (Deutsche Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie, München): Reaktionsprodukte von Nitrit in Fleischerzeugnissen.

Zusammenfassung

Der Abbau des Nitrits bei der Herstellung von Fleischerzeugnissen erfolgt auf chemischem Wege (unter Einbeziehung der Wirkung von fleischeigenen Enzymen) und andererseits heterofermentativ durch Mikroorganismen.

Im Falle der Brühwurstherstellung umfasst der erste Weg mindestens 2 Reaktionsabläufe, deren bestimmbares Oxydationsprodukt Nitrat ist, während als erste Stufe der Reduktion Stickoxyd in Frage kommen dürfte. Die weiteren Reaktionsprodukte mit dem Substrat Fleisch würden dann vom Stickoxyd ausgehen und nicht vom Nitrit. Ein Abbau im Sinne einer "van Slyke"-Reaktion ist sehr unwahrscheinlich, auch die Bildung von Ammoniumionen konnte bisher nicht nachgewiesen werden.

Summary

The reduction of nitrite in meat products is due to chemical reaction (included mammalian enzyme systems) and on the other side to bacterial enzymes.

In the production of cooked sausages the nitrite level is diminished by at least two chemical (enzymic) reactions. Nitrate can be determined as a product of oxidation, whereas nitric oxid may be the favored product of the first step of reduction. Therefore nitric oxid and not nitrite ion gives the following reaction products with meat. There is no evidence for a reaction according to "van Slyke" or for the production of ammonium ion.

Einführung

In der Bundesrepublik Deutschland ist für Nitritpökelsalz ein Gehalt zwischen 0,5 und 0,6 % Natriumnitrit in Kochsalz vorgeschrieben. Bei einem Zusatz von maximal 2,5 % Salz zur Herstellung von Brühwurst ergibt sich ein Ausgangswert von maximal 150 p.p.M. Natriumnitrit in der Wurstmasse. Untersucht man handelsübliche Brühwürste, die mit Nitritpökelsalz in der angegebenen Dosierung angefertigt wurden, so findet man Gehalte

von Nitrit im Bereich von 2 - 40 p.p.M. und von Nitrat im Bereich von 20 - 70 p.p.M. (als NaNO_2). Der Anteil an Nitrit, der in Form von Stickoxyd am Pökelfarbstoff beteiligt ist, beträgt nur etwa 10 p.p.M. und die Schätzung ergibt somit einen Verlust von 40 - 80 % des eingesetzten Nitrits.

Schon seit langem hat man sich mit der Frage beschäftigt, welche Reaktionsprodukte an diesem Defizit^{verius} Anteil haben und neuerdings hat das Interesse zugenommen, seit man festgestellt hat, dass unter den Nitrosaminen hoch cancerogene Stoffe vorkommen. Vom chemischen Standpunkt aus ist die Bildung von Nitrosaminen in Fleischerzeugnissen zwar wenig wahrscheinlich, da die Reaktion der sekundären Amine mit salpetriger Säure und nicht mit dem Nitrition erfolgen soll. Die gleichen Reaktionsbedingungen sind allerdings auch für die Reaktion nach van Slyke anzunehmen, die vielfach für den Nitritabbau in Fleischerzeugnissen als massgeblich betrachtet wird. Auch die Bildung von Nitrosodimethylamin in Heringsmehl (F.Ender u. Mitarb., Naturwissenschaft 51 637, 1964) gibt zu Bedenken Anlass, wenn auch in diesem Fall hohe Nitritkonzentrationen und hohe Trocknungstemperaturen angewendet wurden.

Die Möglichkeiten des Abbaus von Nitrit kann man in 2 Gruppen zusammenfassen:

- 1) chemische Reaktionen und fermentative Umwandlungen durch fleischeigene Enzyme
- 2) heterofermentativ bedingte Veränderungen durch Mikroorganismen.

Dabei ist nicht ausgeschlossen, dass in beiden Gruppen gleichartige Reaktionen ablaufen, jedoch kompliziert die Anwesenheit und Mitwirkung von Mikroorganismen die Vorgänge ausserordentlich. Man wird daher zunächst die erste Gruppe betrachten und als Objekt die Brühwurst wählen, da in ihr die Mikroorganismen technisch nicht notwendig, ja sogar unerwünscht sind. Vor allem lässt sich auch die Brühwurstherstellung verhältnismässig leicht als Laboratoriumsversuch reproduzieren. Darüber hinaus kann man natürlich auch definierte^{misirittels} Substanzen aus Muskelfleisch mit Nitrit umsetzen.

Versuche mit Modell-Brühwurst

Das verwendete Fleisch stammte stets vom Hinterschlegel des Rindes und wurde 3 - 6 Tage nach der Schlachtung entnommen. Bindegewebe und Fett wurden so weit als möglich entfernt und durch Bearbeitung mit Wolf und elektrischem Mixgerät unter Zusatz von Wasser ein Fleischbrei gewonnen. Diesem Brei wurden die verschiedenen Zusätze wie Kochsalz, Natriumnitrit usw. in Form von Lösungen beigemischt. Die Masse wurde in Gläser mit dicht sitzendem Metalldeckel unter weitgehender Vermischung von Luftblasen eingefüllt und zur Einleitung der Umrötung 60 min. bei 50° C im Wasserbad des Thermostaten gehalten. Zur Coagulation wurde dann die Temperatur auf 75° C erhöht und 30 min. gehalten. Diese Verarbeitung entspricht weitgehend der Brühwurstherstellung, wobei das Durchröten und Räuchern durch die erste Behandlung im Wasserbad ersetzt ist. Nach Abkühlen in Leitungswasser wurde der gesamte Inhalt der Versuchsgläser im Elektromix zerkleinert und die homogene Masse zu den analytischen Bestimmungen verwendet. Die Nitrit/Nitratbestimmung erfolgte nach einer Kombination der Verfahren von Grau und Mirna sowie Follet und Ratcliff, worüber in der Zeitschr. Lebensm. Unters. u. Forschung 125, 337 (1964) berichtet wurde. Diese Methode ist zwar nicht die empfindlichste, aber gegen Störungen sehr wenig anfällig. Sie hat weiterhin den Vorteil, dass das eingesetzte Nitrit, das nach der Bearbeitung übrig bleibende Nitrit und das gebildete Nitrat unter gleichen Arbeits- und Konzentrationsbedingungen ermittelt wird, sodass die Relation der gemessenen Extinktionen unmittelbar die prozentualen Umsetzungen angibt. Die angegebenen Versuchsbedingungen wurden aus einem grösseren Versuchsmaterial mit entsprechenden Variationen ausgewählt, auf die hier nicht näher eingegangen werden soll. Mit dem Standardversuch war die Aufstellung einer ersten Bilanz möglich, in der bei einer grösseren Zahl von Einzelversuchen das nicht abgebaute Nitrit mit einer Abweichung von $\pm 1,7\%$ fixiert werden konnte. Die Ergebnisse lauten:

Einsatz 150 p.p.M. Natriumnitrit	
auf Muskelfleisch	100 % N
Nicht abgebautes Nitrit	61,9 % $\pm$ 1,7 N
gebildetes Nitrat	13,7 % N
Stickoxydanteil am Pökelfarbstoff	
und unbekannte Abbauprodukte	24,4 % N

Berücksichtigt man den Stickoxydanteil am Pökelfarbstoff mit etwa 7 % N, so ist der Verlust an Nitrit durch unbekannte Abbauprodukte im Modellversuch etwa halb so hoch, als bei der in der Praxis zu beobachtenden unteren Verlustgrenze. Um den Vergleich mit der Praxis fortzusetzen, wurden zunächst ohne Rücksicht auf die Art der Abbauprodukte die Möglichkeiten geprüft, die eine Erhöhung des Nitritverlustes herbeiführen können. Die wichtigste Möglichkeit ist ein Abbau während einer Lagerung zwischen Herstellung und endgültiger Verarbeitung des Brätes. Dieser Vorgang liess sich durch Lagerung des Versuchsmaterials im Kühlschrank über mehrere Tage darstellen. Hierbei kann der Nitritgehalt stark abnehmen, während der Nitratgehalt nur geringfügig zunimmt, sofern Nitrat nicht durch Mikroorganismen abgebaut wird. Der Nitritabbau lässt sich bei dieser Lagerung nicht reproduzieren, eine teilweise Hemmung durch Konservierungsmittel wie Formaldehyd ist möglich. Dieser Abbau dürfte daher vorwiegend durch Mikroorganismen verursacht sein und soll daher bei der weiteren Betrachtung der Modellversuche ausscheiden. Erwartungsgemäss setzt Ascorbinsäure den restlichen Nitritgehalt stark herab, während die Bildung von Nitrat nicht negativ beeinflusst wird. Die Differenz der Modellversuche gegenüber den Ergebnissen der Praxis beruht daher einerseits auf der Wirkung von Mikroorganismen, andererseits auf der möglichen Verwendung von Ascorbinsäure.

Für die Modellversuche wurden weitere Versuchsvarianten eingeführt. Bei Erhöhung des p_H - Wertes der Masse durch Zusatz von NaOH oder $NaHCO_3$ nimmt der Nitritabbau stark ab, während die Nitratbildung nur teilweise vermindert wird. Ebenso nimmt

die Bildung von Pökelfarbstoff, also die prozentuale Umrötung ab. Bei steigenden Nitritzusätzen bis zu 1800 p.p.M. nimmt der Nitritabbau proportional zum Zusatz zu, während die Nitratbildung nicht in gleichem Masse erhöht wird.

Aus diesen Beobachtungen ergibt sich der Schluss, dass nach Ausschaltung von heterofermentativen Vorgängen mindestens 2 chemische Reaktionsabläufe stattfinden, die auch durch fleischeigene Fermente gesteuert sein können.

Unter den Bedingungen des Modellversuchs konnte keine Bildung von Ammoniumionen festgestellt werden. Im Bereich von p_H 4,8 - 6,6 ist auch keine Reaktion von Nitrit mit Ammoniumionen zu beobachten, wenn man mit Reinsubstanzen den Modellversuch entsprechend der Brühwurstherstellung durchführt.

Demnach ist ein Abbau von Nitrit im Sinne einer van Slyke - Reaktion unter den Bedingungen der Brühwurstherstellung sehr unwahrscheinlich, was nicht ausschliesst, dass auf anderem Wege Stickstoff als Endprodukt auftritt.

Die Bildung von gasförmigem Stickoxyd durch fleischeigene Enzymsysteme bei hohen Nitritzusätzen wurde von C.L. Walters und A.McM. Taylor (Food Technology 17, 118 (1963)) nachgewiesen. Bei der Brühwurstherstellung dürfte in der ersten Abbaustufe Stickoxyd entstehen und die weiteren Reaktionsprodukte mit den Fleischbestandteilen würden dann vom Stickoxyd und nicht vom Nitrit ausgehen.