

Nitrat

Gift für die schöne dauerhafte Rotfärbung

Kontroverse Einschätzungen in der Sicherheitsbeurteilung von Nitraten/Nitriten bei Verwendung in Lebensmitteln

Die Diskussion um den Einsatz von Nitrat und Nitrit in Fleischwaren wird geführt, seit man Anfang des 20. Jahrhunderts erkannt hatte, dass ein potenziell akut wirksames Gift für die schöne dauerhafte Rotfärbung von Fleisch verantwortlich war. Heute werden dem Nitrat und seinen Metaboliten vielfach positive Eigenschaften zugeschrieben; die immer wieder ins Spiel geführten gesundheitsgefährdenden Eigenschaften werden verharmlost. War der wissenschaftliche Hintergrund in der Vergangenheit falsch?

Von Walter Vösgen

Ungerötete Fleischwaren gehören nicht nur in Deutschland zu den Standardlebensmitteln. Die Verbraucherwartung als Teil der Verkehrsauffassung ist entsprechend geprägt:

- leuchtendes appetitliches Pökelfarot
 - typischer Pökelfarogeschmack
- Technologisch gesehen ist bekannt, dass noch weitere Vorteile hinzukommen:
- konservierende Eigenschaften, insbesondere gegen *Clostridium botulinum*
 - antioxidative Wirkungen gegen die Gefahr der Fett- ranzigkeit

Verursacher dieser positiven Merkmale sind Nitrat bzw. Nitrit mit den im Endprodukt entstehenden Metaboliten.

Historie

Eine der ersten Maßnahmen zur Haltbarmachung von Fleisch war das Salzen, Hinweise darauf gibt es schon aus der Zeit von vor etwa 3000 Jahren (1). Salz senkt den a_w -Wert und wirkt gleichzeitig bei gering osmotoleranten Mikroorganismen bakteriostatisch. Die damalige Salzgewinnung aus Tagebauwerken war dem Zufall der Beimischung natürlicher Begleitminerale ausgeliefert. Es kam immer wieder zu dauerhaften Rötungen des Fleisches, ohne dass man eine Erklärung dafür hatte. Erst Mitte des 19. Jahrhunderts, mit Fortschreiten der analytischen Chemie, erkannte man die Rolle von

Salpeter, also Kaliumnitrat, als Verursacher. Das dauerhafte Rot an sich war hochwillkommen, war es doch in der Lage den Frischecharakter von Fleischprodukten lange zu unterstützen. Dieser jedenfalls optische Frischeeindruck ließ längere Verkaufszeiten zu.

In erster Annäherung wurden so Salzprovenienzen mit besonders hohen Nitratgehalten gesucht und eingesetzt. Eine solche Applikation ist aber ungesteuert und damit ungenau, ungleichmäßig fleckige Produkte waren die Folge. Erst der gezielte, gesteuerte Einsatz von reinem Kaliumnitrat brachte die gewünschten, hoch qualitativen Ergebnisse.

Die Salpeterumrötung war allerdings zeitaufwendig und im Resultat immer noch nicht genau vorherbestimmbar. Am Anfang des 20. Jahrhunderts konnten die Chemiker den Grund dafür nennen: Die Farberscheinungen werden nicht durch Nitrat direkt verursacht, sondern sie entstehen in einer aufwendigen Reaktionskette durch die Verbindung von Nitratmetaboliten mit dem Muskelfarbstoff Myoglobin. Als klar wurde, dass als erstes Reaktionsmolekül aus Nitrat, unter dem Einfluss reduzierender Nitratbakterien, Nitrit entsteht, begann das Zeitalter der Nitritpökellung. Die unmittelbare Verwendung von Nitritsalzen für die Pökellung brachte deutliche Verbesserungen in der Produktion: Die Dosierung war punktgenau, unabhängig vom jeweiligen mikrobiologischen Eigenstatus des Fleisches und er-

folgte wesentlich zügiger als bei der Nitratmethode.

Rotes Gift

Nitritsalze haben aber einen beachtenswerten Nachteil, der in der Vergangenheit in gewissen gesellschaftlichen Kreisen Europas auch als Vorteil gesehen wurde: Sie sind giftig. Der direkte Einsatz von Natriumnitrit für die Pökellung führte zu einigen Fehldosierungen, die mit Todesfällen infolge zu hoher Nitritgehalte verbunden waren. Hohe Nitritgaben in Fleischprodukten sind noch aus neuerer Zeit bekannt, man denke nur an den Nitritskandal in den 50er Jahren des letzten Jahrhunderts, als Metz-

ger, zur Verbesserung der roten Farbhaltung, ihren Produkten überhöhte Mengen reines Natriumnitrit zugesetzt hatten (2).

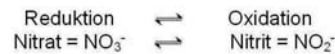
Dabei hatte man schon Anfang des 20. Jahrhunderts die Gefahr erkannt und die Nitritzugabe über die verdünnende Vermischung mit Salz toxikologisch entschärft. Das erste erlaubte Pökelsalz hatte einen Natriumnitritgehalt von 5% (Aula). Das war noch sehr hoch und konnte immer noch für Vergiftungszwecke genutzt werden. Darum wurde 1928 in Deutschland Pökelsalz mit einer Höchstmenge von 0,5 bis 0,6% vorgeschlagen und 1934 gesetzlich festgelegt. Mit einer geringfügigen Korrektur auf 0,4 bis 0,5% hatte diese Regelung

sehr lange Bestand. Erst mit dem Europäischen Zusatzstoffregime 1995 (3) wurde die Nitritmenge in Pökelsalz wieder freigegeben, sodass heute wieder höhere Konzentrationen möglich sind. Die maximalen Zugabemengen sind über Verwendungshöchstmengen und Höchstrestgehalte in den Fertigprodukten geregelt.

Akute Toxizitäten von Nitraten und Nitriten

Der Verzehr von Nitraten in Lebensmitteln gilt im Allgemeinen als unbedenklich. Vorbehalte gegen hohe Nitratmengen bestehen aber nach wie vor. Dabei wird

insbesondere darauf abgehoben, dass die endogene Bildung von Nitrit aus Nitrat gegeben ist. Im Wesentlichen geschieht das schon in der Mundhöhle durch enzymatische Reaktionen. Vereinfacht läuft das in der Formelsprache nach folgendem Schema ab:

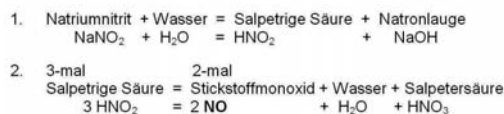


In der Tat können die gebildeten Nitritmengen erheblich sein. Besonders starke Salatesser sollten wissen, dass mehr als 0,7% Nitrate in ihrer grünen Mahlzeit (z.B. Rucola) verborgen sein können (5). In einer Untersuchung des LGL Bayern aus dem

Jahre 2002 wurden Werte bis 7776 mg/kg gefunden (17, Tab. 1).

Beim Verzehr solcher Mengen kann der von der WHO postulierte ADI (Acceptable Daily Intake) Wert von 0 bis 3,65 mg pro Tag und Kilogramm Körpergewicht leicht um ein Mehrfaches überschritten werden. Unterstellt man, dass etwa 20% des aufgenommenen Nitrats endogen zu Nitrit umgewandelt werden (4), könnte das beim Verzehr von 100 g Rucolasalat zu einer spontanen Nitrataufnahme von etwa 600 mg (etwa 3-facher ADI-Wert für einen 75 kg schweren Menschen) und 120 mg Nitrit führen.

Die Giftwirkung von Nitrit ist auf die Eigenschaft von dessen Metaboliten Stickstoffoxid (NO) zurückzuführen. In starker Vereinfachung kann die Entstehung von NO in der Formelsprache wie folgt dargestellt werden:



NO ist umgeben von freien Elektronenpaaren und einem ungepaarten Elektron, es bietet sich daher als Freier bei allen elektronenarmen Systemen an. Die molekularen Taschen von Myoglobinen und Hämoglobinen, mit ihren zentralen Eisen-II-Atomen in der Mitte, nehmen dieses Angebot – errötend – gerne an. In dieser Konstellation ist das NO fest gebunden, es widersteht Trennungsversuchen viel besser als andere in Frage kommende Partner (4). Diese Eigenschaft macht die akute Giftigkeit aus: Die physiologische Aufgabe von Myoglobinen und Hämoglobinen, nämlich Transport und Vermittlung von locker gebundenen Sauerstoffmolekülen und Abbaustoffen, wird durch die feste Belegung von NO unterbunden. Dabei kommt es zunächst zur Oxidation des Eisens im Myoglobin/Hämoglobinverbund zum Eisen-III (Metmyoglobin/Methämoglobin), das nicht mehr in der Lage ist, den Sauerstofftransport aufrecht zu erhalten. Da der Mensch ständig bewusst oder unbewusst erheb-

liche Mengen Nitrite zu sich nimmt, wird die Frage der akuten Giftigkeit zur Paracelsus'schen Quantitätsbetrachtung.

Die Tatsache der mengenabhängigen akuten Giftigkeit von Nitrit ist heute nach wie vor unumstritten, da empirisch hinreichend bewiesen. Der ADI Wert ist mit 0 bis 0,06 mg ausreichend niedrig festgelegt. Relativiert wird diese Aussage für den bereits zitierten Salatesser. Im Fallbeispiel würde dieser 75 kg schwere Mensch bei einer Aufnahme von 120 mg Nitrit den ADI Wert um etwa das 25-fache überschreiten!

Die gute Nachricht ist, dass die ADI-Werte auf die tägliche, lebenslange Aufnahme abheben, das heißt gelegentliche Überschreitungen sind tolerabel. Hinzu kommt, dass die in der Nahrung vorhandenen Nitratmengen nicht unmittelbar in Mundhöhle und Darm zur Ver-

fü- gung stehen, sodass die Freisetzung nur zögerlich ist und nicht unmittel-

bar den Körper belastet. Mit den sukzessiv anfallenden Mengen Nitrat und gebildetem Nitrit wird der gesunde menschliche Körper offenbar problemlos fertig. Eine Ausnahme davon stellt der Organismus von Kleinkindern dar. Hier ist die enzymatische Ausstattung noch nicht vollständig vorhanden. Schon geringere Nitratmengen aus Trinkwasser, verbunden mit Gemüsebeigaben, können zu Vergiftungserscheinungen führen (Blausucht). Die bestehenden Begrenzungen für Nitrate in Wasser und Zutaten für die Zubereitung von Säuglingsnahrung sind also völlig gerechtfertigt.

Im Bereich der Pökellung von Fleischwaren ist die Verantwortung für die Einhaltung der normativ festgelegten maximalen Mengen an zugesetztem Nitrit, durch die Freigabe der Natriumnitritmengen in Pökelsalz, wieder stärker auf den Fleischproduzenten gerichtet. Reine Nitritsalze sind nach wie vor in der EU in Lebensmittelbetrieben nicht zugelassen. Bei Nitritpökelsalz

Nitritmengen können erheblich sein

Tab.: Übersicht über die ermittelten Nitratwerte in Rucola (n = 87):	
Niedrigster Nitratwert	456 mg/kg
Höchster Nitratwert	7776 mg/kg
Anteil der Proben mit Nitratwert über 3000 mg/kg	67 %
Anteil der Proben mit Nitratwert über 5000 mg/kg	54 %
Quelle: LGL Bayern	Fleischwirtschaft 2/2010

SPM *Sun Products Vertriebs GmbH präsentiert

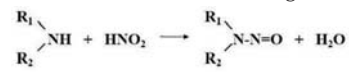
Gift für die schöne dauerhafte Rotfärbung

als Zusatzstoff für Lebensmittel haben sich die maximalen Konzentrationen an Natriumnitrit bei 0,9% im Salz eingependelt, in der Regel wird immer noch mit Nitritsalzen gearbeitet, die auf Gehalte von 0,4 bis 0,6% eingestellt sind. Gefährdungen oder Missbrauch scheinen damit weitestgehend ausgeschlossen.

Latente/chronische Gefährdung durch Nitrite

Die gesundheitsbezogene Diskussion um Nitrite und Nitrate als potenzielle Nitrite hat eine wechselhafte Geschichte. Neben der diskutierten direkten akuten Toxizität können aus Additionsprodukten mit Nitriten gesundheitlich bedenkliche Stoffe entstehen. Die bekanntesten Problemverbindungen sind die Nitrosamine und Nitrosamide, die im Tierversuch nachgewiesenermaßen krebserregend wirken, dabei stellten sich 87% von 323

Nitrosoverbindungen als cancerogen heraus (4). Formal vereinfacht dargestellt läuft die Bildung von Nitrosaminen wie folgt ab:



Nitrosamine sind in Lebensmitteln, wie zum Beispiel in Bier, Fischprodukten, Käse und in gepökelten Fleischprodukten in geringen Mengen direkt nachweisbar. Verstärkt findet die Nitrosaminbildung bei erhöhten Temperaturen statt, wie es zum Beispiel bei der Erhitzung von Fleischwaren der Fall ist. In größeren Mengen, die bei normalem Lebensmittelverzehr außer Frage stehen, können sie auch akut giftig sein. Insbesondere sind Nitrosamine als starke Noxen bei Langzeitverzehr minimaler Mengen für die Leber nachgewiesen. Daneben wurden für einige Nitrosamine auch mutagene und teratogene Eigenschaften festgestellt.

Die endogene Nitrosaminbildung ist abhängig von den „Randbedingungen“ (6): Die Geschwindigkeit der Entstehung ist an einen Überschuss an Nitrit (HNO_2) gegenüber nitrosierbaren Aminen geknüpft. Der pH Wert muß dafür relativ niedrig sein. Diese „günstigen“ Verhältnisse sind im sauren Magenmilieu zweifellos vorhanden. Aus diesen Bedingungen kann man ableiten, was getan werden kann, um die Nitrosaminbildung zu verringern:

■ Niedrige Aufnahme von nitrosaminhaltigen Lebensmitteln. Dies klingt angesichts der geringen Mengen, die sich in verzehrfertigen Standardlebensmitteln befinden, nach einer Selbstverständlichkeit, ist aber mit Bezug auf die Akkumulationsproblematik nicht zu vernachlässigen. Also nicht zu hohe Temperaturen bei der Herstellung (Bratwurst), Vermeidung von potenziellen Reaktionspart-

nern, wie Käse mit Salami auf der Pizza.

■ Die endogene Bildung von Nitrosaminen kann durch inhibierende Substanzen verzögert werden. Dazu gehören insbesondere Ascorbinsäure und Tocopherole. In doppelter molarer Konzentration zu Nitriten kann Ascorbinsäure/Ascorbat die Nitrosierung von Aminen vollständig unterbinden, weil Nitrit schneller umgesetzt wird (Abb.).

Es sollte daher eine Selbstverständlichkeit sein, dass Ascorbinsäure bzw. ihre Salze bei jeder umgeröteten Fleischware mit verwendet werden.

Nitrate/Nitrite als Wunderdroge

Die Kritik an der Verwendung von Nitrit und Nitrat in Fleischwaren dauerte lange an. Besonders die Vergiftungen mit Todesfolge von Kleinkindern durch hochnitratthaltiges Wasser und

Blausuchtdiagnosen aufgrund von nitrathaltigen Gemüsebreien (Spinat) stellten Nitrate und Derivate in der wissenschaftlichen Diskussion immer wieder ins Abseits (7). Erst Mitte bis Ende der Neunziger Jahre des letzten Jahrhunderts wurden gesundheitliche Vorzüge des Nitratverzehr diskutiert. Die günstigen/prophylaktischen Wirkungen bei Krankheiten im oralen und gastrointestinalen Bereich konnten bewiesen werden. Der Begriff Wunderdroge tauchte im therapeutischen Sprachgebrauch auf (8, 15).

Tatsächlich ist die bakteriostatische Wirkung von Nitrit auf *C. botulinum* lange bekannt. Diese Eigenschaft hat wahrscheinlich dazu beigetragen, dass Nitritpökelsalz heute überhaupt noch als Zusatzstoff zugelassen ist. Angesichts der Gesundheitsdiskussion in der Vergangenheit hätte als Begründung für den Einsatz in Fleischwaren die schöne rote Farbe allein nicht ausgereicht. Kon-

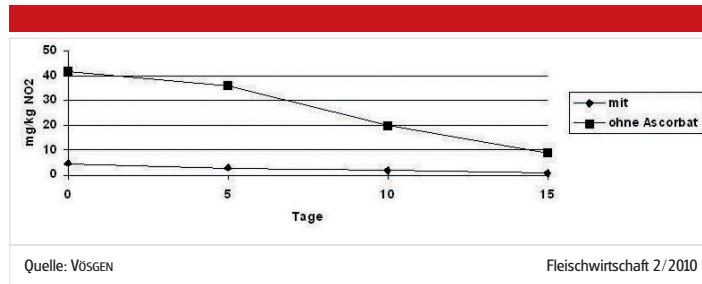


Abb.: Restnitritgehalte in Brühwurst mit und ohne Zusatz von 500 mg Ascorbat/kg Wurst (nach PRÄNDL).

sequenterweise hat das Europäische Zusatzstoffrecht den Nitraten/Nitriten den Klassennamen „Konservierungsstoffe“ zugewiesen.

Selbstverständlich muss man sich die Frage stellen, warum ein so unspezifischer Konservierungsstoff wie Nitrit nur eine mikrobiologische Spezies in Form von *C. botulinum* hemmen soll. Es gibt neuere Forschungshinweise auf andere antimikrobielle Wirkungen von Nitrit/Stickstoffoxid im Mund-, Magen- und Darmbereich, zum Bei-

spiel gegen Salmonellen, Shigellen und *Helicobacter pylori* (9). Gerade *H. pylori* steht in Verdacht, für bestimmte maligne Veränderungen im Magen verantwortlich zu sein. Folgt man dieser These, dann wäre die Hemmung gerade dieses Keims ein unschätzbare Vorteil.

Eine schwedische Arbeitsgruppe hat festgestellt, dass nitratreiche Nahrung die Durchblutung und Regeneration der Magenschleimhaut verbessert (10). Die Arbeiten stammen aus dem Jahr 2008. Die Ergebnisse sind allerdings nicht weiter erstaunlich: Aus dem Bereich der pharmazeutischen Produkte gibt es schon seit langem Arzneimittel, deren Wirkung auf aus Nitrat endogen umgebautem Stickoxid beruht (11). Es handelt sich zum Beispiel um Glyceroltrinitrat (Nitroglycerin) oder Isosorbidnitate, also Medikamente mit unterschiedlich hohen Nitratgehalten. Im Körper wirken die daraus entstehenden Stickoxide entspannend auf die Muskulatur der inneren Organe, zum Beispiel auch auf die Herzblutgefäße, die Venen und die Harnleiter. Dies führt zu einer Erweiterung der bluttransportierenden Gefäße und damit zu einer verbesserten Versorgung der Muskeln.

Insgesamt ist durch die Wirkung auf alle Blutgefäße eine Absenkung des Blutdrucks bei hohen Nitratgaben gegeben. Diese therapeutische Wirksamkeit aller pharmakologischen Nitratpräparate ist gut belegt. Der Einsatz erfolgt unter anderem bei Herz- und Kreislaufbeschwerden.

In neueren Untersuchungen (12) wurde festgestellt, dass Hochlandbewohner, in diesem Fall Tibeter, eine bis zehnfach höhere Konzentration an bioakti-

vem NO im Blut haben, als Menschen, die auf der Höhe des Meeresspiegels leben. Der damit verbundene erhöhte Sauerstofftransport gleicht den Mangel in der Höhenluft aus. Der Metabolismus solcher Menschen hat sich auf eine erhöhte Bereitstellung von NO-Verbindungen, dazu gehören auch Nitrosamine, eingestellt.

Diskussion

Die kontroversen Einschätzungen in der Sicherheitsbeurteilung von Nitraten/Nitriten bei Verwendung in Lebensmitteln sind typische Merkmale mangelnder interdisziplinärer Zusammenarbeit. Die Mitglieder verschiedener Berufsgruppen hüten eifersüchtig ihren eigenen Wissensbestand, sie führen eigene Fachterminologien und halten jeden für einen Scharlatan, der sich außerhalb ihrer Gruppe äußert. Bei der Betrachtung der Nitrat/Nitrit Problematik ist die Gesamtbeurteilung der physiologischen Vorgänge nach Verzehr derartig kontaminierter Lebensmittel offensichtlich bei der Erwägung isolierter Einzelergebnisse verloren gegangen:

■ Abgesicherte Erklärungen für die Tatsache, dass Vegetarier – trotz hoher Aufnahme von nitrathaltigen pflanzlichen Lebensmitteln – gesund und munter älter werden als die Durchschnittsbevölkerung, fehlen weiterhin. Der Hinweis, Vegetarier lebten ohnehin gesünder als die „normalen Omnivoren“ ist angesichts der Tatsache, dass in rein pflanzlicher Kost eine Reihe essenzieller Nährstoffe unterrepräsentiert sind, nicht unbedingt überzeugend.

■ Das grundsätzliche krankheitsbegründete Infragestellen der Pökellung mit technologisch notwendigen Nitrat/Nitrit Mengen, entbehrt einer wissenschaftlichen Grundlage. Zunächst sind die mit umgeröteten Fleischprodukten aufgenommenen Mengen gegenüber der sonstigen Nahrung eines ausgewogen essenden Menschen eher gering. Zum anderen werden diese Lebensmittel nahezu immer nicht isoliert, sondern mit anderen, teils vitaminhaltigen Produkten

Gift für die schöne dauerhafte Rotfärbung

wie Gemüse, Salat, Brot, Sauerkraut, gegessen. Wie ausgeführt ist damit die endogene Bildung schädlicher Artefakte minimiert.

■ Humanepidemiologische Bestätigungen der im Tierversuch eindeutig cancerogenen Resultate für Nitrosamine liegen bisher nicht vor. Versuche mit Tieren sind in ihrer Übertragbarkeit auf den Menschen kritisch zu betrachten. Isoliert applizierte Substanzen haben ganz andere Effekte als im Rahmen einer Mischkost dargereichte Nahrung. Ob die berichteten Ergebnisse zur Cancerogenität von Nitraten, Nitriten oder Nitrosaminen in einer Versuchsreihe bei Verwendung ad libitum gereicher tierartenspezifischer Mischkost bestätigt werden konnten, ist nicht bekannt.

Bei der Betrachtung menschlicher physiologischer Abläufe müssen, außerhalb krankhafter Dispositionen, folgende Schlussfolgerungen gelten:

■ Abhängig von genetischen Vorgaben, Umfeld- und Umweltbedingungen sind menschliche Reaktionen auf das Ernährungsverhalten vielfach individuell.

■ Allgemeine, verbindliche Rückschlüsse sind nur im grob mehrheitlichen Umfang möglich.

■ Eine im Grundsatz als Noxe anzusehende Substanz kann auf der anderen Seite auch essenziell positive Wirkungen im Gesamtgeschehen der körperlichen Lebensabläufe haben.

■ Die schädliche Wirkung einer Substanz ist immer von ihrer Dosierung und den sonstigen Randbedingungen der Kontamination abhängig.

Fazit

Der Genuss von mit Nitrat/Nitrit gepökelten Fleischwaren ist im Rahmen einer ausgewogenen Mischkost unbedenklich. Die aus der wissenschaftlichen Diskussion der Vergangenheit bekannten Gesundheitsvorbehalte sind aufgrund neuerer Forschungsergebnisse relativiert worden. Im Gegensatz dazu vertiefen sich vielmehr Hinweise auf positive Eigenschaften bei Verzehr von nitrathaltigen Le-

bensmitteln und dem daraus teils endogen gebildeten Nitrit. Für viele Lebensvorgänge sind bestimmte von diesen Precursoren gelieferte Mengen an Stickstoffmonoxid notwendig, zum Beispiel bei der Unterstützung der Blutversorgung und nicht zuletzt im Ablauf der männlichen Libidokette.

Diese Erkenntnisse sollten nicht zu Exzessen führen, die grundsätzlich zu verurteilen sind. So sollte man bis zur Schwärze verkohlte Grillprodukte nicht dauerhaft verzehren. Neben den bekannten (PAK, Acrylamid) und noch unbekannt Skandalsubstanzen, die dabei entstehen, können aus mit Nitrat/Nitrit behandelten Erzeugnissen hohe Mengen schädlicher Verbindungen resultieren.

Die bisher geltende Regel, dass Nitrat und Nitrit in Fleischwaren nur in technologisch notwendigen Mengen verwendet werden, sollte weiter Gültigkeit haben (13, 16). Die mengenbezogenen Gesundheitsgefährdungspotenziale, von denen die dänische Regierung im Verfahren 2003 vor dem EuGH berichtete, sind aus heutiger Sicht kaum noch nachvollziehbar (14).

Literatur

Die Liste der verwendeten Literatur kann unter www.fleischwirtschaft.de/literatur als PDF-Datei abgerufen oder beim Autor bzw. bei der Redaktion angefordert werden.

Anschrift des Verfassers

Dr. Walter Vösgen, arotop food & environment GmbH, Dekan-Laist-Straße 9, 55129 Mainz

Dr. Walter Vösgen ist seit 1987 mit der Geschäftsleitung der arotop food & environment GmbH betraut. Als Produktentwickler arbeitet er dort für die Fleisch verarbeitende Industrie, das Handwerk und Zulieferer. Über



Publikationen und Vorträge ist Vösgen als Fachmann für Fleischverarbeitung in der Branche bekannt geworden.