

Zur Frage der Nitrosaminbildung in Bacon. Einfluss des Formaldehyds

HAUSER, E., GRUBER, E., MIHALIK, K., Bern, Schweiz

Beim Studium nitrosaminbildungsfördernder Substanzen wird unter anderen von Keefer und Roller (12) auf die Funktion des Formaldehyds (CHOH) hingewiesen. In dem von den Autoren beschriebenen Versuch wird Diäthylamin in formaldehydhaltigen Lösungen in einem pH-Bereich von 6,4 - 11,0 nitrosiert. Da sich der pH-Wert bestimmter gepökelter Fleischwaren zum Teil innerhalb dieser Grenzen bewegt, und mit dem Räucherrauch bis zu 100 ppm Formaldehyd in manche Fleischwaren übertragen werden, erschien uns ein eingehendes Studium der Rolle des Formaldehyds bei der Nitrosaminbildung lohnend. In Schweizer Fleischwaren wurden von uns bisher Nitrosamine in nennenswerter Menge lediglich bei Bacon gefunden²⁾. Deshalb wurden die im folgenden beschriebenen Versuche an Bacon, resp. Koch- und Rohesspeck schweizerischer Art, durchgeführt.

In der Schweiz werden in ziemlich grosser Menge trockengepökelten, ungeräucherten, naturgereiften, luftgetrockneten Specks *) zum Rohessen hergestellt. Solcher Speck ist nach unseren Erfahrungen formaldehydfrei. **)

Speck nach Schweizer Art ("Kochspeck") ist bei relativ tiefer Temperatur (20 - 30° C) geräuchert und damit kaum gegart.

Speck nach amerikanischer Art ist hier synonym mit Bacon. In der Schweiz ebenfalls in grossen Mengen hergestellt, ist Bacon durch eine kurze Pökeldauer und durch relativ hohe Räuchertemperaturen (um 60° C), die eine Garung mit sich bringen, gekennzeichnet.

Die Formaldehydgehalte von je 15 Proben der drei genannten Specksorten zeigen sich wie folgt:

- *) Speck (Schweizer Terminologie): gepökelter, luftgetrockneter oder geräucherter Schweinebauch
- **) Herrn Dr. J. Vogel, Vorsteher des kantonalen Laboratoriums Genf, wird an dieser Stelle für die Kontrollanalysen gedankt.

Probenzahl	Formaldehyd (ppm)
1. trocken gepökelter, luftgetrockneter, naturgereifter Speck zum Rohessen	15 0
2. trocken gepökelter Speck nach Schweizer Art, kalt geräuchert (20° - 30° C)	15 2 - 4,5 ppm
3. Bacon nach amerikanischer Art, nass gepökelt (Injektion), heiss geräuchert (um 60° C)	15 10 - 50 ppm

Die 45 hier erwähnten Speckproben waren in ungekochtem Zustand sämtliche nitrosaminfrei. Die Bestimmung der Nitrosamine Dimethylnitrosamin (DMNA), Diäthylnitrosamin (DENA), Nitrosopiperidin (NPI) und Nitrosopyrrolidin (NPY)-Gehalte²⁾ in Gebratenem, Bratdampf und ausgeschmolzenem Fett gemäss unserer früheren Darlegungen²⁾ zusammengelegt-ergab hin- gegen folgendes Bild (Versuch A):

Versuch A

Speck, gepökelt, luftgetrocknet, naturgereift, ungeräuchert

Kochspeck, nach landläufiger Schweizer Art gepökelt, kaltgeräuchert (maximal 30°C)

Bacon, warmgeräuchert (gegart, maximal 60°C)

Probenzahl	ppb			
	DMNA	DENA	NPi	NPY
15	n.n.	n.n.	n.n.	n.n. *)
15	0,3- 1,0	n.n.	n.n.	0,11- 1,0
15	22,0-100,0	n.n.	n.n.	23,0 -50,0

Die Werte decken sich mit jenen früherer Versuche ²⁾.

n.n. = nicht nachgewiesen (Messgrenze bei 0,1 ppb mittels HPLC.TEA²⁾)

Um den Effekt der Temperatur allein zu bestimmen, wurden je 15 Proben der drei genannten Specksorten wie vorher hergestellt, B 2 und B 3, jedoch mit einem handelsüblichen formaldehydfreien Raucharoma aromatisiert, und nicht geräuchert (Versuch B); Proben B 1 wie gewöhnlich luftgetrocknet, B 2 und B 3 ohne Räucherung mit Luft bei den angegebenen Temperaturen behandelt.

Versuch B

Speck, trockengepökelt, luftgetrocknet, naturgereift, (ungeräuchert), formaldehydfrei

Speck nach landl. Schweizer Art gepökelt, raucharomatisiert, ungeräuchert, luftbehandelt (30°C), formaldehydfrei

Bacon, spritzgepökelt, raucharomatisiert, ungeräuchert (gegart (60°C)), formaldehydfrei

Probenzahl	ppb			
	DMNA	DENA	NPi	NPY
15	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
15	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
15	2,0-6,0	n.n.	n.n.	6,0 - 11,0

Die Resultate zeigen, dass die Behandlungstemperatur allein kaum mit aller Wahrscheinlichkeit einen wesentlichen Einfluss auf die Nitrosaminbildung in Speck ausübt.

Eine mögliche katalytische Wirkung des Formaldehyds wird umso wahrscheinlicher.

Nun wurden je 15 Proben der gleichen Specksorte wie bei Versuch B hergestellt, jedoch eine solche Menge Formaldehydlösung in das rohe Pökelfut eingespritzt, dass die zur Trocknung, respektive Kalträucherung respektive Garung bereitgestellten gepökelten Bäume einen Gehalt von 50 ppm Formaldehyd aufwiesen (Versuch C).

Versuch C	Probenzahl	ppb			
		DMNA	DENA	NPi	NPY
1. Speck. luftgetrocknet, naturgereift, <u>ungeräuchert</u> , aromatisiert, <u>50 ppm, Formaldehyd</u> enthaltend	15	10,0- 22,0	n.n.	2,0 (1 Pr.)	22,0- 60,0
2. Speck nach landl. Schweizer Art. gepökelt, raucharomatisiert, <u>ungeräuchert</u> , <u>luftbehandelt</u> (30°C) <u>50 ppm Formaldehyd</u> enthaltend	15	15,0- 87,0	0,5-2,1	1,0- 8,2	10,0- 81,0
3. Bacon, raucharomatisiert, <u>ungeräuchert</u> , warm gegart (60°C), <u>50 ppm Formaldehyd</u> enthaltend	15	36,0-128,0	2,5-3,1	8,2-16,3	43 -110

Die angestellten Vergleichsversuche A - C lassen erkennen, dass Formaldehyd mit hoher Wahrscheinlichkeit eine fördernde Wirkung auf die Bildung von Nitrosaminen, speziell DMNA und NPY, in Speck ausüben kann.

Die vermutete Wirkung des Formaldehyds auf die Nitrosaminbildung ist umso bemerkenswerter, als sie bei pH-Werten zwischen 4,8 - 5,8 (pH-Schwankungen in den beschriebenen drei Specksorten vom Fabrikationsbeginn bis zur Verkaufsfähigkeit) ausgeübt wird. Solche pH-Werte sind allgemein als nicht günstig für die Nitrosaminbildung erkannt worden (3). Gesützt auf diese Feststellung ist zu wünschen, dass der Rolle des Formaldehyds in geräucherten Pökelfwaren im Hinblick auf die Nitrosaminbildung weitere Aufmerksamkeit geschenkt wird. Dabei wird der Betrachtung des Bildungsmechanismus des Formaldehyds und verwandter Körper eine Sonderstellung zukommen müssen.

Literatur:

1. Keefer, L.k. und Roller, P.P. N-Nitrosation by Nitriton in Neutral und Basic Medium. Science 181, 1245 (1973)
2. Hauser, E., und Heiz, H.J.: Nitrosamine in Lebensmitteln. Swiss Food 1-2, 13-23 (1980)
3. Fan, T.Y. und Tannenbaum, S.R.: Factors Influencing the Rate of Formation of Nitrosomorpholine from Morpholine and Nitrite. J. Agric. Food chem. 21, 967 (1973)

Anschrift der Verfasser:

Bundesamt für Veterinärwesen
Sektion Lebensmittelchemie
Viktoriastrasse 85
QH 3000 Bern 25 (Schweiz)