



Die chemischen Aspekte des Räucherns

Nadine Schöffel, SS 09; Franz Netter, SS 11; Nina Rutz, SS 14; Eva Weiß, SS21;

Gliederung

1	Räuchern.....	2
2	Verfahren.....	2
2.1	Ablauf einer Kalträucherung.....	3
3	Räucherrauch.....	5
3.1	Entstehung.....	5
3.2	Bestandteile des Holzes.....	5
3.3	Pyrolyse der Holzbestandteile.....	7
3.4	Unerwünschte Inhaltsstoffe.....	9
3.5	Bestandteile des Rauchs und ihr Effekt auf das Räucher-Gut.....	9
3.6	Experimente zur Rauchentwicklung.....	10

Einstieg 1: *Noch zur Zeit unserer Großeltern schlachteten die Menschen ihre Tiere im Herbst, sodass sie über den Winter mit Fleisch versorgt waren. Doch wie gelang es ihnen, ohne Kühl- und Gefrierschränke, das Fleisch haltbar zu machen, dass es noch nach mehreren Wochen genießbar war? Damals kannte man mehrere Möglichkeiten der Konservierung. Dieser Vortrag beschäftigt sich mit der Methode des Räucherns aus chemischer Sicht.*

Einstieg 2: *Jeder kennt geräucherte Produkte aus dem Supermarktregal, aber nicht jeder weiß, wie man selbst räuchert. In Zeiten von Koch-Shows auf den Fernsehbildschirmen neigen viele Menschen immer mehr zum „Selbermachen“. Doch zum Räuchern eines Schinkens benötigt man nicht nur irgendein Holz und ein Feuerzeug. Um die Komplexität des Räucherns zu verdeutlichen, wird das Räuchern im folgenden Vortrag von einer praktischen und chemischen Seite betrachtet.*

Einstieg 3: *Der Ursprung des Räucher-Vorganges liegt weit vor unserer Zeit und geht einher mit der Kunst des Feuer-machens. Die durch Zufall entdeckte Räucherung bewirkt eine erhöhte Haltbarkeit der Lebensmittel, was in einer Zeit ohne Kühltruhen sehr von Vorteil war. Auch heute noch werden regelmäßig Lebensmittel selbst geräuchert, wobei der Aspekt der Konservierung in den Hintergrund rückt und dem Geschmack immer mehr Bedeutung zukommt. Doch wie entsteht der typisch rauchige Geschmack des Räucher-guts?*

Einstieg 4: *Früher, als es noch keine Kühlschränke gab, war es üblich, Fleisch nach dem Schlachten zu räuchern, um es länger haltbar zu machen. In Zeiten von Kühlschränken und Gefriertruhen werden Lebensmittel trotzdem noch geräuchert und zählen als Delikatesse, obwohl bekannt ist, dass beim Räuchern krebserregende Stoffe entstehen, die auch im Zigarettenrauch enthalten sind.*

1 Räuchern...

... ist ein Verfahren zur Konservierung bzw. Aromatisierung von Lebensmitteln, vorwiegend von Fisch und Fleisch, aber auch Käse.

2 Verfahren

Es gibt je nach angewandter Temperatur verschieden Verfahren des Räucherns

- Kalträucherung (bis 25°C)
- Warmräucherung (zwischen 25° und 50°C)
- Heißräucherung (über 50°C)

Diese Verfahren finden in Räucherkamern statt:

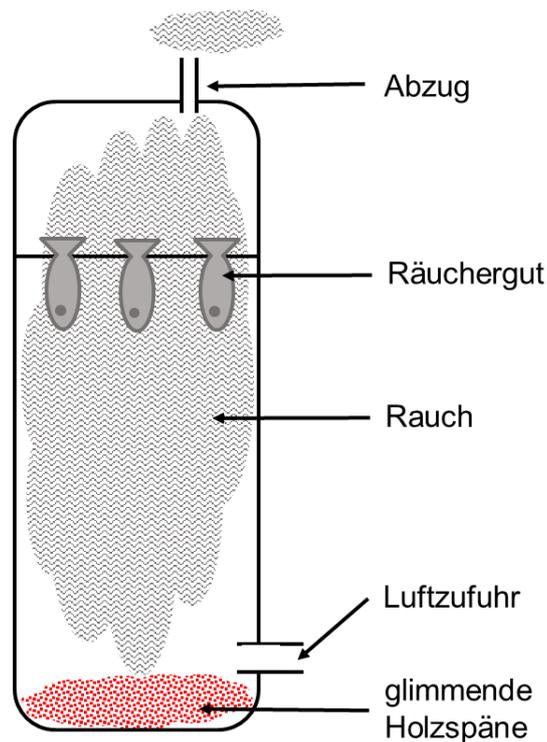


Abb. 1: Schematische Darstellung einer Räucherkammer.

In der industriellen Produktion von geräucherten Waren wird häufig im Reibrauch-Generatoren gearbeitet. Dabei wird ein Holzstab auf einen schnell rotierenden Zylinder mit einer rauen Oberfläche gepresst. Die für die Pyrolyse des Holzes benötigte Wärme entsteht hier somit durch Reibung. Sowohl die Rauchdichte als auch die Temperatur sind bei diesem Räucher-Verfahren gut regelbar.

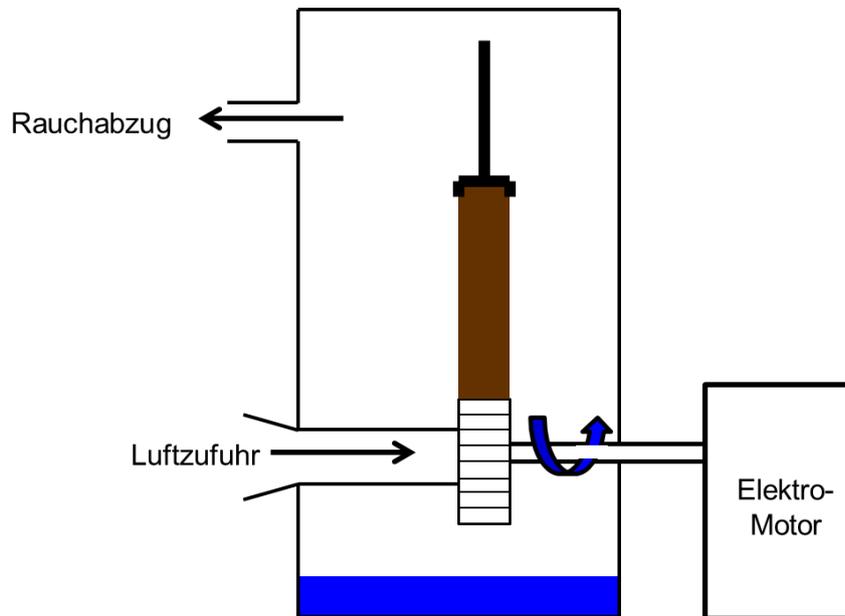


Abb. 2: Aufbau eines Reibrauch-Generators (eigener Entwurf nach [1]).

Ablauf einer Kalträucherung:



Abb. 3: Nasssalzen der Forellen.

Die geangelten Forellen werden für 24 Stunden nass gesalzen und anschließend aufgespießt auf Räucherhaken in die Räucherkammer gehängt.



Abb. 4: Forellen aufgespießt auf Räucherhaken



Abb. 5: Forellen in der mit Rauch gefüllten Räucherammer

Als Holz wird Buchenholz (Hartholz) verwendet, welches stündlich nachgelegt werden muss. Nach 24 Stunden können die Forellen aus der Räucherammer entnommen werden. Das Räuchergut weist jetzt eine leicht gelbbraune Färbung auf.



Abb. 4: Forellen nach dem Kalträuchervorgang mit gelb-brauner Färbung.

3 Räucherrauch

3.1 Entstehung

Der Rauch beim Räuchern entsteht durch die thermische Aufspaltung von Holz, der Pyrolyse.

Schritt 1: Thermische Pyrolyse bis ca. 500°C



Schritt 2: Oxidation



Der im zweiten Schritt entstandene oxidierte Räucher-Rauch sorgt für das Räucher-Aroma des Produkts. Die Substanzen des Räucher-Rauchs liegen sowohl im festen Zustand als auch im gasförmigen und flüssigen Zustand vor. Man spricht dabei auch von einem Gleichgewicht zwischen disperser Partikel-Phase und dispergierender Gas-Phase, das sich je nach Temperatur und Rauch-Dichte neu einstellt.

3.2 Bestandteile des Holzes

Die Haupt-Bestandteile von Holz sind Cellulose (50%), Hemicellulose (25%) und Lignin (25%).

Cellulose ist unverzweigt und besteht aus mehreren hunderten bis zehntausenden (β -1,4-glycosidisch verknüpften) β -D-Glucose-Einheiten. Hier ist ein Glucosedimer in Sesselkonformation dargestellt (Cellobiose-Einheit).

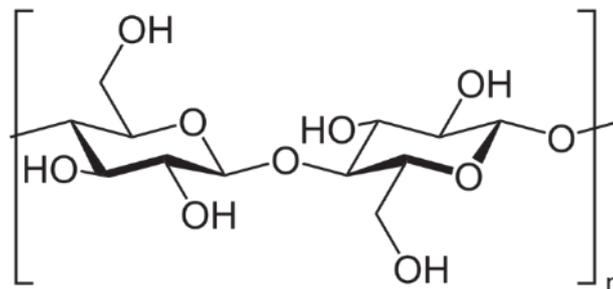


Abb. 5: Cellulose.

Hemicellulose ist ein Sammelbegriff für in pflanzlicher Biomasse vorkommende Gemische von Polysacchariden (Vielfachzuckern) in veränderlicher Zusammensetzung.

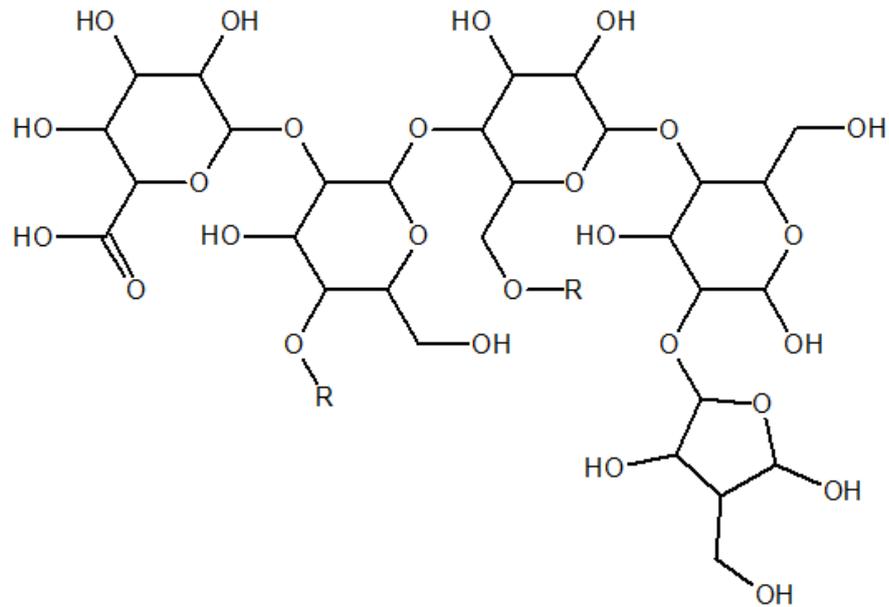


Abb. 6: Hemicellulose.

Lignine sind Polymere aus aromatischen Grundbausteinen, die in vielfältiger Form miteinander verknüpft sind.

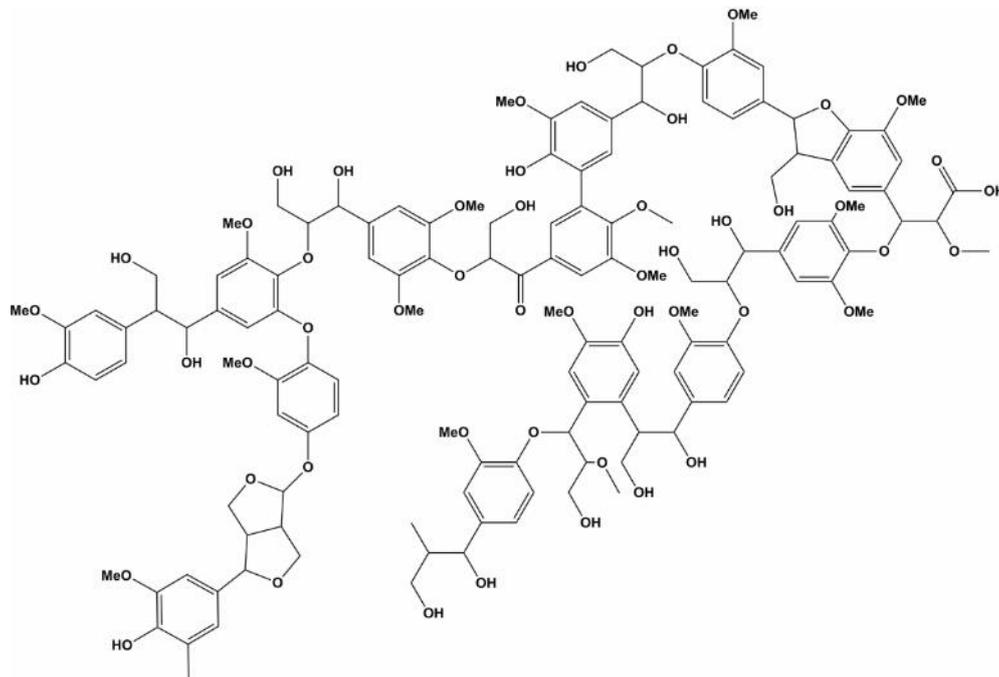


Abb. 9: Ausschnitt eines Lignin-Moleküls.

Neben aromatischen Bindungen enthalten sie viele weitere Kohlenstoff-Kohlenstoff-Einfach- und Doppelbindungen, zudem kommen viele phenolische Gruppen vor. Das sind höhermolekulare Abkömmlinge der Phenylpropanoide, die als Substituenten des Benzolrings neben einer Propankette eine Hydroxygruppe, ein oder zwei Methoxy- sowie verschiedene Restketten enthalten.

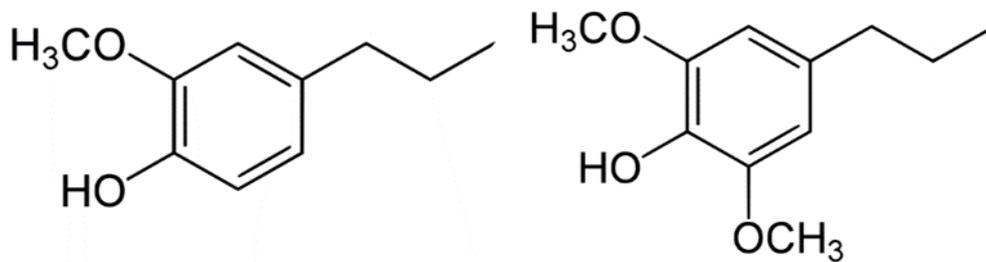


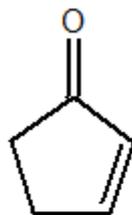
Abb. 7: Höhermolekulare Abkömmlinge der Phenylpropanoide, die als Substituenten des Benzolrings neben einer Propankette eine Hydroxygruppe, ein (rechtes Molekül) oder zwei (linkes Molekül) Methoxy- sowie verschiedene Restketten enthalten.

3.3 Pyrolyse der Holzbestandteile

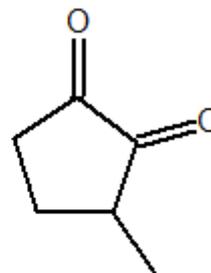
Die thermische Aufspaltung erfolgt durch die Verglimmung der Holz-Späne, die zu 65% umgesetzt werden und der Rest als Holz-Kohle zurückbleibt. Dabei ist die Temperatur maßgebend, welche Holzbestandteile pyrolysiert werden.

- bis 170°C: Austrocknung des Holzes,
- bis 260°C: Pyrolyse der Hemicellulose,
- bis 310°C: Pyrolyse der Cellulose,
- bis 500°C: Pyrolyse des Lignins.

Aus diesen drei Bestandteilen entstehen beim Räuchern unterschiedliche Pyrolyse-Produkte. Cellulose wird zu Oligo- und Polysacchariden sowie geringen Mengen Furanen und Phenolen pyrolysiert. Hemicellulose bildet zum größten Teil Furane und aliphatischen Carbonsäuren, von denen bis ins Jahr 1985 77 Stück identifiziert wurden. Dabei handelt es sich meist um cyclische Mono- und Di-Ketone.

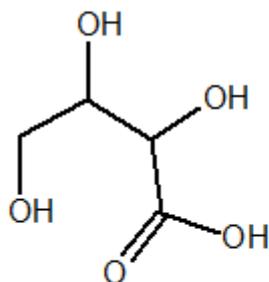


3-Methylcyclopent-2-en-1-on

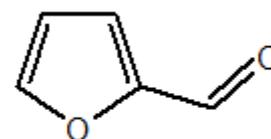
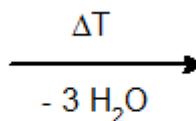


3-Methyl-1,2-cyclopentandion

Abb. 8: Beispiele für cyclische Mono- und Diketone.



2,3,4,5-Tetrahydroxypentanal



Furan2-aldehyd

Abb. 9: Beispiel für die Entstehung sauerstoff-haltiger Heterocyclen.

Lignin reagiert überwiegend zu phenolischen Verbindungen. Während Harthölzer über zusätzliche Methoxygruppen innerhalb des Ligninpolymers verfügen und daher vor allem zu **Syringol** und in geringem Umfang zu Guajakol abgebaut werden, wird bei der Pyrolyse von Weichhölzern fast ausschließlich **Guajakol** freigesetzt.

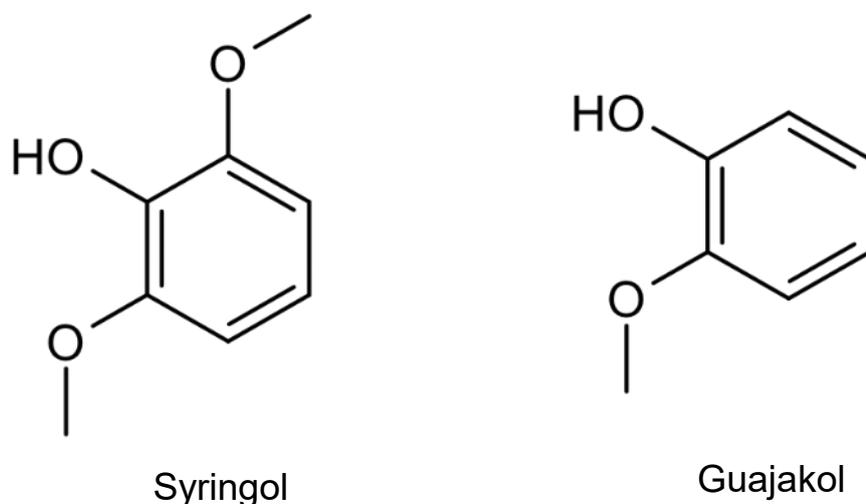


Abb. 10: Struktur von Syringol und Guajakol

Die Grund-Struktur des Guajakols ist der Ausgangspunkt der weiteren Phenol-Bildung, was ausschlaggebend für den typisch rauchigen Geschmack des Räucher-Guts ist.

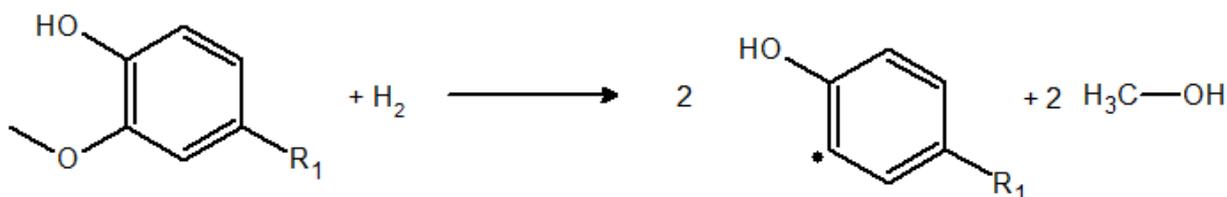


Abb. 11: Phenylradikal-Bildung ausgehend von der Guajakol-Grundstruktur.

Es ergeben sich unterschiedliche Reaktionen ausgehend von den entstandenen Phenyl-Radikalen.

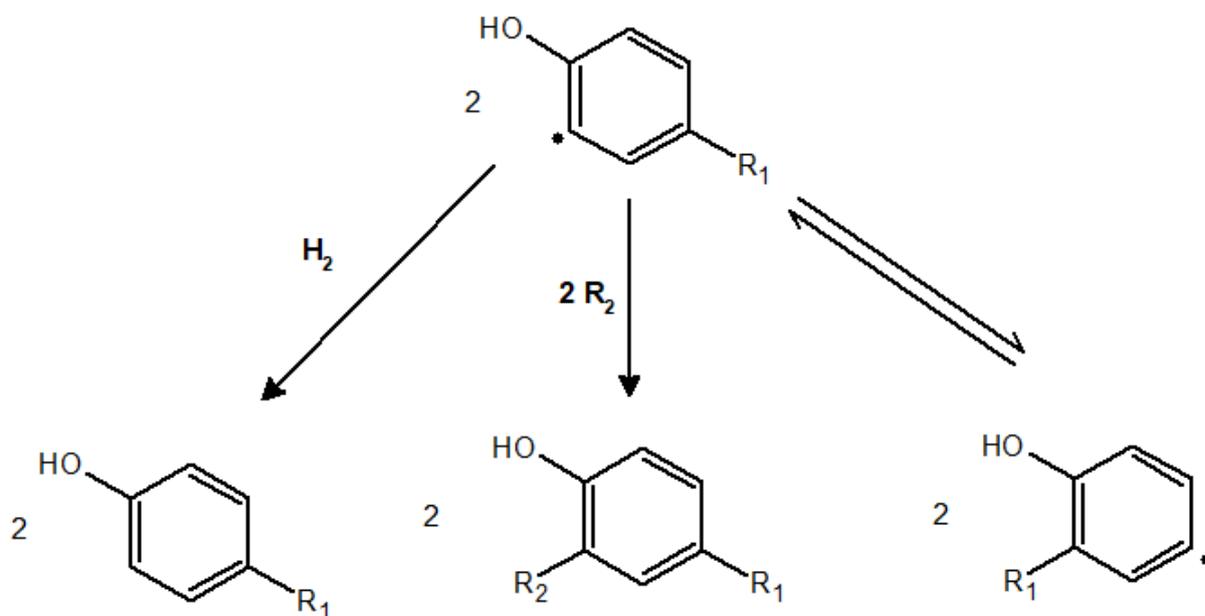


Abb. 12: Weitere Phenol-Bildung.

Die wichtigsten Beispiele der Geschmack gebenden Phenole sind:

- 4-Methylguajakol ($R_1=CH_3$; $R_2=OCH_3$) und
- Isoeugenol ($R_1=C_3H_5$; $R_2=OCH_3$).

3.4 Unerwünschte Inhaltsstoffe

Außer den erwünschten Inhaltsstoffen kommen auch Verbindungen im Räucherrauch 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. Ein Beispiel dafür ist Benzo-(a)-pyren, welches krebserregend ist, was sich bei zu hoher Konzentration schädlich auf die Gesundheit auswirkt.

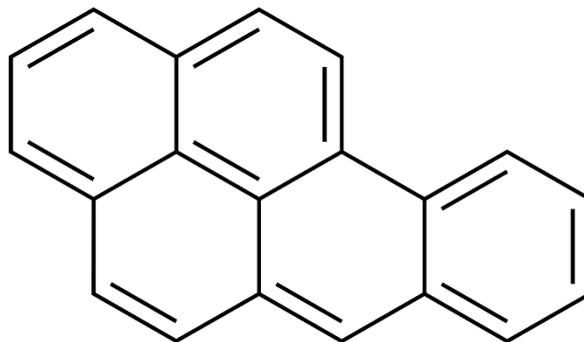


Abb. 13: Struktur von Benzo-(a)-pyren.

Benzo-[a]-pyren selbst ist dabei nicht giftig, wird allerdings im Körper durch verschiedene Reaktionen zum kanzerogenen Benzo-[a]-pyren-7,8-dihydroxy-9,10-epoxid umgesetzt. Dessen Epoxid-Gruppe reagiert chemisch mit DNA und beeinträchtigt so die Struktur der DNA, was Zellteilungen verhindern oder Mutationen begünstigen kann.

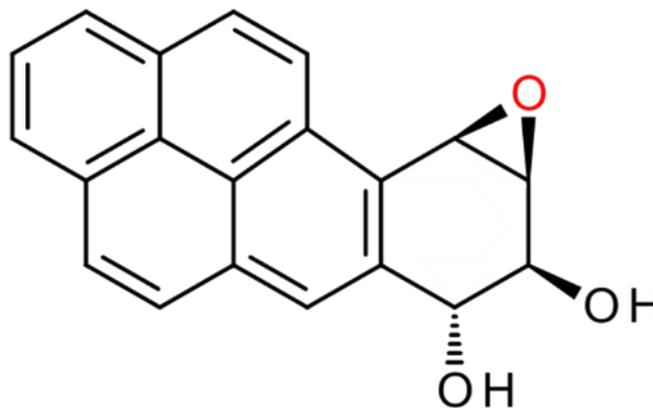


Abb. 14: Struktur von Benzo-[a]-pyren-7,8-dihydroxy-9,10-epoxid.

Kauft man geräucherte Produkte oder räuchert man mit Fachwissen, so ist die Konzentration dieser krebserregenden Stoffe sehr gering. In Deutschland darf nur Räuchergut verkauft werden, das einen zulässigen Wert von unter 1 ppb B-a-P hat. Aufgepasst werden sollte bei SchwarZRäucherprodukten, die schnell und heiß geräuchert werden.

3.5 Bestandteile des Rauchs und ihr Effekt auf das Räucher-Gut

Die Rauch-Bestandteile entstehen aus Cellulose, Hemicellulose und Lignin.

Rauch-Bestandteil	Wirkung
Alkohole	antimikrobiell
Phenole	antioxidativ, aromagebend
Aldehyde	mikrobiozid gegen Hefen und Schimmel
Formaldehyd	mikrobiozid, Protein-Quervernetzung durch Eiweiß-Gerinnung
Carbonsäuren	aromagebend

Das Räuchergut wird durch den Vorgang getrocknet und durch den Rauch mit verschiedenen Bestandteilen versetzt. Diese lagern sich an und wirken antioxidativ, antibakteriell, mikrobiozid und aromatisierend. Diese Bestandteile machen das Räuchergut nicht nur haltbar und schützen das Fleisch vor Bakterien und Pilzen, sondern es bleiben die Vitamine und Mineralstoffe weitestgehend erhalten.

3.6 Experimente zur Rauchentwicklung

Experiment 1: Rauchentwicklung beim Verglimmen von Holz-Spänen.

Material:

- Reagenzglas, d= 18 mm
- Brenner, Feuerzeug
- Reagenzglas-Klammer

Chemikalien:

- Holz-Span

Durchführung:

Der Holz-Span wird in ein Reagenzglas gegeben und in die Flamme des Brenners gehalten.

Beobachtung:

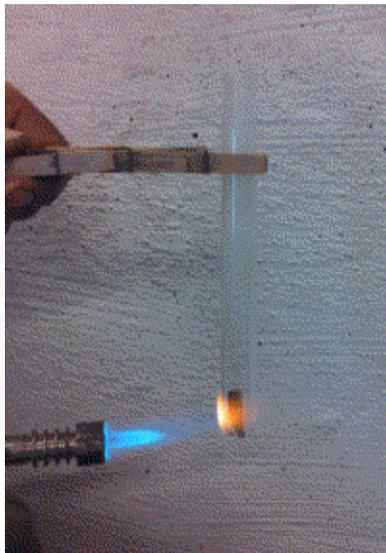


Abb. 15: Reagenzglas mit Holz-Span wird in die Flamme gehalten und der Span beginnt langsam zu glimmen.

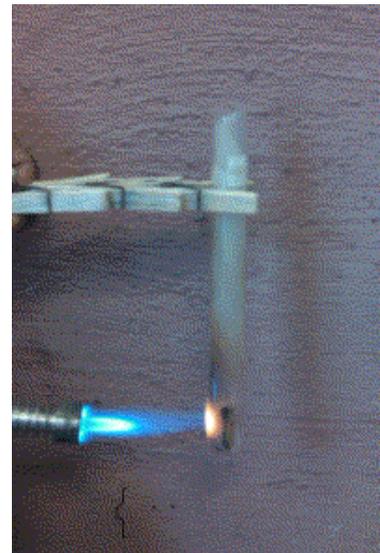


Abb. 16: Es entwickelt sich starker Rauch und es bleiben Rückstände am Reagenzglas haften



Abb. 20: Nimmt man das Reagenzglas von der Flamme, endet sie Rauch-Entwicklung und es bleiben die Rückstände am Reagenzglas und ein Stück Holz-Kohle.

Interpretation:

Der Rauch enthält Stoffe, die sich an dem Reagenzglas anlagern.

Experiment 2: Verglimmen von Buchen- und Fichten-Spänen

Material:

- 2 Reagenzgläser, d= 18 mm
- Reagenzglas-Gestell
- Reagenzglas-Klammer
- Brenner, Feuerzeug
- Stopfen, für Reagenzglas

Chemikalien:

- Buchen-Späne
- Fichten-Späne

Durchführung:

Die Buchen-Späne werden in ein Reagenzglas gegeben und anschließend mit dem Brenner zum Glimmen (nicht Verbrennen!) gebracht. Sobald eine Rauch-Entwicklung erkennbar ist, wird das Reagenzglas mit einem Stopfen verschlossen.

Der Vorgang wird nun mit Fichten-Spänen wiederholt.

Beobachtung:

Beim Verglimmen von Buchen- und Fichten-Spänen kommt es zu einer starken Rauch-Entwicklung.

Interpretation:

Die Buchen-Späne verglimmen auf Grund des geringen Harz-Anteils im Holz nur langsam. Sie erzeugen ein gutes Rauch-Aroma und werden deswegen bei Räucher-Vorgängen den Fichten-Spänen bevorzugt.

Der Rauch der Fichten-Späne „sticht“ beim Einatmen.

Außerdem verbrennen die Fichten-Späne auf Grund des hohen Harz-Anteils im Holz schnell und eignen sich folglich nicht zum Räuchern.

Zusammenfassung: Räuchern ist ein Verfahren zur Konservierung von Lebensmitteln, bei dem man sich die Pyrolyse von Holz zu Nutze macht. Es gibt 3 gängige Räucherverfahren: Kalt-, Warm-, und Heißräuchern. Die Bestandteile von Holz sind Cellulose, Hemicellulose und Lignin. Diese werden in der Pyrolyse zu verschiedenen Produkten gespalten. Die entstehenden Produkte sind sehr relevant für die Effekte, welche die Räucherware so haltbar machen. Für das Aroma und die antioxidative Wirkung des Räucherguts sind vor allem die aus Lignin pyrolysierten Methoxyphenole Syringol und Guajakol und deren Derivate verantwortlich. Es gibt unterschiedliche Verfahren zum Räuchern von Lebensmitteln. Dazu gehören sowohl konventionelle Räucher-Kammern als auch Reibrauch-Generatoren. Bei der Auswahl des richtigen Räucher-Holzes ist auf einen geringen Harz-Anteil zu achten, um ein wohlschmeckendes Räucher-Aroma gewährleisten zu können. Für den unverwechselbaren Geschmack eines Räucher-Guts spielen vor allem bestimmte Phenole, die aus dem Lignin gewonnen werden, eine besondere Rolle, Neben den gewünschten Stoffen entstehen auch krebserregende Stoffe, die vom Räuchergut aufgenommen werden können.

Abschluss: *In Deutschland darf nur Räuchergut verkauft werden, das einen zulässigen Wert von unter 1 ppb B-a-P hat. Daher können die geräucherten Lebensmittel, die in Läden zu kaufen sind, unbedenklich in normalen Mengen konsumiert werden.*

Quellen:

1. L. Töth, Chemie in unserer Zeit, 1985, 19, 48-58.
2. <http://www.lebensmittellexikon.de/r0000460.php> (20.06.2009).
3. R. Stute, Naturwissenschaften im Unterricht - Chemie, 1999, 49, 9-11.
4. G. Redden, Räuchern, 2010, 3, 7-27.
5. S. Bölicke, Die Oxidation der Methoxyphenole Syringol, Guajakol, 4-Methylsyringol und 4-Methylguajakol in Pökellaken und in erhitzter Fleischmatrix, 2015.
6. W. Jira, Chemische Vorgänge beim Pökeln und Räuchern, 2004, 163, 27-38.