

STUDIE DES ZUSTANDES UND DER VERFÜGBARKEIT VON NITRIT IN DEN FLEISCHPRODUKTEN ZUR FORMUNG VON NITROAMINEN.

A.FROUIN, D.JONDEAU, M.THENOT
 SOCIETE OLIDA ET CABY ASSOCIES
 FORSCHUNGSABTEILUNG

Die Autoren kalkulieren den Zustand des Nitrits in den Bedingungen des pH und Redox der Fleischprodukte, und zeigen, dass es in Form von NO ist.

Sie bestätigen anschliessend, dass eine gewisse Anzahl Körper dies NO festlegen können, es dabei aber mehr oder weniger zur Dosierung nach GRIESS verfügbar lassen.

Sie stellen fest, dass organische Säuren starke Festiger sind, und die Formung von Nitroaminen in ausgereiften oder fermentierten Produkten stören oder verhindern müssten.

ETUDE SUR L'ETAT ET LA DISPONIBILITE DU NITRITE DANS LES PRODUITS DE VIANDE POUR LA FORMATION DE NITROSAMINES.

A.FROUIN, D.JONDEAU, M.THENOT
 SOCIETE OLIDA ET CABY ASSOCIES
 SERVICE DE RECHERCHE

Les auteurs calculent l'état du nitrite dans les conditions de pH et Redox des produits de viande, et montrent qu'il est sous forme NO.

Ils confirment ensuite qu'un certain nombre de corps peuvent fixer ce NO tout en le laissant plus ou moins disponible pour le dosage selon GRIESS.

Ils notent que les acides organiques sont de puissants fixateurs, et doivent gêner ou empêcher la formation de nitrosamines dans les produits maturés ou fermentés.

ENGLISH

STUDIES ABOUT THE STATE AND THE DISPONIBILITY OF NITRITE IN MEAT PRODUCTS FOR NITROSAMINE FORMATION.

A.FROUIN, D.JONDEAU, M.THENOT

The authors calculate the nitrite state for pH and redox conditions in meat products and show that it is in the form NO.

Then they corroborate that a good many substances are able to fix NO, keeping for it, more or less, the possibility to be measured by Griess.

They noted that organic acids are strong chelators and must interfere with or stop nitrosamine formation in ripened or fermented products.

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТОЯНИЯ И НАЛИЧНОСТИ НИТРИТА В МЯСНЫХ ПРОДУКТАХ ДЛЯ ОБРАЗОВАНИЯ НИТРОЗАМИНОВ.

А.ФРУЕН, Д.ЖОНДО, М.ТЕНО
 Ассоциированные фирмы
 ОЛИДА и КАБИ
 ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ОТДЕЛ

Авторы производят расчет состояния нитрита в условиях pH и Редокс мясных продуктов, и показывают, что он находится в форме NO.

Затем они подтверждают, что некоторое число тел может фиксировать этот NO, все же оставляя его наличным для дозирования по методу ГРИСС.

Они отмечают, что органические кислоты - мощные фиксаторы, и должны мешать или препятствовать образованию нитрозаминов в созревших или ферментированных продуктах.

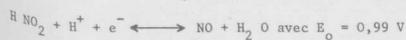
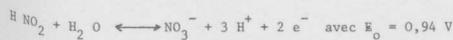
ETUDE SUR L'ETAT ET LA DISPONIBILITE DU NITRITE DANS LES PRODUITS DE VIANDE
POUR LA FORMATION DE NITROSAMINES.

A. FROUIN, D. JONDEAU, M. THENOT

Les composés de l'azote existent dans tous les états d'oxydation compris entre N 5+ (= NO₃⁻) et N 3- (= NH₄⁺), les potentiels propres à chaque réaction sont connus et l'on peut calculer théoriquement les états de l'azote dans les conditions normales des produits de viande, c'est-à-dire à des pH compris entre 5 et 6,5, et des potentiels d'oxydoréduction de -0,2 V à +0,3 V environ, tant d'après les mesures de LEISTNER que d'après les nôtres.

D'après ces calculs, l'azote serait, en presque totalité, sous forme NH₃. Tous les chimistes savent que cela ne correspond pas à la réalité parce que les vitesses de plusieurs de ces réactions sont quasi nulles. Aussi, nous n'exposerons pas ce calcul général sans intérêt.

En pratique, l'apport de nitrite conduit seulement à trois réactions mesurables, à prendre en considération :



$$\frac{(\text{NO}_2^-) \times (\text{H}^+)}{(\text{NO}_2\text{H})} = 10^{-3,37}$$

Ces trois équations permettent d'exprimer les teneurs en NO₃⁻, NO et NO₂H en fonction de celle en NO₂⁻.

(NO₃H qui est totalement dissocié en NO₃⁻ pouvant être négligé).

Au moment de l'équilibre final, on obtient (E étant le potentiel d'oxydoréduction) :

.../

$$E = 0,94 + 0,03 \log \frac{(\text{NO}_3^-) \times (\text{H}^+)^3}{(\text{H NO}_2)} = 0,99 + 0,06 \log \frac{(\text{H NO}_2) \times (\text{H}^+)}{\text{NO}}$$

$$\text{en sachant que } (\text{N O}_2\text{H}) = (\text{NO}_2^-) \times (\text{H}^+) \times 10^{3,37}$$

on obtient

$$(\text{NO}_3^-) = (\text{NO}_2^-) \times 10^{\frac{E + 0,06 \text{ pH} - 0,84}{0,03}}$$

$$(\text{NO}) = (\text{NO}_2^-) \times 10^{\frac{1,19 - E - 0,12 \text{ pH}}{0,06}}$$

$$(\text{NO}_2\text{H}) = (\text{NO}_2^-) \times 10^{3,37 - \text{pH}}$$

Nous avons raisonné en molécule et la totalité de ces composés présents provient du nitrite apporté que nous appellerons (Nit) en concentration moléculaire; on a donc

$$(\text{Nit}) = (\text{NO}_2^-) + (\text{NO}_3^-) + (\text{NO}_2\text{H}) + (\text{NO})$$

d'où l'on tire la valeur de (NO₂⁻), et, par les équations précédentes, celle des autres composés.

$$(\text{NO}_2^-) = \frac{(\text{Nit})}{1 + 10^{3,37 - \text{pH}} + 10^{\frac{E + 0,06 \text{ pH} - 0,84}{0,03}} + 10^{\frac{1,19 - E - 0,12 \text{ pH}}{0,06}}}$$

Ce calcul montre qu'au-dessous de 0,300 mv et de pH 6,5, le nitrite est quasi totalement transformé en NO, et que dans les conditions pratiques des produits de viande, seul NO doit exister à des teneurs mesurables.

Le dosage du nitrite (GRIESS - ZAMBELLI) se faisant par transformation de celui-ci en NO, ne permet pas de constater le phénomène.

Le NO est peu soluble : le Handbook of Chemistry donne 73,4 cm³/l à 0° C, et 23,7 cm³/l à 60° C.

Par barbottage prolongé dans l'eau distillée à 20° C, nous avons trouvé 51 cm³/l de NO purifié à 20° C.

.../

- 3 -

Les produits de viande contiennent rarement plus des 2/3 d'eau, et les teneurs en nitrite analysables sont souvent bien supérieures aux 2/3 des chiffres précédents, ce qui laisse supposer une fixation importante de NO par les composés des viandes, fixation assez labile pour que ce corps reste au moins partiellement disponible aux dosages ou à d'autres réactions.

Un certain nombre de chercheurs ont déjà démontré cette fixation, particulièrement sur les groupes S H (CASSENS, CANTONI, MIRNA) ou sur les groupes O H (CHALLIS).

La fixation de NO par les pigments respiratoires ne peut être retenue dans ce cadre, puisqu'elle conduit à une liaison covalente forte, rendant cet oxyde non dosable, comme nous l'avons déjà montré.

Nous avons cherché à voir si cette fixation assez labile de NO était un phénomène exceptionnel ou fréquent.

Nous avons regardé la fixation de NO en présence de diverses solutions aqueuses de corps purs, et la relibération de cet oxyde lors du dosage selon GRIESS, ceci par rapport à l'eau pure.

Nos expériences se sont faites en deux stades.

Nous avons d'abord mesuré l'absorption quantitative volumétrique de 100 cm³ de NO par 100 cm³ de solution dans un appareil d'Orsat (Prolabo) dont le liquide hydrostatique était du mercure à 20° C sous la pression atmosphérique.

Le NO dosable par GRIESS était, ensuite, mesuré dans la solution. Cette méthode est quantitative, bien répétitive, mais ne permet pas d'atteindre la saturation (Tableau 1).

Aussi, avons-nous renouvelé l'expérience en faisant absorber NO par barbottage en grand excès dans les mêmes solutions, lequel est ensuite dosé, selon GRIESS.

Ces dernières expériences étaient faites à pH régulé (6,5) par Na OH en fermenteur (BIOLAFITTE). L'absorption volumétrique de NO ne pouvait être mesurée avec une précision suffisante

.../

- 4 -

par suite du grand excès de NO injecté. Ce dernier était, pour des raisons de sécurité, oxydé par M NO₄ K et fixé dans K OH en sortie de réacteur, ce qui nous donnait une idée des quantités fixées (Tableau 2).

Les deux séries d'expériences sont concordantes, et montrent que de nombreux corps sont capables de retenir NO de façon bien plus intense que les amines, notamment les acides organiques et les réducteurs, ce qui montre que le risque de formation de nitrosamines est probablement très faible dans de nombreux produits de viande, et tout particulièrement dans les produits fermentés ou maturés comme les saucissons secs ou les jambons crus, maturés et séchés.

Il semble, aussi, qu'une extrême prudence soit nécessaire pour tirer des conclusions sur les risques de formation de nitrosamines à partir des études sur milieux modèles.

Par ailleurs, l'effet antibactérien des acides organiques est connu, et provient de leur facilité de passage au travers des parois cellulaires. Il est possible que l'effet Perigo s'explique par leur passage dans les cellules avec le NO qui leur est lié de façon labile.

SOCIETE OLIDA ET CABY ASSOCIES
Service des Recherches Appliquées
50, rue Raspail
92304 LEVALLOIS-PERRET

TABLEAU 2 : Résultats en mesure volumétrique (Appareil d'Oscar) et mesure au GRIESS

	m M de pro- dult dans 100 cc	% de NO absorbé	% de NO (so- lution-H ₂ O)	← VOLIMÉTRIE →		← GRIESS →	
				m M de NO corres- pondant	µ M de NO/ m M de pro- dult	µ M de NO / m M de produit	% de NO retrouvé au Griess/NO fixé
Acide oléique	0,89	5	4,3	0,19	213,5	7,5	3,5
Imidazole	3,8	5,2	4,5	0,20	52,6	2,5	4,7
Ascorbate	1,4	2	1,3	0,06	42,8	6,6	15,4
Cystéine	1,5	3	2,3	0,10	66,7	0,7	1,05
Glutathion	0,85	3,2	2,5	0,11	129,4	1,8	1,4
Acide lactique	2,9	6	5,3	0,24	82,7	8,6	10,4
Diphénylamine	2,95	0,9	0,2	0,009	3,05	1,8	59,0
Eau		0,7	0	0	0		

TABLEAU 1 : Résultats en saturation et dosage de GRIESS

	m Moles de produit	µ de nitrite trouvé au	m Moles de NO correspondant	Absorption volumétrique de NO	µ Moles de NO/ m Moles produit
Acide oléique	1,7	2 800	0,093	++++	54,7
Acide propionique	6,7	2 000	0,07	++	10,5
Acide lactique	5,5	2 150	0,07	+++	12,7
Acide citrique	2,6	1 700	0,057	++	21,9
Glycérol	5,4	2 500	0,08	+++	14,8
Cystéine	2,8	750	0,025	++	8,9
Saccharose	1,5	1 600	0,05	+	33,3
Imidazole	7,3	1 300	0,04	++	5,4
Diméthylamine	11	650	0,02	+	1,8
Diphénylamine	2,9	1 000	0,033	+	11,4
Glutathion	1,6	2 050	0,07	++	43,7
Ascorbate	3,0	1 650	0,055	++	18,3
H ₂ O				+	

- 7 -

BIBLIOGRAPHIE

- 1 CANTONI C. CATTANEO P. Réaction entre les nitrites et les groupements SH des aliments au cours de la digestion. 1974. Indust.Alimentari U 13 N 112 p.63-68.
- 2 CANTONI C. Les nitrites dans les produits alimentaires et la nitrosation des composés phénoliques. 1974. Indust.Alimentari U 13 N 111 p.118-122
- 3 CASSENS R. Où passe le nitrite Food Product development 1974. U 8 N 10 p.50-56
- 4 CHALLIS Rapid nitrosation of phénol and its implications for health hasards from dietary nitrite 1973. Nature 244 466
- 5 FAN T.Y., TANNEBAUM S.R. Natural inhibitors of nitrosation reactions-The concept of available nitrite. J.of Food Science, juin 1973 p.1067-1070
- 6 FIDDLER W. Use of frankfurter cure ingredients on N-nitrosodiméthylamine formation in a model system. J.of Food Science, juin 1973, p.714-715 and p.1084-1086.
- 7 FROUIN A., CORDIER J.P. Composition du pigment des viandes salées - The XIX th European meeting of meat research institutes, V.4 p.1473-1492
- 8 FROUIN A., THENOT M., BAZILE J. Pigment des viandes salées et nitrosamines. I.A.A. 1974 nov. n°11, p.1425-1432
- 9 KUBBERØD G., CASSENS R. Reaction of nitrite with sulfhydryl groups of myosin. J.of Food Science.1974.V 39, p.1228-1230
- 10 MIRNA A. Determination of free and bound nitrite. Prod.of the Inter.Symp.on nitrite in Meat Products. 1973, sept. Zeist, p.21-28
- 11 WIRTH F., LEISTNER L. Potentiel Redox dans les conserves de viande. XV th European Meat of Meat Res.Work 1969, p.447-453.

.../