

Heißgeräucherte Brühwürste

Vorkommen von PAK und phenolischen Verbindungen in Abhängigkeit von verschiedenen Räucherbedingungen im Glimmrauchverfahren

Margarete Pöhlmann, Alexander Hitzel, Fredi Schwägele, Karl Speer und Wolfgang Jira

Räuchern trägt bei Fleischwaren einen wesentlichen Anteil zu Farbe, Geschmack, Geruch und Konservierung der Lebensmittel bei. Doch bei der unvollständigen Verbrennung von Holz entstehen auch unerwünschte, teils krebserregende, Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK). Um die PAK-Gehalte zu reduzieren, wurde der Einfluss verschiedener Prozessbedingungen untersucht.

Mehr als die Hälfte aller Fleischerzeugnisse wird in Deutschland geräuchert (Frede, 2006). Neben der Konservierung ist das Ziel der Räucherung insbesondere die Aromatisierung, bzw. Färbung des Produkts (Bratzler, Spooner, Weatherspoon, Maxey, 1969; Kjallstrand, Petersson, 2001). Das Holz wird im Glimmrauchverfahren durch geringe Sauerstoffzufuhr zum Verglimmen gebracht. Dabei bilden sich aus Lignin im Holz unter thermischer Zersetzung verschiedene Phenole, die für das Aroma und die Konservierung eine große Rolle spielen. Die Phenole Guajacol, 4-Methylguajacol, Syringol, Eugenol und *trans*-Isoeugenol sind dabei in besonders großen Mengen in geräucherten Fleischwaren nachzuweisen (Toth, 1982; Wittkowski, 1985).

Einfluss der Räucherung auf die PAK-Bildung

Neben den erwünschten Phenolen entstehen bei der unvollständigen Verbrennung von Holz auch unerwünschte Substanzen wie Polyzyklische Aromatische Kohlenwas-

serstoffe (PAK) (Toth, 1982). Für Benzo[a]pyren (BaP) gilt in der EU derzeit ein Höchstgehalt von 5 µg/kg Frischmasse (VO (EG) Nr.1881/2006). Die European Food Safety Authority (EFSA) sieht jedoch einen Summengehalt von Benzo[a]anthracen (BaA), Chrysen (CHR), Benzo[b]fluoranthen (BbF) und BaP („PAK4“) als besseren Marker für PAK-Gehalte in geräucherten Fleischerzeugnissen an (EFSA, 2008). Derzeit wird daher über eine zusätzliche Einführung eines „PAK4“-Höchstgehaltes diskutiert, der zunächst 30 µg/kg (1.9.2012 bis 30.8.2014) betragen und später auf 12 µg/kg abgesenkt werden soll (SANCO, 2011).

Im Rahmen des Forschungsprojektes „Minimierung der PAK-Gehalte in Fleischerzeugnissen durch Optimierung der Prozessführung bei konventioneller Räucherung“ werden die Einflüsse der Räucherung auf die Bildung von PAK untersucht, um deren Gehalte weitestgehend zu minimieren, aber dennoch die positive Wirkung der Phenole beizubehalten.

Hierfür wurden Wiener unter definierten Bedingungen hergestellt und



Margarete Pöhlmann

» Zur Person

Lebensmittelchemikerin, seit Mai 2010 wissenschaftliche Mitarbeiterin am Max Rubner-Institut, Kulmbach «

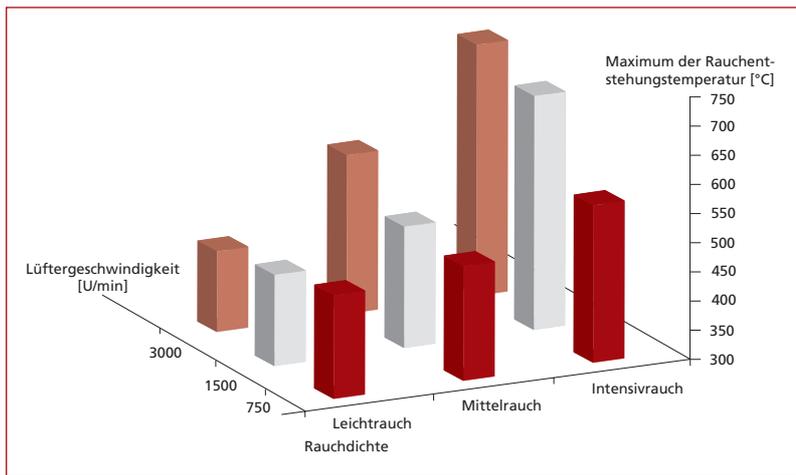


Abb. 1
Rauchentstehungs-
temperatur in Abhängig-
keit der Rauchdichte und
Lüftergeschwindigkeit

unter verschiedenen Bedingungen im Glimmrauchverfahren mit dem Ziel geräuchert, optisch vergleichbare Produkte zu erhalten. Um den Einfluss der unterschiedlichen Räucherbedingungen auf die PAK-Bildung festzustellen, wurden die jeweiligen Prozessparameter gemessen und aufgezeichnet.

Analytik

Während der Räucherung wurden die Gehalte an O_2 , CO und CO_2 in der Räucher-
kammer mithilfe eines Abgasanalysegerätes kontinuierlich gemessen. Zudem wurden Luftfeuchtigkeit und Kammer-
temperatur dokumentiert.

Um die Rauchentstehungstemperatur zu messen, wurde ein Temperaturfühler direkt in der oberhalb der Glühstäbe befindlichen Glut eingebracht. Auch diese Temperatur wurde kontinuierlich aufgezeichnet. Zudem wurden der Gewichtsverlust, pH-Wert und Farbwert im $L^*a^*b^*$ -Farbraum bestimmt sowie die sensorischen Eigenschaften geprüft.

Für die Analytik der Phenole wurde die homogenisierte Probe mit LiCl-Lösung versetzt und einer Wasserdampfdestillation nach Antonacopoulos unterzogen (Antonacopoulos, 1960). Die Phenole wurden anschließend mit Diethylether extrahiert. Nach Aufreinigung mittels SPE-Kartusche wurde die Probe mit N,O-Bis(trimethylsilyl)trifluoracetamid (BSTFA) derivatisiert und gaschromatografisch mit massenselektiver Detektion (GC-MSD) vermessen.

Zur Analytik der PAK wurde die homogenisierte Probe mit beschleunigter Lösungsmittlextraktion (ASE) extrahiert. Das Fett wurde mittels Gelpermeationschromatografie (GPC) abgetrennt, die Lösung über SPE gereinigt und die PAK dann mittels Gaschromatografie, gekoppelt mit hochauflösender Massenspektrometrie (GC-HRMS) bestimmt (Ziegenhals, Hübschmann, Speer, Jira, 2008).

Für die Veränderung der Rauchdichte konnte die Luftzufuhr des Glimmraucherzeugers in drei Stufen (Leicht-, Mittel- und Intensivrauch) variiert werden. Durch die höhere Luftzufuhr zur Verglimmungszone wurde die Verbrennung der Hackschnitzel verstärkt.

Die Zirkulation des Rauches in der Räucher-
kammer konnte ebenfalls in drei Stufen (750 U/min, 1500 U/min und 3000 U/min) eingestellt werden. Um die Rauchentstehungstemperatur zu beeinflussen, wurde zudem der Wassergehalt der Hackschnitzel durch Trocknen, bzw. Anfeuchten auf Werte zwischen 10 und 30 % eingestellt.

Um optisch vergleichbare Wiener herzustellen, wurde die Räucherzeit den Räucherparametern angepasst.

Ergebnisse der Sensorik

Bei der sensorischen Beurteilung wurden die im Leichtrauch geräucherten Wiener weniger rauchig im Geschmack als die mit Mittel- und Intensivrauch behandelten Würste bewertet. Die mit unterschiedlichen Lüfterstufen geräucherten Erzeugnisse zeigten keinen deutlichen Unterschied in der Bewertung, wobei der Geruchseindruck bei hohen Lüfterstufen rauchiger war. Mit sinkender Rauchentstehungstemperatur nahmen Rauchgeschmack und -geschmack deutlich ab, sodass unterhalb einer Rauchentstehungstemperatur von 500 °C der Geschmack und Geruch schlechter beurteilt wurden.

Ergebnisse der Rauchentstehungstemperaturmessung

Die Rauchentstehungstemperatur wurde von der Rauchdichte, der Lüfterstufe und

» Aus Lignin im Holz bilden sich Phenole, die für Aroma und Konservierung eine große Rolle spielen. «

der Holzfeuchtigkeit beeinflusst. Je dichter der Rauch und je höher die Lüfterstufe, desto höher die Rauchentstehungstemperaturen (Abb. 1). Die Rauchentstehungstemperatur stieg auch mit der Abnahme der Holzfeuchtigkeit.

Ergebnisse der Gasanalysen

Für die Gasmessungen wurde ein Rohr so in die Räucherkammer eingebracht, dass ein Teil des Rauchs von dem Gasanalysator angesaugt werden konnte. Der Rauch wurde vor dem Analysegerät durch eine Waschflasche und eine Kondensatfalle geleitet. Die Konzentration von CO und CO₂ stieg mit zunehmender Rauchentstehungstemperatur. Die höchsten CO- und CO₂-Gehalte in der Räucherkammer (CO = 1,1 %; CO₂ = 1,3 %) waren bei Anwendung von Intensivrauch nachweisbar. Das CO/CO₂-Verhältnis stieg mit der Rauchentstehungstemperatur von 0,35 bei 450 °C auf ein CO/CO₂-Verhältnis von 0,85 bei 700 °C. Der Sauerstoffgehalt in der Räucherkammer sank mit zunehmender Rauchentstehungstemperatur von anfangs etwa 21 % auf ein Minimum von etwa 19,5 %.

Ergebnisse der Phenolanalytik

Phenole entstehen aus Lignin bei der thermischen Zersetzung von Holz. Da Hart- und Weichholz eine unterschiedliche chemische Zusammensetzung des Lignins aufweisen, unterscheiden sich beide Hölzer in ihren Phenolmustern. Aus der Literatur ist bekannt, dass bei der thermischen Zersetzung von Buchenholz (Hartholz) mehr Syringol als Guajacol entsteht (Wittkowski, 1985). Dies konnte anhand der durchgeführten Räucherversuche bestätigt werden. Der Anteil an Syringol (ca. 10 mg/kg) war um den Faktor 10 höher als der Anteil an Guajacol, was als Hauptprodukt bei der Pyrolyse von Weichholz entsteht. Innerhalb der Gruppe der Phenole war *trans*-Isoeugenol mit Gehalten von etwa 18 mg/kg dominierend. Die Summengehalte der fünf untersuchten Phenole (Guajacol, 4-Methylguajacol, Syringol, Eugenol und *trans*-Isoeugenol)

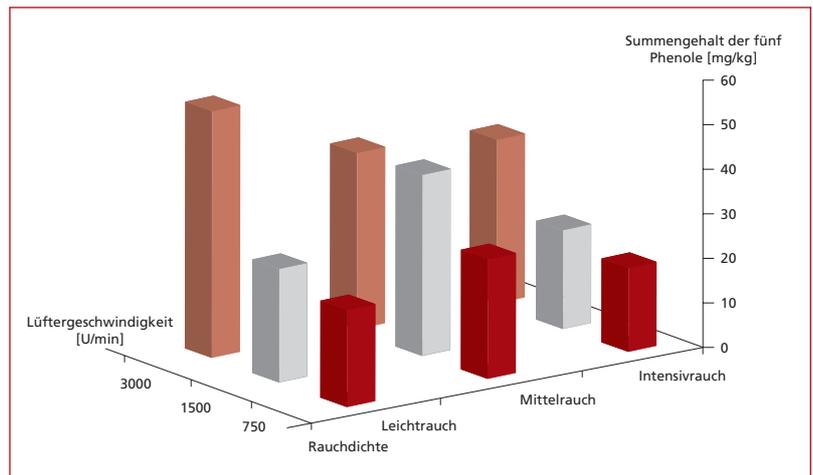


Abb. 2
Phenolgehalt in Abhängigkeit der Rauchdichte und Lüftergeschwindigkeit

stiegen mit zunehmender Lüfterstufe. Eine kontinuierliche Zunahme der Phenolgehalte in Abhängigkeit der Rauchdichte konnte nicht gezeigt werden. Bei den Lüfterstufen 750 U/min und 1500 U/min waren die Phenolgehalte im Mittelrauch deutlich höher. Die höchsten Phenolgehalte bei einer Lüftergeschwindigkeit von 3000 U/min waren im Leichtrauch zu finden (Abb. 2). Die Phenolgehalte erreichten in Abhängigkeit der Rauchentstehungstemperatur ein Maximum zwischen 480 °C und 520 °C. Auffällig waren zudem eine Zunahme des prozentualen Syringolanteils mit steigender Rauchentstehungstemperatur und eine entsprechende Abnahme des prozentualen Anteils an *trans*-Isoeugenol.

Ergebnisse der PAK-Analytik

PAK entstehen bei der unvollständigen Verbrennung von Holz. Aufgrund des während der Räucherung gemessenen CO/CO₂-Verhältnisses in der Räucherkammer konnte angenommen werden, dass die Verbrennung bei hohen Rauchentstehungstemperaturen (Intensivrauch) unvollständiger ist als bei niedrigeren Rauchentstehungstemperaturen und so die PAK-Gehalte eine direkt proportionale Abhängigkeit zur Rauchentstehungstemperatur erkennen lassen. Für die Auswertung wurde neben BaP insbesondere „PAK4“ berücksichtigt. Die Abhängigkeit zwischen „PAK4“, bzw. BaP und der Rauchentstehungstemperatur ist in Abbil-

» Bei hohen Rauchentstehungstemperaturen ist die Verbrennung unvollständiger als bei niedrigeren. PAK entstehen durch unvollständige Verbrennungsprozesse. «

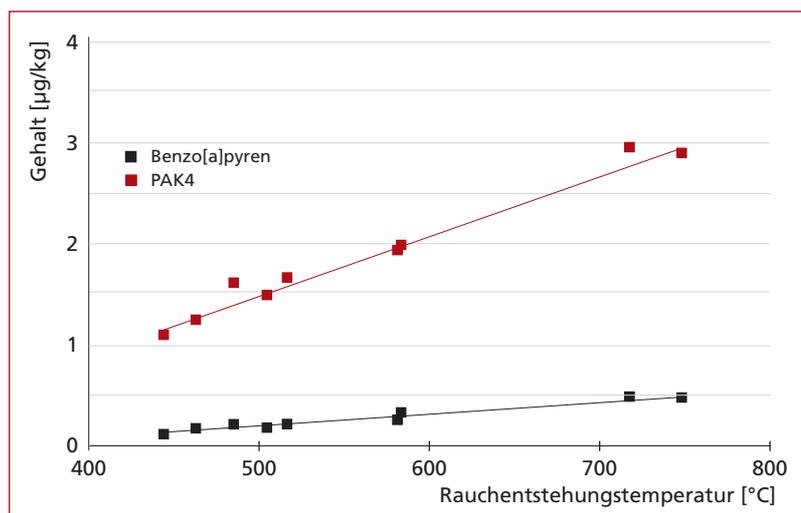


Abb. 3
Abhängigkeit der PAK-Gehalte von der Rauchentstehungstemperatur

Abbildung 3 dargestellt. Die „PAK4“-Gehalte stiegen mit höheren Rauchentstehungstemperaturen. Bei niedrigen Temperaturen (450 °C) lag der „PAK4“-Gehalt bei ca. 1 µg/kg, wohingegen der Gehalt bei höheren Temperaturen (700 °C) bei etwa 3 µg/kg lag. Auch der Gehalt an BaP stieg mit steigender Rauchentstehungstemperatur von 0,1 µg/kg (450 °C) auf etwa 0,5 µg/kg (750 °C).

Eine Korrelation zwischen PAK-Gehalten und Phenolgehalten konnte nicht festgestellt werden.

Fazit

Aufgrund der sensorischen und analytischen Ergebnisse hat sich die Räucherung bei Rauchentstehungstemperaturen im Bereich von 480–520 °C bewährt. Die PAK-Gehalte waren im Vergleich zu höheren

Temperaturen (520–750 °C) geringer und die Phenolgehalte erreichten bei diesen Rauchentstehungstemperaturen ein Maximum. Die bei geringeren Rauchentstehungstemperaturen (< 480 °C) geräuchernden Brühwürste wiesen zwar geringere PAK-Gehalte auf, jedoch ist aufgrund der schlechten sensorischen Beurteilung von einer sehr geringen Verbraucherakzeptanz auszugehen. ■

Anschrift der Autoren

Margarete Pöhlmann

margarete.poehlmann@mri.bund.de

Alexander Hitzel

Dr. Fredi Schwägele

Dr. Wolfgang Jira

Max Rubner-Institut (MRI)

Bundesforschungsinstitut für

Ernährung und Lebensmittel

Arbeitsgruppe Analytik,

E.-C.-Baumann-Str. 20

95326 Kulmbach

Prof. Dr. Karl Speer

Technische Universität Dresden

Lebensmittelchemie

Bergstr. 66

01062 Dresden

Dieses 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 Literaturverweise finden Sie unter www.dlr-online.de → DLR Plus
Passwort: Waldmeister

Ernährung und Diätetik für die Kitteltasche

Von Erika Fink, Frankfurt/M.

2., bearbeitete und erweiterte Auflage 2008.
337 Seiten. Format 11,5 x 16,5 cm.
Kunststoff flexibel.
ISBN 978-3-8047-2442-6

€ 24,- [D]

Ernährung und Diätetik

2. Auflage



Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH Stuttgart

Ausgewogene Ernährung ist gesund und kann helfen, viele Beschwerden zu lindern. Genuss ohne Reue durch individuelle Beratung! Einen langfristigen Erfolgskurs garantieren Informationen mit „hohem Nährstoffgehalt“:

- Ausgewogene, bedarfsdeckende Ernährung
 - die richtigen Empfehlungen für´s ganze Leben: vom Säugling bis ins hohe Alter
 - unterstützende Kost bei 30 gängigen Krankheitsbildern.
- In der 2. Auflage wurden die beratungsstarken Themen: Sekundäre Pflanzeninhaltsstoffe, Lactoseintoleranz und Mikronährstoffe ergänzt und aktualisiert.

Preise jeweils inklusive MwSt. [D], sofern nicht anders angegeben.
Lieferung innerhalb Deutschlands versandkostenfrei
Lieferung ins Ausland zuzüglich Versandkosten.

WVG

Wissenschaftliche
Verlagsgesellschaft
Stuttgart

Birkenwaldstr. 44 · 70191 Stuttgart · Tel. 0711 2582 341 · Fax 0711 2582 390 ·
service@wissenschaftliche-verlagsgesellschaft.de · www.wissenschaftliche-verlagsgesellschaft.de

Heißgeräucherte Brühwürste

Vorkommen von PAK und phenolischen Verbindungen in Abhängigkeit von verschiedenen Räucherbedingungen im Glimmrauchverfahren

Margarete Pöhlmann, Alexander Hitzel, Fredi Schwägele, Karl Speer und Wolfgang Jira

Literatur

- *Antonacopoulos N*: Verbesserte Apparatur zur quantitativen Destillation wasserdampfflüchtiger Stoffe. *Z Lebensm Unters Forsch* **13**, 113–160 (1960).
- *Bratzler LJ, Spooner ME, Weatherspoon JB, Maxey JA*: Smoke Flavor as Related to Phenol, Carbonyl and Acid Content of Bologna. *J Food Sci* **34**, 146–148 (1969).
- EFSA: 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 J* **724**, 1–114 (2008).
- *Frede W* (Hrsg.): Taschenbuch für Lebensmittelchemiker. 2. Auflage, S. 505. Springer Verlag, Berlin (2006).
- *Kjallstrand J, Petersson G*: Phenolic antioxidants in wood smoke. *Sci Total Envir* **277**, 69–75 (2001).
- SANCO: Document SANCO/10619/2009 rev. 3 (21.2.2011) draft Commission Regulation amending Regulation (EC) No. 333/2007 laying down the methods of sampling and analysis for the official control of the levels of lead, cadmium, mercury, inorganic tin, 3-MCPD and benzo(a)pyrene in food (2011).
- *Toth L*: Chemie der Räucherung. 1. Auflage, Verlag Chemie GmbH Weinheim (1982).
- VO (EG) Nr.1881/2006: European Commission, Commission Regulation (EC) No. 1881/2006 of 19 December 2006 setting maximum levels for certain contaminants in foodstuffs. *Off J L* **364**, 5–24 (2006).
- *Wittkowski R*: Phenole im Räucherrauch – Nachweis und Identifizierung. VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim (1985).
- *Ziegenhals K, Hübschmann HJ, Speer K, Jira W*: Fast-GC/HRMS to quantify the EU priority PAH. *J Sep Sci* **31**, 1779–1786 (2008).