

Zur Bewertung von Nitrat, Nitrit und N-Nitrosoverbindungen

R. Sieber, B. Blanc

Eidg. Forschungsanstalt für Milchwirtschaft, CH-3097 Liebefeld-Bern (Direktion: Prof. Dr. B. Blanc)

In der Natur sind verschiedene chemische Substanzen vorhanden, die zumeist akute Vergiftungen beim Menschen hervorbringen können wie Schwermetalle, Pilzgifte, Kohlenmonoxid, Cyanid, Alkaloide, tierische Neurotoxine und andere. Daneben existieren weitere Substanzen, die in sehr geringen Mengen (ppm- und ppb-Bereich) erst nach fortgesetzter, jahrelanger Einwirkung im menschlichen Organismus zu mutagenen, teratogenen und kanzerogenen Schädigungen führen können. Unter den kanzerogen wirkenden Substanzgruppen sind zu finden: polycyclische Kohlenwasserstoffe, aromatische Amine, Epoxide, chlorierte cyclische Insektizide, Aflatoxine, N-Nitrosoverbindungen (50). Im folgenden werden wir uns mit den Nitrosoverbindungen und deren Vorstufen Nitrat und Nitrit befassen.

Nitrat

Der Mensch nimmt täglich über verschiedene Wege wechselnde Mengen von Nitrat auf. Als Quellen kommen Trinkwasser und Nahrungsmittel in Betracht. Fast jedes Wasser enthält zumindest Spuren von Nitrat. Normalerweise werden Mengen von 5 bis 10 ppm aufgefunden. Aufgrund der starken Einschwemmung organischen Materials und mineralischen Düngers werden immer häufiger Nitratkonzentrationen im Trinkwasser gefunden, die eine als vertretbar angesehene Höhe überschreiten, so z. B. in Ostwestfalen Grundwasser mit 250 ppm, in USA und Australien Brunnen mit über 1'000 ppm (51), in Israel in den meisten Städten über 45 ppm (120), in Brunnenwässern zwischen Trier und Koblenz bis über 350 ppm und auf der Insel Reichenau über 100 ppm (102). Den Einfluß der Umweltbedingungen und der mineralischen Düngung auf den Nitratgehalt des Trinkwassers zeigen zwei Wasserpumpstationen in der Nähe eines Weinberges, wobei die eine oberhalb des Weinberges 0 ppm und die andere am Fuß des Weinberges 113 ppm Nitrat enthielten (110). An der NO_3^- -Anreicherung des Grundwassers ist nach Borneff und Adade (10) nicht nur die Anwendung von Mineraldüngern, sondern auch die normale Nitratenstehung im Boden zu einem wesentlichen Ausmaße beteiligt. Herrmann führt an, daß wegen der Bedeutung des Nitrats im Trinkwasser als oberste zulässige Grenze meist 50 ppm angesehen wird bzw. diese Grenze gesetzlich festgelegt ist. Nach dem Schweiz. Lebensmittelbuch (112) soll der Gehalt an Nitrat im Trinkwasser den Wert von 40 ppm nicht überschreiten.

Unter den Nahrungsmitteln ist besonders dem Nitritgehalt im Gemüse Beachtung geschenkt worden, vor allem demjenigen im Spinat und zwar im Zusammenhang mit dem Auftreten von Methämoglobinämien bei Säuglingen und Kleinstkindern. Auch zeigte sich in Arbeiten an Spinat, daß eine verstärkte N-Düngung zu einem gesteigerten Nitratgehalt führt (Tab. 1); daneben spielen auch ökologische Faktoren wie Klima und Boden eine Rolle (110). In den wichtigeren Gemüsearten kann nach Herrmann etwa

mit den folgenden durchschnittlichen Nitratgehalten gerechnet werden (Tab. 2). Die Nitratgehalte weiterer Nahrungsmittel wie Brot, Backwaren, Mehl, Fleisch, Dosenkonserven, Tiefkühlkost, Obst sind in Tab. 3. zusammengestellt. Über den Nitratgehalt in Milch und Milchprodukten wird auf einen späteren Abschnitt verwiesen. Neben dem Übersichtsartikel von Herrmann (51) über den Nitrat- und Nitritgehalt von Gemüse, Obst und Wasser sind weitere Arbeiten zu erwähnen, die Gehaltsangaben von Nitrat und Nitrit anführen (49, 56, 84, 121, 125, 136).

N-Gaben kg/ha	Ertrag 100 kg/ha	Gehalt an NO_3^- ppm	Gehalt an NO_2^- ppm
0	51	130	0,3
80	194	320	1,3
160	244	1030	2,6
240	256	1980	4,3
300	252	2360	2,0

Quelle: Schuphan (110)

Tab. 1 Einfluß der N-Düngung auf den Nitrat- und Nitritgehalt von Spinat

Möhren	200 - 300
Sellerie	1000
Radieschen, Rettiche	1000 - 1500
rote Beete, Rande	2000 - 2500
Kartoffeln	100
Weisskohl	200 - 500
Blumenkohl	300
Kohlrabi	1000
Kopfsalat	1000 - 1500
Tomaten	50
Gurken	200
Erbsen	10
Bohnen	250 - 500
Porree	500

Quelle: K. Herrmann (51)

Tab. 2 Durchschnittlicher Nitratgehalt im Gemüsegarten (in ppm NO_3^-)

Nahrungsmittelarten	durchschnittlicher Gehalt in ppm		Autor
	von NO ₃ ⁻	von NO ₂ ⁻	
Getreideprodukte und Backwaren			
Schwarz- und Mischbrot	20,3	2,9	Selenka (116)
Roggenmehl	19,0	5,7	Selenka (116)
Weissbrot und Weizenmehlbackwaren	13,0	3,4	Selenka (116)
Weizenmehl	1,0	1,2	Selenka (116)
Fleisch			
Fleisch allgemein	57,6	2,41	Selenka (115)
Schinken	229	8,4	Stoya (126)
Wurst und Wurstwaren	116	18,5	Stoya (126) Sander (96)
Vegetabilien			
Kartoffeln	109	1,8	Selenka (115)
Spinat	980	0,2	Simon (123) Roosa (94)
Salat	1370	0,5	Simon (123) Roosa (94)
Kohlarten	162	0,9	Selenka (115)
Dosenkonserven			
Sellerie	245	1,35	Selenka (116)
Bohnen, grün	117	0,54	Selenka (116)
Karotten	81,5	0,82	Selenka (116)
Erbsen	8,1	0,81	Selenka (116)
Tiefkühlkost			
Spinat	411	2,62	Selenka (116)
Bohnen, Karotten, Erbsen	78,5	1,02	Selenka (116)
Obst			
Fruchthobst	10	0	Roosa (94) Herrmann (51)

Tab. 3 Nitrat- und Nitritgehalt verschiedener Nahrungsmittel

Selenka und Brand-Grimm (116) haben die tägliche Aufnahme von Nitrat berechnet. Sie gingen dabei aus von den Werten des statistischen Pro-Kopf-Verbrauches in der Bundesrepublik Deutschland im Jahre 1971 und dem aus der Literatur und eigenen Arbeiten entnommenen, durchschnittlichen Nitratgehalt der jeweiligen Nahrungsmittel und kamen auf eine tägliche Aufnahme von 49,3 mg NO₃⁻ (Tab. 4). Ausgehend von eigenen Gesamtanalysen von kompletten Mahlzeiten kamen dieselben Autoren jedoch je nach Verzehrsgewohnheiten auf eine tägliche Aufnahme von 55 bis 95 mg NO₃⁻/mit einem Durchschnitt von 75 mg. Diese Aufnahme basiert auf einer nitratfreien Trinkwasserversorgung. Durch Nahrungsmittel wird eine Menge von etwa 500 ml Wasser zugeführt, die Differenz von 2'200 ml zu der physiologisch notwendigen Wassermenge

Nahrungsmittelarten	durchschnittliche Aufnahme von NO ₃ ⁻ in mg/Kopf/Tag		% der Gesamtaufnahme	
	nach Selenka et al.	nach White	nach Selenka	nach White
Fleisch	9,1	15,54	18,5	14,8
Getreideprodukte und Backwaren	2,7	1,98	5,5	1,9
Vegetabilien	35,7	86,1	72,4	81,8
Obst	1,45	1,3	2,9	1,2
Fruchtsaftgetränke	—	0,1	—	0,1
Milchprodukte	0,33	0,25	0,7	0,2
	49,3	105,27		

Quellen: Selenka, Brand-Grimm (116)
White (137)

Tab. 4 Kalkulation der täglichen Aufnahme von Nitrat

Trinkwasser mit NO ₃ ⁻ mg/l	Gesamtaufnahme NO ₃ ⁻ mg/Kopf und Tag	Erhöhung gegenüber der Durchschnittsbelastung um Faktor
< 1	50	—
10	72	1,4
23	100	2
35	127	2,5
50	160	3,2
70	204	4,1
100	270	5,4

Tab. 5 Einfluß des Trinkwassergehaltes auf die tägliche Aufnahme von Nitrat bei einem Trinkwasserkonsum von 2200 ml

wird im einfachsten Falle durch Trinkwasser gedeckt (116). Je nach dem Nitratgehalt des Trinkwassers variiert die Nitrataufnahme (Tab. 5).

White (137) hat ausgehend vom statistischen Pro-Kopf-Verbrauch der US-Bevölkerung für 1972 eine tägliche Nitrataufnahme von 106 mg/Kopf berechnet (Tab. 4), darin sind 0,7 mg Nitrat für die Aufnahme von 1 l Wasser eingeschlossen. Er kommt damit gegenüber Selenka und Brand-Grimm (116) zu einer höheren Nitratzufuhr. Darin widerspiegeln sich anders gelagerte Verzehrsgewohnheiten der Bevölkerung und zum Teil auch stark verschiedene Nitratwerte der Produkte.

Diese normalerweise vorkommenden Konzentrationen an Nitrat stellen in der Regel keine Gefährdung der menschlichen Gesundheit dar. Seit langen Zeiten ist die diuretische Wirkung des K- oder NH₄-Salzes in oralen Dosen von über 1 g/Tag bekannt. Zufällige Einnahmen von 8 – 15 g oder mehr des Na- oder K-Nitrats haben bei Erwachsenen fatale Folgen. Die Symptome erscheinen rasch und bestehen in Erbrechen, Übelkeit, Blut in Stuhl und Urin und führen schließlich zum Tode (33).

Die zulässige tägliche Aufnahme von Nitrat (Acceptable Daily Intake = ADI) beträgt nach der Weltgesundheitsorganisation (82) 0 – 5 mg Natriumnitrat/kg Körpergewicht.

Nitrit

Trotz der relativ geringen Toxizität hat das Nitrit in den vergangenen Jahren verstärkt wissenschaftliches Interesse gefunden; der Grund dafür ist seine Reduzierbarkeit zu Nitrit. Unter normalen Umweltbedingungen geschieht diese Umwandlung nur durch die Tätigkeit bakterieller Enzyme.

Durch akute Vergiftungen von Säuglingen und Kleinstkindern, die nitratreiche Nahrungsmittel erhielten, wurde man auf das Ausmaß aufmerksam, das eine bakterielle Nitritbildung in vivo oder in Nahrungsmitteln erreichen kann. Als ein Beispiel der Nitritbildung beim Aufbewahren von Spinatkost seien die Untersuchungen von Klaushofer und Mitarbeitern (59, 60) aufgeführt (Tab. 6). Daneben wurde auch schon über die Bildung beträchtlicher Nitritmengen aus nitrathaltigem Trinkwasser bei der Aufbewahrung zubereiteter Lebensmittel berichtet (133).

Kommt Nitrit mit dem roten Blutfarbstoff (Hämoglobin) in Kontakt, so entsteht Methämoglobin. Das daraus entstehende Krankheitsbild der Methämoglobinämie («Blausucht») weist alle Übergänge von leichten subklinischen Verlaufsformen bis hin zu letalen Ausgängen auf und wird

fast ausschließlich bei jungen Säuglingen angetroffen; in ganz seltenen Fällen kann die Krankheit auch beim Erwachsenen auftreten (4). Es existieren zahlreiche Einzelbeobachtungen und viele Übersichtsarbeiten, auf die verwiesen wird (44, 66, 85, 122, 128).

Aufbewahrungstemperatur	Zeit (Stunden)									
	0	12	20	22	23	26	48	70	96	121
15°C	0,61	—	—	1,04	—	—	1,63	3,05	7,02	71,4
25°C	0,52	0,62	1,94	—	71,8	228,5	—	—	—	—

Quelle: H. Knausberger und Mitarbeiter (59,60)

Tab. 6 Veränderungen des Nitritgehaltes von aufgetautem, hitzebehandeltem Spinatpüree (in ppm NO_2^-)

Unter den Nahrungsmitteln sind vor allem jene Fleisch- und Fischwaren zu erwähnen, bei deren Herstellung Natriumnitrit (Pökelsalz) verwendet wird. Über die Bedeutung des Nitrits in der Fleischwirtschaft sei auf Krol und Tinbergen (63) verwiesen. Nach der Eidg. Fleischschau-Verordnung (27) soll in fertigen Fleischwaren der Nitritgehalt 200 mg je kg Ware nicht überschreiten. Der durchschnittliche Gehalt an Nitrit ist jedoch geringer. So haben Sander und Schweinsberg (102) in Fleisch- und Wurstwaren 5 bis 66,5 ppm NO_2^- gefunden, Selenka und Brand-Grimm (116) in 64 Fleischgerichten 0–35,6 ppm. Nitritgehalte verschiedener Nahrungsmittel sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Siciliano und Mitarbeiter (121) haben in frischem Gemüse 0,2–6,0 ppm, in gefrorenem Gemüse 0,4–6,1 ppm und in eingedostem Gemüse 0,2–0,7 ppm Nitrit gefunden. In Obst ist nach Herrmann (51) bis auf Erdbeeren (0,15 ppm) praktisch kein Nitrit zu finden. Auf die Problematik des Nitrits in Milch und Milchprodukten wird in einem eigenen Abschnitt eingegangen.

Nebenbei ist noch zu erwähnen, daß Nitrit und Ester der salpetrigen Säure, wie Äthylnitrit, Amyl- und Isoamylnitrit sowie Oktylnitrit, die in wässriger Lösung Nitrit freisetzen, als gefäßerweiternde Arzneimittel dienen. In Verbindung mit dem Nitrit sind auch die nitrosen Gase (= Gemisch von Stickstoffmonoxid NO , Stickstoffdioxid NO_2 , Distickstofftetroxid N_2O_4 und Distickstofftrioxid N_2O_3) zu erwähnen, wobei große Mengen von Stickoxiden bei der Verbrennung von Kohle, Heizöl, Dieselöl und Benzin an die Umwelt abgegeben werden. Auch beim Tabakrauchen werden nitrose Gase produziert (102).

In der gleichen Weise wie für das Nitrat haben Selenka und Brand-Grimm (116) und auch White (137) die tägliche Aufnahme an Nitrit berechnet (Tab. 7). So beträgt die tägliche durchschnittliche Nitritaufnahme pro Kopf nach den ersten Autoren 1,72 mg, nach dem zweiten Autor 4,14 mg. Wenn Selenka und Brand-Grimm von ihren eigenen Gesamtanalysen von kompletten Mahlzeiten ausgehen, kommen sie je nach den Verzehrsgewohnheiten auf 2,5 bis 3,9 mg Nitrit pro Tag und Kopf und der Durchschnittswert

Nahrungsmittelarten	durchschnittliche Aufnahme von NO_2^- in mg/Kopf/Tag		% der Gesamtaufnahme	
	nach Selenka et al.	nach White	Selenka	White
Fleisch	0,94	3,92	54,6	94,7
Getreideprodukte und Backwaren	0,47	0,02	27,3	0,5
Vegetabilien	0,29	0,20	16,9	4,8
Obst	—	0	—	0
Fruchtsaftgetränke	—	0	—	0
Milchprodukte	0,02	0	1,2	0
	1,72	4,14		

Quelle: Selenka u. Brand-Grimm (116)
White (137)

Tab. 7 Kalkulation der täglichen Aufnahme von Nitrit

beträgt 3,3 mg NO_2^- . Sander (96) hat aufgrund experimenteller Daten und statistischer Unterlagen eine durchschnittliche Pro-Kopf-Aufnahme von 1,5 mg NaNO_2 pro Tag berechnet.

Die zulässige tägliche Aufnahme für Nitrit wurde von der WHO (82) provisorisch auf 0–0,2 mg Na-Nitrit/kg Körpergewicht festgesetzt, bis zur Auswertung der Resultate von Arbeitsgruppen über Nitrosamine im Centre Internationale de la Recherche sur le cancer (CIRC) in Lyon; früher wurden 0,4 mg/kg als zulässig angesehen (24). Nitrit wirkt auf die glatte Muskulatur des Gefäßsystems und wird therapeutisch ausgenutzt. Die therapeutische Dosis von NaNO_2 ist ungefähr 0,03–0,12 g oral. Die exakte letale Dosis für den Menschen ist nicht bekannt; sie variiert zwischen 0,18 bis 2,5 g (82), wobei die tiefen Werte sich auf Kinder und alte Personen beziehen. Nach Fassett (33) wurde sie auf ungefähr 1 g für den Erwachsenen geschätzt.

Die Nitritbelastung ist nicht nur eine Frage der Nahrungsaufnahme oder -beschaffenheit, sondern auch eine der Mundflora und Mundhygiene. Spiegelhalter und Mitarbeiter (125) haben den Einfluß des Nitrats in der Nahrung auf den Nitritgehalt im menschlichen Speichel studiert. So betrug die mittlere Konzentration im Speichel an Nitrat und Nitrit nach dem Verzehr eines normalen Frühstücks 74 ± 50 resp. 9 ± 5 ppm mit individuellen Werten von 11–232 resp. 3–20 ppm. Sie gaben Versuchspersonen im einen Falle 450 mg Nitrat in 250 ml Randensaft und im anderen Falle 95 mg Nitrat in 270 g Spinat und stellten nach 1 bzw. 2–3 Stunden eine maximale Konzentration von Nitrat und Nitrit im Speichel fest (Abb. 1). Nach diesen Autoren erhält der Magen innerhalb von 5 Stunden bei Annahme von einem Speichelfluß von 50 ml/Stunde, ungefähr 40 mg Nitrit, wenn 470 mg Nitrat in 100 g Salat oder in 200 g Rettichen eingenommen wird.

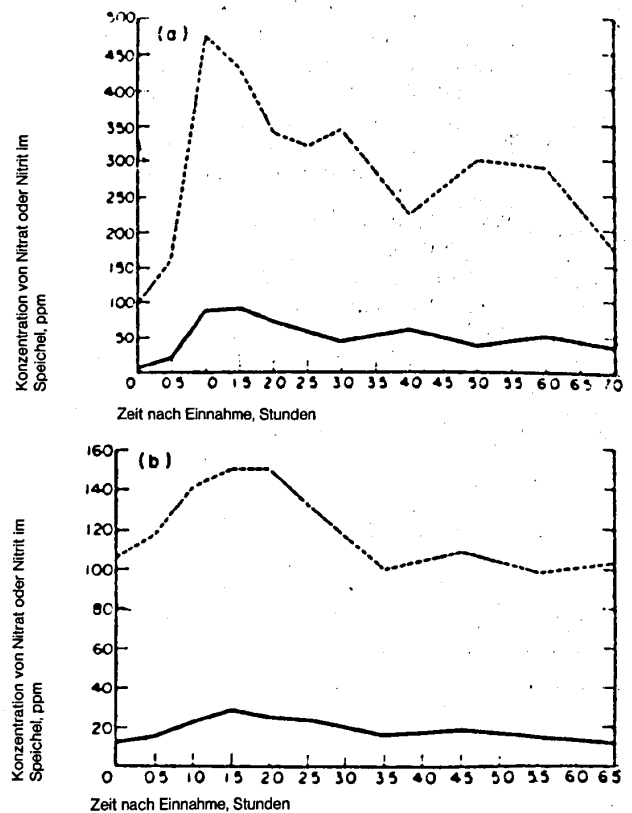


Abb. 1 Konzentration von Nitrat (---) und Nitrit (—) im Speichel nach dem Verzehr von (a) 450 mg Nitrat in 250 ml Randensaft und (b) 95 mg Nitrat in 270 g Spinat



Rennilase® macht Konformität zu einer Tugend

Sie wissen, wie oft Sie schon enttäuscht waren, wenn etwas, worauf Sie sich gefreut haben, das zweite Mal nicht so ganz Ihren Erwartungen entsprach.

Dies passiert Ihnen auch bei der Käseherstellung, weil Sie hier so vieles beachten müssen, was Sie in kurzer Zeit gar nicht kontrollieren können.

Einiges können Sie aber.

Die konstante Qualität unseres mikrobiellen Labes kann Ihnen

eine Käseproduktion, die nicht vom Zufall abhängig ist, sichern.

Reines Kälberlab kann von begrenzter Lieferkapazität sein und unterliegt bekanntlich Preisschwankungen. RENNILASE aber macht Sie unabhängig von den Entwicklungen auf dem Kälbermarkt.

Ständige Laborkontrollen begleiten unser Produkt durch den gesamten Produktionsablauf bis hin zur Abfüllung. Nur deshalb

bietet RENNILASE einen einmalig hohen Qualitätsstandard.

Lassen Sie ihre Konformität Ihre Tugend werden.

Novo Industrie GmbH
Kantstrasse 2
65 Mainz
Tel. (06131) 31001
Telex 4 187 627

NOVO INDUSTRIAS
Enzymes Division
DK-2880 Bagsvaerd, Dänemark
Tel. 45 298 2333 · Telex 37173



Ebenso haben Tannenbaum und Mitarbeiter (130) die Wirkung der Nitratzufuhr auf die Nitritbildung im Speichel studiert. Sie gaben 14 Versuchspersonen 200 ml Selleriejus enthaltend 240 mg NaNO_3 und stellten nach 1–2 Stunden eine maximale Konzentration von 300 bis 400 ppm Nitrit im Speichel fest. Dabei ist die Konzentration der Nitratquelle ebenso wichtig wie die konsumierte Nitratmenge (Abb. 2). Die Umwandlung von Nitrat zu Nitrit ist von der Mikroflora im Mund abhängig, wie Versuche mit bakterizid wirkenden Mundpräparaten gezeigt haben. Bereits Kühn (65) hatte festgestellt, daß die Mehrzahl von Personen mit einer schlechten Zahnhygiene Nitritkonzentrationen im Speichel von höher als 5 ppm hatten im Gegensatz zu Personen mit einer guten Zahnhygiene.

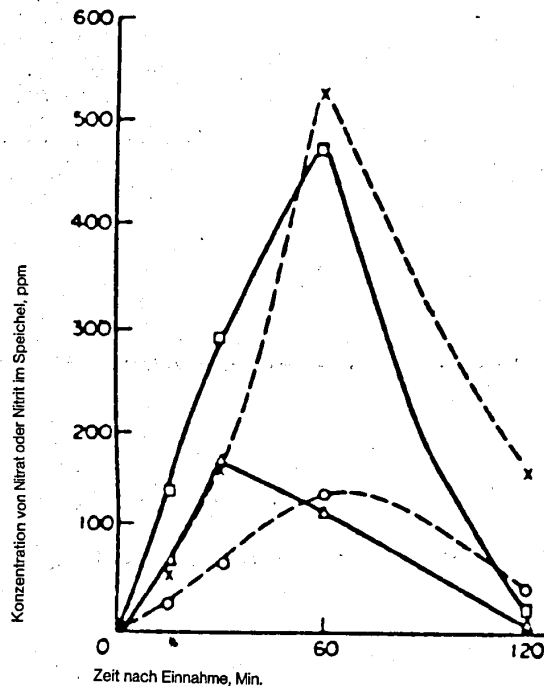


Abb. 2 Konzentration von Nitrat (—) und Nitrit (---) im Speichel nach dem Verzehr von 60 mg Nitrat in einer Lösung von 300 (D, O) oder 1200 (□, x) mg/Liter

Im Verdauungskanal wird Nitrat, das mit den Nahrungsmitteln verzehrt wird, resorbiert und trägt zu einer erhöhten Nitratkonzentration im Blute bei, wobei diese Erhöhung von der Resorptionsgeschwindigkeit abhängt. Durch die Speicheldrüsen wird aus dem Blut Nitrat in die Mundhöhle sezerniert, wo dann durch die Mundflora ungefähr 20% des Nitrates zu Nitrit reduziert werden (125). Es wurde nämlich festgestellt, daß Speichel aus der Parotisdrüse entnommen, frei von Nitrit ist (65, 129).

Nitrat und Nitrit in Milch und Milchprodukten

Kuhmilch enthält einen normalen Gehalt von etwa 0,01–2 ppm Nitrat. Fütterungsversuche an Kühen mit erhöhten Gaben von Nitrat (45, 78, 113) haben gezeigt, daß keine erhöhten Nitratgehalte in der Milch zu finden waren. Nach Remond (91) kann dies mit Hilfe der Physiologie folgendermaßen erklärt werden: erstens wird im Pansen der größte Teil des eingenommenen Nitrates durch die Mikroorganismen in Nitrit und dann in Ammoniak umgewandelt und zweitens scheint die Milchdrüse eine Barriere für den Übertritt von Nitrat aus dem Blut in die Milch zu sein. Andere Versuche (18, 57) haben jedoch einen Ein-

fluß des Nitratgehalts im Futter auf den Nitratgehalt in der Milch festgestellt. Nitrit wird praktisch in der Milch nicht gefunden. Die in der Literatur angegebenen Gehalte an Nitrat und Nitrit für Milch und Milchprodukte sind in den beiden Tabellen 8 und 9 zusammengestellt. Die hohen Werte für getrocknete Magermilch wie auch für getrocknete Molke ist auf den Konzentrationseffekt während der Trocknung zurückzuführen, wobei für die Molke der hohe Gehalt an Nitrat wahrscheinlich auf während der Käseherstellung zugesetztes Nitrat zurückzuführen ist.

Sorte	Anzahl Proben	Gehalt an NO_3^- in ppm	Autor
Kuhmilch	40	5	Davison (18)
Kuhmilch	24	0,66, max. 1,7	Härrn (45)
Kuhmilch	20	0,4, 0–1,0	Joerin (55)
Kuhmilch			Mahieu (73)
Rinsela	244	0,3, max. 2,0	
Mischm. 1974	123	0,46, max. 3,35	
Mischm. 1975	65	0,76, max. 1,65	
Kuhmilch	16	21	Rautu (89)
Milch	62	0,05 – 1,02	Resmini (92)
Kuhmilch	60	0,0 – 0,5	Simon (123)
Kuhmilch		0,9 – 2,2	Sukagawa (127)
Milch, sterilisiert	8	2,32 – 14,53	Resmini (92)
Muttermilch	11	0	Simon (123)
Muttermilch	47	0,5 – 3,4	
Muttermilch		4,4 – 22	Sukagawa (127)
Magermilch, getrocknet	11	141, 37 – 571	Daghetta (17)
Magermilch, getrocknet	11	3,5 – 135	Resmini (92)
Molke, getrocknet	37	120 – 2800	Daghetta (17)
Edam		0,93 – 3,16	Przytylowski (87)
Gouda	141	0 – 3,45	
Tilsiter		0,62 – 3,01	
Käse	1281	= 5 (KNO_3) in 21,6 % 5–20 44,9 % 20–50 23,1 % 50–100 9,4 % >100 1,0 %	Lemieszek (70)
Edam	256	NO_3^- gef. in 15 %	Laskowski (67)
Gouda	190	NO_3^- gef. in 13 %	
Tilsiter	162	NO_3^- gef. in 13 %	
andere	43	NO_3^- gef. in 14 %	

* Prozent der untersuchten Proben

Tab. 8 Nitratgehalt von Milch und Milchprodukten

Sorte	Anzahl Proben	Gehalt an NO_2^- in ppm	Autor
Kuhmilch	244	1 mit 0,1	Mahieu (73)
Kuhmilch	188	1 mit 0,1	Mahieu (73)
Kuhmilch	25	<0,01	Rammell (88)
Kuhmilch		0,03	Sukagawa (127)
Magermilch, getrocknet	11	2 mit 20, 134	Daghetta (17)
Molke, getrocknet	37	16 mit 40, 7 – 140	Daghetta (17)
Edam		0 – 1,4	
Gouda	141	0 – 1,18	Przytylowski (87)
Tilsit		0 – 1,25	
Käse	4	0,21 – 1,26	Harada (46)
Käse (Cheddar, Cheshire u.a.)	73	0,04, 0,01 – 0,07	Rammell (88)
Käse	1281	= 1,0 (KNO_2) in 50,3 % 1,0 – 5,0 47,5 % 5,0 – 10,0 1,9 % >10,0 0,3 %	Lemieszek (70)
Edam	256	NO_2^- gefunden in 63 %	Laskowski (67)
Gouda	190	61 %	
Tilsit	162	56 %	
andere Käse	43	59 %	

* Prozent der untersuchten Proben

Tab. 9 Nitritgehalt von Milch und Milchprodukten

Beim Käse sind die Verhältnisse jedoch anders. Bei einigen Käsesorten wird bei der Käsefabrikation zum Waschen des Bruchs Wasser hinzugegeben. Über die Verteilung des im Wasser enthaltenen Nitrates auf den Käse und die Molke ist u. W. nichts bekannt; es ist jedoch zu erwarten, daß die-

ses Nitrat vor allem in die Molke übergeht. Zur Vermeidung von Spätblähungen, die durch die Buttersäurebazillen, vor allem Clostridium tyrobutyricum, hervorgerufen werden (62), ist in verschiedenen Ländern für bestimmte Käse die Zugabe von Nitrat bei der Käsefabrikation erlaubt oder toleriert; meistens werden 10 – 20 g Kalium- oder Natriumnitrat pro 100 kg Milch angewendet. Der größte Teil des zur Käseemilch zugegebenen Nitrats – nach Jönsson (147) ungefähr 90% – geht jedoch in die Molke über. Zur Reduzierung eines hohen Nitratgehalts wurde bereits vorgeschlagen, die Molke durch ein stark basisches Anionenaustauscherharz zu geben; damit wäre es möglich, bis zu 95% des Nitrats aus der Molke zu entfernen (147). Wie aus zahlreichen Untersuchungen bekannt ist, bei denen der Abbau von Nitrat und Nitrit nach Zugabe von Nitrat bei der Käsefabrikation untersucht wurde (26, 31, 39, 42, 74, 93, 109, 134, 139), erfolgt in den ersten Wochen während der Reifung eine je nach Käsesorte mehr oder weniger rasche Abnahme des Nitratgehaltes, gefolgt von einer Periode, während der das Nitrat langsamer verschwindet. Über die aus dem Nitrat gebildeten Produkte wie auch deren Reaktionsmechanismus ist wenig bekannt. Jedenfalls scheinen unter anderem die Reifungstemperatur wie auch die Rindenflora für die Geschwindigkeit, mit der das Verschwinden des Nitrats vor sich geht, von Bedeutung zu sein. Ein Teil des Nitrats wird möglicherweise unter dem Einfluß des Enzyms Xanthinoxidase zu Nitrit reduziert (38, 42), welches das Wachstum der Clostridiumsporen verhindert. Nitrit wird im Käse nicht akkumuliert, sondern seinerseits umgebildet zu Stickstoffoxid, Stickstoffdioxid und Stickstoff (6, 35, 36). Die beiden folgenden Abbildungen 3 und 4 stellen den zeitlichen Verlauf des Abbaus von Nitrat und Nitrit in Goudakäsen dar. Es zeigt sich dabei, daß die im reifen Käse aufgefundenen Konzentrationen an Nitrat und Nitrit von der Menge des bei der Käsefabrikation zugegebenen Nitrats abhängen (Tab. 10). In der Regel liegen in den Käsen, die im Konsum sind, die Konzentrationen an Nitrat unter 20 ppm und von Nitrit unter 1 ppm.

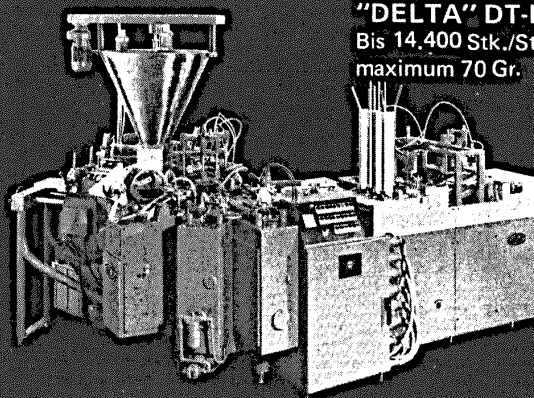
Nach Selenka und Brand-Grimm (116) sind die Milchprodukte mit 0,7% an der Gesamtaufnahme an Nitrat und mit 1,2% an der Gesamtaufnahme an Nitrit beteiligt, nach White (137) mit 0,2 resp. 0% (Tab. 4 und 7). Nach Brathen (12) trägt Käse zur Nitratbelastung mit ca. 1% bei, zur Nitritbelastung durch Käse liegen nach dem gleichen Autor keine Angaben vor.

N-Nitrosoverbindungen

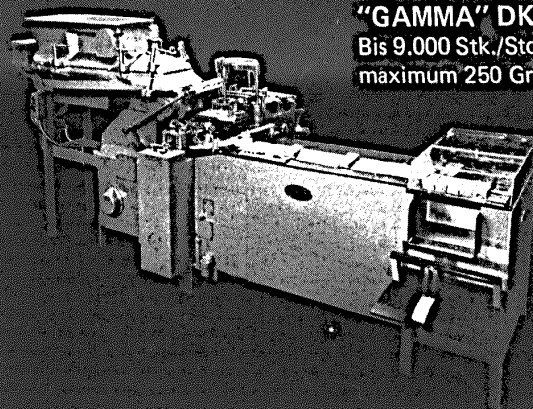
Besondere Beachtung hat die Nitrat- und Nitritzufuhr im Hinblick auf die N-Nitrosoverbindungen gefunden, wie sich dies in einer Reihe von Übersichtsartikeln und verschiedener Symposien manifestiert (2, 3, 7, 8, 16, 19, 61, 63, 68, 71, 72, 75, 76, 80, 83, 102, 104, 107, 114, 119, 128, 135, 138, 149). Die N-Nitrosoverbindungen können in allen wichtigen Organen des tierischen Organismus wie Leber, Lunge, Niere, Blase, Speiseröhre, Magen, Dünndarm, Gehirn und Nervensystem mehr oder weniger selektiv bösartige Tumoren erzeugen und zwar sind das dieselben Organe, in denen auch beim Menschen besonders häufig Tumoren festgestellt werden. Die Organspezifität hängt vor allem von der chemischen Struktur der verabreichten Verbindung und zu einem geringen Anteil von der Tierart, der Applikationsart und der Dosierung ab. Von den mehr als 100 N-Nitrosoverbindungen erwiesen sich in Studien an Versuchstieren über 80 als mehr oder weniger stark wirksame Kanzerogene (22, 23, 25, 102, 108). So wirken nach oraler Applikation Dimethyl-, Diäthyl-, Di-n-propyl-, Di-isopropyl-, Di-n-butyl-nitrosamin und N-Nitrosomor-

KUSTNER

Komplete Anlagen zum Vorbereiten,
Kochen, Dosieren und Verpacken von
Schmelzkäse.
Dosieren und Verpacken von
Rahm-Käse, Frisch-Käse, usw.



"DELTA" DT-EE
Bis 14.400 Stk./Std.
maximum 70 Gr.



"GAMMA" DK-EP
Bis 9.000 Stk./Std.
maximum 250 Gr.

Automatische Ausform- (oder Dosier-) und Verpackungsmaschinen für Butter, Margarine, Speise Fette, Frisch-Käse und alle Produkte ähnlicher Konsistenz.

Unsere Maschinen sind auf der ganzen Welt verbreitet zur vollsten Zufriedenheit aller unserer Kunden.

Alleinvertretung in Deutschland :

ADOLF MIEBACH

Verpackungsmaschinen K.G.

Postfach 147 - D 4048 GREVENBROICH 2

Telefon : (0 21 81) 78 21 - Telex : 08 51 71 15



KUSTNER S.A.

CH-1214 VERNIER/GENÈVE / SCHWEIZ

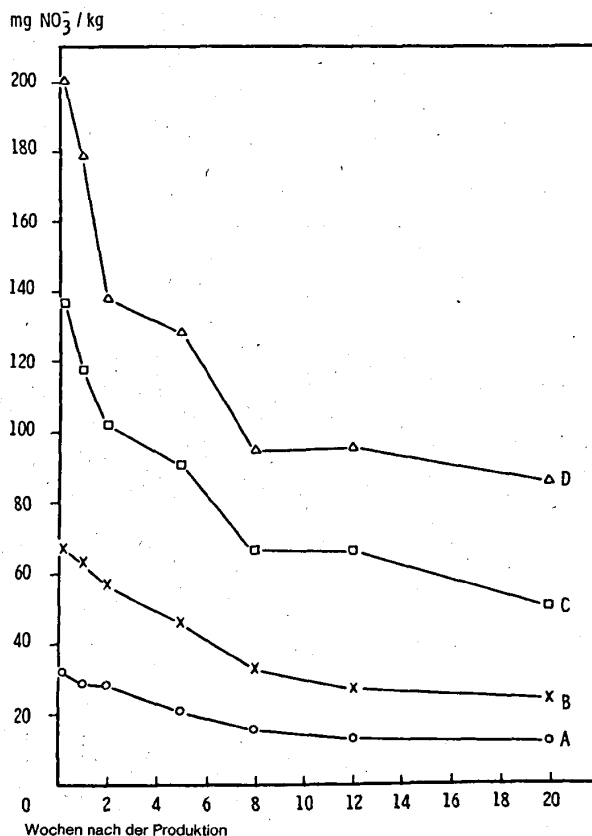


Abb. 3 Einfluß der Lagerung (13° C) auf den Nitratgehalt von Goudakäse bei verschiedenen Mengen zur Käseemilch zugegebenen Nitrats (g NaNO₃/100 Liter). A: 10 g; B: 20 g; C: 40 g; D: 60 g

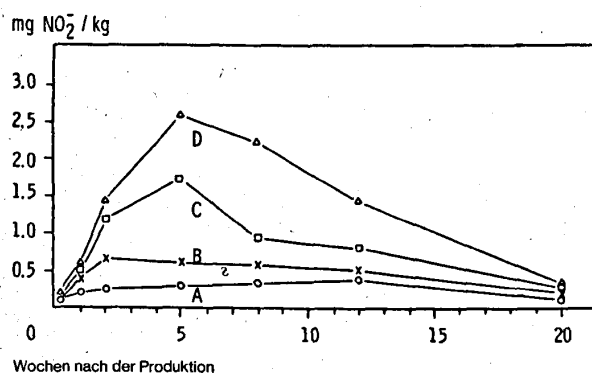


Abb. 4 Einfluß der Lagerung (13° C) auf den Nitritgehalt von Goudakäse bei verschiedenen Mengen zur Käseemilch zugegebenen Nitrats (g NaNO₃/100 Liter). A: 10 g; B: 20 g; C: 40 g; D: 60 g

pholin vor allem auf die Leber krebserzeugend, Methylvinyl-, Methylpentyl-, Methylbenzyl-, Äthylbenzyl-, Äthylbenzyl-, Nitrosamin, Nitrosaminsarkosinester, N-Nitrosopiperidin und Dinitrosopiperazin auf die Speiseröhre, N-Nitroso-N-methylurethan und N-Nitroso-methylharnstoff auf den Vormagen, N-Nitrosodimethylharnstoff auf Gehirn, Nervensystem, Rückenmark und N-Nitrosotrimethylharnstoff auf das periphere Nervensystem. Wenn intravenös gegeben, wirken Methylallylnitrosamin auf die Nieren, N-Nitrosomethylurethan auf die Lunge, N-Nitrosomethylharnstoff auf das Gehirn und N-Nitrosotrimethylharnstoff auf das Rückenmark kanzerogen (25, 83). Die N-Nitrosoverbindungen sind als solche nicht kanzerogen wirksam, sondern sie werden im Stoffwechsel in ihre kanzerogene Wirkform übergeführt (25, 119).

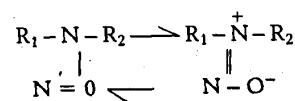
Käsesorte	Nitratzusatz g () / 100 l Milch	Analysen- datum Woche	Nitrat in ppm	Nitrit in ppm	Autor
Gouda	10 (NaNO ₃)	14	13	0,4	Goodhead (42)
	20	14	27	0,5	
	40	14	66	0,8	
	60	14	96	1,3	
	0	16	1	≤0,2	
Edam	0	10	8	0,4	van Ginkel (134)
	20	10	46	0,6	
	40	10	92	1,0	
Emmentaler	18,2 (NaNO ₃)	8	23,3	3,2	Ritter (93)
		11	27,2	1,0	
		30	6	0	
Tilsiter	20 (KNO ₃)	6	0 - 20 ^a		Schulz (109)
		6	10 - 50 ^b		
	40	6	40 ^a		
		6	80 ^b		
Edamer	bis zu 30 (KNO ₃)	5	0 ^a		Schulz (109)
	20	5	0 ^b		
	40	5	ca. 25 ^a		
		5	65 ^b		
Tilsiter	20 (KNO ₃)	2	71,66,80	2,4 2,2 3,8	Kornau (133)
Romadur	20 (KNO ₃)	8	33,22,31	1,1 1,8 1,5	
		5	Spuren	Spuren	

^a Reifung bei 15°C

^b Reifung bei 7°C

Tab. 10 Nitrat- und Nitritgehalt verschiedener Käsesorten in Abhängigkeit von verschiedenen Nitratzusätzen bei der Fabrikation

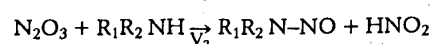
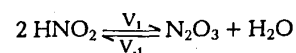
Beim Menschen liegt bis heute noch kein direkter Nachweis einer kanzerogenen Wirkung von N-Nitrosoverbindungen vor; doch muß ein solcher Effekt ohne Zweifel als sehr wahrscheinlich angesehen werden. So wirkt z. B. Diäthylnitrosamin an 12 Tierarten stark kanzerogen und noch keine der bis jetzt untersuchten Tierarten erwies sich als resistent gegenüber der kanzerogenen Wirkung dieser Verbindung (83). Auch konnte aufgrund von vergleichenden Stoffwechseluntersuchungen an Leberschnitten von Mensch und Ratte gezeigt werden, daß der Stoffwechsel von Dimethylnitrosamin in gleicher Weise erfolgt (77). Die N-Nitrosoverbindungen, zu denen Nitrosamine und Nitrosamide gehören, bilden eine große Gruppe von Substanzen, deren gemeinsames Merkmal die N-Nitrosogruppierung ist:



Nitrosamin: R₁ u. R₂ Alkyl-, Aralkyl- und/oder Aryl-Gruppe

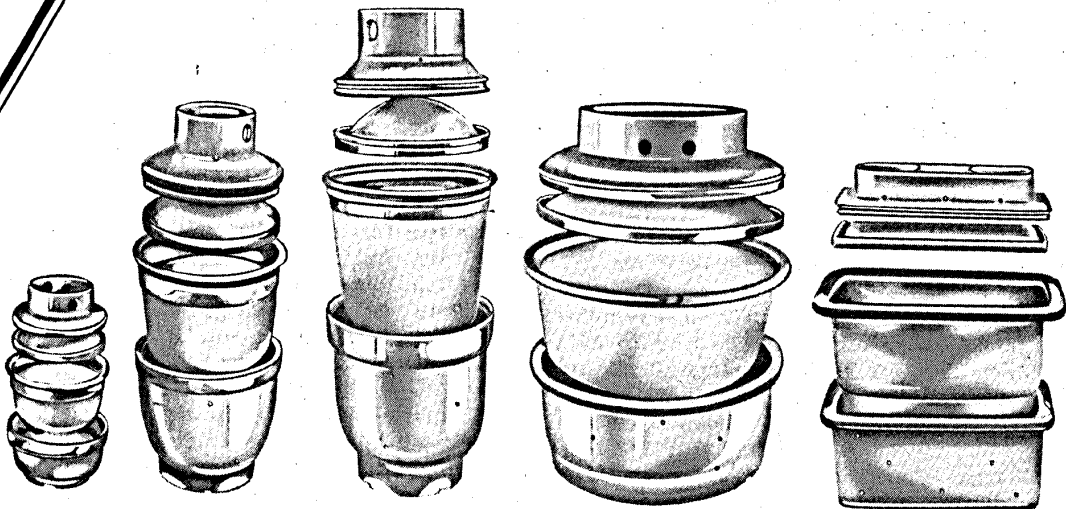
Nitrosamid: R₁ Alkylgruppe, R₂ Acylgruppe

Nitrosamine entstehen bevorzugt bei saurem pH durch Reaktion von sekundären und tertiären Aminen (103, 111) mit Nitrit, wobei im pH-Bereich 1-4 das Anhydrid der salpetrigen Säure N₂O₃, das reaktive Molekül darstellt (104):



Nach Sander et al. (104) bildet sich N₂O₃ rasch und greift das unprotonierte Amin an. Im schwach sauren Bereich existieren die stark basischen Amine nur zu einem geringen Teil im unprotonierten Zustand und V₁ > V₂ während

kadova



Erfahrene Käser ziehen die Käseformen von Kadova vor erfahrene Direktoren kaufen sie

Wegen des Produkts

Käse mit einer tadellosen, geschlossenen Rinde. Formsön und von beinahe vollendeter Gleichmässigkeit. Praktisch kein Randkäse.

Wegen der Produktionskosten

Kürzere Press- und Salzzeit, daher grössere Tageskapazität. Formen mehrmals am Tag verwendbar, daher kleinere Investierung. Ermöglicht beinahe unbegrenzte Automatisierung.

Wegen der Kadovaformen selbst

Federleicht, elastisch und doch formfest. Bleibt innen glatt. Unzerbrechlich und beständig gegen Gebrauchstemperaturen. Beinahe unverwüßlich!



In den Niederlanden und in vielen anderen Ländern patentiert.
Telephonische oder schriftliche Auskünfte, Dokumentation und Referenzen erteilt.

kadova bv

van Weerden Poelmanweg 13, 3088 EA Rotterdam, Holland. Tel. 010-290055*, Telex: 24110

REKLAMEBÜRO V.D. ZEE

dem die unprotonierten, schwach basischen Amine in höheren Konzentrationen vorhanden sind und das N_2O_3 laufend aus dem Gleichgewicht entfernen, sobald es gebildet ist ($V_2 \gg V_{-1}$). Eine ausführliche Darstellung der Kinetik der N-Nitrosierung findet sich in Mirvish (76).

In Gegenwart von Halogenionen wird die Nitrosierung beschleunigt. Auch Thiocynat, das sich im menschlichen Speichel befindet, hat den gleichen Einfluß (11). Die Nitrosierungsreaktion kann jedoch durch Vitamin C inhibiert werden (13, 54, 55).

Vorkommen von Nitrosaminen in Nahrungsmitteln

Von beiden Reaktionspartnern, Nitrit und Aminen, ist bekannt, daß sie sowohl in der Umwelt als auch im Organismus vorkommen. Nitrit ist, wie bereits erwähnt, in Nahrungsmitteln enthalten und entsteht durch bakterielle Reduktion von Nitrat. Auch die Amine kommen in großer Regelmäßigkeit in der menschlichen Nahrung vor und wurden in Milch und Käse, in Fleisch- und Wurstwaren, in Fisch, Wein, Bier, Sauerkraut, in Samen, Pilzen, im Tee, in Hefeextrakt und in Walnüssen gefunden (2, 40, 79, 124, 140, 142). Nach Kawamura und Mitarbeiter (140, 142) enthalten die meisten nicht behandelten Lebensmittel einen Gehalt an flüchtigen Dialkylaminen (berechnet als Dimethylamin) im Bereich von 0–10 ppm. Neurath und Schreiber (79) haben den Gehalt an verschiedenen Aminen in einigen Nahrungs- und Genußmitteln bestimmt; in Tab. 11 sind davon gefundene Werte für die sekundären Amine zusammengestellt. Für die Bildung der Amine in Lebensmitteln sind drei Reaktionswege möglich: die Aminierung von Aldehyden und Ketonen durch Transaminasen, der Abbau von stickstoffhaltigen Verbindungen und die Decarboxylierung von Aminosäuren, wobei die meisten Amine auf dem letzteren Wege gebildet werden (2). Die wichtigsten Vertreter dieser Stoffgruppe sind: Dimethylamin, Diäthylamin, Dipropylamin, Dibutylamin, Spermidin, Spermin, Pyrrolidinderivate und Sarkosin. Auch gewisse Medikamente und Schädlingsbekämpfungsmittel sind als Quellen für nitrosierbare Amine anzusehen (29, 30, 106).

Nahrungsmittel	Dimethylamin	Methyläthylamin	Piperidin	Pyrrolidin	weitere sek. Amine
Sering in Gel	45	1			N-Methylbenzylamin 2 N-Methylphenethylamin Sp
Sering gesalzen	3				
Camembert				1	
Linsburger			Sp.	0,1	
Cervelat	0,5		2		
Ropfen	0,5		2		
Mais	0,1				
Kaffeeextrakt	4	1	2	10	
Kaffee, gefriergetrocknet I	3	0,5	1	7	N-Methylbenzylamin 0,2
Kaffee, gefriergetrocknet II	6	2	2	11	
Kakao, entfettet			9	0,5	

Liste der untersuchten sekundären Amine: Dimethylamin, Diäthylamin, N-n-Propylamin, Nisobutylamin, 3-Methylbutylamin, N-Methylamin, N-Methylbenzylamin, N-Methylphenethylamin, Piperidin, Pyrrolidin.

Quelle: Neurath und Schreiber (79)

Tab. 11 Vorkommen von sekundären Aminen in einigen Nahrungs- und Genußmitteln (in ppm)

Nitrosamine sind in verschiedenen Nahrungsmitteln in minimalen Mengen (ppb-Bereich) aufgefunden worden, wobei, um die Nachweisgrenze von 1 ppb zu erreichen, als analytische Methode die Gaschromatographie-Massenspektrometrie verwendet wird. Scanlan hat in einem Übersichtsartikel über Nitrosamine in Nahrungsmitteln eine Zusammenstellung der diesbezüglichen Arbeiten von 1970 bis 1974 gemacht, wobei Arbeiten von 1970 wegen ungenügender Spezifität der Nachweismethoden wegge-

lassen wurden. Es fällt dabei auf, daß in einer Vielzahl von Fleisch- und Fischprodukten Nitrosamine gefunden wurden, im allgemeinen Dimethyl- und Diäthylnitrosamin im unteren ppb-Bereich, währenddem Nitrosopyrrolidin vor allem im gekochten Speck (1–100 ppb) auftritt.

Zwei Arbeiten unter den 17 aufgeführten haben in Käse Nitrosamine nachgewiesen: Alliston et al. (1) haben in einer von 4 Käseproben 1 ppb Nitrosopyrrolidin und 1,5 ppb Diäthylnitrosamin gefunden, Crosby et al. (15) unter 12 Käseproben deren 6 mit einem Gehalt von 1–4 ppb Dimethylnitrosamin. Demgegenüber konnten Galeslout et al. (39) und Goodhead et al. (42) in Gouda und Edamer, die mit Nitratzufuhr fabriziert wurden, keine Nitrosamine nachweisen; Terplan et al. (150) fanden im Panseninhalt von Rindern, in Milch (außer in verdorbener), in Käse als Rohware für die Schmelzfabrikation und in Schinken-Käse-Toast keine Nitrosamine, jedoch in Silage und in gewissen Käseerzeugnissen (in 2 von 12 Schmelzkäseproben und in 1 von 10 Proben sonstiger Schmelzkäsezubereitungen sowie 4–12 ppb Diäthylnitrosamin in 4 von 13 Proben Schinken- oder Salamischmelzkäse). Die Nachweisgrenze betrug bei diesen Arbeiten 1 ppb. Auch Havery et al. (47) konnten keine Nitrosamine in 10 Käsesorten bei einer Nachweisgrenze von 10 ppb auffinden. Lembke et al. (69) fanden unter 99 Käseproben eine auf Nitrosamin verdächtige Probe.

Bei vielen Arbeiten, bei denen Nitrosamine und positive Farbreaktionen auf Nitrosamine gefunden wurden, sind unempfindliche und unspezifische Nachweismethoden benutzt worden. So mußte van Ginkel (134) die Frage offenlassen, ob im Käse sehr kleine Mengen (10–100 ppb) an Nitrosaminen vorhanden sind. Daneben haben einige Autoren Nitrosamine oder eine positive Farbreaktion auf Nitrosamine in Käse gefunden (14, 37, 48, 81, 87), andere dagegen keine (32, 58, 64, 67, 117, 141). Von anderen Milchprodukten sind folgende Resultate bekannt; in Milch wurde dünnschichtchromatographisch Diäthylnitrosamin festgestellt (48), in getrockneter Magermilch wurden dagegen keine flüchtigen Nitrosamine (Nachweisgrenze: 10 ppb) gefunden (90).

Eine positive Identifizierung von Nitrosoverbindungen läßt sich jedoch nur mit Hilfe der hochauflösenden Massenspektrometrie erbringen, wobei die Nachweisgrenze bei etwa 1 ppb liegt (7). Diese analytische Technik wurde nur bei den Arbeiten von Crosby et al. (15), Galeslout et al. (39), Goodhead et al. (42), Terplan et al. (150) und Havery et al. (47) benutzt.

Über die Bildung von Nitrosaminen sowie deren Verbreitung in Wasser (101), Boden (20, 21), Luft (34, 146) und Pflanzen (20, 21, 100) ist einiges bekannt. Auch in Arzneimitteln sind Nitrosamine gefunden worden. So haben Wissenschaftler des Deutschen Krebsforschungsinstituts in Heidelberg Dimethylnitrosamin in aminophenazonhaltigen Arzneimitteln gefunden (143). Weitere Untersuchungen sind jedoch notwendig, um ein Gesundheitsrisiko durch kanzerogene N-Nitrosoverbindungen aus den verschiedensten Quellen auszuschließen oder zu bestätigen.

(Dieser Artikel wird in der dmz 9/78 fortgesetzt.)



Wenn's eilt, dann
FS 05 212 287
wählen

