

W.-D. MÜLLER und F. WIRTH

Bundesanstalt für Fleischforschung, Institut für Technologie, 8650 Kulmbach, Bundesrepublik Deutschland

Einleitung

In der Bundesrepublik ist der Benzo-a-pyren-Gehalt(B-a-p) in geräucherten Fleischzeugnissen auf max. 1 ppb limitiert. Der Benzo-a-pyren-Gehalt (nach alter Nomenklatur 3,4-Benzopyren) ist die Leitsubstanz für unerwünschte polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe in geräucherten Fleischzeugnissen. Da die Würstchen eine sehr große spezifische Oberfläche aufweisen, d.h. eine sehr große Oberfläche zum Volumen, sind sie hinsichtlich einer hohen Benzo-a-pyren-Aufnahme aus dem Rauch gefährdet, andererseits jedoch aus dem gleichen Grunde gut geeignet, die Auswirkungen verschiedener Räucherzeugungs- und Räucherbedingungen auf die Benzo-a-pyren-Konzentration im Produkt zu untersuchen.

Früher wurde der bei der Räucherung anfallende Rauch, der auch Geruchsbelästigungen zur Folge hatte, als ein mit der Räucherung zwangsläufig verbundenes notwendiges Übel angesehen und hingenommen. Aufgrund eines gewandelten Umweltbewußtseins wird der Rauch aus Räucheranlagen zunehmend kritisch bewertet. Das führte dazu, daß die Rauchermission aus Räucheranlagen durch Gesetze, Verordnungen, Verwaltungsvorschriften und Richtlinien reglementiert wurde. Im Räucherrauch sind sehr viele verschiedene chemische Substanzen vorhanden. Aus diesem Grund wurde als Maß für die Emission von Räucheranlagen der gesamte Gehalt an organisch gebundenem Kohlenstoff (Gesamt-C) festgelegt. Die Messung des im Räucherrauch vorhandenen, organisch gebundenen Gesamt-Kohlenstoffs kann mit einem Flammenionisationsdetektor (FID) oder mit der sogenannten Silikagel-Röhrchen-Methode durchgeführt werden. Die Silikagel-Röhrchen-Methode wird in Zweifelsfällen als Referenzmessung angewandt. Sie beruht darauf, daß die Kohlenstoffverbindungen an Silikagel gebunden und später im Sauerstoffstrom zu Kohlendioxid und Wasser verbrannt werden. Das gebildete Kohlendioxid wird gemessen. Die Konzentrationen an organisch gebundenem Kohlenstoff (Gesamt-C-Konzentrationen) und Massenströme dürfen die im Entwurf der VDI-Richtlinie VDI 2595 angegebenen Grenzwerte nicht überschreiten. Im Entwurf der VDI-Richtlinie VDI 2595 werden folgende Grenzwerte vorgeschlagen:

Bei Massenströmen unter oder gleich 0,05 kg Gesamtkohlenstoff/h ist die Konzentration an Gesamtkohlenstoff nicht limitiert. Bei Massenströmen von 0,05 bis 0,3 kg Gesamtkohlenstoff/h sind Massenkonzentrationen bis 120 mg/m³ zulässig. Bei Anlagen, die diese Massenkonzentrationen oder Massenströme überschreiten, muß das Rohgas (darunter versteht man ungereinigtes Abgas) in einer Abgasreinigungsanlage behandelt werden. Diese Abgasreinigungsanlagen müssen so ausgelegt sein, daß das Reingas nach der Behandlung maximal 50 mg/m³ Gesamtkohlenstoff enthält.

Material und Methoden

In der ersten Phase unserer Untersuchungen haben wir die vier in der Praxis verbreiteten Räucherzeuge (Glimmrauch im offenen System, Glimmrauch im geschlossenen System, Reibrauch, Dampfrauch) auf die Raucherzeugungstemperaturen unter den Betriebsbedingungen, die der Betreiber der Anlagen normalerweise verändern kann, untersucht. Danach wurden Würstchen mit unter definierten Bedingungen hergestelltem Rauch aus jedem Räucherzeuger bei unterschiedlichen Behandlungsbedingungen geräuchert. Variiert wurden jeweils beim Umrösten und Räuchern die relative Luftfeuchtigkeit, die

Temperatur, die Luftgeschwindigkeit, die Behandlungszeit und der Frischluft-Rauchanteil beim Räuchern. Die Chargen wurden auf den Benzo-a-pyren-Gehalt untersucht und sensorisch geprüft. Die Räucherprogramme wurden nach den sensorischen Prüfungen optimiert. Zum Abschluß des ersten Teils der Versuche wurden die Würstchen, die nach optimierten Programmen mit Rauch aus den verschiedenen Räucherzeugern hergestellt wurden, verglichen.

Da dem fleischverarbeitenden Gewerbe wenig über das Emissionsverhalten verschiedener Räucherverfahren bekannt ist, wurde von uns im zweiten Abschnitt der Untersuchungen das Emissionsverhalten einer Ein-Wagen-Heißrauch-Anlage mit Glimmraucherzeuger, Reibraucherzeuger und Dampfraucherzeuger im offenen System und einer Räucheranlage mit Glimmraucherzeuger im geschlossenen System untersucht. Die Raucherzeugungsbedingungen wurden bei allen Räucherzeugern variiert. Bei den offenen Systemen wurde der Rauch nach der Heißrauchanlage in einer thermischen Nachverbrennungsanlage bei verschiedenen Temperaturen nachverbrannt. Die Untersuchungen hatten das Ziel, die Kenntnisse über das Emissionsverhalten der verschiedenen Systeme bei unterschiedlichen Raucherzeugungsbedingungen sowie über die Wirksamkeit und die Kosten einer thermischen Nachverbrennungsanlage zu erweitern.

Dazu haben wir folgende Messungen durchgeführt:

Messung der Gesamt-C-Konzentration mit der Silikagel-Röhrchen-Methode, der Gaszusammensetzung und des Volumenstromes nach der VDI-Richtlinie VDI 2595 nach verschiedenen Räucherzeugern, nach Durchleitung durch eine Heißrauchanlage und nach einer Nachverbrennungsanlage bei verschiedenen Betriebsbedingungen.

Die Untersuchungen wurden aus ökonomischen Gründen an einer leeren Räucheranlage vorgenommen, nachdem sich während eines Vorversuches ergeben hatte, daß durch eine zu ca. 75 % ausgelastete Räucheranlage keine Abnahme der Emissionswerte bewirkt wird.

Ergebnisse und Diskussion

Die Temperaturmessungen beim Glimmraucherzeuger im offenen System führten zu folgenden Ergebnissen:

Bei Feuchtigkeitsgehalten der Hackspäne von 10 % (Anlieferungsfeuchte), bei 20 und 30 % konnte bei geschlossener Luftklappe der Materialvorschub in gewissen Grenzen variiert werden. Bei der Erhöhung der Feuchtigkeit der Späne bei gleicher Materialmenge nimmt die Temperatur ab, bei Erhöhung der Materialmenge pro Zeiteinheit und auf 40 und 50 % war der Luftüberschuss von entscheidender Bedeutung. Bei der Erhöhung der Feuchtigkeit nimmt die Glimmtemperatur zu. Dieses ist im besonderen bei 40 % Feuchtigkeitsgehalt der Späne der Fall. Dabei konnten bei Öffnung der Luftklappe um einen Wert Temperaturerhöhungen um mehr als 150°C gemessen werden. Eine Befuchtung der Späne auf einen Wassergehalt von 50 % wird beim Glimmraucherverfahren im offenen System insgesamt sehr günstig angesehen, da bei der Veränderung der anderen beiden Steuerungsparameter, wie Holzmenge und Luftzufuhr, extrem hohe Glimmtemperaturen über 800°C in keinem Falle erreicht wurden.

Beim Glimmraucherzeuger im geschlossenen System wurde der Einfluß des Wassergehaltes und der Menge der Späne geprüft. Eine unterschiedliche Frischluftdosierung ist bei der geschlossenen Anlage nicht möglich. Die Temperaturschwankungen bei der Verwendung verschiedener Mengen an Holzspänen sind gegenüber dem Glimmrauch im offenen System relativ gering. Ebenso ist keine deutliche Beeinflussung der Glimmtemperatur

durch die Feuchtigkeit der Späne festzustellen. So wurden mittlere Raucherzeugungstemperaturen von 530 - 730°C gemessen. Dieser Temperaturbereich ist gegenüber dem Glimmraucherzeuger im offenen System relativ gering.

Beim Reibraucherzeuger wurden Raucherzeugungstemperaturen zwischen 340 und 400°C gemessen. Der Mittelwert betrug 375°C. Die Veränderungen der Betriebsbedingungen waren ohne oder nur von sehr geringem Einfluß auf die Raucherzeugungstemperaturen. Bei Reibzeiten von mehr als 25 sek pro Intervall in Kombination mit Pausenzeiten unter 1 min 20 sek kam es mehrfach zur Überschreitung des Flammpunktes der Rußpartikel auf dem Reibrad und an den Wänden des Räucherzeugers. Wenn die Auffangschale für die abgeriebenen Späne nicht regelmäßig gereinigt und mit Wasser gefüllt wurde, kam es ebenfalls zu Entzündungen der Abriebspartikel und zur vollständigen Verbrennung der holzkohleähnlichen Rückstände im gesamten Räucherzeuger bei Temperaturen bis zu 900°C. Sofern eine Entzündung der Abriebspartikel durch Beachtung der vorgenannten Einflußfaktoren wirksam verhindert wird, arbeitet der Reibraucherzeuger mit konstant niedrigen Raucherzeugungstemperaturen.

Beim Dampfraucherzeuger geht man bisher davon aus, daß die Pyrolyse im gleichen Temperaturbereich erfolgt, auf die das Wasserdampf-Luft-Gemisch erhitzt wird.

Nach unseren Messungen erfolgt eine Raucherzeugung nur dann überwiegend im endothermen Bereich, etwas unterhalb der Dampftemperatur, wenn der Räucherzeuger ohne Zusatz von Preßluft betrieben wird. Schon durch geringe Preßluftbeimischungen zum Dampfstrom bei 1 bar kommt es zur exothermen Reaktion, bei der die Raucherzeugungstemperaturen jeweils über der Temperatur des Dampf-Luft-Gemisches lagen. Die Luftmengen dosierung ist demnach von entscheidender Bedeutung für die Raucherzeugungstemperaturen. Je mehr Preßluft dem Dampf zugesetzt wird, umso stärker ist die Temperaturerhöhung. Die Temperatur, auf die das Dampf-Luft-Gemisch erhitzt wird, hat ebenfalls einen Einfluß auf die Raucherzeugungstemperaturen. Bei Temperaturerhöhungen des Dampf-Luft-Gemisches steigen auch die Pyrolysetemperaturen, jedoch nicht in dem Maße, wie es bei Erhöhung des Luftanteils der Fall ist.

Bei 63 von 66 unter verschiedenen Behandlungsbedingungen mit Glimmrauch im offenen System geräucherten Chargen lag der Benzo-a-pyren-Gehalt unter der Nachweisgrenze von 0,1 ppb. Bei einer Charge wurden 0,1 und bei zwei weiteren 0,3 ppb gefunden.

Bei 71 mit Glimmrauch im geschlossenen System geräucherten Brühwürstchen wurden Benzo-a-pyren-Gehalte von 0,1 bis 0,7 ppb festgestellt. Diese höheren Benzo-a-pyren-Konzentrationen werden wahrscheinlich durch das Zurückführen des Rauches in den Räucherzeuger bewirkt, wodurch es zu einer Anreicherung von Rauchsubstanzen kommt. Eindeutige Beeinflussungen des Benzo-a-pyren-Gehaltes durch die Räucherbedingungen konnten nicht nachgewiesen werden. Wegen der generell höheren Benzo-a-pyren-Konzentrationen als bei den anderen Verfahren wird der Glimmrauch im geschlossenen System jedoch etwas negativer beurteilt als die anderen Verfahren.

Bei den mit Reibrauch geräucherten Chargen lag der Benzo-a-pyren-Gehalt bei 49 von 50 Chargen unter der Nachweisgrenze von 0,1 ppb. Eine Charge wies einen Benzo-a-pyren-Gehalt von 0,2 ppb auf, der auf eine sehr intensive Räucherung zurückgeführt wird.

Bei den mit Dampfrauch geräucherten Chargen zeigt sich, daß hohe Raucherzeugungstemperaturen bei 360 - 400°C Dampf-Luft-Gemisch-Temperatur in Verbindung mit Preßluftzusammischungen bei 3 - 4 bar zu Benzo-a-pyren-Konzentrationen von 0,1 bis 0,3 ppb führen. Bei niedrigeren Dampf-Luft-Gemisch-Temperaturen oder Preßluftbeimischungen

Tab.: 1 Benzo-a-pyren-Gehalte bei den untersuchten Räucherverfahren
Benzo-a-pyren contents with the different smoking methods

Räucherverfahren	untersuchte Chargen	Anzahl der Chargen mit B-a-p Gehalten < 0,1 ppb	Anzahl der Chargen mit B-a-p Gehalten > 0,1 ppb	B-a-p Konzentration ppb
		Number of trials with B-a-p content < 0,1 ppb	Number of trials with B-a-p content > 0,1 ppb	B-a-p concentration ppb
Smoke generation methode	examined trials			
Glimmrauch offenes System Smoldering smoke open system	66	63	3	0,1 - 0,3
Glimmrauch geschl. System Smoldering smoke closed system	71	-	71	0,1 - 0,7
Reibrauch offenes System Friction-smoke open system	50	49	1	0,2
Dampfrauch offenes System Steam-smoke open system	45	25	20	0,1 - 0,3

mit niedrigerem Druck war der überwiegende Teil der Benzo-a-pyren-Konzentration unter 0,1 ppb. Es wurden in wenigen Fällen maximal 0,3 ppb erreicht. Damit ist das Dampfrauch-Verfahren bei entsprechender Steuerung des Dampfraucherzeugers ebenfalls noch als günstig anzusehen.

Abschließend muß jedoch festgestellt werden, daß bei keiner der 332 untersuchten Chargen ein Benzo-a-pyren-Gehalt von 1 ppb gefunden wurde. Demnach entsprachen auch alle Chargen, die im geschlossenen System geräuchert wurden, den Anforderungen der Fleisch-Verordnung.

Die Untersuchungen zeigten, daß die Farbintensität, der Farbton und die Darmschärfheit sowie die Geschmacksintensität durch relative Luftfeuchtigkeit, die Temperatur

und die Zeit beim Umröten und Räuchern bei allen Räucherverfahren gezielt beeinflusst werden können.

Nachdem die Räucherbedingungen bei den einzelnen Räucherzeugungsverfahren optimiert wurden, haben wir Würstchen aus einer Kuttercharge mit den optimierten Bedingungen der vier Räucherzeugungsverfahren geräuchert und sensorisch geprüft. Bei den einzelnen Räucherverfahren haben sich folgende Bedingungen als günstig erwiesen:

Tab. 2 Optimierte Programme für die untersuchten Räucherverfahren
Optimized programs for the examined smoking methods

Räucher- verfahren Smoke genera- tion methode	Umröten/curing Trocknen/drying			Räuchern/smoking		
	r.F. % relative humidity %	Tempera- tur °C tempera- ture °C	Zeit Min. time min.	r.F. % relative humidity %	Tempera- tur °C tempera- ture °C	Zeit Min. time min.
Glimmrauch of- fenes System Smoldering smoke open system	60	45	60	75	60	45-60
Glimmrauch ge- schl. System Smoldering smoke closed system	60	50	45	80	70	20-30
Reibrauch of- fenes System Friction-smoke open system	75	45	60	85	60	40-60
Dampfrauch of- fenes System Steam-smoke open system	60	45	30	50	70	10-20

Dieser Systemvergleich zeigte, daß sich durch Anpassung der Betriebsbedingungen in der Räucherammer an den Räucherzeuger die Farbintensität und der Farbton, die Geschmacksintensität und die Zartheit des Darmes weitgehend steuern lassen. Im Rauchgeschmack waren ebenfalls nur geringe Geschmacksunterschiede festzustellen.

Beim Glimmraucherzeuger im offenen System kann mit Spänen, deren Wassergehalt auf 40 - 50 % eingestellt wird, bei geringen Spänenmengen und hohem Luftdurchsatz Glimmrauch mit relativ geringer Gesamt-C-Konzentration und niedrigem Massenstrom im Vergleich mit anderen Räucherzeugungsbedingungen erzeugt werden. Der so erzeugte Räucherrauch hatte sich, wie im ersten Teil der Untersuchungen berichtet, bei der Heißräucherung sehr gut bewährt.

Alle geprüften Räucherzeugungsbedingungen beim Glimmrauch im offenen System haben nach der untersuchten Ein-Wagen-Heißrauch-Anlage zu Massenströmen unter 0,05 kg/h geführt. Nach dem Entwurf der VDI-Richtlinie VDI 2595 ist bei diesen geringen Massenströmen keine Nachreinigung des Rohgases erforderlich.

Wird das Rohgas trotzdem thermisch nachverbrannt, so ist der Wirkungsgrad der Anlage von der Gesamt-C-Konzentration im Rohgas und von der Nachverbrennungstemperatur abhängig. Bei der geprüften thermischen Nachverbrennungsanlage waren Temperaturen über 600°C notwendig, um den vorgeschlagenen Grenzwert von 50 mg/m³ des Entwurfes der VDI-Richtlinie VDI 2595 zu unterschreiten. Der Gasverbrauch und damit die Betriebskosten steigen mit der Erhöhung der Nachverbrennungstemperatur erheblich.

Beim Glimmraucherzeuger im geschlossenen System ist die Gesamt-C-Konzentration zwischen Räucherzeuger und Räucheranlage abhängig von der Menge der verschmelten Späne. Bei der untersuchten Anlage trat eine Rauchabgabe nur während des Aufheizens durch thermische Ausdehnung und während der Befeuchtungsimpulse mit Niederdruckdampf auf. Durch die sehr niedrigen Volumenströme (Vn* = 5,2 m³/h) sind die Massenströme mit 8 - 12 g/h ebenfalls sehr niedrig, so daß eine Nachbehandlung des Rohgases, zumindest bei dieser Anlagengröße, nicht erforderlich ist. Das Ergebnis, daß während der Evakuierungsphase kein Rauch abgegeben wurde, läßt sich nicht auf alle geschlossenen Anlagen übertragen. Manche dieser Anlagen verzichten auf die relativ aufwendige Kondensationsapparatur und saugen den Rauch über einen Ventilator durch die Überdruckleitung ab. Das Emissionsverhalten solcher Anlagen sollte noch untersucht werden.

Beim Rauch aus dem Reibraucherzeuger im offenen System ist die Gesamt-C-Konzentration und der Massenstrom des erzeugten Rauches sehr stark abhängig von den Pausenzeiten zwischen den Reibintervallen. Diese eindeutige Abhängigkeit der Gesamt-C-Konzentration und des Massenstromes von der Laufzeit des Räucherzeugers ist auch nach der Ein-Wagen-Heißrauchanlage zu erkennen. Nur bei sehr kurzen Pausenzeiten, wie sie in der Praxis kaum angewandt werden, kommt es zu einer Überschreitung des Massenstromes von 0,05 kg/h. Bei einer relativ kurzen, jedoch für die Heißräucherung bewährten Pausenzeit von 1 min 18 sek wird der Massenstrom von 0,05 kg/h unterschritten. Damit ist für die Ein-Wagen-Heißrauch-Anlage unter praxisüblichen Räucherbedingungen keine Nachreinigung erforderlich. Wird trotzdem eine Nachreinigung mit einer thermischen Nachverbrennungsanlage durchgeführt, so zeigen sich die gleichen Abhängigkeiten wie bei Glimmrauch im offenen System. Je höher die Gesamt-C-Konzentration im Rohgas, umso höher sind auch die Konzentrationen im Reingas. Mit steigenden Nachverbrennungstemperaturen sinkt die Gesamt-C-Konzentration im Reingas bei gleichzeitig höherem Energieverbrauch und entsprechend höheren Betriebskosten.

* Vn = Volumenstrom im Normzustand 273,15 K, trocken.

Beim Dampfraucherzeuger im offenen System ist die Gesamt-C-Konzentration des Rauches nach dem Räucherzeuger sehr hoch. Obwohl die Ergebnisse nicht eindeutig sind, ist anzunehmen, daß die Gesamt-C-Konzentration nach dem Räucherzeuger mit steigender Luftzumischung ansteigt. Die Massenströme nach der Heißrauchanlage waren bei allen geprüften Räucherzeugungsbedingungen höher als 0,05 kg/h, so daß bei der Ein-Wagen-Heißrauch-Anlage in jedem Falle die Nachreinigung des Rohgases erforderlich ist. Bei der thermischen Nachverbrennung bei ca. 600°C konnten ohne Luftbeimischung zum Dampf des Dampfraucherzeugers, also bei niedrigen Gesamt-C-Konzentrationen nach dem Räucherzeuger, die 50 mg/m³-Gesamt-C-Konzentration im Reingas unterschritten werden. Bei höherem Luftanteil im Dampf-Luft-Gemisch des Dampfraucherzeugers wurde der Grenzwert von 50 mg/m³ Gesamt-C-Konzentration deutlich überschritten. Die vorliegenden Erfahrungen mit Glimmrauch und Reibrauch lassen jedoch darauf schließen, daß durch eine Erhöhung der Verbrennungstemperatur eine Senkung der Gesamt-C-Konzentration möglich ist. Diese Temperaturerhöhung wäre jedoch mit einer weiteren Erhöhung des Gasverbrauchs und damit mit einer Erhöhung der Betriebskosten verbunden.

Zusammenfassung

Mit allen geprüften Räucherzeugungsverfahren und in den geprüften Anlagen lassen sich heißgeräucherte, dünnkalibrige Brühwürstchen herstellen, die zuverlässig den von der Deutschen Fleisch-Verordnung limitierten Höchstwert von 1 ppb Benzo-a-pyren unterschreiten. Dabei wird einer mittleren Rauchentstehungstemperatur 750°C und der Länge der Zuleitungen vom jeweiligen Räucherzeuger zur Räucherammer von mindestens 5 m die entscheidende Bedeutung beigemessen. Es hat sich gezeigt, daß in längeren Verbindungsleitungen ein Teil des hochsiedenden Benzo-a-pyrens kondensiert. Wenn die Räucherbedingungen auf das Räucherzeugungsverfahren abgestimmt werden, lassen sich mit allen vier untersuchten Räucherzeugungs- und Räucherverfahren typisch geräucherte Würstchen herstellen. Im Rauchgeschmack sind nur leichte, von der Räucherzeugungsart abhängige Rauchgeschmacksvarianten vorhanden.

Der Glimmrauch- und Reibraucherzeuger im offenen System, in Verbindung mit einer Ein-Wagen-Anlage, läßt sich derart steuern, daß der Massenstrom an organisch gebundenem Gesamtkohlenstoff unter 0,05 kg/h liegt und nach deutschem Recht keine Nachreinigung notwendig ist. Beim Dampfraucherzeuger im offenen System wurden Massenströme von 0,05 kg/h in jedem Fall überschritten, so daß eine Nachreinigung notwendig wird. Dampfrauch läßt sich jedoch in Rauchwäschern leicht kondensieren. Der Reinigungseffekt der thermischen Nachverbrennungsanlage ist von der Gesamt-C-Konzentration im Rohgas und von der Verbrennungstemperatur abhängig. Beim Glimmrauch- und Reibraucherzeuger im offenen System waren bei der geprüften thermischen Nachverbrennungsanlage Temperaturen über 600°C notwendig. Beim Dampfraucherzeuger im offenen System sind noch höhere Verbrennungstemperaturen zur Unterschreitung der 50 mg/m³ (Grenzwert für nachgereinigtes Rauchgas) Gesamt-C-Konzentration notwendig. Dampfrauch läßt sich jedoch relativ leicht in geeigneten Wäschern kondensieren. Hinsichtlich niedriger Rauchemission sind Räucheranlagen mit Glimmraucherzeugern im geschlossenen System allen offenen Räucheranlagen deutlich überlegen.

Literatur

1. Verordnung über Fleisch und Fleischerzeugnisse vom 20. 12. 1977 (BGBl. 1, 2820).
2. VDI-Richtlinie 2595, Blatt 1, Entwurf: Emissionsminderung Räucheranlagen. VDI-Verlag GmbH, Düsseldorf, 1981.
3. Müller, W.-D.: Räucherrauchemission, Verfahren zur Verminderung. Fleischwirtschaft, Oktober 1983.
4. Müller, W.-D.: Verfahren der Heißräucherung dünnkalibriger Brühwürst. Mitteilungsblatt der Bundesanstalt für Fleischforschung, Nr. 76, 1.06.82, Seite 5006 - 5009.