

# Pökeln aus heutiger Sicht

Autor(en): **Wirth, F.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Schweizer Archiv für Tierheilkunde SAT : die Fachzeitschrift für Tierärztinnen und Tierärzte = Archives Suisses de Médecine Vétérinaire ASMV : la revue professionnelle des vétérinaires**

Band (Jahr): **127 (1985)**

PDF erstellt am: **21.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-588720>

## **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

## **Haftungsausschluss**

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

## Pökeln aus heutiger Sicht

F. Wirth

### I. Geschichte, Begriffe

Nach den Überlieferungen haben die Menschen schon vor einigen tausend Jahren Lebensmitteln Kochsalz zugesetzt. Im Mittelalter tauchte im nordeuropäischen Raum für das Behandeln von Fleisch und Fisch mit Kochsalz der Begriff «Pökeln» auf. In unserer Zeit unterscheidet man zwischen *Salzen*, dem Behandeln mit Kochsalz, und *Pökeln*, dem Behandeln mit Nitrit oder Nitrat. Die eigentlichen *Pökelfarbstoffe* sind *Nitrit* und *Nitrat*. Aber auch heute wird beim Pökeln, neben den charakterbestimmenden Salzen Nitrit und Nitrat, zur Geschmacksgebung immer auch Kochsalz verwendet.

Das Pökeln von Fleisch diente ursprünglich vor allem der Haltbarmachung und hatte als Konservierungsverfahren neben dem Räuchern und Trocknen grosse Bedeutung in Zeiten, als Kühlen und Gefrieren nur in den Wintermonaten eine Rolle spielen konnten. Inzwischen haben jedoch die *Pökelfarbe* und das *Pökelaroma*, also Merkmale des Genusswertes, beim Pökeln grössere Bedeutung erlangt und den konservierenden Effekt im Rang verdrängt. Kühlen, Gefrieren, Gefrietrocknen, auch die Hitzebehandlung, können heute bei optimaler Anwendung schonendere, gesundheitshygienisch bessere Verfahren zur Verlängerung der Lagerfähigkeit von Lebensmitteln sein.

### II. Wirkungen von Nitrit und Nitrat

#### *Reaktionen beim Pökeln von Fleisch und Fleischerzeugnissen*

Ursprünglich wurde nur mit Nitrat (Salpeter) gepökelt. Erst zu Beginn dieses Jahrhunderts erkannte man, dass aus dem Nitrat zuerst Nitrit gebildet werden muss, wenn ein Pökeffekt entstehen soll. Nitrit ist der eigentliche pökelfarbgebende Stoff; Nitrat hat nur indirekte Pökelfarbwirkung. Diese Umwandlung (Reduktion) besorgen nach bisheriger Erkenntnis ausschliesslich Mikroorganismen. Bei der Nitratpökelfarbbildung ist man auf bestimmte Arten von Bakterien angewiesen, die zu dieser Stoffwechselleistung befähigt sind (nitratreduzierende Bakterien). Nach dieser Erkenntnis ging man sehr bald dazu über, das Nitrit direkt zu verwenden. Seither hat das Nitrit das Nitrat als Pökelfarbstoff weitgehend verdrängt. Nitrit wirkt schneller, zuverlässiger und die Reaktionen sind besser einzuschätzen. Eine Reihe von Einflussfaktoren auf die Pökelfarbbildung sind sowohl bei Nitrat- als auch bei Nitritverwendung zu beachten (Abb. 1).

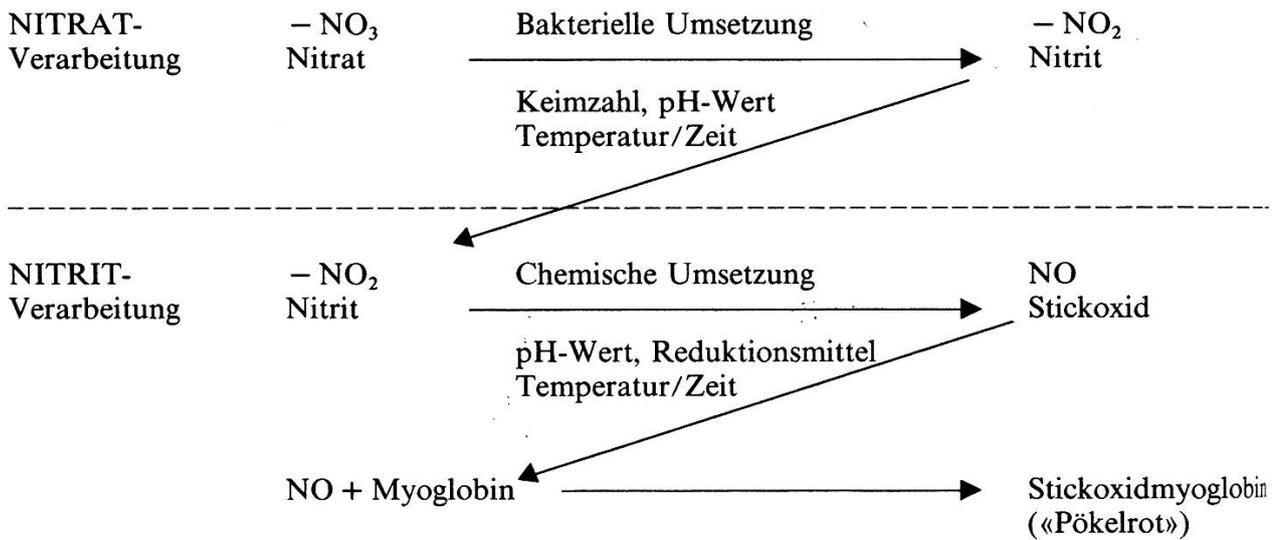


Abb. 1 Vereinfachter Reaktionsmechanismus der Pökelfarbbildung

Die bakterielle Reduktion von Nitrat zu Nitrit setzt eine ausreichende Zahl stoffwechselspezifischer Keime voraus, die man heute gezielt durch den Einsatz nitratreduzierender Starterkulturen (z. B. Mikrokokken, Pediokokken) zu erreichen versucht. Milieufaktoren, wie der pH-Wert und der  $a_w$ -Wert, sind für die Stoffwechselaktivität ausschlaggebend, ebenso wie Temperatur und Zeit die Entwicklung der Mikroorganismen und damit die Entstehung einer ausreichenden Menge Nitrit bestimmen. Die Nitratpökellung ist langwierig, oft unübersichtlich und auch unzuverlässig.

Bei direkter Verwendung von Nitrit entsteht im sauren Milieu des Fleischerzeugnisses sofort Stickoxid (NO), der Reaktionspartner des Muskelfarbstoffes zum hitzebeständigen roten Stickoxidmyoglobin («Pökelfarbstoff»). Diese chemische Umsetzung verläuft bei niedrigerem pH-Wert und unter dem Einfluss von Reduktionsmitteln (z. B. Ascorbinsäure) sowie bei höherer Temperatur rascher und intensiver (Abb. 1).

Unter Verwendung von Nitrat und später Nitrit entstand über viele Handwerksgenerationen ein vielseitiges Sortiment gepökelter Fleischerzeugnisse. In Mitteleuropa werden heute etwa 90% des vielfältigen Fleischsortiments mit Pökelsalz hergestellt. Den gepökelten Fleischerzeugnissen ist wiederum in mehr als 90% der Produkte Nitrit zugefügt worden, während das Nitrat nur noch bei grossen Rohschinken, Trockenfleisch und länger gereiften Rohwürsten begrenzt eingesetzt wird.

Die Technologie des Pökeln ist bei der Herstellung von Würsterzeugnissen, wie Brühwurst, Kochwurst, Rohwurst, unkompliziert, denn der Pökelfarbstoff wird während der Zerkleinerung den Gemengen untergemischt. Im Falle von Brüh- und Kochwürsten erfolgt eine Hitzebehandlung, die die Reaktionen mit dem Pökelfarbstoff beschleunigt und schon in wenigen Stunden das Pökelergebnis vorweist. Im Falle der Rohwurstherstellung bei etwa 20 °C erfolgen die Pökelfarbstoffreaktionen langsamer und das Pökelergebnis ist in der Regel erst innerhalb einiger Tage zu erwarten. Komplizierter ist das Pökeln bei der Behandlung grosser Fleischteile, etwa bei Rohschinken und Trockenfleisch. Die Salze müssen hier durch Diffusion alle Teile des Schinkens durchdringen. Man kennt

seit langem die Trockenpökung, bei der das Fleisch mit Salz eingerieben wird und dann für einige Zeit im Salz liegt, oder die Nasspökung, bei der das Fleisch in eine Salzlösung (Lake) eingelegt wird. Diese Pökelfverfahren benötigen viel Zeit. Deshalb wurden Verfahren entwickelt, bei denen Pökellake in das Fleisch injiziert wird, entweder unter Benutzung des Blutgefäßsystems «Aderspritzung» oder auch durch direktes Einstechen in das Fleisch «Muskelspritzung».

### *Wirkungen der Pökelsalze*

Beim Pökeln von Fleisch und Fleischerzeugnissen sieht man heute vier Einflussbereiche:

1. *Farbbildende Wirkung («Pökelerot»)*
2. *Aromabildende Wirkung («Pökelaroma»)*
3. *Konservierende Wirkung («mikrobiologische Hemmwirkung»)*
4. *Antioxidative Wirkung («Schutz der Fette vor Oxidation»)*

*Farbbildung:* Bei der Bildung der roten Pökelfarbe reagiert der Muskelfarbstoff Myoglobin mit Stickoxid (NO), das im sauren Milieu aus Nitrit entsteht. Die gleiche Reaktion vollzieht sich am Hämoglobin, dem Blutfarbstoff, das in den Rohstoffen für Fleischerzeugnisse in geringer Konzentration zu erwarten ist; Hämoglobin befindet sich im Fleisch (Muskulatur) und gegebenenfalls auch im Blutplasma. Die Verbindung Stickoxid-Myoglobin bzw. -Hämoglobin, das «Pökelerot», ist relativ licht-, sauerstoff- und hitzestabil. Die Bildung einer ausreichenden Pökelfarbe ist erheblich technologieabhängig. Die minimal notwendige Menge an Nitrit zur Ausbildung einer ausreichenden Pökelfarbe bei allen Fleischerzeugnissen wird heute bei 30–50 ppm (mg/kg) gesehen.

*Aromabildung:* Bei der Einwirkung von Nitrit auf Fleisch oder Fleischerzeugnisse entsteht ein typischer Geruch und Geschmack, der sich eindeutig von dem der nur mit Kochsalz behandelten Erzeugnisse unterscheidet und den man als «Pökelaroma» bezeichnet. Dabei ist das Aroma erhitzter gepökelter Fleischerzeugnisse wiederum anders als das roher gepökelter Fleischerzeugnisse; offensichtlich entstehen bei höheren Temperaturen andere oder zusätzliche geschmack- und geruchgebende Verbindungen. Sicher ist, dass das Pökelaroma aus den Reaktionen mehrerer Inhaltsstoffe des Fleisches mit Nitrit bzw. Stickoxiden entsteht, so sind bisher Alkohole, Aldehyde, Inosin, Hypoxanthin und insbesondere schwefelhaltige Verbindungen als Reaktionspartner bekanntgeworden. Zur Ausbildung des typischen Pökelaromas im Fleischerzeugnis genügen 20–40 ppm Nitrit.

*Konservierende Wirkung:* Schon um die Jahrhundertwende wurde erkannt, dass Nitrit bereits in relativ geringer Konzentration die Entwicklung zahlreicher Arten von Mikroorganismen hemmt. So werden auch die lebensmittelvergiftenden Keimarten *Clostridium botulinum*, Salmonellen, Staphylokokken bei Konzentrationen von etwa 80–150 ppm in ihrer Entwicklung eingeschränkt. Diese Erkenntnis hat für den Einsatz von Nitrit als Pökelfarbstoff bis in unsere Zeit eine wichtige Rolle gespielt. Unverkennbar ist jedoch, dass der konservierende Einfluss von Nitrit immer im Zusammenwirken mit

anderen Faktoren gesehen werden muss. Untersuchungen der letzten Jahre haben gezeigt, dass die Wirkung des Nitrits im Hinblick auf die Stabilisierung der Erzeugnisse (Haltbarkeit, Lagerfähigkeit) offensichtlich überschätzt wird. Einen viel grösseren Einfluss auf die Haltbarkeit haben vor allem die Erhitzung und die Kühlung der Produkte, oft aber auch  $a_w$ -Wert und pH-Wert.

*Antioxidative Wirkung:* Erst relativ spät wurde erkannt, dass Nitrit auch auf den oxidativen Fettabbau in Fleischerzeugnissen Einfluss nimmt. Die notwendige minimale Konzentration hierfür ist nicht bekannt. Die Wirkung sieht man in der Komplexierung prooxidativer Substanzen im Erzeugnis, zum Beispiel von Eisen. Nur mit Kochsalz hergestellte Erzeugnisse unterliegen in der Regel einem schnelleren Geschmacksabbau, das gilt vor allem für feinzerkleinerte Erzeugnisse, denen beim Herstellungsprozess viel Luft und damit Sauerstoff untergemischt wird. Mit Nitrit hergestellte Erzeugnisse erreichen eine längere Aufbewahrungszeit, bevor deutlicher Geschmacksabbau erkennbar wird.

#### *Gesundheitshygienische Wertung von Nitrat, Nitrit, Nitrosaminen*

Bis heute liegen keine Erkenntnisse darüber vor, dass *Nitrat* auch in relativ hoher Konzentration auf den menschlichen Organismus krankmachend wirken könnte. Der Mensch nimmt täglich mit der Nahrung nicht unerhebliche Mengen Nitrat auf, vor allem über die Gemüse und örtlich über das Trinkwasser. Im Fleisch ist sehr wenig Nitrat enthalten und in Fleischerzeugnissen im allgemeinen ebenfalls; lediglich im Rohschinken und im Trockenfleisch können nach heutiger Pökeltechnologie etwas grössere Mengen Nitrat angetroffen werden. In der Gesamtbilanz spielt die Belastung des Menschen mit Nitrat über Fleisch und Fleischerzeugnisse eine untergeordnete Rolle.

Vom *Nitrit* wissen wir hingegen, dass es auf den menschlichen Organismus krankmachend wirken kann. Durch Anlagerung an das Hämoglobin, den Blutfarbstoff, blockiert es die Sauerstoffversorgung im Körper. Aus den 20er Jahren sind Todesfälle durch Nitrit in Pökelfleischerzeugnissen bekanntgeworden, zu einer Zeit, als Nitrit noch illegal verwendet, falsch dosiert oder auch versehentlich mit Kochsalz verwechselt wurde. Dadurch gelangten oft hundert- oder tausendfach höhere Mengen Nitrit in das Fleischerzeugnis als sie heute beim Pökeln Verwendung finden. Aufgrund dieser Erfahrungen wurde der Einsatz von Nitrit bei Pökelfleischerzeugnissen in einer Reihe von Ländern, so in der Schweiz und in Deutschland, verboten. Seine Verwendung wurde nur in Vermischung mit Kochsalz zugelassen: *Nitritpökelsalz*. Eine Überdosierung dieser Mischung wird durch den Kochsalzgeschmack erkennbar. Das «Mischsalz-Konzept» hat sich über Jahrzehnte hervorragend bewährt, und es wird auch bei der vorgesehenen Änderung der Pökelfstoff-Regelung in der Schweiz und in den neuen Bestimmungen der Bundesrepublik Deutschland im Prinzip beibehalten. Seit Einführung dieser Schutzmassnahme ist der Irrtum der Überdosierung ausgeschlossen.

Eine neue Situation für die Einschätzung der Pökelfstoffe trat in den 70er Jahren ein, als bekannt wurde, dass möglicherweise auch in und über Fleischerzeugnisse gebildete *Nitrosamine* den Menschen belasten könnten. Nitrosamine entstehen aus Aminen oder Amiden, Abbauprodukten der Eiweisse, und aus Molekülformen des Nitrits. Die

meisten Nitrosaminverbindungen sind stark kanzerogen. Gegenwärtig ist jedoch nicht zu sagen, ob die bei den üblichen Produktionsmethoden in Fleischerzeugnissen entstehenden geringen Mengen an Nitrosaminen Bedeutung für das Krebsgeschehen beim Menschen haben. Ob hier je ein schlüssiger Beweis angetreten werden kann, muss bezweifelt werden. Aber auch «unterschwellige» Mengen von karzinogenen oder toxischen Stoffen tragen zur Gesamtbelastung des Organismus im Sinne von additiven und potenzierenden Wirkungen bei. Dieses Nitrosamin-Problem hat in den vorangegangenen 10 Jahren zu erneuter intensiver Forschung auf dem Gebiet des Pökeln und als Ergebnis zur Änderung der gesetzlichen Bestimmungen in verschiedenen Ländern geführt. Die dabei vollzogene Verminderung und Begrenzung der Pökelfarbstoffe Nitrit und Nitrat in Fleischerzeugnissen war zweifellos ein richtiger Schritt im Sinne des Gesundheitsschutzes.

### III. Muskelfarbstoff – Myoglobin, Blutfarbstoff – Hämoglobin

Prinzipiell gehören zur Bildung von Pökelfarbe die beiden Reaktionspartner *Muskelfarbstoff* und *Pökelfarbstoff*. Der rote Muskelfarbstoff, Myoglobin, lagert in der Muskel- (Fleisch)-Zelle. Bei intensiver Sauerstoffanlagerung an das Myoglobin ist der Farbton hellrot, ein Zustand wie er auf der frischen Schnittfläche frischen Fleisches zu sehen ist. Je geringer die Anlagerung von Sauerstoff ist, umso dunkler rot wird der Farbton. Diese ausgeprägte Reaktionsbereitschaft des Muskelfarbstoffes gegenüber Sauerstoff spielt auch bei der Fleischwarenherstellung eine entscheidende Rolle. Charakteristisch am chemischen Aufbau des Myoglobinmoleküls ist weiterhin ein zentrales Eisenatom. Myoglobinbildung im Tierkörper ist daher unter anderem an ausreichende Eisenversorgung des Tieres gebunden. Da der Muskelfarbstoff in der Muskelzelle lagert, wird der wertbestimmende Bestandteil jedes Fleischerzeugnisses, das Fleisch, auch zum bestimmenden Faktor für die Farbbildung. Eine kräftige Pökelfarbe ist bei fleischreicheren Erzeugnissen immer leichter zu erzielen als bei solchen mit höherem Fett- oder Bindegewebs- oder Wasseranteil. Allgemein gilt: *Ohne ausreichenden Muskelfarbstoff kein ausreichender Pökelfarbstoff!*

Der Farbstoffgehalt ist vor allem von der Tierart, der Fütterung und dem Alter der Tiere abhängig. So hat das Rind im Durchschnitt etwa den doppelten Myoglobingehalt in der Muskulatur (etwa 300 bis 400 mg/100 g Fleisch) gegenüber dem Schwein (etwa 100 bis 200 mg), und nochmals deutlich weniger Muskelfarbstoff weist das Kalbfleisch auf (etwa 50 bis 100 mg). Wissenswert ist weiterhin, dass der Myoglobingehalt der Muskulatur abhängig ist von der Haltungsart (Weidehaltung bzw. Grünfütterung ergeben höheren Myoglobingehalt), vom Alter der Tiere (Fleisch vom älteren Tier hat deutlich mehr Farbstoff als Jungtierfleisch) und von der Muskelpartie (stärker betätigte Muskeln weisen im allgemeinen mehr Myoglobin auf als die weniger gebrauchten). Der Farbstoffgehalt eines Fleisches ist zwar in der Regel an der sichtbaren Farbintensität grob einzuschätzen, aber absolut verlässlich ist dieser Eindruck nicht. So enthält Jungbullenfleisch wesentlich weniger Myoglobin als die dunkle Fleischfarbe vermuten lässt, wogegen das Fleisch älterer Kühe häufig mehr Myoglobin aufweist, als man grobsinnlich einschätzt. Blasses, wässriges Schweinefleisch (PSE-Fleisch) enthält oft mehr Myo-

globin, als man diesem oft extrem hellen Fleisch zubilligt; hier wird durch die Flüssigkeitsansammlung auf der Oberfläche und die «offene Struktur» des Fleisches eine starke Absorption und Streuung des Lichtes bewirkt, die das Fleisch sehr hell erscheinen lässt.

#### IV. Gesetzliche Bestimmungen für Pökelfstoffe

Die Verwendung von Pökelsalzen war und ist in den verschiedenen Ländern unterschiedlich geregelt. Eine detaillierte Beschreibung ist nicht möglich. Wichtig aber ist, dass sich nach Bekanntwerden des Nitrits als Pökelfstoff und dessen Gefährlichkeit bei illegaler Verwendung in einigen Ländern Europas vor etwa 50 Jahren die Regelung durchsetzte, die Verwendung von Nitrit zum Pökeln nur noch in Vermischung mit Kochsalz zuzulassen. Diese Kochsalz-Nitrit-Mischung nannte man im deutschen Sprachraum *Nitritpökelsalz (NPS)*. Bei Einsatz dieses Mischsalzes verhindert der Kochsalzgeschmack jede Überdosierung von Nitrit. Die Nitritmenge im Nitritpökelsalz wurde auf 0,5–0,6% festgelegt. Die Nitrosamin-Problematik stellte mit Beginn der 70er Jahre die Pökelftechnologie wieder in den Vordergrund experimenteller Untersuchungen. Die Devise lautete: *Soviel Pökelfstoff wie notwendig, so wenig wie möglich!* Dabei erwies sich, dass für die Ausbildung von *Pökelfarbe* und *Pökelfaroma* bei allen Fleischerzeugnissen *50 ppm Nitrit* ausreichend sind. Neue Erkenntnisse aus diesen Untersuchungen haben zu Änderungen der gesetzlichen Bestimmungen beim Pökeln geführt.

In der Bundesrepublik Deutschland hat die Verordnung über die Zulassung von Nitrit und Nitrat zu Lebensmitteln vom 19.12.1980 inzwischen das frühere Nitritgesetz ersetzt und regelt seither den Einsatz der Pökelfstoffe. Eine im Inhalt weitgehend identische Reglementierung ist in der Schweiz in Vorbereitung. Wichtigste Änderung der neuen Pökelfstoffregelungen ist die Verminderung des Nitritanteils im Nitritpökelsalz um 20% auf maximal 0,05% Nitritanteil (Zusammensetzung des Nitritpökelsalzes: 99,5–99,6% Kochsalz + 0,4–0,5% Natriumnitrit), die Festlegung von Grenzwerten für Nitrit + Nitrat im verzehrfertigen Produkt und die Beschränkung der Nitratverarbeitung auf wenige Erzeugnisse (Abb. 2).

Bei gewerbeüblicher Verarbeitung von Nitritpökelsalz sind in den Erzeugnisgruppen zum Zeitpunkt der Zugabe die folgenden Nitritmengen zu erwarten:

Brühwurst	~ 80 ppm Nitrit
Kochwurst	~ 70 ppm Nitrit
Kochschinken	~ 80–120 ppm Nitrit
Rohwurst	~ 120 ppm Nitrit
Rohschinken	~ 100–150 ppm Nitrit.

Diese unterschiedlichen Mengen Nitrit, die über das Kochsalz-Nitrit-Gemisch in die Fleischerzeugnisse gelangen, resultieren aus den sensorischen Toleranzgrenzen für Kochsalz. So toleriert der menschliche Geschmacksinn, aufgrund unterschiedlicher Dissoziation und damit Wahrnehmung des Salzes, in rohen Fleischerzeugnissen wesentlich höhere **Konzentrationen Kochsalz** als in erhitzten.

Kochwurst	∅ 1,8%
	1,5–2,2%
Brühwurst	∅ 2,0%
	1,6–2,8%
Kochpökelfwaren	∅ 2,2%
	1,6–3,0%
Rohwurst	∅ 4,0%
	3,5–5,5%
Rohschinken	∅ 5,0%
	4,7–7,0% (9,0%)

Pökelfstoff	Produkt/Menge	Höchstmenge im Produkt Nitrit + Nitrat
Nitritpökelsalz (99,5–99,6% Kochsalz 0,4–0,5% Na-Nitrit)	Zum Pökeln von Fleisch und Fleischerzeugnissen, ausgenommen Erzeugnisse, die traditionell ohne Pökelfstoffe hergestellt werden	Alle Erzeugnisse (auch kleine Schinken) 100 ppm (als NaNO <sub>2</sub> )
		Rohschinken 150 ppm (als NaNO <sub>2</sub> )
Kaliumnitrat (Salpeter)	Rohschinken 600 ppm	Rohschinken 600 ppm (als KNO <sub>3</sub> )
	Rohwurst 300 ppm	Rohwurst 100 ppm (als KNO <sub>3</sub> )
	natriumarme Fleischerzeugnisse 300 ppm	natriumarme Fleischerzeugnisse 100 ppm (als KNO <sub>3</sub> )
Nitritpökelsalz + Kaliumnitrat (Salpeter)	Rohschinken 300 ppm Nitrat	Rohschinken 600 ppm (als KNO <sub>3</sub> )

Abb. 2 Pökelsalzverwendung bei Fleischerzeugnissen (VO über die Zulassung von Nitrit und Nitrat zu Lebensmitteln vom 19.12.1980 der Bundesrepublik Deutschland; ähnliche Reglementierungen sind für die Schweiz in Vorbereitung)

Die neuen Reglementierungen ermöglichen die Verwendung von Nitritpökelsalz zum Pökeln aller Arten von Fleischerzeugnissen, ausgenommen Erzeugnisse, die traditionell ohne Pökelfstoffe hergestellt werden (z. B. «weisse Ware»). Das seit 50 Jahren bewährte Mischsalz-Konzept (Nitritpökelsalz) wurde beibehalten und wird über die Begrenzung durch den Kochsalzgeschmack eine gefahrbringende Überdosierung von Nitrit zu Fleischerzeugnissen verhindern. Die Verwendung von Kaliumnitrat (Salpeter) ist dagegen auf die Verarbeitung zu grossen Rohschinken (600 ppm) (in der Schweiz auch für Trockenfleisch vorgesehen) und zu länger reifender Rohwurst (300 ppm) beschränkt. Wie vorher ist eine kombinierte Anwendung von Nitritpökelsalz plus Kaliumnitrat nur bei grossen Rohschinken möglich (Abb. 2).

Die nunmehr vorgeschriebenen *Höchstmengen* von Nitrit und Nitrat im *verzehrtauglichen Produkt* berücksichtigen die Art der Erzeugnisse, die Art der Pökellung und die Zugabemenge. Während bei Nitritpökelsalzverwendung in allen Erzeugnissen, eingeschlossen kleine Schinken, 100 ppm Nitrit plus Nitrat (als  $\text{NaNO}_2$  ermittelt) die Begrenzung sind, wurde bei grossen Pökelstücken (Rohschinken) dieser Wert auf 150 ppm (als  $\text{NaNO}_2$  ermittelt) erhöht. Die mit Kaliumnitrat (Salpeter) gepökelten Rohschinken dürfen im Endprodukt bis 600 ppm und die Rohwürste bis 100 ppm Nitrit plus Nitrat (ermittelt als  $\text{KNO}_3$ ) enthalten. Bei kombinierter Verwendung von Nitritpökelsalz und Kaliumnitrat dürfen Rohschinken ebenfalls bis 600 ppm Nitrit plus Nitrat aufweisen.

Nach der neuen Verordnung ist zum Beispiel zu Brühwürsten, den mit Abstand häufigsten Fleischerzeugnissen, nur noch die Verarbeitung von *Nitritpökelsalz* zulässig. Diese Entscheidung ist gegenüber der früheren Regelung, die alternativ zum Nitritpökelsalz auch die Nitratverarbeitung zu Brühwurst zulies, eindeutig begründet; Nitrat ist für Brühwurst bei heute üblicher Technologie ohne Sinn. Die in der Praxis gelegentlich erfolgende zusätzliche, nunmehr illegale Verwendung von Nitrat zur vermeintlichen Erhöhung des Pökelfeststoffangebotes belastet ausschliesslich den Restgehalt an Nitrit + Nitrat im Fertigerzeugnis. Lediglich bei der Herstellung kochsalz- bzw. natriumarmer Brühwurstherzeugnisse ist nach der Diät-VO der Bundesrepublik Deutschland der Einsatz von Kalium-Nitrat zulässig.

## V. Nitrit und Nitrat in Rohstoffen für Fleischerzeugnisse

Bei der Begrenzung von Höchstmengen im Fertigprodukt ist die Frage interessant in welchem Umfang Rohstoffe oder Zusatzstoffe Nitrit oder Nitrat zusätzlich in das Fleischerzeugnis einbringen. Im allgemeinen wird dieser Einfluss nach unseren Untersuchungen überschätzt: Rindfleisch, Kalbfleisch und Schweinefleisch enthalten in der Regel nur Spuren von Nitrit (1 bis 2 ppm), und der Nitratgehalt liegt im Durchschnitt bei 5 ppm und damit ebenfalls sehr niedrig; höhere Mengen als 10 ppm wurden von uns bisher nicht angetroffen (Abb. 3). Als Pflanzenbestandteile können einige *Gewürzarten* höhere Mengen Nitrat enthalten. Vor allem bei Verwendung von Blattgewürzen (Petersilie, Majoran, Thymian, Schnittlauch und anderen) sind etwa 20 ppm Nitrat über das Gewürz im Erzeugnis zu erwarten. So konnten wir in Weisswürsten mit Petersilie, also ohne Pökelfeststoffzusatz hergestellte Brühwurst, bis 30 ppm Nitrat ermitteln. Bei Frucht-, Samen- und Wurzelgewürzen (Pfeffer, Cardamom, Ingwer, Kümmel und anderen) ist der Gehalt an Nitrat jedoch gering. Wenn man ausserdem berücksichtigt, dass die Gewürzzugabe zum Fleischerzeugnis etwa bei 0,3 bis 0,6% liegt, ist der mögliche Einfluss der Gewürze auf die Nitrit-/Nitratbilanz als gering einzuschätzen. Viel bedeutsamer ist dagegen das *Trinkwasser*. Während in der Regel im Wasser nur Spuren von Nitrit enthalten sind, kann der Nitratgehalt regional in weiten Grenzen schwanken. Nach unseren Erhebungen ist vielerorts nur mit einem Nitratgehalt im Wasser zwischen 5 und 20 (50) ppm zu rechnen. Jedoch gibt es Wassereinzugsgebiete, wo durch offensichtlich starke flächenhafte Stickstoffdüngung (z. B. im Weinbau) zeitweise 200 ppm Nitrat und

mehr im Trinkwasser ermittelt wurden. Bei Verarbeitung eines solchen Wassers zu Brühwurst oder Kochpökelfleisch kann die Höchstmenge von 100 ppm Nitrit + Nitrat im Endprodukt in Ausnahmefällen überschritten werden, und zwar durch Erhöhung des Nitratanteils.

	Nitrit (ppm)	Nitrat (ppm)
Rindfleisch, roh	0–1	2–10
Kalbfleisch, roh	0–1	2– 6
Schweinefleisch, roh	0–1	2– 8
Gewürze	0–1	5–2000
Trinkwasser	0–3	2–50 (bis 200)

Abb. 3 Nitrit- und Nitratgehalt von Fleisch, Gewürzen und Trinkwasser

## VI. Produktbezogene Bewertung

### *Erhitzte gepökelte Fleischerzeugnisse*

Zum Pökeln von erhitzten Fleischerzeugnissen kann nur noch Nitrit in Form des Nitritpökelsalzes verwendet werden. Die vorher mögliche alternative Nitratverwendung ist entfallen; sie wurde jedoch in den letzten Jahrzehnten aufgrund der zeitaufwendigen und auch unsicheren Technologie nur noch in Ausnahmen angewandt. Eine Umstellung für den Hersteller gibt es somit nicht. Neu ist jedoch, dass nunmehr 20% weniger Nitrit zum Pökeln zur Verfügung steht.

Von den über durchschnittlich 2% Nitritpökelsalz in *Brühwurstherzeugnisse* gelangenden etwa 80 ppm Nitrit wird ein Teil vor und während der Erhitzung durch Oxidation zu Nitrat oxidiert. Durch die erhitzungsbedingte Ausschaltung von nitratreduzierenden Bakterien ist dieses Nitrat im allgemeinen nicht mehr zugänglich, es geht für den Pökelprozess verloren. Weiterhin finden sich nach einer Erhitzung um 75 °C (Frischware) etwa 30 bis 50 ppm Restnitrit im Erzeugnis, das somit an der Bildung von Pökelfarbe und -aroma nicht beteiligt ist. Damit liegt der Restgehalt an Nitrit und Nitrat in Brühwurst mit durchschnittlich 50 bis 70 ppm relativ hoch. In dieser Bilanz ist zu ergänzen, dass etwa 10 bis 30 ppm Nitrat aus Fleisch, Wasser und Gewürzen in das Erzeugnis gelangen und damit der tolerierbare Wert für Nitrit und Nitrat mit 100 ppm realistisch kalkuliert ist. Durch eine intensivere Erhitzung (z. B. Konservenherstellung) wird vermehrt Stickoxidmyoglobin gebildet, damit mehr Nitrit verbraucht und die Restmenge auf etwa 10 bis 30 ppm vermindert. Dagegen bleibt das Nitrat in etwa gleicher Menge von 20 bis 30 ppm unverändert. Während der Aufbewahrung von Brühwurst fällt der Restnitritgehalt ab: Nach 7 Tagen findet man noch etwa 10 bis 20 ppm Nitrit. Der Restnitratgehalt bleibt dagegen wiederum weitgehend unbeeinflusst. Bei Verwendung der Pökelfarbstoffe Ascorbinsäure/Ascorbat erfolgt eine intensivere

Umsetzung von Nitrit zu vermehrter Stickoxidmyoglobinbildung. Die Restmenge an Nitrit ist dann entsprechend geringer, dafür aber liegt regelmässig auch der Restnitratwert höher, so dass die Summe Nitrit + Nitrat etwa in der gleichen Grössenordnung bleibt wie bei Brühwürsten ohne Ascorbinsäure-/Ascorbat-Verarbeitung (Abb. 4).

Zugabe		nach der Erhitzung					
Nitritpökelsalz %	Ascorbinsäure %	75 °C		110 °C		120 °C	
		Nitrit ppm	Nitrat ppm	Nitrit ppm	Nitrat ppm	Nitrit ppm	Nitrat ppm
2,0	ohne	30–50	20–30	10–30	20–30	10–25	20–30
$\cong$ 80 ppm Nitrit	0,05	20–35	30–40	5–20	30–40	2–15	30–40

Abb. 4 *Brühwurst*: Nitrit-/Nitratgehalt; Verarbeitung von 2% Nitritpökelsalz ( $\sim$  80 ppm Nitrit)

Im Anschluss an das Zerkleinern und Füllen wird Brühwurst umgehend, d. h. spätestens nach wenigen Stunden, einer Hitzebehandlung unterzogen. Diese Hitzebehandlung bewirkt, dass der Grossteil der in der rohen Masse enthaltenen Mikroorganismen abgetötet wird. Bei Verwendung von Nitrat ist jedoch, wie ausgeführt, die Stoffwechselaktivität nitratabbauender Mikroorganismen notwendig, um zum Nitrit zu gelangen. Bei der Herstellung natriumarmer Brühwürste mit Kaliumnitrat muss das mit *Kalium-Nitrat vorgesalzene Fleisch* oder *rohe Brät*, je nach Temperatur, etwa 1–3 Tage aufbewahrt werden, um ausreichend Nitrit durch mikrobiellen Abbau zu erhalten. Das mikrobiologische Problem beim Vorbräten ist, dass die stark zerkleinerte und damit anfällige Masse auch der Vermehrung anderer Mikroorganismen Vorschub leistet. So kann es zu erheblicher Säurebildung durch Laktobazillen mit daraus resultierenden technologischen Risiken für die Brühwurstmasse kommen, z. B. schlechtere Wasserbindung, oder die zu starke Vermehrung von proteolytischen Keimen führt zu verminderter Haltbarkeit des Endproduktes.

In *Kochwurst*erzeugnisse gelangen über durchschnittlich 1,8% Nitritpökelsalz etwa 70–80 ppm Nitrit. Generell ist festzustellen, dass bei Kochwürsten Pökelfarbe und Pökelaroma nicht so charakterbestimmend sind wie bei Brühwürsten, d. h., der Farb- und Geschmacksunterschied zwischen gepökelten und ungepökelten Erzeugnissen ist weniger ausgeprägt. Bei *Leberwurst* werden nach Zugabe von etwa 70–80 ppm Nitrit über ca. 18 g Nitritpökelsalz/kg Wurstmasse kurz nach der Erhitzung zwischen 20–30 ppm Restnitrit und 20–40 ppm Restnitrat wiedergefunden. Damit ergeben sich auch bei Leberwürsten relativ grosse Restmengen gegenüber der «Verbrauchsmenge». Bei intensiverer Erhitzung (Konservenherstellung) erhält man ebenfalls weniger Restnitrit und während der Aufbewahrung fällt auch bei Leberwurst das Restnitrit deutlich zurück, wogegen das Restnitrat weitgehend unbeeinflusst bleibt. So ergeben sich deutliche Parallelen zum Pökerverhalten der Brühwurst und der zu erwartenden Restmengen an Nitrit und Nitrat. Bei *Blutwurst* muss eine weitaus grössere Farbstoffmenge (Hämoglobin) gepökelt werden als bei der Pökellung des Myoglobins im Fleisch. Hinzu

kommt, dass das Hämoglobin meist einen hohen Sauerstoffanteil in den Pökelprozess einbringt, durch den bereits kurze Zeit nach der Zugabe des Nitritpökelsalzes zum Blut oder zur Blutschwartenmasse eine grosse Menge des Nitrits zu Nitrat oxidiert werden kann. Zwar kann beim Vorsalzen von Blut anschliessend ein Teil des Nitrates durch im Blut vorhandene nitratreduzierende Bakterien wieder zu Nitrit reduziert und damit dem weiteren Pökelvorgang zugeführt werden. Dieser Ablauf ist jedoch stark vom Zeitpunkt der Blutverarbeitung, der zwischenzeitlichen Aufbewahrung des Blutes und einer Reihe anderer Faktoren abhängig. Die Wiederfindungsrate von Nitrit bzw. Nitrat in Blutwurst kann daher stark variieren: Teilweise findet man sehr wenig Nitrit (2–5 ppm) und erheblich Nitrat ( $\sim 50$  ppm), teilweise liegt der Nitritanteil höher (10–20 ppm) und der Nitratanteil niedriger (10–20 ppm). Der Geschmackseinfluss von Nitrit auf Blutwurst (Pökelgeschmack) ist wenig ausgeprägt, vielmehr bestimmt bei allen Blutwurstarten, neben der kräftigen spezifischen Würzung, der typische Geschmack erhitzten Blutes das Aroma. Nach Kochsalzverarbeitung weicht der Geschmack einer solchen Blutwurst nicht so wesentlich von der nach Nitritverwendung ab.

Bei gekochten *Pökelfwaren* (Kochschinken, Kasseler u. a.) wird der Farb- und Aromacharakter stark vom Einfluss des Pökelsalzes geprägt. Bei diesen Erzeugnissen hat sich die Spritzpökellung durchgesetzt, häufig kombiniert mit einer mechanischen Behandlung der rohen Fleischteile (Tumbeln, Poltern) unter Zugabe weiterer Pökellake. Die vorher mögliche kombinierte Anwendung von Nitrit und Nitrat ist entfallen; sie war technologisch entbehrlich und führte in der Regel zu hohen Restmengen an Nitrat im Erzeugnis. Die Konzentration und die Menge der zur Pökellung verwendeten Lake schwankt aus technologischen und sensorischen Gründen erheblich, so dass der Ausgangsnitritgehalt zwischen etwa 80–120 ppm differiert. Nach der Erhitzung gekochter Pökelfwaren auf Temperaturen um 70 °C ermittelt man Restmengen von 20–50 ppm Nitrit und 20–30 ppm Nitrat. Bei Zugabe von Ascorbat oder pH-senkenden Genusssäuren zur Lake wird der Nitritgehalt auf 10–30 ppm gesenkt und der Nitratgehalt auf 30–40 ppm erhöht. Überschreitungen der zulässigen Höchstmenge von 100 ppm Nitrit und Nitrat in gekochten Pökelfwaren sind dann ausnahmsweise denkbar, wenn das Wasser zur Pökellake hohe Mengen Nitrat enthielt.

#### *Rohe gepökelte Fleischerzeugnisse*

In *Rohwurstherzeugnisse* gelangen über durchschnittlich 2,8% Nitritpökelsalz etwa 120 ppm Nitrit und damit eine deutlich grössere Menge als in Brühwurst oder Kochwurst. Trotzdem findet man bei normalem Fermentationsverlauf bereits 10 Tage nach der Herstellung nur noch Restgehalte von etwa 10–15 ppm Nitrit und 10–20 ppm Nitrat im Erzeugnis, also deutlich weniger als in Brüh- oder Kochwurst oder Kochschinken (Abb. 5). Die anders verlaufende Umsetzung des Pökelfstoffes in diesem rohen Produkt bewirken Mikroorganismen, die vor allem Nitrat, aber auch Nitrit als Sauerstoff- und Stickstoffquelle benutzen. Damit bewirken sie einen laufenden Abbau der Pökelfstoffe, bis sie durch Wasserentzug (Trocknung) und damit  $a_w$ -Wert-Senkung ihre Aktivität in der Rohwurst verlieren. Die angegebenen Restwerte werden bei längerer Aufbewahrung nochmals vermindert: Nach 30 Tagen sind häufig nur noch Werte von weniger als 10 ppm Nitrit und weniger als 10 ppm Nitrat anzutreffen.

Zugabe		nach der Herstellung						
Nitritpökelsalz %	Nitrit ppm	Pökelformstoff %	10 Tage		30 Tage		90 Tage	
			Nitrit ppm	Nitrat ppm	Nitrit ppm	Nitrat ppm	Nitrit ppm	Nitrat ppm
2,8 ≅ 120 ppm Nitrit	120	ohne Ascorbinsäure	10–15	10–20	< 10	< 10	< 5	< 10
		0,05% Ascorbinsäure	5–10	20–30	< 5	< 10	< 5	< 10
300 ppm Nitrat		(Salpeter)	10	100	10	30	< 5	< 10

Abb. 5 Rohwurst: Nitrit-/Nitratgehalt; Verarbeitung von 2,8% Nitritpökelsalz (120 ppm Nitrit)

Alternativ zum Nitritpökelsalz darf bei Rohwurst weiterhin Nitrat eingesetzt werden, allerdings mit wesentlicher Einschränkung der Dosis auf nunmehr 300 ppm. Mit 300 ppm Nitrat hergestellte Würste sollen frühestens 4 Wochen nach der Herstellung zum Konsumenten gelangen. Zu diesem Zeitpunkt liegen meist nur noch etwa 10 ppm Nitrit und 30–50 ppm Nitrat als Restmengen vor, häufig auch weniger. So gesehen stellt die mit Nitrat gefertigte Rohwurst keine Quelle einer höheren Belastung mit Pökelsalzen dar. Allerdings können beim Ausbleiben oder starker Einschränkung der Nitratreduktion durch ungenügende Mikroorganismenaktivität auch hohe Restnitratmengen vorliegen (bis 250 ppm). Dieser Mangel ist auch durch zu schnelle pH-Senkung (hohe Zuckerdosierung, GdL-Verarbeitung) zu provozieren. Die Zugabe einer Starterkultur von nitratabbauenden Mikroorganismen ist bei Verarbeitung von Nitrat immer empfehlenswert, sie mindert das Produktionsrisiko.

Da Rohwürste in ihrer Haltbarkeit nicht durch Nitrit oder Nitrat stabilisiert werden, sondern durch Senkung der Wasseraktivität und des pH-Wertes, bedeutet eine Verminderung der Nitrit- und Nitratzugaben kein mikrobiologisches Risiko. Rohwürste vom Durchmesser 75 mm erreichen bei normal verlaufender Trocknung nach 5–7 Tagen  $a_w$  0,95 und nach 20–24 Tagen  $a_w$  0,92. Während bei  $a_w$  0,95 die bei Rohwurst relevanten Lebensmittelvergifter ihre Aktivität verlieren, ist bei  $a_w$  0,92 die Gesamtktivität der Mikroorganismen in einer Rohwurst (u. a. Zuckerabbau, Nitratabbau) nur noch sehr gering. Die heute im Erzeugnis vorliegenden geringeren Nitritmengen geben nunmehr in den ersten Tagen der Reifung nitritempfindlichen Mikroorganismenarten eine bessere Chance zur Stoffwechselaktivität in Form von Eiweiss-, Kohlenhydrat- und Fettabbau und damit im Sinne spezifischer Aromatisierung. Zu noch besserer Aromatisierung kann man bei Nitrit-Verarbeitung dann gelangen, wenn die Nitritzugabe auf etwa 80 ppm gesenkt wird. Das bedeutet, dass man dem heute gebräuchlichen Nitritpökelsalz Kochsalz im Verhältnis 2:1 zumischt. Rohwurstherstellungen mit verminderter Nitritverwendung (80 ppm) ergeben häufig die besser aromatisierten Produkte gegenüber höherer Nitritzugabe. Da bei Nitrat-Verwendung zu keiner Zeit grö-

sere Mengen als 10, höchstens 20 ppm Nitrit anzutreffen sind, aromatisieren solche Würste in der Regel ebenfalls von vornherein hervorragend.

Bei *Rohschinken- und Trockenfleischerzeugnissen* ist der Pökelprozess weitgehend von Diffusionsvorgängen abhängig. Bei der Trocken- oder Nasspökung grosser Fleischteile, insbesondere bei Anwendung der hier weiterhin zulässigen kombinierten Nitrit- und Nitratverarbeitung, differiert die Aufnahme von Nitrit und Nitrat erheblich. Ursachen hierfür sind, dass die Pökelstücke unterschiedlich lange im Salz bzw. in der Lake liegen, die Laken unterschiedliche Konzentrationen bei den verschiedenen Verfahren und Produkten aufweisen, das Aufnahmevermögen für Salze der einzelnen Muskelpartien gewebe- und pH-abhängig erheblich schwankt, oft nachträglich gewässert wird und auch die Dosierung nicht immer korrekt eingehalten wird. Bei ausschliesslicher Verwendung von Nitritpökelsalz bewegen sich die Restgehalte an Nitrit und Nitrat in den relativ niedrigen Bereichen von jeweils etwa 15–25 ppm Nitrit und Nitrat (Abb. 6).

#### Rohschinken (Spaltschinken)/Nitrit-/Nitratgehalt

16%ige Lake		Lake: Fleisch = 1:1								
Pökelzeit 12, 17, 23 Tage		Brennzeit 8 Tage			Räucherzeit 3 Tage					
Pökeltemperatur 5 °C		Brenntemperatur 5 °C			Räuchertemperatur 18 °C					
Durchschnittswerte aus 5 Versuchsreihen										
		12 Tage			17 Tage			23 Tage		
		Kochsalz %	Nitrit ppm	Nitrat ppm	Kochsalz %	Nitrit ppm	Nitrat ppm	Kochsalz %	Nitrit ppm	Nitrat ppm
Nitritpökelsalz	nach der Herstellung	3,5	~ 15	25	4,2	30	30	5,3	40	40
	4 Wochen Lagerung	3,8	> 10	25	5,0	> 15	35	5,8	> 20	45
Nitritpökelsalz + Nitrat (Salpeter)	nach der Herstellung	3,5	~ 20	100	4,9	30	150	5,8	40	200
	4 Wochen Lagerung	4,0	> 20	120	5,5	> 30	180	6,6	> 40	250

Abb. 6 *Rohschinken*: Nitrit-/Nitratgehalt am Beispiel von Spaltschinken

Bei kombinierter Anwendung von Nitritpökelsalz und Nitrat werden dagegen höhere Restnitratwerte im Erzeugnis angetroffen, wogegen die Restnitritwerte ebenfalls niedrig liegen. Bei längerer Lagerung bzw. stärkerer Abtrocknung der Stücke und damit Konzentrierung der Salze nehmen die Nitritwerte trotzdem noch ab, wogegen die Nitratwerte ansteigen. Da es im allgemeinen im Innern eines Rohschinkens nur geringen mikrobiellen Stoffwechsel gibt, wird das Nitrat über Wochen und Monate nur noch wenig abgebaut. Das Nitrat bleibt technologisch überwiegend ungenutzt (Abb. 6).

Zur Interpretation der Abb. 6 ist zu bemerken, dass unter den beispielhaft gewählten Produkt- und Pökkelbedingungen die 17tägige Pökellung zu einer Kochsalzkonzentration im fertigen Erzeugnis von etwa 4,5–5,0% führte. Diese Konzentration wird von den meisten Verbrauchern bei Rohschinken heute erfahrungsgemäss als «ausgewogen im Salzgeschmack» bewertet. Die 12tägige Pökellung ergab Kochsalzwerte von etwa 3,5–4,0%, die als «zu mild» empfunden werden, wogegen die 23tägige Pökellung zur Konzentration des Kochsalzes im fertigen Erzeugnis von 6,0–6,5% führte, die oft bereits als «zu salzscharf» beschrieben wird. Zu diesen Werten ist zu ergänzen, dass nach längerer Aufbewahrung von Rohschinken und damit in der Regel intensiverer Abtrocknung nochmals eine deutliche Erhöhung der Kochsalzwerte eintritt. Damit kommt unter den vorgestellten Bedingungen die 17tägige Pökellung im Hinblick auf den limitierenden Faktor «Salzscharfe» der überwiegenden Konsumentenerwartung und damit auch der zu erwartenden Herstellungspraxis am nächsten.

Ein nicht unwesentlicher Teil der heute hergestellten Rohpökelfwaren, vor allem die kleineren Schinkenarten, wird im sog. *Spritzpökelfverfahren* behandelt. Hierbei werden die gelösten Salze mit Injektionsnadeln im Pökeltgut möglichst gleichmässig verteilt. Die Spritzpökellung hat den Vorteil der schnellen Kontaktnahme zwischen Pökelsalz und dem zu pökelfnden Fleisch in allen Bereichen, so dass eine rasche Bildung von Pökelfarbe und -aroma erwartet werden kann. Ebenso wird auch das Kochsalz gleichmässiger verteilt und bei richtiger Dosierung ist ein nachträglicher Entzug von Salz durch Wässern nicht notwendig. Im Sinne der kontrollierbaren und übersichtlichen Zugabe ist das Spritzpökelfverfahren gegenüber der unübersichtlichen Aufnahme der Pökelsalze beim Trocken- und Nasspökelfverfahren von Vorteil. Das Spritzpökelfverfahren erlaubt auch die Zugabe von Pökelfhilfsstoffen über die injizierte Flüssigkeit. Hierzu ist ausschliesslich Natriumascorbat geeignet. Die Zumischung von Ascorbinsäure oder Genusssäuren zur Nitritpökelsalzlake würde zur zu schnellen Freisetzung von Stickoxid und damit zum Verlust von Pökelsubstanz führen. Auch Natriumascorbat sollte der Pökellake erst kurz vor der Injektion zugegeben werden, um keine Verluste hinnehmen zu müssen. Bei Verwendung von Natriumascorbat in Konzentration von 0,05%, bezogen auf das Gewicht der Schinken, ist mit vermindertem Restnitritgehalt und etwas erhöhtem Restnitratgehalt in den Schinken zu rechnen (Abb. 7).

#### Nitrit- und Nitratgehalte in kleinen Rohschinken nach Spritzpökellung

	8%ige Spritzlake (10 Gew.-%)		10%ige Aufgusslake (2 Tage)	
	Nitrit		Nitrit + Na-Ascorbat	
	Rest-Nitrit in ppm	Rest-Nitrat in ppm	Rest-Nitrit in ppm	Rest-Nitrat in ppm
Nach der Fertigung	~ 50	~ 20	~ 30	~ 40
1 Woche Lagerung	~ 20	~ 30	< 10	~ 50
2 Wochen Lagerung	~ 10	~ 40	< 10	~ 60

Abb. 7 Kleine Rohschinken: Nitrit-/Nitratgehalt. Spritzpökellung (8%ige Spritzlake (10 Gew.-%); 10%ige Aufgusslake, 2 Tage)

## VII. Massnahmen zur Förderung der Pökelfarbbildung

Zur *Ausbildung* einer befriedigenden *Pökelfarbe* ist insbesondere bei den *erhitzten Pökelfleischerzeugnissen* eine Reihe unterstützender technologischer Massnahmen möglich und notwendig, die hier zwar nicht erschöpfend zu behandeln sind, auf die jedoch hingewiesen sei.

Der Muskelfarbstoff ist ein chemisch ausserordentlich reaktionsaktiver Stoff. Entsprechend seiner Funktion im lebenden Organismus, Sauerstoff aufzunehmen und zu speichern, stehen auch nach dem Tode des Tieres Sauerstoffreaktionen am Fleischfarbstoff im Vordergrund. Während sauerstoffarmes Myoglobin eine rote bis dunkelrote Farbe aufweist, zeigt es mit Sauerstoff angereichert eine hellrote Farbe (Oximyoglobin). Bei stärkerem Sauerstoff-(Oxidations-)einfluss wird jedoch das zentrale Eisenatom des Myoglobin von der zweiwertigen in die dreiwertige Form oxidiert, es entsteht das unerwünschte graue bis braune *Metmyoglobin*.

Diese Reaktion erhält man aber auch durch Erhitzung oder durch Kochsalzeinfluss. Jede Fleischware enthält demnach immer das graue Metmyoglobin und jede Fleischware weist eine Mischfarbe aus den erwünschten roten Farbstoffverbindungen (Myoglobin, Oximyoglobin, Stickoxidmyoglobin) und dem unerwünschten Metmyoglobin auf. Ein wesentliches Ziel bei der Fleischwarenherstellung muss es daher sein, den Metmyoglobinanteil möglichst klein zu halten:

% Metmyoglobin am Gesamtfarbstoff	Farbe des Produktes
30%	= intensiv rot
30–50%	= rot
50–60%	= bräunliches Rot
60–70%	= rötliches Braun
70%	= grau, braun

Beim Zerkleinern und Mengen kommt es zum Beispiel unter den schnellaufenden Messern der Zerkleinerungsmaschine zum Unterschlagen und zur feinen Verteilung erheblicher Mengen von Luft und damit von Sauerstoff unter das rohe Brät. In die entstehende mikroskopisch feine, schaumige Masse des Eiweissgerüsts werden gleichermassen zahlreiche Fetteilchen (Fett-Tröpfchen) und Luftbläschen eingeschlossen. Beim Erhitzungsprozess erfolgt die zusammenhängende Verfestigung der Masse, wobei die untergeschlagene Luft in das nun wabenartig koagulierte Eiweissgitter eingeschlossen bleibt. Durch den innigen Kontakt des Sauerstoffes mit den Inhaltsstoffen und somit auch mit dem Muskel- und Blutfarbstoff erfolgen zahlreiche chemische Reaktionen, und die Möglichkeit der Bildung von Metmyoglobin ist ausserordentlich gross.

Eine wichtige technologische Massnahme zur Farbverbesserung ist es daher, den Einfluss von Luft und damit von Sauerstoff einzuschränken. In Verfolg dieses Zieles haben sich *Vakuumverfahren* zur Verbesserung der Farbe in den letzten Jahren in der

Fleischtechnologie weitgehend durchgesetzt. Es gibt verschiedene Möglichkeiten der Vakuumanwendung, und zwar beim

1. Zerkleinern
2. Mengen der Rohstoffe
3. Füllen des Rohbrätes in Därme oder luftdicht zu verschliessende Behälter
4. Verpacken von Fertigprodukten.

Da zum Beispiel bei Brühwurst vor allem während der Zerkleinerung sehr viel Luft unter die Masse geschlagen wird, tritt in dieser Herstellungsphase die entscheidende nachteilige Beeinflussung ein. Der Einsatz eines *Vakuummkutters* ist daher das Verfahren der Wahl. Ein Nachteil beim Vakuummkuttern kann darin bestehen, dass der Luftentzug zu einer zu starken Verdichtung der Masse und damit zur Verminderung des Volumens führt. Man strebt daher die Erhaltung des Volumens der Brühwurstmasse bei gleichzeitiger Ausschaltung der nachteiligen Sauerstoffveränderung an. Die Alternative ist das Zerkleinern in *Stickstoff-Atmosphäre*; Stickstoff ist ein weitgehend reaktionsloses Gas. Technisch kann man wie folgt verfahren: in einem geschlossenen Zerkleinerungs-System (z. B. Vakuummutter) wird ein möglichst hohes Vakuum gezogen, danach der Unterdruck durch Zuleiten von Stickstoffgas teilweise oder vollständig ausgeglichen und anschliessend zerkleinert und gemengt. Damit wird nicht Luft bzw. Sauerstoff, sondern das reaktionsträge Stickstoffgas unter die Brühwurstmasse geschlagen. Man erreicht einerseits Farbschutz durch Ausschaltung von Sauerstoff, man vermeidet andererseits die Volumenänderung der Würste. Ausserdem liegt auch der Restnitratgehalt nach Vakuum- bzw. Stickstoffkutterung niedriger.

Die Verwendung von *Pökelhilfsstoffen* ist vor allem bei den erhitzten Pökelfleisch-erzeugnissen notwendig. Im Wirkungsmechanismus gegenüber Nitrit prinzipiell unterschiedlich ist hier einmal die Gruppe der pH-senkenden Genusssäuren und zum anderen die reduzierend wirkende Ascorbinsäure bzw. ihr Natriumsalz, Natriumascorbat, zu sehen. Aus sensorischen Gründen sind von den Genusssäuren Zitronensäure und Milchsäure sowie die aus Glukono-delta-Lacton entstehende Glukonsäure anwendbar.

Art und Menge der Pökelhilfsstoffe sollten vor allem bei Brühwurst rezepturabhängig eingesetzt werden. Bei *wasserreichen* Brühwurstarten, die in der Regel eine geringere chemische Pufferkapazität besitzen, ist der Einsatz pH-senkender Säuren wegen des zu erwartenden Verlustes an Wasserbindevermögen problematisch bzw. nur in sehr kleinen Dosierungen möglich. Natriumascorbat oder Ascorbinsäure in einer Menge von mindestens 0,05% ist bei solchen Erzeugnissen das Mittel der Wahl. Natriumascorbat erfordert prinzipiell jeweils die um 0,01–0,02% höhere Dosierung gegenüber Ascorbinsäure. Bei *fleischreicheren* Brühwurstarten sowie bei Phosphatverarbeitung ist der Einsatz von pH-senkenden Genusssäuren zu empfehlen. Die pH-Senkung im Fertigprodukt kann auf Werte um 5,8 erfolgen, wozu Mengen von 0,05–0,15% Zitronensäure oder Milchsäure bzw. etwa 0,3% GdL erforderlich sind. Zitronensäure zeigt bei gleicher Dosierung gegenüber Milchsäure die intensivere Wirkung (stärkere pH-Senkung) und sie wird auch sensorisch im allgemeinen bevorzugt. Auch bei *fettreicheren* Brühwürsten ist der Einsatz von pH-senkenden Säuren empfehlenswert. Auch hier

kann eine pH-Senkung auf etwa pH 5,8 (5,7) angestrebt werden. Die dafür erforderlichen Mengen an Säuren liegen bei 0,1%, Tendenz zu 0,2%. Bei vielen Brühwürsten ist eine «zweigleisige» Wirkung in der Regel am zweckmässigsten: Kombination von 0,05% Genusssäure mit 0,03% Ascorbinsäure oder 0,05% Ascorbat.

Eine wichtige Rolle für die Pökelfarbbildung spielt der *Wärmeeinfluss* bei erhitzten Erzeugnissen. Die aus wirtschaftlichen Gesichtspunkten (Kochverlust) zu beobachtende Tendenz, Brühwurst und Kochschinken bei niedrigerer Temperatur und/oder in kürzerer Zeit zu erhitzen, hat nachteilige Folgen für die Pökelfarbbildung. Die Entstehung von Stickoxidmyoglobin («Pökelrot») ist ein chemischer Prozess und damit temperatur- und zeitabhängig. Insbesondere bei dickkalibrigen Brühwürsten, wie Bier-schinken, Mortadella u. a., wird eine unzureichende Stickoxidmyoglobinbildung nicht selten angetroffen, vor allem auch bemerkbar durch die mangelhafte Farbhaltung, z. B. bei der Vorverpackung. Vielfach ist durch mässige Verlängerung der Brühzeit oder leichte Erhöhung der Brühtemperatur dieser Mangel zu beheben. Die durch intensivere Wärmeeinwirkung zu erzielende kräftigere Pökelfarbe ergibt gleichzeitig einen höheren Verbrauch von Nitrit und damit eine niedrigere Menge an Restnitrit im Fertigerzeugnis. Bei Intensivierung der Hitzebehandlung wird nebenbei auch die Haltbarkeit der Erzeugnisse verbessert.

### Zusammenfassung

Das Salzen und später das Pökeln von Fleisch dienten ursprünglich vor allem der Haltbarmachung und waren als Konservierungsverfahren neben dem Trocknen und Räuchern dominierend in Zeiten, als Kühlen und Gefrieren mangels technischer Mittel nur in den Wintermonaten eine Rolle spielten. Inzwischen haben die Pökelfarbe und das Pökelaroma, also Merkmale des Genusswertes, beim Pökeln grössere Bedeutung erlangt und den konservierenden Effekt im Rang verdrängt.

Ursprünglich wurde mit Nitrat (Salpeter) gepökelt. Zu Beginn dieses Jahrhunderts erkannte man, dass aus dem Nitrat zuerst Nitrit gebildet werden muss, wenn ein Pökeleffekt entstehen soll: Nitrit ist der Ausgangsstoff für das Pökeln. Zum Nitratabbau sind Mikroorganismen notwendig, ein damit milieuhängiger, langwieriger und unzuverlässiger Vorgang. Die sofortige Verwendung von Nitrit hat heute das Nitrat als Pökelfarbstoff weitgehend verdrängt; mehr als 90% der gepökelten Fleischerzeugnisse werden mit Nitrit hergestellt. Da Nitrit bereits in niedriger Konzentration ein toxischer Stoff ist, wurde seine Verwendung zum Pökeln frühzeitig nur in Vermischung mit Kochsalz (Nitritpökelsalz) erlaubt. Das Konzept dieses Mischsalzes, dessen Fehldosierung durch den Kochsalzgeschmack verhindert wird, hat sich über Jahrzehnte hervorragend bewährt.

Beim Pökeln von Fleischerzeugnissen sieht man heute vier Wirkungen:

1. Farbbildende Wirkung («Pökelrot»)
2. Aromabildende Wirkung («Pökelaroma»)
3. Konservierende Wirkung (mikrobiologische Hemmwirkung)
4. Antioxidante Wirkung (Schutz der Fette vor Oxydation).

Zur Bildung der roten *Pökelfarbe* reagiert der Muskelfarbstoff Myoglobin mit Stickoxid (NO), das aus Nitrit entsteht. Dieses Stickoxid-Myoglobin ist relativ licht-, sauerstoff- und hitzestabil. Bei Ausnutzung moderner Technologien beträgt die minimale Menge Nitrit zur Ausbildung ausreichender Pökelfarbe 30–50 ppm (mg/kg). – Bei Einwirkung von Nitrit auf Fleisch entsteht ein typischer Geruch und Geschmack, den man als *Pökelaroma* bezeichnet. Dieses Aroma entsteht aus der Reaktion mehrerer Inhaltsstoffe des Fleisches mit Nitrit bzw. Stickoxid; zu seiner Ausbildung genügen 20–40 ppm. – Nitrit hemmt die Entwicklung zahlreicher Bakterienarten und hat *konservierende Wirkung*. Der Einfluss auf lebensmittelvergiftende Keime, wie Clostridium botulinum, Salmonellen und Staphylokokken, ist besonders wichtig. Diese Hemmwirkung bei minimalen Konzentrationen zwischen 80–150 ppm ist immer in Verbindung mit anderen Einflussfaktoren wie Wasser- und Salzgehalt ( $a_w$ -

Wert), pH-Wert und Temperatur zu sehen. – Nitrit wirkt auch dem *oxidativen Fettabbau* in Fleischerzeugnissen entgegen. Durch den Schutz der Fette vor zu schnellem Abbau wird eine längere Geschmackswerterhaltung erzielt. Neben der gesundheitshygienischen Einschätzung der Pökelsalze Nitrit und Nitrat wird neuerdings auch die Belastung des Menschen mit Nitrosaminen in und über Pökelfleischerzeugnisse diskutiert. Gegenwärtig ist nicht zu sagen, ob die bei heutigen Produktionsmethoden und Verzehrsgewohnheiten mit Fleischerzeugnissen aufgenommenen geringen Mengen an Nitrosaminen Bedeutung für das Krebsgeschehen beim Menschen haben. Die Verminderung und Begrenzung der Pökelfstoffe Nitrit und Nitrat in Fleischerzeugnissen durch neue Verordnungen, wie sie in der Bundesrepublik Deutschland vollzogen und in der Schweiz in Vorbereitung sind, bleibt ein Schritt zum Gesundheitsschutz der Menschen.

Wichtigste Änderungen der Pökelfstoffanwendung ist die Verminderung des Nitritanteils im Nitritpökelsalz um 20% auf maximal 0,5% Nitritanteil, die Festlegung von Grenzwerten für Nitrit + Nitrat im verzehrfertigen Produkt und die Beschränkung der Nitratverarbeitung auf wenige Erzeugnisse.

Bei gewerbeüblicher Verarbeitung von Nitritpökelsalz neuer Zusammensetzung (0,5% Nitritanteil) sind in den Erzeugnissen zum Zeitpunkt der *Zugabe* folgende Mengen Nitrit zu erwarten: Brühwürste ~ 80 ppm, Kochwürste ~ 70 ppm, Kochpökelfleisch ~ 80–120 ppm, Rohwurst ~ 120 ppm, Rohpökelfleisch ~ 100–150 ppm. Als *Restgehalt* an Nitrit + Nitrat sind in den verzehrfertigen Erzeugnissen zu erwarten: Brühwürste 50–80 ppm, Kochwürste 40–70 ppm, Kochpökelfleisch 50–100 ppm, Rohwurst 30–50 ppm. Bei grossen Rohschinken und Trockenfleisch ist die Nitratverwendung (600 ppm) und die kombinierte Verwendung von Nitritpökelsalz + Nitrat (300 ppm) möglich. Die hier zulässige Restmenge im Erzeugnis ist mit 600 ppm Nitrit + Nitrat hoch angesetzt.

Die Einhaltung der vorgeschriebenen Höchstmengen an Nitrit + Nitrat im Fertigerzeugnis kann lediglich bei den erhitzten Pökelfleischwaren mit Wasserzusatz (Brühwürste, Kochpökelfleisch) dann zu Schwierigkeiten führen, wenn das verwendete Trinkwasser einen sehr hohen Nitratgehalt aufweist (> 200 ppm). Der Nitratgehalt des Fleisches und der Gewürze stellt dagegen die Höchstmengengrenzen nicht ernsthaft in Frage. Bei Nitratverarbeitung zu Rohwurst (300 ppm Nitrat) ist der Höchstwert von 100 ppm Nitrit + Nitrat nur dann nicht einzuhalten, wenn nitratreduzierende Mikroorganismen nicht ausreichend wirksam wurden; der Einsatz von nitratreduzierenden Starterkulturen vermindert das Risiko.

### Résumé

Le salage et, plus tard, la salaison de la viande avaient à l'origine pour but essentiel la conservation et constituaient à côté du séchage et du fumage, les principaux procédés de conservation à l'époque où la réfrigération et la congélation ne jouaient un rôle qu'en hiver, vu le manque de moyens techniques. Entre-temps, la coloration et l'arôme obtenus par la salaison, donc les caractères organoleptiques, l'emportèrent sur l'effet conservateur.

À l'origine, on salait avec du nitrate (salpêtre). Au début du siècle, on constata que, pour obtenir une salaison, du nitrite devait d'abord se former à partir du nitrate, le nitrite étant la substance de départ de la salaison. Des microorganismes sont nécessaires à la décomposition du nitrate; il s'agit donc d'un processus compliqué et peu fiable qui dépend du milieu. L'emploi immédiat de nitrite a aujourd'hui remplacé dans une grande mesure le nitrate pour la salaison; plus de 90% des salaisons sont fabriqués avec du nitrite. Le nitrite étant une substance toxique même à une faible concentration, son emploi pour la salaison ne fut, très tôt, autorisé que mélangé à du sel de cuisine (sel nitré pour saumure). Le principe de ce sel mélangé qui évite d'emblée une erreur de dosage grâce au goût du sel de cuisine, a fait ses preuves au cours des dernières décennies.

On distingue aujourd'hui quatre actions propres à la salaison:

1. action colorante («rouge saumure»)
2. action aromatisante («arôme saumure»)
3. action conservatrice (inhibition des microbes)
4. action anti-oxydante (protection contre l'oxydation des graisses).

La *coloration* rouge de la *salaison* résulte de la réaction du pigment musculaire, la myoglobine, avec le monoxyde d'azote (NO) qui se forme à partir du nitrite. Cette nitroso-myoglobine est relativement stable à la lumière, à l'oxygène et à la chaleur. Si l'on met à profit les techniques modernes, la quantité minimum de nitrite nécessaire à l'obtention d'une couleur normalement rouge est de 30 à 50 ppm (mg/kg). – Par l'action du nitrite, la viande dégage une odeur et un goût typiques appelé *arôme saumure*. Cet arôme se forme à partir de la réaction de plusieurs substances contenues dans la viande avec le nitrite, resp. avec l'oxyde nitreux; 20 à 40 ppm suffisent à ce processus. – Le nitrite freine le développement de nombreuses espèces bactériennes et exerce une *action conservatrice*. L'influence sur les germes des intoxications carnées comme le Clostridium botulinum, les salmonelles et les staphylocoques revêt une importance particulière. Cette action inhibitrice à des concentrations minimum, entre 80 et 150 ppm, est liée à d'autres facteurs d'influence comme la teneur en eau et en sel (valeur  $a_w$ ), le pH et la température. – Le nitrite s'oppose aussi à la *dégradation oxydative* des graisses des denrées carnées. La protection contre une dégradation trop rapide des graisses confère à l'aliment une plus longue durée de sa qualité gustative.

En plus du rôle sanitaire et hygiénique des agents des salaisons nitrités et nitrates, on discute maintenant de l'influence des nitrosamines sur l'organisme humain par les salaisons.

Actuellement, on ne saurait dire si, avec les nouvelles méthodes de production et les habitudes alimentaires modernes, les quantités minimales de nitrosamines ingérées avec les denrées carnées peuvent avoir une action cancérigène chez l'homme. La diminution et les limitations de l'emploi du nitrite et du nitrate dans les denrées carnées selon les nouvelles ordonnances entrées en vigueur en RFA et prévues en Suisse, représentent un progrès dans la protection de la santé du consommateur.

Les modifications les plus importantes pour la salaison sont la diminution du nitrite dans le sel nitré de 20% à 0, 5% au maximum, l'établissement de taux limites de nitrite + nitrate dans le produit prêt à être consommé et la limitation de l'utilisation des nitrates à un petit nombre de préparations de viande.

Lors de l'utilisation courante du sel nitré de composition nouvelle (0,5% de nitrite), au moment de l'*adjonction* dans les denrées concernées, on devrait obtenir les teneurs en nitrite suivantes: saucisses échaudées ~ 80 ppm, saucisses cuites ~ 70 ppm, salaisons à cuire ~ 80 à 120 ppm, saucisses crues ~ 120 ppm, salaisons à consommer crues ~ 100 à 150 ppm. On devrait obtenir comme *résidus* (nitrite et nitrate) dans les denrées prêtes à être consommées les valeurs suivantes: saucisses échaudées 50 à 80 ppm, saucisses cuites 40 à 70 ppm, salaisons à cuire 50 à 100 ppm, saucisses crues 50 à 30 ppm. Pour les jambons crus de grande dimension et la viande séchée, l'emploi de nitrate (600 ppm) ou l'utilisation combinée de sel nitrité + nitrate (300 ppm) est possible. Ici, la quantité résiduelle autorisée dans le produit fini s'élève à 600 ppm de nitrite + nitrate.

Ce n'est que pour les salaisons cuites dans de l'eau (saucisses échaudées, salaisons cuites) que des difficultés peuvent surgir pour ne pas dépasser la teneur maximum en nitrite + nitrate prescrite pour le produit fini, lorsque l'eau potable utilisée contient beaucoup de nitrate (> 200 ppm). En revanche, la teneur en nitrate de la viande fraîche et des épices n'influence pas sérieusement les doses maximales. Lors de l'adjonction de nitrate à des saucisses crues (300 ppm de nitrate), la consommation maximale de 100 ppm de nitrite + nitrate ne peut être obtenue que lorsque des germes réducteurs du nitrate sont suffisamment efficaces; l'emploi de cultures d'amorce dénitrifiantes diminue ce risque.

### Literatur

- Mirna A.; Chemische Vorgänge beim Pökeln von Fleisch, in: Beiträge zur Chemie und Physik des Fleisches. Bundesanstalt für Fleischforschung 1981, S. 106. – Möhler K.: Das Pökeln. Fleischforschung und Praxis. Schriftenreihe Heft 7. Verlag der Rhein Hessischen Druckwerkstätten, Alzey, 1980. – Wirth F.: Brühwurstherstellung: Grundlagen der Farbbildung. Fleischwirtschaft 55, 17 (1975). – Wirth F.: Technologische Bewertung der neuen Pökelfstoff-Regelung. Fleischwirtschaft 63, 532 (1983). – Verordnung über die Zulassung von Nitrit und Nitrat zu Lebensmitteln. Bundesgesetzblatt der Bundesrepublik Deutschland, Jahrgang 1980, Teil I, S. 2313.