

## Chemische Vorgänge beim Pökeln und Räuchern

Chemical reactions of curing and smoking

W. JIRA

### Zusammenfassung

Das zum Pökeln in Form von Nitritpökelsalz eingesetzte Nitrit weist antimikrobielle, antioxidative sowie Pökelrot- und Pökelaroma bildende Eigenschaften auf. Die hierfür verantwortlichen komplizierten chemischen Vorgänge werden soweit bekannt in einfacher Form beschrieben. Auch die Problematik einer möglichen Bildung von Nitrosaminen wird angesprochen.

Räuchern durch frisch erzeugten Rauch oder Flüssigrauch erzeugt eine Vielzahl von Substanzen mit antimikrobiellen, antioxidativen, geschmacklichen wie färbenden Eigenschaften. Aber auch unerwünschte polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) können entstehen. Derzeit wird an der BAFF untersucht, welche kanzerogenen PAK in geräucherten Fleischerzeugnissen relevant sind.

### Summary

Nitrite, used for curing (in form of curing salt), shows antimicrobial and antioxidative properties and also results in heat stable red colour and the formation of curing flavour. The complicated chemical processes responsible for these effects are described in an easy understandable way. Also the problem of a possible formation of nitrosamines is discussed.

Smoking with fresh developed smoke or liquid smoke generates a multitude of substances with antimicrobial, antioxidative, flavourful and colouring properties. However the undesired formation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) is possible. Presently, it is investigated at the BAFF which carcinogenic PAH are of relevance in smoked meat products.

---

<b>Schlüsselwörter</b>	Pökeln – Nitrit – Stickoxid-Häm – Nitrosamine – Räuchern – kanzerogene PAK – Benzo[a]pyren
<b>Key Words</b>	curing – nitrite – nitric oxide heme – nitrosamines – smoking – carcinogenic PAH – benzo[a]pyrene

---

### Einleitung

Die Haltbarmachung von Fleisch durch Salzen (Pökeln) ist schon sehr lange bekannt. Unter Pökeln versteht man heute die Behandlung von Fleisch und Fleischerzeugnissen mit Kochsalz bei gleichzeitiger Zugabe von Nitrit und/oder Nitrat zum Zweck der Konservierung und Farbstabilisierung. Etwa 90 % aller in Deutschland hergestellten Fleischwaren sind gepökelt. Nach dem Pökeln wird ein Großteil der Fleischwaren geräuchert. Die Räucherung stellt eines der ältesten Konservierungs-

verfahren dar und dient der Verlängerung der Haltbarkeit, der Farbgebung und der Bildung eines Raucharomas. Beim Pökeln und Räuchern laufen eine Vielzahl chemischer Vorgänge ab, die größtenteils erwünscht sind. Aber auch unerwünschte Produkte können gebildet werden.

### Chemische Vorgänge beim Pökeln

Der Zusatz von Nitritpökelsalz in Fleischerzeugnissen ist gesetzlich begrenzt. Bis 1998 war nach der Fleisch-Verordnung der Zusatz von Nitritpökelsalz zu Fleisch

und Fleischerzeugnissen außer zu Brühwürsten, die zum Braten vorgesehen sind, wie Weißwürsten, Wollwürsten und Fleischklößen bis zu einer Höchstmenge von 150 mg/kg (für Rohschinken) bzw. 100 mg/kg für andere Fleischerzeugnisse erlaubt. Die Gesetzgebung der EU

(Anhang III Teil C der EU-Richtlinie 95/2) für Nitrit und Nitrat ist 1998 in Deutschland in der Zusatzstoff-Zulassungsverordnung umgesetzt worden (Tab.1) und führte zu einem Übergang von einer Regelung von Zusatzmengen zu Restmengen von Nitrit (und Nitrat) in Fleischerzeugnissen.

Tab. 1: Zusatzstoff-Zulassungsverordnung (BGBl. 1998, I S. 230)  
Zusatzstoffe, die nur für bestimmte Lebensmittel zugelassen sind  
(hier nur für Fleischerzeugnisse) Nitrite und Nitrate

E-Nummer	Zusatzstoff	Lebensmittel	Zugesetzte Menge (Richtwert) mg/kg	Höchstmenge mg/kg
1	2	3	4	5
E 249 E 250	Kaliumnitrit Natriumnitrit (Zusatz zu Lebensmitteln nur als Nitritpökelsalz)	Nichthitzebehandelte gepökelte und getrocknete Fleischerzeugnisse	150 <sup>(1)</sup>	50 <sup>(2)</sup>
		Andere gepökelte Fleischerzeugnisse; Fleischerzeugnisse in Dosen Foie gras, foie gras entier, blocs de foie gras	150 <sup>(1)</sup>	100 <sup>(2)</sup>
		Gepökelter Speck		175 <sup>(2)</sup>
E 251 E 252	Natriumnitrat Kaliumnitrat	Gepökelte Fleischerzeugnisse; Fleischerzeugnisse in Dosen	300	250 <sup>(3)</sup>

<sup>(1)</sup> Kaliumnitrit (E 249) und Natriumnitrit (E 250), einzeln oder vermischt, ausgedrückt als NaNO<sub>2</sub>

<sup>(2)</sup> Höchstmengen von Kaliumnitrit (E 249) und Natriumnitrit (E 250), einzeln oder vermischt, in den Lebensmitteln zum Zeitpunkt der Abgabe an den Endverbraucher, ausgedrückt als NaNO<sub>2</sub>

<sup>(3)</sup> Ausgedrückt als NaNO<sub>3</sub>

An der Bundesanstalt im Zeitraum von 1997 bis 2003 durchgeführte Untersuchungen (DEDERER, 2002) von Nitrat und Nitrit in Brühwürsten ergaben einen mittleren Gehalt an Restnitrit von 12,9 mg/kg. Vergleicht man dieses Ergebnis mit der geschätzten Zugabemenge an Nitrit von 80-100 mg/kg und der gesetzlich zulässigen Restmenge von 100 mg/kg, so ergeben sich erhebliche Differenzen. Diese gesetzliche Regelung könnte zu einer technologisch weit überhöhten Anwendung von Nitrit reizen. Über die technologisch ausreichenden Zusatzmengen, bei denen die positiven Wirkungen des Nitrits noch entfaltet werden können, berichtet LÜCKE (1999). Die positiven Wirkungen des Zusatzes von Nitritpökelsalz zu Fleischwaren sind:

- Hemmung bestimmter unerwünschter und gefährlicher Mikroorganismen
- Antioxidative Wirkung
- Bildung der hitzestabilen Pökelfarbe
- Bildung des Pökelaromas

#### **Hemmung bestimmter unerwünschter und gefährlicher Mikroorganismen**

Nitrit und Nitrat sind in der Richtlinie Nr. 95/2/EG (Anhang III, Teil C) nur als Konservierungsstoffe zugelassen. In diesem Zusammenhang wurde vor allem mit einer Wirkung von Nitrit gegen *Clostridium botulinum* argumentiert. Diese Einschätzung gründet sich vor allem auf Studien mit experimentell beimpften Kulturmedien und Fleischerzeugnissen, die ohne Kühlung

gelagert wurden. Ein Nitritzusatz senkte die Wahrscheinlichkeit der Bildung von Botulinum-Toxin während der Lagerung dieser Produkte ohne Kühlung im allgemeinen um etwa 1-2 Zehnerpotenzen (Übersicht bei HAUSCHILD, 1982; LÜCKE und ROBERTS, 1993). In der Praxis hat sich jedoch gezeigt, dass das Risiko Botulinum-Toxin z.B. über Bacon aufzunehmen verschwindend niedrig ist, unabhängig vom Nitritzusatz. Zu Beginn der Rohwurstreifung trägt Nitrit merklich zur Hemmung Gram-negativer Bakterien, insbesondere von Salmonellen bei (HECHELMANN *et al.*, 1974).

### Die antioxidative Wirkung des Nitrits

Die antioxidative Wirkung des Nitrits besteht zum einen in seiner Sauerstoffverbrauchenden Oxidation zu Nitrat, zum anderen darin, dass stabile Komplexe zwischen häm-gebundenem Eisen und Nitrit gebildet werden, wodurch eine Freisetzung von Eisenionen verhindert wird und somit keine freien Eisenionen ( $\text{Fe}^{2+}$ ) für eine Initiierung der Lipidperoxidation (LPO) zur Verfügung stehen. Nitrit ist jedoch auch in der Lage, freie Eisenionen durch Bildung von inaktiven Chelatkomplexen abzufangen.

Nitrit kann aber wahrscheinlich auch mehrfach ungesättigte Fettsäuren durch Ausbildung von Nitro-Nitroso-Addukten stabilisieren und somit Phospholipide in den Zellmembranen gegenüber Lipidperoxidation schützen und dadurch die Stabilität des mit Nitritpökelsalz behandelten Fleischerzeugnisses während der Lagerung erhöhen. Die antioxidative Wirkung des Nitrits beschränkt sich nicht nur auf die Hemmung der LPO. Der Zusatz von Nitrit zu Wurstwaren führt auch zu einem geringerem Gehalt an Cholesterinoxiden, denen gesundheitlich bedenkliche Eigenschaften zugeschrieben werden, da sie sich im Tierversuch als zell- und gefäßschädigend erwiesen haben. Nitrit kann zudem verschiedene Verbindungen wie z.B. S-Nitrosocystein bilden, welche antioxidative Eigenschaften besitzen.

### Bildung der hitzestabilen Pökelfarbe

Ein besonders wichtiger Aspekt der Behandlung von Fleischerzeugnissen mit Nitritpökelsalz ist die resultierende Umrötung, die zu einer stabilen Farbe führt, die einen dem rohen Fleisch ähnlichen Farbton besitzt. Chemisch gesehen beruht die zu beobachtende Farbveränderung auf einer Derivatisierung des Myoglobins. Dieses ist in der Muskulatur für die Sauerstoffversorgung verantwortlich. Myoglobin besteht aus zwei chemisch unterschiedlichen Teilen, dem farbgebenden, eisenhaltigen Häm und einem Eiweißkörper, dem farblosen Globin. Im Zentrum der Hämgruppe liegt beim Myoglobin Eisen als zweiwertiges positives Ion gebunden vor. Eisen hat das Bestreben, Komplexverbindungen mit sechs Liganden einzugehen. Vier dieser sechs Koordinationsstellen des Eisens sind im Häm durch Pyrrol belegt, über die fünfte ist es durch einen Histidinrest mit dem Eiweißkörper Globin verbunden. An die verbleibende sechste Bindungsstelle lagert sich normalerweise Sauerstoff reversibel an. Bei der Behandlung mit Nitritpökelsalz entsteht in einer irreversiblen Reaktion als farbgebendes Molekül das hitzestabile Stickoxid-Häm, welches pentakoordiniert vorliegt (siehe Abb. 1). Die Bindung zwischen dem Histidinrest des Globineiweißes und dem Eisen im Myoglobin ist gelöst.

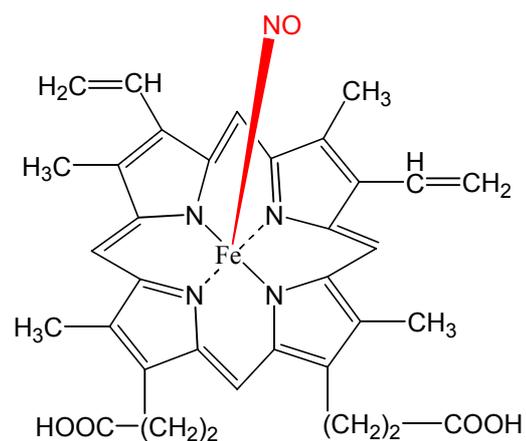


Abb. 1: Struktur des Stickoxid-Häms

## Das Pökelaroma

Die Rolle des Nitrits bei der Entwicklung des charakteristischen Pökeleruchs und -geschmacks (Pökelaroma) ist komplex, und die chemischen Reaktionen, die im Fleisch ablaufen, sind noch nicht ausreichend geklärt. Es gibt jedoch zahlreiche Hinweise darauf, dass die Ausbildung des Pökelaromas nicht auf eine einzelne chemische Verbindung oder Verbindungsklasse zurückzuführen ist, sondern aus dem Zusammenwirken vieler verschiedener Substanzen resultiert.

Es wird vermutet, dass Verbindungen, die durch die Bindung von Stickoxid oder Nitrit an Proteine oder Fette sowie durch die Abspaltung von Stickstoff ( $N_2$ ) (z. B. bei der Abspaltung von Stickstoff aus Aminosäuren und einigen Folgeschritten) entstehen, zum Pökelaroma beitragen. Es konnte gezeigt werden, dass Proteine in der Lage sind, deutliche Mengen an Nitrit zu binden. In diesem Zusammenhang entstehen modifizierte Aminosäuren wie z. B. 3-Nitrotyrosin und N-Nitrosotryptophan.

Durch die Reaktion von Fettsäuren mit Nitrit entstehen möglicherweise Alkyl-nitrate und Alkylnitrile, die mit verschiedenen Kettenlängen in Bacon nachgewiesen werden konnten. Es gibt jedoch auch zahl-

reiche Hinweise darauf, dass das Pökelaroma auf die antioxidativen Eigenschaften des Nitrits zurückzuführen ist. Dies würde bedeuten, dass der Zusatz von Nitritpökelsalz nicht das Aroma des Fleischerzeugnisses verfälscht, sondern vielmehr das ursprüngliche Aroma konserviert.

## Unerwünschte Vorgänge

Als unerwünschter Vorgang beim Einsatz von Nitrit ist in erster Linie die Bildung von sogenannten N-Nitrosaminen (NA) zu nennen. Nitrosamine entstehen durch Nitrosierung von sekundären Aminen. Die Chemie der Nitrosierung ist ebenfalls ein sehr komplexer und noch nicht vollständig geklärt Vorgang, der stark vom pH-Wert abhängig ist. Die häufigsten in unserer Nahrung vorkommenden Nitrosamine sind die flüchtigen Substanzen (Abb. 2) N-Nitroso-dimethylamin (NDMA), -piperidin (NPIP), -pyrrolidin (NPYR), -thiazolidin (NTHZ) sowie die nicht flüchtigen -sarkosin (NSAR), -hydroxyprolin (NHPRO), -prolin (NPRO) und -thiazolidin-4-carbonsäure (NTCA) (TRICKER, 1997).

Von diesen Verbindungen sind aber nur NDMA, NPIP und NPYR als starke Kanzerogene bekannt, NSAR als schwaches Kanzerogen.

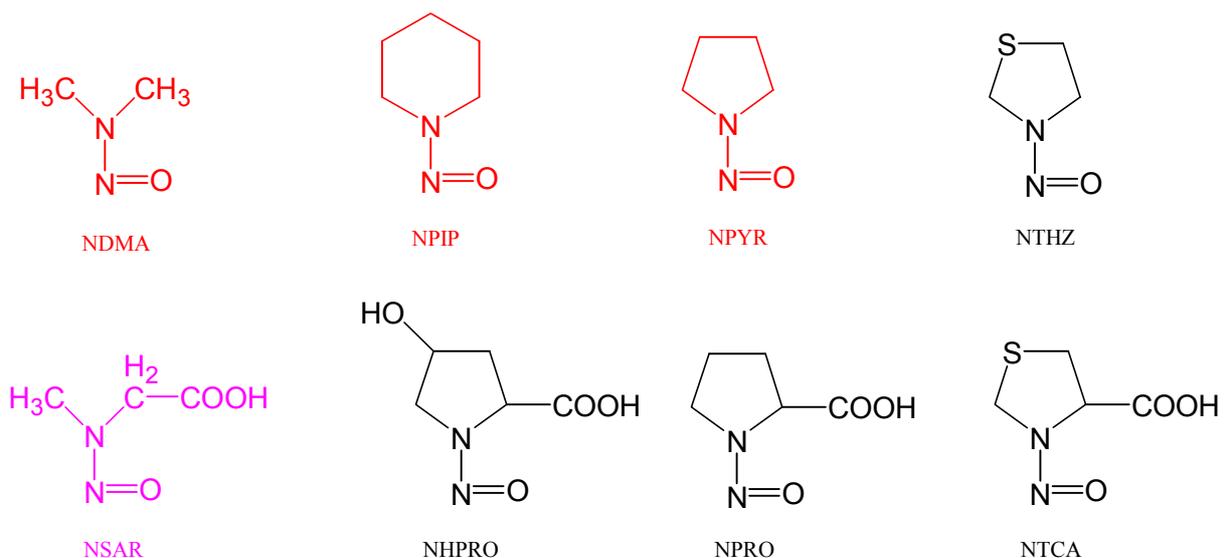


Abb. 2: Nitrosamine in unserer Nahrung

NDMA ist das kanzerogene Nitrosamin, welches in gepökelteten Fleischerzeugnissen am häufigsten nachgewiesen werden kann. Das zur Bildung von NDMA notwendige Dimethylamin kann sich aus Lecithin, der Aminosäure Sarkosin, aus Kreatin oder Kreatinin bilden.

Das zur Bildung von NPIP benötigte Piperidin kann leicht durch alkalische Hydrolyse von Piperin, dem wichtigsten Scharfstoff des Pfeffers entstehen.

Das Auftreten von NPYR beschränkt sich im wesentlichen auf die anglo-amerikanischen Länder, wo es in zubereitetem Bacon nach dem Erhitzen (Braten, Grillen) vorliegt. Dabei wird das Lebensmittel oft Temperaturen von deutlich über 150 °C ausgesetzt, was zu einem wasserfreien Produkt und zur Decarboxylierung der Aminosäure Prolin unter Bildung von Pyrrolidin und letztlich zu erhöhten Konzentrationen an NPYR führt. Neuere Untersuchungen haben ergeben, dass der Gehalt an NPYR in Fleischerzeugnissen mit dem Gehalt an biogenen Aminen anstieg. Dies könnte auf einen anderen Weg der Bildung von Pyrrolidin hindeuten, nämlich den unter Ringschluss aus den biogenen Aminen Putrescin, Spermin oder Spermidin. Daneben konnten auch deutliche Mengen an Pyrrolidin in Paprika nachgewiesen werden.

Wie in anderen Lebensmitteln kommt auch in Fleischerzeugnissen den flüchtigen Nitrosaminen Nitrosodimethylamin (NDMA), Nitrosopiperidin (NPIP) und Nitrosopyrrolidin (NPYR) die größte Bedeutung zu. Die Bildung von Nitrosaminen in Fleischerzeugnissen ist jedoch nur unter den folgenden Bedingungen möglich:

1. **Nitrit muss vorhanden sein.** Dies trifft für umgerötete Fleischerzeugnisse, nicht jedoch für Fleisch und „weiße“ Ware zu.
2. **Vorhandensein von sekundären Aminen.** In Brüh-, Kochwurst und Koch-

schinken sind keine bzw. nur sehr geringe Mengen an sekundären Aminen enthalten oder werden kaum beim Verarbeitungsprozess gebildet, da hierzu frisches Fleisch verwendet wird.

3. **Der pH-Wert muss niedrig (<5,5) sein.** Dies trifft nur für fermentierte Produkte zu.
4. **Herstellungsbedingungen bei hoher Temperatur (> 130 °C, Bildung von NPYR) oder lange Lagerzeit bei Raumtemperatur (NDMA, NPYR).** Trifft nur beim Grillen, Braten bzw. Rohproduktreifeung zu.

In der Praxis bedeutet dies, dass in Frischfleisch und „weißer“ Ware (Bratwurst, Gelbwurst) bei der Zubereitung keine Nitrosaminbildung erfolgt, da diese Erzeugnisse kein Nitrit enthalten. Brüh-, Kochwurst und Kochschinken können zwar Nitrit enthalten, jedoch werden diese Fleischerzeugnisse unter Verwendung von Frischfleisch hergestellt, das keine oder nur sehr geringe Mengen an sekundären Aminen enthält. Bei sachgerechter Herstellung können sich daher keine Nitrosamine bilden. Die umgerötete Ware sollte aber nicht gegrillt bzw. gebraten werden. Rohwürste und Rohschinken werden entweder mit Nitrit oder Nitrat gepökelt, wobei letzteres erst nach Reduktion zu Nitrit wirkt. Bei der längeren Reifung bilden sich kleine Mengen an sekundären Aminen aus freigesetzten Aminosäuren. Der pH-Wert sinkt oft unter 5,5. Da aber bei Rohprodukten Temperaturen von +25 °C kaum überschritten werden und meist bei 15 °C und tiefer lagern, verläuft die Bildung von Nitrosaminen nur sehr langsam.

An der BAFF (KÜHNE, 1995) wurden Rohwürste und Rohschinken hinsichtlich ihres Gehaltes an den Nitrosaminen NDMA, NPIP und NPYR untersucht und dabei nur sehr geringe Mengen gefunden (siehe Tab. 2).

Tab. 2: Nitrosaminverteilung in Rohwurst und Rohschinken nach Konzentrationsbereichen (KÜHNE, 1995)

		N-Nitrosamingehalte [ $\mu\text{g}/\text{kg}$ ]					> 5	< 1 [%]
		0-0,5	0,5-1	1-2	2-5			
Nitrosamin		Anzahl der Proben						
Rohwurst N = 33	NDMA	15	11	5	2	–	79	
	NPIP	29	1	1	–	2	91	
	NPYR	33	–	–	–	–	100	
Rohschinken N = 48	NDMA	27	14	7	–	–	85	
	NPIP	40	2	3	1	2	87	
	NPYR	48	–	–	–	–	100	

Nitrosamine in Fleischerzeugnissen sind hauptsächlich im Zusammenhang mit Bacon oder eventuell bei der Zubereitung von Pizza ein Problem. Wird Bacon bis zum totalen Fettverlust ausgebraten, bildet er bei Temperaturen von 130 °C und höher Nitrosamine. Auch hochoverhitze Salami auf Pizza kann ein Problem darstellen, falls das Fett aus der Salami ausgeschmolzen ist. Dies ist allerdings nur selten der Fall. Untersuchungen des Bundesgesundheitsamtes haben ergeben, dass Pizza und Toast nur wenig belastet sind (WIEGLER *et al.*, 1994). Dieses Ergebnis deckt sich mit unseren Beobachtungen, wonach ein gepökelt und erhitztes Produkt ein dennoch weitgehend NPYR-freies Nahrungsmittel darstellt, wenn es noch ausreichend Wasser enthält. Die Anwesenheit von Wasser ist zum einen ein Indikator dafür, dass beim Erhitzen eine Temperatur von 100 °C nicht wesentlich überschritten wird, andererseits kann austretender Wasserdampf bereits gebildete Nitrosamine als ‚Schlepper‘ mit austreten lassen. Toast Hawaii (Käse mit Kochschinken) stellt kein Problem dar, da bei der Zubereitung keine 100 °C erreicht werden und die Einwirkungszeit kurz ist.

Eine Unterdrückung der Nitrosaminbildung kann durch Zugabe eines Überschusses an Ascorbinsäure bzw. durch Zusatz von  $\alpha$ -Tocopherol erreicht werden. Es konnte gezeigt werden, dass Ascorbat und  $\alpha$ -Tocopherol zusammen eine stärkere inhibitorische Wirkung auf die Nitrosamin-

Bildung besitzen als die einzelnen Verbindungen.

#### Alternativen zu Nitritpökelsalz

Die Notwendigkeit eines Ersatzes der herkömmlichen Pökellung mit Nitritpökelsalz durch nitritfreie Pökelsysteme wird vielfach mit der Bildung von krebserregenden Nitrosaminen begründet. In diesem Zusammenhang sollte jedoch nicht außer acht gelassen werden, dass sowohl NO als auch Nitrosamine endogen z. B. bei fiebrigen Zuständen synthetisiert werden können.

Die Wahrscheinlichkeit, eine einzige Verbindung zu finden, die alle Vorteile des Nitrits in sich vereint, ist gering. Deshalb wurden in der Vergangenheit separate Verbindungen gesucht, die die einzelnen positiven Wirkungen des Nitrits besitzen können. Als Ersatz für die farbgebende Wirkung des Nitrits wurde der Einsatz von Dinitrosyl-Ferrohaemochrom vorgeschlagen (PEGG, 2000). Diese Substanz wird durch chemische Modifikation von Hämoglobin im Labor gewonnen und erfüllt daher nicht die Kriterien der International Federation of Organic Agriculture Movements (IFOAM) für eine Zulassung. In jüngster Vergangenheit wurde Rotschimmelreis (Angkak) als Nitritalternative vorgeschlagen (VÖSGEN, 1997). In zahlreichen Rotschimmelreisprodukten konnte jedoch das nierenschädigende Mykotoxin Citrinin in beträchtlichen Mengen nach-

gewiesen werden. Zudem ist die Zusammensetzung von Rotschimmelreis-Extrakten sehr variabel und die Kenntnisse über deren Inhaltsstoffe ungenügend (WILD, 2000). Aus diesem Grund darf Rotschimmelreis nicht zur Herstellung von Lebensmitteln verwendet werden, da er als zulassungsbedürftiger, aber nicht zugelassener und somit verbotener Lebensmittelzusatzstoff zu betrachten ist (BERTLING, 2000).

## **Chemische Vorgänge beim Räuchern**

### **Raucherzeugung**

Neben der Konservierung steht beim Räuchern eine positive Beeinflussung von Aussehen, Geruch und Geschmack im Vordergrund. Bei der Räucherung muss grundsätzlich unterschieden werden zwischen der Behandlung mit Räucherrauch und Flüssigrauch (Rauchkondensat). Nach der Zusatzstoff-Zulassungsverordnung wird unter dem Begriff „Räucherrauch“ der „frisch entwickelte Rauch aus naturbelassenen Hölzern und Zweigen, Heidekraut und Nadelholzsamenständen, auch unter Mitverwendung von Gewürzen“ verstanden. Die Erzeugung des Räucherrauchs erfolgt heute mittels elektronisch gesteuerter Raucherzeuger. Es wird zwischen Exothermrauch (Glimmrauch) und Endothermrauch (Pyrolyserauch) unterschieden. Bei der Erzeugung von Exothermrauch wird im Gegensatz zum Endothermrauch zumindest ein Teil der primären Pyrolyseprodukte höheren Temperaturbelastungen ausgesetzt, wobei durch weitere Pyrolyse und Oxidation (Kondensation, Polymerisation) die Entstehung zusätzlicher Rauchkomponenten möglich ist. Flüssigrauch entsteht durch Kondensation von frisch entwickeltem Räucherrauch. Ein weiteres Fraktionieren der Rauchkondensate (z. B. durch Ether-Extraktion) liefert toxikologisch weniger bedenkliche Produkte. Die Anwendung von Flüssigrauch kann als Aerosol (Nebel), über ein Tauchbad oder durch Berieseln erfolgen.

Flüssigrauch besitzt bei richtiger Anwendung deutliche Vorteile gegenüber normalem Räucherrauch, da es weit weni-

ger Emissionen und auch eine deutlich geringere Abwasserbelastung verursacht. Die kommerzielle Anwendung von Flüssigrauch in der Lebensmittelindustrie ist weltweit – in vielen Ländern generell, aber nicht in Deutschland – gestattet. Als Grund dafür wird angegeben, dass die Räucherstoffe bei der Flüssigrauchanwendung eine geringere Eindringtiefe in das Fleischergebnis haben, was zu einer eingeschränkten Haltbarkeit und Konservierung führt. Seit 1992 kann jedoch eine Ausnahmeregelung zur äußerlichen Anwendung von Flüssigrauch beantragt werden.

### **Inhaltsstoffe des Räucherrauchs und ihre Wirkungen**

Als Ausgangsmaterial für die Gewinnung des Räucherrauchs dient in erster Linie das Holz. Holz besteht zu etwa 50 % aus Cellulosen und zu je 25 % aus Hemicellulosen (Polyosen) und Ligninen. Neben den drei Grundbestandteilen enthalten die Hölzer unterschiedlich zusammengesetzte Harze, etherische Öle und andere Einlagerungen, die das Raucharoma beeinflussen können.

Räucherrauch entsteht in einer zweiphasigen Reaktion. Zunächst bilden sich im Pyrolyse-Schritt thermische Abbauprodukte, die anschließend unter Sauerstoff-Einfluss oxidiert werden. Bislang wurden mehr als 300 flüchtige Verbindungen identifiziert, und zwar hauptsächlich Phenole, organische Säuren und Carbonylverbindungen. In der nichtflüchtigen Fraktion findet man Teer, Harze und Ruß.

Phenole besitzen antimikrobielle Wirksamkeit, da sie für zahlreiche Mikroorganismen toxisch sind. Zudem besitzen Phenole besondere Bedeutung aufgrund ihrer antioxidativen Eigenschaften. Sie sind in der Lage, atomaren Wasserstoff abzugeben, dadurch Fettsäureradikale abzufangen und somit die Lipidperoxidation zu verhindern. Dabei geht Phenol in ein Phenolradikal über, das durch Synergisten wie die Ascorbinsäure (Vitamin C) wieder in die phenolische Form zurückgeführt werden kann oder nach Abgabe eines weiteren Wasserstoffs zum Chinon oxidiert

wird. Phenole entstehen durch Pyrolyse von Lignin, wobei sich die Phenole von Hartholz- und Weichholzrauch beträchtlich unterscheiden. Im Räucherrauch aus Hartholz dominieren die Syringolphenole, das sind phenolische Verbindungen, die in den beiden ortho-Positionen (am Benzolring benachbarte Gruppe zur OH-Gruppe) neben der phenolischen Hydroxylgruppe eine sogenannte Methoxygruppe (OCH<sub>3</sub>) enthalten. Im Räucherrauch aus Weichhölzern überwiegen die Guajakolphenole mit einer Methoxygruppe in der ortho-Position neben der phenolischen Hydroxylgruppe (siehe Abb. 3).

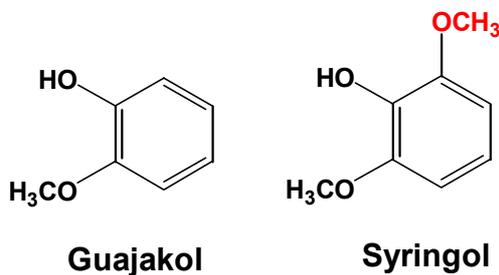


Abb. 3: Guajakol und Syringol

Diese Verbindungen dürften entscheidend für die sensorischen Unterschiede bei hartholz- und weichholzgeräucherten Fleischerzeugnissen sein. Die Guajakolphenole können theoretisch mit Restnitrit in gepökelten Fleischerzeugnissen reagieren. Dabei entstehen sogenannte o-Nitrophenole, die als allergene Verbindungen gelten und Auslöser einer Reihe von Allergien sein sollen. Nach Untersuchungen an der BAFF kommen derartige o-Nitrophenole allerdings nur in so geringen Mengen vor, dass sie aus gesundheitlicher Sicht als unbedenklich zu bewerten sind. Für das Aroma geräucherter Fleischerzeugnisse sind insbesondere die phenolischen Verbindungen 4-Methylguajakol, Isoeugenol, Dimethylphenol und Syringaldehyd verantwortlich.

Die Zahl der nachgewiesenen N-Heterocyclen im Räucherrauch ist wegen des niedrigen Eiweißgehaltes des Holzes recht gering. Drei Typen von N-haltigen Verbindungen wurden identifiziert: Pyrrole, Pyrazine und Carbazole.

Sowohl Pyrrol als auch Pyrazin neigen zur Polymerisation unter Dunkelfärbung. Ihre Beteiligung an der Bildung der Rauchfarbe ist wahrscheinlich, da bei hohen Anteilen an N-heterocyclischen Verbindungen eine intensivere Räucherfarbe erzielt wird. Man nimmt an, dass N-heterocyclische Verbindungen katalysierend auf die Bildung von Pigmenten als Folge einer Carbonyl-Aminreaktion einwirken. Die Pyrrole weisen einen süßlichen, rauchigen und verbrannten Geruch auf, Pyrazin zeichnet sich durch popcornähnliches Aroma aus.

Neben N- und O-monocyclischen Verbindungen kommen im Räucherrauch auch andere cyclische Kohlenwasserstoffe wie Terpenkohlenwasserstoffe und deren Derivate vor. Diese Verbindungen kommen als etherische Öle in vielen Aromen vor und spielen sicherlich auch bei Fleisch- und Fleischerzeugnissen eine besondere Rolle. Im Räucherrauch, der unter Verwendung von frischen Nadelholzsaamenständen und Tannen- oder Fichtenzweigen mit frischen Nadeln hergestellt wurde, sind Terpenkohlenwasserstoffe wesentlich reichlicher als im Hartholzrauch enthalten. Die aromatischen Unterschiede, die bei hart- bzw. weichholzgeräucherten Fleischerzeugnissen auftreten, dürften deshalb nicht nur durch die Phenole, sondern ganz entscheidend auch von diesen cyclischen Kohlenwasserstoffen mitbestimmt werden.

Die Oxidationsprodukte der aliphatischen Kohlenwasserstoffe (Alkohole, Aldehyde und Carbonsäuren) tragen ebenfalls zur Aromabildung von geräucherten Fleischerzeugnissen bei. Von besonderer Bedeutung sind diese Verbindungen bei der Entwicklung der Rauchfarbe, die, durch Wasserstoffionen der Carbonsäuren katalysiert, in Form von Carbonyl-Amin-Reaktionen zwischen den Proteinen des Fleisches und den Aldehyden des Räucherrauchs ablaufen. Reaktionen zwischen Proteinen und Carbonylverbindungen des Rauchs sind auch verantwortlich für die Stabilisierung von Därmen (Darmhärtung), die besonders wichtig bei Brühwürstchen im Saitling ist. Durch die Carbonylverbindungen wird ein Proteinnetzwerk aufgebaut, das für die Zartheit

mitzuverzehrender Därme von Bedeutung ist. Carbonylverbindungen des Räucher-rauchs sind ebenso wie Phenole für die Konservierung gegenüber Mikroorganismen entscheidend, indem sie in den Mikroorganismen Proteinreaktionen auslösen, wodurch die Mikroorganismen ihre Lebensfähigkeit verlieren.

### **Unerwünschte Stoffe**

Außer den erwünschten Inhaltsstoffen kommen jedoch auch Verbindungen vor, die gesundheitlich bedenklich und daher unerwünscht sind. Entscheidend für den Anteil an erwünschten und unerwünschten Verbindungen des Rauches sind die Menge an Luftsauerstoff, die Feuchtigkeit des Holzes und die Rauchttemperatur. Die bedeutendsten unerwünschten Stoffe sind die Polycyclischen Aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK). PAK sind eine Gruppe von organischen Verbindungen, die 2 oder mehr kondensierte aromatische Kohlenstoffringe enthalten. Sie werden hauptsächlich bei pyrolytischen Prozessen, insbesondere bei der unvollständigen Verbrennung organischen Materials und daher auch beim Räuchern gebildet. Die Gruppe der PAK umfasst bis zu 250 verschiedene Substanzen, von denen 16 Verbindungen von der amerikanischen Umweltbehörde (US-EPA) als besonders gesundheits- und umweltgefährdend angesehen werden. Von diesen 16 EPA-PAK werden 6 Verbindungen (Benzo[a]pyren, Dibenzo(a,h)anthracen, Benzo[a]anthracen, Benzo[b]fluoranthren, Benzo[k]fluoranthren, Indeno(1,2,3-cd)pyren) von der International Agency for Research on Cancer (IARC, 1987) als Stoffe mit hinreichendem Beweis für die kanzerogene Wirkung im Tierversuch klassifiziert. Benzo[a]pyren wird bislang als Leitsubstanz der kanzerogenen PAK verwendet.

### **Kanzerogene PAK in Fleisch-erzeugnissen**

Im Jahr 2002 hat das Scientific Committee on Food (SCF, 2002) in einer Literaturstudie wissenschaftliche Erkenntnisse über die Belastung der Lebensmittel mit PAK in der EU zusammengetragen. Demnach erfolgt für Nichtraucher die PAK-

Aufnahme zu mehr als 95 % über die Nahrung. Untersuchungen über den Beitrag der verschiedenen Lebensmittelgruppen zur PAK-Aufnahme aus dem Jahr 1983 haben ergeben, dass britische Bürger 50 % der PAK über Öle und Fette, 30 % über Cerealien und 8-10 % über Gemüse aufnehmen (DENNIS *et al.*, 1983). Geräuchertes Fleisch und geräucherter Fisch liefern demnach nur einen sehr kleinen Beitrag für die Aufnahme von PAK. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen wurden im Jahr 1990 durch eine in den Niederlanden durchgeführte Studie bestätigt (DE VOS *et al.*, 1990), wonach Geräuchertes und gegrilltes Fleisch und Fleischerzeugnisse einen deutlichen Beitrag zur PAK-Aufnahme durch Lebensmittel leisten können, falls sie überdurchschnittlich konsumiert werden. Bislang existiert jedoch kein zuverlässiges Datenmaterial über die Gehalte der EPA-PAK in geräucherten Fleischerzeugnissen, obwohl diese mit einem durchschnittlichen Verzehr des Bundesbürgers von ca. 24 kg pro Jahr den größten Anteil der geräucherten Lebensmittel darstellen. Für eine Abschätzung der Belastungssituation mit PAK ist eine ausreichende Kenntnis der Gehalte an kanzerogenen PAK in diesen Lebensmitteln von besonderer Wichtigkeit.

Die 16 EPA-PAK unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Gehalte und ihrer Kanzerogenität. Daher wurde, um das kanzerogene Potential der PAK vergleichbar zu machen, vorgeschlagen, den Gehalt an toxikologisch relevanten PAK in einer Leitsubstanz wie z.B. Benzo[a]pyren unter Verwendung von Toxizitätsäquivalent-Faktoren (TEF) zusammenzuführen (TRAAG, 2001). Diese Größe drückt summarisch die relative Toxizität von 12 unterschiedlichen PAK im Vergleich zu Benzo[a]pyren aus und wird als Toxizitäts-Equivalent (TEQ) bezeichnet. Dieser errechnet sich aus der jeweiligen Konzentration eines Kongeners, multipliziert mit einem Toxizitätsäquivalent-Faktor (TEF), der die relative Toxizität dieses Kongeners im Vergleich zu Benzo[a]pyren angibt, dem ein TEF von 1 zugewiesen wird. Wie Benzo[a]pyren wird auch Dibenzo(a,h)anthracen ein TEF von 1 zugeordnet. Diese beiden PAK sind in der Klassifizie-

rung der IARC als „wahrscheinlich auch für den Menschen krebserregend“ eingestuft. Dies gilt auch für Benzo[a]anthracen, dem ebenso wie den als „möglicherweise für den Menschen krebserregend“ eingestuften PAK Benzo(b)fluoranthen, Benzo(k)fluoranthen, und Indeno(1,2,3-cd)pyren jeweils ein TEF von 0,1 zugewiesen wird.

Tab. 3: Vorgeschlagene TEF-Werte für PAK (TRAAG *et al.*, 2001)

Substanz	TEF
Benzo[a]pyren	1
Dibenzo(a,h)anthracen	1
Benzo[a]anthracen	0,1
Benzo[b]fluoranthen	0,1
Benzo[k]fluoranthen	0,1
Indeno(1,2,3-cd)pyren	0,1
Chrysen	0,01
Acenaphthylen	0,01
Fluoranthen	0,01
Acenaphthen	0,001
Phenanthren	0,001
Pyren	0,001

Die anderen in Tabelle 3 aufgeführten Verbindungen, für die keine Hinweise auf Kanzerogenität vorliegen, haben nur geringe TEF-Werte (0,01 bzw. 0,001).

An der BAFF wurde in jüngster Zeit eine Methode zur Bestimmung der kanzerogenen PAK mit Hilfe der Gaschromatographie in Verbindung mit hochauflösender Massenspektrometrie entwickelt, mit der die Gehalte der 10 EPA-PAK mit 4-6 kondensierten Kohlenstoffringen bestimmt werden können. Damit wurden zunächst geräucherte Rohschinken und Rohwürste untersucht. Die EPA-PAK mit 3 Ringen (Phenanthren, Acenaphthen und Acenaphthylen), die keinerlei Hinweise auf eine kanzerogene Wirkung zeigen, wurden nicht analysiert und folglich wurden auch die Beiträge dieser Verbindungen zum PAK-TEQ nicht berücksichtigt. Unter Anwendung des beschriebenen TEF-Modells ergaben sich folgende prozentualen Beiträge (Abb. 4) für Benzo[a]-pyren (BaP), Fluoranthen (Flu), Benzo[a]anthracen (BaA), Dibenzo(a,h)anthracen (DBahA) und Benzo[b]fluoranthen zum PAK-TEQ:

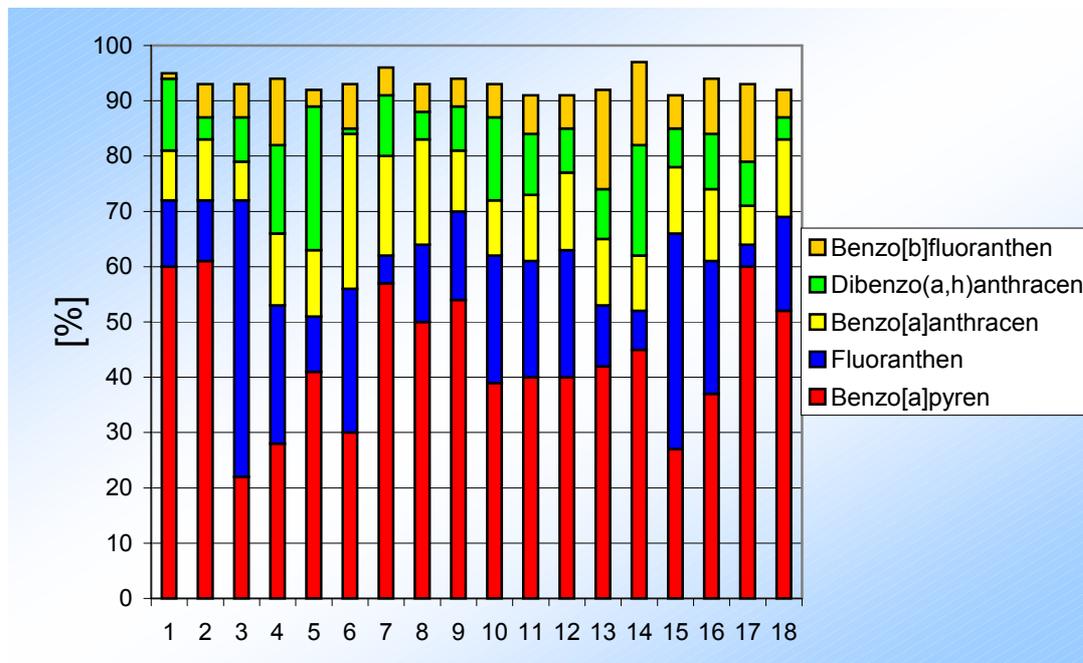


Abb. 4: Prozentualer Beitrag einzelner PAK zum PAK-TEQ.  
1-8: geräucherter Rohschinken; 9-18: geräucherte Rohwurst  
(Absolutmengen an Benzo[a]pyren von 0,02 bis 0,35 µg/kg)

Durch die Untersuchung dieser 5 PAK-Verbindungen konnten im Median 93 % des PAK-TEQ erfasst werden. Der Beitrag von Pyren, Chrysen, Benzo[k]fluoranthren und Indeno(1,2,3-cd)pyren zum PAK-TEQ betrug in allen untersuchten geräucherten Fleischerzeugnissen weniger als 4 %. Den größten prozentualen Beitrag lieferte mit 42 % (Medianwert) das Benzo[a]pyren.

### Benzo[a]pyren in geräucherten Fleischerzeugnissen

Wie bereits erwähnt wird Benzo[a]pyren bislang als Leitsubstanz für die Belastung mit PAK bei geräucherten Fleischerzeugnissen verwendet. Dabei gilt laut Aromenverordnung (BGBl., 2001) ein tolerierbarer Höchstgehalt von 1 µg/kg (ppb), bezogen auf die Frischmasse. Für Fleischerzeugnisse, die mit Rauchkondensaten (Flüssigrauch) behandelt wurden, gilt die Regelung, dass Lebensmittel, denen durch Raucharomen mehr als 0,03 µg/kg (ppb) an Benzo[a]pyren zugeführt wurden, gewerbsmäßig nicht in den Verkehr gebracht werden dürfen.

An der BAFF wurden im Zeitraum von 1978 bis 2002 insgesamt fast 1000 geräucherte Fleischerzeugnisse (Verdachtsproben) hinsichtlich ihres Gehaltes an Benzo[a]pyren untersucht (JIRA, 2003). Eine Übersicht über die Anzahl der in den verschiedenen Jahren untersuchten Proben sowie die prozentualen Anteile der Proben mit Benzo[a]pyren-Gehalten unter bzw. über 1 µg/kg ist in Tabelle 4 dargestellt.

Aus Tabelle 4 geht deutlich hervor, dass der prozentuale Anteil der Proben mit Benzo[a]pyren-Gehalten unter 1 µg/kg im Zeitraum von 1978 bis 2002 deutlich angestiegen ist. Während in den Jahren 1978 bis 1987 noch etwa 30 bis 40 % der untersuchten Verdachtsproben über dem Höchstwert von 1 µg/kg lagen, sank der Anteil der Überschreitungen des geforderten Höchstgehaltes in den Jahren von 1988 bis 1997 auf ca. 10 bis 20 %. Seit 1998 liegt der prozentuale Anteil der Proben mit Benzo[a]pyren-Gehalten über 1 ppb deutlich unter 10 %.

Tab. 4: Prozentualer Anteil der Benzo[a]pyren-Gehalte in geräucherten Fleischerzeugnissen unter und über 1 µg/kg (ppb) (N = Anzahl der Proben)

	N (Gesamt)	N (< 1 ppb)	N (> 1 ppb)	Prozentualer Anteil < 1ppb	Prozentualer Anteil > 1ppb
1978/1979	156	115	41	74 %	26 %
1980/1981	152	85	67	56 %	44 %
1982/1983	80	55	25	69 %	31 %
1984/1985	95	68	27	72 %	28 %
1986/1987	62	38	24	61 %	39 %
1988/1989	47	38	9	81 %	19 %
1990/1991	60	52	8	87 %	13 %
1992/1993	73	58	15	80 %	20 %
1994/1995	47	43	4	92 %	8 %
1996/1997	57	50	7	88 %	12 %
1998/1999	54	51	3	94 %	6 %
2000/2001	63	60	3	95 %	5 %
2002	15	14	1	93 %	7 %
<b>1978 – 2002</b>	<b>961</b>	<b>727</b>	<b>234</b>	<b>76 %</b>	<b>24 %</b>

## Schlussfolgerungen

Im Sinne eines vorbeugenden Verbraucherschutzes soll in naher Zukunft geklärt werden, wie die aktuelle Belastungssituation mit kanzerogenen PAK in geräucherten Fleischerzeugnissen aussieht und ob die PAK-Muster bei Anwendung verschiedener Räucherbedingungen unterschiedlich sind. Ferner sollte geklärt werden, ob ein konstantes Verhältnis zwischen dem Benzo[a]pyren-Gehalt und dem PAK-TEQ existiert und demzufolge durch die alleinige Bestimmung von Benzo[a]pyren eine zuverlässige Abschätzung des PAK-TEQ vorgenommen werden kann.

## Literatur

- BERTLING, L., 2000: Angkak ist zulassungsbedürftig. Fleischwirtschaft 80 (3), 34
- BGBL, 2001: Aromenverordnung vom 22.12.1981 (BGBl. I S. 1625), zuletzt geändert am 18.6.2001 (BGBl. I S. 1178)
- DEDERER, I., 2002: persönliche Mitteilung
- HAUSCHILD, A.H.W., 1982: Assessment of botulism hazards from cured meat products. Food Technol. 36(12), 95-104
- HECHELMANN, H., BEM, Z., LEISTNER, L., 1974: Mikrobiologie der Nitrat/Nitritminderung bei Rohwurst. Mitteilungsblatt der Bundesanstalt für Fleischforschung, Kulmbach, 2282-2286.
- IARC, 1987: Monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to humans. Overall Evaluation of carcinogenicity: An Updating of IARC Monographs Volumes 1 to 42, Supplement 7 (Lyon: IARC)
- JIRA, W., 2003: Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe in geräucherten Fleischerzeugnissen und Rauchkondensaten. Fleischwirtschaft 3, 160-163
- KÜHNE, D., 1995: Nitrosamine in Fleischerzeugnissen – derzeitiger Stand. Mitteilungsblatt der Bundesanstalt für Fleischforschung, Kulmbach 34, 220-225
- LÜCKE, F.K., ROBERTS, T.A., 1993: Control in meat and meat products. In: *Clostridium botulinum: Ecology and control in foods* (Hauschild, A.H.W., Dodds, K., eds.), 177-207. Dekker, New York
- LÜCKE, F.K., 1999: Bewertung des Einsatzes von Nitrit und Nitrat bei der Herstellung von Fleischerzeugnissen. Fleischwirtschaft 10, 96-98
- PEGG, R.B., FISCH, K., SHAHIDI, F., 2000: Ersatz herkömmlicher Pökellung durch nitritfreie Pökelsysteme. Fleischwirtschaft 80(5), 86-89
- SCF, 2002: Opinion of the Scientific Committee of Food on the risks to human health of Polycyclic aromatic hydrocarbons in food. Drucksache SCF/CS/CNTM/PAH/29 Final vom 4.12.2002
- TRAAG, W., HOOGENBOOM, L., WEG, G., BAARS, A., SCHOUTEN, T., 2001: Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in animal feeds, animal fats, vegetable oils/fats, fatty acids
- VÖSGEN, W., 1997: Verwendung von fermentiertem Reis in Fleischprodukten. Fleischwirtschaft 77(1), 32-34
- WIEGLER, E., KOLB, H., RÜHE, C., 1994: Untersuchungen zum Nitrosamingehalt von Pizzen und Toasts. Fleischwirtschaft 74 (12), 1296-1298
- WILD, D., 2000: Rotschimmelreis (Angkak) – Analytik und Nachweis in Fleischerzeugnissen. Fleischwirtschaft 80(10), 91-93