

Bildung von Hydroxylamin aus Nitrit durch Ascorbinsäure in Fleischwaren

FRIEDL, R., BAUER, F., PRAENDL, O.

Institut für Fleischhygiene, Fleischtechnologie und Lebensmittelkunde, Veterinärmedizinische Universität Wien, Österreich

1. Einleitung

Bei der Herstellung von Fleischwaren wird Ascorbinsäure zur Beschleunigung der Nitritreduktion und zur Stabilisierung der Pökelfarbe in großem Umfang eingesetzt. Vom gesundheitlichen Standpunkt bestehen derzeit gegen diesen Einsatz von Ascorbinsäure keine Bedenken. Im Gegenteil, der Zusatz von Ascorbinsäure zu Fleischwaren mit Nitritpökelsalz wird sogar als vorteilhaft beurteilt, weil Ascorbinsäure die Bildung von Nitrosaminen aus Nitrit und Aminen zu unterdrücken vermag. Außerdem enthalten umgerötete Fleischwaren mit Ascorbinsäure weniger Restnitrit als solche ohne Ascorbinsäure.

Aufgrund der verringerten Restnitritgehalte in Fleischwaren mit Ascorbinsäure könnte angenommen werden, daß diese weniger haltbar sind als Fleischwaren ohne Ascorbinsäure. Die Praxis hat jedoch gezeigt, daß eine solche Tendenz nicht besteht. Durch Untersuchungen konnte sogar nachgewiesen werden, daß sporenbildende Mikroorganismen in Fleischwaren mit Nitritzusatz stärker gehemmt werden, wenn gleichzeitig Ascorbinsäure zugesetzt wird (Farkas und Incze (5), Grever (6), Baird-Parker und Baillie (1), Tompkin, Christiansen und Shaparis (11)). Auf die Ursache der durch Zusatz von Ascorbinsäure gesteigerten Hemmwirkung wurde entweder nicht näher eingegangen oder diese als verstärkte Hemmwirkung des Nitrits erklärt. Einige Autoren berichten auch darüber, daß Ascorbinsäure in "Wiener" das Wachstum und die Toxinbildung von *C. botulinum* etwas gefördert habe (Bowen, Cervený und Deibel (3)).

Die Steigerung der Hemmwirkung des Nitrits durch Ascorbinsäure könnte nur mit einem pH-Effekt erklärt werden, da bei niedrigem pH-Wert eine verstärkte Hemmwirkung eindeutig erwiesen ist. Da aber auch bei Verwendung von Ascorbat (Farkas und Incze (5), Tompkin und Mitarb. (11)) eine verstärkte sporostatische Wirkung beobachtet wurde, scheidet ein pH-Effekt als Erklärung für eine verstärkte Nitritwirkung aus. Hingegen könnten bei der verstärkten Nitritreduktion Reaktionsprodukte entstehen, die als Ursache für die beobachtete sporostatische Wirkung in Frage kommen könnten.

Bisher wurde angenommen, daß Nitrit unter dem Einfluß von Ascorbinsäure ausschließlich zu NO reduziert wird. Daneben ist aber auch noch eine Reduktion über Nitroxyl (HNO) und Hydroxylamin (NH_2OH) zu Ammoniak (NH_3) möglich. Von den bei der Nitritreduktion entstehenden Reaktionsprodukten ist Hydroxylamin wegen seiner guten keimhemmenden Wirkung von besonderem Interesse.

Auf die Bildung von Hydroxylamin in Fleischwaren wurde wiederholt hingewiesen. Niinivaara (9) hat 1955 über die Bildung von Hydroxylamin in gereiften Rohwürsten berichtet. Terplan (10) hat angenommen, daß Hydroxylamin lediglich bei der bakteriellen Nitratreduktion gebildet wird und Möhler (7) äußerte die Meinung, daß Hydroxylamin nur unter Mitwirkung von Mikroorganismen auftreten dürfte. Evers (4) hat hingegen festgestellt, daß in wäßrigen Lösungen von Nitrit und Ascorbinsäure oder Na-Ascorbat eine gewisse Menge Hydroxylamin ohne Mitwirkung von Mikroorganismen in kurzer Zeit gebildet wird. Evers (4) hat auch verschiedene Lebensmittel pflanzlicher und tierischer Herkunft aus dem Handel auf Hydroxylamin untersucht und sowohl in Rohwurst, aber auch in Brühwurstkonserven, ferner in zerkleinertem Spinat, in Bier und in Schmelzkäse Hydroxylamin nachweisen können. Die gefundenen Mengen waren allerdings gering (0,3 bis 2,0 mg/kg). Da aus diesen Ergebnissen nicht hervorgeht, daß das in Lebensmitteln gefundene Hydroxylamin durch Einwirkung von Ascorbinsäure auf Nitrit entstanden sein könnte, weil nicht bekannt ist, ob diesen Lebensmitteln Ascorbinsäure zugesetzt worden war, haben wir

Vorbereitungsdellversuche durchgeführt, wobei Brühwurstbrät mit Nitritpökelsalz (NPS) sowie mit und ohne Zusatz von Na-Ascorbat unmittelbar nach der Brätherstellung sowie nach dem Brühen und nach verschiedenen langer Lagerung auf den Gehalt an Hydroxylamin untersucht und gleichzeitig der Nitritgehalt bestimmt wurde.

Material

Das Substrat wurde Brühwurstbrät verwendet, dem NPS und Na-Ascorbat zugesetzt wurde. Als Kontrollen dienten Ansätze mit NPS, jedoch ohne Na-Ascorbat. Die Wurstmasse wurde in wasserdampfdichte Folien abgefüllt und bei 75°C 25 Minuten, in einer Versuchsserie 30, 45 und 60 Minuten gebrüht. Die gebrühten Proben wurden ohne Kühlung (bei 16 oder 20°C) bis zu 4 bzw. 14 Tage gelagert. Die Gehalte an Hydroxylamin und Nitrit wurden vor und nach dem Brühen sowie nach 3, 7, 10 und 14 Lagertagen bestimmt.

Methodik

Die Bestimmung von Hydroxylamin und von organischen Hydroxylaminverbindungen erfolgte nach dem (2) in der Modifikation von Neunhoeffler (8). Das Prinzip beruht darauf, daß im Untersuchungsmaterial das vorliegende Nitrit durch Diazotierung der zugesetzten Sulfanilsäure verbraucht und anschließend vorliegendes Hydroxylamin mittels Perjodsäure zu Nitrit oxidiert wird. In einer getrennten Probe wird der Nitritgehalt ohne Oxidation mittels Perjodsäure bestimmt. Die Differenz der Extinktionen aus den beiden Bestimmungen ergibt die Extinktion für Hydroxylamin, wobei der Extinktionswert für das Nitrit wegen der bei der summarischen Oxidation von Nitrit und Hydroxylamin erfolgten Oxidation mittels Perjodsäure korrigiert werden muß. Die Gehalte an Nitrit und Hydroxylamin aufgrund der Extinktionen werden aus Kurvenkurven ermittelt.

Ergebnisse

Im Fleischbrät mit 2 % NPS und 562 mg Na-Ascorbat pro kg war unmittelbar nach der Brätherstellung (vor der Erhitzung) Hydroxylamin in einer Größenordnung von 10 - 20 mg/kg (13,49 mg/kg) nachzuweisen. Nach dem Brühen lagen die Hydroxylaminwerte etwas niedriger (12,7 mg/kg). Während der nachfolgenden Lagerung der erhitzten Proben bei Zimmertemperatur sank der Hydroxylamingehalt bis zum 7. Tag auf durchschnittlich 4 mg/kg ab und blieb bis zum 14. Tag etwa konstant. Im Fleischbrät mit 2 % NPS, jedoch ohne Zusatz von Na-Ascorbat war Hydroxylamin vor und nach dem Brühen sowie bis zum 3. Lagertag in keinem Falle nachweisbar (siehe Tab. und Abb.1)

Tabelle: Hydroxylaminbildung in Brühwurstbrät mit 2 % NPS sowie mit und ohne Na-Ascorbatzusatz (562 mg Na-Ascorbat/kg) vor und nach der Erhitzung sowie nach verschieden langer Lagerung.

Formation of hydroxylamine in ground sausage meats with 2 % nitrite pickling salt (NPS) with or without addition of Na-ascorbate (562 mg Na-ascorbate/kg) before and after scalding and after different time of storage.

		Hydroxylamin mg/kg					
Erhitzung							
Ascorbat	vor	nach	3. Tag	7. Tag	10. Tag	14. Tag	
-	-	-	-	0,6	1,3	1,3	
+	13,9	12,7	8,8	3,9	3,7	4,0	

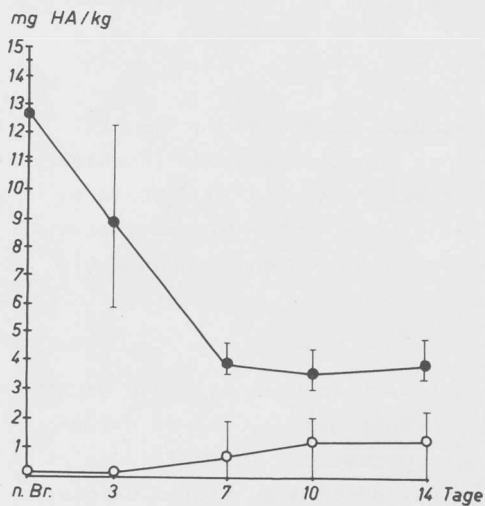


Abb.1: Hydroxylamingehalte

in gebrühter Brühwurstmasse mit und ohne Na-Ascorbatzusatz; Bestimmungen der Gehalte nach dem Brühen und nach verschieden langer Lagerung bei Zimmertemperatur

Fig.1: Content of hydroxylamine

in scalded sausage meats with 2 % NPS, with and without addition of sodium-ascorbate; determination of contents of hydroxylamine and nitrite after scalding and after storage at room temperature for varied periods.

●—● mit, ○—○ ohne Na-Ascorbat

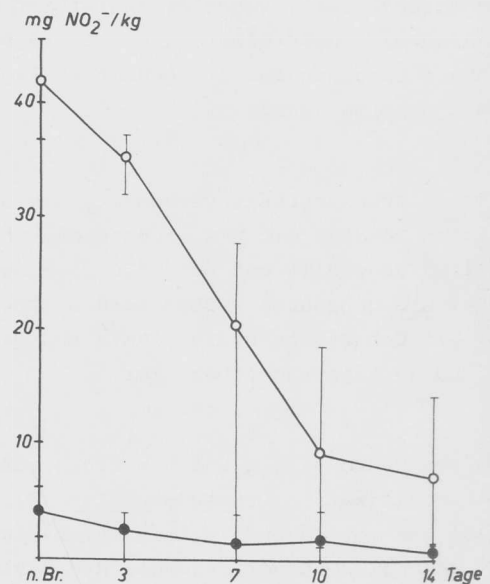


Abb.2: Restnitritgehalte

in gebrühter Brühwurstmasse mit und ohne Na-Ascorbatzusatz; Bestimmungen der Gehalte nach dem Brühen und nach verschieden langer Lagerung bei Zimmertemperatur

Fig.2: Residual nitrite content

in scalded sausage meats with 2 % NPS, with and without addition of sodium-ascorbate; determination of contents of hydroxylamine and nitrite after scalding and after storage at room temperature for varied periods.

In einigen Einzelfällen war nach dem 7. Lagertag, in den meisten Fällen nach dem 10. und 14. Lagertag Hydroxylamin auch in den Proben ohne Na-Ascorbatzusatz nachzuweisen. Die 7 Tage und länger gelagerten Proben wiesen mehr oder weniger deutliche Anzeichen einer bakteriellen Verderbnis auf. Der Restnitritgehalt war in den Proben mit Na-Ascorbatzusatz deutlich niedriger als in jenen ohne Ascorbatzusatz (siehe Abb.2).

In einer gesonderten Versuchsreihe wurde der Einfluß der NPS-Menge im Brät auf die Bildung von Hydroxylamin geprüft, wobei 0,25 %, 0,5 %, 1,0 % und 2 % NPS zugesetzt wurden. Ferner wurden 562 mg Na-Ascorbat/kg zugesetzt, die Kontrollen blieben ohne Na-Ascorbat. In den Ascorbat-freien Ansätzen war bis zum 4. Lagertag kein Hydroxylamin nachweisbar. In den Ansätzen mit Na-Ascorbat zeigte sich zwischen der zugesetzten NPS-Menge und der gebildeten Menge an Hydroxylamin eine nahezu lineare Abhängigkeit (siehe Abb.3), wobei umso weniger Hydroxylamin gebildet wurde, je weniger NPS und damit je weniger Nitrit zugesetzt worden war und umgekehrt. Diese Abhängigkeit blieb auch bei der nachfolgenden Lagerung bis zum 4. Tag erhalten.

In einem weiteren Versuch wurden bei 2 % NPS-Zusatz zum Brät zwei verschiedene Zusatzmengen an Na-Ascorbat verwendet (562 mg und 225 mg/kg). Dabei zeigte sich (siehe Abb.4), daß unmittelbar nach der Herstellung (vor dem Brühen) im Brät mit 562 mg Na-Ascorbat/kg etwa die doppelte Menge an Hydroxylamin gebildet wurde wie im Ansatz mit 225 mg Na-Ascorbat/kg. Bis zum 1. Lagertag nach dem Brühen nahm in beiden Proben der Hydroxylamingehalt deutlich ab. Bei der Probe mit 562 mg Na-Ascorbat/kg war die Abnahme etwas stärker und blieb dann vom 1. bis zum 4. Lagertag etwa gleich, während bei der Probe mit 225 mg Na-Ascorbat/kg nach dem 1. Lagertag ein stärkerer, nach dem 2. Lagertag ein schwächerer Anstieg des Hydroxylamingehalts erfolgte, der am 4. Lagertag etwa den Gehalt der Probe mit der höheren Zusatzmenge an Na-Ascorbat erreichte. Ob es sich hierbei um ein reproduzierbares Phänomen handelt, ist noch zu prüfen.

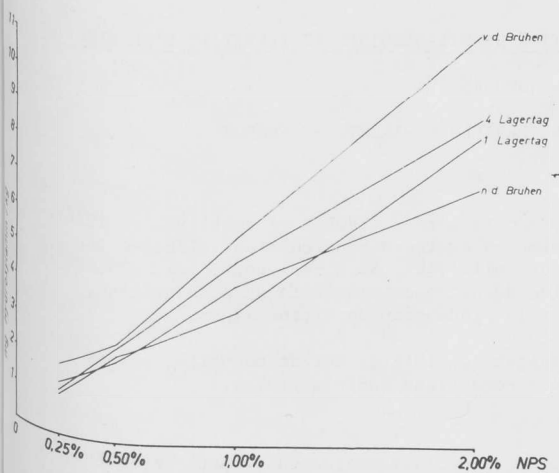


Abb.3: Abhängigkeit der Hydroxylaminbildung von der zugesetzten NPS-Menge vor und nach dem Brühen sowie nach dem 1. und 4. Lagertag bei Zimmertemperatur
 Fig.3: Relationship between the amount of added nitrite pickling salt (NPS) and the formation of hydroxylamine before and after boiling and after one and four days storage at room temperature.

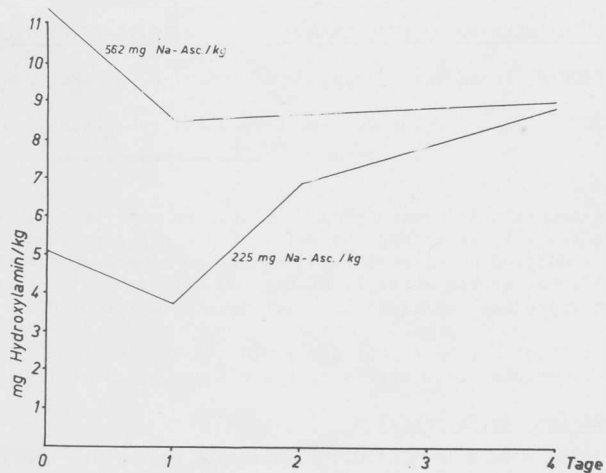


Abb.4: Abhängigkeit der Hydroxylaminbildung von der zugesetzten Menge Na-Ascorbat während einer viertägigen Lagerung.
 Fig.4: Relationship between formation of hydroxylamine and the amount of added sodium-ascorbate during a four days storage at room temperature.

Die Hydroxylaminbildung in Brühwurstbrät mit NPS- und Na-Ascorbat-Zusatz hat Bedeutung im Hinblick auf die mikrobiologische Stabilität der Produkte. Wir untersuchen daher gegenwärtig, ob das nach Zusatz von Na-Ascorbat gebildete Hydroxylamin in Brühwürsten unter praktischen Bedingungen die Haltbarkeit dieser Produkte gegenüber Ascorbat-freien Produkten erhöht. Die Abhängigkeit der Haltbarkeit von Brühwürsten vom Restnitritgehalt und vom Gehalt an Hydroxylamin wird studiert.

Literatur

1. Baird-Parker, A.C., and M.A.H. Baillie: Proc. Intern. Nitrite Symp. in Meat Products, Zeist 1973, S.77;
2. Blom, J.: Ber.dtsch.chem.Ges. 59 (1926), 121;
3. Bowen, V.G., J.G. Cerveny, and R.H. Deibel: Appl. Microbiol. 27 (1974), 605;
4. Evers, H.-D.: Diss. Mathematisch-Naturwiss. Fakultät, Universität des Saarlandes, Saarbrücken 1975;
5. Farkas, I., and K. Incze: Konzervés Paprikaipar 1974, Sonderausgabe, S.50-52;
6. Grever, A.B.G.: Report CIVO-TNO Nr.4516, Zeist 1974;
7. Möhler, K.: Mitt.-Bl. GDCh-Fachgruppe Lebensmittelchemie und gerichtl. Chemie 28 (1974), 54;
8. Neunhoeffer, O.: Deut. Apoth. 25 (1973), 1; zit. nach 4. Evers;
9. Niinivaara, F.: Fleischwirtschaft 7 (1955), 603;
10. Terplan, G.: Biologische, chemische und physikalische Vorgänge bei der Herstellung von gepökelten und gereiften Fleischwaren. Gerhard Rottger Verlag, München 1969;
11. Tompkin, R.B., L.N. Christiansen, and A.B. Shaparis: Appl. Microbiol. 35 (1978), 59.