

Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe in Käse

Jacques Olivier BOSSET, Ulrich BÜTIKOFER und Robert SIEBER, Eidgenössische Forschungsanstalt für Milchwirtschaft (FAM), Liebefeld, CH-3003 Bern
 Oscar DAFFLON, Herbert KOCH und Laurence SCHEURER, Bundesamt für Veterinärwesen (BVET), Liebefeld, CH-3003 Bern

Das Raucharoma kann auf drei verschiedene Arten in den Käse gelangen: aus der Umwelt, unabsichtlich bei der traditionellen Herstellung auf offenem Holzfeuer in Alpkäsereien oder absichtlich bei der Behandlung mit warmem oder flüssigem Rauch. Damit können polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) in den Käse gelangen. Da flüssige Rauchpräparate frei von PAK sind, können sie als gesundheitsunbedenkliche Alternative zur Behandlung mit warmem Rauch empfohlen werden.

Bei den polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) handelt es sich um eine Stoffgruppe mit mehr als 100 Verbindungen. Die PAK enthalten zwei bis sieben kondensierte Benzolringe. Einige von ihnen sind wegen ihrer krebserzeugenden Eigenschaften von toxikologischem Interesse. Unter den 15 herkömmlichsten, in dieser Arbeit berücksichtigten PAK wurde vor allem das Benzo(a)pyren, das etwa 1 bis 15 % der gesamten Menge an PAK umfasst (Moll 1995), am intensivsten untersucht, da es sich wegen seines krebserzeugenden Charakters als Referenzsubstanz eignete. Neben dieser Verbindung existieren noch andere, relativ toxische PAK, die in Lebensmitteln und in der Luft vorkommen: Benzo(a)anthracen, Benzo(b)fluoranthren, Benzo(g,h,i)perylen, Dibenzo(ah)anthracen und Inden(1,2,3-c,d)pyren (IARC 1983; IARC 1987; Petry *et al.* 1994).

PAK kommen in vielen Lebensmitteln vor

Die PAK treten in den verschiedensten Lebensmitteln auf (Tab. 1). Dies ist einerseits auf die Anwendung der Erhitzung zurückzuführen. Beispielsweise können die PAK während der Pyrolyse (Zersetzung von Stoffen durch Hitze) eines Gemisches von Kohlenhydraten, Aminosäuren und Fetten entstehen. Deren Bildung ist von mehreren Faktoren abhängig, im besonderen vom Fett- und Stärkegehalt eines Lebensmittels. Eine entscheidende Rolle spielen dabei auch Temperatur und Dauer des Kochens oder des Erhitzens, vor allem beim Grillieren in der Küche oder im Freien (Temperaturbereich zwischen 500 und 700 °C).

Andererseits kann die Kontamination der Lebensmittel mit PAK auch das Resultat der Umweltbelastung sein. Dabei können diese Substanzen in der Nahrungskette angereichert werden. Man findet sie in den Abgasen der Autos und der Heizungen, vor allem bei unvollständiger Verbrennung, in industriellen Ablagerungen auf dem Boden und den Pflanzen wie auch in Erdölrückständen (Moll 1995).

Beim Käse können die PAK hauptsächlich auf drei Quellen zurückgeführt werden: sie sind Bestandteile in der Umwelt und können damit über Futtermittel in die Milch gelangen. Bei der Fabrikation von Käse können die PAK über die Erhitzung der Kessmilch über offenem Holzfeuer in

der Milch und damit auch im Käse angereichert werden (unabsichtliche Räucherung). Die dritte Möglichkeit eines Vorkommens von PAK liegt in der Behandlung der reifen Käse mit warmem Rauch (absichtliche Räucherung).

Die in der Literatur vorhandenen Angaben über den Gehalt an PAK beziehen sich meist auf geräucherte Lebensmittel, unter anderem Käse. Lucisano *et al.* (1973) fanden 0,93 mg/kg Benzo(a)pyren im Innern von 30 geräucherten italienischen Käsen und 2,01 mg/kg auf dem Äusseren von drei anderen Proben der gleichen Käsesorte. Nach Potthast (1977) enthielten drei geräucherte Käse Benzo(a)pyren-Gehalte zwischen 0,15 und 0,38 mg/kg. Salagoity *et al.* (1990) wiesen in fünf geräucherten Lebensmitteln (Suppen, Fisch, Käse) Benzo(a)pyren in Konzentrationen zwischen 0,5 und 3,9 mg/kg nach. Riha *et al.* (1992) konnten in zwölf, mit kaltem oder flüssigem Rauch behandelten Käsen kein Benzo(a)pyren nachweisen, was auch von weiteren Autoren für geräucherte Käse

Tab. 1. Vorkommen von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) in Lebensmitteln (Moll 1995)

| Name | Vorkommen in Lebensmitteln |
|-----------------------|--|
| Acenaphthen | Meeresprodukte |
| Anthracen | über Holzkohle grillierte Steaks, Leitungswasser, Meeresprodukte |
| Benzo(a)anthracen | koffeinfreier Kaffee, Tee, Whisky, Leitungswasser, Gemüse, Früchte, Fleisch und Fisch: grilliert und geräuchert, Öle und Fette, Getränke, Getreide, geräucherte Lebensmittel, Meeresprodukte |
| Benzo(a)pyren | koffeinfreier Kaffee, Tee, Whisky, Pflanzen, Früchte, Margarine, Butter, Kokosnussöl, Sonnenblumenöl, Mehl, Brot, Leitungswasser, Fleisch, Fische, geräucherte Fleischwaren, Gewürze, Raucharoma, Holzkohle, getrocknete Früchte, Meeresprodukte |
| Benzo(b)fluoranthren | Getreide, Fleisch, Fische, Gemüse, Früchte, Getränke, geräucherte Lebensmittel, Austern, Leitungswasser, Meeresprodukte |
| Benzo(g,h,i)perylen | über Holzkohle grillierte Steaks, Leitungswasser, Getreide, Fleisch, Fische, Gemüse, Früchte, Getränke, geräucherte Lebensmittel, Meeresprodukte |
| Benzo(k)fluoranthren | Getreide, Fleisch, Fische, Pflanzen, Früchte, Getränke, Leitungswasser, Meeresprodukte |
| Chrysen | koffeinfreier Kaffee, Tee, Whisky, Pflanzen, Getreide, Kokosnussöl, Fleisch, Würste, Fisch |
| Dibenzo(ah)anthracen | Meeresprodukte |
| Fluoranthren | über Holzkohle grillierte Steaks, Leitungswasser, geräucherte Lebensmittel, Meeresprodukte |
| Fluoren | Leitungswasser |
| Inden(1,2,3-c,d)pyren | Leitungswasser, geräucherte Lebensmittel, Meeresprodukte |
| Naphthalen | (wenig untersucht, keine verfügbaren Informationen) |
| Phenanthren | über Holzkohle grillierte Steaks, Leitungswasser |
| Pyren | über Holzkohle grillierte Steaks, Meeresprodukte |

bestätigt wurde (Howard und Fazio 1969; Malanoski *et al.* 1968). In bezug auf andere PAK haben Howard und Fazio (1969) 2,8 mg/kg Fluoranthren und 2,6 mg/kg Pyren in geräuchertem Gouda und 0,8 beziehungsweise 0,7 mg/kg dieser beiden PAK in nicht-geräuchertem Cheddar nachgewiesen. Joe *et al.* (1984) fanden acht verschiedene PAK in Edamer und elf in Cheddar mit Gehalten, die zwischen 0,1 bis 10,1 mg/kg lagen. In letzterem lagen die Gehalte an Phenanthren, Fluoranthren, Pyren, Benzo(a)pyren unter 1 mg/kg. Kürzlich berichteten Lodovici *et al.* (1995) über das Vorhandensein von Fluoranthren, Benzo(a)anthracen, Benzo(b)fluoranthren, Benzo(k)fluoranthren, Dibenz(ah)anthracen und Benzo(a)pyren (Summe = 0,99 mg/kg), aber nicht von Pyren, Chrysen und Benzo(g,h,i)perylen in drei verschiedenen italienischen Käsen, wobei nicht spezifiziert wurde, ob diese Käse geräuchert waren oder nicht. In einer vorangehenden Arbeit (Dafflon *et al.* 1995) wurde die Methode zur Bestimmung der PAK in Käse mit Hilfe der Hochdruck-Flüssigkeits-Chromatographie (HPLC) und Fluoreszenzdetektion (FD) beschrieben. Die vorliegende Arbeit sollte dazu beitragen, die PAK als Ursprungsindikatoren bei den über offenem Holzfeuer fabrizierten Alpkäsen zu bestätigen, und zwar im Hinblick auf eine Schaffung einer kontrollierten oder geschützten Ursprungsbezeichnung (Dafflon *et al.* 1995). Sie bestimmt auch die in verschiedenen schweizerischen und ausländischen Käsen vorhandenen PAK qualitativ und quantitativ, um so die für die Konsumentinnen und Konsumenten potentiellen Risiken abzuklären. Letztlich eruiert sie die Rolle des angewandten Räucherungsverfahrens (Räucherung der Milch und des gereiften Käses, Räucherung mit warmem oder flüssigem Rauch) auf den PAK-Gehalt im Käse.

PAK in Käsen aus Alp- und Dorfkäsereien

24 Alpkäse, in L'Etivaz 1 und 2 (auf 1'400-2'000 m/ü.M. im Pays d'Enhaut gelegen, n=11 und n=13) hergestellt, wurden mit Hilfe einer früher beschriebenen HPLC-FD-Methode (Dafflon *et al.* 1995) auf 15 verschiedene PAK untersucht. Diese 24 Alpkäse gelten als Modellfall einer unabsichtlichen Räucherung. Als Kontrollkäse dienten 25 Käse aus den Dorfkäsereien von Montbovon und Grangeneuve/Posieux (Jeangros *et al.* 1997). Nach

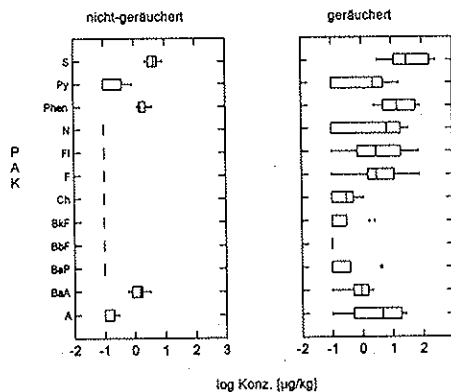
traditioneller Art wurden die Alpkäse im Kupferkessi auf einem Holzfeuer fabriziert, gemäss der Produktionscharta einer zukünftigen kontrollierten oder geschützten Ursprungsbezeichnung (AOC oder AOP). Diese Käse wiesen ein leichtes Raucharoma auf, welches das Resultat des Herstellungsverfahrens und nicht beabsichtigt ist. Die 25 Gruyère als Kontrollkäse, die in den mit Dampf erhitzten Käsekessi der Dorfkäsereien von Montbovon und Grangeneuve/Posieux fabriziert wurden, zeigten hingegen kein Raucharoma. In den 49 untersuchten Käsen fanden sich weder Benzo(a)pyren, Benzo(b)fluoranthren, Benzo(k)fluoranthren noch Chrysen. Das Benzo(a)anthracen war im allgemeinen nur in Spuren vorhanden (Abb. 1). Unter den anderen sechs PAK (Anthracen, Fluoranthren, Fluoren, Naphthalen, Phenanthren und Pyren; Tab. 2) zeigte sich das Anthracen als eine Verbindung, die für auf offenem Holzfeuer fabrizierte Alpkäse spezifisch ist. In Käsen der beiden Dorfkäsereien, bei deren Herstellung die Erhitzung durch Dampf im Doppelmantel des Käsekessis erfolgte, trat es nur ausnahmsweise auf. Das Gleiche galt auch für Fluoranthren, Fluoren und Naphthalen, Verbindungen, die man nur gelegentlich in Alpkäsen mit Holzfeuer, aber nie in Käsen aus den Dorfkäsereien antraf. Phenanthren und Pyren waren zwar schon in den Käsen, bei deren Fabrikation Dampf verwendet wird, vorhanden, aber in den Käsen, deren Milch in Kontakt mit dem Rauch des offenen Holzfeuers kam, noch angereichert. Diese sechs PAK können deswegen in unterschiedlicher Masse als Indikatoren der

Alpkäsefabrikation betrachtet werden, was die Resultate einer früheren Studie bestätigen (Dafflon *et al.* 1995).

Geräucherte Käse

Um die Verhältnisse in bezug auf PAK in geräucherten Käsen zu untersuchen, wurden 18 Käse verschiedener Provenienz herbeigezogen: zwei schweizerische Alpkäse (L'Etivaz), zwei schweizerische Käse aus dem Talgebiet und 14 ausländische Käse (fabriziert aus Kuh-, Büffel- oder Ziegenmilch). Neben der geographischen Herkunft unterschieden sich diese Käse auch im Verfahren des Räucherns: Behandlung mit heissem Rauch oder mit Hilfe von flüssigem Rauch, der frei von PAK sein sollte und bei dem analytisch kein PAK nachgewiesen werden konnte. Bei diesen 18 Käsen wurde jeweils ein ungeräucherter Käse aus der gleichen Region als Referenz in die Untersuchung einbezogen (Abb. 1). Bei der Probe des L'Etivaz Käses wurde ausnahmsweise eine Gaserhitzung der Kessmilch anstelle des offenen Holzfeuers verwendet, die anderen Verfahrensbedingungen waren die gleichen wie sie in der Charta für diesen Käse festgeschrieben sind. Bei den Käsen dieser Untersuchung handelte es sich um zufällig, von lokalen Märkten ausgewählte Proben, und wegen des geringen Umfanges der Proben (n=1 für jede Käsesorte) kann den Resultaten nur ein orientierender Charakter zugemessen werden.

Wie bei den Alpkäsen waren Anthracenkonzentrationen über einem Gehalt von 0,3 µg/kg sehr spezifisch für mit heissem Rauch behandelte Käse (Abb. 1). Der niedrige Anthracengehalt des L'Etivaz-Referenzkäses, dessen Erhitzung der Kessmilch ausnahmsweise mit Gas erfolgte, kann durch eine Kontamination der über Nacht in der geräucherten Alphütte gelagerten Milch erklärt werden. Wie bei den auf offenem Holzfeuer fabrizierten Alpkäsen wurden gelegentlich auch in den mit heissem Rauch behandelten Käsen Fluoranthren, Fluoren und Naphthalen identifiziert. In den nicht-geräucherten Kontrollkäsen fanden sich diese Verbindungen nicht oder nur in sehr geringen Konzentrationen, was mit den Resultaten der Tabelle 2 übereinstimmt. Phenanthren und in geringerem Masse Pyren wurden systematisch in allen Proben gefunden, aber immer in höherer Konzentration in den mit warmem Rauch behandelten als in den Kontrollkäsen (Abb. 1).



logarithmische Darstellung: -1 = Bestimmungsgrenze von 0,1 µg/kg Acenaphthen, Benzo(g,h,i)perylen, Dibenz(ah)anthracen und Inden(1,2,3-c,d)pyren (siehe Tab. 1) wurden in diesen Käsen nicht nachgewiesen. Abkürzungen der PAK: A=Anthracen, BaA=Benzo(a)anthracen, BaP=Benzo(a)pyren, BbF=Benzo(b)fluoranthren, BkF=Benzo(k)fluoranthren, Ch=Chrysen, F=Fluoranthren, Fl=Fluoren, N=Naphthalen, Phen=Phenanthren, Py=Pyren, S=Summe aller PAK

Abb. 1. Gehalt an verschiedenen Polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) in nicht-geräucherten (n=9) und geräucherten (n=9) Käsen.

Tab. 2. Gehalt an PAK ($\mu\text{g}/\text{kg}$) in Käsen aus Alp- (L'Etivaz 1 und 2) und Dorfkäseereien (Montbovon und Posieux)

| Verbindung | Parameter | Fabrikation auf offenem Holzfeuer | | Fabrikation mit Dampf | |
|--------------|--------------|-----------------------------------|--------------------|-----------------------|-------------------|
| | | Etivaz 1 n = 11 | Etivaz 2 n = 13 | Montbovon n = 12 | Posieux n = 13 |
| Anthracen | Minimum | 0,20 | 0,20 | nd | nd |
| | unt. Quartil | 0,30 | 0,30 | nd | nd |
| | Median | 0,40 | 0,30 | nd | nd |
| | ob. Quartil | 0,40 | 0,50 | nd | nd |
| | Maximum | 0,90 | 1,00 | nd | 0,20 |
| Fluoranthren | Minimum | nd | nd | nd | nd |
| | unt. Quartil | nd | nd | nd | nd |
| | Median | nd | nd | nd | nd |
| | ob. Quartil | nd | nd | nd | nd |
| | Maximum | 1,70 | 2,80 | nd | nd |
| Fluoren | Minimum | nd | nd | nd | nd |
| | unt. Quartil | nd | nd | nd | nd |
| | Median | nd | nd | nd | nd |
| | ob. Quartil | nd | nd | nd | nd |
| | Maximum | 1,00 | 3,00 | nd | nd |
| Naphthalen | Minimum | nd | nd | nd | nd |
| | unt. Quartil | nd | nd | nd | nd |
| | Median | nd | nd | nd | nd |
| | ob. Quartil | nd | nd | nd | nd |
| | Maximum | nd | 17,40 | nd | nd |
| Phenanthren | Minimum | 1,70 | 1,20 | 0,80 | 0,80 |
| | unt. Quartil | 2,30 | 2,00 | 0,95 | 1,20 |
| | Median | 2,60 | 2,40 | 1,20 | 1,40 |
| | ob. Quartil | 3,00 | 3,60 | 1,55 | 1,60 |
| | Maximum | 4,90 | 6,00 | 1,80 | 3,00 |
| Pyren | Minimum | 0,30 | 0,20 | 0,30 | nd |
| | unt. Quartil | 0,40 | 0,30 | 0,30 | 0,20 |
| | Median | 0,50 | 0,60 | 0,35 | 0,30 |
| | ob. Quartil | 0,70 | 0,60 | 0,50 | 0,40 |
| | Maximum | 0,70 | 0,70 | 0,60 | 0,70 |

n = Anzahl analysierter Käse

nd = nicht nachweisbar (Bestimmungsgrenze: 0,1 mg/kg)

Da die Behandlung mit warmem Rauch intensiv war - vielleicht zu stark in einigen Fällen, was beim Aroma wie auch an der Summe der PAK festzustellen ist -, fanden sich noch andere PAK, die in Alpkäsen nicht anzutreffen waren (Tab. 2) wie Benzo(a)pyren, Benzo(b)fluoranthren, Benzo(k)fluoranthren und Chrysen (Abb. 1). Die zwei gemessenen Benzo(a)pyren-Konzentrationen in der Grössenordnung von 4 mg/kg stimmen mit denjenigen von Salagoity *et al.* (1990) gefundenen überein. Dagegen waren verschiedene PAK wie Acenaphthen, Benzo(g,h,i)perylen, Dibenzo(ah)anthracen und Inden(1,2,3-c,d)pyren in den in der vorliegenden Arbeit untersuchten Käsen nicht vorhanden.

PAK in mit flüssigem Rauch behandelten Käsen

Die Verwendung von flüssigem Rauch, hergestellt durch Auswaschen des (warmen) Rauches in einer stabilisierenden Lösung, könnte mindestens in gewissen kritischen Fällen das Räuchern mit Holz

ersetzen. Letzteres wird üblicherweise mit Hilfe von modernen Rauchgeneratoren oder in traditionellen Rauchkammern ausgeführt, wo die Lebensmittel während bis zu mehreren Tagen direkt über die raucherzeugende Glut gehängt werden. Flüssiger Rauch (drei Proben untersucht) wie auch mit solchem Rauch hergestellter Käse (n=1) enthielten keine PAK - letzterer wies praktisch nur aus der Umweltkontamination vorkommende PAKs auf. Dies bestätigt die von Lijinsky und Shubik (1965) publizierten Resultate, die in flüssigem Rauch keine nachweisbaren Mengen an Benzo(a)pyren fanden. Auch nach Stijve und Hischenhuber (1987) sind die synthetischen Raucharomen frei von Benzo(a)pyren. Unter den zehn untersuchten Rauchproben enthielten einzig diejenigen, die von einem partiellen oder totalen Kondensat abstammten, Benzo(a)pyren-Gehalte zwischen 5 und 80 $\mu\text{g}/\text{kg}$. Zur gleichen Folgerung kamen kürzlich Guillén und Manzanos (1997), die in Präparaten, die gewissen Lebensmitteln ein Raucharoma verleihen sollen, nur phe-

nolische Verbindungen nachweisen konnten. Die Resultate von Riha *et al.* (1992) unterstützen ebenfalls obige Beobachtung, da sie in zwölf Käsen, die mit kaltem oder flüssigem Rauch behandelt wurden, kein Benzo(a)pyren feststellen konnten.

Toxikologische Aspekte

In den nicht-geräucherten Käsen (Kontrollkäse) und den mit flüssigem Rauch behandelten Käsen waren die nicht-krebserzeugenden PAK (Anthracen, Benzo(k)fluoranthren, Chrysen, Fluoranthren, Fluoren, Naphthalen, Phenanthren, Pyren) nicht oder nur in geringen Konzentrationen vorhanden ($< 7 \mu\text{g}/\text{kg}$). Dabei finden sich vor allem das Phenanthren und/oder in einem geringeren Masse auch das Naphthalen als bedeutendste Verbindungen in diesem Gemisch (Summe $< 12 \mu\text{g}/\text{kg}$). In den mit warmem Rauch behandelten Käsen waren diese PAK hingegen in teilweise sehr hohen Konzentrationen vorhanden, die bis zu ungefähr 300 $\mu\text{g}/\text{kg}$ betragen konnten.

Unter den krebserzeugenden PAK konnten in den Käsen weder Benzo(g,h,i)perylen noch Dibenzo(ah)anthracen noch Inden(1,2,3-c,d)pyren nachgewiesen werden, wohl aber die schwach krebserzeugenden Benzo(a)anthracen, Benzo(b)fluoranthren und das stark krebserzeugende Benzo(a)pyren. Benzo(a)anthracen war immer in Spuren vorhanden ($< 2 \mu\text{g}/\text{kg}$), unabhängig von der geographischen Herkunft (Land, Höhe über Meer und Umweltverschmutzung) und des Fabrikationsverfahrens der Käse (geräuchert oder nicht, behandelt mit warmem oder flüssigem Rauch). Sie scheint damit eine Verunreinigung aus der Umwelt zu sein. Diese Beobachtung wird durch das Vorkommen in anderen Lebensmitteln wie Fische, Krustentiere, Fleisch usw. bestätigt (Dafflon *et al.* 1995).

Die beiden anderen PAK (Benzo(b)fluoranthren und vor allem Benzo(a)pyren) konnten nur in zwei Käsen in höheren Konzentrationen nachgewiesen werden. Diese Käse müssten aufgrund ihrer sensorischen Eigenschaften, des Auftretens der verschiedensten PAK wie auch ihrer Summe als Käse eingestuft werden, die besonders intensiv mit Rauch behandelt worden sind. Demgegenüber fällt ein Käse durch eine teilweise interessante Verteilung der PAK auf: die nicht-krebserzeugenden PAK wiesen eine Summe von 176 $\mu\text{g}/\text{kg}$ auf, während der Anteil des krebserzeugenden PAK weniger als 1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ betrug.

Dieses, aus toxikologischer Sicht vorteilhafte Resultat ist wahrscheinlich auf eine spezielle angepasste Räucherung zurückzuführen. Die anderen, mit warmem Rauch behandelten Käse müssen nicht speziell diskutiert werden, da die Summe ihrer PAK unterhalb der 50 µg/kg der nicht-krebserzeugenden PAK lag.

Folgerungen und Empfehlungen

Diese Arbeit gehört zu einer Reihe von Arbeiten, die in einem breiteren Rahmen nach Herkunftsindikatoren für AOC/AOP-Produkte suchen, und zeigt das Vorkommen verschiedener PAK in den untersuchten Käsen auf. Einige dieser PAK wie Anthracen, Fluoranthene, Fluoren, Naphthalen, Benzo(a)pyren, Benzo(b)fluoranthene, Benzo(h)fluoranthene und Chrysen sind für die Behandlung mit Rauch spezifisch, vor allem für die Behandlung mit warmem Rauch. Beim Phenanthren und Pyren handelt es sich ebenfalls um PAK aus dem Rauch, doch sind sie auch in den nicht-geräucherten Kontrollkäsen vorhanden. Sie sind also als überall in der Umwelt vorkommende Substanzen zu betrachten. Das Benzo(a)anthracen, das in allen untersuchten Käsen gleichmäßig vorkommt, unabhängig von der geographischen Herkunft und der technologischen Behandlung (geräuchert oder nicht), scheint eine Verunreinigung, also nicht rauchbedingten Ursprungs, zu sein. Man findet es auch in einer Vielzahl anderer Lebensmittel.

Einige PAK können als Indikatoren für auf offenem Feuer hergestellte Alpkäse gelten, was die von den Autoren in einer früheren Arbeit gemachte Beobachtung bestätigt (Dafflon *et al.* 1995). Es handelt sich vor allem um das Anthracen, gelegentlich auch um Fluoranthene, Fluoren, Naphthalen, Phenanthren und Pyren, auch wenn die beiden letzteren nicht für diesen Fabrikationstyp spezifisch sind (vergl. dazu die relativen Gehalte).

Die Käse, welche die höchsten PAK-Gehalte aufwiesen, waren diejenigen, die am stärksten geräuchert waren, was ebenfalls auch an ihrem sehr ausgeprägten Aroma (Geschmack und Geruch) feststellbar war. Einige der untersuchten Käse enthielten übrigens sehr hohe PAK-Gehalte (siehe die Summe der PAK in Abb. 1). Zwei praktische Massnahmen könnten in einem solchen Fall in Betracht gezogen werden: Vermindern des Räucherns mit warmem Rauch (Dauer, Intensität, Geometrie

usw.) oder Behandlung mit flüssigem Rauch. Diese letztere Massnahme kann als gesundheitsunbedenkliche Alternative angesehen werden, da flüssiger Rauch, wie an drei Proben gezeigt und wie in der Literatur beschrieben, frei von PAK sind. Aus analytischen Gründen beschränkte sich bis heute die Bestimmung der PAK in Lebensmitteln meistens auf das Benzo(a)pyren. Die französischen Vorschriften haben für Fleisch und Wurstwaren eine maximal zulässige Menge an Benzo(a)pyren auf 1 mg/kg festgelegt (Moll 1995). Die Mehrzahl der Länder der Europäischen Union hat diesen Wert ebenfalls übernommen, andere wie Deutschland haben ihn auf weitere Produkte wie Fische und geräucherte Käse ausgedehnt (Kipper und Flemmig, 1989). Auch in der Schweiz (Anonym 1995) gilt diese Konzentration als Toleranzwert für Beeren-, Kern- und Steinobst, Fleischerzeugnisse, Gemüse, Getreide und Getreideprodukte sowie geräucherten Käse. Dieser Toleranzwert wurde einzig in zwei der 67 hier untersuchten Käse um den Faktor 4 überschritten.

LITERATUR

Das Literaturverzeichnis ist beim Erstautor erhältlich.

RÉSUMÉ

Teneur en hydrocarbures aromatiques polycycliques de fromages avec et sans flaveur de fumée

Regroupés en un premier lot, 24 fromages d'alpages (suisses) fabriqués de façon artisanale et traditionnelle sur un feu de bois ouvert et 25 fromages comparables, mais fabriqués dans des cuves chauffées à la vapeur vive, considérés comme références, ont été analysés quant à leur teneur en hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP). Dans les fromages d'alpages, on a trouvé spécifiquement de l'anthracène et occasionnellement du fluoranthène, du fluorène et du naphthalène comme composés provenant de la fumée. Le phénanthrène et le pyrène sont en outre présents en concentrations plus élevées dans les fromages d'alpages que dans les fromages de référence, ce qui semble indiquer d'une part que ces composés sont ubiquitaires (environnement) et d'autre part qu'ils sont produits par le feu de bois. Ces divers HAP peuvent donc servir de traceurs de fabrication d'alpage (au feu de bois ouvert) dans le cadre d'Appellations d'origine contrôlée (AOC) ou protégée (AOP).

Regroupés en un second lot, 18 fromages suisses et étrangers, soit 9 intentionnellement «fumés» et 9, pratiquement identiques, mais «non fumés» considérés à nouveau comme références, ont fait l'objet des mêmes analyses. Dans la plupart des fromages fumés à l'ancienne avec une fumée chaude, on a trouvé non seulement

les mêmes HAP que précédemment dans les fromages d'alpages, en concentrations généralement plus élevées, mais encore toute une série d'autres HAP tels que du benzo(a)pyrène, du benzo(b)fluoranthène et du benzo(k)fluoranthène. Le benzo(a)anthracène qui est présent en faible trace dans tous les fromages analysés semble être un contaminant de l'environnement et non un composé dû au fumage. Ces derniers composés considérés à des degrés divers comme cancérogènes y sont discutés en terme de toxicologie et de technologie de fumage, puis comparés aux valeurs déjà publiées dans la littérature.

Etant exemptes de HAP, les fumées liquides n'enrichissent donc pas les fromages en ces composés, tout en leur conférant des propriétés sensorielles caractéristiques d'un fumage à la fumée chaude. Ce procédé de fumage moderne peut donc être recommandé comme une alternative valable au fumage à la fumée chaude.

SUMMARY

Occurrence of polycyclic aromatic hydrocarbons in cheese with and without a smoke flavour

In a first group, 24 highland Swiss Etivaz cheese manufactured using an open fire with logs, and 25 Swiss Gruyère cheese manufactured in a steam heated vat as reference were analysed for their polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) content. In the highland cheese, anthracene was present specifically; fluoranthene, fluorene and naphthalene were found only occasionally. All these compounds are related to the processing technology. Phenanthrene and pyrene were found in a higher concentration in the highland cheese than in the reference cheese, thus indicating that the latter compounds originated both from the environment and the smoke of the fire. In conclusion, these 6 various components may be considered as tracers for highland cheese with a Protected Designation of Origin (PDO). In a second group, 4 Swiss and 14 foreign cheeses, 9 with and 9 without (as reference) smoke flavour, were also analysed for their PAH content. In most cheese treated with warm smoke the same PAH occurred in a much higher concentration than in the previous highland cheese. Moreover, several other PAH have been found such as benzo(a)pyrene, benzo(b)fluoranthene, benzo(k)fluoranthene. Benzo(a)anthracene which is present in trace in all cheese analysed seems to be a pollutant, and should not to be related to the smoking procedure. The presence of the latter compounds which are generally considered as carcinogenic substances is discussed in terms of toxicology as well as smoking technology. The analytical data measured are compared with the values published in the literature. The liquid smokes analysed (n=3) do not contain any PAH but are nevertheless highly efficient flavouring preparations. They may be recommended as a valuable alternative procedure considering their low risks for the human health in comparison with a too intensive technology using a warm smoke.

KEY WORDS: polycyclic aromatic hydrocarbon, PAH, cheese, smoked cheese, smoke