

**Nitrit, Nitrat, Nitrosamine**  
Nitrite, nitrate, nitrosamines

D. KÜHNE

**Zusammenfassung**

Neuere Erkenntnisse über das im Organismus synthetisierte Stickoxid haben die bisher vorwiegend negative Einschätzung dieser Substanz relativiert. Es wird eine Auflistung der verschiedenen, auf unseren Körper einwirkenden Stickoxidemengen und -formen als Nitrit, Nitrat und Nitrosamine gegeben und die gesetzlichen Regelungen dargestellt, die für den Zusatz von Nitrit und Nitrat zu Fleischerzeugnissen gelten sowie von Grenzwerten für Nitrosamine in Lebensmitteln und Bedarfsgegenständen.

**Summary**

Actual knowledge about endogenic nitric oxide changed our negative assessment of this chemical compound. Here a summary is given of the different kinds of nitrogen oxides influencing our body, the laws in European countries for the addition of nitrite and nitrate for curing meat and the limits for nitrosamines in food and for other purposes.

---

**Schlüsselwörter** Stickoxid – endogene Synthese – Nitrit – Nitrat – Nitrosamine – Gesetze

**Key Words** nitric oxide – endogenic synthesis – nitrite – nitrate – nitrosamines – laws

---

**Stickoxid**

In den vergangenen 15-20 Jahren wurde festgestellt, dass Stickoxid in unserem Organismus eine überragende Bedeutung besitzt. Man hatte nicht damit gerechnet, dass diese gasförmige und aggressive Substanz an physiologischen Vorgängen beteiligt sein kann. Inzwischen wissen wir, dass Stickoxid unabhängig von äußerer Zufuhr im Körper in verschiedenen Organen und Geweben synthetisiert wird. Als Radikal besitzt es nur eine Halbwertszeit von wenigen Sekunden, es wird über die Oxidationsstufe des Nitrits zu Nitrat verstoffwechselt und hauptsächlich in dieser Form vom Körper ausgeschieden. Seine Kurzlebigkeit lässt es praktisch nur unmittelbar am Ort seiner Entstehung wirksam werden, was auch die wichtigste Kontrolle durch den Körper darzustellen scheint. Es wird wie eine chemische Keule

unseres Organismus gegen Fremdstoffe wie Bakterien eingesetzt (HENNING 1993). Bei fiebrigen Zuständen findet eine hohe Ausschüttung von Stickoxid statt, gefolgt von einer dramatisch erhöhten Nitrat-Ausscheidung im Urin. In solchen Situationen können auch verstärkt Nitrosamine entstehen. Besonders wichtig ist für viele Gewebe und Organe (Gehirn, Herz, Arterien, Venen und andere) die gefäßerweiternde Wirkung von Stickoxid und damit die Regulierung des Blutdrucks, sein Einfluss auf die Wundheilung und die Neurotransmission im Gehirn. ARCHER (2002) gibt an, dass die Stickoxid-Bildung 1 mg/Tag und kg Körpergewicht beträgt, im Durchschnitt 70 mg/Tag. Die Belastung des Körpers durch Nitrit aus der Nahrung macht dagegen nur ca. 7 % unserer Gesamtbelastung aus.

Eine Gefährdung durch Nitrit und Nitrat aus der Nahrung ist aufgrund der weitaus höheren körpereigenen Synthese als sehr unwahrscheinlich anzusehen. Die Literaturangaben für die gesamte Nitrataufnahme reichen von 70-130 mg/Tag, für Nitrit von 0,25-1,7 mg/Tag, davon stammt nur ein Teil aus Fleischerzeugnissen und die daraus ableitbaren Stickoxidmengen betragen 1,7-3,1 bzw. 0,2-1,1 mg/Tag. Die Bildung von Krebs erregenden Nitrosaminen aus Aminen und Nitrit im Lebensmittel bleibt dennoch eine bisher schwer einschätzbare Gefahr, die eine Limitierung der Nitritanwendung rechtfertigt.

### Nitrit und Nitrat

Die Gesetzgebung der EU für Nitrit und Nitrat ist 1998 in Deutschland in der Zusatzstoff-Zulassungsverordnung umgesetzt worden (Tab. 1) und hat neue und in ihrer Konsequenz teilweise deutlich höhere Grenzwerte für den Einsatz von Nitrit und Nitrat in Fleischerzeugnissen gebracht. Während sich die absoluten Zahlen scheinbar nicht stark veränderten, wurde durch die Veränderung der Zusatzmengen auf die Restmengen von Nitrit (und Nitrat) in Fleischerzeugnissen eine drastische Anhebung der eingesetzten Nitritmengen möglich.

Tab.1: Zusatzstoff-Zulassungs-Verordnung (BGBl. 1998, I S.230). Zusatzstoffe, die nur für bestimmte Lebensmittel zugelassen sind (hier nur für Fleischerzeugnisse). Nitrite und Nitrate

E-Nummer	Zusatzstoff	Lebensmittel	Zugesetzte Menge (Richtwert) mg/kg	Höchstmenge mg/kg
1	2	3	4	5
E 249 E 250	Kaliumnitrit Natriumnitrit (Zusatz zu Lebensmitteln nur als Nitritpökelsalz)	Nicht hitzebehandelte gepökelte und getrocknete Fleischerzeugnisse	150 <sup>(1)</sup>	50 <sup>(2)</sup>
		Andere gepökelte Fleischerzeugnisse; Fleischerzeugnisse in Dosen Foie gras, foie gras entier, blocs de foie gras	150 <sup>(1)</sup>	100 <sup>(2)</sup>
		Gepökelter Speck		175 <sup>(2)</sup>
E 251 E 252	Natriumnitrat Kaliumnitrat	Gepökelte Fleischerzeugnisse; Fleischerzeugnisse in Dosen	300	250 <sup>(3)</sup>

- (1) Kaliumnitrit (E 249) und Natriumnitrit (E 250), einzeln oder vermischt, ausgedrückt als NaNO<sub>2</sub>  
 (2) Höchstmengen von Kaliumnitrit (E 249) und Natriumnitrit (E 250), einzeln oder vermischt, in den Lebensmitteln zum Zeitpunkt der Abgabe an den Endverbraucher, ausgedrückt als NaNO<sub>2</sub>  
 (3) Ausgedrückt als NaNO<sub>3</sub>

In Untersuchungen von Fleischerzeugnissen der letzten Jahre wurde in unserem Haus u. a. der Nitrit- und Nitrat-Gehalt verschiedener Fleischerzeugnisse erfasst (Tab. 2). Überschreitungen der gesetzlichen Nitrit-Grenzwerte erfolgten in wenigen Fällen bei Rohwurst, Nitrat-Grenzwerte wurden mehrfach und in teils beträchtlicher Höhe bei Rohschinken festgestellt. Dies war bereits in früheren Jahren festgestellt worden, es wurde von anderer Seite ebenfalls gefunden (Stadt Bielefeld, 1999).

Bei den am häufigsten untersuchten Brühwürsten war festzustellen, dass die Restgehalte von Nitrit meist deutlich unter den gesetzlich vorgeschriebenen Grenzwerten lagen. Es entsteht der Eindruck, dass die Produkte weitgehend nach den vor 1998 geltenden Regelungen hergestellt wurden. Die Gesamtgehalte an Nitrit und Nitrat zeigen, dass bei generell deutlicher Unterschreitung der Grenzwerte eine breite Verteilung über die Konzentrationsbereiche vorliegt (Abb. 1) und dabei selbst bei Berücksichtigung von entstandenem

Nitrat große Verluste des eingesetzten Nitrits sichtbar werden. Eine Abschätzung der für die Brühwürste eingesetzten Nitritmengen (80 mg/kg), der gesetzlich zulässigen Restmenge (100 mg/kg) und der im Mittel gefundenen (12,9 mg/kg) zeigt, dass diese Werte weit auseinander klaffen und zu einer technologisch weit überhöhten Anwendung von Nitrit reizen können. Diese Gesetzgebung konterkariert frühere Bemühungen der Bundesanstalt, die 1980 in der Verminderung des Nitritgehalts von Nitritpökelsalz (NPS) von 0,5-0,6 auf 0,4-0,5 % mündeten, heute sind NPS mit 0,4-0,5 %, 0,5-0,6 % und 0,8-0,9 % Nitrit auf dem Markt.

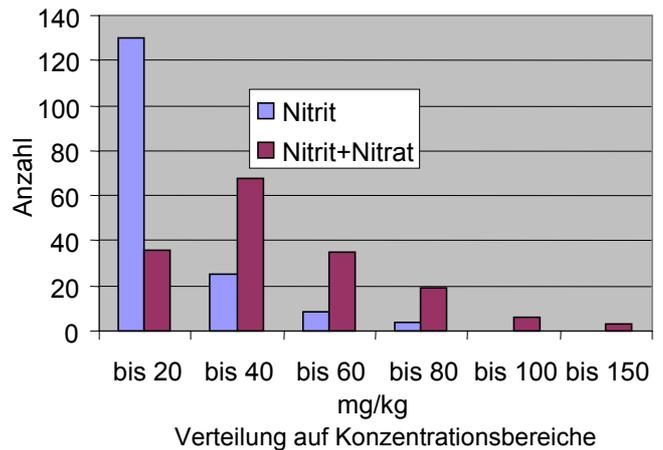


Abb. 1: Nitrit und Nitrat in Brühwurst

Tab. 2: Nitrit und Nitrat in Fleischerzeugnissen 1997-2003

Fleischerzeugnis	n	mg NaNO <sub>2</sub> /kg			mg NaNO <sub>3</sub> /kg		
		Mittelwert	Max	zulässig	Mittelwert	Max	zulässig
Kochpökelware	41	17,7	64,6	100	18,5	48,2	250
Mettwurst	10	5,3	9,3	50	30,6	64,6	250
Brühwurst	166	12,9	75,4	100	30,9	100,0	250
Kochwurst	50	23,3	<b>130,3</b>	100	50,9	114,5	250
Rohwurst	49	13,2	<b>84,3</b>	50	46,6	<b>270,1</b>	250
Rohschinken	23	11,0	<b>90,0</b>	50 (175)	189,1	<b>950,3</b>	250

Dänemark hatte 1996 in seiner nationalen Umsetzung der EU-Regelungen niedrigere Zusatzmengen gesetzlich verankert und aufgrund eines Einspruchs der Europäischen Kommission vor dem Europäischen Gerichtshof geklagt. Dem Urteil des EuGH sind die Werte der Tabelle entnommen (Tab. 3). Es wird einerseits deutlich, dass es schwierig ist, alle regionalen Erzeugnisse einem Schema unterzuordnen. Zum anderen zeigen sich für dänische Produkte ähnlich niedrige Nitrit-Restmengen wie in Deutschland. Der Klage wurde am 20. 3. 2003 stattgegeben. Damit können in Dänemark niedrigere als die von der EU empfohlenen Nitrit- und Nitrat-Zusatzmengen für Fleischerzeugnisse beibehalten werden. Darauf hat am 27. 3. 2003 das Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR) eine erneute Stellungnahme abgegeben, in der eine Begrenzung der Zusatzmengen, ggf. auch nur auf nationaler Ebene,

empfohlen wird. Über die technologisch ausreichenden Zusatzmengen berichtete LÜCKE (1999).

Das Bundesministerium wurde mit einem Gutachten konfrontiert, wonach durch den Verzehr von nitrit- und nitratgepökelten Fleischwaren eine Gefährdungslage beim Menschen auftritt. Dieses Gutachten sollte letztlich dazu dienen, für Ersatzstoffe von Nitrit zu werben. Dazu wurde festgestellt (Bewertung des BfR, 2001), dass die zitierten Arbeiten eine Gefährdung durch Nitrit und Nitrat weder eindeutig widerlegen noch belegen können, dass die endogene Bildung von Stickoxid unberücksichtigt blieb und dass epidemiologische Untersuchungen unzureichend ausgewertet wurden.

Tab.3: Deutsche\* (bis 1998), dänische und jetzige EU-Gesetzgebung zu Nitrit und Nitrat in Fleischzerzeugnissen  
(Die EU-Zugabe-Regeln stellen nur Empfehlungen dar)

	D: Restgehalt bis 1998 max	DK: Zugabe max	DK: Gehalt analysiert	EU: Zugabe empfohlen	EU: Restgehalt max
<b>Nitrit als NaNO<sub>2</sub></b>					
Produkt	Nitrit+Nitrat mg/kg	Nitrit mg/kg	Nitrit mg/kg	Nitrit mg/kg	Nitrit mg/kg
Nicht erhitzte Fleischzerzeugnisse, ganze Stücke oder Zuschnitte	100/150	60	40	150	50
Bacon oder Wiltshiretyp einschließlich Zuschnitte und getrockneter und gepökelter Schinken	100	150	20-49	quantum satis	175
Erhitzte Fleischzerzeugnisse, ganze Stücke oder Zuschnitte	100	60	15-29	150	100
<i>Rullepølse</i> (gerollte Fleischwurst)		100	15-30	150	100
Halb- und Vollkonserven, ganze Stücke oder Zuschnitte	100	150	7-10	150	100
Nicht erhitzte Fleischzerzeugnisse, Fleischbrät einschließlich normaler Schinken und Wurst vom Salami-Typ	100	60	12-24	150	50
Fermentierte Wurst vom Salami-Typ	100	100	5-6	150	50
Hitzebehandelte Fleischzerzeugnisse von Hackfleisch	0	60	26-33	150	100
Fleischklöße und Leberpastete	0	0	0	150	100
Halb- und Vollkonserven von Hackfleisch	0	150	ca.10	150	100
<b>Nitrat als NaNO<sub>3</sub></b>	D: Zugabe	DK: Zugabe	DK: Gehalt	EU: Zugabe	EU: Restgehalt
	max	max	Analysenbereich	empfohlen	max
Produkt	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
Bacon oder Wiltshiretyp, ganze Stücke und Zuschnitte und getrockneter und gepökelter Schinken	250/500	300	50 (ermittelt)	300	250
Gepökelte Fleischzerzeugnisse (Rohwurst)	250	0	0	300	250

\*In Deutschland wurde bei Nitrit auf das Natriumsalz bezogen, bei Nitrat auf das Kaliumsalz, das europäische Recht bezieht nur auf die Natriumsalze: 250 g Natriumnitrat entsprechen 297,1 (ca.300) g Kaliumnitrat

In einer Studie aus Finnland, in die 10000 Personen einbezogen waren (DICH *et al.* 1996, KNEKT *et al.* 2000), kam man zu dem Schluss, dass der berechnete Gehalt an Nitrit oder Nitrat keinen Einfluss erkennen lässt, bei hohem Gehalt an N-Nitroso-dimethylamin (NDMA) aber gehäuft Dickdarm-, nicht aber Magenkrebs oder Krebs im Kopf- und Nackenbereich auftritt. Die Verfasser äußern sich sehr zurückhaltend zu diesem Befund, da auch andere endogene und exogene Quellen für cancerogene Nitrosoverbindungen wahrscheinlich sind. DE STEPHANI *et al.* (1996, 1998) untersuchten in Uruguay in Fallstudien das Verzehrverhalten in 340 Fällen von Magen- sowie 320 Fällen von Lungenkrebs. Aufgrund ihrer Abfragen kommen sie zu dem Schluss, dass ein Zusammenhang zwischen dem Auftreten von Krebs und der Aufnahme von NDMA mit der Nahrung besteht.

Man untersuchte aufgrund von Krebsregistern, ob sich selbständige Metzger, die beruflich mit Nitrit und Nitrat umgingen, bei ihren Erkrankungen und Todesursachen deutlich vom Durchschnitt der Bevölkerung unterscheiden. Es wurden für die untersuchte Berufsgruppe mehr Krebsfälle als üblich festgestellt, u. a. mehr Dickdarm-, Prostata-, Lungen-, Rachen-, Magenkrebs und Lebercirrhose (GUBÉRAN *et al.* 1999 und BOFFETTA *et al.* 2000). Beide Verfassergruppen kommen zu dem Schluss, dass neben der beruflich leichter zugänglichen Versorgung mit tierischen Fetten und Protein auch der Genuss von Alkohol, Nicotin und anderen Lebensgewohnheiten auch die Virusübertragungen von Schlachttieren, sowie die stärkere Exposition gegenüber Nitrit und Nitrat, von Nitrosaminen beim Pökeln und polycyclische KW beim Räuchern, denen das Metzgergewerbe ausgesetzt ist, zu erhöhten Krebsraten beitragen können. Aufgrund derartiger Einschränkungen lassen sich jedoch keine aussagefähigen Schlussfolgerungen bezüglich dem Verzehr von Nitrit und Nitrat ziehen.

Aus Tierversuchen ist bekannt, dass bei der Verabreichung von Nitrosaminen an trächtige Muttertiere die Föten wesentlich empfindlicher reagieren und nach ihrer

Geburt eine deutlich höhere Krebsrate auftritt. Es bestand deshalb der Verdacht, dass verstärkt Krebserkrankungen bei Kindern auftreten, wenn die Mütter während der Schwangerschaft einen erhöhten Verzehr nitrit-gepökelter Fleischerzeugnisse hatten. POGODA und PRESTON-MARTIN (2001) stellen dazu fest, dass trotz fallendem Nitritgehalt der gepökelten Fleischerzeugnisse bei (hohem) Verzehr von ca. 125 g gepökeltem Fleisch/Tag ein dreifach erhöhtes Risiko besteht.

Neueste Tierversuche im Rahmen des National Toxicology Program haben andererseits gezeigt, dass mit der Nahrung aufgenommenes Nitrit im Tierversuch selbst in hohen Dosen keine oder eine nur fragwürdige Krebs erregende Wirkung besitzt (National Toxicology Program – TR 495). Eine weitere zusammenfassende Arbeit (ARCHER 2002) behauptet sogar, dass der Verzehr von Nitrat und Nitrit nützlich für die Gesundheit sei.

Dennoch bleibt, das wird auch in der jüngsten Stellungnahme des BfR betont, die Möglichkeit der Bildung Krebs erregender Nitrosoverbindungen, wozu auch Nitrosamine (NA) zählen. Einerseits kann theoretisch endogenes und exogenes Stickoxid im Körper im sauren Milieu des Magens mit Aminen aus der Nahrung reagieren. Da die Bildung solcher Komponenten das Vorhandensein von Nitrit und Aminen voraussetzt, sind generell alle Quellen verstärkter Aminbildung von Interesse. Hier bilden Fisch oder proteinreiches Fleisch, die bei einer längeren Lagerungszeit zur Aminbildung neigen und gepökelt wurden, Ansatzpunkte zur Hinterfragung nach einer verstärkten endogenen oder exogenen NA-Bildung.

#### Nitrosamine (NA) – Allgemeines

Krebs erregende NA aus dem Lebensmittelbereich leiten sich von sekundären aliphatischen oder cyclischen Aminen ab. Eine Vielzahl dieser Verbindungen wirkt im Tierversuch toxisch, mutagen und teratogen (Erbgut verändernd) und es besteht kein Zweifel, dass diese Wirkung auch für den Menschen gilt.

Einen ersten Hinweis auf die toxische Wirkung von NA gab FREUND (1937). Nach dem 2. Weltkrieg wurde eine Vielzahl chemischer Verbindungen als energiereichere Treibstoffe für Raketen und Verbrennungsmotoren getestet, was noch an mehreren Patenten abgelesen werden kann. Als NDMA auch als Lösungsmittel bei der Vulkanisation zum Einsatz kam, wurden bei den Beschäftigten u. a. Lebernekrosen beobachtet. MAGEE und BARNES wiesen 1956 im Tierversuch die Krebs auslösende Wirkung dieser Verbindung nach. 1967 veröffentlichten DRUCKREY *et al.* eine umfangreiche Studie, in der eine organotrope carcinogene Wirkung bei 65 NA beschrieben wird. Danach setzt die Wirkung der NA bevorzugt an bestimmten Organen an: insbesondere sind Leber und Speiseröhre betroffen, andere NA verursachen sehr spezifisch Krebs in der Blase, der Niere oder auf der Haut. Die Struktur von einigen NA, die nicht carcinogen wirkten, ließ wiederum auf den Wirkungsmechanismus schließen, der zu Carcinomen führt.

#### Grenzwerte, Richtwerte

Mitte der 70er Jahre war mit dem Thermal-Energy-Analyzer (TEA) ein spezifischer Detektor entwickelt worden, mit dem NA zuverlässig und in geringer Konzentration quantifizierbar sind. Es begann eine verstärkte Suche nach NA in Nahrungs- und Genussmitteln, in Bedarfsgegenständen sowie in der Arbeitswelt. Dabei stieß man auf einige Schwerpunkte der Belastung: Bier, gepökelte Fleischerzeugnisse, Kosmetika, Reinigungsmittel, Latex-Erzeugnisse sowie Schneidflüssigkeiten bei der Metallverarbeitung. Die dabei gewonnenen Erkenntnisse sind zur Verbesserung von Produktionsverfahren (Bier, gepökelte Fleischerzeugnisse) genutzt worden, aber auch zur Festlegung von Grenzwerten, soweit die Entstehung von NA technologisch nicht vermeidbar war oder, wie bei Importwaren, nicht beeinflusst werden konnte.

Erstmals wurde 1978 in den USA für den Gehalt an N-Nitroso-pyrrolidin (NPYR) in gebratenem Bacon ein Limit von 10 µg/kg verzehrsfähigem Produkt festgelegt. Nach

der Nitrosamin-Bedarfsgegenstände-Verordnung von 1981 waren und sind nur Herstellungsverfahren für Gummi-Sauger zulässig, die in einer nitrithaltigen Lösung zu nicht mehr als 10 µg NA/kg im Latexanteil der Sauger führen. In diesen Produkten wurden insbesondere N-Nitroso-Diethylamin (NDEA) und N-Nitroso-Dibutylamin (NDBA) gefunden, deren Vorstufen werden als Vulkanisationsbeschleuniger bei der Latexherstellung eingesetzt. Im Rahmen der Neufassung und Angleichung an EU-Recht wurde diese Verordnung 1992 unmittelbar in die Bedarfsgegenstände-Verordnung eingebunden. Danach muss ein Nachweisverfahren eingesetzt werden, das die oben beschriebene Menge erfasst, womit auch dieser Grenzwert eingeschlossen und bestätigt wurde.

Neben den Saugern haben sich Luftballons als NA-haltig erwiesen, so dass an den Untersuchungsämtern diese beiden Latex-Produkte, mit denen gerade auch Kinder in Kontakt kommen, besonders häufig auf NA untersucht wurden. Zur Ergänzung der diesbezüglichen Vorschriften hat das damalige Bundesgesundheitsamt eine Empfehlung XXI herausgegeben, in der auch für alle nicht durch Gesetz limitierten NA ebenfalls ein Richtwert von insgesamt 10 µg/kg Kunststoff angegeben ist. Schließlich dürfen nach der Gefahrstoff-Verordnung (§ 15a) Arbeitnehmer den meisten (reinen) NA nicht ausgesetzt werden und für Zubereitungen (Lösungen) der meisten dieser NA gilt eine Konzentration ab 1 mg NA/kg als Krebs erzeugend oder Erbgut verändernd (§ 35). Diese Konzentration kann als Grenzwert für den Umgang mit NA angesehen werden, wobei keine Aufnahme, sondern ein auch nur unbeabsichtigter Kontakt zu verstehen ist.

Die häufigsten in unserer Nahrung vorkommenden NA sind nach TRICKER die flüchtigen Substanzen N-Nitroso-dimethylamin (NDMA), -piperidin (NPIP), -pyrrolidin (NPYR), -thiazolidin (NTHZ) sowie die nicht flüchtigen -sarkosin (NSAR), -hydroxiprolin (NHPRO), -prolin (NPRO) und -thiazolidin-4-carbonsäure (NTCA). Von diesen sind aber nur NDMA, NPIP und NPYR als starke Cancerogene be-

kannt, NSAR als schwaches Cancerogen (Abb. 2).

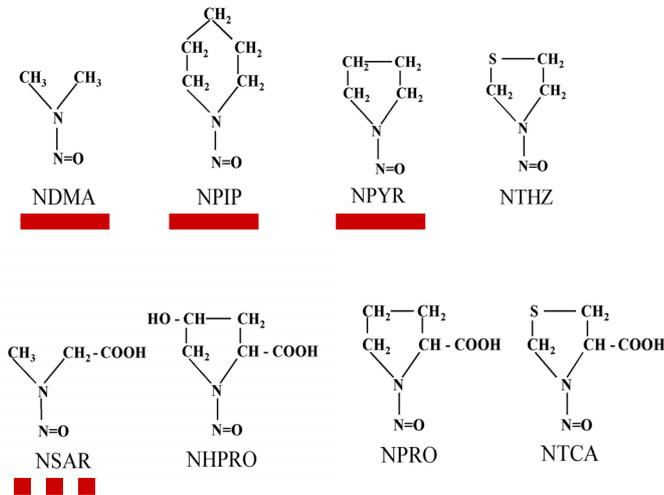


Abb. 2: N-Nitrosamine unserer Nahrung

### N-Nitroso-dimethylamin (NDMA)

Da zu dieser Verbindung die meisten Daten auch aus anderen Bereichen vorliegen und da sie für Naturprodukte die Funktion einer negativen Leitsubstanz haben könnte, wird auf sie näher eingegangen. NDMA ist in Fleischerzeugnissen am häufigsten feststellbar, andere cancerogene NA eher sporadisch. Dabei gibt es deutliche Unterschiede in den verschiedenen Produktgruppen: in Brüh- und Kochwürsten ist NDMA bisher nur selten gefunden worden, recht häufig aber, wenngleich oft nur im Bereich der Nachweisgrenze, in Rohwurst und Rohschinken. Das zu NDMA führende Amin kann sich aus Lecithin, der Aminosäure Sarkosin, Kreatin oder Kreatinin bilden. Ende der 70er Jahre waren erhöhte Werte von NDMA in Bier festgestellt worden. Als Ursache erwies sich das Trocknen von Malz mit offenen Flammen. Dabei reagieren Stickoxide aus der Flamme mit nitrosierbaren Aminen aus dem Malz. Nachdem wieder auf eine indirekte Trocknung umgestellt wurde, fiel der NDMA-Gehalt von Bier unter den technischen Richtwert von 0,5 µg/l in Bier und 2,5 µg/l in Malz. Nach GARLAND (zit. TRICKER 1997) scheiden Gesunde pro Tag im Mittel ca. 0,035 µg Nitrosodimethylamin (NDMA) aus, wobei

eine Korrelation zum Stickoxidgehalt der Luft (NO<sub>2</sub>) bestehe. Bei bestimmten fiebrigen Krankheitsfällen stieg die Ausscheidung von NDMA auf durchschnittlich 0,94 (max. 12) µg/l Urin (OHSHIMA 1987, zit. TRICKER), in anderen Krankheitsfällen auf 2,74 µg pro Tag.

### Bildung von NA in Fleischerzeugnissen

Flüchtige NA, die sich aus gepökelten Fleischerzeugnissen nach einer Aufarbeitung der Proben durch Destillation nachweisen lassen, sind vor allem NDMA und N-Nitroso-piperidin (NPIP) sowie das für die anglo-amerikanischen Länder typische NPYR, das in zubereitetem Bacon nach dem Erhitzen (Braten, Grillen) von gepökelten Fleischerzeugnissen vorliegt (Abb. 2). Dabei wird das Lebensmittel oft Temperaturen von deutlich über 180° C ausgesetzt, was zu einem wasserfreien Produkt mit erhöhten Konzentrationen von NPYR führen kann. Neuerdings berichteten EEROLA *et al.* (1998) davon, dass der Gehalt an NPYR mit dem Gehalt an biogenen Aminen anstieg. Das könnte auf einen anderen Weg der Bildung von Pyrrolidin hindeuten, nämlich den unter Ringschluss aus Putrescin, Spermin oder Spermidin.

Untersuchungen des Bundesgesundheitsamtes konnten wiederum zeigen, dass in verzehrsfertig zubereiteter Pizza oder Toast nur sehr geringe Mengen NPYR nachweisbar sind (WIEGLER, KOLB und RÜHE 1994). Dieses Ergebnis deckt sich mit unseren Beobachtungen, wonach ein zwar gepökeltes und erhitztes, aber dennoch weitgehend NPYR-freies Nahrungsmittel immer dann vorliegt, wenn es noch ausreichend Wasser enthält. Die Anwesenheit von Wasser ist zum einen ein Indikator dafür, dass beim Erhitzen eine Temperatur von 100 °C nicht wesentlich überschritten wurde, andererseits kann austretender Wasserdampf bereits gebildete NA als „Schlepper“ mit austreten lassen.

NA-Untersuchungen in Fleischerzeugnissen zeigten bei 17 Proben keine Befunde (DEIERLING *et al.* 1997) bzw. bei 29 Proben nur drei mit erhöhtem NA-Gehalt (LGL

Bayern, Jahresbericht 2001), die höchsten Werte in den drei Proben lagen bei 1,3 ppb ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) NDMA, 25,7 ppb NPIP und 13,9 ppb NPYR.

Aufgrund von Literaturdaten berechnete TRICKER (1997), dass die täglich aufgenommene NA-Menge des Menschen bei 1,1  $\mu\text{mol}$  (110-170  $\mu\text{g}$  NA) liegt. Davon wurden 72 % über Nahrungs- und Genussmittel aufgenommen, aufgrund beruflicher Exposition 25 % und beim Rauchen 2 %. Dem gegenüber wurden – bei großen Streubreiten und einem großen Anteil noch unbekannter Nitroso-Verbindungen – zwischen 2,9 bis 4,5  $\mu\text{mol}/\text{d}$  ausgeschieden. Aus diesen Daten lässt sich abschätzen, dass 45-75 % aller N-Nitroso-Verbindungen, mit denen wir belastet werden, nicht aus der Nahrung stammen, sondern in unserem Körper entstehen. Von den von TRICKER aufgeführten zehn wichtigsten NA unserer Nahrung haben allerdings nur vier eine cancerogene Wirkung: NDMA, NPYR, NPIP und NSAR, ihr mengenmäßiger Anteil ist nicht bekannt. Besonders hoch erscheinen die

Ausscheidungen Krebs erregender NA über den Urin aufgrund von bakteriellen Infekten, OHSHIMA *et al.* (1987) stellten Konzentrationen bis zu 11,8  $\mu\text{g}$  NDMA/l, 6,2  $\mu\text{g}$  NPYR/l und 1,7  $\mu\text{g}$  NPIP/l fest.

Um die Bildung von NA zu hemmen, schließlich aber auch zum Abbruch einer Reaktionskette, die im Organismus von den NA zu seinen eigentlich Krebs auslösenden Metaboliten führt, haben sich Ascorbinsäure und seine Salze als sehr effektiv erwiesen. Ascorbat ist als Zusatzstoff bei Fertigmischungen von Pökelsalzen im sogenannten ‚Umröter‘ enthalten. Es entspricht nicht mehr heutiger handwerklicher Kunst (*Good Manufacturing Practice*), wenn beim Pökeln von Fleisch und Fleischerzeugnissen Nitrit bzw. Nitritpökelsalz ohne Zugabe von Ascorbat verarbeitet wird. Es wird davon ausgegangen, dass insbesondere durch den konsequenten Einsatz dieses Zusatzstoffes der NA-Gehalt gepökelter Fleischerzeugnisse in Deutschland ein relativ niedriges Niveau erreicht hat.

## Literatur

Archer, D.L., Evidence that ingested nitrate and nitrite are beneficial to health, *J. Food Prot.* 65, 872-875 (2002)

Boffetta, P., Gridley, G., Gustavsson, P., Brennan, P., Blair, A., Employment as butcher and cancer risk in a record-linkage study from Sweden, *Cancer Causes and Control* 11: 627-633 (2000)

Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR), Verzehr von nitrit-/nitratgepökelten Fleischwaren – Bewertung eines Gutachtens zur Beurteilung der Gefährdungslage beim Menschen Stellungnahme des BgVV vom 23. Oktober 2001, [http://www.bfr.bund.de/cms/media.php/70/verzehr\\_von\\_nitrit.pdf](http://www.bfr.bund.de/cms/media.php/70/verzehr_von_nitrit.pdf)

Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR), Verwendung von Nitrat und Nitrit als Lebensmittelzusätze – Urteil des Europäischen Gerichtshofes, Stellungnahme des BfR vom 27. März 2003, [http://www.bfr.bund.de/cms/media.php/70/verwendung\\_von\\_nitrit\\_und\\_nitrat.pdf](http://www.bfr.bund.de/cms/media.php/70/verwendung_von_nitrit_und_nitrat.pdf)

Deierling, H., Hemmrich, U., Groth, N., Taschan, T., Nitrosamine in Lebensmitteln, *Lebensmittelchemie* 51, 56 (1997)

Dich, J., Järvinen, R., Knekt, P., Penttilä, P.-L., Dietary intakes of nitrate, nitrite and NDMA in the Finnish mobile clinic Health examination survey, *Food Additives and Contamination*, 1996, 13 (5), 541-552

Druckrey, H., Preussmann, R., Ivankovic, S., Schmähl, D., Organotrope carcinogene Wirkung bei 65 verschiedenen N-Nitroso-Verbindungen an BD-Ratten, *Z. Krebsforschung* 69, 103-201 (1967)

Eerola, S., Otegui, I., Saari, L., Rizzo, A., Application of liquid chromatography atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry and tandem mass spectrometry to the determination of volatile nitrosamines in dry sausages, *Food Addit. Contam.* 15, 270-279 (1998)

- Empfehlung XXI „Bedarfsgegenstände auf Basis von Natur- und Synthetikgummi“, Bundesgesundhbl. 22, 283 (1979)
- Freund, H.A., Clinical manifestations and studies in parenchymatous hepatitis, Ann.Int.Med.10, 1144-1155 (1937)
- Gefahrstoff-Verordnung BGBl. 1993, S.1782 ff.
- Gubéran, E., Usel, M., Raymond, L., Fioretta, G., Mortality and incidence of cancer among a cohort of self employed butchers from Geneva and their wives, Brit.J.Ind.Med. 1993;50:1008-16
- Henning, R., Stickoxid-freisetzende Substanzen und Inhibitoren der NO-Synthase, Nachr.Chem.Techn.Lab. 41, 412 (1993)
- Knekt, P., Järvinen, R., Dich, J., Hakulinen, T., Risk of colorectal and other gastro-intestinal cancers after exposure to nitrate, nitrite and N-nitroso compounds: A follow-up study, Int.J.Cancer 80, 852-856 (1999)
- LGL - Landesamt für Gesundheit und Lebensmittelsicherheit, Bayern, Jahresbericht 2001 S.106
- Lücke, F.-K., Bewertung des Einsatzes von Nitrit und Nitrat bei der Herstellung von Fleischerzeugnissen, Fleischwirtschaft 10/1999, 96-98
- Magee, P.N., Barnes, J.M., The production of malignant primary hepatic tumours in the rat by feeding dimethylnitrosamine, Brit.J.Ind.Med.10 (1): 114 (1956)
- National Toxicology Program: Toxicology and Carcinogenesis Studies of Sodium Nitrite (CAS NO. 7632-00-0) Drinking Water Studies in F344/N Rats and B6C3F<sub>1</sub> Mice, TR 945 (<http://ntp-server.niehs.nih.gov/htdocs/LT-studies/tr495.html>)
- Nitrosamin-Bedarfsgegenstände-Verordnung, BGBl 1981 S.1406
- Ohshima, H., Calmels, S., Pignatelli, B., Vincent, P., Bartsch, H., N-nitrosamine
- Relevance of N-Nitroso Compounds to Human Cancer: Exposures and Mechanisms (eds. Bartsch, H., O'Neill, I., K., Schulte-Hermann, R.); IARC, Lyon, pp. 384-390
- Pogoda, J.M., Preston-Martin, S., Maternal cured meat consumption during pregnancy and risk of paediatric brain tumor in offspring: potentially harmful levels of intake, Public Health Nutrition: 4(2), 183-189
- Stadt Bielefeld, Chemisches Untersuchungsamt, Jahresbericht 1999 S.18
- Tricker, A.R., N-nitroso compounds and man: sources of exposure, endogenous formation and occurrence in body fluids, European Journal of Cancer Prevention 1997, 6, 226-268
- Wiegler, E., Kolb, H., Rühle, Chr., Untersuchungen zum Nitrosamingehalt von Pizzen und Toasts, Fleischwirtschaft 74 (12), 1296-1298 (1994)

