

## Formaldehyd-Gehalt in geräucherten Lebensmitteln

Die Frage, inwieweit durch das Räuchern bedenkliche Fremdstoffe in ein Lebensmittel gelangen können, hat in letzter Zeit des öfteren eine unsachliche Beantwortung erfahren. Angeblich sind im Rauch beachtliche Mengen Formaldehyd enthalten, die in das Räuchergut übergehen. Dies wäre bedenklich, da dieser Formaldehyd einige sehr nachteilige Eigenschaften aufweist. Er wirkt eiweißhärtend; bei längerer Einwirkung auf Proteine macht er diese für die Verdauungsfermente praktisch unangreifbar, ganz abgesehen von der Einwirkung auf das körpereigene Eiweiß. In Tierversuchen wurde sogar eine genverändernde Wirkung festgestellt. Formaldehyd tritt also in eine Wechselwirkung mit dem Eiweiß.

Nach den Vorschlägen der Kommission zur Prüfung der Lebensmittelkonservierung in der Deutschen Forschungsgemeinschaft ist deshalb Formaldehyd nicht in die Liste der als Konservierungsmittel vorgesehenen Stoffe aufgenommen worden. Aus dem gleichen Grunde ist auch die weitere Zulassung des Hexamethylentetramins, dessen Wirkung als Konservierungsmittel auf der Abspaltung von Formaldehyd beruht, umstritten. Dieses, vor allem in der Fischindustrie für saure Halbkonserven (Präserven) verwendete Konservierungsmittel wird für diesen Zweck vorläufig noch im begrenzten Umfang

toleriert, da es z.Zt. noch durch keine andere, im sauren Milieu gleichwertig wirksame Substanz ersetzt werden konnte. Da sich der Formaldehyd aus Hexamethylentetramin im schwach-sauren Milieu der Marinaden nur langsam abspaltet, ist eine relativ lange Wirkung und ein nur geringer Formaldehyd-Spiegel gewährleistet. Die Spaltung des Hexamethylentetramins ist dabei u.a. abhängig von der Säurekonzentration und der Lagertemperatur.

Das Verhalten des Hexamethylentetramins bzw. des Formaldehyds in Lebensmitteln, besonders die Ausarbeitung und Erprobung von wirklich spezifischen Bestimmungsmethoden für dieses Konservierungsmittel ist seit langem Gegenstand unserer Untersuchungen. Es hat sich nämlich erwiesen, dass die meisten, bisher zur Bestimmung des Formaldehyds verwendeten Methoden nicht für Formaldehyd spezifisch sind. Diese zumeist jodometrischen und kolorimetrischen Bestimmungsmethoden fassen auf der reduzierenden Wirkung des Formaldehyds. Im allgemeinen leisten diese Methoden auch gute Dienste, da normalerweise im Fischfleisch kaum andere reduzierend wirkende Substanzen vorkommen.

Es hat sich jedoch gezeigt, dass durch einige Verarbeitungs-Methoden, wie durch das Räuchern und durch Zusätze, z.B. von Gewürzen, leicht andere reduzierende wirkende Substanzen, z.B. höhere Aldehyde, in ein Lebensmittel gelangen können. In diesen Fällen kann bei Anwendung dieser, auf der reduzierenden Wirkung des Formaldehyds fussenden Bestimmungsmethoden eine mehr oder minder grosse Menge Formaldehyd vorgetäuscht werden.

Durch eingehende Untersuchungen an unserem und an anderen Instituten hat sich ergeben, dass die Chromotropsäure (1,8 - Dioxynaphthalin -3,6-disulfonsäure) im Gegensatz zu den bisher zur Anwendung gekommenen Reagenzien als weitgehend spezifisch auf Formaldehyd zu bezeichnen ist. Die Chromotropsäure ergibt mit dem Formaldehyd, der vorher durch Wasserdampfdestillation vom Lebensmittel abgetrennt wird, eine charakteristische und sehr beständige violette Färbung. Die Farbtiefe dieser Lösung ist dabei abhängig von der Formaldehyd-Konzentration und lässt sich deshalb im Photometer bei einer bestimmten Wellenlänge auswerten. Diese kolorimetrische Methode wurde von EEGRIVE und BREMANIS entwickelt und von verschiedenen anderen Autoren modifiziert. Von uns wurde sie weitgehend überprüft und auf die Verhältnisse bei Fischerzeugnissen abgestimmt. Mit Hilfe dieser Methode wurde von uns u.a. die Frage geprüft, ob durch das Räuchern bedenkliche Formaldehyd-Mengen in das geräucherte Lebensmittel übergehen. Dies erschien notwendig, da von verschiedenen Seiten die Auffassung vertreten und auch durch Untersuchungsergebnisse belegt worden ist, dass durch das Räuchern bis zu 100 mg% und mehr Formaldehyd in ein Lebensmittel gelangen können. Diese Auffassungen sind unzutreffend; sie fassen auf Untersuchungsergebnissen, die mit nicht auf Formaldehyd spezifischen Bestimmungsmethoden gewonnen worden sind. In letzter Zeit haben wir z.B. stark geräucherte Lebensmittel - Fisch - und Fleischwaren - dem Handel entnommen und auf Formaldehyd untersucht. Wir verwendeten dabei sowohl die besonders dem Rauch ausgesetzt gewesenen Randpartien und als auch die gesamten Lebensmittel. Die Bestimmung des Formaldehyds wurde dabei einmal nach der oben erwähnten Chromotropsäure-Methode und einmal mit einer jodometrischen Methode durchgeführt, wobei die reduzierenden Stoffe titriert wurden. Die Prüfung mit der Chromotropsäure-Methode hat ergeben, dass in den untersuchten

Lebensmitteln - im Gegensatz zu den erwähnten Angaben - stets nur Spuren, in keinem Fall mehr als 2 mg% Formaldehyd nachzuweisen war. Bei den untersuchten Randpartien lag nur bei einem stark geräucherten Seelachsstück der Wert um 5 mg%. In diesem einen Falle war allerdings nicht nachzuprüfen, inwieweit das Fischfleisch vorbehandelt war. In geräucherten, unkonservierten Seelachsscheiben (sogen. Lachseratz) haben wir bisher immer nur Spuren von Formaldehyd nachweisen können.

Bei der jodometrischen Titration allerdings lagen die gefundenen sogen. Formaldehydwerte erheblich höher, und zwar 6-41 mg%. Es ist damit eindeutig erwiesen, dass andere, reduzierend wirkende Substanzen, die durch das Räuchern in das Lebensmittel gelangen, erhebliche Mengen von Formaldehyd vortäuschen können. In keinem Falle wurden Mengen bis zu 100 mg% und mehr Formaldehyd gefunden.

Bei unseren Untersuchungen hat sich gezeigt, dass insbesondere bei geräucherten Lebensmitteln nur auf Formaldehyd wirklich spezifische Bestimmungsmethoden vertretbare Werte liefern. Mit der erwähnten Chromotropsäure-Methode ist es nunmehr möglich, den Formaldehyd auch neben anderen, reduzierend wirkenden Substanzen sicher zu erfassen. Es soll Aufgabe einer unserer nächsten Arbeiten sein, mit Hilfe dieser Methode die Einflüsse der verschiedenen bei Seelachs gebräuchlichen Räucherverfahren auf den Formaldehyd-Gehalt näher zu untersuchen. Im Zusammenhang mit dieser Untersuchung sollen auch die Ergebnisse der Überprüfung anderer Lebensmittel veröffentlicht werden.

(Institut für Fischverarbeitung, Hamburg)