

## Einfluss verschiedener Faktoren auf die Bildung von Nitrosaminen in Fleischerzeugnissen.

Kl. MÖHLER und O. L. MAYRHOFER

Deutsche Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie, München  
Bundesrepublik Deutschland

Während die cancerogene Wirkung von Nitrosaminen im Tierversuch einwandfrei nachzuweisen ist und über die spezifische, organotrope Wirkung, sowie über die minimale, wirksame Dosis eingehende Untersuchungen vorliegen (1), konnte eine gleichartige Wirkung beim Menschen bisher nicht bestätigt werden. Insbesondere besteht völlige Unklarheit über den Umfang, in dem die Ergebnisse der Tierversuche auf den menschlichen Organismus übertragen werden können. Der Lebensmitteltechnologe hat daher die Aufgabe, zusammen mit dem Lebensmittelhygieniker geeignete Massnahmen zu ergreifen, um eine mögliche Bildung von Nitrosaminen in Lebensmitteln zu verhindern oder so gering wie möglich zu halten. Lässt man zunächst die besonderen Faktoren wie Temperatur, Reaktionszeit, pH-Wert und Konzentration ausser Acht, so kann man feststellen, dass sich Nitrosamine umso leichter bilden, je schwächer basisch das Amin ist. Die Basizität der Aminogruppe nimmt mit steigender Molekülgrösse der Substituenten ab und so unterscheidet sich z.B. die prozentuale Nitrosaminausbeute zwischen Dipropylamin und Diphenylamin bei pH 2 um den Faktor  $10^3$  (2). Andererseits ist die cancerogene Wirkung um so schwächer, je grösser der Substituent ist. Gegenüber der hohen Aktivität des Dimethylnitrosamins (DMNA) und des Diäthylnitrosamins (DNA) zeigt Diphenylnitrosamin überhaupt keine cancerogene Wirkung (1, 2). Wir glauben daher, dass es bei Lebensmitteln vorerst genügt, die Untersuchungen auf die Nitrosamine mit kurzen Alkylketten bis zum Dipropylnitrosamin (DPNA) zu beschränken, zudem der Arbeitsaufwand für die sonst nicht besonders komplizierten Analysenverfahren sehr gross ist (3 a). Neben der Untersuchung von Lebensmitteln erscheint es zweckmässig, die Bildungsmöglichkeiten von Nitrosaminen in Lebensmitteln zu studieren, um auch auf diesem Wege, d.h. durch zweckmässige gelenkte Produktion, die Möglichkeit einer Intoxikation auszuschalten.

### MODELLVERSUCHE

In unseren Modellversuchen, über die an anderer Stelle eingehend berich-

tet wird (3 b), haben wir Diäthylamin unter verschiedenen Bedingungen mit Nitrit umgesetzt. Wie zu erwarten war, nimmt mit fallendem pH-Wert (7 — 3,6) die Bildung von DENA zu. Ebenso erhöht sich die Ausbeute durch steigende Nitritkonzentrationen bei konstantem pH-Wert und bei gleich bleibendem Einsatz an Amin. Nicht so ausgeprägt ist eine Zunahme der DENA — Bildung mit steigenden Diäthylaminmengen bei konstanter Nitritmenge. Dies führt dazu, dass mit sehr geringen Nitritmengen (z.B. 0,01 %  $\text{NaNO}_2$  in  $\text{H}_2\text{O}$ ) auch bei hundertfachem Aminüberschuss kaum eine Nitrosaminbildung nachweisbar ist. Bei Zimmertemperatur verläuft eine Nitrosaminbildung in den ersten 8 Stunden direkt proportional zur Zeit nimmt dann stark ab und hört nach einem Tag völlig auf. Temperaturerhöhung beschleunigt die Reaktion ohne die Ausbeute stark zu erhöhen. Von besonderer Bedeutung ist die Wirkung eines Zusatzes von Glycin. Im gesamten untersuchten pH-Bereich von pH 4,2 bis 7 führte ein Zusatz von Glycin zum Gemisch Diäthylamin/Natriumnitrit (Molverhältnis 5:1:1) zu einer starken, teilweise völligen Hemmung der Nitrosaminbildung. Da das Nitrit hierbei nicht angegriffen bzw. zerstört wird, ist anzunehmen, dass durch die Salzbildung zwischen Glycin und Nitrit die Dissoziation des Nitrits und die Bildung freier salpetriger Säure stark zurückgedrängt wird. Bei der ohnehin geringen Reaktionsbereitschaft des stark basischen Diäthylamins unterbleibt daher die Nitrosaminbildung.

Wir gingen bei diesen Versuchen von der Tatsache aus, dass in Fleisch und Fleischerzeugnissen ein im Verhältnis zum Nitritzusatz nicht unbeträchtlicher Gehalt an freien Aminosäuren vorliegt. Die bisherigen Modellversuche mit Fleisch liessen demgemäss noch keine Nitrosaminbildung erkennen, jedoch sollen die Versuche systematisch unter Einbeziehung verschiedener Substrate ergänzt werden. Eine Beteiligung von Mikroorganismen an der Bildung von Nitrosaminen ist denkbar, aber nicht Gegenstand unserer Arbeiten.

#### UNTERSUCHUNGSERGEBNISSE AN LEBENSMITTELN

Nach dem von uns beschriebenen Verfahren (3 a) — Extraktion mit Dichlormethan, Wasserdampfdestillation, Reinigung der Extrakte, Trennung durch Gaschromatographie, Nachweis auf Dünnschichtplatten mit Griess — Reagens (4) und Ninhydrin, Mengenbestimmung durch Vergleich mit Standardzusatz — konnten wir bisher in unbehandeltem Fleisch, in Tilsiter Käse und in Mehl (auch nach längerem Erhitzen) keine Nitrosamine (DMNA, DENA, DPNA) nachweisen. Die Nachweisgrenze konnten wir durch Verfeinerung der Methodik bis auf weniger als 5 Mikrogramm pro kg Lebensmittel (5 p.p.b.) senken. In gepökelten, rohen oder erhitzten Fleischerzeugnissen mit einem Nitritgehalt von 10 p.p.m. und darunter, haben wir in zwei Fällen positive Befunde erhalten. In einer Rohwurst waren 5 p.p.b. DENA

und in einem gepökelten, geräucherten und gekochten Schweinebauch die gleiche Menge DPNA nachweisbar. In einem Dosenrippchen, das 50 p.p.m. Nitrit enthielt, fanden wir je 5 p.p.b. DENA und DPNA, in der gelatinehaltigen Aufgussflüssigkeit noch zusätzlich 20 p.p.b. DMNA.

#### DISKUSSION

Nach den bisherigen Untersuchungen über die Möglichkeiten einer Nitrosaminbildung und nach den Ergebnissen der Lebensmittelanalytik ist die Gefahr einer Synthese von stark cancerogenen Nitrosaminen mit kurzen Alkylketten (DMNA, DENA, DPNA) sehr gering, jedoch sehr wahrscheinlich abhängig von der Nitritkonzentration. Ein Zusatz von Natriumnitrit und Salpeter sollte daher bei der Herstellung von Lebensmitteln auf das technisch notwendige Mindestmass beschränkt werden und es erscheint empfehlenswert, dass der Restgehalt an Natriumnitrit in Lebensmitteln die Grössenordnung von 10 p.p.m. nicht übersteigt. Im Hinblick auf die bakteriostatische Wirkung des Nitrits, vor allem gegen Clostridien (5), wird von verschiedener Seite ein höherer Nitritgehalt als wünschenswert betrachtet. Es ist zu diskutieren, welchem Gefahrenmoment die grössere Bedeutung zukommt.

#### LITERATUR

1. Druckey, H. und Mitarb.: Z. Krebsforschung 69, 103—201 (1967).
2. Sander, J., F. Schweinsberg und H. P. Menz: Hoppe Seyler's Z. Physiol. Chemie 349, 1691—97 (1968).
3. a. Möhler, Kl. und O. L. Mayrhofer: Z. Lebensm. Unters. Forschung 135, 313—318 (1968);  
b. dieselben, loc.cit. in Vorbereitung
4. Preussmann, R. und Mitarb.: Z. Analyt. Chemie 202, 187 (1964).
5. Pivnick, H. und Mitarb.: Food Technol. 21, 204 (1967)
6. Inklaar, P. A.: Vlees distributie en vlees technologie 2, 238 (1967).