

REDUKTION ODER ERSATZ VON NITRIT IN FERMENTIERTEN FLEISCHPRODUKTEN

Technisch-wissenschaftliche Informationen



Inhalt

1.	Einleitung	3
2.	Nitrit: Vorteile und Nachteile	4
3.	Relevante Nitrit- und Nitrat-Konzentrationen	4
4.	Das «Nitrit-Dilemma» am Beispiel der ökologischen Fleischverarbeitung	5
5.	Lösungsansätze für die Verwendung von weniger oder gar keinem Nitrit	6
5.1	Antioxidationsmittel	6
5.2	Farbstoffe	6
5.3	Antimikrobielle Wirkung durch veränderte Prozessführung und Einsatz von Starterkulturen	7
6.	Zusammenfassung und Beurteilung	11
7.	Literatur	12

ALP science
(vormals FAM Info)

Erstveröffentlichung

Autor
Jörg Hummerjohann

Herausgeber
Agroscope Liebefeld-Posieux
Eidg. Forschungsanstalt
für Nutztiere und Milchwirtschaft (ALP)
Schwarzenburgstrasse 161
CH-3003 Bern
Telefon +41 (0)31 323 84 18
Fax +41 (0)31 323 82 27
http: www.alp.admin.ch
e-mail: science@alp.admin.ch

Kontakt Rückfragen
Jörg Hummerjohann
e-mail joerg.hummerjohann@alp.admin.ch
Telefon +41 (0)31 323 82 56
Fax +41 (0)31 322 82 27

Gestaltung
Helena Hemmi (Konzept), Müge Yildirim (Layout)

Erscheinung
Mehrmals jährlich in unregelmässiger Folge

ISBN 3-905667-24-Y
ISSN 1660-7856 (online)

REDUKTION ODER ERSATZ VON NITRIT IN FERMENTIERTEN FLEISCHPRODUKTION – ÜBERSICHT UND BEURTEILUNG

1. Einleitung

Die Verwendung von Nitritpökelsalz (NPS) oder die Kombination von Salpeter (Nitrat) mit NaCl ist ein jahrhundertealtes Verfahren zum Haltbarmachen von Rohpökelfleisch und Rohwürsten. Nitrit wirkt antibakteriell und ist für den Umrötungsprozess verantwortlich. Dabei wird unter Säurekatalyse Nitrit zu Nitrat und NO disproportioniert, wobei letzteres sich mit Myoglobin zum roten Nitrosomyoglobin verbindet und das Fleisch «frisch» aussehen lässt. Eine analoge Reaktion findet mit der oxidierten Form des Myoglobins, dem Metmyoglobin, statt (Hui et al., 2001; Weber, 2003). Die Stickstoffmechanismen in der fermentierten Rohwurst sind in Abbildung 1 schematisch dargestellt. Die Nitratreduktase-Aktivität der Kokurien und Staphylokokken spielt bei diesem Prozess eine Schlüsselrolle. Zum einen wird dadurch das Nitrat aus der Nitratpökelfleischung (z.B. bei lange gereiften Rohwürsten Südeuropas; Leistner, 1986) zu Nitrit reduziert, zum anderen wird das durch die Disproportionierungs-Reaktion verloren gegangene Nitrit wieder regeneriert (Weber, 2003).

Natrium- und Kaliumnitrit sind in der Schweiz der Giftklasse 2 zugeordnet (sehr starke Gifte) und gelten als toxikologisch bedenklich. Daher ist man bestrebt, die eingesetzte Menge des Nitrits bei der Pökelfleischung möglichst gering zu halten, ohne seine erwünschten Effekte zu reduzieren (Lücke, 2003).

Der vorliegende Artikel gibt eine Übersicht zu dieser Thematik. Der Schwerpunkt liegt bei Lösungsansätzen zur Reduktion oder sogar zum vollständigen Ersatz von Nitrit in fermentierten Fleischprodukten.

Eine allgemeine Einführung zum Thema «Fleischfermentation» findet sich im ALP science Nr. 482 (Hummerjohann, 2004).

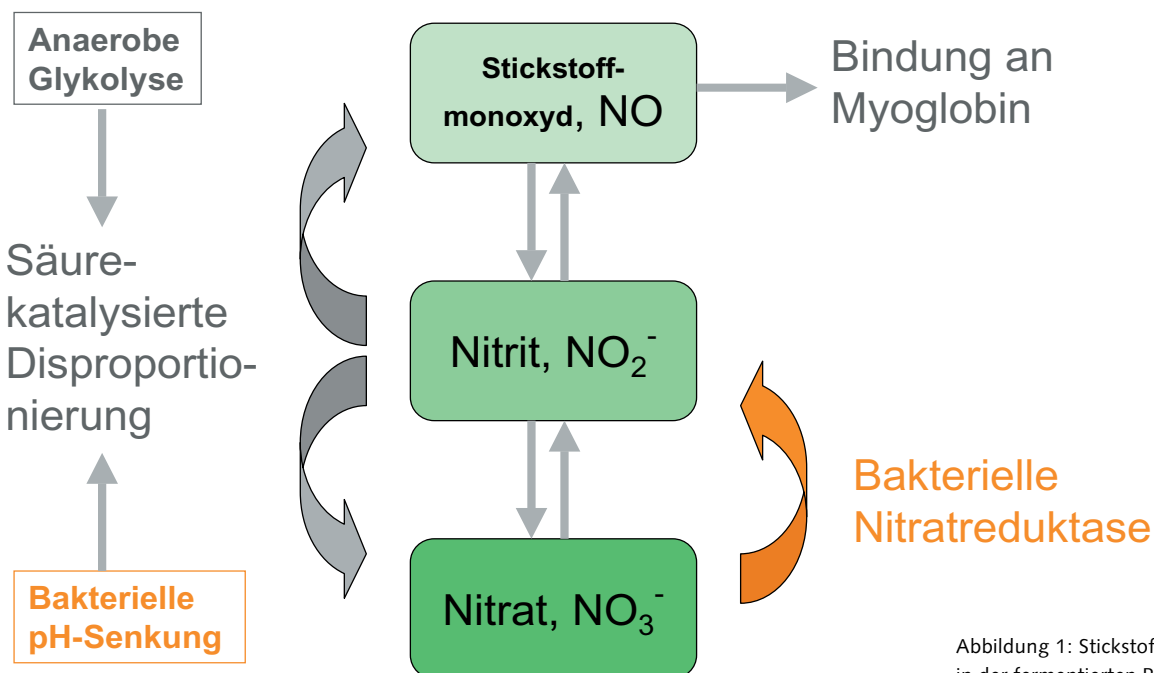


Abbildung 1: Stickstoffmechanismen in der fermentierten Rohwurst

2. Nitrit: Vorteile und Nachteile

Die positiven Wirkungen des Zusatzes von Nitrit (bzw. von Nitrat, welches dann in Nitrit umgewandelt wird) sind die Bildung der Pökelfarbe, die Bildung des Pökelaromas, die Verzögerung oxidativer Veränderungen und die Hemmung bestimmter unerwünschter oder gefährlicher Mikroorganismen (Lücke, 2003). Die Wahrscheinlichkeit, eine einzige Verbindung zu finden, die alle Vorteile des Nitrits in sich vereint, ist gering (Jira, 2003).

Die Gesamtmenge an Nitrit, die täglich den Magen erreicht, beträgt 4.2–5.6 mg, wovon 12–16% auf Pökelfleischerzeugnisse fallen. Somit tragen diese merklich, wenn auch nicht in dem oft angenommenen Ausmass, zur Nitritbelastung des Menschen bei (Schätzung für Deutschland; Lücke, 2003).

Die Frage, ob durch den Konsum nitritgepökelter Fleischerzeugnisse Krebs beim Menschen entsteht, wird z. Zt. kontrovers diskutiert (rz-consult, 2000; Wild, 2003). Nitrosamine wie z.B. N-Nitroso-dimethylamin, sind kanzerogen. Die Nitrit-Nitrosamin-Hypothese besagt, dass im Magen in Gegenwart von Nitrit und sekundären Aminen des Fleisches Nitrosamine entstehen und die Entwicklung von Magenkrebs fördern. Entsprechende epidemiologische Untersuchungen liegen zwar vor, allerdings mit widersprüchlichen Ergebnissen (z.B. Gonzalez et al., 1994; van Loon et al., 1998).

Ausserdem liefern nitritgepökelte Fleischerzeugnisse nur einen sehr geringen Beitrag von ca. 3% zur gesamten Nitritbelastung des menschlichen Organismus. Die Hauptmenge entsteht als Folge der endogenen NO-Produktion (Wild, 2003).

3. Relevante Nitrit- und Nitrat-Konzentrationen

In der Schweizerischen Zusatzstoffverordnung (ZuV, Stand 13.04.2004) werden bei nicht hitzebehandelten, gepökelten und getrockneten Fleischerzeugnissen 150 mg/kg als Richtwert für die maximale Nitritzugabe und 50 mg/kg als max. Restmenge im Produkt bei Abgabe an den Verbraucher angegeben (als NaNO_2 ausgedrückt). Für Nitrat gelten 300 mg/kg (Zugabe) und 250 mg/kg (Restmenge), ausgedrückt als NaNO_3 . NPS darf max. 0.6% Nitrit enthalten.

Diese Zahlen entsprechen der EU-Richtlinie 95/2/EG, mit der Ausnahme, dass der Gehalt von Nitrit in NPS in der EU nicht geregelt ist. Vor 1995 war der Nitritgehalt von NPS in Deutschland mit 0.4–0.5% geregelt, heute finden sich dort NPS mit bis zu 0.9% Nitrit auf dem Markt (Kühne, 2003). Der erlaubte Zusatz von Nitrit und Nitrat geht deutlich über das technologisch notwendige Mass hinaus (Lücke, 2003) und wird von den deutschen Behörden kritisiert: «Das BgVV [jetzt BfR] hält es daher für gerechtfertigt, eine Änderung der Richtlinie 95/2/EG vorzunehmen, wobei die Zusatzmengen von Nitrit und Nitrat zu Fleischerzeugnissen auf das technologisch erforderliche Mass zu begrenzen wären» (BgVV, 2001). Die dänische Regierung hat sogar vom Europäischen Gerichtshof recht bekommen, im nationalen Gesetz strengere Höchstmengen von Nitrat und Nitrit festlegen zu dürfen, z.B. Zusatz von 60 mg NaNO_2 /kg bei nicht erhitzten Fleischerzeugnissen (ganze Stücke oder Zuschnitte) und Zusatz von 100 mg NaNO_2 /kg bei fermentierter Dänischer Salami (Europäischer Gerichtshof, 2003). Selbst das Scientific Committee on Food (SCF) der Europäischen Kommission hat in Bezug auf die duldbare Tagesdosis von Nitrit (ADI, 0.06 mg pro Tag und kg Körpergewicht) deutlich gemacht: «However, if the levels of residual nitrite were as high as permitted in Directive 95/2/EC, then this could easily lead to the ADI being exceeded» (BgVV, 2001; Lücke, 2003).

Mittlere Restmengen von Nitrit betragen in Rohwürsten 13.2 mg NaNO_2 /kg, wobei nur in wenigen Fällen Grenzwertüberschreitungen gefunden wurden, in Rohschinken hingegen wurden Nitrat-Grenzwertüberschreitungen mehrfach und in teils beträchtlicher Höhe festgestellt (Kühne, 2003).

Ähnliche Beobachtungen wurden auch in der Schweiz, vor allem in gewerblichen Betrieben gemacht, wobei als Ursache für die Überschreitungen der Nitrat-Grenzwerte Dosierfehler angenommen werden. Gerade bei Rohpökelwaren ist die Pökellung nicht einfach, da das in konzentrierter Form zugegebene Nitratsalz (in der Regel Kaliumnitrat) besonders bei grossen Stücken ungleichmässig verteilt wird. Weiterhin kann Eintrocknung aufgrund langer Lagerdauer zur Überschreitung des Höchstwertes führen. Im Gegensatz dazu darf Nitrit nur in der «verdünnten» Form des NPS verwendet werden; dadurch sind massive Überdosierungen der Nitritsalze unwahrscheinlich, da sie zu versalzten Produkten führen würden. (Kantonales Laboratorium Bern, 2002 & 2003).

4. Das «Nitrit-Dilemma» am Beispiel der ökologischen Fleischverarbeitung

Ein wesentliches Motiv für den Kauf ökologisch erzeugter Lebensmittel ist der Verzicht auf chemisch-synthetische Zusatzstoffe, insbesondere auf solche, die toxikologisch bedenklich sind. Insofern entsprechen gepökelte Fleischerzeugnisse dieser Verbrauchererwartung nicht. Die meisten ohne Pökelfstoffe hergestellten Öko-Produkte unterscheiden sich sensorisch merklich von den konventionellen Produkten, mit denen die Mehrheit der Verbraucher vertraut ist. Viele Kunden könnten daher eher bereit sein, Öko-Fleischerzeugnisse zu kaufen, wenn diese mit Pökelfstoffen hergestellt wurden. Dies gilt insbesondere für den typischen «Öko-Neukunden», der nicht bereit ist, bei Öko-Produkten einen verminderten Genuss- oder Gebrauchswert in Kauf zu nehmen (Lücke, 2003).

Die deutsche «Arbeitsgemeinschaft für Ökologischen Landbau, AGÖL» hat bezüglich dieses «Nitrit-Dilemmas» eine Güterabwägung vorgenommen. Im Rahmen eines Workshops «Ökologische Fleischverarbeitung – Schwerpunktthema Nitritpökelsalz» am 4.12.1997 in Kassel wurde ein zweigeteiltes Meinungsspektrum deutlich. Die Mehrzahl der Teilnehmer sprach sich für den begrenzten, genau definierten Einsatz reduzierter Mengen an NPS aus. Einige Teilnehmer lehnten die Zulassung von NPS weiterhin ganz ab. Einvernehmen bestand darüber, dass die Wurstherstellung ohne NPS äusserste Sorgfalt bedarf, besonders die Rohwurstherstellung.

Eine graue Farbe der Wurst und des Schinkens wird von Kunden des Naturkost Einzelhandels eher akzeptiert als vom Verbraucher des Lebensmittelhandels (graue Farbe als Merkmal gehobener Qualität durch weniger Zusatzstoffe). Alle Teilnehmer wünschten eine Ausweitung von Öko-Produkten, daher stimmten sie einer zeitlich limitierten Verwendung von NPS zu, unter Anmahnung nicht das eigentliche Leitbild des Öko-Landbaus über «Bord» zu werfen. Es wurde weiterhin der Wunsch geäussert, die vorhandenen Kenntnisse durch Forschung und Ausweitung vorhandener Information zu erweitern (abrufbar unter <http://allok-e.mandt.de/eworkshop.htm>).

Die AGÖL hat dann 1999 eine Richtlinie zur Verwendung von Pökelfstoffen bei der Verarbeitung von Pökelfleisch herausgegeben. Diese von F.-K. Lücke vorgeschlagene Richtlinie wurde allerdings nur von einer knappen Mehrheit angenommen («Naturland», «Biopark», viele verbandsunabhängige Betriebe), nicht aber von «Bioland», «Demeter» und «GÄA» (Lücke, 2003). Die Kernpunkte dieser Richtlinie sind in Übersicht 1 zusammengefasst.

Die wissenschaftlichen Begründungen für diesen Entscheid und einige zusätzliche Daten werden im nächsten Kapitel besprochen.

Übersicht 1: Verwendung von Pökelfstoffen bei der Verarbeitung von Öko-Fleisch gemäss AGÖL-Richtlinien von 1999 (nach Lücke, 2003)

- Begrenzung des Zusatzes von NPS (mit max. 0.5% NaNO_2) auf 2% bei Rohwurst (d.h. 100 NaNO_2 mg /kg) und 1% bei erhitzten Produkten.
- Dabei Mitverwendung von Ascorbat zugelassen und empfohlen.
- Nitratzusatz (max. 150 mg KNO_3 /kg) nur bei länger als 4 Wochen bei max. 18°C gereifter Rohwurst zulässig.
- Weiterhin Verwendungsverbote von Pökelfstoffen für «weisse Ware» und zum Braten/Grillen bestimmte Ware.
- Verarbeitungstechnik ist auf geringeren oder fehlenden Pökelfstoffzusatz abzustimmen.
- Der Einsatz von Pökelfstoffen ist klar kenntlich zu machen.

5. Lösungsansätze für die Verwendung von weniger oder gar keinem Nitrit

5.1 Antioxidationsmittel

Der Angriff des Luftsauerstoffs auf mehrfach ungesättigte Fettsäuren führt zur Ranzigkeit und unerwünschtem «Aufwärmgeschmack» des Fleisches. Auch Cholesterol kann zu Derivaten oxidiert werden, von denen einige in Verdacht stehen, sich zell- und gewebeschädigend auszuwirken. Nitrit wirkt als Antioxidans (Radikalfänger; Reduktionsmittel) diesen Prozessen entgegen (Lücke, 2003). Die antioxidativen Eigenschaften des Nitrits sind wahrscheinlich auch an der Entwicklung des charakteristischen Pökelaromas beteiligt. Die dabei ablaufenden Prozesse sind jedoch noch nicht ausreichend geklärt, da anscheinend auch diverse Reaktionsprodukte des Nitrits mit Proteinen und Fettsäuren des Fleisches (z.B. 3-Nitrotyrosin, 3,4-Dihydroxyphenylalanin, Alkylnitrate und Alkylnitrile verschiedener Kettenlängen) einen Beitrag zum Pökelaroma leisten. (Jira, 2003).

Die antioxidative und pökelaromabildende Wirkung des Nitrits lässt sich durch andere Zusatzstoffe kaum ersetzen, wohl aber genügen geringe Nitrit-Zusatzmengen, um diese erwünschte Wirkungen herbeizuführen (Lücke, 2003). Bei weitgehendem Sauerstoffausschluss und Einsatz von Ascorbat als Reduktionsmittel kann unter optimalen Verhältnissen eine Verringerung auf 10 mg NaNO_2/kg erreicht werden. Ein etwas realistischer Wert für das Erzielen der erwünschten sensorischen Effekte des Nitrits (einschliesslich der Pökelfarbe) ist 40 mg NaNO_2/kg und liegt damit immer noch deutlich unter der derzeit üblichen Menge (Lücke, 2003). Auf einen ähnlichen Wert (30 mg NaNO_2/kg) kommen Tyszkiewicz & Baldwin (1986) für geruch- und geschmacklich einwandfreies gepökeltes Schweinefleisch.

Antioxidantien wie Ascorbinsäure und ihre Salze haben sich als sehr effektive Hemmstoffe der Nitrosaminbildung erwiesen und es entspricht heutiger «Good Manufacturing Practice», diese Substanzen (v.a. Natriumascorbat) als sogenannte «Umrötehilfsstoffe» während der Pökellung einzusetzen (Kühne, 2003).

Beim Einsatz von Ascorbat in Kombination mit STPP (Natriumtripolyphosphat) konnte eine starke synergistische Wirkung beobachtet werden: Eine Nitrit-freie Pökellung mit 550 mg/kg Natriumascorbat und 3000 mg/kg STPP war vom sensorischen Standpunkt aus genauso effektiv wie der Einsatz von 150 mg/kg Natriumnitrit unter Anwesenheit von 550 mg/kg Natriumascorbat (Pegg et al., 2000).

Seit für die synthetischen Antioxidantien BHA (tert-Butyl-4-hydroxyanisol) und BHT (2,6-Di-tert-butyl-p-kresol) kanzerogene Eigenschaften vermutet werden, gibt es eine steigende Tendenz zur Nutzung natürlicher Zutaten (Pegg et al., 2000).

Einige Gewürze (z.B. Gewürznelke, Salbei, Oregano, Rosmarin) stellen natürlich vorkommende Antioxidantien mit Wirkung gegen die Lipidoxidation dar. Als herausragend hat sich dabei die Gewürznelke erwiesen, wo nach der Zugabe von 500 mg/kg eine 96%-ige Oxidationshemmung beobachtet wurde (Pegg et al., 2000). Entaromatisierte gemahlene Senfsaat wurde als effektiver Inhibitor der Lipidoxidation erkannt, besitzt in den USA und Kanada den GRAS-Status («generally regarded as safe») und wird zur Aromaverbesserung von Wiener Würstchen und Mortadella eingesetzt (Pegg et al., 2000).

5.2 Farbstoffe

CCMP («preformed cooked cured-meat pigment»; Dinitrosylferrohämochrom) wird durch chemische Modifikation von Hämoglobin im Labor gewonnen und wurde als Nitritersatz für die Fleischfärbung vorgeschlagen. In Kombination von CCMP mit Chelatbildnern und Antioxidantien sind Nitrit-freie Pökelsysteme denkbar (Pegg et al., 2000). Nach genotoxischen Tests wurde CCMP als Nitrit-Ersatz aus gesundheitlichen Gründen sehr empfohlen (Stevanovic et al., 2000). Ein Erfolg auf Zulassung wird allerdings eher pessimistisch eingeschätzt, da die Kriterien der «International Federation of Organic Agriculture Movements (IFOAM)» nicht erfüllt werden (Lücke, 2003).

Weiterhin wurde, auch aus Kreisen, die dem ökologischen Landbau nahe stehen, ostasiatischer Rotschimmelreisextrakt (AngKak) als «natürlich» färbender Nitrit-Ersatzstoff vorgeschlagen. Der Extrakt wird als Farbstoff eingestuft und ist bislang von den deutschen Behörden nicht zugelassen worden. Wesentlicher Grund hierfür ist die mangelhafte Standardisierung von AngKak hinsichtlich seiner Inhaltsstoffe, zu denen auch das Mykotoxin Citrinin gehören kann (Lücke, 2003).

Prinzipiell lassen sich einige Fleischerzeugnisse auch ohne Pökelfarbstoffe mit einer ansprechenden roten Farbe herstellen. Dabei handelt es sich jedoch um lange gereifte und entsprechend teure Rohschinken und Rohwürste (Voraussetzungen: minimaler Kontakt des Rohwurstbräts mit Luftsauerstoff und Einsatz von Fettgeweben mit möglichst geringem Anteil ungesättigter Fettsäuren; Lücke, 2003). Ausserdem kann durch die gezielte Verwendung von Gewürzen eine ansprechende Farbe erzeugt werden (Lücke, 2003). Einige Farbstoffe sind in der Schweizerischen ZuV für Fleischprodukte zugelassen, z.B. Cochenille (E120) und Ponceau 4R (E124) für Chorizo-Wurst und Salchichon.

An dieser Stelle sei nochmals darauf hingewiesen, dass bei Kunden, die «graues» Öko-Fleisch aus dem Naturkost Einzelhandel beziehen, ein Umdenken stattgefunden hat und rote Farbe nicht mehr mit Qualität assoziiert wird (s. Kap. 4).

5.3 Antimikrobielle Wirkung durch veränderte Prozessführung und Einsatz von Starterkulturen

«Es kann kein Mikrobiologe gewesen sein, der die Rohwurst erfunden hat, denn es handelt sich um einen ungeheuerlichen Vorgang: Rohes Fleisch und Fett werden in einen Darm gestopft und darin bis zum Verzehr aufbewahrt!» (Leistner, 1986).

Rohwurst ist, vom hygienischen Standpunkt aus betrachtet, ein potentiell heikles Produkt. Sehr wichtig ist somit die Fragestellung, ab welcher Nitritkonzentration eine hygienische Sicherheit gewährleistet ist und welches die Begleitmassnahmen bei einer Reduktion des Nitrit-Zusatzes sind.

Vor allem folgende Keime stehen im Zentrum des Interesses: *Clostridium botulinum*, *Staphylococcus aureus* und *Salmonellen*. Bezüglich *Clostridium botulinum* ist bei Lücke (2003) eine Zusammenfassung gegeben (s. Übersicht 2).

Übersicht 2: Verhalten von *Clostridium botulinum* in Fleischerzeugnissen (nach Lücke, 2003)

- Leberwurst-Kesselkonserven & Blutwürste: Nitrit zeigt keine antibakterielle Wirkung
- Brühwurst-Kesselkonserven: Bei Nitrit-freier Herstellung um ca. 0.5 F₀-Einheiten stärker erhitzen oder von Produkten mit reduzierter Wasseraktivität (a_w-Wert: 0.96) ausgehen
- Rohpökelfleisch, ohne Injektion von Lake hergestellt: Temperatur erst erhöhen, wenn a_w-Wert < 0.96
- Rohwurst: Kombination von niedrigem pH- und a_w-Wert lässt ein Wachstum unabhängig vom Nitritzusatz nicht zu

F₀: Sterilisationswert für Fleischkonserven

Besonders zu Beginn der Rohwurstreifung ist das NPS für die mikrobiologische Stabilität des Produktes wichtig, da die anderen «Hürden» dann noch nicht ausgeprägt sind (Abbildung 2). Vor allem das Wachstum von *Salmonella* spp., die in ca. 5 % der Rohwurstbräte vorhanden sind, muss unterbunden werden, ansonsten kann es zu Lebensmittelvergiftungen und sogar Todesfällen kommen, wie z.B. bei Rohwürsten italienischer Art, die mit 31(!) mg/kg NaNO_2 und 186 mg/kg KNO_3

bei einer Reifungstemperatur von $>25^\circ\text{C}$ hergestellt wurden (beobachtet bei einem Fleischwarenbetrieb in Melbourne; Leistner, 1986). Um das Risiko einer Salmonellenvermehrung in Rohwürsten zu vermindern, ist ein Zusatz von 100–125 mg NaNO_2 /kg notwendig, kombiniert mit anfänglichen Werten von $\text{pH} < 5.8$, $a_w < 0.965$ und einer Säuerung innerhalb der ersten 3 Tage auf $\text{pH} < 5.3$ bei $<25^\circ\text{C}$ (Leistner, 1986; Klettner & Troeger, 2000; Weber, 2003).

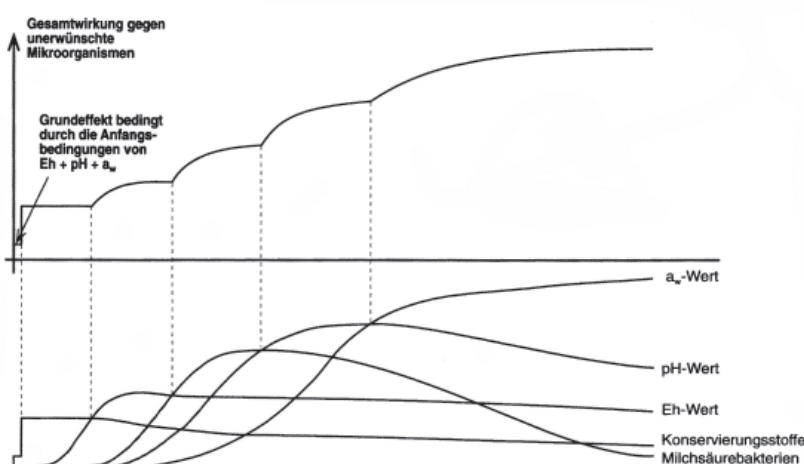


Abbildung 2: Sequenz der Hürden in Rohwurst (nach Weber, 2003)
Man beachte, dass nur die Wasseraktivität (a_w -Wert) im Verlauf der Rohwurstreifung ständig zunimmt. Alle anderen Hürden verlieren im Laufe der Zeit zum Teil stark an Bedeutung.
Eh-Wert: Redoxpotential, Milchsäurebakterien: Konkurrenzflora für Verderbniserreger und pathogene Keime.

Im vorhergehenden Beispiel wirkten sich neben der zu niedrigen Nitrit-Konzentration das Vorhandensein von Nitrat (stimuliert das Salmonellenwachstum!) und die hohe Reifungs-

temperatur gemeinsam fatal aus. Für die Herstellung hygienisch stabiler, schnell gereifter Rohwürste haben Hechelmann & Kasproviak (1991) Regeln definiert (s. Übersicht 3):

Übersicht 3: Kriterien für die Herstellung von stabilen und sicheren, schnellgereiften Rohwürsten (nach Hechelmann & Kasproviak, 1991)

- verwendetes Fleisch: niedriger Ausgangskeimgehalt und $\text{pH} < 5.8$.
- NPS (Endkonzentration im Brät; 100–125 mg NaNO_2 /kg), 0.2–0.5 % Zucker oder 0.3 % Glucono-delta-Lacton (GdL), Milchsäurebakterien (LAB) als Starterkulturen zugeben.
- Reifungstemperaturen nicht $>22^\circ\text{C}$.
- fertiges Produkt: $\text{pH} < 5.4$ und $a_w < 0.95$; ohne Kühlung haltbar.

Langsamgereifte Rohwürste mit Schimmelpilzflora gelten im Allgemeinen als stabile, sichere Produkte, da sie lange (ca. 90 Tage) und bei niedrigen Temperaturen gereift werden. Werden jedoch schimmelgereifte Rohwürste bei $>20^\circ\text{C}$ gereift, nur mild gesäuert, mit Nitrat oder verminderter Nitritmenge hergestellt, dann sind sie mikrobiologisch riskant (Hechelmann & Kasproviak, 1991). Besonders *S. aureus* kann

dann an den Randzonen der Wurst auftreten, bedingt durch einen hohen pH-Wert durch Säureabbau und Proteolyse der Schimmelpilzflora. Die sichere Herstellung schimmelgereifter Rohwürste ist in Übersicht 4 dargestellt. Bei Hechelmann & Kasproviak (1991) finden sich ausserdem noch Kriterien für stabile Produkte von Rohschinken und erhitzten Fleischerzeugnissen.

Übersicht 4: Kriterien für die Herstellung von stabilen und sicheren, schimmelgereiften Rohwürsten (nach Hechelmann & Kasproviak, 1991)

- Vorsicht bei Backen- u. Nacken-Fleisch und Abschnitten (evtl. viel *S. aureus* enthalten).
- Brät: pH <5.8, a_w mind. 0.96 (Selektionsvorteil von *S. aureus* ggb. LAB bei niedrigerem a_w -Wert).
- Reifungstemperatur nie >23 °C, bei Beginn der Beschimmelung (3. bis 4. Reifungstag) auf <18°C absenken.
- Zugabe von 0.25% Glukose und rasch säuernden Startern (pH<5.3 innerhalb der ersten Reifewoche).
- Bei max. 15°C trocknen bzw. lagern, solange a_w noch >0.90.

Der positive Einfluss von Startern auf die mikrobiologische Qualität der Würste im Vergleich zur Reifung mit Hausflora wurde klar gezeigt (Hechelmann & Kasproviak, 1991). Es wird aber auch deutlich, dass zum Erreichen eines hygienisch einwandfreien Produktes stets das Zusammenspiel aller beteiligten «Hürden» sehr wichtig ist (vgl. Abbildung 2). Entsprechend muss man reagieren, falls man den Nitritgehalt reduzieren will. Da die zu ersetzende Hürde «Nitrit», wie bereits erwähnt, in den ersten Reifungs-Tagen von besonderer Bedeutung ist, lässt sich nicht alles durch einen einzigen biologischen Parameter wie z.B. Einsatz von Starterkulturen steuern, da diese vor Entfaltung ihrer Aktivität Zeit zum Wachstum brauchen.

Bei der Rohwurstherstellung mit vermindertem NPS-Einsatz sollte unter Beachtung obiger Kriterien (v.a. nicht zu hoher Reifungstemperaturen) der Herstellungsprozess durch die Verwendung von Starterkulturen und Ascorbat abgesichert werden. Beim Abfüllen wird ein Vakuumfüller verwendet. Das Rezept einer schnittfesten Rohwurst mit 80–100 mg/kg Natriumnitrit gemäss AGÖL-Verarbeitungsrichtlinie wird bei Klettner & Troeger (2000) beschrieben (s. Übersicht 5, S. 10)

Ergebnisse von Untersuchungen mit vorhergehendem Rezept bei Herstellung dreier Chargen mit verändertem NPS-Gehalt ergaben (Klettner & Troeger, 2000):

- Charge 1 (ohne NPS, mit 28 g/kg NaCl): pH mit Chargen 2 & 3 identisch (5.01–5.06), höhere Festigkeit als Chargen 2 & 3, roter Rand und grauer Kern, flacher Geschmack ohne typisches Rohwurstaroma
- Charge 2 (20 g/kg NPS und 8 g/kg NaCl): weniger fest als Charge 1, sowohl Rand als auch Kern rot, typisches Rohwurstaroma
- Charge 3 (28 g/kg NPS): wie Charge 2

Es konnte also eine Rohwurst mit reduziertem Nitrit-Gehalt hergestellt werden, die gegenüber der vollen Nitritmenge keine Nachteile zeigt, aber sich deutlich positiv von der nur mit Kochsalz hergestellten Charge abhebt. In derselben Publikation ist auch ein Rezept zur Herstellung von Brühwurst mit vermindertem Nitritzusatz beschrieben. Es kommt dabei ein Vakuum-Kutter, bzw. Vakuum-N₂-Kutter zum Einsatz. Die Herstellung nitritreduzierter Fleischwaren muss also mit längeren Reifungstemperaturen und technischen Investitionen erkauft werden.

Eine Überprüfung von 61 Rohwurstzeugnissen aus ökologischer Produktion zeigte, dass die Erzeugung von «Spitzenqualität» auch ohne Nitrit-Pökung möglich ist. Bei der Untersuchung konnten aber auch deutliche Qualitätsmängel festgestellt werden, die zu 75% auf mangelndes handwerkliches Können zurückzuführen waren (abrufbar unter <http://allok-e.mandt.de/eworkshop.htm>; Beitrag von H. Przytulla). Im vergangenen Sommer wurden im Hinblick auf die sensorische Qualität und Haltbarkeit diverse Bratwürste überprüft. Von den beiden ohne NPS-Zusatz hergestellten Ökobratwürsten wurde ein Produkt als «gut», das andere als «ausreichend» beurteilt (Stiftung Warentest, 2004). Eine andere Studie konnte bei Fleischerzeugnissen (streichfähige Rohwürste und vorverpackter Aufschnitt) aus ökologischem Landbau kein erhöhtes Infektionsrisiko nachweisen (Kröckel & Albert, 2003). Dem entgegen steht allerdings eine aktuelle Meldung: Das ohne NPS hergestellte Produkt «Salametti luftgetrocknet» eines süddeutschen Bio-Produzenten musste landesweit vom Markt zurückgerufen werden, da pathogene enterohämorrhagische *E. coli* (EHEC) nachweisbar waren (LME-Verbraucherwarnung vom 24.09.2004; <http://www.lme-online.de>).

Übersicht 5: Herstellung von Rohwurst mit vermindertem Nitritzusatz

(nach Klettner & Troeger, 2000)

Kutter-Rezeptur	40% Rindfleisch (Schulter, gefroren) 40% Schweinefleisch (Schulter, gekühlt) } pH<5.8 20% Speck (Rückenspeck, gefroren)
Salz und Gewürze/kg Fleisch und Speck	20.0 g NPS (0.4–0.5% Natriumnitrit); 8.0 g Kochsalz; 5.0 g Saccharose; 5.0 g Gewürzmischung; 1.0 g Starterkulturen (z.B. <i>S. xylosus</i> , <i>P. pentosaceus</i> , Flora Carn FF-1 100; Fa. Hansen); 0.5 g Na-Ascorbat; Brättemperatur: –2 bis –3°C nach Kuttern
Abfüllen	Vakuumfüller (z.B. Handtmann), Naturin R2-Därme, Kaliber 60 mm; wasser- und rauchdurchlässig
Reifung	Angleichphase 6 Stunden ohne Feuchte 2 Tage bei 23°C, 90% rF (relative Luftfeuchtigkeit)
Räucherung	3 Stunden Friktionsrauch oder Glimmrauch 1 Tag bei 23°C, 90% rF 4 Tage bei 20°C, 90% rF
Räucherung und Reifung	3 Stunden Friktionsrauch oder Glimmrauch 3 Wochen bei 15°C, 85% rF

Auch für die in Deutschland beliebte Teewurst wurden entsprechende Untersuchungen durchgeführt. Teewurst ist, hygienisch gesehen, besonders heikel und daher werden im Allgemeinen strenge Herstellungsregeln verlangt. Neben hygienisch einwandfreiem Ausgangsmaterial und der Vermeidung von Kreuzkontaminationen während der Herstellung, ist eine Start-Temperatur von 24°C gefordert (damit der pH-Wert schnell absinkt), eine Säuerung auf pH 5.0 mittels Starterkulturen und Glucono-delta-Lacton (GdL), ein a_w -Wert von <0.96 und eine Natriumnitritkonzentration von 120–160 mg/kg (teewurst.pdf von www.bfa-fleisch.de).

Der Einsatz von Nitrat- und Nitrit-reduzierenden Starterkulturen (*L. pentosus*, *L. sakei*, *L. farciminis*, *L. fermentum*) bei gleichzeitiger Produktion von NO kann sowohl einen Nitrit- und Nitratabbau als auch eine Unterstützung der Umrötung bewirken. Allerdings ist noch Entwicklungsarbeit notwendig, da die mit diesen Kulturen erzeugten Rohwürste Farbfehler aufwiesen (Hammes et al., 1990; Moller et al., 2003). Dass der Nitrit-Gehalt (und die Histamin-Produktion) durch Starterkulturen besser gesenkt werden kann als durch eine vorhandene Hausflora, haben auch Berwal & Kumar (1998) beschrieben.

Ein eindrückliches Beispiel, wie die traditionell ohne Pökelfarbstoffe, ohne Zucker und ohne Starterkulturen gefertigte spanische «Chorizo» mittels Starterkultur hygienisch sicher hergestellt wird, geben Gonzalez & Diez (2002). Die mit einer antimikrobiellen Aktivität ausgestattete Starterkultur von *L. sakei* CL35 reduzierte die Anzahl vorhandener Enterobakterien viel effektiver als der Zusatz von 50 oder 150 mg/kg NaNO₂, ohne dabei die erwünschten Milchsäurebakterien und Mikrokokken (Kokurien und koagulase-negative Staphylokokken) zu beeinflussen.

Staphylococcus-Starterkulturen können nicht nur die Reifungszeit von Rohwürsten herabsetzen, sondern sind auch entscheidend an der Aromabildung beteiligt (Stahnke et al., 2002). Besonders wichtig sind dabei flüchtige Abbauprodukte verzweigter Aminosäuren. Es wurde gezeigt, dass besonders viele dieser flüchtigen Verbindungen gebildet werden, wenn Nitrat statt Nitrit zur Pökellung und wenn *S. carnosus* statt *S. xylosus* als Starter eingesetzt wird (Olesen et al., 2004).

Dass sich Forschung auf diesem Gebiet lohnt, zeigt eine Zusammenarbeit einer Gewürzmittel-Firma mit der Universität Hohenheim (Deutschland). Analog zur Rohwurstherstellung konnten dabei erstmals Brühwurstprodukte ohne Zusatz von NPS hergestellt werden, ohne dabei Einbussen hinsichtlich Farbe, Geschmack und Haltbarkeit hinnehmen zu müssen. Dazu wurden der Einsatz einer Starterkultur (*S. carnosus*), die Verwendung nitrathaltiger Gewürze und der Herstellungsprozess aufeinander abgestimmt. Die Restnitrat- und -nitritgehalte in den nach dem neuen Verfahren hergestellten Würsten waren etwa halb so hoch wie in mit NPS produzierter Ware (<http://www.lebensmitteltechnik-online.de>, Ausgabe 5/2004).

6. Zusammenfassung und Beurteilung

- Soll der Nitritzusatz reduziert oder sogar auf ihn verzichtet werden, so können die verschiedenen positiven Wirkungen des Nitrits (Konservierung, Antioxidans, Pökelaroma, Pökelfarbe) wahrscheinlich nicht durch einen einzigen Stoff bzw. eine einzige technologische Massnahme ersetzt werden.
- Es lassen sich hygienisch stabile, geschmacklich und farblich einwandfreie Rohwürste mit reduziertem NPS-Einsatz herstellen (80–100 mg/kg NaNO₂). Dazu ist die Kombination von niedriger Reifungstemperatur, Einsatz von Starterkulturen und Ascorbat und der Einsatz von Vakuum-Fertigungstechnologien notwendig. Dies macht die so erzeugten Produkte allerdings teurer als die konventionellen.
- Die Mindestkonzentration an NaNO₂ für geschmacklich und farblich ansprechende Produkte liegt bei ca. 40 mg/kg.
- Dänemark hat im Gegensatz zur EU-Richtlinie 95/2/EG die nationalen Höchstmengen für Nitrat und Nitrit in Fleischwaren auf ein technologisch erforderliches Mass beschränkt (vorbeugender Verbraucherschutz; Rechtssicherheit für den Produzenten).
- Nitrat sollte nur bei kühl und langsam gereiften Produkten verwendet werden.
- In Kombination mit der passenden Starterkultur lassen sich mit Nitrat-Pökellung Rohwürste erzeugen, deren Aroma sogar den mit NPS-hergestellten Rohwürsten überlegen sein kann.
- Fermentierte Fleischprodukte aus dem ökologischen Landbau zeigen, dass sogar Qualitätsprodukte ohne NPS-Zusatz möglich sind. Aber Qualitätsschwankungen und der diesjährige Rückruf eines Produktes aufgrund pathogener Bakterien zeigen, dass in dieser Branche ein Nachholbedarf besteht, besonders bezüglich handwerklichen Könnens.
- Jüngste Forschungs- und Entwicklungsarbeiten demonstrieren, dass ein Potential für «massgeschneiderte Lösungen» unter Anwendung von speziellen Zusatzstoffen, ausgewählten Starterkulturen und besonderen technologischen Massnahmen vorhanden ist, um Nitrit-Ersatz bzw. -Reduktion zu erreichen.

7. Literatur

- Berwal J.S. & Kumar R.:
Effect of starter cultures on production of histamine and levels of nitrite in fermented sausages. *J. Food Sci. Technol.* 35: 187–190 (1998)
- BgVV:
http://www.bfr.bund.de/cm/208/verzehr_von_nitrit.pdf
(2001)
- Europäischer Gerichtshof (2003; Aktenzeichen C-03/00):
<http://curia.eu.int/jurisp/cgi-bin/form.pl?lang=de>
- Gonzales B. & Diez V.:
The effect of nitrite and starter culture on microbiological quality of «chorizo»-a Spanish dry cured sausage. *Meat Sci.* 60: 295–298 (2002)
- Gonzales C.A., Riboli E., Badosa J., Batiste E., Cardona T., Pita S., Sanz M., Torrent M. & Agudo A.:
Nutritional factors and gastric cancer in Spain. *Am. J. Epidemiol.* 139, 466–473 (1994)
- Hammes W., Bantleon A. & Min S.:
Lactic acid bacteria in meat fermentation. *FEMS Microbiol. Rev.* 87: 165–174 (1990)
- Hechelmann H. & R. Kasproviak:
Mikrobiologische Kriterien für stabile Produkte. *Fleischwirtsch.* 71: 374–389 (1991)
- Hui Y.H., Nipo W.-K., Rogers R.W. & Young O.A. (Hrsg.):
Meat science and applications. Marcel Dekker Verlag, New York (2001)
- Hummerjohann J.:
Fleischfermentation. *ALPscience* Nr. 482 (2004),
<http://www.alp.admin.ch>
- Jira W.:
Chemische Vorgänge beim Pökeln und Räuchern. *Kulmbacher Reihe Band 18*, 119–150, (2003)
- Kantonales Laboratorium Bern, Jahresberichte für die Jahre 2002 und 2003, <http://www.gef.be.ch>
- Kröckel, L. & T. Albert (2003):
Mikrobiologische Qualität von Fleischerzeugnissen aus ökologischer Produktion. Abstracts der 38. Kulmbacher Woche.
<http://www.bfa-fleisch.de/kuwo2003>
- Kühne D.:
Nitrit, Nitrat, Nitrosamine. *Mitteilungsblatt BAFF* 42, Nr. 160: 105–113 (2003)
- Klettner P.-G. & Troeger K.:
Technologie der Herstellung von Roh- und Brühwurst mit vermindertem Nitritzusatz. *Fleischwirtsch.* 80: 2–85 (2000)
- Leistner L.:
Allgemeines über Rohwurst. *Fleischwirtsch.* 66: 290–300 (1986)
- Lücke F.-K.:
Einsatz von Nitrit und Nitrat in der ökologischen Fleischverarbeitung. Vor- und Nachteile. *Fleischwirtsch.* 83: 138–142 (2003)
- Moller J.K.S., Jensen J.S., Skibsted L.H. & Knochel S.:
Microbial formation of nitrite-cured pigment, nitrosylmyoglobin, from metmyoglobin in model systems and smoked fermented sausages by *Lactobacillus fermentum* strains and a commercial starter culture. *Eur. Food Res. Technol.* 216: 463–469 (2003)
- Olesen P.T, Meyer A.S. & Stahnke L.H:
Generation of flavour compounds in fermented sausages – the influence of curing ingredients, *Staphylococcus* starter culture and ripening time. *Meat Sci.* 66: 675–687 (2004)
- Pegg R.B., Fisch K. & Shahidi F.:
Ersatz herkömmlicher Pökellung durch nitritfreie Pökelsysteme. *Fleischwirtsch.* 80: 86–89 (2000)
- rz-consult:
Gutachten zur Gefährdungslage durch den Verzehr von nitrit-/nitratgepökelten Fleischwaren beim Menschen (2000).
<http://www.nitrat.de/Gesundheit/A-Gutachten-Ziegler.pdf>
- Stahnke L.H., Holck A., Jensen A., Nilsen A. & Zanardi E.:
Maturity acceleration of Italian dried sausage by *Staphylococcus carnosus* – Relationship between maturity and flavour compounds. *J. Food Sci.* 67: 1914–1921 (2002)
- Stevanovic M., Cadez P., Zlender B. & M. Filipic:
Genotoxicity testing of cooked cured meat pigment (CCMP) and meat emulsion coagulates prepared with CCMP. *J. Food Prot.* 63: 945–952 (2000)

Stiftung Warentest:

Zeitschrift TEST, 6/2004, <http://www.testberichte.de>

Tyszkiewicz I. & Baldwin Z.:

Sensoric and chemical limits in lowering the dose of sodium nitrite in the process of pork curing. *Nahrung* 30: 141–145 (1986)

van Loon A.J., Botterweck A.A., Goldbohm R.A.,

Brants H.A., van Klaveren J.D. & van den Brandt P.A.:

Intake of nitrate and nitrite and the risk of gastric cancer: a prospective cohort study. *Br. J. Cancer* 78: 129–135 (1998)

Weber H.:

Mikrobiologie der Lebensmittel-Fleisch-Fisch-Feinkost.

Behr's Verlag, Hamburg (2003)

Wild D.:

Krebs durch Konsum nitritgepökelter Fleischerzeugnisse?

Mitteilungsblatt BAFF 42, Nr. 162, 361-367 (2003)