

# Begrenzung des Zusatzes von Natriumnitrit bei der Herstellung von Fleischerzeugnissen durch Verwendung von Nitritpökelsalz

Klement Möhler

*Institut für Ernährungswissenschaften  
Technische Universität München-Weihenstephan  
D-8050 Weihenstephan bei Freising*

## ZUSAMMENFASSUNG

Bei der Herstellung von gepökelten Fleischerzeugnissen wird zunehmend statt Salpeter Natriumnitrit verwendet. Aus hygienischen Gründen muß der Zusatz von Natriumnitrit begrenzt werden. Dies ist am leichtesten möglich, wenn man ein Gemisch von Speisesalz mit Natriumnitrit, das Nitritpökelsalz, verwendet. Es wird gezeigt, daß bei Einsatz des in der Bundesrepublik Deutschland schon seit 50 Jahren üblichen Nitritpökelsalzes mit einem Anteil von 0,5–0,6% Natriumnitrit der Gehalt an sogenanntem Restnitrit unter 50 p.p.m. liegt und die eventuelle Bildung von carcinogenen Nitrosaminen den Bereich von 1 p.p.b. nicht überschreitet.

## EINLEITUNG

In der Herstellung von gepökelten Fleischerzeugnissen zeigt sich eine Wende an, da die Verwendung von Salpeter, dem altherkömmlichen Pökelmittel, nicht nur aus technologischen Gründen laufend abnimmt, sondern auch durch gesetzliche Massnahmen zunehmend eingeschränkt wird. Es gibt verschiedene Gründe für diese Entwicklung, die beiden wichtigsten bedingen sich gegenseitig. Das wirksame Agens bei der Pökung ist die salpetrige Säure, die relativ leicht aus Nitrit entsteht. Nitrit muss jedoch erst durch die Tätigkeit von Mikroorganismen aus Nitrat = Salpeter gebildet werden. Die Hersteller von Fleischerzeugnissen bevorzugen daher heute meistens die unmittelbare Anwendung von Nitrit und die Legislative geht so weit, den Salpeter überhaupt zu verbieten, da er technologisch nicht mehr notwendig sei. Dies ist der eine Grund, der zweite Grund liegt in der Tatsache, dass Salpeter oft nur in geringem Umfang zu Nitrit reduziert wird und daher stets in grösserer Menge, in erheblichem Überschuss, eingesetzt werden muss. Da jedoch unter ungünstigen Verhältnissen auch der gesamte Salpeter zu Nitrit reduziert werden kann, sind überhöhte Nitritgehalte zu befürchten, ein weiterer Anlass für ein Eingreifen des Gesetzgebers.

Damit ist bereits die Frage der Toxizität des Nitrits angesprochen. Natriumnitrit ist ein starkes Gift, seine Wirkung ist individuell verschieden; die für einen Erwachsenen tödliche Dosis beginnt etwa bei 2 bis 3 Gramm. Eine Nitritvergiftung verläuft, wenn sie nicht tödlich ist, in der Regel ohne Folgeerscheinungen, über eine chronisch toxische Wirkung bei dauerader Aufnahme kleiner Nitritmengen gibt es bis heute keine exakten Beweise, jedoch ergibt sich aus den Ergebnissen der Krebsforschung in den vergangenen zwanzig Jahren die Forderung, die Zufuhr von Nitrit so gering wie möglich zu halten.

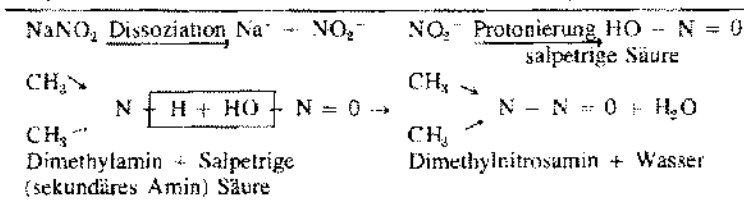
Nitrit zeigt ein vielseitiges Reaktionsspektrum (Tab. 1). Es reagiert mit Myoglobin, dem Farbstoff des Muskels unter Bildung von Stickoxidmyoglobin, dem erwünschten Pökelfarbstoff. Weiterhin entstehen Aromastoffe, die für

TABELLE 1

Erwünschte Reaktionen von Natrium-Nitrit mit Muskelfleisch

- |                                  |                           |
|----------------------------------|---------------------------|
| 1) Myoglobin + Natriumnitrit     | → Stickoxidmyoglobin      |
| 2) unbekannte Muskelbestandteile |                           |
| + Natriumnitrit                  | → Pökelaroma              |
| 3) Muskelprotein + Natriumnitrit | → Perigo-Faktor           |
|                                  | (Hemmstoff für Botulinus) |

TABELLE 2  
Physiologisch unerwünschte Reaktion ← des Nitrits mit biologischen Komponenten



das Pökelaroma verantwortlich sind. Sie sind noch weitgehend unbekannt. Schließlich reagiert Nitrit mit Proteinbestandteilen unter Bildung einer Substanz, die nach ihrem Entdecker *Perigo* benannt ist. Dieser Perigo-Faktor ist ein ausgezeichneter Hemmstoff für das gefürchtete Fleischvergifter-Bakterium *Clostridium botulinum*.

Eine sehr wichtige Reaktion des Natriumnitrits besteht in der Bildung von salpetriger Säure, die ganz einfach durch Aufnahme von Wasserstoffionen erfolgt, die von jeder stärkeren Säure geliefert werden. Salpetrige Säure reagiert mit Stickstoff-Wasserstoffverbindungen, den Aminen, in unterschiedlicher Weise, uns interessiert speziell die Reaktion mit sekundären Aminen wie Tabelle 2 zeigt.

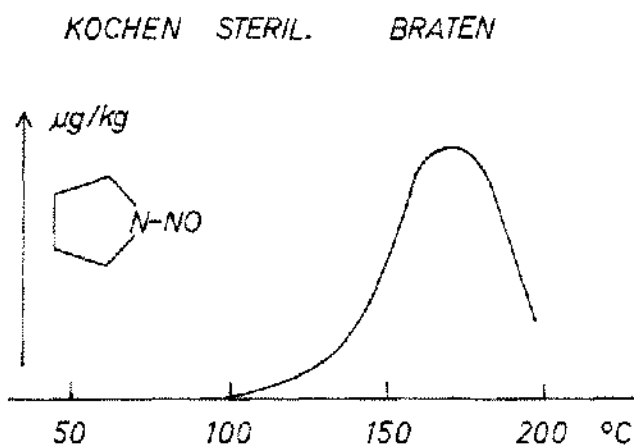
Natriumnitrit dissoziiert in wässriger Lösung in seine Ionen, das Nitrition nimmt ein Proton auf und bildet salpetrige Säure. Die salpetrige Säure kann sich mit einem sekundären Amin wie Dimethylamin unter Abspaltung von Wasser zu einem Nitrosamin vereinigen. Das hier gezeigte Nitrosamin ist der einfachste Vertreter der Nitrosaminklasse, von denen die meisten stark krebserregend wirken. Von dem hier gezeigten Dimethylnitrosamin oder dem entsprechenden Diäthylnitrosamin genügen z.B. schon wenige Milligramm, um bei Versuchstieren wie Ratten Krebs zu erzeugen.

Die Bildungsrate von Nitrosaminen ist von verschiedenen Faktoren abhängig. Bei den in Lebensmitteln in Frage kommenden Nitritmengen spielt die Höhe des Nitritgehaltes selbst die geringste Rolle, da die Bildungsrate mit dem Quadrat der Nitritkonzentration zunimmt. Man muss also z.B. die Nitritmenge pro kg Fleisch von 200 auf 2000 Milligramm erhöhen, um die Nitrosaminproduktion von 1 auf 20 Mikrogramm zu erhöhen.

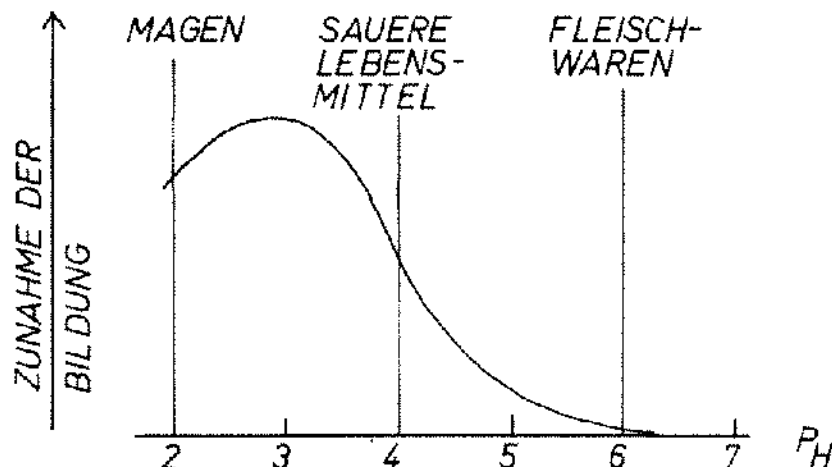
Wichtiger ist die Abhängigkeit von der Temperatur wie Fig. 1 schematisch zeigt. Das Reaktionsgeschehen bezieht sich spezifisch auf die Bildung von Nitrosopyrrolidin aus der Aminosäure Prolin und salpetriger Säure. Bei Temperaturen unter 100°C, wie sie bei der Zubereitung von Speisen und bei der üblichen Wurstherstellung in Frage kommen, ist noch keine Reaktion zu beobachten. Höhere Temperaturen bis 130°C, die beim Sterilisieren von Lebensmitteln auftreten, führen schon zu einer messbaren Reaktion. Temperaturanstieg bis 170°C—das ist die Temperatur, die

üblicherweise beim Braten von Bacon auf der Pfanne herrscht—steigert die Reaktion zu einem Optimum mit beachtlicher Nitrosaminbildung.

Am wichtigsten erscheint der Einfluss der Wasserstoffionenkonzentration, d.h. des pH-Wertes. In Fig. 2 ist die Synthese der einfachen flüchtigen Nitrosamine in Abhängigkeit vom pH-Wert aufgetragen. Man sieht, dass bei pH 3 ein Bildungsoptimum besteht. Betrachtet man nun die Übersicht, welche pH-Werte in Lebensmitteln vorkommen, so wird man feststellen, dass im Bereich zwischen pH 5 und 7, in dem die meisten Lebensmittel, vor allem Fleischerzeugnisse liegen, die Bildungsrate von Nitrosaminen sehr gering ist. Etwas mehr ist in sauren Lebensmitteln zu erwarten, sofern genügend Nitrit vorliegt und optimale Synthesebedingungen im menschlichen Magen herrschen. Da mit den Lebensmitteln Amine und andere nitrosierbare Stoffe in ausreichender Menge zugeführt werden, ergibt sich die Folgerung, eine Zufuhr von Nitrit so niedrig wie möglich zu halten. Auf die Praxis angewandt bedeutet dies, dass der Nitritgehalt von gepökelten Fleischerzeugnissen die technologisch unbedingt erforderliche Menge nicht übersteigen darf, zumal auf anderem Wege über einen Kreislauf von Nitrat im menschlichen Organismus im Speichel beträchtliche Nitritmengen auftreten können und in den Magen gelangen.



Figur 1. Bildung von Nitrosopyrrolidin beim Erhitzen.



Figur 2. Einfluss des pH-Wertes auf Bildung von Nitrosaminen.

In der Bundesrepublik Deutschland wird seit 50 Jahren auf der Basis des Nitritgesetzes das Nitritpökelsalz mit einem Gehalt von 0,5–0,6% Natriumnitrit verwendet. Als Grundlage für das Gesetz galt die heute überholte Annahme, daß ein Gehalt von weniger als 150 mg  $\text{NaNO}_2$  pro kg Fleisch als hygienisch unbedenklich zu betrachten sei. Mit einem geschmacklich bedingten Maximalzusatz von 3% Salz war diese Bedingung einzuhalten.

Der tatsächliche Nitritbedarf für die einzelnen Stufen der Pökung ist von vielen Faktoren abhängig und daher von Produkt zu Produkt verschieden. Besonders ist darauf hinzuweisen, dass zwischen dem Pökeln von Bacon und ähnlichen Erzeugnissen, die in USA und England vorherrschen, und der Herstellung von Brühwürsten, die in Deutschland die überwiegende Rolle spielen, beträchtliche Unterschiede bestehen. Mit der Tabelle 3 wird der Versuch unternommen eine Bedarfsschätzung aufzustellen.

Beim Rindfleisch wird der höchste Nitritanteil zur Bildung des Pökelfarbstoffs verbraucht. Beim Schweinefleisch ist dieser Posten nur halb so hoch und in der Regel sogar noch niedriger, da der Muskel des Schweines wesentlich

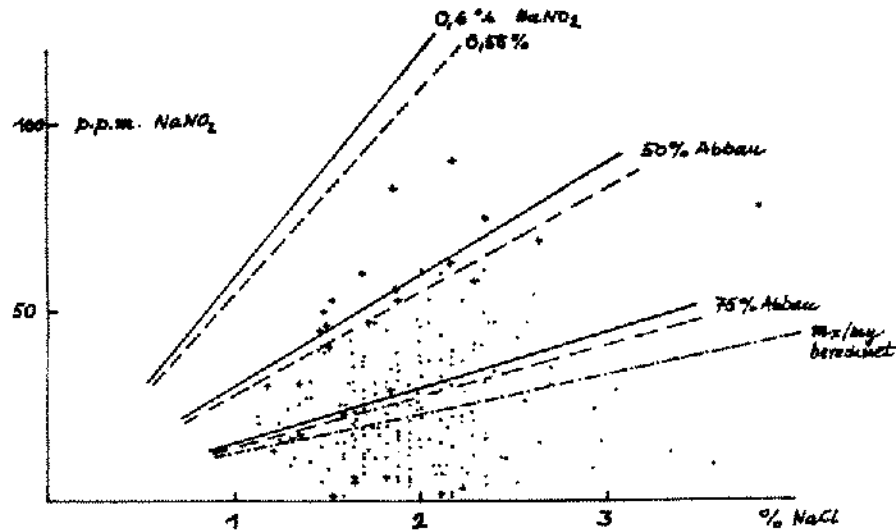
weniger Pigment enthält als der Rindermuskel. Es muss an dieser Stelle erwähnt werden, dass der Pökelfarbstoff nicht in einer einheitlichen Reaktion, sondern in mehreren Reaktionsstufen gebildet wird. Dabei entsteht immer in vergleichbarer Menge das Oxidationsprodukt des Nitrits nämlich Nitrat. Mit Zusatz von Nitritpökelsalz hergestellte Fleischerzeugnisse enthalten daher Nitrat, auch wenn ihnen kein Salpeter zugesetzt wurde. Der Nitritbedarf für das Pökelaroma dürfte ziemlich gleich hoch sein, die angegebene Zahl ist geschätzt. Bei den Nebenreaktionen, zu denen auch die Bildung des Hemmstoffes für Botulinus zu zählen ist, sind die Verbrauchsverhältnisse umgekehrt gegenüber der Pökelfarbstoffbildung. Schweinemuskel verbraucht hier wesentlich mehr als Rindermuskel. Die addierten Bedarfszahlen, in beiden Fällen etwa 90 mg können jedoch nicht als Zusatzmenge gewertet werden, da nach allgemein gültigen chemischen Reaktionsprinzipien die erwünschten Umwandlungen nur dann zufriedenstellend ablaufen, wenn ein Nitritüberschuß vorliegt. Dieser Überschuß erscheint hier mit rund 30 mg und dient im übrigen der Stabilisierung der Pökelfarbe. Es ist leicht zu ersehen, dass mit 2% Zusatz an Nitritpökelsalz der Gesamtnitritbedarf ohne weiteres einzustellen ist.

Die Verhältnisse in der Praxis sollen durch folgende Fig. 3 näher aufgezeigt werden. Hier sind die Untersuchungsergebnisse an einem Kollektiv von etwa 200 Brühwürsten von verschiedenen Herstellern der Bundesrepublik aufgezeichnet, die innerhalb eines Jahres gewonnen wurden. Angegeben ist als Abszisse der Kochsalzgehalt in Prozent  $\text{NaCl}$  und auf der Ordinate das nach der ISO-Methode erfassbare Natriumnitrit. Die ausgezogene Gerade markiert den maximal möglichen Nitritzusatz, wenn man von einem Nitritpökelsalz mit 0,6%  $\text{NaNO}_2$  ausgeht. Ein Zusatz von 2% Pökelsalz entspricht also einer Natriumnitritmenge von 120 mg. Durch die gestrichelte Linie wird

TABELLE 3

Bedarf an Natriumnitrit zur Herstellung von gepökelten Fleischerzeugnissen

Maximalbedarf an Natriumnitrit	pro kg Schweinefleisch	pro kg Rindfleisch
Bildung von Pökelfarbe und Nitrat	20 mg	40 mg
Pökelaroma	20 mg	20 mg
Nebenreaktionen einschl. Perigofaktor	50 mg	30 mg
reaktionsbedingter Nitritüberschuss und Farberhaltung	30 mg	30 mg

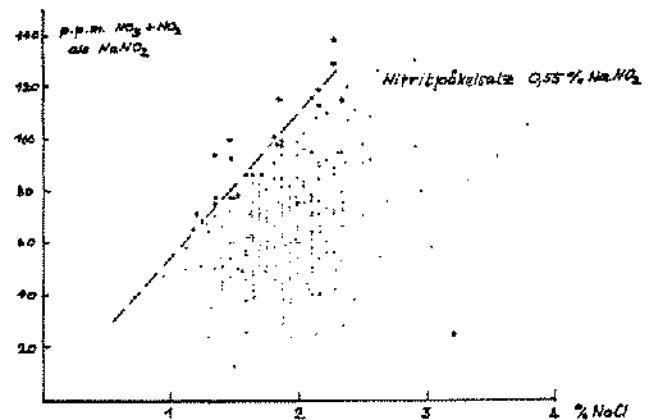


Figur 3. Nitritgehalt von 198 Brühwurstproben des Handels in Abhängigkeit vom Zusatz an Nitritpökelsalz +. Proben mit vermutetem oder gesichertem Zusatz von Salpeter.

der Schwerpunkt der Nitritwerte angezeichnet, er besagt, dass vom zugesetzten Nitrit etwa 75% verbraucht werden, der Nitritüberschuss liegt also bei 30 mg, wenn 120 mg Nitrit gleich 2% Nitritpökelsalz zugesetzt werden. Die mit einem Kreuz versehenen Werte bedürfen besonderer Auslegung.

Bestimmt man gemeinsam den Gehalt an unverbrauchtem Nitrit und die Menge an Nitrat, die gleichzeitig mit der Pökelfarbstoffbildung auftritt, so ergibt sich ein ähnliches Bild, wie das vorausgehende. In Fig. 4 ist die Anordnung der Daten die gleiche, nur ist auf der Ordinate die Summe von Nitrit und Nitrat aufgetragen. Es lässt sich deutlich erkennen, dass die mit einem Kreuz gekennzeichneten Proben mehr Nitrit plus Nitrat enthalten als mit dem Zusatz von Nitritpökelsalz möglich ist. Mit anderen Worten: bei diesen Proben wurde neben Nitritpökelsalz noch Salpeter zusätzlich verwendet. Greifen wir nochmal auf Fig. 3 zurück, so ergibt sich die Folgerung, dass nur aus der Anwendung von Salpeter höhere Restnitritgehalte resultieren können. Will man dies vermeiden, so muss man auf Salpeter verzichten. Vermutlich wurde bei der Mehrzahl dieser Proben Ascorbinsäure zur Verbesserung der Farbbildung und Farberhaltung zugesetzt. Dieser Zusatz ist sehr erwünscht, da die Ascorbinsäure auch die Bildung von Nitrosaminen hemmt. Sie wirkt jedoch nicht in Kombination mit Salpeter, sondern nur mit Nitrit, mit letzterem allerdings so rasch, dass sich Mischungen von Nitritpökelsalz und Ascorbinsäure schon in kürzester Zeit zersetzen und ihre Pökelfunktion verlieren.

Die künftige Entwicklung, die sich nicht nur in der Bundesrepublik Deutschland, sondern auch in den USA abzeichnet, geht also auf ein weitgehendes Verbot von Salpeter hinaus. Eine freie Dosierung von reinem Natriumnitrit



Figur 4. Gesamtgehalt an Nitrit und Nitrat, berechnet als  $\text{NaNO}_2$  in 198 Brühwurstproben des Handels in Abhängigkeit vom Zusatz an Nitritpökelsalz +. Proben mit vermutetem oder gesichertem Zusatz von Salpeter.

kommt wegen der hohen Toxizität des Nitrts nicht in Frage. Mischungen von Nitrit mit anderen Salzen — das bekannteste Beispiel ist das Prager Salz mit einem Natriumnitritgehalt bis zu 10% — bergen immer die Gefahr einer Überdosierung in sich.

Da anzunehmen ist, dass die Grenzen für den Restnitritgehalt künftig viel enger gezogen werden als bisher, werden die Fleischwarenhersteller dieser Tatsache wesentlich größere Aufmerksamkeit schenken müssen. Mischungen von Gewürzen mit Nitrit sind ebenfalls abzulehnen, da in ihnen die Gewürzbestandteile, namentlich nach längerer Lagerung, mit Nitrit unter Bildung von Nitrosaminen reagieren. Umfangreiche Untersuchungen und Erfahrungen hierzu

liegen aus Canada und USA vor und viele frühere Nitrosaminbefunde in Fleischwaren konnten auf die Verwendung solcher Nitrit-Gewürzmischungen zurückgeführt werden.

Zusammenfassend kann man sagen, dass das in Deutschland übliche Nitritpökelsalz mit einem Gehalt von 0,5–0,6% Natriumnitrit eine optimale Lösung aller Pökel-

probleme bietet. Die Dosierung von Nitrit ist ausreichend und eine Überdosierung wird durch das Kochsalz verhindert. Der Gehalt an Restnitrit ist gegenüber anderen Pökelf Verfahren stark reduziert und die Gefahr der Bildung von Nitrosaminen auf ein Minimum beschränkt, das unter das allgemeine, umweltbedingte Krebsrisiko fällt.