

## Über vergleichende Pökelfersuche von Fleisch unter Zusatz von Salpeter und Natriumnitrit zur Lake.

Von Dr. LEOPOLD POLLAK, dipl. Chemiker, Aussig a. Elbe.

(Eingeg. 8./3. 1922.)

Die seit alters her gebräuchliche Anwendung des Salpeters zum Pökeln von Fleisch, wodurch bekanntlich die schöne rote Farbe hervorgerufen wird, ist in ihrer genauen Wirkung noch nicht vollständig bekannt. Sicher ist nur, daß infolge komplizierter chemischer und bakteriologischer Vorgänge ein Teil des Salpeters zu Nitrit verwandelt wird, und erst dieses Salz auf das Hämoglobin einwirkt, indem es dieses in Stickoxydhämoglobin umwandelt. Es sei kurz auf die älteren Arbeiten von Polenske<sup>1)</sup> und Nothwang<sup>2)</sup> hingewiesen, in welchen bereits versucht wurde, dem Pökelprozesse näherzukommen.

Infolge eines neuen, zum Patent angemeldeten Verfahrens wurde an Stelle des Salpeters ein Zusatz von Natriumnitrit zur Pökellake empfohlen. Die Bedenken, die der Verwendung des Nitrits, da giftig, entgegengebracht wurden, waren die Ursache der beiden Bundesratsverordnungen betr. gesundheitsschädlicher und täuschender Zusätze zu Fleisch und dessen Zubereitungen, und betr. Ergänzung der Ausführungsbestimmungen D zum Schlachtvieh- und Fleischbeschauengesetz, beide vom 14. Dezember 1916 (Reichsgesetzblatt, S. 1359, Zentralblatt für das Deutsche Reich, S. 532, Veröff. d. kais. Gesundheitsamts 1917, S. 28), mit welchen aus gesundheitlichen Gründen verboten wurde, salpetrige Salze oder Stoffe, die solche enthalten, bei der gewerbmäßigen Zubereitung von Fleisch und Wurst anzuwenden, derartig zubereitetes Fleisch aus dem Auslande einzuführen, feilzuhalten, zu verkaufen oder sonst in Verkehr zu bringen. — Diese Verordnungen wurden seitens der sich benachteiligt fühlenden Firma<sup>3)</sup> scharf bekämpft, und es wurden Gutachten in- und ausländischer Fachleute eingeholt, die sich mehr oder weniger den Anschauungen der Verordnungen anschlossen. Um die notwendige Kontrolle dieser Verordnungen zu ermöglichen, haben Auerbach und Rieß eine geradezu klassische Methode zur genauen Bestimmung kleiner Mengen salpetriger Salze besonders in Pökelfleisch<sup>4)</sup> ausgearbeitet, die alles bisher in dieser Richtung gebrachte, was Durcharbeitung und Exaktheit anbelangt, übertrifft. Mit Hilfe dieser Methode wurde es möglich, den Pökelprozess genauer als bisher zu verfolgen, und Auerbach-Rieß haben diese Methode auch sofort benutzt, um an Hand derselben jenen Nitritgehalt im Pökelfleisch zu ermitteln, der bei Zusatz von Salpeter zur Lake im fertigen Pökelfleisch enthalten sein kann. Als Höchstgrenze wurden 15 mg NaNO<sub>2</sub> in 100 g Fleisch ermittelt, und ein derartiger Gehalt als zulässig und unverdächtig bezeichnet. Diese Grenzzahl wurde seitens Auerbach-Rieß durch eine Reihe systematischer Pökelfersuche, teils im Laboratorium, teils in größerem Maßstabe gefunden. Alle diese Pökelfersuche ergaben nahezu die gleichen Resultate, nämlich, daß die Reduktion des Salpeters zu Nitrit außerordentlich gering sei, und daß dagegen bei Anwendung von Nitrit zur Pökellung der Nitritgehalt des Fleisches ein sehr hoher, jedenfalls viel höherer sei, als bei Fleisch, das mit Salpeterzusatz gepökelt wurde.

Seitens der Erfinder des Nitritpökelfersuchs wurde behauptet, daß das Nitrit im Verlaufe der Pökellung schnell und weitgehend aus dem Fleische wieder verschwinde, was durch Auerbach-Rieß nicht bestätigt werden konnte (bis auf ein einziges Mal), so daß sämtliche Versuche der beiden Forscher zuungunsten der Nitritpökellung ausfielen. Nun hat aber diese Nitritpökellung gewisse volkswirtschaftliche Vorteile, die nicht unerwähnt bleiben dürfen. Infolge der viel schnelleren Durchrötung des Fleisches durch das gebrauchsfertige oder zur Reaktion bereite Nitrit ist es nicht nötig, das zu pökeln Fleisch solange in der Lake liegen zu lassen, wie dies bei der Verwendung von Salpeter der Fall ist. Wie später gezeigt werden soll, ist der Durchsalzungsprozeß, der die eigentliche Konservierung bewirkt, in genügendem Ausmaße schon viel früher beendet als die Durchrötung mit Salpeter, so daß ein längeres Verweilen in der Lake vom Standpunkt des Konservierens nicht nötig wäre und nur der schönen roten Farbe halber gepflogen wird, um das Pökelfleisch nicht unansehnlich erscheinen zu lassen. Es ist klar, daß durch die Beschleunigung des Pökelprozesses das im Fleisch angelegte, oft bedeutende Kapital ungleich besser verwertet würde als bisher. Aber auch der Verlust an Nährstoffen, insbesondere an Stickstoff und Phosphorsäure, vermutlich auch an Vitaminen, steht in direktem Verhältnis zur Pökeldauer und wäre bei beschleunigter Pökellung kleiner.

Dies war die Veranlassung, vergleichende Pökelfersuche in meinem Laboratorium auszuführen, und dieselben mit Hilfe des neuen

Nitritbestimmungsverfahrens zu kontrollieren. Im folgenden gebe ich die Pökelfersuche in chronologischer Reihenfolge wieder, die Resultate sind aus den Tabellen I–Vb ersichtlich.

Die Schinken wurden in Ermangelung einer Stupspritze längs des Knochens angebohrt, sowie auch senkrecht dazu, und in die entstandenen Hohlräume wurde die Salzmischung eingeführt. Das Einsalzen der großen Fleischstücke wurde in meiner Gegenwart von einem sachverständigen Fleischermeister vorgenommen. Die Nitritbestimmung im schnellrötenden Pökelsalz wurde mit Permanganattitration ausgeführt.

Sämtliche Nitritbestimmungen im Fleisch wurden nach der neuen Methode von Auerbach-Rieß ausgeführt und deren außerordentliche Genauigkeit jedesmal von neuem festgestellt.

Ergebnis der Versuche von Tabelle I–IV: Aus sämtlichen Versuchen geht deutlich hervor, daß bei der Pökellung unter Zusatz von Salpeter große Mengen Nitrit entstehen, oft in sprunghafter Steigerung und ungleichmäßigem Verlauf der Reaktion, demgegenüber die Pökellung mit Nitritzusatz fast durchweg dasselbe gleichmäßige Bild zeigt, anfangs mäßig hohen Nitritgehalt, der im Laufe des Pökelprozesses stetig abnimmt und nur noch ganz geringe Nitritmengen, oft nur Spuren, im Fleisch zurückläßt. Diese Resultate stehen im Widerspruch zu den von Auerbach-Rieß gefundenen. Der Grund dieser Differenzen mag in noch ungeklärten Ursachen liegen, sicher ist bisher nur festgestellt, daß folgende drei Faktoren die Resultate mehr oder weniger deutlich beeinflussen:

1. Die Art des Fleisches;
2. Art des Salzens, und schließlich wohl als wichtigster Faktor
3. die Temperatur beim Pökeln.

ad 1. Es besteht ganz gewiß ein großer Unterschied im Verhalten von Schweinefleisch und Rindfleisch beim Pökeln, der auch in der Praxis bekannt ist. Rindfleisch braucht viel länger zum Durchpökeln als Schweinefleisch, wohl infolge seiner grobfaserigen Struktur. Aber auch die leichtere Zersetzlichkeit und der hohe Fettgehalt des Schweinefleisches machen dasselbe reaktiver und sind deshalb für den Ausfall des Pökelprozesses maßgebend<sup>5)</sup>.

ad 2. Während sämtlicher Versuche konnte ein Unterschied zwischen dem Salzen des Fleisches durch Einreiben und nachheriger Ergänzung der ausgeschwitzten Lake mit wässriger Lake und dem direkten Einlegen des frischen Fleisches in wässrige Lake nicht festgestellt werden. Dagegen kann einer mir schriftlich zugekommenen Vermutung Auerbachs beigestimmt werden, daß das mechanische Hineinbringen des Pökelsalzes ins Innere des Fleisches (mittels der Stupspritze oder durch Anbohren) auf den Gang des Pökelprozesses gewissen Einfluß hat, insbesondere, was den Nitritgehalt im Innern des Fleisches anbelangt.

ad 3. Die Temperatur hat sowohl auf die Nitritbildung aus dem Salpeter als auch auf die Abnahme des Nitrites bei der Nitritpökellung den größten Einfluß. Die in Tabelle I gefundenen hohen Reduktionswerte des Salpeters sind hauptsächlich darauf zurückzuführen, daß der Pökerraum nicht genügend gegen die warme Außentemperatur geschützt werden konnte. Während des letzten Versuches, Tabelle Va und Vb, wurde deshalb die Temperatur der Lake jeweilig gemessen, und auch die Zimmertemperatur mittels eines Maximum-Minimumthermometers kontrolliert. Es hat sich hierbei ergeben, daß (für Rindfleisch) die für die Nitritbildung aus Salpeter günstigste Temperatur, die gleichzeitig auch die günstigste für die Abnahme des Nitrites bei der Nitritpökellung ist, bei etwa  $+10^{\circ}\text{C}$  zu suchen ist. — In den meisten Fällen wird diese Temperatur in den Pökellokalen der Praxis zu finden sein. Die den Fleischern bekannte Tatsache, daß der Pökelprozess bei mäßiger Wärme schneller verläuft als in der Kälte, findet ihre Erklärung in der erhöhten Nitritbildung aus dem Salpeter.

Wie aus der Versuchsanordnung ersichtlich, wurden die Versuche I–III mit ganzen Schinken und Karree (Rippespeer) ausgeführt. Dies geschah deshalb, um die Versuche der Praxis möglichst nahezubringen, da hierzulande Rindfleisch nur in vereinzelten Fällen gepökelt wird, dagegen die Schinken- und Selchfleischindustrie bekanntlich auf einer bedeutenden Höhe steht, und z. B. Prager Selchwaren einen Weltruf besitzen. Beim Pökeln von Schinken ist das „Stupfen“ mit der „Stupspritze“ oder aber das Salzen längs des Knochens und quer dazu in ein gebohrtes Loch, also das Hineinbringen des Pökelsalzes ins Innere des Fleischstückes unumgänglich notwendig. Die Versuche I–III machen deshalb Anspruch auf größte Übereinstimmung mit der Praxis.

Der Versuch IV, Tabelle IV, sollte feststellen, ob es für die Nitritbildung respektive für die Nitritabnahme gleichgültig sei, wenn aus einem Gefäße, in welchem sich mehrere Fleischstücke in Pökellung befinden, das jeweilig geprobte Stück von dem weiteren Prozesse ausgeschlossen wird, demnach nicht mehr zu den übrigen Stücken zurückgelegt wird, d. h. ob die Stärke der Nitritbildung aus

<sup>1)</sup> Arbeiten a. d. kais. Gesundheitsamts. Band VII, S. 47 und IX, S. 126.

<sup>2)</sup> Archiv d. Hygiene 16, Heft II, 122 [1892].

<sup>3)</sup> Aulastoffe, Siegm. Labisch, Berlin-Cuarlottenburg.

<sup>4)</sup> Arbeiten aus dem Reichsgesundheitsamts, LI. Band, 3. Heft, S. 532.

<sup>5)</sup> Von einem mehrjährigen Aufenthalt auf Korsika ist mir bekannt, daß dort während der heißen Jahreszeit kein Schwein geschlachtet werden darf.

Tabelle I.

Pökellung mit . . . . .	Salpeter		Nitrit		Salpeter		Nitrit	
Enthält:	Schinken		Schinken		Karree		Karree	
	mg NaNO <sub>2</sub> in 100 g		mg NaNO <sub>2</sub> in 100 g		mg NaNO <sub>2</sub> in 100 g		mg NaNO <sub>2</sub> in 100 g	
	außen	innen	außen	innen	außen	innen	außen	innen
Probe am 13. 7. 1920	21,28	—	21,28	—	11,97	—	15,95	—
" " 15. 7.	29,20	18,70	14,60	2,39	14,60	—	14,60	—
" " 19. 7.	39,90	5,32	1,60	1,06	befanden sich beim Räuchern			
Geräuchert: " " 20. 7.	befanden sich beim Räuchern		13,3		—	—	2,13	—
Gekocht: " " 21. 7.	6,65		—		—	—	1,06	—
Geräuchert: " " 21. 7.	15,95	4,79	3,19	1,33	—	—	—	—

Lake am Ende der Pökellung . . . Salpeter: spez. Gew. . . . . 1,097/15° C Nitrit: spez. Gew. . . . . 1,097/15° C  
In 100 ccm . . . . . 200 mg NaNO<sub>2</sub> In 100 ccm . . . . . 0,24 mg NaNO<sub>2</sub>

Zu Tabelle I. 5,590 kg Fleisch, 4658 ccm Lake, enthaltend: 1 kg Kochsalz + 40 g Kalisalpet. 6,040 kg Fleisch, 5000 ccm Lake enthaltend: 1 kg Kochsalz + 40 g nitrithaltiges Pökelsalz (schnellrötend) mit 4,39% Nitritgehalt. (Vorschrift laut Zirkular für das Pökelsalz.) Ebensoviele nitrithaltiges Pökelsalz als Salpeter verwendet. Gesalzen am 8. 7. 1920, in die Lake am 11. 7. 1920.

Tabelle II.

Probe am 1. 12. 1920	1,32	—	4,00	—	2,00	—	2,65	—
" " 3. 12.	2,65	1,00	5,00	1,10	5,00	—	3,30	—
" " 6. 12.	20,00	6,66	6,66	4,00	18,55	—	5,30	—
" " 10. 12.	26,50	10,00	5,30	2,65	30,00	—	3,30	—
Geräuchert: " " 14. 12.	6,66	8,00	2,00	1,34	18,00	—	3,30	—

Lake am Ende der Pökellung . . . Salpeter: spez. Gew. . . . . 1,091/15° C Nitrit: spez. Gew. . . . . 1,088/15° C  
In 100 ccm . . . . . 62,5 mg NaNO<sub>2</sub> In 100 ccm . . . . . 6,34 mg NaNO<sub>2</sub>

Zu Tabelle II. 4,500 kg Fleisch, 0,9 kg Kochsalz + 9 g Kalisalpet. in 4500 ccm Lake (0,2% Salpeter auf Lake oder Fleisch = 1% auf Kochsalz). 4,650 kg Fleisch, 0,93 kg Kochsalz + 9,3 g nitrithaltiges Pökelsalz in 4650 ccm Lake (0,2% nitrithaltiges Pökelsalz auf Lake oder Fleisch = 1% auf Kochsalz). Nitritgehalt des Pökelsalzes 4,13% NaNO<sub>2</sub>, demnach nur 0,008% Nitrit auf Fleisch und Lake berechnet, folglich ein Sechstel der von Auerbach-Rieß verwendeten Menge, aber ebensoviele nitrithaltiges Pökelsalz als Salpeter. Gesalzen am 24. 11. 1920, in die Lake am 27. 11. 1920.

Tabelle III.

Probe am 6. 5. 1921	4,79	—	22,30	—	2,13	—	27,60	—
" " 9. 5.	15,40	2,90	15,90	5,30	11,70	3,70	17,00	4,00
" " 12. 5.	34,60	9,60	9,00	2,30	24,00	9,60	9,60	8,60
Geräuchert: " " 18. 5.	4,26	1,90	2,13	0,69	4,26	4,79	4,10	2,13

Lake am Ende der Pökellung . . . Salpeter: spez. Gew. . . . . 1,093/15° C Nitrit: spez. Gew. . . . . 1,084/15° C  
In 100 ccm . . . . . 64,0 mg NaNO<sub>2</sub> In 100 ccm . . . . . 10,7 mg NaNO<sub>2</sub>

Zu Tabelle III. 4,980 kg Fleisch, 0,996 kg Kochsalz + 9,96 g Kalisalpet. in 4980 ccm Lake (0,2% Salpeter auf Lake oder Fleisch = 1% auf Kochsalz). 4,780 kg Fleisch, 0,956 kg Kochsalz + 63,56 g nitrithaltiges Pökelsalz mit 3,76% NaNO<sub>2</sub> in 4780 ccm Lake (0,05% Natriumnitrit auf Lake oder Fleisch = 1% auf Kochsalz). Gesalzen und sofort in die Lake am 4. 5. 1921. Maximaltemperatur des Raumes 12° C.

Tabelle IV.

Pökellung mit . . . . .	Salpeter				Nitrit			
Anzahl der Fleischstücke . . . . .	1	2	3	3, 2, 1	1	2	3	3, 2, 1
	In den äußeren Schichten: Milligramm NaNO <sub>2</sub> in 100 g Fleisch				In den äußeren Schichten: Milligramm NaNO <sub>2</sub> in 100 g Fleisch			
Probe am 13. 6. 1921	30,9	6,4	14,9	30,9	11,7	7,9	14,3	14,3
" " 16. 6.	55,8	11,7	31,9	42,5	9,0	1,6	1,6	3,9
" " 21. 6.	13,8	0,53	15,4	15,4	1,1	0,8	0,55	0,55

Lake am Ende der Pökellung . . .	Salpeterlake				Nitritlake			
Spez. Gew. 15° C . . . . .	1,081	1,081	1,081	1,081	1,086	1,085	1,085	1,085
Milligramm NaNO <sub>2</sub> in 100 ccm . .	30,0	kaum Spuren	26,0	30,0	nicht meßbare Spuren			
Milligramm KNO <sub>3</sub> in 100 ccm . .	60,6	nicht vorhand.	101,0	wurde nicht bestimmt	nicht vorhanden			
Ammoniakstickstoff in 100 ccm . .	30,8	25,2	25,2	wurde nicht bestimmt	28,0	25,2	25,2	wurde nicht bestimmt
Diphenyl-Amin-Reaktion . . . .	stark	ganz gering	stark	stark	negativ	negativ	negativ	negativ

Zu Tabelle IV. Fleischstücke von je 200 g (Schweinefleisch). Je vier Gläser mit einem Stück, je ein Glas mit zwei Stücken, je zwei Gläser mit drei Stücken. Für je 200 g Fleisch: 40 g Kochsalz + 0,4 g Kalisalpet. (0,2% Salpeter auf Lake oder Fleisch = 1% auf Kochsalz), oder 40 g Kochsalz + 2,650 g nitrithaltiges Pökelsalz mit 3,76% NaNO<sub>2</sub> (0,05% Nitrit auf Lake oder Fleisch = 1% auf Kochsalz). Je ein Glas mit einem Stück dient als Vergleichsobjekt. Temperatur des Pökerraumes 12—15° C.

Salpeter oder der Grad der Abnahme bei der Nitritpökellung von der Masse des in der Lake befindlichen Fleisches abhängt. Dieser Versuch wurde hauptsächlich deshalb ausgeführt, weil aus der Auerbach-Rieß'schen Arbeit nicht deutlich ersichtlich ist, ob die fünf Fleischstücke sich bis zum Schluß der Pökellung in der Lake befanden, oder eventuell nur noch eines, so daß die weitere Nitritbildung aus Salpeter vielleicht mangels Fleisches nicht mehr fortschritt. Dieser Versuch konnte aber darüber keine Aufklärung bringen, und bewies nur, wie bereits erwähnt, daß die Fleischmenge ohne besonderen Einfluß auf die Reaktionen sei.

Der Versuch V, Tabellen Va und b, wurde nun ganz genau nach den Vorschriften von Auerbach-Rieß mit Rindfleisch durchgeführt,

aber auch hier sind die Resultate die gleichen, wie bei den vorhergehenden Versuchen, die sich mehr an die Praxis lehnten, und stehen im Gegensatz zu den Versuchsreihen der beiden Forscher. Vielleicht wird die Feststellung der Lakentemperatur die Handhabe bieten, um diese Differenzen aufzuklären.

Zusammensetzung der Lake: Von großem Interesse ist die Zusammensetzung der Lake, die in den betreffenden Tabellen ersichtlich gemacht ist. In sämtlichen Fällen (mit der einzigen Ausnahme in Tabelle IV, Salpeter 3, die später besprochen wird) ist bei der Salpeterpökellung eine bedeutende Nitritbildung zu beobachten, die in manchen Fällen größere Mengen Nitrit erzeugte als jene, die der Lake der entsprechenden gleichzeitigen Nitritpökellung

Tabelle Va.

Nr.	In 100 g Fleisch sind enthalten:	Nitritpökellung:							
		Außen:				Innen:			
		NaNO <sub>2</sub> mg	Wasser %	Asche %	NaCl %	NaNO <sub>2</sub> mg	Wasser %	Asche %	NaCl %
1	Probe am 14. 12. 1921 Lake . . . . . + 5° C	7,1	wurde nicht bestimmt			0,24	wurde nicht bestimmt		
2	Probe am 16. 12. 1921 Lake . . . . . + 4° C	7,1	71,76	9,43	8,47	0,20	64,90	4,20	2,21
3	Probe am 20. 12. 1921 Lake . . . . . + 11° C	4,8	73,97	9,07	8,15	0,24	64,33	4,77	3,22
4	Probe am 27. 12. 1921 Lake . . . . . + 11° C	3,7	73,11	6,95	5,85	0,48	62,47	7,23	5,36
5	Probe am 9. 1. 1922 Lake . . . . . + 9° C	2,1	73,33	8,85	7,83	0,67	65,09	8,12	6,73
Lake:		spez. Gewicht 15° C			Milligramm NaNO <sub>2</sub> in 100 g		Säuregrad für 100 ccm n/10 Säure		
Beginn der Pökellung . . . . .		—			64,10		—		
Ende der Pökellung . . . . .		1,088			2,76		62,00		
Nitritabnahme in 100 g Lake . . . . . 61,34 mg NaNO <sub>2</sub>									

Tabelle Vb.

Nr.	In 100 g Fleisch sind enthalten:	Salpeterpökung:							
		Außen:				Innen:			
		NaNO <sub>2</sub> mg	Wasser %	Asche %	NaCl %	NaNO <sub>2</sub> mg	Wasser %	Asche %	NaCl %
1	Probe am 14. 12. 1921 Lake . . . . . + 5° C	0,24	wurde nicht bestimmt			Spur	wurde nicht bestimmt		
2	Probe am 16. 12. 1921 Lake . . . . . + 4° C	0,24	73,27	8,75	7,78	Spur	67,45	3,59	2,21
3	Probe am 20. 12. 1921 Lake . . . . . + 11° C	1,10	72,73	9,08	8,03	0,24	66,07	4,64	3,15
4	Probe am 27. 12. 1921 Lake . . . . . + 11° C	15,90	74,52	8,47	7,36	0,16	62,33	6,39	5,19
5	Probe am 9. 1. 1922 Lake . . . . . + 9° C	5,30	73,08	8,01	6,82	0,61	62,91	7,52	6,23
Lake:		spez. Gewicht 15° C			Milligramm NaNO <sub>2</sub> in 100 g		Säuregrad für 100 ccm n/10 Säure		
Beginn der Pökung . . . . .		—			nicht vorhanden		—		
Ende der Pökung . . . . .		1,086			33,20		66,00		
Nitritzunahme in 100 g Lake . . . . . 33,20 mg NaNO <sub>2</sub>									

Zu Tabelle Va und Vb. Je 5 Stück Rindfleisch (Hinteres) von je 1 kg. 1 kg Kochsalz + 10 g Kalisalpeter in 5000 ccm Lake. (0,2% Salpeter auf Lake oder Fleisch = 1% auf Kochsalz.) 1 kg Kochsalz + 62,5 g nitrithaltiges Pökelsalz mit 4,00% NaNO<sub>2</sub>. (0,05% Nitrit auf Lake

oder Fleisch = 1% auf Kochsalz.) Gesalzen am 10. 12. 1921, in die Lake am 12. 12. 1921. Im Pökerraum zeitweise Gefrier-temperatur, deshalb über Nacht in einem Raum mit Tagestemperatur von +8 bis 12° C (+8° C bei Nacht).

direkt zugesetzt worden waren, in allen Fällen aber den Nitritgehalt dieser Nitritlake am Ende der Pökung um ein Vielfaches übertrafen. Die Bilanz des Nitrits in Versuch III ergibt folgendes: Die Nitritlake war, wie meistens, schwach rötlich gefärbt. Sowohl diese als auch die Salpeterlake reagierten schwach sauer, im spezifischen Gewicht war kein bedeutender Unterschied wahrnehmbar. Dagegen zeigt ein Blick auf den Nitritgehalt am Schluß der Pökung, daß in der Salpeterlake die sechsfache Nitritmenge enthalten ist, wie in der Nitritlake. Da die Rechnung ergibt, daß in je 100 ccm Nitritlake bei Beginn der Pökung 49,99 mg NaNO<sub>2</sub> vorhanden waren, in der Salpeterlake am Ende der Pökung 64,0 mg in je 100 ccm, so ergibt sich, daß die Salpeterlake am Schluß der Pökung um 28% mehr Nitrit enthält als bei der Nitritpökung ursprünglich in die Lake hineingebracht wurde.

Um ganz sicher zu gehen, wurde der Nitritgehalt des angewandten Salpeters bestimmt und gefunden, daß derselbe 0,06% Nitrit als NaNO<sub>2</sub> berechnet enthält, also nur ein Achtel jener Menge, die Auerbach-Rieß im synthetischen Natronsalpeter, den sie für Versuche verwendeten, und dessen achtmal höheren Nitritgehalt sie als unbedenklich bezeichnen (S. 551), fanden. — Berechnet man daraus den Nitritgehalt der Salpeterlake zu Beginn der Pökung, so ergibt sich der sehr geringe Gehalt von nur 0,124 mg Nitrit in je 100 ccm Salpeterlake. Es resultiert nun folgendes Bild:

Nitritgehalt von . . . . .	4980 ccm Salpeterlake	4780 ccm Nitritlake
bei Beginn der Pökung	5,976 mg	2390,00 mg
am Ende der Pökung	3187,200 "	509,55 "
Nitrit . . . . . Zunahme	3181,224 mg	Abnahme 1880,45 mg

Um die bei der Salpeterpökung auftretende Salpeterzersetzung vollständig zu beleuchten, muß man die in der Salpeterlake gefundene Nitritmenge noch um jene Menge vergrößern, die in das Fleisch übergegangen ist. Legt man zu diesem Zwecke die Nitritabnahme der Nitritlake auf die bei der Salpeterpökung verwendete Fleischmenge berechnet, zugrunde, so wären noch 1959,13 mg Nitrit zu 3181,22 mg zu addieren, und man erhält 5140,35 mg Nitrit, die aus 9,96 g Salpeter gebildet wurden, das sind 51,61% des ursprünglichen Salpeters, die tatsächlich in Nitrit übergegangen sind. Diese Zahlen sind vielleicht noch zu niedrig bemessen, wenn man bedenkt, daß auf Grund dieses und der früheren Versuche festgestellt wurde, daß bei der Salpeterpökung mehr Nitrit in das Fleisch gelangt als bei der Nitritpökung, doch wäre die Berechnung eines Durchschnittsgehaltes an Nitrit für das Fleisch schwierig (bei Schinken und Karree).

Bei Versuch IV, Tabelle IV, wurde auch noch der Nitratgehalt und der Ammoniakstickstoff in der Lake fallweise bestimmt. Wie die Tabelle IV zeigt, enthält die Salpeterlake auch hier am Ende des Versuches in allen Fällen, mit Ausnahme des bereits erwähnten Versuches mit zwei Stücken Fleisch, ganz bedeutende Mengen Nitrit, während in der Nitritlake keine meßbaren Mengen Nitrit mehr enthalten sind. Entsprechend den, bei Salpeterpökung mit zwei Stücken Fleisch aus der Versuchsreihe herausfallenden Werten für Fleisch, verhielt sich auch die dazugehörige Lake, in der kein Nitrit mehr nachweisbar war, weder mit m-Phenylendiamin noch mit Jodkaliumstärke. Eine Nitratreaktion mit Diphenylamin deutete nur auf minimale Spuren hin. Es wurde deshalb die Nitratbestimmung durch Reduktion in schwefelsaurer Lösung mittels reduzierten Eisens zu Ammoniak nach

K. Ulsch<sup>6)</sup> vorgenommen, und die Ammoniakdestillation mit frisch gegläubter Magnesia durchgeführt. Im Vergleich mit der direkt ausgeführten Ammoniakdestillation war keinerlei Zunahme festzustellen, so daß auch kein Nitrat in der Lake vorhanden war. Man kann deshalb nur annehmen, daß in diesem Fall durch ein Versehen eine zu kleine Salpetermenge verwendet wurde, so daß tatsächlich im Verlauf des Pökelprozesses die gesamte Salpetermenge zu Nitrit reduziert worden ist, und es entspricht den bisherigen Erfahrungen, daß sich dann dieses Versuchsobjekt genau so verhält, wie eine reine Nitritpökung, deren Nitritgehalt auf ein Minimum sowohl im Fleisch als auch in der Lake zurückgeht. Es scheint auch hervorzugehen, daß das Nitrit im Pökelprozess nur dann verschwindet, wenn kein Salpeter zugegen ist. In sämtlichen normalen Salpeterlaken war neben der starken Nitritbildung auch noch Salpeter nachweisbar, dessen Werte in Tabelle IV zum Teil bestimmt wurden. In den Nitritlaken war weder Nitrit noch Salpeter nachweisbar, eine Oxydation des Nitrats findet demnach nicht statt. Der Gehalt an Ammoniakstickstoff ist sowohl bei Salpeter- als auch Nitritlake nahezu konstant und scheint nur von organischen Fleischbasen sich herzuleiten, folglich liegt auch keine Reduktion des Nitrats vor. Vermutlich wird es durch irgendeine Säurewirkung oder Kupplung zersetzt oder gebunden.

In Versuch V, Tabellen Va und b, wurden schließlich auch jene Werte festgestellt, die zur Beurteilung des Pökelprozesses und zum Vergleich der analytischen Werte notwendig sind, nämlich der Wassergehalt des Fleisches, damit alle Werte auf die Trockensubstanz oder einen mittleren Wassergehalt bezogen werden können, die Asche und der Gehalt an Kochsalz. Letzterer ist besonders wichtig zur Beurteilung des Pökelprozesses. Ein Vorzug der großen, gleichartigen Fleischstücke war es, daß man den Durchrötungsvorgang genau beobachten konnte. (Die aufeinanderfolgenden Ziffern entsprechen der Versuchsreihenfolge der Tabellen Va und b, Seitenlänge der Fleischstücke etwa 15 cm.)

#### Ergebnis der Versuche von Tabelle Va und Vb:

Salpeterpökung	Nitritpökung
1. noch ganz roh	$\frac{1}{3}$ der Fläche gerötet
2. Beginn der Rötung am Rand	Kern von 4 qcm noch roh
3. 3 cm tief gerötet	fast vollständig durchgerötet
4. Kern von 4 qcm noch roh	vollständig durchgerötet
5. Kern von 2 qcm noch roh	vollständig durchgerötet.

Das mit Nitrit gepökelte Fleisch war demnach zehn Tage nach dem Salzen bereits durchgerötet. In diesem Zeitpunkte begann das mit Salpeter gepökelte Fleisch sich vom Rand her erst langsam zu röten.

Die Aufnahme des Kochsalzes ist in beiden Fällen gleich und stetig ansteigend. Es wäre nun zu erwägen, ob der im Versuchsstadium 3 gefundene Salzgehalt von 3,22% bei der Nitritpökung im Innern des Fleisches als genügend für die Konservierung angesehen werden kann, so daß tatsächlich die Nitritpökung nach 10 Tagen beendet wäre. Über den Salzgehalt von Pökelfleisch existieren nur wenige Angaben.

Nothwang<sup>7)</sup> gibt unter anderem folgende Zahlen an:

Roher Schinken . . .	4,15—5,86% NaCl	58,70—61,89% Wasser
Kasseler Rippespeer . . .	8,70% NaCl	52,51% "
Corned beef . . .	2,04% NaCl	57,32% "

Da diese Werte sich auf geräucherte Ware beziehen, deren Wassergehalt unbedingt geringer sein muß als des nur gepökelten Fleisches, andererseits dadurch der Salzgehalt erhöht ist, wäre anzunehmen, daß im vorliegenden Falle (Nitritpökung 3), da der Wassergehalt der Probe zwischen 73,97% und 64,33% liegt, der gefundene Salzgehalt von 3,22% zur Konservierung vollständig genügen würde. Die Überlegung wird bestätigen, daß das Fleisch einen mittleren Salzgehalt von 5,68% besitzt, der zur Konservierung ausreichen muß. Der Pökelprozess wäre demnach am zehnten Tag bei Nitritzusatz beendet, während bei Salpeterzusatz die dreifache Zeit erforderlich ist. Wenn man die strenge Kälte zu Beginn des Versuches berücksichtigt, kann man wohl bei wärmerem Wetter mit einer noch kürzeren Pökeldauer rechnen, die sich bei Verwendung der „Stupfspritze“ auf wenige Tage verringern müßte.

Daß die Durchrötung des Fleisches von der Nitritbildung oder der Anwesenheit von Nitrit abhängig ist, ist dadurch erwiesen, daß die Rötung bei der Nitritpökung sofort tiefgehend einsetzt. Würde Salpeter als solcher zur Rötung beitragen, so müßte auch bei der Salpeterpökung die Rötung sofort auftreten; sie tritt aber erst ein, bis aus dem Salpeter in genügender Menge Nitrit entstanden ist. Derartige Beobachtungen finden sich leider in der Arbeit Auerbach-Rieß nicht vor.

Schließlich sei noch eine interessante Beobachtung erwähnt, die anlässlich Versuch III an den Laken gemacht wurde, als diese nach Entfernung des Fleisches längere Zeit sich selbst überlassen blieben. Der Nitritgehalt geht nämlich sowohl bei der Salpeterlake als auch bei der Nitritlake ganz bedeutend zurück und verschwindet bis auf nicht meßbare Spuren bereits am 21. Tage. — Die Salpeterlake, die am Ende der Pökung 64,0 mg Nitrit in 100 ccm enthielt, hatte am 15. Tag darauf nur noch 15,20 mg, die Nitritlake, die am Ende der

Pökung 10,75 mg Nitrit in 100 ccm enthielt, hatte 15 Tage später nur noch 0,43 mg in 100 ccm. Demnach hatte die Salpeterlake bereits 76,25%, die Nitritlake bereits 95,89% jenes Nitritgehaltes verloren, der am Schluß der Pökung in den Laken vorhanden war. Nach 20 Tagen waren in beiden Fällen nur noch Spuren vorhanden. Die Laken wurden in bedeckten Gläsern aufbewahrt und reagierten auch am 21. Tag noch sauer. Von hygienischem Interesse dürfte es sein, daß die Salpeterlake bereits nach kurzer Zeit eine dicke Schimmelschicht aufwies, während die Nitritlake auch noch nach 21 Tagen frei von Schimmel blieb. Dieselbe Beobachtung konnte anlässlich Versuch V ebenfalls festgestellt werden.

Zusammenfassung: Der Pökelprozess unter Anwendung vom Salpeter bietet das Bild eines unregelmäßig verlaufenden, von einer Reihe von Zufälligkeiten beeinflussten Vorganges. Dagegen verläuft die Pökung mit Nitrit gleichmäßig. Während bei der Salpeterpökung unter Versuchsbedingungen, die der Praxis soweit als möglich angepaßt wurden, stets bedeutende Nitritmengen, sowohl im Fleisch als auch in der Lake nachgewiesen werden konnten, nahm bei der Nitritpökung der Nitritgehalt stetig ab und belief sich am Ende der Pökung nur auf minimalste Mengen oder Spuren. Keinesfalls wurde auch nur annähernd die von Auerbach-Rieß festgestellte Grenzzahl von 15 mg  $\text{NaNO}_2$  in 100 g Fleisch bei der Nitritpökung erreicht, während sie bei der Salpeterpökung meist überschritten wurde.

Man sollte glauben, daß deshalb ein direkter, entsprechend dosierter Zusatz von Nitrit dem Salpeter vorzuziehen wäre, ähnlich dem solange bekämpften Kupferzusatz zwecks Grünens der Konserven, der schließlich durch ein Übereinkommen geregelt wurde. Bekanntlich ist die durch Verordnungen geschaffene derzeitige Rechtslage die, daß jede Kupferung gesetzlich unzulässig ist, daß aber eine Beanstandung nur dann erfolgen soll, wenn der Kupfergehalt eine gewisse Grenze überschreitet. Man wird zugeben, daß das Beispiel der Kupfermünze oder des Kupferkessels auf der einen Seite, das genau bemessene giftige Kupfersalz auf der anderen Seite, der jetzigen Situation in der Pökelindustrie außerordentlich nahe kommt. Keinesfalls wäre demnach die Giftigkeit des Nitrats genügend Grund, um dessen Verwendung ohne Einschränkung zu verbieten, um so mehr, als seine richtige Verwendung vom volkswirtschaftlichen Standpunkte große Vorteile durch die bedeutende Abkürzung des Pökelprozesses zur Folge hätte, während der erwähnte Zusatz des ebenfalls giftigen Kupfersalzes zu Gemüsekonserven doch nur zur Behebung eines Schönheitsfehlers, wenn auch nach langen Kämpfen, bewilligt wurde. Schließlich hielt man sich damit an den weisen Ausspruch des Paracelsus, der schon vor 500 Jahren sagte: „Alle Dinge sind Gift, und nichts ist ohne Gift, allein die Dosis macht, daß ein Ding kein Gift ist.“ Weit entfernt, vorliegende Versuche als abgeschlossen zu betrachten, möchte ich bemerken, daß auch Auerbach-Rieß zum Schlusse ihrer Abhandlung darauf hinweisen, daß die bisher gefundenen Unterlagen noch in mehrfacher Richtung ergänzungsbedürftig sind und eine Reihe Faktoren dabei zu berücksichtigen wären. — In Anbetracht der vielen noch ungeklärten Fragen wäre es vielleicht angezeigt, die zu Anfang erwähnten beiden Verordnungen und deren Kontrolle nicht zu rigoros zu behandeln. Es könnte das von Auerbach-Rieß festgestellte Höchstmaß von 15 mg Natriumnitrit in 100 g Fleisch als obere Grenze beibehalten und durch eine neue Verordnung der direkte Zusatz von salpetrigsauren Salzen beim Pökeln gestattet werden unter der Bedingung, daß die 15 mg in 100 g Fleisch nicht überschritten werden. Ausgedehnte Kontrollen werden wahrscheinlich dartun, daß das mit Salpeter gepökelte Fleisch viel öfters beanstandet werden muß, als das direkt mit Nitrit gepökelte.

Bei geräuchertem Fleisch wird in beiden Fällen wohl kaum ein Anstand vorliegen, noch viel weniger in gekochtem Zustande, so daß die Bedenken gegen die Anwendung von Nitrit, je näher dieses dem Magen kommt, desto geringer sein werden. [A. 77.]

## Das Verhalten von Salpeter und Natriumnitrit bei der Pökung von Fleisch.

Bemerkungen zu der vorstehenden Abhandlung von Dr. Pollak.

Von Dr. FRIEDRICH AUERBACH und Dr. GUSTAV RIESS, Berlin.

(Eingeg. 13./4. 1922.)

In der vorstehenden Abhandlung von Dr. L. Pollak, die uns der Schriftleiter freundlicherweise vor dem Abdruck zugänglich machte, wird wiederholt auf eine frühere Arbeit von uns<sup>1)</sup> Bezug genommen und auf den angeblichen Widerspruch zwischen deren Ergebnissen und den Beobachtungen des Verfassers hingewiesen. Dies verlangt eine kurze Richtigstellung.

Unsere damaligen Versuche hatten einen mehrfachen Zweck.

Erstens war ein genaues quantitatives Bestimmungsverfahren für kleinste Mengen Nitrit auszuarbeiten. Es gelang uns, die bekannte Farbenreaktion mit m-Phenylendiamin durch Ausmerzung gewisser erheblicher Fehlerquellen in eine dafür ausgezeichnet brauchbare Form zu bringen, und ferner, die in Pökelfleisch enthaltenen

<sup>6)</sup> Chem. Zentralbl. 1890, II, S. 926.

<sup>7)</sup> König, Die menschlichen Nahrungs- und Genußmittel, II. Bd., S. 520, 4. Aufl.

<sup>1)</sup> Fr. Auerbach und G. Rieß, Über die Bestimmung kleiner Mengen salpetrigsauren Salze, besonders in Pökelfleisch. Arb. a. d. Reichsgesundheitsamt 51, 532 [1919].