

Verminderung des 3,4-Benzpyren-Gehaltes in geräucherten Fischerzeugnissen durch Beeinflussung der Räucherung ^{x)}

Einleitung

Den Hintergrund für die im folgenden beschriebenen Versuche bilden die vorangegangenen Arbeiten zur Bestimmung des carcinogenen 3,4-Benzpyrens in geräucherten Fischen und Fischerzeugnissen (1, 2), die je nach der Art der Räucheranlage verschiedene Gehalte dieser Verbindung ergaben: Fische aus herkömmlichen Altonaer Öfen, die dem Rauch direkt ausgesetzt waren, enthielten im Gegensatz zu Fischen aus Räucheranlagen mit getrennter Raucherzeugung z.T. weit mehr als 1 ppb 3,4-Benzpyren im verzehrbaren Anteil.

1 ppb ist der gesetzlich festgelegte Grenzwert für geräucherte Fleischerzeugnisse (3).

Da die Räucherung im Altonaer Ofen noch zu etwa 75 % in der Fischräucherei betrieben wird, wurde in Fortsetzung dieser Arbeiten nach Maßnahmen zur Verminderung des 3,4-Benzpyrens während der Räucherung gesucht, die jedoch keinen tiefgreifenden Umbau der vorhandenen Ofenanlagen erfordern sollten. 3,4-Benzpyren diente dabei wieder als Indikatorsubstanz für die Gruppe der polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK), die aufgrund ihrer chemischen Eigenschaften (hoher Siedepunkt, geringe Flüchtigkeit) wohl hauptsächlich an die festen und flüssigen Partikel des Rauches gebunden sind. Die Menge der Partikel bzw. Tröpfchen kann in geeigneter Weise durch Filtration verringert werden.

Ähnliche Arbeiten zu diesem Thema wurden auf dem Fleischsektor von der Bundesanstalt für Fleischforschung in Kulmbach (4) durchgeführt, jedoch nicht in der industriellen Praxis, sondern in einem Laborrauchgenerator. Einige theoretische Überlegungen hieraus sind jedoch interessant:

x) Vortrag anlässlich der Sitzung des Arbeitskreises Nord der Fachgruppe Lebensmittelchemie und gerichtliche Chemie in der Gesellschaft Deutscher Chemiker am 10.3.1977 in Hannover

Die Kühlung des Rächerrauches mit einem 30 cm langen Wasserkühler bewirkte eine 25 %ige Senkung der PAK-Gehalte im Rauch. Die Wasserwäsche des Rauches, die Staub und Asche entfernt, bringt eine 20 - 30 %ige Verminderung der PAK. Die besten Erfolge wurden mit Filtrationsschichten aus Watte oder Stahlwolle im Anschluß an die Rauchwäsche erzielt. Auf diese Weise wurden 91,5 bzw. 97,5 % 3,4-Benzpyren entfernt.

Bei all diesen Versuchen wurden die PAK-Gehalte jedoch nur im Rauch bestimmt, nicht im Räucherprodukt.

Anlage der Untersuchungen

Filtermaterial

Für die Rauchfiltration im Altonaer Ofen, deren Materialien aufgrund der räumlichen Verhältnisse platzsparend und relativ temperaturstabil sein mußten, wurden Metall- und Glasfaserfilter verwandt. Die eingesetzten Glasfaserfilter werden üblicherweise zur Luftreinigung oder Wärmeisolierung verwendet.

Filter-Materialien

Metall

Versuchsbezeichnung	1a	-	1 Lochblech
	2a	-	2 Lochbleche
	3a	-	3 Lochbleche
	4a	-	5 Lochbleche
	M ₁	-	Stahlwolle-Drahtgestrick
	M ₂	-	Luftfilterplatten-Streckmetall

Glasfasern

G ₁	-	"Ammer Glas blau"	1 x
4G ₁	-	" "	4 x
G ₂	-	"Filterglas C"	2 x
4G ₂	-	" "	4 x
G ₃	-	"Isover Filterplatten W"	1 x
G ₄	-	Glasfiber	1 x

Zur weiteren Charakterisierung der verwendeten Materialien sind einige Druckdifferenzen für die max. Strömungsgeschwindigkeit zusammengestellt (Tab. 1).

Tabelle 1 :

Material	Strömungsgeschwindigkeit [m/sec]	Druckdifferenzen [kp/m ²]
G ₂	2	55
M ₂	4	25
M ₁	4	25
G ₁	4	12
G ₃	4	5

Die geschätzte Luftstromgeschwindigkeit in den Altonaer Öfen, in denen die Versuche durchgeführt wurden, liegt zwischen 1 - 4 m/sec. Anhand dieser Werte werden die unterschiedliche Dichte und die damit verbundene unterschiedliche Adsorptionsfläche der Filter deutlich. Die Druckdifferenzen beziehen sich hierbei auf den sauberen Filter.

Alle Glasfaser-Filter wurden so ausgewählt, daß sie temperaturbeständig sind und keine flüchtigen Klebersubstanzen abgeben.

Fischmaterial

Für die Testräucherungen mit Filtereinsätzen wurden jeweils Heringe und Schillerlocken verwendet. Hering wurde stellvertretend eingesetzt für Fische, die mit natürlicher Haut geräuchert werden, die den Übergang des 3,4-Benzpyrens auf den eßbaren inneren Teil erheblich erschwert. Schillerlocken, enthäutete Bauchlappen des Dornhais, sind dagegen mit ihrem gesamten verzehrbaren Teil dem Rauch ausgesetzt. Außerdem zeigen beide ein sehr unterschiedliches Verhalten während der Räucherung: im Gegensatz zu den Schillerlocken tropft beim Hering bzw. Bückling das Fett in großen Mengen herab, Rogen oder Milch fallen z. T. heraus und verschmutzen so in starkem Maße zusätzlich die eingelegten Filter.

Praktische Anwendung

Alle Bleche bzw. Adsorptionsschichten wurden auf die üblichen Räucherrahmen aufgelegt, die normalerweise die Spieße mit den aufgespitteten Fischen tragen. Der gesamte Querschnitt des Ofens war mit der Filterschicht ausgefüllt. Geräuchert wurde jeweils ein Rahmen. Alle Versuche wurden in einem industriellen Betrieb durchgeführt. Als Kriterium für das Ende des Räuchervorganges wurde das handelsübliche Aussehen der Ware angenommen.

Analytische Methode

Das Material wurde in der bekannten Weise aufgearbeitet und das 3,4-Benzpyren bestimmt wie in den vorigen Arbeiten beschrieben (1, 2).

Ergebnisse

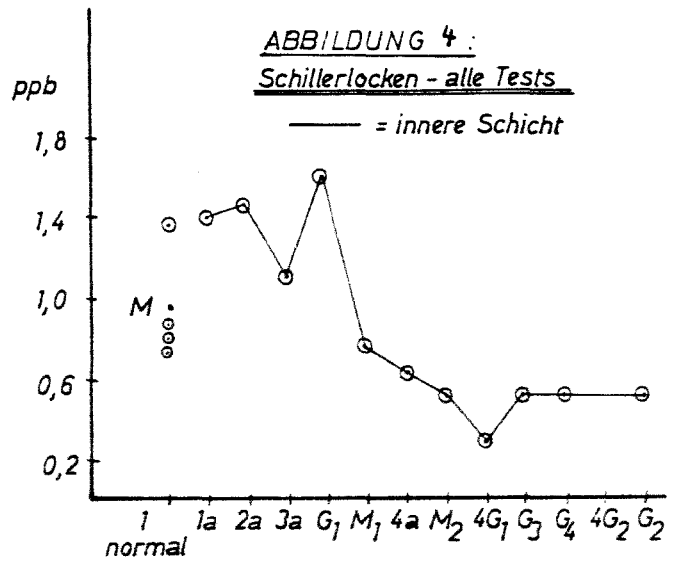
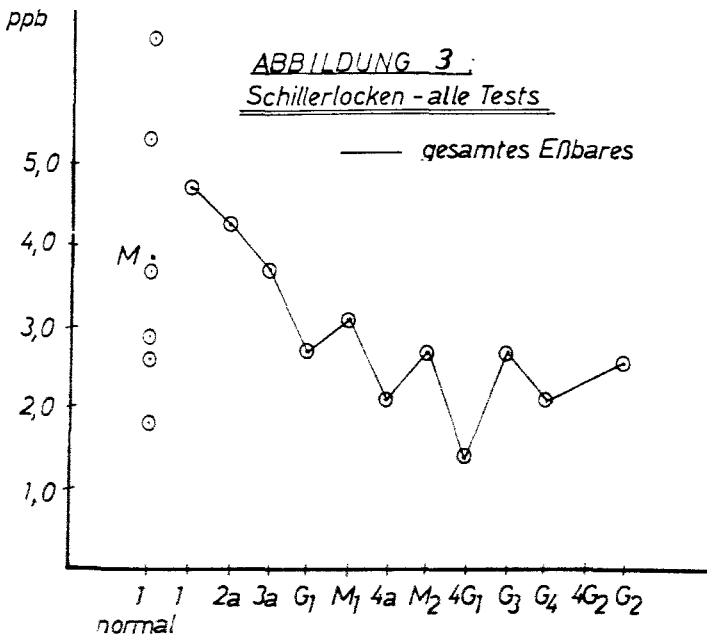
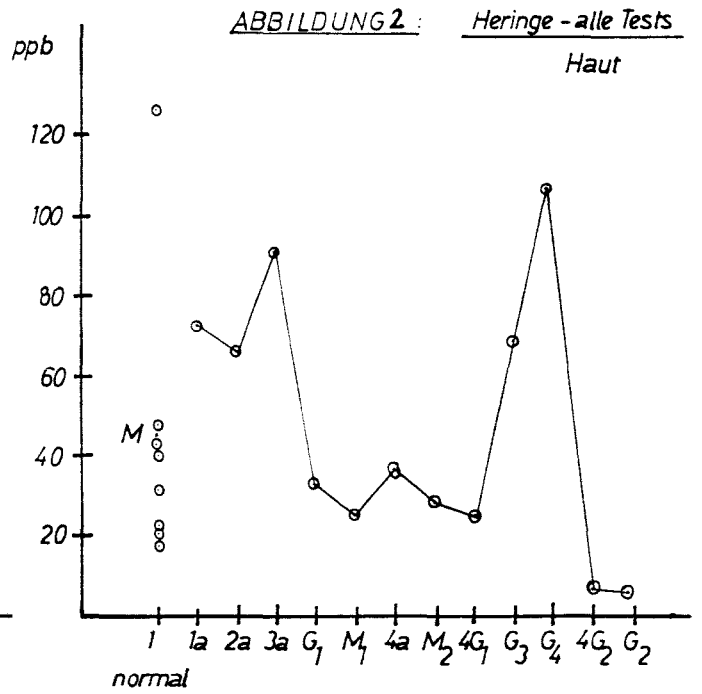
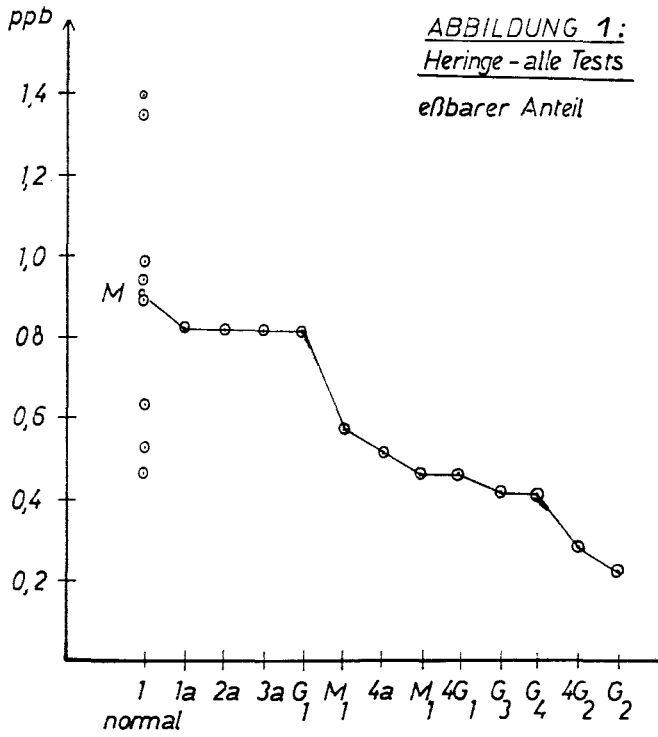
Bücklinge - eßbarer Anteil

Die 3,4-Benzpyren-Gehalte im eßbaren Anteil von Bücklingen aus Versuchsräucherungen mit Filter-Einsätzen sind in Abbildung 1 dargestellt, zusammen mit den 3,4-Benzpyren-Werten aus Normalräucherungen.

Die Reihenfolge der Tests, die im folgenden immer die gleiche sein wird, ergibt sich willkürlich aus den abnehmenden 3,4-Benzpyren-Gehalten. Von den 8 untersuchten, normal geräucherten Proben wurde der Mittelwert gebildet, der bei 0,90 ppb lag. Gegenüber diesem Mittelwert lagen alle Gehalte von Bücklingen aus Versuchsräucherungen niedriger.

Bücklinge - Haut

Die gleiche Darstellung für die 3,4-Benzpyren-Gehalte in der Haut läßt diesen Trend nicht erkennen (Abb. 2).



Die Werte für die Räucherungen mit Filter-Einsätzen liegen bis auf 4G₂ und G₂ im auch sonst üblichen Bereich. Die Werte für G₃ und G₄ wurden in analytischer Hinsicht durch Mehrfachbestimmung abgesichert. Eine Wiederholung auch der Räucherversuche selber war in der zur Verfügung stehenden Zeit leider nicht möglich.

Abbildung 1 und 2 zeigen somit einen Einfluß der Einsätze auf die 3,4-Benzpyren-Gehalte des eßbaren Anteils, jedoch nicht auf die der Haut.

Schillerlocken

Bei den Schillerlocken wurden innere und äußere Schicht getrennt untersucht und anschließend auf das gesamte Eßbare umgerechnet.

Abb. 3 zeigt die 3,4-Benzpyren-Gehalte im gesamten Eßbaren für alle Versuche in der gleichen Reihenfolge wie bei den Bücklingen. Eine Verminderung gegenüber den normalen Gehalten ist nicht festzustellen. Betrachtet man dagegen nur die 3,4-Benzpyren-Gehalte der inneren Schichten (Abb. 4), so ist für eine Reihe von Versuchen eine Abnahme gegenüber dem Normalwert festzustellen. Das Diagramm gleicht dem des eßbaren Anteils von Bücklingen.

Die äußeren Schichten dagegen weisen wie die Haut der Bücklinge keine Veränderung auf (Abb. 5).

Die unterschiedliche Wirkung der Filter-Einsätze für den eßbaren Anteil bzw. innere Schicht und die Haut bzw. äußere Schicht lassen den Schluß zu, daß der Übergang des 3,4-Benzpyrens zwischen Außen- und Innenschicht - möglicherweise durch die geringere Rauchkonzentration - vermindert ist. Dafür könnte zum einen eben das geringere Konzentrationsgefälle, zum anderen aber auch die Entfernung eines spezifischen Stoffes verantwortlich sein, der den Übergang des 3,4-Benzpyrens begünstigt. Diese Überlegung wäre aufgrund der lipophilen Eigenschaften des 3,4-Benzpyrens, dessen Eindringen in den zum größten Teil aus Wasser bestehenden Fisch durch einen Lösungsvermittler sehr erleichtert würde, nicht auszuschließen.

In jedem Falle bedeutet aber der Einsatz von Filtern im wesentlichen eine Auswirkung auf die inneren Schichten. Damit ist ein Filtereinsatz für Stückenfisch, bei dem die äußere Schicht mitverzehrt wird, nach unseren Ergebnissen sinnlos, wie die 3,4-Benzpyren-Gehalte im gesamten Eßbaren für die Versuche mit Schillerlocken (Abb. 3) zeigen.

Für geräucherte Ganzfische dagegen ist der Filtereinsatz von Nutzen.

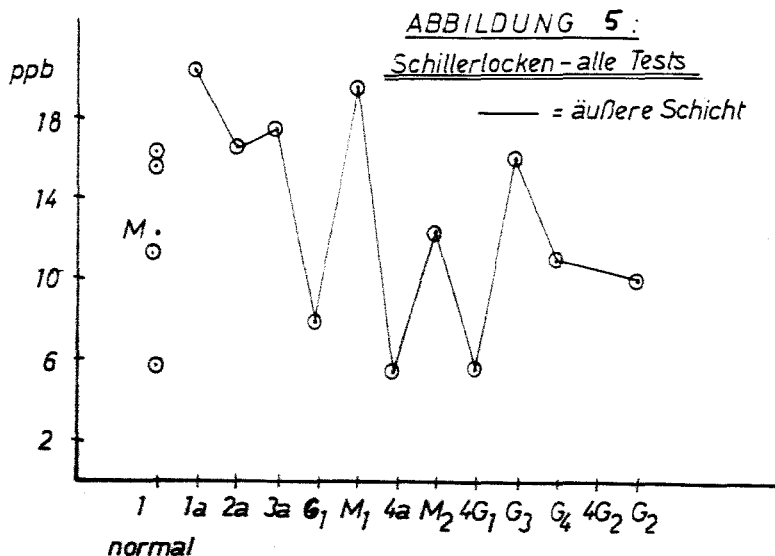


Tabelle 2 : Verminderung des 3,4-Benzpyrens für die einzelnen Einsätze bei der Herings-Räucherung gegenüber dem gemittelten Normalwert, ausgedrückt in Prozent

Versuchs- bezeichnung	3,4-Benzpyren (ppb) im eßbaren Anteil von Bücklingen		Verminderung (%)
1	0,90		
1a	0,82)	
)	
2a	0,82)	
		>	9
3a	0,82)	
)	
G ₁	0,82)	
M ₁	0,58		36
4a	0,52		42
M ₂	0,47)	
		>	48
4G ₁	0,47)	
G ₃	0,42)	
		>	53
G ₄	0,42)	
4G ₂	0,29		68
G ₂	0,23		74

Technologische Aspekte

Massive Schwierigkeiten traten beim Räuchern mit Filtereinsätzen nicht auf. Einige Veränderungen gegenüber dem normalen Prozeß sind aber doch zu erwähnen:

Holzverbrauch

Der Einbau einer Schicht, sei es Metall- oder Gasfilter, stellt eine Behinderung in der Wärmeübertragung von der Feuerstelle zum Fisch dar. Das heißt, daß bei besonders massiven Filtern, wie z. B. 5 Lochbleche à 2 mm Dicke = 1 cm Blechstärke, oder mehrfache dichte Glasfaserschichten der Holzverbrauch erhöht ist, um den gleichen Trocknungs- und Garungseffekt zu erzielen. Bei der Räucherung mit 5 Lochblechen wurde etwa doppelt soviel Holz verbraucht wie normal. Bei erhöhtem Holzverbrauch tritt aber wiederum die Gefahr der Verbrennung auf.

Luftdurchsatz

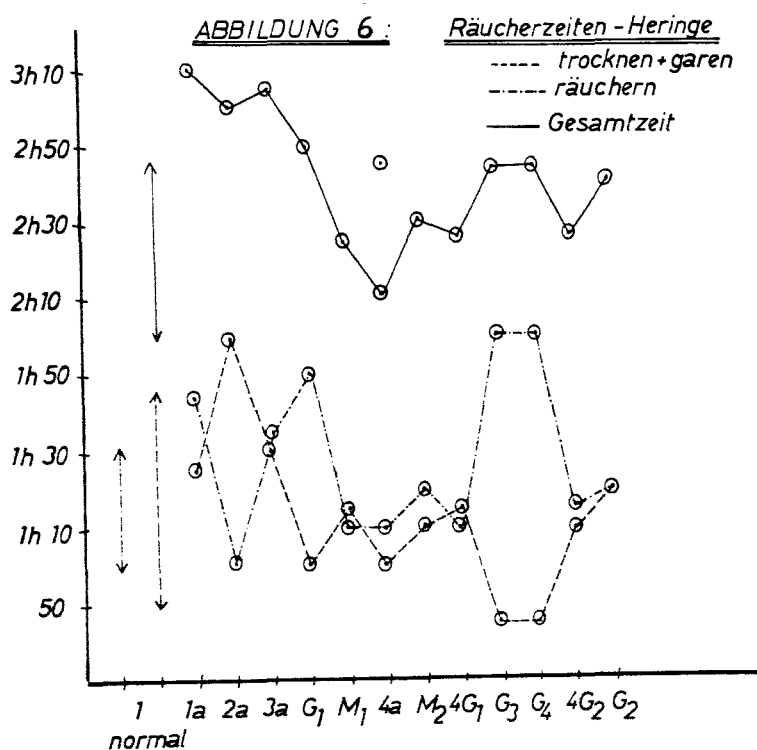
Weiterhin kann ein Filter den Luftdurchsatz verringern, was zur Folge hat, daß die Fische vor dem Räuchern nicht ausreichend getrocknet werden. Bis auf einen Fall, bei dem einige Bücklinge sogenannte "Hängebäuche" hatten, traten keine Probleme damit auf.

Rauchdurchgang

Der Rauchdurchgang war auch bei sehr dichtem Material gut, soweit es durch die Klappen während des Räucherns zu beobachten war. Auch die Produkte, nämlich verkaufsfähige geräucherte Fische in normalen Räucherzeiten, bestätigten dies.

Räucherzeiten

Die Abbildung 6 (Heringe) zeigt die Trocknungs- und Garungszeiten sowie die reinen Räucherzeiten der Versuchsräucherungen, aufgetragen gegen die normalen Räucherzeiten. Alle Zeiten liegen, sowohl für die Räucherung von Heringen als auch für die der Schillerlocken, im üblichen Bereich. Die Schwankungen auch bei den normal geräucherten Fischen haben ihre Ursache in der subjektiven Beurteilung des jeweiligen Räucherers. Die Räucherzeiten sind nach oben und unten allerdings durch die Qualität der Produkte begrenzt.



Reinigung der Filter

Ein weiterer Faktor bei der Beurteilung dieser Versuche ist die Frage der Reinigung des Filtermaterials.

Lochbleche und Metallfilter lassen sich durch Tauchbäder oder einfaches Abschrubben säubern und können dann wieder verwendet werden. Die Glasfaserfilter verschmutzen so stark, zum einen durch Rauch, zum anderen durch heruntertropfendes Fett und Eiweiß sowie herabgefallene Fischteile, daß sie nicht wieder zu verwenden sind. Die meisten Filter ließen sich aber gut von den Lochblechen, auf die sie aufgelegt waren, entfernen.

Wertung

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die während der einjährigen Laufzeit des Forschungsauftrages erhaltenen Versuchsergebnisse erkennen lassen, daß bei Festhalten an den Altonaer Öfen eine Verwendung von Filtereinsätzen gewisse

Erfolge bringen kann. Eine abschließende Wertung dieses Vorgehens ist aufgrund des beschränkten Umfanges der Versuche noch nicht möglich, insbesondere steht eine ökonomische Bewertung der angewendeten Verfahren noch aus.

Literatur

- (1) STEINIG, J. u. MEYER, V.† : LebensmittelWiss.Technol. 9 (4): 215 - 217, 1976
- (2) STEINIG, J.: Lebensmittelunters.u.-Forsch. 162 (3): 235 - 242, 1976
- (3) Fleischverordnung, BGBI I, 553 (1973)
- (4) TOTH, L. u. HAMM, R.: Abschlußbericht zu Forschungsvorhaben
Ha 517/2 u. Ha 517/4 der Deutschen Forschungsgemeinschaft

J. Steinig und W. Schreiber
Institut für Biochemie und Technologie
Hamburg