

Möglichkeiten zur Verringerung des Zusatzes von Nitrit und Nitrat in Fleischerzeugnissen

ALFRED MIRNA

Bundesanstalt für Fleischforschung, Kulmbach, Bundesrepublik Deutschland

Durch Umsetzungen der aus dem Nitrit oder nach bakterieller Reduktion aus dem Nitrat entstehenden nitrosierend wirkenden Verbindungen mit Inhaltsstoffen des Fleisches können in Fleischerzeugnissen oder endogenen auch im menschlichen Organismus cancerogene N-Nitrosamine entstehen. Aus der Sicht des präventiven Verbraucherschutzes sollte daher der Zusatz an Nitrit bzw. Nitrat so gering wie möglich gehalten werden. Das Ausmaß einer derartigen Verringerung ist jedoch im Hinblick auf die mikrobielle Stabilität und das Risiko bakterieller Lebensmittelvergiftungen begrenzt.

Nach vorliegenden Untersuchungen ist unter den Verhältnissen in der Bundesrepublik Deutschland bei allen gepökelten Fleischerzeugnissen eine deutliche Verminderung der bisher üblicherweise angewandten Nitrit- bzw. Nitratmengen möglich. Ähnliche Erfahrungen, zumindest was den Zusatz von Nitrit betrifft, werden aus den USA und aus anderen Ländern berichtet. Eine wesentliche Voraussetzung zur Verminderung der Zugabe an Nitritpökelsalz ist die Mitverarbeitung reduzierend wirkender Verbindungen, wie Ascorbinsäure bzw. Natriumascorbat, die zur besseren Nutzung von Nitrit führt. Bei Nitrat sind die Auswirkungen solcher Maßnahmen weniger gut überschaubar, doch kann man bei Rohwurst mit geringeren Mengen als bisher auskommen. Um Überdosierungen zu vermeiden, wäre der Zusatz von Nitrat in Form eines "Salpeterpökelsalzes" in Erwägung zu ziehen.

Bei Verwendung von Zusatzstoffen, die sich zu stärker keimhemmenden Verbindungen umsetzen, könnte es möglich sein, den Zusatz an Nitrit weiter zu verringern.

Recommendations for the Reduction of Nitrite and Nitrate in Meat Products

ALFRED MIRNA

Bundesanstalt für Fleischforschung, Kulmbach, Federal Republic of Germany

In meat products or endogene also in the human organism cancerogenic N-Nitrosamines can be formed by reactions of nitrite with substances in the meat or after the bacterial reduction of nitrite where nitrosating agents are formed. From the view point of the consumer protection the addition of nitrite and nitrate should be as small as possible. Nevertheless, the extent of such a reduction is limited in respect of the microbiological and the risk of the formation of bacteria toxins.

Recent studies show, that under the conditions in the Federal Republic of Germany a considerable reduction of the usual amount of nitrite and nitrate may be possible in all cured meat products. Regarding the amount of nitrite used similar results are reported from the U.S.A. and other countries. An essential requirement in order to reduce the nitrite content is the addition of reducing agents like ascorbic acid or sodium ascorbate, which causes a more efficient use of the nitrite present. There is little known about the reduction of the nitrite concentration used in meat products except in dry sausage, in which a reduced amount is sufficient. In order to avoid an overdose of nitrate the use of a premix of salt with nitrate is advisable.

A further reduction of the nitrite content may be possible with the introduction of additives which form strong inhibitory substances in the product.

W 5:2

Des possibilités à amoindrir l'adjonction de nitrite et nitrate dans les produits de viande

ALFRED MIRNA

Bundesanstalt für Fleischforschung, Kulmbach, Bundesrepublik Deutschland

Par conversions des combinaisons faisant effet nitrosant qui se sont produites du nitrite ou du nitrate après la réduction bactérielle avec la substance du contenu de la viande peuvent aussi se former dans des produits de viande ou endogènes dans l'organisme humain des N-nitrosamine cancérogènes. C'est pourquoi l'adjonction du nitrite respectivement nitrate faut être tenue aussi minime que possible dans l'opinion de la protection du consommateur préventive. Pourtant les dimensions d'une telle diminution sont limitées en considération de la stabilité microbielle et le risque des intoxications de vivres bactérielles.

Après des examens présents une diminution significative des quantités de nitrite respectivement de nitrate habituellement usé est possible sous les conditions dans la République Fédérale d'Allemagne pour tous les produits de viande salés. Des expériences similaires, au moins en ce qui concerne l'adjonction du nitrite, sont rapportées des Etats Unis et d'autres pays. Une condition essentielle pour la diminution de l'adjonction du sel nitrite est l'emploi des combinaisons qui font l'effet de réduction, comme acide ascorbique respectivement ascorbate sodium, qui mène à une meilleure utilisation du nitrite. En ce qui concerne le nitrate les effets de telles mesures ne peuvent pas être embrassés aussi facile, mais pourtant pour des sortes de salami on a aussi besoin des quantités plus minime maintenant. Pour éviter un surdosage l'adjonction du nitrite sous forme d'un "sel salpêtreux" est prise en considération.

Utilisant des adjonctions, qui se transforment aux combinaisons plus inhibitives il sera possible d'amoindrir encore l'adjonction de nitrite.

Möglichkeiten zur Verringerung des Zusatzes von Nitrit und Nitrat bei Fleischerzeugnissen

ALFRED MIRNA

Bundesanstalt für Fleischforschung, Kulmbach, Bundesrepublik Deutschland

Einleitung

Nitrite und Nitrate (Salpeter) beeinflussen das Aussehen, den Geschmack und die Haltbarkeit von Fleischerzeugnissen in charakteristischer Weise und zwar durch die Bildung von erhaltungsbeständigem Stickoxidmyoglobin (NOMB), durch das Pökelaroma und durch die Verlängerung der Haltbarkeit. Neben diesen erwünschten Veränderungen kommt es jedoch auch zu Umsetzungen mit Inhaltsstoffen des Fleisches, wobei im Fleischerzeugnis selbst oder erst endogen im menschlichen Organismus cancerogene Nitrosamine (NA) entstehen können. Aus der Sicht des präventiven Verbraucherschutzes sollte daher der Zusatz von Nitrit bzw. Nitrat so gering wie möglich gehalten werden. Dem Ausmaß einer derartigen Herabsetzung sind jedoch vor allem im Hinblick auf die Erhaltung der mikrobiellen Stabilität Grenzen gesetzt. Auch bei einem generellen Verbot des Zusatzes dieser Pökelfstoffe zu Fleischerzeugnissen ist damit keineswegs die Hauptquelle für nitrosierend wirkende Stoffe beseitigt, da über den Speichel ausgeschiedenes Nitrit nach erneuter Aufnahme im sauren Milieu des Magens zu NA reagieren vermag.

Möglichkeiten zur Verringerung des Zusatzes an Nitrit und Nitrat

Die restlose Eliminierung von Nitrit und Nitrat hätte einen ganz entscheidenden Einfluß auf die Technologie der Fleischwarenherstellung, da die meisten Produkte in dem bisher üblichen Aussehen und dem typischen Geschmack nicht mehr hergestellt werden könnten. Das Verbot würde außerdem das Risiko von Lebensmittelvergiftungen erhöhen. Aus diesen Tatsachen erscheinen Überlegungen angezeigt, in welchem Umfang eine Herabsetzung der bisher üblichen Pökelfstoffmengen, besonders unter Einbeziehung neuer Verfahrenstechniken und Zusatzstoffe möglich ist.

Verringerung des Zusatzes an Nitritpökelsalz

Jede Verminderung der bisher in der Bundesrepublik Deutschland üblichen Zusätze an Nitritpökelsalz (NPS) beeinträchtigt die mikrobielle Stabilität von Roh-, Brüh- und Kochwürsten wie auch von Pökelfleischwaren (1). Während eine Herabsetzung der Menge an NPS um 25 % zwar noch vertretbar ist, erfordert eine weitergehende Verringerung auf etwa 50 % die Verstärkung zusätzlicher Sicherheitsfaktoren, wie pH-Wert, α -Wert, F-Wert, Lagertemperatur oder gegebenenfalls die Verwendung von Starterkulturen. Ferner ist die Mitverarbeitung von Ascorbinsäure (ASC) bzw. Natriumascorbat (NaASC) zur besseren Nutzung des angebotenen Nitrits eine wesentliche Voraussetzung.

In Roh- und Brühwürsten mit 2,8 % bzw. 1,8 - 2,0 % NPS waren vereinzelt Mengen von etwa 1 μ g N-Dimethylnitrosamin (DMNA) und N-Nitrosopyrrolidin (NPYR) pro Kilogramm, jedoch kein N-Diäthylnitrosamin (DÄNA) und N-Nitrosopiperidin (NPIP) feststellbar*).

Eine Verringerung des NPS-Zusatzes auf 75 % der üblichen Mengen hat nach bisher vorliegenden Untersuchungen keine wesentliche Abnahme der NA-Werte erbracht. Bei gleichzeitiger Verwendung von NaASC (500 mg/kg) war zwar bei Rohwürsten in einigen Fällen eine Abnahme der DMNA-Werte verglichen mit den NaASC-freien Produkten festzustellen, jedoch nicht bei Brühwürsten.

Von WENZEL und SCHAAL (13) wurde ein Verfahren zum Patent angemeldet, bei dem durch Zusatz von Blut bzw. von Haemin die Abnahme des Gehaltes an Restnitrit, die Beibehaltung der gewohnten Technologien sowie eine mögliche Verminderung der NA-Bildung erreicht werden soll. Die Verwertung von Blut für derartige Zwecke wäre auch im Hinblick auf die Verringerung der Umweltkontamination, insbesondere der Entlastung der Kläranlagen von Interesse.

In einigen Versuchen mit Brühwurstbrät in Dosen unter Zusatz von 1 - 5 % Blut sind in mit 1,8 % NPS hergestellten Produkten die Nitritgehalte niedriger, jedoch die Nitratgehalte höher als in den blutfreien Kontrollbräten. Der Gehalt an Restnitrit ist demnach kein ausreichendes Kriterium für die Beurteilung des gesundheitlichen Risikos, vielmehr müssen hier auch die Gehalte an NOMB und Restnitrat

*) Die Untersuchungen auf NA wurden dankenswerter Weise am Deutschen Krebsforschungszentrum, Heidelberg, von Herrn Dr. G. Eisenbrand durchgeführt. Die Bestimmung erfolgte nach GC-Trennung mit Hilfe eines Thermal Energy Analyzers als NO-empfindlichen Detektor.

W 5:4

mit einbezogen werden. Auf die autokatalytische Oxidation von Nitrit zu Nitrat durch Häminkomplexe hat bereits MÖHLER (7) hingewiesen. Stichprobenweise durchgeführte Untersuchungen auf NA haben zwar eine Abnahme der DMNA-Werte ergeben; eingehendere Überprüfungen dieser Ergebnisse sind jedoch erforderlich, ehe ein Zusatz von Blut oder Hämin-Derivaten empfohlen werden kann.

Verringerung des Zusatzes an Nitrat

Bei der Herstellung vieler Fleischerzeugnisse spielt Nitrat heute keine Rolle mehr, denn die erforderliche Reduktion von Nitrat zu Nitrit ist zu zeitaufwendig und mikrobiologisch zu riskant (1). Die Verwendung von Nitrat ist jedoch in gewissem Umfang noch bei Rohwurst und rohen Pökelfleischwaren im Stück üblich. Die derzeit übliche Zugabemenge von 600 mg KNO_3/kg ist nach vorliegenden Erfahrungen bei Rohwurst nicht erforderlich; auch mit einem Drittel dieser Menge wird eine ausreichende Pökelfarbe und ein typisches Aroma erhalten (14).

Bei Rohwurst kann Nitrat prinzipiell durch NPS ersetzt werden. Bezüglich der Verwendung von Nitrat bei rohen Pökelfleischwaren im Stück sind die Verhältnisse unübersichtlicher, vor allem wegen der in der Praxis recht unterschiedlichen Pökelfverfahren, wie Trocken- bzw. Naßpökeln, verschiedene Arten des Spritzpökeln oder der Kombination dieser Verfahren. Vielfach arbeitet man gegenwärtig mit nicht genau dosierten und damit unter Umständen überhöhten Mengen an Nitrat, das durch Wässerung des Fertigprodukts zusammen mit dem Salz teilweise wieder entfernt wird.

Die bisherigen Ergebnisse lassen erkennen, daß auch bei rohen Pökelfleischwaren im Stück mit NPS weitgehend gleichwertige Produkte hergestellt werden können. Für bestimmte Produkte, bei denen sich die Verwendung von Nitrat als notwendig erweist, wäre zu empfehlen, Nitrat nur in Form eines "Salpeterpökelsalzes" zuzulassen, um Überdosierungen zu vermeiden.

Einfluß von Nitritreaktionsprodukten

Die keimhemmende Wirkung der hier diskutierten Pökelfstoffe gegen unerwünschte Keimarten, wie vor allem *C. botulinum*, beruht im wesentlichen nicht auf dem Nitrit per se, sondern auf dessen Reaktionsprodukten mit Fleischinhaltsstoffen oder Zusatzstoffen. Dieser Effekt wurde zuerst von PERIGO et al. (9) und PERIGO und ROBERTS (10) beschrieben. Die Bedeutung der zugesetzten bzw. restlichen Menge an Nitrit sowie des proteingebundenen Anteils zur Hemmung der Botulinumtoxin-Bildung ist noch umstritten. In Kulturversuchen wurde bereits eine Reihe von möglichen Reaktionsprodukten des Nitrats mit Fleischinhaltsstoffen sowie Zusatzstoffen auf ihre keimhemmenden Eigenschaften untersucht. Als wirksam haben sich dabei die Ammoniumverbindung des schwarzen Roussin'schen Salzes (2,3,11), eine komplexe Eisen-Schwefel-Nitrosoverbindung und nach MIRNA und CORETTI (4,5,6) einige aliphatische Nitrolsäuren und ferner auch Zuckeraldehyde erwiesen. Wie NAMIKI und KADA (8) zeigen konnten, reagiert Sorbinsäure mit Nitrit u.a. unter Bildung von Äthylnitrolsäure. Dieser Befund ist deshalb von Interesse, da nun in der Bundesrepublik Deutschland Sorbinsäure zur Oberflächenbehandlung von Rohwürsten und Rohschinken verwendet werden darf.

Bei Verwendung bestimmter Zusatzstoffe bzw. bei der Lenkung technologischer Verfahren mit dem Ziel, die Bildung von Hemmstoffen zu intensivieren, erscheint es möglich, die erforderliche mikrobielle Stabilität von Fleischerzeugnissen auch mit geringeren Mengen an Nitrit als bisher zu erreichen.

Nach RUBIN (12) wirken aliphatische Nitroverbindungen, insbesondere n-Nitrobutan, hinsichtlich Umrötung und Aromabildung ähnlich wie Nitrit; allerdings hemmen diese Verbindungen auch bei gleichzeitiger Verwendung von NaASC das Wachstum von *C. botulinum* nicht.

Zusammenfassung

Derzeit ist keine Verbindung bekannt, die geeignet wäre, Nitrit bzw. Nitrat bei Fleischerzeugnissen in vollem Umfang zu ersetzen. Um die Bildung von N-Nitrosaminen möglichst gering zu halten, bietet sich als präventive Maßnahme vorerst nur die Herabsetzung des Nitritgehaltes an; ein Gehalt von 0,35 bis 0,45 % NaNO_2 im NPS wird als ausreichend angesehen. Die gleichzeitige Verarbeitung von ASC oder NaASC ist zu empfehlen. Die Verwendung von Nitrat sollte auf bestimmte Produktgruppen begrenzt bleiben, wobei der Zusatz in Form eines "Salpeterpökelsalzes" mit 0,6 - 0,7 % KNO_3 vorzusehen wäre.

Die gezielte Verwendung von Zusatzstoffen, die sich in Fleischerzeugnissen zu stärker keimhemmenden Verbindungen umsetzen, könnte es ermöglichen, die bisher angewandten Nitritmengen noch weiter zu verringern.

Literatur

- 1) LEISTNER, L., A. MIRNA und F. WIRTH; Untersuchungen über Umsetzungen von Nitrit und Nitrat in Fleischerzeugnissen; Bildung von Nitrosaminen. Forschungsauftrag des Bundesministers für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten; Abschlußbericht, 1976.

- 2) MIRNA, A.; Determination of free and bound nitrite.
Proc.Int.Symp.Nitrite Meat Prod., Zeist, p.21, 1973 ; Pudoc, Wageningen
- 3) MIRNA, A. und K. CORETTI; Über den Verbleib von Nitrit in Fleischwaren. II. Untersuchungen über chemische und bakteriostatische Eigenschaften verschiedener Reaktionsprodukte des Nitrits.
Fleischwirtschaft 54, 507 (1974)
- 4) MIRNA, A. und K. CORETTI; Inhibitory effect of nitrite reaction products and of degradation products of food additives.
Proc. 2nd Int.Symp. Nitrite Meat Prod., Zeist, p. 39, 1977; Pudoc, Wageningen
- 5) MIRNA, A. und K. CORETTI; Möglichkeiten zur Verringerung des Zusatzes von Nitrit und Nitrat bei Fleischerzeugnissen.
Fleischwirtschaft 57, 1121 (1977)
- 6) MIRNA, A. und K. CORETTI; Über die mikrobiologische Wirksamkeit von Zuckerabbauprodukten in Fleisch-
erzeugnissen.
Fleischwirtschaft 57, 1587 (1977)
- 7) MÖHLER, K.; Formation of curing pigments by chemical, biochemical or enzymatic reactions.
Proc.Int.Symp. Nitrite Meat Prod., Zeist, p. 13, 1973; Pudoc, Wageningen
- 8) NAMIKI, M. und T. KADA; Formation of Ethylnitrolic Acid by the Reaction of Sorbic Acid with Sodium Nitrite.
Agr. Biol. Chem. (jap.) 39, 1335 (1975)
- 9) PERIGO, J.A., E.WHITING und T.E.BASHFORD; Observations on the inhibition of vegetativ cells of Clostridium sporogenes by nitrite which has been autoclaved in a laboratory medium, discussed in the context of sub-lethally processed cured meat.
J. Fd. Technol. 2, 377 (1967)
- 10) PERIGO, J.A. und T.A.ROBERTS; Inhibition of clostridia by nitrite.
J. Fd. Technol. 3, 91 (1968)
- 11) VAN ROON, P.S.; Inhibitors in cooked meat products.
Proc.Int.Symp. Nitrite Meat Prod., Zeist, p. 117, 1973; Pudoc, Wageningen
- 12) RUBIN, L.J.; No Bot Protection Shown with Organic Nitrites.
Food Chemical News p. 32, December 6, 1976
- 13) WENZEL, S. und M. SCHAAL; Senkung des Rest-Nitritgehaltes in mit Nitrat bzw. Nitrit hergestellten Fleischerzeugnissen durch Zugabe von Haemoglobin, Blutfarbstoff mit der chemischen Wirkstoffkomponente Haem bzw. Haemin. DP Offenlegungsschrift 25 28 750 vom 20.1.1977
- 14) WIRTH, F., H. BÖHM und M. SCHMIDT; Technologie der Nitrat-/Nitritminderung bei Rohwurst.
Forschungsauftrag des Bundesministers für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten; Abschlußbericht S. 39, 1976.