

Nitrit und die Haltbarkeit und Sicherheit erhitzter Fleischerzeugnisse Effect of the use of nitrite on safety and shelf life of cooked meats

F.-K. LÜCKE

Hochschule Fulda, Fachbereich Oecotrophologie

Zusammenfassung

Der vorliegende Beitrag fasst Daten zur Wirkung von Nitrit auf die Haltbarkeit und mikrobielle Sicherheit verschiedener erhitzter Fleischerzeugnisse zusammen und nutzt sie zu einer Bewertung der Risiken, die sich aus einem Verzicht auf den Einsatz von Pökelfstoffen ergeben könnten. Die antimikrobielle Wirkung des Nitritzusatzes hängt stark von der Zusammensetzung des Fleischerzeugnisses ab und fehlt weitgehend in Produkten mit hohem pH-Wert (Blutwurst) und/oder hohem Eisengehalt (Blut- und Leberwurst). Weiterhin wirkt Nitrit kaum auf die Verderbsflora von „Frischware“, die nach dem Erhitzen auf das Produkt gelangt, und auch die Vermehrung von *Listeria monocytogenes* auf diesen Produkten wird nur wenig beeinträchtigt. Deutlich risikomindernd wirkt sich ein Nitritzusatz bei der Herstellung von Brühwurstkonserven aus: werden weniger als 50 mg NaNO₂/kg zugesetzt, muss die fehlende Nitritwirkung durch intensivere Erhitzung oder Absenkung der Wasseraktivität kompensiert werden. Die Nitritmengen, die aus (z. B. über Gemüsepulver) zugesetztem Nitrat während einer Vorinkubation des Bräts entstehen, sind zu gering für eine antimikrobielle Wirkung. Insgesamt kann die Wirkung des Nitrits auf die Produktsicherheit und -haltbarkeit dort, wo sie eine Rolle spielt, durch Modifikation der Rezepturen und Prozesse weitgehend ersetzt werden. Hingegen ist es sehr schwierig oder unmöglich, die Effekte des Nitrits auf die sensorischen Eigenschaften der Erzeugnisse und die abiotischen, oxidativen Veränderungen während der Lagerung zu kompensieren. Da Nitrit nur als Konservierungsmittel zugelassen ist, führt dies zu einem Dilemma bei Risikomanagement und Risikokommunikation.

Summary

This contribution summarizes data on the effect of added nitrite on the safety and shelf life of cooked meat products and uses these data for an assessment of possible risks resulting from adding less or no nitrite. The antimicrobial effect of nitrite strongly depends on the type of product and is low or absent in products with high pH (blood sausages) and/or high levels of iron (blood sausages, liver sausages). Moreover, nitrite has little effect on the normal spoilage flora (lactic acid bacteria) of meat products that are handled, sliced and/or packaged after cooking. Likewise, growth of *Listeria monocytogenes* on meat products is little affected by nitrite. On the other hand, the addition of more than 50 mg sodium nitrite/kg markedly reduced the probability of formation of botulinum toxin in Brühwurst (Bologna- or frankfurter-type sausages) cooked in hermetically sealed containers and stored under insufficient refrigeration. If less than 50 mg NaNO₂/kg are added, the effect of nitrite must be compensated for by more intense heat treatment or lowering of the water activity. At levels formed during preincubation of sausage mixtures with nitrate (e.g. introduced through addition of vegetable powders), nitrite has no antimicrobial effect. We conclude that any effect of nitrite on product safety and stability may be compensated for by modification of formulations and processes. On the other hand, it is very difficult to compensate for the effect of added nitrite on the sensory properties (curing colour, curing aroma) of cooked meats and the abiotic, oxidative changes during storage. Since nitrite may only be added as a preservative, official risk manager and risk communicators face a dilemma.

Schlüsselwörter

Nitrit – erhitzte Fleischerzeugnisse – Sicherheit – Haltbarkeit

Key Words

nitrite – cooked meat products – safety – shelf life

Einführung

Über den Beitrag des Nitritzusatzes zur Sicherheit von Fleischerzeugnissen wird schon seit Jahrzehnten diskutiert (Übersicht bei TOMPKIN, 2005). In den letzten Jahren bemüht man sich verstärkt, Fleischerzeugnisse zu entwickeln, die ohne Pökelstoffe (Nitrit und Nitrat) hergestellt werden. Gründe dafür sind die deutlich ansteigende Nachfrage nach Öko-Fleischerzeugnissen, das „Negativ-Image“ von Konservierungsstoffen auch bei Verbrauchern, die selten oder nie Öko-Lebensmittel kaufen, und die nach wie vor bestehenden toxikologischen Bedenken (Übersicht hierzu bei BORNEFF-LIPP und DÜRR, 2007). Nitrit und Nitrat sind nur als Konservierungsstoffe zugelassen und müssen als solche kenntlich gemacht werden, obwohl sich diese Pökelstoffe bekanntlich auch und gerade positiv auf die sensorischen Eigenschaften der Fleischerzeugnisse auswirken (Pökelfarbe, Pökelfaroma). Der vorliegende Beitrag fasst Daten zur Wirkung von Nitrit auf die Haltbarkeit und mikrobielle Sicherheit erhitzter Fleischerzeugnisse zusammen und nutzt sie zu einer Bewertung der Risiken, die sich aus einem Verzicht auf den Einsatz von Pökelstoffen ergeben könnten. Dort, wo sie eine Rolle spielt, kann die antimikrobielle Wirkung des Nitrits durch Modifikation der Rezepturen und Prozesse weitgehend ersetzt werden. Hingegen kann man die Effekte des Nitrits auf die sensorischen Eigenschaften der Erzeugnisse und die abiotischen, oxidativen Veränderungen während der Lagerung nur sehr schwer oder gar nicht kompensieren.

Rechtliche Situation

Bekanntlich ist Nitrit in der Europäischen Union (Richtlinie 95/2/EG, zuletzt geändert durch Richtlinie 2006/52/EG vom 5.7.2006 [Abl. Nr. L 204, S. 10ff.]) und in Deutschland (Zusatzstoff-Zulassungsverordnung i. d. F. vom 8.8.2007 [BGBl. I, S. 1816ff]) nur als „Konservierungsstoff“ zugelassen. Der Zusatz ist auf 150 mg NaNO_2/kg , bei sterilisierten Erzeugnissen auf 100 mg NaNO_2/kg begrenzt. Ein Konservierungsstoff ist in Art. 1 der Richtlinie 95/2/EG definiert als ein „Stoff, der die Haltbarkeit von Lebensmitteln verlängert, indem er sie vor

den schädlichen Auswirkungen von Mikroorganismen schützt“, also nicht auf andere Weise wirkt, z. B. durch eine Hemmung oxidativer Veränderungen. Angesichts dieser Definition verwundert es, dass Nitrit für sterilisierte Produkte überhaupt zugelassen ist. Dieser Widerspruch zeigt exemplarisch die Schwierigkeiten des amtlichen Risikomanagements im Umgang mit der Nitrit-Problematik.

Für Fleischerzeugnisse, die nach den Vorschriften für den ökologischen Landbau erzeugt wurden, begrenzt die Verordnung (EG) Nr. 780/2006 vom 24.05.2006 (Abl. L 137, S. 9-14) mit Wirkung vom 01.12.2007 die höchstzulässige Restmenge auf 50 mg NaNO_2/kg und setzt einen Richtwert für die zugesetzte Nitritmenge von 80 mg NaNO_2/kg fest. Bemerkenswert ist, dass die VO 780/2006 den Nitritzusatz nur gestattet, wenn „gegenüber der zuständigen Behörde zufrieden stellend nachgewiesen wurde, dass es keine technologische Alternative gibt, die in Bezug auf die Hygiene dieselbe Sicherheit bietet und/oder die Erhaltung der besonderen Merkmale des Erzeugnisses gestattet“, und dass die Zulassung von Pökelstoffen vor dem 31.12.2007 (also nur einen Monat nach Inkrafttreten) erneut überprüft werden sollte. Am 12.02.2008 bestimmte die Verordnung (EG) 128/2008 (Abl. L 38, S. 3-7) unter Berufung auf das Gutachten einer Expertengruppe, dass die Notwendigkeit der Pökelstoffverwendung für Öko-Fleischerzeugnisse bis Ende 2010 erneut überprüft werden soll mit dem Ziel eines Verzichts. Hier spiegeln sich die unterschiedlichen Auffassungen der Verbände des ökologischen Landbaus und der Mitgliedsstaaten klar wider. Auf das Dilemma, in dem sich vor allem die Verarbeiter von Öko-Fleisch befinden, wurde bereits an anderer Stelle hingewiesen (LÜCKE, 2003).

Wirkungsmechanismen von Nitrit

Eine aktuelle Übersicht über die Reaktionen von Nitrit in Fleisch gibt HONIKEL (2008). Bei dem schwach sauren pH-Wert der meisten Fleischerzeugnisse entstehen aus Nitrit geringe Mengen an salpetriger Säure (HNO_2), die wiederum als Quelle für Stickstoffmonoxid (NO) fungiert. NO kann

dann vielfältige Reaktionen mit Bestandteilen des Fleisches eingehen, wobei die Reaktion mit Eisen in den Muskelzellen besonders wichtig ist. Durch die Bildung von NO-Myoglobin und NO-Myochromogen kommt es zur Umrötung, und Eisen mit gebundenem NO kann oxidative Veränderungen an Lipiden und andere unerwünschte Oxidationsprozesse nicht mehr auslösen. Die Folge ist eine Verschiebung des Spektrums flüchtiger Verbindungen, die aus Lipiden hervorgehen, was wiederum bedeutet, dass sich statt „Aufwärm-Aroma“ Pökelaroma bildet. NO reagiert auch mit Eisen in Bakterienzellen und stört dadurch deren eisenabhängigen Energiestoffwechsel. Dies ist offenbar der wichtigste Mechanismus der antibakteriellen Wirkung von Nitrit. Hinzu kommt, dass an NO gebundenes Eisen im Substrat (Fleisch) bestimmten Mikroorganismen nicht mehr als Eisenquelle zur Verfügung steht (vgl. GREVER und RUITER, 2001). Dass Clostridien besonders empfindlich gegenüber Nitrit sind, ist angesichts der kritischen Rolle zu erwarten, die Nicht-Häm-Eisen in ihrem Energiestoffwechsel spielt.

Angesichts dieser vielfältigen Reaktionen reaktiver Stickstoffverbindungen im Fleisch und Fett überrascht es nicht, dass die Wirkung des Nitritzusatzes von zahlreichen Faktoren abhängt. Wesentliche Einflussfaktoren sind

- der pH-Wert: je höher der pH-Wert, desto weniger reaktive undissoziierte salpetrige Säure liegt vor
- der Eisengehalt und die Art der Bindung des Eisens an Liganden (z. B. Häm, Schwefel)
- Ascorbinsäure, die die Nitritwirkung tendenziell verstärkt.

Für eine Gesamtbewertung der Auswirkung des Nitritzusatzes auf die mikrobiologische Sicherheit und Stabilität muss man außerdem betrachten,

- ob das Erzeugnis durch andere „Hürden“ (insbesondere die Wasseraktivität) stabilisiert ist

- ob die unerwünschte Mikroflora auf den Produkten überhaupt empfindlich gegenüber Nitrit ist. So sind Milchsäurebakterien nur wenig empfindlich, weil ihr Energiestoffwechsel auch ohne Beteiligung von Eisen funktioniert. Auch das Pilzwachstum lässt sich mit einem Nitritzusatz nicht wesentlich hemmen.

Somit muss man die Wirkung des Nitritzusatzes auf die Sicherheit und Stabilität von Fleischerzeugnissen produktspezifisch bewerten.

Nitrit und das Botulismusrisiko

Die Europäische Behörde für Lebensmittelsicherheit (EFSA) hat in ihrem Gutachten vom 26.11.2003 über die Wirkung von Nitrit/Nitrat auf die mikrobiologische Sicherheit von Fleischerzeugnissen besonders das Botulismusrisiko betrachtet und hierzu schwerpunktmäßig Daten über die Belastung der Rohstoffe mit Sporen und über die Überlebens- und Entwicklungsmöglichkeiten der Sporen während der Herstellung und Lagerung von Fleischerzeugnissen analysiert (EFSA, 2003). Bei der Expositionsanalyse ist außerdem zu berücksichtigen, mit welcher Wahrscheinlichkeit

- das Produkt in der Distribution, im Handel und im (Privat-)Haushalt nicht ausreichend gekühlt wird. Bei Ware in hermetisch verschlossenen Behältern – insbesondere in Gläsern oder Dosen – ist diese Wahrscheinlichkeit relativ hoch.
- das Produkt beim Verbraucher nicht oder nicht ausreichend erhitzt wird, um evtl. vorhandenes Toxin zu inaktivieren. Bei Bacon ist diese Wahrscheinlichkeit sehr gering (vgl. HAUSCHILD, 1982).
- Verderberscheinungen den Verbraucher nicht deutlich genug vor dem Verzehr toxischer Lebensmittel warnen. Bei Produkten mit einem sehr intensiven Eigengeschmack ist diese Wahrscheinlichkeit eher hoch.

Tab. 1: Vermehrung von nicht-proteolytischen *C. botulinum*-Stämmen in Wurst-Halbkonserven
Wasseraktivität 0,980-0,985; Erhitzung auf 76 °C Kerntemperatur, 3000 Sporen/g nach Erhitzung;
Lagerung bei 15 °C (Daten von LÜCKE *et al.*, 1982)

Fleischerzeugnis	NaNO ₂ zugesetzt (mg/kg)	Zeit bei 15 °C bis zur Bombage in 50 % der Dosen
Brühwurst	0	8
	83	19
Leberwurst	0	25
	83	27

Tab. 2: Wirkung der Lagertemperatur und des Nitritzusatzes auf die Wahrscheinlichkeit P der Bildung
von Botulinum-Toxin durch eine Spore im Brühwurst-Rohbrät nach Erhitzung auf 76 °C und
Lagerung für 4 Monate (Daten von LÜCKE *et al.*, 1982; vgl. EFSA, 2003)

Lager- temperatur (°C)	Log (1/P) nach Zusatz von			
	0 mg NaNO ₂ /kg	40 mg NaNO ₂ /kg	62 mg NaNO ₂ /kg	83 mg NaNO ₂ /kg
15	< 4,5	< 4,5	< 4,5	< 4,5
10	< 4,4	4,6	5,2	6,2
8	4,6	4,9	6,4	6,0
5	6,8	7,3	> 7,3	> 8,0

Tabelle 1 zeigt exemplarisch, dass ein Nitritzusatz die Toxinbildung durch Sporen nicht-proteolytischer *Clostridium botulinum*-Stämme bei 15 °C nur in Brühwurst, nicht aber in Leberwurst hemmt. Ähnliches wurde auch von HAUSCHILD *et al.* (1982) beobachtet. Da die pH-Werte der Erzeugnisse ähnlich waren, ist anzunehmen, dass insbesondere der höhere Eisen-gehalt der Leberwurst die Hemmwirkung des Nitritzusatzes weitgehend beseitigt.

Die Wahrscheinlichkeit P, mit der eine *C. botulinum*-Spore die Erhitzung überlebt und während der nachfolgenden Lagerung zur Toxinbildung führt, lässt sich nach der Methode von HAUSCHILD (1982) quantifizieren. Der Ausdruck $[\log (1/P)]$ ist somit eine Kennzahl dafür, wie gut ein Produkt vor der Entwicklung von *C. botulinum* geschützt ist. So verlangt man für den Schutz vor proteolytischen *C. botulinum*-Stämmen bei Vollkonserven $[\log (1/P)] \geq 12$ („12 D-Konzept“) und bei „shelf stable canned cured meats“ $[\log (1/P)] \geq 8$ (HAUSCHILD und SIMONSEN, 1985). Für den Schutz von kühlbedürftigen verarbeiteten Lebensmitteln mit verlängerter Haltbarkeit (REFPEDs) vor nicht-proteolytischen *C. botulinum*-Stämmen empfiehlt die European Chilled Food Federation $[\log (1/P)] \geq 6$ (vgl. GOULD, 1999). Tabelle 2

zeigt, dass bei längerer Lagerung von Brühwurst-Halbkonserven bei 8 °C ein Wert von $[\log (1/P)] \geq 6$ nur bei Zusatz von 62 oder 83 mg NaNO₂/kg erreicht wurde.

Über einen deutlichen Hemmeffekt eines Zusatzes von 75 mg NaNO₂/kg auf die Entwicklung nicht-proteolytischer *C. botulinum*-Stämme in Brühwurst bei 8 °C berichteten auch KETO-TIMONEN *et al.* (2002). STEGEMAN *et al.* (2006) beobachteten kein Clostridienwachstum in Brühwurst-Halbkonserven bei 10 °C, was wahrscheinlich damit zusammenhängt, dass die nicht-proteolytischen Stämme im „Impf-Cocktail“ die Erhitzung nicht überlebten und/oder durch die niedrige Wasseraktivität gehemmt wurden. Hingegen verzögerte ein Zusatz von 54 mg NaNO₂/kg die Entwicklung von *C. botulinum* bei 15 °C deutlich (vgl. Tab. 3).

Bei der Bewertung dieser Daten ist jedoch zu berücksichtigen, dass Brühwurst normalerweise nicht als Halbkonserven ($P_{70}=40-80$) in hermetisch verschlossenen Behältern hergestellt wird. Dies mindert das Botulismusrisiko beträchtlich, da „Frischware“ meist durch die Rekontaminationsflora (Milchsäurebakterien u. a.) verdirbt und vom Verbraucher normalerweise als „leicht verderblich“ wahrgenom-

Tab. 3: Vermehrung von *Clostridium botulinum* bei 15 °C in Brühwurst-Halbkonserven.

Das Brät wurde mit einem "Cocktail" von etwa 100 Sporen proteolytischer und nicht-proteolytischer *C. botulinum*-Stämme beimpft und auf $P_{70} = 55$ Minuten erhitzt.

Bei 10°C wurde keine Vermehrung beobachtet (Daten von STEGEMAN *et al.*, 2006)

Charge	Wasseraktivität	NaNO ₂ zugesetzt (mg/kg)	Wochen bei 15 °C bis merkliche Vermehrung von Clostridien
1		0	2-4
2	0,973 ± 0,02	54	8-12
3		108	8-12
4		0	6-8
5	0,970 ± 0,03	54	> 12
6		108	> 12

Tab. 4: Wahrscheinlichkeit P der Bildung von Botulinum-Toxin durch eine einzelne im Rohbrät vorhandene *C. botulinum*-Spore nach Erhitzung auf einen F_0 -Wert von ca. 0,34 und Lagerung bei 21 °C für 3 Monate (Daten von LÜCKE und HECHELMANN, 1986, vgl. LÜCKE und ROBERTS, 1993)

Produkt	Wasseraktivität	NaNO ₂ zugesetzt (mg/kg)	log ₁₀ P
Brühwurst	0,972	~80	-6,8
		0	-6,1
	0,979 - 0,982	~80	-6,9
Leberwurst	0,972	0	-3,9
		~80	-5,2
	0,979 - 0,982	0	-5,3
		~80	-2,5
	0	-2,2	

men und kühl gelagert wird. Wird jedoch Aufschnittware in der Packung nachpasteurisiert, ist das Botulismusrisiko relevant, und die Produkte sollten nur hergestellt werden, wenn die Einhaltung der Kühlkette durch entsprechende Aufmachung und Kennzeichnung bis zum Verzehr sicher gestellt werden kann. Von der Herstellung dieser Produkte mit einem Zusatz von weniger als 60 mg NaNO₂/kg sollte abgesehen werden.

Es gibt keine Hinweise darauf, dass der Verzehr von Brüh- und Leberwurst als „Frischware“ in jüngerer Zeit Botulismus verursacht hat. Betroffen waren vielmehr Erzeugnisse, die in Dosen oder Gläsern „eingekocht“ wurden (GALAZKA und PRZYBYLSKA, 1999; LÜCKE, 2003; RKI, 2004). Bei einer Erhitzung im offenen Kessel erzielt man im Allgemeinen nur F_0 -Werte von 0,3-0,4 (LÜCKE, 2003). Dementsprechend haben wir (LÜCKE und

HECHELMANN, 1986; vgl. LÜCKE und ROBERTS, 2003) die Wahrscheinlichkeit der Toxinbildung während der ungekühlten Lagerung experimentell beimpfter Produkte dieser Art berechnet. Die Ergebnisse (Tab. 4) zeigen einen deutlich hemmenden Effekt des Nitritzusatzes bei Brühwurstkonserven, nicht aber bei Leberwurstkonserven. Die fehlende Wirkung des Nitrits kann außerdem über eine Senkung der Wasseraktivität kompensiert werden. Ist dies aus sensorischen oder ernährungsphysiologischen Gründen nicht erwünscht, kann man die Hitzebehandlung intensivieren, indem man den F_0 -Wert um etwa 0,6-0,8 Einheiten (Minuten) erhöht. Dies resultiert in einer Senkung von P um 3-4 Zehnerpotenzen bzw. eine Erhöhung von [log (1/P)] um 3 bis 4, wobei eine dezimale Reduktionszeit für Sporen proteolytischer *C. botulinum*-Stämme von 0,2 Minuten bei 121 °C angenommen wird.

Nitrit und *Listeria monocytogenes* auf erhitzten Fleischerzeugnissen

Nitrit wirkte kaum hemmend auf die Vermehrung von *Listeria monocytogenes* auf Brühwurst- oder Kochschinken-Aufschnitt. Deutlicher war der Effekt der Wasseraktivität (Tab. 5). Nach Beobachtungen und Berechnungen von DUFFY *et al.* (1994) ist in der Tat in diesen Produkten (pH-Wert von 6,2, Restnitritgehalt von 30 mg NaNO₂/kg, entsprechend ca. 0,5 µmole HNO₂/kg) nur ein sehr geringer Effekt des Nitritzusatzes gegen *Listeria monocytogenes* zu erwarten. In Leberpaste war eine hemmende Wirkung eines Nitritzusatzes kaum feststellbar (FARBER *et al.*, 1995).

Nitrit und die Haltbarkeit von Brühwurst-Frischware

Wir verglichen die Haltbarkeit mehrerer Chargen kommerziell hergestellter Brühwurst, die ohne Nitrit bzw. mit dem üblichen Zusatz von ca. 80 mg NaNO₂/kg her-

gestellt, erhitzt, ohne die üblichen Vorkehrungsmaßnahmen gegen eine Rekontamination aufgeschnitten, unter modifizierter Atmosphäre (70 % N₂, 30 % CO₂) verpackt und bei 8 °C gelagert wurden (LÜCKE *et al.*, 2007; Tab. 6). Die Produkte verdarben, wie erwartet (vgl. BORCH *et al.*, 1996) durch Rekontaminanten (Milchsäurebakterien, *Brochothrix thermosphacta*). Auf der Basis einer sensorischen Beurteilung (beschreibende Prüfung), der pH-Änderung und der mikrobiologischen Daten fanden wir eine Haltbarkeit von etwa 5-10 Tagen. Sensorisch waren dann Abweichungen in Geruch und Geschmack wahrnehmbar, die als „sauerlich“ und „ranzig“ beschrieben wurden. Da das Merkmal „Ranzidität“ unabhängig vom Nitritzusatz wahrgenommen wurde, war es wahrscheinlich mehr durch von *Brochothrix thermosphacta* gebildeten kurzkettigen Fettsäuren zuzuschreiben als dem oxidativen Fettverderb, was angesichts der Verpackungsart und der begrenzten Lagerfähigkeit der Produkte auch nicht überrascht.

Tab. 5: Einfluss von Wasseraktivität und eines Nitritzusatzes auf die Vermehrung von *Listeria monocytogenes* auf erhitzten Fleischerzeugnissen (Daten von STEGEMAN *et al.*, 2007)

Produkt	Wasseraktivität	NaNO ₂ zugesetzt (mg/kg)	Zahl der Verdopplungen von <i>Listeria monocytogenes</i> bei 7 °C	
			binnen 14 Tagen	binnen 21 Tagen
Brühwurst	0,965	79	< 1	< 1
		40	< 1	~1,3
Kochschinken	0,973	79	11 - 12	11 - 12
		40	12 - 13	12 - 13

Tab. 6: Verderb von Brühwurstaufschnitt, verpackt unter modifizierter Atmosphäre (70 % N₂, 30 % CO₂) und gelagert bei 7-8 °C (Daten von LÜCKE *et al.*, 2007)

Charge	NaNO ₂ zugesetzt (mg/kg)	Tage bei 7 - 8°C, bis					
		LAB > 5* 10 ⁶ /g	B. th. > 5* 10 ⁶ /g	Ebc. > 10 ³ /g	pH < 5.8	Geruch/Geschmack sauerlich "ranzig"	
SW1	80	9	> 15	> 15	10	> 15	> 15
SW2	0	8	4	>15	9	10	10
SW3	80	6	> 13	13	11	13	13
SW4	0	6	7	7	5	7	7
LY1	80	6-7	10	10	9	13	13
LY2	0	5	7	7	5	7	10

Abkürzungen: SW, Schinkenwurst, LY, Lyoner; LAB, Milchsäurebakterien; B. th., *Brochothrix thermosphacta*; Ebc., *Enterobacteriaceae*. Bei den Mikroorganismen-Zahlen ist das arithmetische Mittel aus zwei Bestimmungen angegeben

Ohne Nitritzusatz traten die Abweichungen im Allgemeinen früher und deutlicher auf, wie auch von GRAUBAUM *et al.* (2003) beobachtet. FRIEDRICH (2006) berichtete ebenfalls über eine verkürzte Haltbarkeit von ohne Nitrit hergestellten (ökologischen) Brühwurstherzeugnissen in Fertigpackungen gegenüber konventionell produzierter Ware. Alle diese Befunde könnten aber auch auf die tendenziell höheren Anfangskeimgehalte von nitritfreien Ware zurückgehen, die wiederum auch dadurch bedingt sein könnten, dass nitritfreie Ware häufiger in Kleinbetrieben hergestellt wird, die den hohen investiven Aufwand für aseptisches Aufschneiden und Verpacken nicht erbringen können.

Psychrotrophe *Enterobacteriaceae* in der Rekontaminationsflora können offenbar lokale Rosa-Verfärbungen von Brühwurstscheiben verursachen, die ohne Nitritzusatz hergestellt worden waren. Wahrscheinlich haben sie Spuren von Nitrat reduziert, das über Gewürze in das Wurstbrät eingebracht wurde (LÜCKE *et al.*, 2007). Diese Abweichung vermindert die Akzeptanz beim Kunden und vermindert die Haltbarkeit weiter.

Gezielte Nitritbildung *in situ* aus Nitrat: Produktsicherheit und Haltbarkeit

In jüngerer Zeit stoßen Verfahren auf zunehmendes Interesse, die auf der gezielten Nitritbildung im Produkt aus Nitrat beruhen, das über Zutaten wie Gemüsepulver eingebracht wird. Dieses Verfahren erfordert Zusatz spezieller nitratreduzierender Starterkulturen (*Staphylococcus sp.*) und Vorreifung des Bräts bei genau definierten Zeiten und Temperaturen nach Angaben der Hersteller (z.B. 90 Minuten bei 45 °C) und somit eine Umstellung und eine gute Beherrschung der Prozesse. Es ließ sich eine akzeptable Umrötung erzielen, und die mit diesem Verfahren erzielten Nitritgehalte lagen bei bis zu 40 mg NaNO₂/kg vor der Erhitzung bis etwa 25 mg NaNO₂/kg direkt nach der Erhitzung, und im verzehrfertigen Produkt im Allgemeinen unter 10 mg NaNO₂/kg (FISCHER *et al.*, 2005; SUTER, 2006; SINDELAR *et al.*, 2007; SEBRANEK und BACUS, 2007). Diese Konzentrationen sind jedoch ein-

deutig zu gering für eine antibakterielle Wirkung (vgl. WIRTH, 1991; BAUER, 2007). Somit muss der konservierende Effekt bei allen Produkten, bei denen er zur Sicherheit und Stabilität beiträgt, kompensiert werden (z. B. durch eine intensivere Erhitzung von Brühwurstkonserven, siehe oben). Eine abschließende lebensmittelrechtliche Beurteilung dieses Verfahrens steht noch aus, insbesondere was die Kenntlichmachung angeht. Mit Akzeptanzproblemen bei Käufern und Herstellern ökologischer Fleischerzeugnisse ist jedoch zu rechnen.

Schlussfolgerungen

Ob und wie Prozesse modifiziert werden müssen, wenn Fleischerzeugnissen weniger als etwa 50 mg NaNO₂/kg zugesetzt werden, lässt sich wie folgt zusammenfassen:

- Bei „Frischware“, die in der Regel nach der Erhitzung kühl gelagert wird und infolge Vermehrung der Rekontaminationsflora verdirbt, sind keine spezifischen Maßnahmen erforderlich, wenn der Nitritzusatz auf unter 50 mg NaNO₂/kg gesenkt wird. Entscheidend ist die Beherrschung der Prozesse nach der Erhitzung der Erzeugnisse. Allerdings ist bei Brühwurstherzeugnissen von einer etwas verkürzten Haltbarkeit gegenüber Ware mit üblichem Nitritzusatz auszugehen.
- Bei Fleischerzeugnissen, die in hermetisch verschlossenen Behältnissen hitzebehandelt werden, ist das Botulismus-Risiko zu beachten, zumal diese nicht selten zu warm gelagert werden. Dies gilt auch für Erzeugnisse, die in der Packung nachpasteurisiert werden. Bei Leber- und Blutwurstkonserven wirkt sich ein verminderter oder fehlender Nitritzusatz nicht wesentlich auf die Produktsicherheit aus: sie sollten unabhängig vom Nitritzusatz auf F₀-Werte über 1,5 erhitzt werden. Andere Erzeugnisse (insbesondere Brühwurstkonserven), die mit weniger als 50 mg NaNO₂/kg hergestellt werden, sind intensiver zu erhitzen (F₀ über 1,0) als Ware mit dem üblichen Nitritzusatz. Alternativ kann auch eine Absenkung

der Wasseraktivität auf unter 0,96 in Kombination mit einer Erhitzung auf F_0 über 0,4 eine ausreichende Sicherheit bieten.

Die Wirkungen des Nitrits auf die Produktsicherheit und Haltbarkeit lassen sich leichter kompensieren als die positiven Effekte auf die Farbe und das Aroma von Fleischerzeugnissen. Die Zulassung des Nitrits nur als Konservierungsstoff berücksichtigt diese Situation unzureichend. Man geht offenbar davon aus, dass ein als bedenklich wahrgenommener Zusatzstoff wie Nitrit nur mit der Begründung „Produktsicherheit“, nicht aber als „Farbstoff“ oder „Antioxidans“ akzeptiert wird. Andererseits spricht jedoch vieles dafür, dass Fleischerzeugnisse ohne Pökelfarbe und Pökelaroma schwieriger abzusetzen sind (LÜCKE, 2003; BECK *et al.*, 2006). Hier liegen die eigentlichen Probleme für das Risikomanagement und die Gründe für die bislang inkonsistenten Rechtsvorschriften über die Nitritverwendung und ihre Kenntlichmachung.

Danksagung

Eigene Untersuchungen in den Jahren 2004-2007 wurden gefördert aus dem Bundesprogramm Ökologischer Landbau im Rahmen der Projekte

- Nr. 04OE003 „Pökelfarbstoffe in Öko-Fleischwaren“, in Kooperation mit FiBL e.V. und dem Fachgebiet Agrar- und Lebensmittelmarketing der Universität Kassel (BECK *et al.*, 2006)
- Nr. 06OE007 „Leitfaden für die Herstellung von Öko-Fleisch- und Öko-Wurstwaren ohne oder mit reduziertem Einsatz von Pökelfarbstoffen“; FiBL, Frankfurt/M (BECK *et al.*, 2008)

Literatur

1. Bauer, F. (2007) Gutachten, erstellt für das Österreichische Bundesministerium für Gesundheit, Familie und Jugend, Wien. http://www.lmakademie.at/downloads/63f1dc92f w0607_bauer.pdf, abgerufen 14.07.2008
2. Beck, A., Dylla, R., Euen, S., Hamm, U., Lücke, F.-K., Marx, B., Wild, S. (2006) Pökelfarbstoffe in Öko-Fleischwaren. FiBL, Frankfurt/M. <http://orgprints.org/10466/>
3. Beck, A., Dylla, R., Geißlinger, M., Jakob, H., Liebl, B., Lücke, F.-K. (2008) Herstellung von Öko-Fleisch- und Öko-Wurst-

waren ohne oder mit reduziertem Einsatz von Pökelfarbstoffen. FiBL, Frankfurt/M. <http://orgprints.org/13267/>

4. Borch, E., Kant-Muermans, M.L., Blixt, Y. (1996) Bacterial spoilage of meat and cured meat products. *Int. J. Food Microb.* 33, 103-120.
5. Borneff-Lipp, M., Dürr, M. (2007) Nitrat, Nitrit. In: H. Dunkelberg, T. Gebel, A. Hartwig (Hrsg.) *Handbuch der Lebensmitteltoxikologie Band 2*. Wiley-VCH Verlag, Weinheim, S. 851-880
6. Duffy, L.L., Vanderlinde, P.B., Grau, F.H. (1994) Growth of *Listeria monocytogenes* on vacuum-packed cooked meats: effects of pH, a_w , nitrite and ascorbate. *Int. J. Food Microb.* 23, 377-390
7. European Food Safety Authority (2003) Opinion of the scientific panel on biological hazards on the request from the Commission related to the effects of nitrites/nitrates on the microbiological safety of meat products. *The EFSA Journal* 14, 1-31
8. Farber, J., McKellar, R.C., Ross, W.H. (1995) Modelling the effects of various parameters on the growth of *Listeria monocytogenes* on liver pâté. *Food Microbiol.* 12, 447-453
9. Fischer, A. et al. (2005) Umrötung von Brühwurst ohne Nitritpökelsalz. *Fleischwirtschaft* 85 (4), 110-115, und 85 (5), 106-109
10. Friedrich, A. (2006) Haltbarkeit von ökologisch und konventionell hergestellten Brühwürsten. In: *Ökomonitoring 2005*. Chemische und Veterinäruntersuchungsämter Baden-Württemberg, Fellbach, S. 58-61 <http://www.untersuchungsaeemter-bw.de/pdf/oekomonitoring2005.pdf> (zuletzt abgerufen 14.07.2008)
11. Galazka, A., Przybylska, A. (1999) Surveillance of foodborne botulism in Poland. *Eurosurveillance* 4, 69-72
12. Gould, G.W. (1999) Sous vide foods: conclusions of an ECFF Botulinum Working Party. *Food Control* 10, 47-51
13. Graubaus, D., Hildebrandt, G., Kleer, J., Rauscher, K. (2003) Modellversuche zum Einfluss von Nitritpökelsalz auf mikrobiologische und sensorische Parameter in Bockwurst. *Archiv f. Lebensmittelhyg.* 54, 85-90.
14. Grever, A.B.G., Ruiter, A. (2001) Prevention of *Clostridium* outgrowth in heated and hermetically sealed meat products by nitrite – a review. *Eur. Food. Res. Technol.* 213, 165-169
15. Hauschild, A.H.W. (1982) Assessment of botulism hazards from cured meat products. *Food Technol.* 36 (12), 95-104

16. Hauschild, A.H.W., Hilsheimer, R., Jarvis, G., Raymond, D.P. (1982): Contribution of nitrite to the control of *Clostridium botulinum* in liver sausage. *J. Food Protect.* 45, 500-506
17. Hauschild, A.H.W., Simonsen, B. (1985) Safety of shelf-stable canned cured meats. *J. Food Protect.* 48, 997-1009
18. Honikel, K.-O. (2008) The use and control of nitrate and nitrite for the processing of meat products. *Meat Science* 78, 68-76
19. Keto-Timonen, R., Lindström, M., Nevas, M., Korkeala, H. (2002) Inhibition of toxin production of nonproteolytic *Clostridium botulinum* type B in cooked sausages by nitrite. Proc. Interagency Botulism Research Coordinating Committee Meeting, Madison, Wisc., p. 41
20. Lücke, F.-K. (2003) Einsatz von Nitrit und Nitrat in der ökologischen Fleischverarbeitung. *Fleischwirtschaft* 83 (11), 138-142
21. Lücke, F.-K., Raabe, C., Hampshire, J. (2007): Veränderungen des sensorischen Profils und der mikrobiologischen Qualität während der Kühllagerung von Brühwurstaufschnitt, hergestellt mit oder ohne Verwendung von Nitrit. *Archiv f. Lebensmittelhyg.* 58, 57-63
22. Lücke, F.-K., Hechelmann, H. (1986) Assessment of botulism hazards from German-type shelf-stable pasteurized meat products. In: Proceedings, 2nd World Congress on Foodborne Infections and Intoxications, Berlin (W), 26-30, May 1986, pp. 578-581. Robert von Ostertag-Institut des Bundesgesundheitsamts, Berlin (siehe auch Lücke und Roberts, 1993)
23. Lücke, F.-K., Hechelmann, H., Leistner, L. (1982) The relevance to meat products of psychrotrophic strains of *Clostridium botulinum*. In: T.A. Roberts, G. Hobbs, J.H.B. Christian, N. Skovgaard (eds.) Psychrotrophic microorganisms in spoilage and pathogenicity. Academic Press, London, pp. 491-497 (siehe auch Lücke und Roberts, 1993; EFSA, 2003)
24. Lücke, F.-K., Roberts, T.A. (1993) Control in meat and meat products. In: *Clostridium botulinum: Ecology and control in foods*. Hauschild, A.H.W., Dodds, K., eds., Dekker, New York, pp. 177-207
25. RKI (Robert-Koch-Institut) (2004): Botulismus: Eine Erkrankung nach Verzehr einer Blutwurstkonserve. *Epidemiol. Bulletin* 38, 326-327
26. Sebranek, J.G., Bacus, J.N. (2007) Cured meat products without direct addition of nitrate or nitrite: what are the issues? *Meat Science* 77, 136-147
27. Sindelar, J.J., Cordray, J.C., Sebranek, J.G., Love, J.A., Ahn, D.U. (2007) Effects of vegetable juice powder concentration and storage time on some chemical and sensory quality attributes of uncured, emulsified cooked sausages. *Journal of Food Science* 72, 324-S332
28. Stegeman, D., Hulstein, J., Verkleij, T.J., Stekelenburg, F.K. (2007) Reducing the amount of nitrites in the production of pasteurized organic meat: experiments of industrial organic scale. Report no. 799, Agricultural & Food Sciences Group, Wageningen UR, 29 p. <http://library.wur.nl/biola/bestanden/1856763.pdf> (abgerufen 24.02.2008)
29. Stegeman, D., Jansen, W.W.J.T., Zegveld, A.Z., Verkleij, T.J., Stekelenburg, F.K. (2006) Reductie van het nitrietgebruik bij de biologische vleeswarenbereiding (Effects of reducing the amount of nitrite in organic meat products). Report no. 658, Agricultural & Food Sciences Group, Wageningen UR, 52 p. <http://library.wur.nl/biola/bestanden/1821484.pdf> (abgerufen 24.02.2008)
30. Suter, M., Hadorn, R. (2006) Herstellung von salzreduzierten Lyonern ohne Zusatzstoffe mit E-Nummern. *Fleisch und Feinkost* 8, 10-11. http://www.db-alp.admin.ch/de/publikationen/docs/pub_SuterM_2006_16024.pdf?PHPSESSID=1d4f0de99047fb64ca9d6f3a05e858c1 (abgerufen 15.02.2008)
31. Tompkin, R.B. (2005) Nitrite. In: P.M. Davidson, J. N. Sofos, A.L. Branen (eds.) *Antimicrobials in Food*, 3rd edition (eds.). Taylor & Francis Group, Boca Raton, pp. 169-236
32. Wirth, F. (1991): Einschränkung und Verzicht bei Pökelfstoffen in Fleisch-erzeugnissen. *Fleischwirtsch.* 71, 228, 230, 232-234, 239

