

Einfluss verschiedener Raucherzeugungsverfahren auf die Gehalte an Polyzyklischen Aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) und phenolischen Verbindungen in Brühwürsten

Influence of different smoke generation methods on the contents of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and phenolic substances in Frankfurter-type sausages

M. PÖHLMANN, A. HITZEL, F. SCHWÄGELE, K. SPEER¹, W. JIRA

¹Technische Universität Dresden, Lebensmittelchemie, Dresden

Zusammenfassung

Im Rahmen eines Forschungsprojektes wurde an Wiener Würstchen der Einfluss verschiedener Raucherzeugungsverfahren auf die Gehalte an Polyzyklischen Aromatischen Kohlenwasserstoffen (15+1 EU-PAK) sowie an phenolischen Verbindungen (Guajacol, 4-Methylguajacol, Syringol, Eugenol und *trans*-Isoeugenol) untersucht. Dabei wurden insgesamt 63 Räucherversuche durchgeführt. Als Raucherzeugungsverfahren kamen Glimmrauch, Friktionsrauch, Dampfrauch und „Touch smoke“ zum Einsatz. Die Art des Raucherzeugungsverfahrens hatte deutlichen Einfluss auf die Gehalte an PAK und phenolischen Verbindungen. Der höchste mittlere PAK4-Gehalt (2,6 µg/kg) wurde in Wienern bestimmt, die mit intensivem Glimmrauch geräuchert worden waren, der niedrigste PAK4-Gehalt (0,3 µg/kg) wurde in mit Friktionsrauch hergestellten Produkten detektiert. Der höchste durchschnittliche Summengehalt der fünf phenolischen Verbindungen war in Wienern nachweisbar, die mit Dampfrauch geräuchert wurden (45 mg/kg), die geringsten Summengehalte wiesen mit Friktionsrauch (15 mg/kg) und „Touch smoke“ (18 mg/kg) behandelte Wiener auf.

Summary

The contents of polycyclic aromatic hydrocarbons (15+1 EU priority PAH) and phenolic substances (guaiacol, 4-methylguaiacol, syringol, eugenol, and *trans*-isoeugenol) in smoked Frankfurter-type sausages were investigated depending on the smoke generation method applied in a total of 63 smoking experiments. The smoke was generated by smouldering with different air supplies (smouldering smoke), by leading overheated steam through wood chips (steam smoke), by friction of a log (friction smoke), and by heating plates (touch smoke). The type of smoke generator had a noticeable influence on the PAH and phenolic contents. The highest mean content of PAH4 (2.6 µg/kg) was observed for sausages when intensive smouldering smoke was applied, the lowest (0.3 µg/kg) in friction-smoked sausages. The highest mean sum content of the five phenolic compounds was observed for sausages smoked with steam smoke (45 mg/kg) whereas the contents in friction- (15 mg/kg) and touch- (18 mg/kg) smoked products were relatively low.

Schlüsselwörter	Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe – phenolische Verbindungen – Wiener – Glimmrauch – Dampfrauch – Friktionsrauch – Touch smoke
Key Words	polycyclic aromatic hydrocarbons – phenolic substances – Frankfurter-type sausages – smouldering smoke – steam smoke – friction smoke – touch smoke

Einleitung

Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) bestehen aus zwei oder mehr kondensierten aromatischen Kohlenstoffringen und werden während der unvoll-

ständigen Verbrennung von organischem Material gebildet (SMITH, 1984). Zur Substanzklasse der PAK zählen etwa 660 verschiedene Verbindungen (SANDER & WISE, 1997), von denen einige ein kanzerogenes Potenzial aufweisen (IARC,

1987; IARC, 2010). Aufgrund der Krebs erregenden Eigenschaften hat das Scientific Committee on Food (SCF) empfohlen, dass die PAK-Gehalte in Lebensmitteln „so weit wie technologisch erreichbar“ gesenkt werden. Dieser Ansatz wird auch als ALARA-Prinzip (as low as reasonably achievable) (SCF, 2002) bezeichnet. Darüber hinaus hat die Codex Alimentarius Commission empfohlen, wissenschaftliche Untersuchungen zur Identifizierung optimaler Räucherbedingungen mit dem Ziel der Minimierung von PAK-Gehalten durchzuführen (CAC, 2008).

Die Europäische Union empfiehlt, die Gehalte von 15+1 PAK-Verbindungen zu bestimmen, die als prioritär in Lebensmitteln eingestuft werden (EC, 2005; JECFA, 2005). Bei den 15+1 EU-PAK handelt es sich um folgende Verbindungen: Benzo[c]fluoren (BcL), Benzo[a]anthracen (BaA), Cyclopenta[c,d]pyren (CPP), Chrysen (CHR), 5-Methylchrysen (5MC), Benzo[b]fluoranthren (BbF), Benzo[j]fluoranthren (BjF), Benzo[k]fluoranthren (BkF), Benzo[a]pyren (BaP), Benzo[g,h,i]perylen (BgP), Dibenz[a,h]anthracen (DhA), Indeno[1,2,3-cd]pyren (IcP), Dibenz[a,e]pyren (DeP), Dibenz[a,h]pyren (DhP), Dibenz[a,i]pyren (DiP), und Dibenz[a,l]pyren (DlP).

Die EFSA betrachtet BaP als keine geeignete Leitsubstanz für das Vorkommen von PAK in Lebensmitteln und sieht einen Summengehalt der vier PAK-Verbindungen BaP, CHR, BaA und BbF (PAK4) als zuverlässigeren Indikator für das Vorkommen von PAK in Lebensmitteln an (EFSA, 2008). Neue Höchstgehalte für PAK4 in geräucherten Fleischerzeugnissen von 30 µg/kg (1.9.2012 bis 31.8.2014) und anschließend 12 µg/kg sind in der Verordnung (EG) Nr. 1881/2006, zuletzt geändert durch VO (EG) Nr. 835/2011, festgeschrieben.

Das am häufigsten eingesetzte Raucherzeugungsverfahren ist Glimmrauch (EFSA, 2008). Bei diesem exothermen Raucherzeugungsverfahren werden Holz hackschnitzel mit Hilfe eines Rührwerks von einem Vorratsbehälter in den Verschwelraum transportiert und durch ein Filament entzündet. Die Rauchentstehungstemperatur liegt hier in der Regel zwischen

500 °C und 800 °C und kann durch die Luftzufuhr kontrolliert werden (TOTH, 1982). Die Erzeugung von Dampfrauch (REUTER & HEINZ, 1969; KLETTNER, 1979) stellt ein endothermes Verfahren dar und wird durch das Leiten von überhitztem Wasserdampf (etwa 400 °C) durch Hack schnitzel erzeugt. Dieses Verfahren ist besonders geeignet für die Herstellung von heißgeräucherten Fleischerzeugnissen. Die Erzeugung von Friktionsrauch stellt ebenfalls einen endothermen Prozess dar. Dabei werden Holzstäbe gegen ein rotierendes Reiberad gepresst. Die Reibung führt zu einem Anstieg der Temperatur auf der Oberfläche des Holzes (etwa 300 °C bis 400 °C) und folglich zu einer Raucherzeugung. Um eine Überhitzung und damit eine Entzündung des Reibeholzes zu vermeiden, arbeitet der Friktionsraucherzeuger in Intervallen. Ein neu entwickeltes Raucherzeugungsverfahren ist „Touch smoke“ (www.touchsmoke.com), bei dem Holzplatten durch direkten Kontakt mit einer Heizplatte pyrolysiert werden.

Bislang existieren nur wenige Untersuchungen zum Einfluss des Raucherzeugungsverfahrens auf die PAK-Gehalte in geräucherten Fleischerzeugnissen. Untersuchungen der BaP-Gehalte mit Hilfe eines Enzym-Immunoassays ergaben deutlich geringere Gehalte für Wiener, die mit Dampfrauch geräuchert wurden (Mittelwert: 0,12 µg/kg) verglichen mit Produkten, die mit Glimmrauch hergestellt wurden (Mittelwert: 0,72 µg/kg) (RODA *et al.*, 1999). Ein Vergleich von einfach durchgeführten Räucherversuchen mit Wienern unter Verwendung von Glimmrauch mit Durchzug, Glimmrauch mit Zirkulation und Dampfrauch mit Durchzug ergab für Glimmrauch mit Durchzug die höchsten BaP-Gehalte (0,09 µg/kg), die mit Glimmrauch mit Zirkulation hergestellten Produkte hingegen wiesen die geringsten BaP-Gehalte auf (0,03 µg/kg) (ZIEGENHALS, MÜLLER, JIRA & SPEER, 2008). Untersuchungen des Einflusses der Räuchertechnologien Glimmrauch und Friktionsrauch auf die Gehalte der 15+1 EU-PAK von heißgeräucherten Fleischerzeugnissen (Mettenden, Schweinebauch, Brühwurst und Kochschinken) ergaben für die mit Friktionsrauch behandelten Produkte deutlich geringere PAK-Gehalte (ZIEGEN-

HALS, JIRA, SPEER & STIEBING, 2008). In einer vorangegangenen Untersuchung (PÖHLMANN *et al.*, 2012) wurde der Einfluss verschiedener Prozessparameter im Glimmrauchverfahren auf die PAK-Gehalte in Wienern untersucht. Dabei konnte gezeigt werden, dass die PAK-Gehalte in den Räucherwaren mit ansteigender Rauchdichte und Lüftergeschwindigkeit zunahmen.

Ziel der Untersuchungen war es, die Gehalte der 15+1 EU-PAK sowie der phenolischen Verbindungen Guajacol, 4-Methylguajacol, Syringol, Eugenol und *trans*-Isoeugenol in heißgeräucherten Wienern bei Verwendung verschiedener Arten von Raucherzeugern zu analysieren. Für die insgesamt 63 Räucherversuche kamen Glimm-, Dampf-, und Friktionsrauch sowie „Touch smoke“ zum Einsatz. Dabei wurden die Produkte so geräuchert, dass eine vergleichbare rauchbedingte Farbgebung der Fleischerzeugnisse erzielt wurde.

Material und Methoden

Herstellung der Wiener

Die Rezeptur einer Charge für die Füllung eines 5-Liter-Kutters betrug 29,5 % frisches Schweinefleisch, 19,6 % frisches Rindfleisch, 26,4 % Rückenspeck, 22,5 % Eis, 1,4 % Salz (mit 0,4 % NaNO₂), 0,04 % Ascorbat, 0,17 % K₂HPO₄ und 0,42 % Gewürzmischung „Goldwürstchen“ (Fa. Raps, Kulmbach). Das Brät wurde in Schafsaitleinge gefüllt. Für jeden Räucherversuch wurden etwa 3 kg Wiener hergestellt.

Durchführung der Räucherversuche

Die Brühwürste wurden zunächst für 10 min bei 52 °C umgerötet, für 12 min bei 56 °C getrocknet und anschließend in einer T1900 Ratio Räucherammer (Fa. Fessmann, Winnenden) geräuchert. Vier unterschiedliche Raucherzeuger wurden an die Räucherammer angeschlossen: ein Glimmraucherzeuger (Fessmann RZ 325), ein Dampfraucherzeuger (Fa. Autotherm, Waxweiler), ein Friktionsraucherzeuger (Fessmann RR 325 M) und ein „Touch Smoke“-Generator (Touch Smoke Rooker Tandem, Ottenbach, Germany) (siehe Tab. 1). Die Räucherzeiten wurden bei allen Räucherversuchen so an die Ver-

suchsbedingungen angepasst, dass eine vergleichbare rauchbedingte Farbgebung der Wiener resultierte. Eine Ausnahme bildeten die mit Dampf-, Reiberauch und „Touch smoke“ durchgeführten Extremversuche (siehe unten), bei denen eine Vergleichbarkeit der rauchbedingten Farbgebung außer Acht gelassen wurde.

Details bezüglich Raucherzeuger (RZ 325) und Räucherammer (T1900) wurden bereits veröffentlicht (PÖHLMANN, HITZEL, SCHWÄGELE, SPEER, JIRA, 2012). Für die Räucherversuche mit Glimmrauch kamen drei Rauchdichten (leicht, mittel und intensiv) und drei Lüftergeschwindigkeiten (750, 1500 und 3000 U/min) zum Einsatz. Nach Anschluss des Dampfraucherzeugers an die Räucherammer wurden vier verschiedene Parameter getestet. Vor Beginn des Räucherversuchs wurde der Raucherzeuger auf Dampfrauchtemperatur 1 gebracht. Diese Temperatur liegt normalerweise 20 °C höher als Dampfrauchtemperatur 2, welche die Überhitzungstemperatur des Dampfes darstellt. Diese beiden Temperaturen wurden zwischen 320 °C und 520 °C (Dampfrauchtemperatur 1) bzw. zwischen 300 °C und 500 °C (Dampfrauchtemperatur 2) variiert. Der Druck des Dampfes wurde im Bereich von 0,5 bis 0,8 bar variiert, die Lüftergeschwindigkeit in der Räucherammer zwischen 750 und 3000 U/min. Zwei Räucherversuche (St* 11a,b) wurden unter extremen Bedingungen durchgeführt. Hierfür wurden die Dampfrauchtemperaturen 1 und 2 auf 520 °C bzw. 500 °C eingestellt und eine Räucherzeit von 5 Minuten gewählt.

Bei den Räucherversuchen mit dem Friktionsraucherzeuger (RR 325 M) wurden der Anpressdruck (1,2 bar, 2,0 bar und 2,8 bar) und die Intervallzeit zwischen jedem Reibezyklus (60 und 240 Sekunden) variiert. Auch hier wurde die Räucherzeit an die jeweiligen Räucherbedingungen angepasst. Zusätzlich wurden zwei Versuche unter Extrembedingungen (F*5 a,b: Anpressdruck: 2,8 bar, Intervallzeit: 30 Sekunden; Räucherzeit: 40 min) durchgeführt. Die Räucherung mit Friktionsrauch wurde in einem geschlossenen System durchgeführt, in dem der Rauch zwischen Raucherzeuger und Räucherammer zirkulierte.

Tab. 1: Prozessparameter der verschiedenen Räucherversuche

Experiment	Art der Rauch- erzeugung	Räucherzeit [min]	Lüfterge- schwindigkeit [U/min]	Rauch- dichte	Dampfdruck [bar]	Dampfrauch- temperatur 1 (Sollwert) [°C]	Dampfrauch- temperatur 2 (Sollwert/Maximum) [°C]	Anpressdruck [bar]	Reibeintervallzeit [sek]
S1a,b	Glimmrauch	10	750	intensiv					
S2a,b	Glimmrauch	11	1500	intensiv					
S3a,b	Glimmrauch	12	3000	intensiv					
S4a,b	Glimmrauch	20	750	mittel					
S5a,b	Glimmrauch	21	1500	mittel					
S6a,b	Glimmrauch	22	3000	mittel					
S7a,b	Glimmrauch	28	750	leicht					
S8a,b	Glimmrauch	29	1500	leicht					
S9a,b	Glimmrauch	30	3000	leicht					
St1a	Dampfrauch	4	750		0,8	420	400/ 375		
St2a,b	Dampfrauch	4	750		0,8	470	450/ 416		
St3a,b	Dampfrauch	8	750		0,8	320	300/ 316		
St4a,b	Dampfrauch	6	750		0,8	370	350/ 359		
St5a,b	Dampfrauch	4	750		0,8	470	400/ 407		
St6a,b	Dampfrauch	4	750		0,8	370	400/ 359		
St7a,b,c	Dampfrauch	4	3000		0,8	420	400/ 378		
St8a,b	Dampfrauch	5	750		0,8	420	400/ 395		
St9a,b	Dampfrauch	3	750		0,8	520	500/ 417		
St10a,b	Dampfrauch	4	750		0,5	420	400/ 409		
St11a,b*	Dampfrauch	5	750		0,8	520	500/ 475		
F1a,b,c	Friktionsrauch	26	1500					1,2	60
F2a,b,c	Friktionsrauch	26	1500					2,8	60
F3a,b	Friktionsrauch	37	1500					2,8	240
F4a,b	Friktionsrauch	26	1500					2,0	60
F5a,b*	Friktionsrauch	40	1500					2,8	30
T1a,b	Touch smoke	15	750						
T2a,b	Touch smoke	20	750						
T3a,b	Touch smoke	25	750						
T4a,b	Touch smoke	30	750						
T5a,b	Touch smoke	35	750						
T6a*	Touch smoke	40	750						

* extreme Räucherbedingungen

Für die Räucherversuche mit dem Touch Smoke-Generator Rooker 18 Tandem wurden Holzplatten aus Buchenholz (Breite: 7 cm, Länge: 14 cm, Höhe: 2 cm) mit einer 0,6 cm tiefen Nut in der Mitte in direktem Kontakt mit einer Heizplatte pyrolysiert. Die Nut diente als Sollbruchstelle, an der die Holzplatte nach Erreichen eines bestimmten Verschmelzungsstadiums durchbrach. Die Räucherzeit wurde zwischen 15 und 40 Minuten variiert.

Nach der Räucherung wurden die Wiener für 25 min auf 75 °C erhitzt. Für die chemischen Untersuchungen wurden 1 bis 2 kg Wiener in einem Kutter homogenisiert, in Siegelrandbeutel (Fa. Gruber-Folien, Straubing) verpackt und im Dunkeln bei -18 °C gelagert.

Messung der Rauchentstehungstemperatur und Gasmessungen

Die Datenaufnahme der Gasmessungen in der Räucherammer erfolgte mit Hilfe eines Abgasanalysegerätes testo 350-S (Fa. Testo, Lenzkirch) (PÖHLMANN *et al.*, 2011). Die Rauchentstehungstemperaturen bei Glimmrauch und „Touch smoke“ wurden mit Hilfe eines NiCrNi-Sensors (Fa. Testo, Lenzkirch) bestimmt. Der Dampfrauchgenerator zeigte die aktuelle Überhitzungstemperatur (Dampfrauchtemperatur 2) an, wobei jeweils die maximale Temperatur während des Räuchervorgangs notiert wurde. Die Rauchentstehungstemperatur des Friktionsraucherzeugers konnte nicht gemessen werden. Die Konzentrationen an Sauerstoff und Kohlendioxid wurden in Volumenprozent, die Konzentrationen an CO in ppm gemessen. Die Gaskonzentrationen wurden während des gesamten Räuchervorgangs im Sekundentakt aufgezeichnet, wobei jeweils fünf Datenpunkte gemittelt wurden.

pH-Wert und Farbmessungen

Der pH-Wert der geräucherten Wiener wurde mit einem Portamess Typ 911 pH-Meter (Fa. Knick, Berlin) bestimmt. Für die Farbmessungen kam ein Farbmessgerät Minolta CR-400 (Fa. Minolta, Osaka, Japan) zum Einsatz. Bestimmt wurden die Farbwerte L^* (Helligkeit), a^* (rot-grün) und

b^* (gelb-blau) der geräucherten Würste. Ferner wurden Digitalaufnahmen der Wiener angefertigt.

Sensorische Tests

Die sensorischen Eigenschaften der erhitzten Wiener (15 min bei 80 °C) wurden von 5 bis 7 Prüfern hinsichtlich Farbe, Konsistenz, Geruch und Geschmack beurteilt. Die maximale Punktzahl betrug für jedes Kriterium 6 Punkte, für jede Abweichung erfolgte ein Punktabzug. So wurden beispielsweise für zu helle bzw. dunkle Farbe, zu weiche oder zähe Konsistenz sowie für zu schwachen bzw. zu starken Rauchgeruch und -geschmack Punkte abgezogen.

Bestimmung der PAK-Gehalte

Die Bestimmung der PAK-Gehalte erfolgte nach einer modifizierten Variante einer bereits beschriebenen GC/HRMS-Methode (PÖHLMANN *et al.*, 2012). Für die Probenaufarbeitung wurden die homogenisierten Proben mittels Pressurized Liquid Extraction (PLE) extrahiert und anschließend mit Gelpermeationschromatographie (GPC) sowie mit Hilfe einer Kieselgelkartusche (1 g/6 ml) aufgereinigt. Als GC-Phase kam eine TR-50MS Säule (10 m x 0,1 mm x 0,1 µm) zum Einsatz, das hochauflösende Massenspektrometer (DFS, Fa. Thermo Fisher Scientific, Bremen) wurde mittels Elektronenstoß-Ionisation im positiven Modus (45 eV) bei einer Auflösung von ca. 8000 betrieben.

Bestimmung der Gehalte an phenolischen Verbindungen

Die Bestimmung der Gehalte an phenolischen Verbindungen erfolgte nach einer bereits beschriebenen GC/MS-Methode (PÖHLMANN *et al.*, 2012b). Für die Probenaufarbeitung wurden die Proben mit Wasserdampf destilliert, bei einem pH-Wert von 5,0 mit Diethylether ausgeschüttelt, über Kieselgel gereinigt und nach Trimethylsilylierung mittels GC/MS (Agilent 7890A GC, gekoppelt mit Agilent 5975C Massenspektrometer) auf einer DB-5MS-Kapillarsäule (Fa. Agilent, Waldbronn) (30 m x 0,25 mm i.d. x 0,25 µm) vermessen.

Ergebnisse und Diskussion

Rauchentstehungstemperaturen und Gaskonzentrationen

Für die Interpretation der Rauchentstehungstemperatur-Messungen wurde jeweils die Maximaltemperatur herangezogen, bei den Gasmessungen wurden die maximalen Konzentrationen an CO und CO₂ sowie die minimale Sauerstoffkonzentration betrachtet. Die mittleren maximalen CO-Konzentrationen bei den verschiedenen Arten der Raucherzeugung finden sich in Abbildung 1.

Das durchschnittliche Maximum der Rauchentstehungstemperatur betrug für Glimmrauch 560 ± 108 °C. Das Maximum der Rauchentstehungstemperatur war abhängig von der Rauchdichte und stieg von Leichtrauch (464 ± 33 °C) über Mittelrauch (535 ± 46 °C) bis hin zu Intensivrauch (682 ± 80 °C) an. Die CO-, CO₂- und Sauerstoff-Konzentrationen waren ebenfalls von der Rauchdichte abhängig. Die CO- und CO₂-Konzentrationen stiegen und die Sauerstoff-Konzentrationen sanken von Leichtrauch (CO: 2972 ± 897 ppm;

CO₂: 0,65 ± 0,05 %; O₂: 20,3 ± 0,3 %) über Mittelrauch (CO: 5511 ± 598 ppm; CO₂: 0,73 ± 0,06 %; O₂: 20,1 ± 0,1 %) bis hin zu Intensivrauch (CO: 10180 ± 796 ppm; CO₂: 1,22 ± 0,08%; O₂: 19,6 ± 0,1 %).

Bei den Versuchen mit Dampfrauch wurde aufgrund der sehr kurzen Räucherzeiten (3 bis 8 Minuten) der Sollwert der Dampfrauchtemperatur 2 nicht bei allen Versuchen erreicht. Die tatsächlich erreichte Dampfrauchtemperatur 2 wurde erfasst und das Maximum wurde für die Interpretation der Messdaten herangezogen. Das durchschnittliche Maximum der erreichten Dampfrauchtemperatur 2 aller Experimente betrug 391 ± 41 °C. Das niedrigste Maximum der Dampfrauchtemperatur 2 wurde in Versuch St3a (314 °C) gemessen, das höchste Maximum in Versuch St11b* (491 °C). Die durchschnittliche CO-Konzentration betrug 4830 ± 613 ppm, wobei die geringste in Versuch St6a (2123 ppm) und die höchste in Versuch St4a (7416 ppm) gemessen wurde. Die mittlere CO₂-Konzentration betrug 0,97 ± 0,34 % (höchste CO₂-Konzentration St4a: 1,56 %; niedrigste CO₂-Konzentration St7a: 0,36 %).

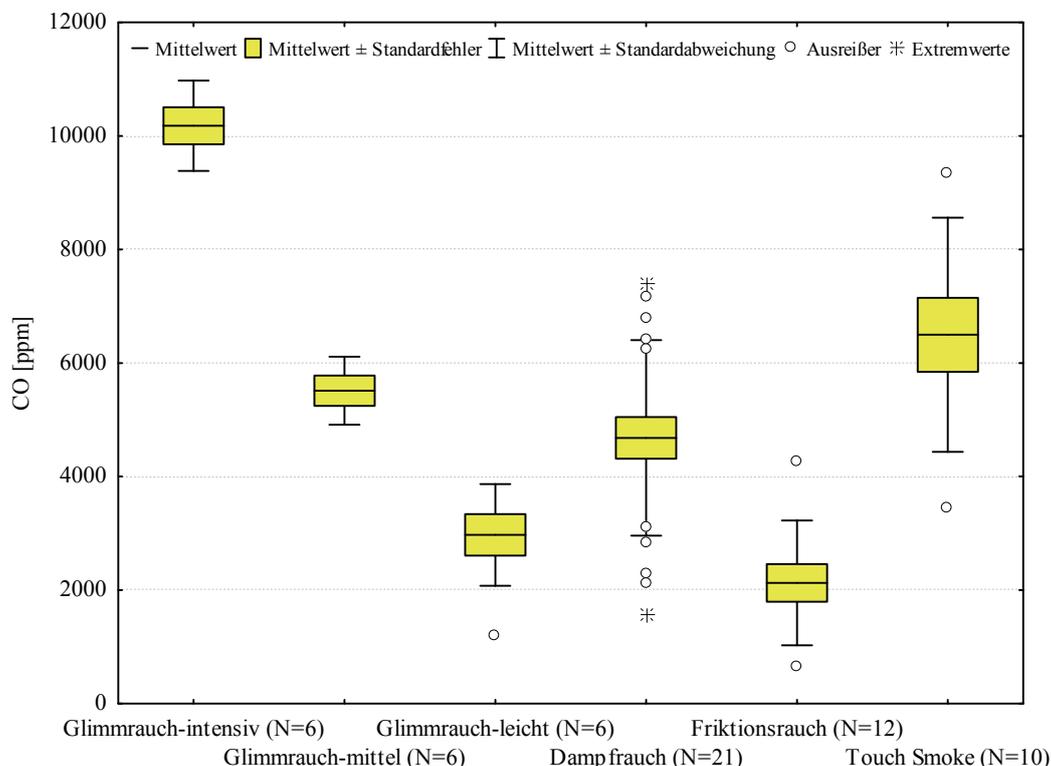


Abb. 1: CO-Konzentrationen [ppm] in der Räucherammer bei verschiedenen Raucherzeugern

Für die weitere Diskussion der Ergebnisse der verschiedenen Räucherversuche wurden die Mittelwerte von Versuch a und b herangezogen. Bei den Versuchen St1, St5 und St6 wurde die Dampfrauchttemperatur 2 auf 450 °C eingestellt und die Dampfrauchttemperatur 1 auf 370 (St6), 420 (St1) und 470 °C (St5). Die Räucherzeit dieser Versuche betrug jeweils vier Minuten. Die Maxima von Dampfrauchttemperatur 2 betragen bei diesen Experimenten 359 °C (St6), 375 °C (St1) und 407 °C (St5). Die CO- und CO₂-Konzentrationen nahmen mit steigender Dampfrauchttemperatur 1 von 2702 ppm (CO) und 0,71 % (CO₂) bei 370 °C (St6), über 4151 ppm (CO) und 0,9 % (CO₂) bei 420 °C (St1) bis hin zu 4897 ppm (CO) und 1,03 % (CO₂) bei 470 °C (St5) zu. Die niedrigsten CO- und CO₂-Konzentrationen bei unterschiedlichen Dampfrauchttemperaturen (St2, St3 St4, St8, St9) wurden in dem Versuch mit der höchsten Dampfrauchttemperatur 2 (St9) gemessen. Die niedrigen CO- und CO₂-Konzentrationen sind aufgrund der kurzen Räucherzeit (3 min) erklärbar. Ein Zusammenhang zwischen den Konzentrationen an CO/CO₂ und der gemessenen Dampfrauchttemperatur konnte bei einer Normierung der Gaskonzentrationen auf die entsprechende Räucherzeit festgestellt werden (CO* = CO/Räucherzeit; CO₂* = CO₂/Räucherzeit). Die Konzentrationen an CO* and CO₂* nahmen mit steigendem Maximum der Dampfrauchttemperatur 2 von 616 ppm/min und 0,13 %/min (316 °C) über 1152 ppm/min und 0,22 %/min (359 °C), 1397 ppm/min und 0,27 %/min (395 °C) bis hin zu 1442 ppm/min und 0,29 %/min (416 °C) zu. Die Sauerstoff-Konzentration im Dampfrauch lag zwischen 19,9 % und 21,0 % (Mittelwert: 20,4 ± 0,3 %). Die Gaskonzentrationen im Dampfrauch waren vergleichbar mit den Gaskonzentrationen bei Glimmrauch mit mittlerer Rauchdichte.

Bei den Versuchen mit Friktionsrauch wurden die niedrigsten CO- (662 ppm) und CO₂-Konzentrationen (0,20 %) sowie die höchsten Sauerstoffkonzentrationen (21,0 %) in Versuch F3b gemessen. Die höchsten CO- (4258 ppm) und CO₂-Konzentrationen (0,79 %) und die niedrigsten O₂-Konzentrationen (20,7 %) wurden bei extremen Räucherbedingungen (F5b*) nachgewiesen und waren mit den Gaskonzentrationen von Glimmrauch (Leichtrauch) vergleichbar.

Die Rauchentstehungstemperatur des Touch Smoke-Raucherzeugers wurde in unmittelbarer Nähe der Holzplatten direkt an der Heizplatte abgegriffen. Das höchste detektierte Maximum der Rauchentstehungstemperatur betrug 338 °C. Die mittleren CO-, CO₂- und O₂-Konzentrationen betragen bei Räucherung mit „Touch Smoke“ 6497 ± 2061 ppm, 1,09 ± 0,33% bzw. 19,9 ± 0,7%. Zur Beurteilung des Einflusses verschiedener Räucherzeiten auf die Gaskonzentrationen wurden die Mittelwerte der Versuche a und b verwendet. Dabei ergab sich, dass mit zunehmender Räucherzeit die CO- und CO₂-Konzentrationen anstiegen und die Sauerstoffkonzentrationen abnahmen (CO (15 min): 3754 ± 436 ppm, CO₂ (15 min): 0,68 ± 0,11 %, O₂ (15 min): 20,8 %; CO (35 min): 9082 ± 368 ppm, CO₂ (35 min): 1,48 ± 0,03 %, O₂ (35 min): 19,5 ± 1,2 %). Die Gaskonzentrationen des „Touch Smoke“ lagen etwas höher als bei Glimmrauch mit mittlerer Rauchdichte.

pH-Wert, Gewichtsverlust und Farbe

Die Ergebnisse der Messungen der pH-Werte, Gewichtsverluste und L*a*b*-Werte der Wiener für die Räucherversuche mit verschiedenen Raucherzeugern finden sich in Tabelle 2 als arithmetische Mittelwerte mit Standardabweichungen.

Tab. 2: Ergebnisse der Messungen von pH-Wert, Gewichtsverlust und Farbe

	Glimmrauch [N = 18]	Dampfrauch [N = 22]	Friktionsrauch [N = 12]	Touch Smoke [N = 11]
pH-Wert	6,40 ± 0,03	6,14 ± 0,06	6,13 ± 0,07	6,21 ± 0,05
Gewichtsverlust [%]	9,0 ± 1,0	6,5 ± 0,6	8,8 ± 0,9	10,8 ± 1,2
Farbe				
L* (Helligkeit)	58,8 ± 2,6	58,8 ± 2,31	57,8 ± 1,9	57,3 ± 1,5
a* (rot-grün)	20,4 ± 1,3	17,4 ± 1,1	18,2 ± 1,3	16,2 ± 1,7
b* (gelb-blau)	26,9 ± 2,9	29,3 ± 1,8	32,4 ± 2,2	22,3 ± 1,5

Der durchschnittliche pH-Wert der Wiener bei Betrachtung aller Räucherversuche lag bei $6,22 \pm 0,13$. Der Gewichtsverlust der mit Glimmrauch behandelten Würste war von der Rauchdichte abhängig. Intensiv geräucherte Wiener (8,1 %; Räucherzeit: 10-12 min) wiesen einen geringeren Gewichtsverlust auf als mit Mittelrauch (9,1 %; Räucherzeit: 20-22 min) und Leichtrauch (9,9 %; Räucherzeit: 28-30 min) behandelte Produkte. Der geringste Gewichtsverlust ($6,5 \pm 0,6\%$) wurde aufgrund der sehr kurzen Räucherzeiten bei mit Dampfrauch behandelten Würsten (3-8 min) festgestellt. Die Verwendung von Friktionsrauch führte zu Gewichtsverlusten, die auf dem Niveau der mit Glimmrauch (Mittelrauch) behandelten Erzeugnisse lag ($8,8 \pm 0,9\%$; Räucherzeit: 26-40 min). Die Gewichtsverluste der mit „Touch Smoke“ geräucherten Wiener lagen am höchsten ($10,8 \pm 1,2\%$; Räucherzeit: 15-40 min).

Der Farbwert L^* (Helligkeit) betrug bei Betrachtung aller Räucherversuche durchschnittlich $58,3 \pm 2,2$, der a^* -Wert (rot-grün) $18,2 \pm 2,0$ und der b^* -Wert (gelb-blau) $28,0 \pm 3,9$.

Sensorik

Die maximal erreichbare Punktzahl betrug für die vier Eigenschaften (Farbe, Textur, Geschmack und Geruch) jeweils 6, so dass maximal 24 Punkte erreicht werden konnten. Die Textur der Wiener wurde bei Betrachtung aller Räucherversuche mit durchschnittlich $5,7 \pm 0,2$ Punkten bewertet. Bei mit Glimmrauch behandelten Produkten beeinflusste die Rauchdichte die Bewertung. Die mit Intensiv- und Mittelrauch behandelten Würste wurden besser bewertet als die mit Leichtrauch behandelten Produkte. Die sensorische Bewertung der mit „Touch Smoke“ geräucherten Wiener war von der Räucherzeit abhängig: Würste, die 30 Minuten oder länger geräuchert worden waren, wurden deutlich besser beurteilt als Produkte, die weniger als 30 Minuten geräuchert wurden. Daher wurden sowohl die mit Glimmrauch als auch die mit „Touch Smoke“ behandelten Wiener in jeweils zwei Gruppen eingeteilt. Farbe, Geschmack, Geruch und sensorisches Gesamturteil der mit Glimmrauch (Intensiv- und Mittelrauch), Dampfrauch, Friktionsrauch und „Touch smoke“ (Räucherzeit ≥ 30 min) behandelten Wiener

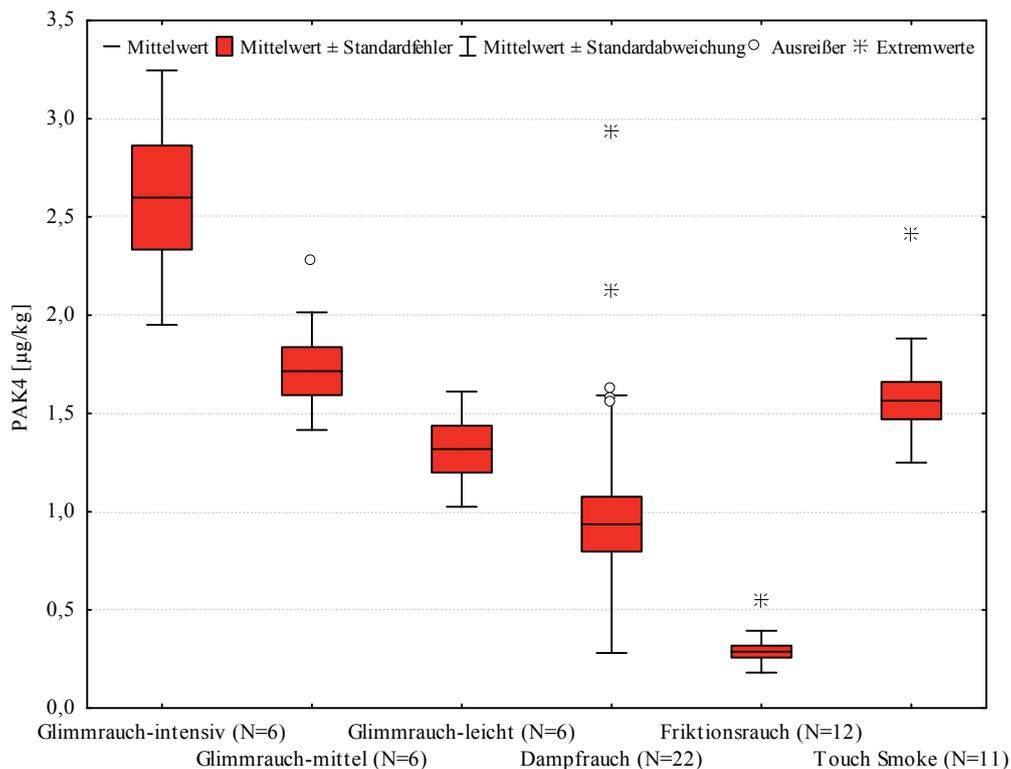


Abb. 2: PAK4-Gehalte [µg/kg] in Wienern bei verschiedenen Raucherzeugern

wurden durchschnittlich mit $5,2 \pm 0,7$ (Farbe), $5,0 \pm 0,6$ (Geschmack), $4,7 \pm 0,6$ (Geruch) und $20,5 \pm 1,6$ Punkten (sensorisches Gesamturteil) bewertet. Farbe, Geschmack, Geruch und sensorisches Gesamturteil der mit leichtem Glimmrauch und „Touch smoke“ (Räucherzeit < 30 min) behandelten Produkte wurden schlechter bewertet: $4,0 \pm 0,6$ (Farbe), $4,2 \pm 0,6$ (Geschmack), $3,8 \pm 0,7$ (Geruch) und $17,8 \pm 1,4$ Punkte (sensorisches Gesamturteil).

PAK in geräucherten Wienern bei Verwendung verschiedener Raucherzeuger

Die Gehalte an BaP, PAK4 und 15+1 EU-PAK in Wienern, die mit unterschiedlichen Raucherzeugern behandelt wurden, finden sich in Tabelle 3.

Die PAK-Gehalte der mit Glimmrauch unterschiedlicher Rauchdichte (Leicht-, Mittel- und Intensivrauch) behandelten Wiener wurden bereits publiziert (PÖHLMANN *et al.*, 2012) und nun mit anderen Arten der Raucherzeugung verglichen (Abb. 2).

Der mittlere PAK-Gehalt der mit Glimmrauch behandelten Produkte betrug $4,81 \pm 1,67 \mu\text{g/kg}$ (15+1 EU-PAK), $1,88 \pm 0,69 \mu\text{g/kg}$ (PAK4) bzw. $0,27 \pm 0,14 \mu\text{g/kg}$ (BaP). Wie bereits erwähnt, beeinflusste die Rauchdichte die Rauchentstehungstemperatur. Der PAK-Gehalt nahm mit steigender Rauchdichte und folglich auch höherer Rauchentstehungstemperatur von Leichtrauch (15+1 EU-PAK: $3,56 \mu\text{g/kg}$; PAK4: $1,32 \mu\text{g/kg}$; BaP: $0,16 \mu\text{g/kg}$) über Mittelrauch (15+1 EU-PAK: $4,32 \mu\text{g/kg}$; PAK4: $1,71 \mu\text{g/kg}$; BaP: $0,24 \mu\text{g/kg}$) zu Intensivrauch (15+1 EU-PAK: $6,55 \mu\text{g/kg}$; PAK4: $2,60 \mu\text{g/kg}$; BaP: $0,40 \mu\text{g/kg}$) zu. Bei diesen Ergebnissen wurden alle Lüfterstufen (750, 1500 und 3000 U/min) berücksichtigt und die jeweiligen Mittelwerte verwendet. Auch die Lüfterstufen beeinflussten die PAK-Gehalte: Höhere Lüftergeschwindigkeiten in der Räucher- kammer führten zu höheren PAK-Gehalten: von 750 U/min (15+1 EU-PAK: $3,84 \pm 0,93 \mu\text{g/kg}$; PAK4: $1,51 \pm 0,39 \mu\text{g/kg}$; BaP: $0,18 \pm 0,07 \mu\text{g/kg}$) über 1500 U/min (15+1 EU-PAK: $5,01 \pm 1,94 \mu\text{g/kg}$; PAK4: $1,96 \pm 0,83 \mu\text{g/kg}$; BaP: $0,29 \pm 0,16 \mu\text{g/kg}$) bis 3000 U/min (15+1 EU-PAK: $5,57 \pm$

Tab. 3: PAK-Gehalte [$\mu\text{g/kg}$] in Wienern bei Anwendung verschiedener Raucherzeuger

Experiment	BaP [$\mu\text{g/kg}$]	PAK4 [$\mu\text{g/kg}$]	15+1 EU PAK [$\mu\text{g/kg}$]
S1a	0,56	3,44	8,77
S1b	0,38	2,36	6,06
S2a	0,42	2,65	6,69
S2b	0,55	3,26	8,03
S3a	0,25	1,87	4,74
S3b	0,25	2,01	5,02
S4a	0,42	2,28	5,51
S4b	0,23	1,70	4,49
S5a	0,22	1,77	4,60
S5b	0,20	1,56	4,03
S6a	0,19	1,53	4,01
S6b	0,16	1,45	3,26
S7a	0,24	1,77	4,58
S7b	0,17	1,45	4,03
S8a	0,22	1,40	3,73
S8b	0,12	1,09	2,98
S9a	0,14	1,25	3,44
S9b	0,08	0,94	2,59
St1a	0,07	0,69	1,58
St2a	0,05	0,57	1,22
St2b	0,04	0,41	0,85
St3a	0,04	0,57	1,29
St3b	0,02	0,51	1,17
St4a	0,03	0,47	1,02
St4b	0,04	0,65	1,60
St5a	0,09	0,99	2,38
St5b	0,04	0,46	1,00
St6a	0,04	0,72	1,66
St6b	0,06	0,68	1,41
St7a	0,04	0,47	1,02
St7b	0,12	0,92	1,95
St7c	0,03	0,44	0,94
St8a	0,04	0,51	1,22
St8b	0,04	0,51	1,11
St9a	0,11	1,58	4,03
St9b	0,07	1,22	3,41
St10a	0,13	1,55	3,36
St10b	0,15	1,62	3,30
St11a*	0,21	2,13	4,88
St11b*	0,29	2,94	5,77
F1a	0,03	0,26	0,74
F1b	0,02	0,17	0,39
F1c	0,05	0,55	1,13
F2a	0,03	0,26	0,59
F2b	0,03	0,32	0,72
F2c	0,03	0,22	0,49
F3a	0,02	0,20	0,45
F3b	0,03	0,36	0,81
F4a	0,05	0,32	0,69
F4b	0,04	0,37	0,87
F5a*	0,03	0,22	0,79
F5b*	0,02	0,19	0,44
T1a	0,07	1,29	3,06
T1b	0,09	1,70	3,56
T2a	0,08	1,45	3,06
T2b	0,07	1,45	3,56
T3a	0,08	1,32	3,11
T3b	0,08	1,35	3,05
T4a	0,10	1,60	3,28
T4b	0,10	1,70	3,75
T5a	0,13	1,55	3,37
T5b	0,09	1,41	3,26
T6a*	0,15	2,42	5,79

1,73 µg/kg; PAK4: 2,17±0,72 µg/kg; BaP: 0,34±0,15 µg/kg) nahmen die PAK-Gehalte kontinuierlich zu.

Mit Dampfrauch behandelte Wiener wiesen folgende mittlere PAK-Gehalte auf: 15+1 EU-PAK: 2,10±1,41 µg/kg, PAK4: 0,94±0,66 µg/kg und BaP: 0,08±0,07 µg/kg. Die PAK-Gehalte der Versuche St1 bis St8 waren vergleichbar (15+1 EU-PAK: 1,34±0,41 µg/kg; PAK4: 0,60±0,17 µg/kg und BaP: 0,05±0,02 µg/kg). In St1 bis St4 wurden die Sollwerte für die Dampfrauchtemperaturen 1 und 2 zwischen 370-470 °C bzw. 350-450 °C variiert. Bei Versuch St5 lag der Sollwert von Dampfrauchtemperatur 1 um 70 °C höher (470 °C) als Dampfrauchtemperatur 2 (400 °C). In Experiment St6 lag der Sollwert von Dampfrauchtemperatur 1 um 30 °C niedriger (370 °C) als der von Dampfrauchtemperatur 2. Bei Versuch St7 wurde die Lüftergeschwindigkeit auf 3000 U/min eingestellt, bei Experiment St8 wurde die Räucherzeit auf 5 min verlängert. All diese Variationen zeigten keinen merklichen Einfluss auf die PAK-Gehalte. Bei den Versuchen St9 bis St11 lagen die PAK-Gehalte höher als bei den Versuchen St1 bis St8. In Experiment St9 lagen die Sollwerte der Dampfrauchtemperaturen 1 und 2 bei 520 bzw. 500 °C. Die resultierenden Wiener wiesen folgende PAK-Gehalte auf: 15+1 EU-PAK: 3,72±0,44 µg/kg; PAK4: 1,40±0,25 µg/kg und BaP: 0,09±0,02 µg/kg. Im Räucherversuch St10 wurde der Dampfdruck auf 0,5 bar reduziert, was ebenfalls zu höheren PAK-Gehalten führte: 15+1 EU-PAK: 3,33±0,05 µg/kg; PAK4: 1,59±0,05 µg/kg und BaP: 0,14±0,01 µg/kg. Bei den extremen Versuchsbedingungen (siehe Anmerkung unter *Durchführung der Räucherexperimente*) in St11 (Sollwerte von Dampfrauchtemperatur 1 und 2: 520 bzw. 500 °C; Räucherzeit: 5 min) konnten die höchsten PAK-Gehalte analysiert werden: 15+1 EU-PAK: 5,33±0,63 µg/kg, PAK4: 2,53±0,57 µg/kg und BaP: 0,25±0,06 µg/kg.

Die Anwendung von Friktionsrauch führte zu den Wienern mit den geringsten PAK-Gehalten. Die mittleren Gehalte der Versuche F1 bis F5 betragen: 15+1 EU-PAK: 0,68±0,22 µg/kg; PAK4: 0,29±0,11 µg/kg und BaP: 0,03±0,01 µg/kg. Die Versuche

mit Reiberauch können dabei in zwei Gruppen eingeteilt werden: Die erste Gruppe mit geringeren PAK-Gehalten waren die Experimente F2, F3 und F5, bei denen der Anpressdruck des Reibeholzes auf 2,8 bar eingestellt wurde. Bei diesen Versuchen wurden folgende PAK-Gehalte ermittelt: 15+1 EU-PAK: 0,61±0,16 µg/kg; PAK4: 0,25±0,07 µg/kg und BaP: 0,03±0,01 µg/kg. Bei der zweiten Gruppe von Experimenten (F1 und F4) führte die Absenkung des Anpressdruckes auf 1,2 bzw. 2,0 bar zu etwas höheren Gehalten: 15+1 EU-PAK: 0,76±0,27 µg/kg; PAK4: 0,34±0,14 µg/kg und BaP: 0,04±0,01 µg/kg.

Die mit „Touch Smoke“ behandelten Wiener wiesen folgende mittleren PAK-Gehalte auf: 15+1 EU-PAK: 3,53±0,78 µg/kg; PAK4: 1,57±0,32 µg/kg und BaP: 0,09±0,02 µg/kg. Die Räucherversuche T1 bis T5 mit Räucherzeiten zwischen 15 und 35 Minuten ergaben vergleichbare PAK-Gehalte: 15+1 EU-PAK: 3,31±0,25 µg/kg; PAK4: 1,48±0,15 µg/kg und BaP: 0,09±0,02 µg/kg. Lediglich Experiment T6 (Räucherzeit: 40 min) führte zu etwas höheren PAK-Gehalten: 15+1 EU-PAK: 5,79 µg/kg; PAK4: 2,42 µg/kg und BaP: 0,15 µg/kg.

Eine Gegenüberstellung der PAK-Gehalte aller Räucherversuche ergab für Friktionsrauch die niedrigsten Werte, gefolgt von Glimmrauch (Leichtrauch), Dampfrauch, Glimmrauch (Mittelrauch), „Touch smoke“ und Glimmrauch (Intensivrauch), der die höchsten PAK-Gehalte aufwies.

Die prozentualen Anteile von BaA, CHR+TP, BbF und BaP zum Summengehalt PAK4 waren bei den verschiedenen Arten der Raucherzeugung unterschiedlich. Für mit Glimmrauch behandelte Wiener betragen die PAK4-Anteile 40±2 % BaA, 35±2 % CHR+TP, 11±1 % BbF und 14±3 % BaP. Die Verwendung von Dampfrauch führte zu Anteilen von 31±6 % BaA, 46±5 % CHR+TP, 14±5 % BbF und 8±2 % BaP. Wiener, die mit Friktionsrauch behandelt wurden, wiesen Anteile von 20±3 % BaA, 48±4 % CHR+TP, 21±4 % BbF und 11±2 % BaP auf, allerdings kann aufgrund der sehr geringen PAK-Gehalte bei der Verwendung von Reiberauch eine Beeinflussung des PAK-Musters durch den Blindwert nicht ausgeschlossen werden.

Die Verwendung von „Touch smoke“ führte zu PAK4-Anteilen von 40 ± 2 % BaA, 46 ± 2 % CHR+TP, 9 ± 1 % BbF und 6 ± 1 % BaP.

Phenolische Verbindungen in geräucherten Wienern bei Verwendung verschiedener Raucherzeuger

Die Gehalte an phenolischen Verbindungen in Wienern, die mit unterschiedlichen Raucherzeugern behandelt wurden, finden sich in Tabelle 4. Der Summengehalt der fünf untersuchten phenolischen Verbindungen lag bei mit Glimmrauch behandelten Wienern (N=18) durchschnittlich bei $33,2 \pm 12,4$ mg/kg (PÖHLMANN *et al.*, 2012). Bei intensiv geräucherten Würsten ($27,0 \pm 9,2$ mg/kg) lag der Summengehalt niedriger als bei mittel ($37,1 \pm 7,7$ mg/kg) und leicht ($35,6 \pm 17,6$ mg/kg) geräucherten Produkten. Der Einfluss der Lüftergeschwindigkeit war merklich; der Summengehalt der phenolischen Verbindungen stieg von $23,4 \pm 9,4$ mg/kg (750 U/min) über $30,6 \pm 10,2$ mg/kg (1500 U/min) bis zu $45,7 \pm 4,8$ mg/kg (3000 U/min).

Der mittlere Summengehalt der phenolischen Verbindungen bei den Würsten, die mit Dampfrauch geräuchert, betrug $44,5 \pm 18,3$ mg/kg. Bei Verwendung von Dampfrauchtemperaturen zwischen 300 und 410 °C lag der Summengehalt durchschnittlich bei $44,6 \pm 9,0$ mg/kg, oberhalb dieser Temperatur (etwa 420 °C) nahm der Summengehalt der phenolischen Verbindungen auf $28,1 \pm 6,8$ mg/kg ab.

Der Summengehalt der phenolischen Verbindungen der mit Dampfrauch behandelten Wiener bei Verwendung eines geringeren Dampfdrucks (St10) war merklich höher ($44,8 \pm 5,4$ mg/kg). Beim Räuchern mit höherer Lüftergeschwindigkeit (St7) lag der mittlere Summengehalt niedriger ($31,9 \pm 2,4$ mg/kg) als bei den anderen Räucherversuchen mit Dampfrauch. Der höchste Summengehalt der phenolischen Verbindungen ($90,5 \pm 20,5$ mg/kg) wurde bei Anwendung von extremen Räucherbedingungen (St11) (siehe Anmerkung unter *Durchführung der Räucherexperimente*) nachgewiesen.

Wiener, die mit Friktionsrauch behandelt wurden, wiesen die geringsten Gehalte an phenolischen Verbindungen auf. Der mittlere Summengehalt der phenolischen Verbindungen betrug lediglich $14,6 \pm 7,7$ mg/kg. Ein Zusammenhang zwischen Phenolgehalt und den verschiedenen Anpressdrücken konnte nicht beobachtet werden. Die durchschnittlichen Summengehalte der Wiener, die mit verschiedenen Anpressdrücken geräuchert wurden, betrugen $18,2 \pm 4,3$ mg/kg (1,2 bar), $17,2 \pm 8,1$ mg/kg (2,0 bar) und $11,0 \pm 5,2$ mg/kg (2,8 bar). Je länger die Reibeintervallzeit gewählt wurde, desto niedrigere Gehalte an phenolischen Verbindungen wurden nachgewiesen. Der mittlere Summengehalt für eine längere Reibeintervallzeit (240 sec) betrug lediglich $6,5 \pm 0,1$ mg/kg. Auch unter extremen Räucherbedingungen lag der mittlere Summengehalt der phenolischen Verbindungen nur geringfügig höher ($20,4 \pm 14,2$ mg/kg) als der mittlere Summengehalt aller Räucherversuche mit Friktionsrauch.

Der mittlere Summengehalt der phenolischen Verbindungen der mit „Touch smoke“ geräucherten Würste betrug $18,1 \pm 5,4$ mg/kg. Der Summengehalt betrug bei Räucherzeiten unter 30 min durchschnittlich $15,1 \pm 2,3$ mg/kg und bei längeren Räucherzeiten (30 min und länger) $20,8 \pm 6,6$ mg/kg. Der Summengehalt der unter extremen Bedingungen geräucherten Wiener (T6; Räucherzeit 40 min) lag bei $25,4$ mg/kg.

Betrachtet man alle Räucherversuche, so wurden die höchsten mittleren Summengehalte der phenolischen Verbindungen bei Verwendung von Dampfrauch ($44,5 \pm 18,3$ mg/kg), gefolgt von Glimmrauch ($33,2 \pm 12,4$ mg/kg) nachgewiesen. Mit „Touch smoke“ geräucherte Wiener wiesen Gehalte von $18,1 \pm 5,4$ mg/kg auf, die geringsten Gehalte waren bei Verwendung von Friktionsrauch ($14,6 \pm 7,7$ mg/kg) nachweisbar. Die Summengehalte der phenolischen Verbindungen in Abhängigkeit vom angewandten Raucherzeugungsverfahren finden sich in Abbildung 3.

Tab. 4: Gehalte an phenolischen Verbindungen [mg/kg] in Wienern bei Anwendung verschiedener Raucherzeuger

Experiment	Guajacol [mg/kg]	4-Methylguajacol [mg/kg]	Syringol [mg/kg]	Eugenol [mg/kg]	<i>trans</i> -Isoeugenol [mg/kg]	Summengehalt [mg/kg]
S1a	0,9	2,6	12,3	1,5	19,0	36,4
S1b	1,2	3,3	16,1	1,7	17,9	40,1
S2a	0,4	3,1	11,4	1,0	10,5	26,5
S2b	0,8	1,8	8,0	0,7	8,3	19,6
S3a	0,3	0,6	9,2	0,7	8,4	19,2
S3b	0,5	1,0	9,0	0,5	8,9	20,0
S4a	1,1	2,9	13,7	1,3	22,5	41,5
S4b	1,3	3,2	14,4	1,2	20,8	40,8
S5a	0,9	2,7	13,9	1,1	19,5	38,1
S5b	1,6	4,2	10,9	2,6	27,0	46,5
S6a	0,1	1,1	8,6	1,1	15,3	26,2
S6b	0,5	1,7	6,6	1,6	19,2	29,7
S7a	1,4	4,5	22,6	3,1	26,5	58,0
S7b	1,4	4,6	18,0	2,8	30,2	57,1
S8a	0,1	0,8	7,9	0,9	12,3	22,0
S8b	0,5	1,7	11,0	1,4	16,4	31,0
S9a	0,3	1,1	9,5	1,2	15,0	27,0
S9b	1,7	0,8	2,4	1,1	12,4	18,3
St1a	2,6	2,9	8,1	2,1	8,2	24,0
St2a	4,9	5,2	11,7	2,1	8,9	32,9
St2b	4,3	5,1	15,7	1,8	13,1	40,0
St3a	4,3	4,1	12,4	3,1	19,2	43,1
St3b	4,8	5,4	20,0	3,1	21,5	54,8
St4a	6,0	6,4	16,1	2,8	16,6	48,0
St4b	5,6	6,4	17,5	2,7	20,5	52,8
St5a	5,6	6,8	20,2	2,6	15,3	50,5
St5b	4,8	5,1	13,3	1,8	11,2	36,2
St6a	4,9	5,9	18,6	2,6	15,1	47,1
St6b	1,5	1,9	7,7	1,6	9,7	22,5
St7a	3,1	3,6	13,5	1,5	7,7	29,3
St7b	3,4	3,9	12,1	1,8	10,9	32,1
St7c	2,7	3,6	15,4	2,0	10,5	34,2
St8a	5,9	6,5	18,3	2,2	15,0	47,9
St8b	5,2	5,8	17,3	2,2	16,8	47,3
St9a	3,2	4,7	12,1	2,6	20,6	43,1
St9b	2,7	3,4	8,4	2,1	6,7	23,2
St10a	3,1	4,0	12,4	2,7	26,5	48,7
St10b	3,5	4,5	10,9	2,6	19,6	41,0
St11a*	6,8	8,7	23,2	3,6	33,7	76,0
St11b*	7,9	10,1	41,1	3,9	42,0	105,0
F1a	0,3	0,2	1,4	6,4	5,0	13,3
F1b	1,1	0,7	5,4	1,8	10,6	19,5
F1c	0,9	0,7	6,4	1,9	11,8	21,7
F2a	0,3	0,1	1,0	0,9	4,9	7,2
F2b	1,0	0,5	4,8	1,6	9,0	16,9
F2c	0,1	0,2	2,4	1,0	5,3	9,0
F3a	0,3	0,1	0,8	1,8	3,5	6,5
F3b	0,4	0,3	1,8	0,7	3,3	6,5
F4a	0,4	0,2	2,2	1,1	7,5	11,4
F4b	1,3	0,6	7,8	2,0	11,3	22,9
F5a*	0,5	0,3	2,0	1,2	6,3	10,3
F5b*	1,9	0,9	9,9	3,1	14,6	30,4
T1a	1,6	1,7	3,8	1,2	3,7	12,0
T1b	2,4	2,4	4,8	1,4	4,5	15,4
T2a	2,2	2,0	4,8	1,2	4,2	14,4
T2b	1,4	1,3	5,8	1,3	4,4	14,2
T3a	2,4	2,5	5,1	1,3	4,3	15,6
T3b	1,9	1,7	9,9	1,2	4,3	19,0
T4a	1,5	1,7	6,2	1,3	4,5	15,0
T4b	3,5	3,7	9,8	1,7	7,3	26,0
T5a	3,3	3,1	10,8	1,6	8,1	26,8
T5b	1,7	1,9	5,8	1,2	4,5	15,1
T6a*	2,9	3,2	9,6	1,7	8,1	25,4

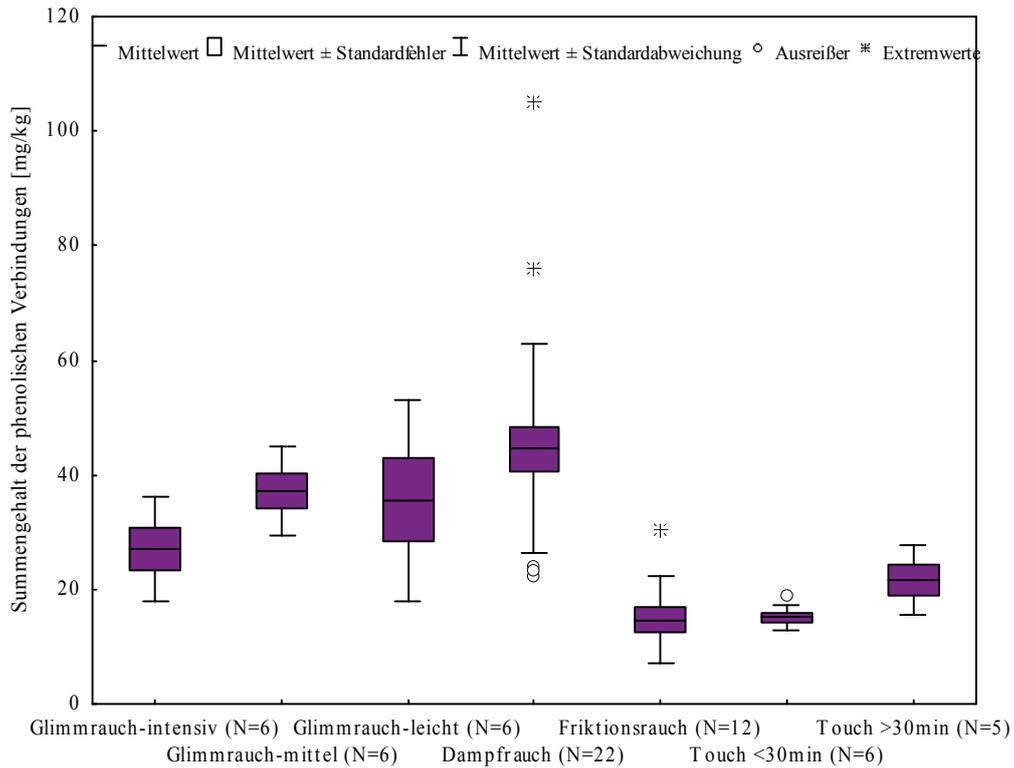


Abb. 3: Summengehalte der phenolischen Verbindungen [mg/kg] in Wienern bei verschiedenen Raucherzeugern

Die mit verschiedenen Raucherzeugungsverfahren geräucherten Wiener wiesen unterschiedliche prozentuale Anteile der einzelnen phenolischen Verbindungen am Summengehalt auf (Abb. 4). Die Anteile an Guajacol lagen zwischen 3 % (Glimmrauch) und 13 % („Touch smoke“). Die prozentualen Anteile an 4-Methylguajacol und

Syringol nahmen von 3 % (4-Methylguajacol) bzw. 24 % (Syringol) bei Verwendung von Friktionsrauch auf 13 % (4-Methylguajacol) bzw. 38 % (Syringol) bei Räuchern mit „Touch smoke“ zu. Im Gegensatz dazu sank der Anteil an *trans*-Isoeugenol

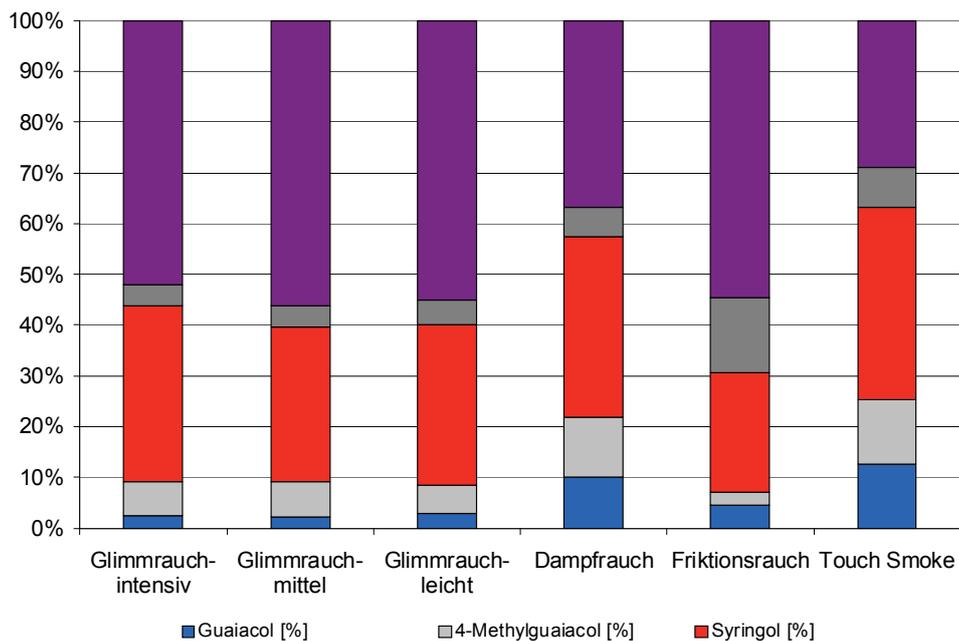


Abb. 4: Prozentuale Anteile der phenolischen Verbindungen am Summengehalt in Wienern bei verschiedenen Raucherzeugern

von 55 % bei Friktionsrauch auf 29 % bei „Touch smoke“. Der geringste Eugenolanteil (4 %) wurde in Wienern nachgewiesen, die mit Glimmrauch behandelt wurden, den höchsten Anteil (15 %) wiesen Produkte auf, die mit Friktionsrauch geräuchert wurden.

Schlussfolgerungen für die Praxis

Die PAK-Gehalte der Wiener lagen bei allen getesteten Raucherzeugungsverfahren (Glimmrauch, Dampfrauch, Friktionsrauch und „Touch smoke“) deutlich unter den in der EU geltenden Höchstgehalten (BaP: 5 µg/kg, PAK4: 30 µg/kg). Die Wahl des Raucherzeugungsverfahrens hat deutlichen Einfluss auf die Gehalte an PAK und phenolischen Verbindungen der heißgeräucherten Erzeugnisse. Die höchsten PAK-Gehalte wiesen Wiener auf, die mit Glimmrauch (Intensivrauch) behandelt wurden. Dabei ist jedoch zu beachten, dass die ermittelten BaP- und PAK4-Gehalte etwa den Faktor 10 unter den Höchstgehalten lagen. Die geringsten PAK-Gehalte waren in den Würsten nachweisbar, die mit Friktionsrauch geräuchert wurden. Diese lagen etwa den Faktor 100 unter den Höchstgehalten. Allerdings wiesen die mit Friktionsrauch behandelten Würste nur geringe Gehalte an phenolischen Verbindungen auf. Mit Dampfrauch behandelte Produkte wiesen geringe PAK-Gehalte (PAK4: 1 µg/kg) und relativ hohe Gehalte an phenolischen Verbindungen auf. Zudem waren die Räucherzeiten kurz und folglich waren auch die Gewichtsverluste geringer als bei den anderen Raucherzeugungsverfahren. Nur bei extrem hohen Dampfrauchtemperaturen (500 °C) lagen die PAK-Gehalte auf etwa gleichem Niveau wie bei Verwendung von intensivem Glimmrauch. Die PAK-Gehalte der mit „Touch smoke“ behandelten Würste waren vergleichbar mit Produkten, die mit leichtem und mittlerem Glimmrauch geräuchert wurden. Aufgrund der langen Räucherzeiten war ein stärkerer Gewichtsverlust zu beobachten als bei den anderen Raucherzeugungsverfahren. Eine Reduzierung der Räucherzeiten bei „Touch smoke“ führte zu einer schlechteren sensorischen Beurteilung bezüglich Farbe, Geruch und Geschmack.

Danksagung

Das Forschungsvorhaben (AiF 16460 N) wurde im Programm zur Förderung der „Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF)“ vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie (via AiF) über den Forschungskreis der Ernährungsindustrie e.V. (FEI) gefördert. Die Autoren danken ferner der Förderergesellschaft für Fleischforschung e.V. für die anteilige Finanzierung des Projekts. Für die ausgezeichnete technische Assistenz sei Manfred Behr-schmidt, Gertrud Eigner, Elisabeth Klötzer, Bertram Schregle, Lisa Schwitz und Sandra Ziegler herzlich gedankt. Die Autoren bedanken sich für die kostenlose Bereitstellung der Räucheranlage (Fa. Fessmann GmbH und Co KG, Winnenden), des Dampfraucherzeugers (Fa. Autotherm, Waxweiler) und des Touch Smoke-Generators (Fa. Touch Smoke, Ottenbach).

Literatur

- CAC (2008). Codex Alimentarius Commission. Proposed draft code of practice for the reduction of contamination of food with polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) from smoking and direct drying processes. ftp://ftp.fao.org/codex/alnorm08/al31_41e.pdf.
- Commission Regulation (EU) No 835/2011 of 19 August 2011 amending Regulation (EC) No 1881/2006 as regards maximum levels for polycyclic aromatic hydrocarbons in foodstuffs. Official Journal of the European Union L, 215, 4-8
- EC (2005). Commission recommendation of 4 February 2005 on the further investigation into the levels of polycyclic aromatic hydrocarbons in certain foods. Official Journal of the European Union, L, 34, 43-45.
- EFSA (2008). Scientific opinion of the panel on contaminants in the food chain on a request from the European Commission on polycyclic aromatic hydrocarbons in food. EFSA Journal, 724, 1-114.
- IARC (1987). Monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to humans. Overall evaluation of carcinogenicity: An updating of IARC monographs, Vol 1-42, Lyon, France: International Agency for Research on Cancer Supplement 7.
- IARC (2010). Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans, Vol 92, Lyon, France: International Agency for Research on Cancer. <http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol92/mono92.pdf>.

JECFA (2005). Summary and conclusion of the joint FAO/WHO expert committee on food additives. 64th Meeting, Rome, 8–17 February 2005, JECFA/64/SC.

Klettner, P.G. (1979). Heutige Räuchertechnologien bei Fleischerzeugnissen. *Fleischwirtschaft*, 59 (1), 17-24.

Pöhlmann, M., Hitzel, A., Schwägele, F., Speer, K., & Jira, W. (2011). Vorkommen von Polyzyklischen Aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) und phenolischen Verbindungen in heißgeräucherten Brühwürsten in Abhängigkeit von verschiedenen Räucherbedingungen im Glimmrauchverfahren. *Mitteilungsblatt Fleischforschung Kulmbach*, 50, Nr. 192, 93-107.

Pöhlmann, M., Hitzel, A., Schwägele, F., Speer, K., & Jira, W. (2012). Contents of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and phenolic substances in Frankfurter-type sausages depending on smoking conditions using glow smoke. *Meat Science*, 90, 176-184.

Pöhlmann, M., Hitzel, A., Schwägele, F., Speer, K., & Jira, W. (2012b). Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) und phenolische Verbindungen in heißgeräucherten Brühwürsten in Abhängigkeit vom Darmtyp und Fettgehalt. *Mitteilungsblatt Fleischforschung Kulmbach*, 51, Nr. 197, 179-193.

Reuter, H., & Heinz, G. (1969). Heißräucherung von Fleischwaren mit Dampfrauch. *Fleischwirtschaft*, 49, 169-172.

Roda, A., Simoni, P., Ferri, E.N., Girotti, S., Ius, A., Rauch, P., Poplstein, M., Pospisil, M., Piped, P., Hochel, I., & Fukal, L. (1999). Determination of PAHs in various smoked meat products and different sample by enzyme immunoassay. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 79, 58-62.

Sander, L. C., & Wise, S. A. (1997). Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Structure Index. NIST Special Publication 922 (revised 2011), Gaithersburg: National Institute of Standards and Technology. <http://www.nist.gov/mml/analytical/organic/sp922page.cfm>.

SCF, Scientific Committee on Food (2002). Opinion of the scientific committee on food on the risks to human health of polycyclic aromatic hydrocarbons in food. http://ec.europa.eu/food/food/chemicalsafety/contaminants/out153_en.pdf.

Smith, I. M. (1984). PAH from coal utilization. Emissions and effects, Report No ICTIS/TR29, IEA Coal Research London.

Toth, L. (1982). *Chemie der Räucherung*. Verlag Chemie, Weinheim, Germany.

Ziegenhals, K., Jira, W., Speer, K., & Stiebing, A. (2008). Einflüsse auf die PAK-Gehalte in geräucherten Fleischerzeugnissen – Vergleichende Untersuchungen der PAK-Gehalte in traditionell und mit Flüssigrauch geräucherten Fleischerzeugnissen. *Fleischwirtschaft*, 88 (12), 99-102.

Ziegenhals, K., Müller, W. D., Jira, W., & Speer, K. (2008). Geringere PAK-Gehalte durch optimierte Räucherbedingungen. *Fleischwirtschaft*, 88 (7), 93-97.

