

Flüssiger Rauch – eine analytische Herausforderung

Dietrich Meier (Hamburg)

Die Kunst des traditionellen Räucherns gerät immer mehr ins Hintertreffen und wird zunehmend durch die industrielle Anwendung von standardisierten flüssigen Raucharomen ersetzt. Dies ist wirtschaftlicher, soll den Verbraucher von Fisch, Fleisch und Käse aber auch vor unkontrollierbaren toxischen Rauchbestandteilen schützen. Der Rat der Europäischen Kommission hat eine Verordnung über Flüssigrauch und Raucharomen verabschiedet, um die unterschiedlichen Rechtsvorschriften in den einzelnen Mitgliedstaaten zu harmonisieren. Ein wichtiger Aspekt ist dabei der Anteil identifizierbarer Substanzen im Flüssigrauch, der natürlich so groß wie möglich sein sollte. Modernste instrumentelle Analytik, gekoppelt mit einer beträchtlichen Portion Erfahrung, hilft bei der Charakterisierung und Bestimmung der Rauchbestandteile.

Das Räuchern ist neben dem Trocknen und Pökeln vielleicht das älteste Verfahren, um Lebensmittel haltbar zu machen. Die im Rauch enthaltenen Inhaltsstoffe wirken keimtötend und austrocknend. Sie lassen das Eiweiß der Räucherware gerinnen und wirken so konservierend. Darüber hinaus geben sie der Ware Aroma und Farbe, um für den Verbraucher attraktiver zu werden. Im Laufe der letzten fünfzig Jahre wurde die Konservierung immer weniger wichtig. Heutzutage erfolgt das Räuchern von Fisch und Fleisch fast nur aus geschmacklichen Gründen.

In Deutschland ist „frisch entwickelter Rauch“ lebensmittelrechtlich als Zusatzstoff eingestuft. Aus toxikologischen Gründen ist es nur erlaubt, feste Lebensmittel zu räuchern. Raucharomen werden bei uns ebenfalls als zulassungspflichtiges Additiv angesehen, für die aber entsprechende Zulassungskriterien fehlen. Auch in den skandinavischen Ländern ist eine Zulassung für Raucharomen erforderlich. In allen anderen EU-Ländern und außerhalb der EU sind Raucharomen dagegen unbeschränkt einsetzbar, solange der Höchstgehalt an 3,4-Benz(a)pyren nicht überschritten wird.

Als die Flüssigrauchprodukte in den letzten Jahren immer mehr auf den deutschen Markt drängten, mussten sie nach Paragraph 47a des Lebensmittel- und Bedarfsgegenständegesetzes (LMBG) zugelassen und für jedes damit aromatisierte Lebensmittel zusätzlich eine Ausnahmegenehmigung nach Paragraph 37 LMBG beantragt werden. Diese unbefriedigende Situation soll durch eine EU-Verordnung beendet werden, die ab dem 17. Juni 2005 die Zulassung und Charakterisierung aller Raucharomen regelt. Erstmals wurden dadurch gesundheitliche und toxikologische Gesichtspunkte bezüglich Rauch und Raucharomen in der Richtlinie des Europarates veröffentlicht und vom Wissenschaftlichen Ausschuss der EU aufgenommen.

Rauchbestandteile

Räucherrauch ist ein Gemisch aus zahlreichen Verbindungen, von denen bisher über 200 identifiziert wurden (Abb. 1). Je weniger Luftsauerstoff beim Räuchern zugeführt wird, desto größer ist die Vielfalt an organischen Verbindungen.

Wichtige Inhaltsstoffe des Rauches sind Phenole, organische Säuren, Alkohole, Ester und Carbonylverbindungen. Neben den Carbonylverbindungen sind die N-Heterocyden im Wesentlichen für die Farbe verantwortlich. Das typische Raucharoma wird überwiegend durch Phenole und Terpenkohlenwasserstoffe sowie deren Derivate bestimmt. Die konservierenden Eigenschaften werden neben den Phenolen vor allem durch Carbonylverbindungen verursacht.

Außer den erwünschten Bestandteilen kommen im Rauch aber auch gesundheitlich bedenkliche Verbindungen vor, zum Beispiel polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) wie das Benzpyren, Benzfluoren und das Benzanthrazen, die im Tierversuch mutagene oder kanzerogene Wirkungen besitzen. Eine dieser Verbindungen ist das stark krebserregende 3,4-Benz(a)pyren, das durch die Fleischverordnung auf eine Höchstmenge von 1 µg/kg (1 ppb) geräuchertes Fleischerzeugnis begrenzt ist. Diese Substanz gilt auch als Leitsubstanz für andere PAKs, die im Räucherrauch vorkommen können. Generell gilt, je höher die Rauchtemperatur, desto stärker ist die Belastung mit PAKs.

Abb. 1: Beispiel für eine gaschromatographische Analyse von zwei unterschiedlichen Flüssigrauchproben. Probe A hat höhere phenolische Anteile, die in der Mitte und im hinteren Abschnitt des Chromatogramms zu erkennen sind. Sie bewirken den typischen Rauchgeschmack. Bei Probe B überwiegen Carbonylverbindungen und Säuren, die früher eluieren als die Phenole. Diese Stoffe verleihen dem Räuchergut mehr Farbe.

Räuchertechnik

Geräuchert wird im Allgemeinen mit Sägespänen oder -mehl von Buche (in den USA vorzugsweise mit Hickory). Der Buche werden teilweise auch Sägespäne oder -mehl von Erle beigegeben, um die Räucherwaren dunkler zu machen. Die Beimischung von Wacholderbeeren, Kräutern, Tannen- oder Kiefernzapfen und -nadeln dient vor allem der Geschmacksgebung. Seltener werden Fichten- oder Kiefernspäne zum Räuchern verwendet. Wohl jede Räucherei hat eine eigene Mischung entwickelt, die optimal auf die Räucherware abgestimmt ist und für eine individuelle Geschmacksnote sorgt.

Hinsichtlich der Temperaturführung unterscheidet man zwischen:

- Kalträucherung (Rauchtemperatur 15 bis 25 °C), angewandt z. B. bei Rohwurst, rohem Schinken, Cervelatwurst, Mettwurst;
- Warmräucherung (Rauchtemperatur 25 bis 50 °C), angewandt z. B. bei Frankfurter Würstchen;
- Heißräucherung (Rauchtemperatur 50 bis 85 °C), angewandt z. B. bei gekochtem Schinken, Jagdwurst, Aal, Makrele, Sprotten, Heilbutt.

Je höher die Temperatur, desto kürzer verbleibt das Lebensmittel im Rauch. Die Haltbarkeit ist jedoch umso besser, je länger bei niedriger Rauchtemperatur geräuchert wird, da kalter Rauch besser und tiefer in das Räuchergut eindringt.

Die Herstellung von Flüssigrauch

In den letzten Jahren sind verstärkt gesundheitliche Aspekte bei der Bewertung

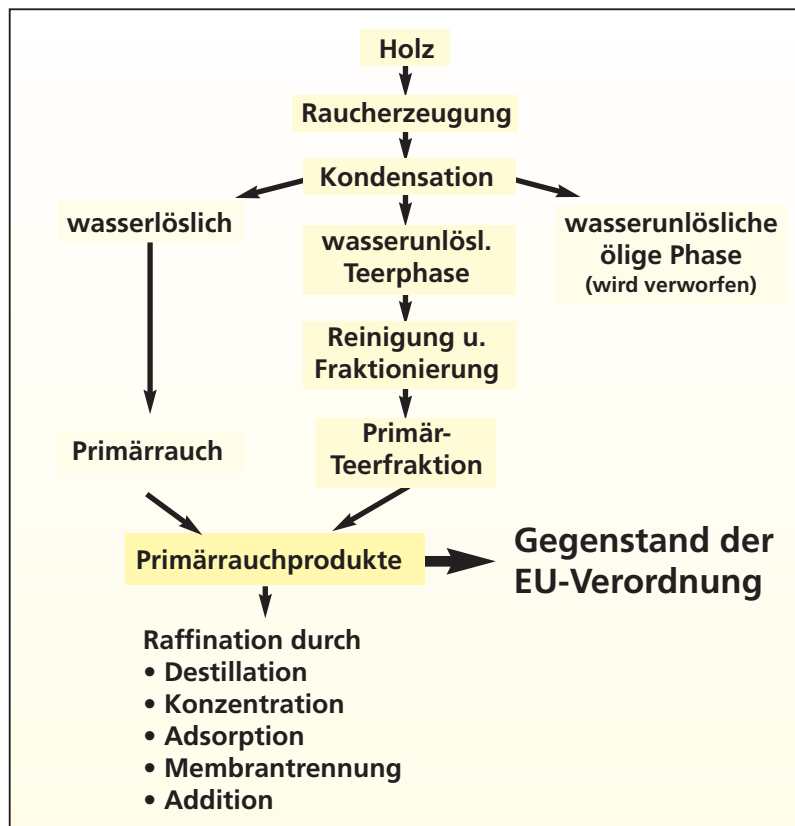
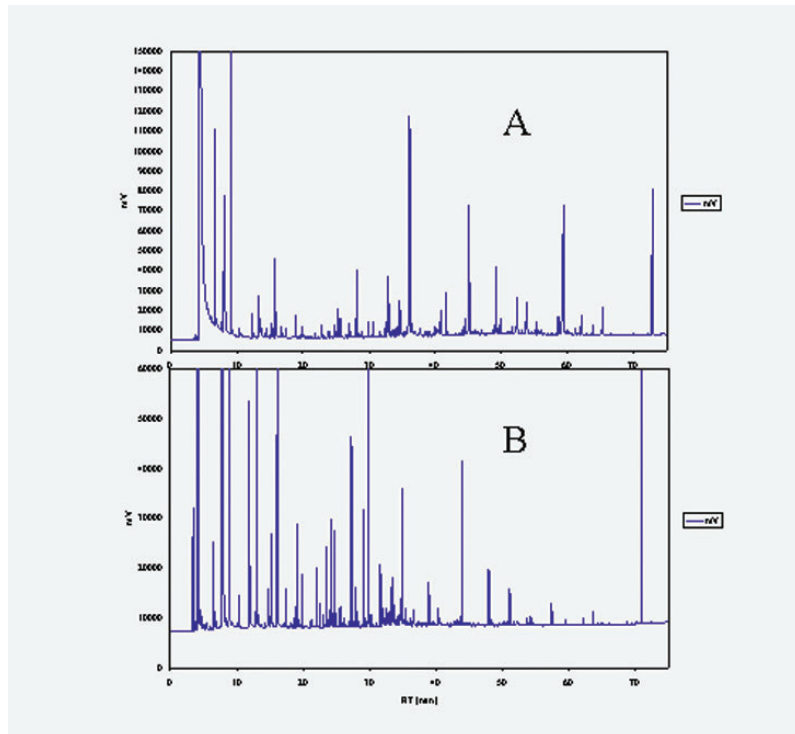


Abb. 2: Einfaches Schema der Prozessstufen zur Herstellung von Flüssigrauchprodukten. Die Primärauchprodukte, aus denen die zahlreichen Endprodukte von Flüssigraucharomen hergestellt werden, sind Gegenstand der EU-Verordnung.

von Lebensmitteln und Herstellungstechnologien in den Vordergrund getreten, die teilweise erhebliche Veränderungen in der Prozessführung ausgelöst haben. So ist Flüssigrauch aus toxikologischer Sicht eine interessante Alternative zum klassischen Räuchern.

Als Flüssigrauch werden Lösungen bezeichnet, die durch Pyrolyse von Holz gewonnen werden: Holz wird unter weitgehendem Ausschluss von Sauerstoff erhitzt, und die entstehenden Rauchgase kon-



Abb. 3: Diese Flasche mit flüssigem Raucharoma stammt aus einem kanadischen Supermarkt und ist für den Endverbraucher bestimmt.

densieren in Lösungsmitteln wie Wasser oder pflanzlichen Ölen. Weltweit gibt es nur etwas mehr als ein halbes Dutzend Produzenten. Die Anlagen für die Flüssigrauchproduktion bestehen zunächst aus den Pyrolyse-Reaktoren, die entweder kontinuierlich oder chargenweise betrieben werden. Die genauen Prozessbedingungen gehören allerdings zu den Firmengeheimnissen. Die flüchtigen Rauchbestandteile werden kontinuierlich durch einen Gasstrom aus der heißen Reaktionszone entfernt und kondensieren in speziellen Anlagen. Man unterteilt die Rohprodukte nach ihrer Löslichkeit in Wasser (Abb. 2): Wasserlösliche Bestandteile heißen „Primärauchkondensate“. Die wasserunlösliche, teerige Phase wird nach der Reinigung (meistens Extraktion) als „Primärteerfraktion“ bezeichnet. Beide Produkte werden in der Regel durch weitere Prozessschritte wie Extraktion, Destillation, Konzentration durch Verdampfung, Absorption oder Membrantrennung raffiniert. Bei der Kondensation bilden sich auch noch andere wasserunlösliche ölige Substanzen, die aber nicht verwertet werden.

Die Verwendung von Flüssigrauch ist wirtschaftlicher als der Betrieb von konventionellen Räucheröfen. Flüssigrauch ist preisgünstiger, darüber hinaus lässt er sich standardisieren. Dadurch können Räucherwaren mit konstanter Qualität, Geschmack und Aussehen hergestellt werden. Die industrielle Anwendung von Flüssigrauch kann als Aerosol (Nebel), über ein Tauchbad oder durch Berieseln erfolgen.

Durch spezielle Fraktionen des Flüssigrauchs lassen sich auch nur Bräunungseffekte erzielen, sodass ein schwarzgeräucherter Schinken ohne aufdringliches Raucharoma produziert werden kann. In den Ursprungsländern des Flüssigrauchs, USA und Kanada, gibt es sogar Flüssigraucharomen für den Endverbraucher im Supermarkt (Abb. 3).

Untersuchungen an Flüssigrauch

Die bereits erwähnte EU-Verordnung enthält Auflagen für die Zulassung der Primärprodukte. Die Hersteller von Flüssigrauch müssen folgende Angaben machen:

- verwendete Holzart;
- genaue Angaben über die Produktionsmethode der Primärprodukte und die Weiterverarbeitung zu Flüssigrauchderivaten;
- die qualitative und quantitative Analyse der Primärprodukte und die Charakterisierung desjenigen Anteils, der nicht identifizierbar ist. Dieser sollte möglichst klein sein.
- Einsatz einer validierten Methode zur Probenahme, Identifizierung und Charakterisierung der Primärprodukte;
- Informationen über die beabsichtigte Einsatzmenge;
- toxikologische Daten.

Aufgrund der gesetzlichen Vorgaben wurde nach einer praxistauglichen Methode gesucht, um möglichst viele Bestandteile der Flüssigrauchprodukte bestimmen zu können. An der Bundesforschungsanstalt für Forst- und Landwirtschaft (BFH) werden im Institut für Holzchemie und chemische Technologie des Holzes seit etwa 20 Jahren Forschungsthemen zur Verflüssigung von Lignocellulosen bearbeitet. Im Fokus steht dabei die Gewinnung von flüssigen Energieträgern und Chemie-Rohstoffen (vgl. Forschungsreport 1/1999). Dazu muss die Zusammensetzung der Produkte aufgeklärt werden, denn nur so lassen sich Produktqualität und Verwertungspfade beurteilen.

Im Verlauf dieser Arbeiten wurden mit einem Mikro-Pyrolysator, der mit einem Gaschromatographen mit massenselektivem Detektor (Py-GC/MS-System; Abb. 4) gekoppelt ist, die thermischen Zersetzungsprodukte erfasst. Auf diese Weise wurde eine Bibliothek der Massenspektren angelegt, die mittlerweile mehr als 200 holzspezifische Substanzen enthält. Mit Hilfe des Massenspektrums, das quasi den Fingerabdruck einer chemischen Verbindung darstellt, und der Retentionszeit – die Zeit, die eine Substanz braucht, um die GC-Trennsäule zu durchlaufen – lassen sich einzelne Komponenten der komplexen Pyrolyseprodukte eindeutig identifizieren (Abb. 5). Dieses Fachwissen bildet die Grundlage für die Entwicklung einer gaschromatographischen Methode zur umfangreichen Charakterisierung von Flüssigrauch. Eine solche Methode wird von der Europäischen Zulassungsbehörde zum Standard für die Flüssigrauchproduzenten vorgeschrieben werden.



Abb. 4: GC/MS-Analysensystem mit Pyrolyseaufsatz für feste Holzproben (Mitte) und automatischem Probengeber für die Injektion flüssiger Proben.

Für die Analyse der Primärauchprodukte wird zunächst ihr Wassergehalt durch Titration bestimmt. Damit kann der Gehalt an organischen Bestandteilen ermittelt werden. Jede Probe wird daraufhin einmal im GC/MS-System zur Produkt-

identifizierung und einmal im GC/FID (Flammenionisationsdetektor)-System zur Produktquantifizierung gemessen.

Mit Hilfe der Methode des Internen Standards lässt sich die genaue Menge einer Substanz bestimmen. Voraussetzung hierfür ist die Ermittlung des Responsefaktors jeder einzelnen Substanz im GC/FID-System. Der Responsefaktor hängt in starkem Maße von der chemischen Struktur der Verbindung ab und wird der Einfachheit halber mit dem Responsefaktor

des Internen Standards verglichen. Um eine gleichmäßige Analysenqualität sicherzustellen, müssen die Responsefaktoren in regelmäßigen Abständen überprüft und gegebenenfalls korrigiert werden, was einen erheblichen Kalibrierungsaufwand darstellt. Diese Aufgabe lässt sich aber bewältigen, wenn die GC-Analyse hinreichend automatisiert ist.

Weitere Arbeiten notwendig

Zurzeit können etwa 85-95 Prozent der gesamten Peakfläche eines Chromatogramms identifiziert werden, was etwa 50-60 Gewichtsprozent der gesamten Probe entspricht. Diese Lücke weiter zu schließen bleibt eine analytische Herausforderung und ist Gegenstand laufender und zukünftiger Forschungsarbeiten. ■



Dr. Dietrich Meier,
Bundesforschungsanstalt für Forst- und Holzwirtschaft,
Institut für Holzchemie und chemische Technologie
des Holzes, Leuschnerstr. 91, 21031 Hamburg.
E-mail: d.meier@holz.uni-hamburg.de

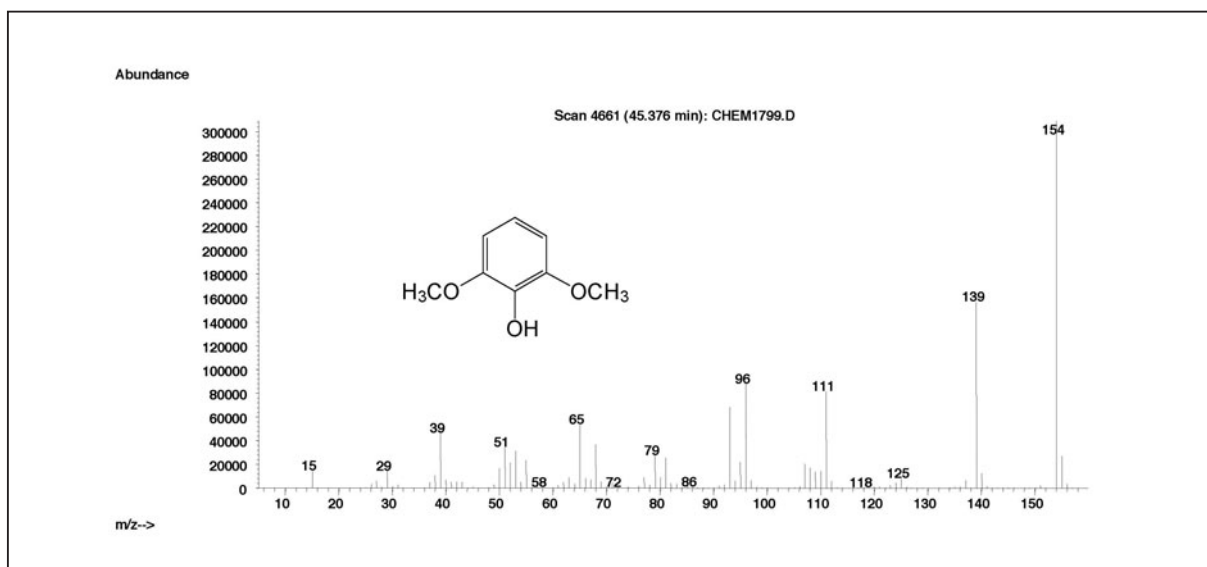


Abb. 5: Massenspektrum von Syringol, einer wichtigen, organoleptisch relevanten phenolischen Verbindung im Rauch von Laubhölzern.