

Der Beitrag von Fleischprodukten zur Iodversorgung der Bevölkerung

The contribution of meat products to the iodine supply of the population

H. WAGNER

Zusammenfassung

Es wurden Untersuchungen zur Iodanalytik von Fleischprodukten mittels ICP-MS durchgeführt. Hierbei zeigte sich, dass speziell der alkalische Aufschluss von Proben mit höherem Fettgehalt wegen des organisch gebundenen Iods strengere Bedingungen erfordert. Auf der Basis des Iodgehalts der wichtigsten Produktgruppen wurde die aktuelle Häufigkeit der Anwendung von Iodsalz bei der Herstellung von Fleischwaren abgeschätzt, die sich auf 60-80 % beläuft. Derzeit kann von einem Beitrag des Fleischwarenverzehrs von ca. 15 % zur empfohlenen Iodzufuhr ausgegangen werden. Der Beitrag des natürlichen Iodgehalts von Fleisch zur Iodversorgung ist gering, auch wenn mit Iod angereicherte Futtermittel eingesetzt werden.

Summary

ICP-MS based analytical techniques regarding the iodine content of meat products have been examined. Especially the alkaline disintegration of samples with high fat content proved to require more stringent conditions due to carbon bound iodine.

The analytical results of the iodine content of the common types of meat products provided the base for an estimation of the current frequency of the use of iodinated salt in the manufacturing of meat products, which amounts to 60-80 %. At present meat products can be assumed to contribute about 15 % of the recommended iodine supply. The contribution of the natural iodine content of meat to the iodine supply is small, even if with iodine fortified feed is applied.

Schlüsselwörter Iod – Iodversorgung – Fleischprodukte – Analyse – ICP-MS

Key Words iodine – iodine supply – meat products – analysis – ICP-MS

Einleitung

Das Forschungsthema „Iod in Fleischprodukten“ besitzt an der Bundesanstalt in Kulmbach eine gewisse Tradition. Bereits ab 1991 wurden mit zu diesem Zeitpunkt nach der Zusatzstoff-Verkehrsverordnung noch nicht erlaubtem iodiertem (mit Kaliumiodat versetztem) Pökelsalz Untersuchungen technologischer, sensorischer und analytisch-chemischer Natur an Fleischprodukten durchgeführt. Hierbei stellte sich heraus, dass bis zu 30 % des zugesetzten Iods im wässrigen Extrakt nicht mehr als anorganisches Iod nachweisbar waren. Nachforschungen mit radioaktiv markiertem (I-131) Iodat bei der Herstellung von Leberkäse zeigten, dass iodorganische Verbindungen entstehen,

die sich der titrimetrischen Quantifizierung entziehen (WAGNER, 1997). Als Reaktionspartner in der Produktmatrix stellte sich zum einen das Fleischeiweiß, im speziellen die darin enthaltene Aminosäure Tyrosin heraus, die zwei Bindungsstellen für Iod bietet und bemerkenswerterweise auch einen Baustein der Schilddrüsenhormone darstellt. Ein weiterer Anteil des Iods wird in der Fettphase gebunden, wobei sich das Iod an Doppelbindungen der auch in tierischem Fett in beträchtlichen Mengen vorhandenen ungesättigten Fettsäuren anlagert. Das kräftige Oxidationsmittel Iodat wird in der relativ reduzierenden, schwach sauren Produktmatrix praktisch vollständig zu Iodid und elementarem Iod reduziert, das rasch mit organischen Verbindungen reagiert.

Analytik

Während die Anfang der 90er Jahre gewonnenen Ioddaten nasschemisch titrimetrisch erhalten wurden, kann seit 2003 ein Massenspektrometer mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS, inductively coupled plasma – mass spectrometer) unter anderem auch für die Iodanalytik eingesetzt werden. Bei der hier eingesetzten Variante dieser Technik wird die gelöste Probe mittels eines Argongasstroms feinst zerstäubt. In diesem Aerosol erzeugt ein hochfrequentes elektromagnetisches Feld induktiv bei ca. 7000 °C ein aus Elektronen und geladenen Atomen bestehendes Plasma. Die geladenen Teilchen gelangen durch zwei feine Blenden in den Vakuumteil des Systems, werden durch ein elektromagnetisches Linsensystem gebündelt, den analytischen Vorgaben entsprechend nach ihrer Masse getrennt und bei der Detektion in einem Elektronenvervielfacher einzeln oder als Strom gemessen. Vorausgesetzt wird, dass die zu bestimmenden Substanzen in gelöster Form vorliegen. Bei den hierfür erforderlichen Aufschlüssen ist zu berücksichtigen, dass im sauren Medium je nach vorliegender Oxidationsstufe Iodverluste infolge der Flüchtigkeit von elementarem Iod und Iodwasserstoff auftreten können. Drei Aufschlussverfahren wurden überprüft.

- Im Rahmen der ICP-MS-Analytik ist der Aufschluss in geschlossenen Gefäßen mit konz. Salpetersäure in einem Mikrowellengerät verbreitet, da hierdurch die organische Matrix komplett oxidativ zerstört wird und im Folgenden keine Komplikationen verursachen kann. Die resultierenden Analysenergebnisse waren jedoch nicht reproduzierbar, da bei der Oxidation neben dem nicht flüchtigen erwünschten Iodat auch flüchtiges elementares Iod entsteht, das sich dem Nachweis entzieht.

Bei einem Aufschluss mit Tetramethylammoniumhydroxidlösung (TMAH) werden Kohlenhydrate (hier nicht relevant) und Eiweißstoffe hydrolytisch gespalten und gelöst, Fette bleiben jedoch zum größeren Teil in einer getrennten Phase er-

halten. Im stark alkalischen Medium besteht keine Gefahr des Verlusts von Iod oder flüchtigen Iodverbindungen. Das Verfahren wurde in zwei Varianten überprüft.

- Gemäß § 64 LMFG (früher § 35 LMBG, Bestimmung von Iod in diätetischen Lebensmitteln) erfolgt der Aufschluss im Laufe von drei Stunden bei 90 °C im Trockenschrank.
- Der Aufschluss erfolgt bei ca. 140 °C während ½ Stunde im Mikrowellengerät.

In beiden Fällen wurde isoliertes Fleischeiweiß komplett aufgeschlossen bzw. in Lösung gebracht, so dass ein Verlust durch ungelöstes proteingebundenes Iod nicht zu befürchten ist. Die sich bei Produkten mit höherem Fettanteil nach dem Aufschluss abtrennende Fettphase kann jedoch noch nicht aufgeschlossene iodorganische Verbindungen enthalten, was bei weiterer Verwendung der wässrigen Phase zu einer Unterschätzung der Iodkonzentration führen würde. Deshalb wurde die Vollständigkeit der beiden Aufschlussverfahren mittels radioaktiven Iods (I-131) überprüft.

Auflagefett wurde mit Petrolether (Sdp. 40-60 °C) extrahiert und das Lösungsmittel vollständig abgetrennt. 100 µl einer wässrigen Lösung von NaI (ca. 100 MBq I-131) wurden mit 2,0 g des verflüssigten Fetts überschichtet und durch Injektion von schwefelsaurer Kaliumiodatlösung in den Tropfen radioaktives Iod erzeugt, das sich nach Durchmischen und Stehen über Nacht unter hoher chemischer Ausbeute an die ungesättigten Fettsäuren anlagerte. Das Produkt wurde in Petrolether gelöst, die anorganischen Bestandteile gründlichst mit Wasser herausgewaschen, in 8 gleiche Volumina getrennt und das Lösungsmittel vollständig entfernt. Je vier dieser Proben wurden nach den beiden oben beschriebenen TMAH-Verfahren aufgeschlossen, mit Wasser und Petrolether ausgeschüttelt, insbesondere die organische Phase gründlichst ausgewaschen und die getrennten wässrigen - und Petroletherphasen in einem Gamma-spektrometer gemessen. Während die mit

dem Mikrowellengerät aufgeschlossenen Proben nurmehr einen geringen Anteil der Radioaktivität in der organischen Phase aufwiesen (1-2 % der Gesamtaktivität aus wässriger- und Petroletherlösung), enthielten die bei 90 °C aufgeschlossenen Proben noch 48-55 % der Gesamtaktivität in der organischen Phase. Das heißt, bei letzteren Verfahren entzieht sich ca. die Hälfte des an Fettsäuren gebundenen Iods dem Nachweis durch Messung der wässrigen Phase mittels ICP-MS, erst bei den strengeren Bedingungen des Mikrowellenaufschlusses werden praktisch alle Kohlenstoff-Iod-Bindungen hydrolysiert und das Iod in die wässrige Phase überführt. Produkte mit einem höheren Fettgehalt als ca. 20 % wurden dementsprechend nach dem Mikrowellenverfahren behandelt.

Quellen der Iodzufuhr

Für den **natürlichen Iodgehalt** von Muskelfleisch (Rind/Schwein) wird ein Bereich bis zu ca. 60 ppb ($\mu\text{g}/\text{kg}$ Frischgewicht) angegeben. Neuere, mit ICP-MS erzeugte Ergebnisse bewegen sich im Bereich von 2-5 ppb (FLACHOWSKY *et al.*, 2006). Bei der **Iodsupplementierung von Futtermitteln**, die geschieht, um den Iodgehalt in von Tieren stammenden Lebensmitteln zu erhöhen, sind die Auswirkungen auf Muskelfleisch vergleichsweise gering gegenüber Milch und Eiern: Infolge der aktiven Regulation durch den Organismus wurden maximale Werte von ca. 100 ppb gefunden. Das Futtermittelrecht erlaubt Dosierungen von 10 ppm (mg je kg Trockenfutter) für Rinder und Schweine. Für Milchkühe und Legehennen wurde eine Höchstgrenze von 5 ppm festgelegt, um auch unter ungünstigsten Bedingungen nicht die maximal tolerierbare Iodaufnahme beim Menschen zu überschreiten. Durch Einsatz von **Iod(pökelsalz)** kann die Iodkonzentration in Fleischprodukten gezielt gesteuert werden. Erlaubt sind 20 ppm Iod (Bereich 15-25 ppm) als Iodat im Salz. Ausgehend von den gängigen Salzzusätzen für die verschiedenen Produkte können deren Iodgehalte damit abgeschätzt werden (Tab. 1). Die Häufigkeit des Einsatzes von Iod(pökelsalz) in Industrie und Handwerk ist jedoch im Einzel-

Tab. 1: Aus den produkttypischen Salzanteilen berechnete Iodkonzentrationen in Fleischprodukten bei der Verwendung von iodiertem Salz

Produkt	Salz (%)	Iod (ppb)
Brühwurst (min.)	1,2	240
Brühwurst	1,8	360
Rohwurst	3,5	700
Rohschinken	5,5	1100

Tab. 2: Marktanteile von iodiertem Salz

	Jahr 2004	Jahr 2005
Haushaltsgebilde %	79,5	80,5
Großgebilde %	35,6	32,1

fall unbekannt. Nach einer Zusammenstellung des Arbeitskreises Iodmangel beträgt der Marktanteil von iodiertem Salz in Großgebilden für 2005 32,1 % (mit fallender Tendenz gegenüber 80,5 % bei den Haushaltsgebilden mit leicht steigender Tendenz, Tab. 2). Wie sich dieser auf die Herstellung von Backwaren, Fleischwaren und Fertiggerichten verteilt, ist indes nicht abschätzbar. Um zu einer Abschätzung der Iodzufuhr über Fleischprodukte zu kommen, wurde deshalb eine Reihe handelsüblicher Produkte (Rohwurst, Rohschinken, Kochwurst, Kochschinken, Brühwurst einschließlich Wiener und Bratwürste) sowie unverarbeitetes Fleisch (Schwein, Rind, Schaf, Geflügel) nach der oben erwähnten Methode untersucht.

Ergebnisse

Das Histogramm (Abb. 1) enthält im Bereich bis 100 ppb Iod die Produkte, die ohne Zusatz von Iodpökelsalz hergestellt wurden. Im Konzentrationsbereich zwischen 100 und 200 ppb (bei höherer Auflösung in Abbildung 2 zwischen 80 und 260 ppb) finden sich erwartungsgemäß kaum Produkte, bis ca. 600 ppb die Brüh- und Kochwürste sowie Kochschinken, ab 500 bis 900 ppb Rohwürste, im Bereich zwischen ca. 600 und 1800 ppb Rohschinken. Zum Vergleich: Der Bereich der

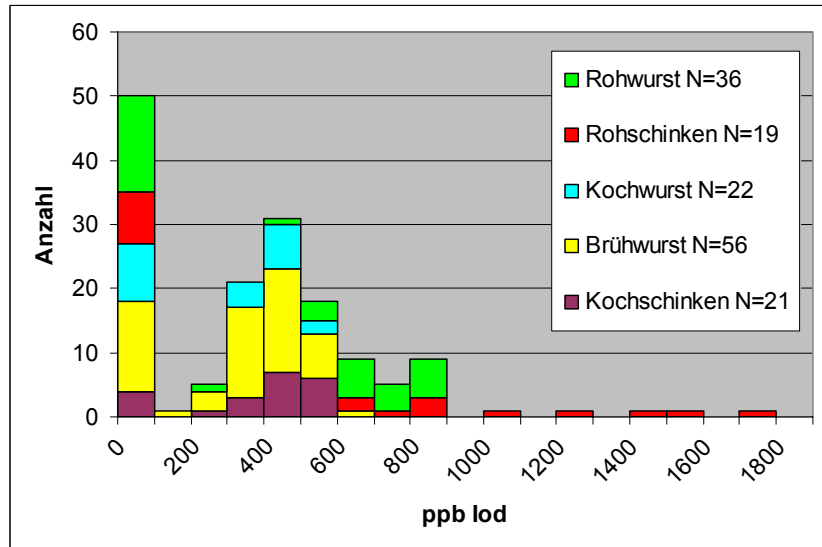


Abb. 1: Häufigkeitsverteilung der Iodkonzentration in Fleischprodukten im Bereich bis 1800 ppb

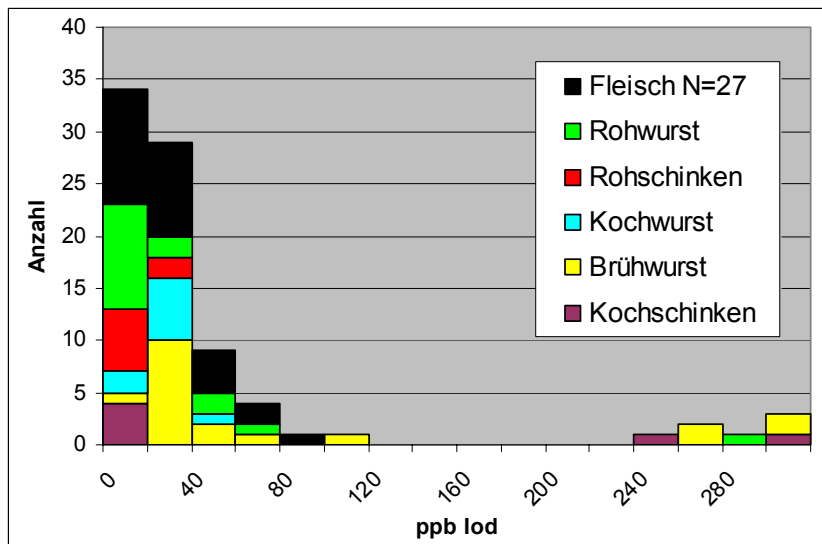


Abb. 2: Häufigkeitsverteilung der Iodkonzentration in Fleisch und Fleischprodukten im Bereich bis 300 ppb

Iodkonzentrationen in Seefischen als Beispiel für von Natur aus relativ iodreiche Lebensmittel bewegt sich nach Literaturangaben zwischen 500 und 3300 ppb. Das besser aufgelöste Histogramm (Wertebereich 0-300 ppb) in Abbildung 2 enthält zusätzlich Ioddaten von unverarbeitetem Fleisch mit dem Hauptanteil unter 40 ppb Iod.

Aus den Mittelwerten der Ioddaten für die fünf mengenmäßig relevantesten Fleisch-

produkte und den Verzehrdaten (DEUTSCHER FLEISCHER-VERBAND, 2004/2005) kann eine jährliche Iodzufuhr von 9,77 mg/Jahr über diese Produkte abgeschätzt werden (Tab. 3). Der Beitrag der mit 3,6 kg mengenmäßig weniger bedeutenden weiteren Produkte wird entsprechend ihrem Anteil am Gesamtverzehr von 30,8 kg Fleischwaren/Jahr unter der Annahme etwa gleicher Iodkonzentration eingerechnet, was zu einer Iodzufuhr von 11,07 mg/Jahr über Fleischprodukte führt.

Tab. 3: Pro-Kopf-Zufuhr an Iod und Häufigkeit der Verwendung von Iodsalz bei den verschiedenen Produktgruppen von Fleischwaren

Produkt	Pro-Kopf-Verzehr (kg/Jahr)	Durchschn. Konz. Iod (ppb)	Pro-Kopf-Zufuhr an Iod (mg/Jahr)	Anteil mit Iodsalz (%)
Brühwurst	14	318	4,45	75
Kochwurst	2,9	264	0,77	59
Rohwurst	5,4	406	2,19	58
Kochschinken	2,7	372	1,00	81
Rohschinken	2,2	618	1,36	58
Summe	27,2		9,77	
Sonstige	3,6		1,30	
Gesamt	30,8		11,07	

Als wichtige Information zeigt Tabelle 3 auch die Anteile der mit Iodsalz hergestellten Produkte, die deutlich über dem Marktanteil von Iodsalz bei den Großgebunden liegen (Tab. 2). Die aus dem Mittelwert der Ioddaten für unverarbeitetes Fleisch und dessen Verzehrsmenge von 29,9 kg/Jahr abgeschätzte Iodzufuhr ist mit 0,93 mg/Jahr vergleichsweise gering, unverarbeitetes Fleisch ist auch bei Iodsupplementierung des Futters als iodarmes Lebensmittel anzusehen. Die resultierende Zufuhr von 12 mg Iod/Jahr, bzw. 33 µg/Tag über Fleischprodukte) liefert einen Beitrag von ca. 15 % zu der von der Deutschen Gesellschaft für Ernährung empfohlenen täglichen Menge von 180-200 µg Iod für Erwachsene (260 µg Iod für Schwangere und Stillende). Hinsichtlich der Versorgungssituation der deutschen Bevölkerung mit Iod variieren die Aussagen je nach betrachteter Altersgruppe, Region und angewendetem Untersuchungsverfahren (Abschätzung der Iodzufuhr, Messung der Iodexkretion oder der Konzentration im Blut, Bestimmung des Schilddrüsenvolumens). Einigkeit besteht

jedoch in der Ansicht, dass sich die Situation seit der ersten und bisher letzten repräsentativen Erhebung in Deutschland im Jahre 1996 (Iod-Monitoring), die eine mittlere Zufuhr von 119 µg/Tag ergab, inzwischen deutlich gebessert hat, so dass mittlerweile eine ausreichende Versorgung oder nur leichte Unterversorgung vorliegt. Eine erneute Überprüfung des Iodstatus der Bevölkerung wäre in Anbetracht der widersprüchlichen Aussagen jedoch wünschenswert.

Literatur

WAGNER H. (1997): Iodiertes Pökelsalz: Reaktionen mit Fleischinhaltsstoffen. *Rundschau für Fleischhygiene und Lebensmittelüberwachung* 49, 155-156

FLACHOWSKY G., SCHÖNE F., JAHREIS G. (2006): Zur Iodanreicherung in Lebensmitteln tierischer Herkunft. *Ernährungs-Umschau* 53, 17-21

DEUTSCHER FLEISCHER-VERBAND, Geschäftsbericht 2004/2005, S. 42

