

ЕВРОПЕЙСКИЙ КОНГРЕСС РАБОТНИКОВ
И И МЯСНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

th EUROPEAN CONGRESS
OF MEAT RESEARCH INSTITUTES

ter EUROPÄISCHER KONGREß
DER FLEISCHFORSCHUNGSINSTITUTE

ème CONGRES EUROPEEN
DES INSTITUTS DE RECHERCHES
SUR LES VIANDES

W. I. Kurko, L. F. Kelman

DIE RÄUCHERAUCHSPHENOLE

.N



МОСКВА 1962 г.

F. P. Niinivaara

DIE RÄUCHERAUCHSPHENOLE

Kand. techn. Wis. W.I. Kurko, jüing. wis. Arb.

L.F. Kelman

Allunions-Forschungsinstitut der Fleisch-
wirtschaft. UdSSR.

Unter verschiedenen rauchbildenden organischen Verbindungen nehmen die Phenolstoffe einen besonderen Platz ein.

Vor allem spielen diese Stoffe in der Räucherung eine wesentliche Rolle dank ihren antioxydativen sowie bakteriziden Eigenschaften.

Da die Phenolstoffe zur Polymerisations-, Kondensations- und Oxydationsreaktionen unter Entstehung von gefärbten Verbindungen fähig sind, spielen sie auch eine zwar Nebenrolle in der Bildung einer spezifischen Färbung an der Oberfläche der Räucherwaren.

Schließlich scheinen die Phenolstoffe an der Entstehung des spezifischen Räucheraromas beteiligt zu sein.

Auf den früheren Kongressen in Paris und Utrecht (1,2) wurde schon die Rolle der Phenolverbindungen beim Räuchern (bakterizide Wirkung, antioxydative Eigenschaften, der Eindringungsgrad ins Wareninnere je nach der

- 112
- 1) auf dem Papier "B" (Leningrader Betrieb), mit kohlensaurem Natrium behandelt, Lösungsmittel -- Methyläthylketon-Wasser (1:1), wobei die Phenole vorher mit Diazosulfanilsäure -- DSS (5) vermischt wurden (5);
 - 2) auf dem Watmann N 1, Lösungsmittel -- Benzol-Petro-
läther; die Flecke wurden mit Diazosulfanilamid entwickelt (6);
 - 3) auf dem Papier "B", mit Dimethylformamid behandelt; Lösungsmittel -- Cyclohexan-Äthylacetat, die Flecke wurden mit DSS nachgewiesen (7).

Ergebnisse und Diskussion

Das spezifische Räucheraroma, die den Erzeugnissen nach der Rauchbehandlung eigen ist, ist von einer komplizierten chemischen Natur.

Zur Erklärung dieser Erscheinung können zwei Hypothesen herangezogen werden. Erstens ist es die Möglichkeit der Aromabildung infolge der Wechselwirkung einiger Rauchkomponenten mit einigen Warenbestandteilen unter Bildung von neuen Verbindungen mit würzigem Geruch. Zweitens kann es sein, daß die würzigen Komponenten des Rauches während des Räucherns das Erzeugnis durchtränken, es aromatisieren und letzten Endes in Verbindung mit dem Geruch des Erzeugnisses (darunter auch dem während der Brätreifung entstehenden) ein spezifisches Räucheraroma ergeben. Es können wohl andere

Brätsart, Halle usw.) besprochen.

In der vorliegenden Mitteilung werden einige Ergänzungs-
erkenntnisse über die Phenolstoffe des Räucherrauchs ange-
führt, insbesondere in bezug auf die Natur der würzigen
Aromanuancen, die für die Gesamtphenolfraktion typisch sind.
Die genannten Erkenntnisse können auch die Frage der Bildung
von spezifischem Räucheraroma bei den rauchbehandelten Er-
zeugnissen klären.

Die Arbeitsmethodik

Mit Hilfe der früher beschriebenen Methode (1) wurden
aus den Rauchkondensaten und anderen Stoffen Gesamtphenole
extrahiert. Die Gesamtphenole wurden in einzelne Fraktio-
nen

- a) auf einer Rektifikationssäule;
- b) durch selektive Fällung unter Bildung von unlösli-
chen Plumbaten (3) (Pyrokathechinfraktion);
- c) durch fortlaufende Atherlösung-Behandlung der
Phenole mit starkem Alkali (4)

geteilt.

Die Geruchsprüfung der reinen Fraktionen wurde
organoleptisch vorgenommen, anschließend wurden sie
schon im Wurstbrät und auf den Versuchsproben-Oberflä-
chen geprüft.

Die Qualitätscharakteristik der Phenole wurde
mittels des Chromatographierens erhalten:

Erklärungen gegeben werden, doch sprechen die bisherigen Erkenntnisse für die Aromatisierungshypothese (an die sich auch die Autoren halten).

Welche Hauptgruppen der Räucherrauchverbindungen können nur an der Räucheraromabildung beteiligt sein?

In einem der Vorträge auf den früheren Tagungen haben wir die Ergebnisse der einfachen Experimente mit Zusatz von einigen Gesamtfractionen des Räucherrauchs mitgeteilt zum Wurstbrät. Das waren Säuren, Phenole, Basen, Kohlenhydrate, neutrale Verbindungen (summarisch: Aldehyde + Ketone + Spiritusse + Kohlenwasserstoffe und getrennt -- Kohlenwasserstoffe) (1).

Es stellte sich heraus, daß nur die Phenolfraction den Versuchsproben die würzige Aromanuancen, die sich einigermaßen dem Räucheraroma näherten, verlieh.

Es wurde ferner festgestellt, daß nur bestimmte enge Phenolfractionen aus der Menge der Phenolverbindungen fähig waren, das würzige Aroma zu verleihen (Tab. 1).

Organoleptische Geruchsbeurteilung der Versuchs-
wurstproben beim Zusatz der engen Phenolfraktio-
nen zum Brät

Fraktionsnummer	Siedepunkt bei 4 mm QS	Aroma ^{x)}
1	58-64	-
2	64-70	-
3	70-76	-
4	76-79	+
5	79-89	+
6	89-109	-
7	109-111	-
8	111-114	-
9	114-119	-
10	119-126	-

- x) (-) - bezeichnet die Fraktionen, die keinen wür-
zigen Geruch oder Nebengeruch verleihen;
(+) - die das würzige Aroma verleihenden Fraktio-
nen.

Es schien uns auch von Interesse aufzuklären, inwie-
weit die Phenolstoffe anderer als Rauch Herkunft, und
nämlich die bei der trockenen Holzdestillation und --
Gasifizierung entstehenden ihren organoleptischen Eigen-
schaften nach einander ähnlich sind. Die Ergebnisse solcher
Vergleiche könnten im Weiteren bei der Rohstoffauswahl zur
Herstellung von künstlichen Räucherflüssigkeit ausgenützt
werden. Die Ergebnisse der Beurteilung sind aus der Tab. 2
ersichtlich.

Tabelle 2.

Organische Geruchsbeurteilung der aufeinander-
folgenden Phenolfractionen, die bei der Destillations-
trennung von Rauchphenden (I), Gaserzeugerharz (II u. IV)
und destilliertem Harz (III) gebildet werden (III).

Fraktions- nummer	Phenole				Anmerkung
	I	II	III	IV	
1	-	-	-	-	(-) - Fraktio-
2	-	-	-	-	nen, die keine
3	-	+	-	-	würziges Aroma
4	-	+	-	+	verleihen,
5	+	+	+	+	(+) - Fraktio-
6	+	+	+	+	nen, die ver-

114

1	:	2	:	3	
7	+	-	-	+	schiedene würzige Aromenancen dem Geruch verleihen.
8	+	-	-	-	
9	+	-	-	+	
10	-	-	-	-	
11	-	-	-	-	
12	-	-	-	-	
13	-	-	-	-	
14	-	-	-	-	
15	-	-	-	-	
16	-	-	-	-	
17	-	-	-	-	

Die durchgeführten Experimente ergaben, daß angenehme würzige Gerüche mehr für die Mittelphenolfractionen typisch sind und daß sie mehr den Rauchphenolen und Phenolen der Gaserzeugerherkunft, als den Phenolen der trockenen Holzdestillation eigen sind. Wichtig ist die Tatsache, daß es unter allen untersuchten engen Phenolfractionen keine einzige nachzuweisen gelang, welche ein deutliches gewöhnliches Räucheraroma hätte oder es den Versuchsproben zu verleihen vermochte. Nur in einigen Phenolfractionen konnte man die Nuancen des

würzigen Aromas wahrnehmen, die sehr entfernt an den Räuchergeruch erinnerten, andere Phenolfractionen des Rauchs und Gaserzeugerherkunft haben den Geruch von Nelken, spanischem Pfeffer, Roggenbrot, Karamelle, Blumen. (Damit ist auch offenbar Geruchsverstärkung der Wurstwaren nach der Räucherung teilweise zu erklären. Das ist die Tatsache, die den Praktikern gut bekannt ist).

Der würzige Nebengeruch ist bei den mit Gesamtphenolfractionen behandelten Proben deutlicher wahrzunehmen, wobei sie bei der Anwendung von Rauchphenolen deutlicher als bei der Anwendung von Gaserzeugerphenolen sind.

Das alles ermöglicht die Annahme, daß erstens - **sich** unter den Ausgangsphenolstoffen die Verbindungen befinden, die deutlicheres würziges Aroma und möglicherweise auch deutlicheren Räuchergeruch besitzen, und daß zweitens, diese Verbindungen bei der Destillationstrennung der Gesamtphenole in die engen Fraktionen gar nicht oder nur in unbedeutender Menge gelangen (wegen der Verluste und Veränderungen, die infolge des dauernden Erwärmens in der Destillationsblase der Rektifikationsssäule entstehen).

Es ist nicht ausgeschlossen, daß die Phenolfractionen die Stoffe von der Art der Keto-Enole (einer davon -- Methylcyclopentenolon -- wurde schon früher indentifiziert) enthalten, die offenbar auch einen würzigen Geruch besitzen.

Also was für Phenolverbindungen sind im Räucherrauch

115
und in den damit behandelten Erzeugnissen enthalten?

Um diese Frage zu beantworten, haben wir einige Versuche zur Feststellung der qualitativen Phenolezusammensetzung mit Hilfe der Papierchromatographie unternommen.

Hier stoßen die Forscher an gewisse Schwierigkeiten, darunter die erste - die Notwendigkeit in einer großen Zahl von "Zeugen" war, die zweite aber bestand darin, daß einige Phenole sich auf den Chromatogrammen entweder nur als ein Fleck oder gar nicht entwickelten, was die ausführlichere Identifizierung erschwerte.

Doch das immer wachsende Interesse für den Räucherungschemismus berücksichtigend, möchten wir nachstehend einige noch bei weitem nicht vollständige Angaben anführen, die die papierchromatographischen Untersuchungen der Rauchphenole ergaben.

1. Es wurde vor allem festgestellt, daß bei Anwendung einer Holzgattung die Chromatogramme der aus Räucherrauch, Rohwurst und Wurstmodellen (wassergefüllte Hüllen) isolierten Phenole das gleiche Spektrum der Phenolverbindungen ergeben.

2. Ein wesentlich **kleineres** Phenolspektrum (Na_2CO_3 - behandeltes Papier, bewegliche Phase -- Methyläthylketon-Wasser und als Entwickler - Diazosulfanilsäure) wird in den mit Lapschin's Räucherflüssigkeit behandelten Würsten beobachtet. Diese Flüssigkeit enthält vorwiegend Phenole der Gruppe Pyrogallolderivate, verhältnismäßig wenig

Quajakol und fast keine monoatomaren und anderen Phenole, die in den traditionell geräucherten Wurstern nachgewiesen werden.

3. Seiner qualitativen Zusammensetzung nach sind die Phenole des gewöhnlichen Rauchs dem durch Friktionsrauchgenerator erzeugten Rauch (mit einigen unbedeutenden Ausnahmen) ähnlich.

4. Die sich in der Phase der sichtbaren Teilchen konzentrierenden Phenole unterscheiden sich von den Dampfphase-Phenolen hauptsächlich dadurch, daß die Verbindungen von der Art des Methylätherpyrogallols und seiner Homologen (Methyl-, Äthyl-, Propylpyrogallol), die als ein Fleck beim Chromatographieren mit DSS (5) sichtbar werden, im Dampf in verhältnismäßig kleinen Mengen vorkommen.

5. Die niedrig siedenden Phenolstoffe-Fraktionen des Rauchs und der Produkte der chemischen Holzbehandlung weisen ihrer Zusammensetzung nach keine wesentlichen Unterschiede auf. In diesen Fraktionen (mit Siedetemperatur bis $91-93^{\circ}\text{C}$ bei 3-4 mm QS) herrschen solche Verbindungen, wie Carbonsäure, Quajakol, Meta-Kresol u.a. vor. Nach der Zahl der nachgewiesenen Flecke auf den individuellen Stoffen entsprechenden Chromatogrammen sind die Rauchphenole den Phenolen, die nach der chemischen Verarbeitung des Holzes entstehen, nah.

Die hochsiedenden Fraktionen (mit Siedetemperatur über $91-93^{\circ}\text{C}$ bei 4 mm QS) der Rauchphenole und der aus dem

trockendestillierten Harz sowie Gaserzeugerharz isolierten Phenole weisen wesentliche qualitative und quantitative Unterschiede auf. Während in den hochsiedenden Rauchfraktionen Methylätherpyrogallole und ihre Homologen überwiegen, enthalten die Phenole holzchemischer Herkunft mehr Pyrokathechin- und Hydrochinonderivate sowie auch einige Oxydationsprodukte unbekannter Herkunft. Das letzte fällt mit den Angaben von Quinot (8) überein. Er schreibt, daß in den Produkten der trockenen Holzdestillation Phenolstoffe enthalten sind, die gute Antioxygene sind, besitzen aber andere chemische Eigenschaften als die bisher bekannten Phenole.

6. Die aus den Rauchgesamtphenolen unter Einwirkung von essigsäurem Blei isolierte Pyrokathechinfraction besitzt keinen deutlichen Geruch. Unter den Verbindungen dieser Fraktion wurde keine im UV-Licht fluorescierenden Stoffe nachgewiesen.

7. Ein geteiltes Fraktionieren der Gesamtphenole mit Hilfe aufeinanderfolgender Dosen von starkem Alkali zwar eine deutliche Phenoltrennung nicht erzielt, ermöglicht allerdings, in einzelnen Fraktionen Phenolstoffe mit verschiedener qualitativer Zusammensetzung und Organoleptik vor allem -- Geruch zu konzentrieren.

Die letzten, weniger gefärbten Fraktionen enthalten Phenole von der Art der Kresole, Carbonsäure, Xylenole und haben einen typischen chemischen Geruch, der mit dem würzigen Räucheraroma nichts zu tun hat.

Die Kristallfraktion, die im wesentlichen aus den Methylätherpyrogallol und seinen Derivaten besteht weist keinen deutlichen Geruch auf.

Die sich in den ersten zwei Fraktionen konzentrierenden Stoffe haben eine dunklere Farbe und recht angenehmen Geruch. In denselben Fraktionen konzentrieren sich Stoffe, die sich mit der Diazosulfanilsäure (DDS) nicht verbinden und im UV-Licht fluoreszieren. Unter den fluoreszierenden Stoffen wurde eine Verbindung mit Vanillegeruch gefunden.

Da unter ersten Phenolfraktionen des geteilten Fraktionierens die sich mit DDS verbinden nur unbedeutende Mengen von Methylätherpyrogallol, -quajakol u.a. festgestellt wurden, kann man daraus schließen, daß der spezifische würzige Geruch dieser Fraktionen entweder durch die sich mit DDS nicht verbindenden Phenolverbindungen oder durch die Stoffe anderer Natur bedingt ist. Zu den letzteren kann man die Verbindungen von der Art der Keto-Enole zählen, die nach der Trennung des komplizierten organischen Gemisches in der Phenolgruppe zurückbleiben, und auch Stoffe, die in den sogenannten Neutralen vorhanden sind. Kleine Mengen solcher Stoffe begleiten im allgemeinen die reinen Phenolfraktionen.

In Anbetracht der Tatsache, daß die niedrig- und hochsiedenden Fraktionen der Kertifikationstrennung der Phenole sowie auch die Pyrokathechinfraction entweder keinen deutlichen Geruch oder chemische an das würzige Aroma nicht erinnernde Geruchnuancen haben gemeines und daß in den niedrig

112

siedenden Fraktionen nur ein Stoff mit würzigem Aroma (Methyl-Quajakol) nachgewiesen wurde, könnte man als Arbeitshypothese folgendes annehmen. Das typische würzige Aroma der Rauchphenole entsteht infolge der summarischen Einwirkung auf die Geruchsorgane von einigen Phenol¹stoffen (mit hoher Geruchsempfindlichkeitsschwelle), darunter auch von Verbindungen von **von Stoffen unbekannter Natur (darunter auch die sich** der Art des Methylquajakols (mit Nelkengeruch) sowie auch mit DDS nicht verbindenden und die in UV-Licht fluoreszierenden).

Die mono- und dreiatomaren Phenole aus der Zahl der identifizierten sind von Nebenbedeutung bei der Bildung von würzigem Aroma der Rauchgesamtphenole und folglich -- bei der Räucheraromabildung.

Zusammenfassung

Auf Grund der papierchromatographischen Untersuchung der qualitativen Zusammensetzung und organoleptischen Eigenschaften der Phenole wird angenommen, daß die sich in den ersten Fraktionen ansammelnden Stoffe (beim geteiltem Fraktionieren dieser Verbindungen mit kleinen Dosen von starkem Alkali) und die in den Mittelfractionen (bei der Destillationstrennung auf der Rektifikationssäule) die Hauptrolle in der Bildung von spezifischem würzigem Rauchphenolgeruch (Räucheraroma) spielen.

Die weitere Phenoluntersuchung, die zur Kenntnis der Natur des Räucheraromas führen würde, wäre es zweckmäßig

auf die genannten Phenolfractionen zu richten, wobei die Gas-Flüssigkeitchromatographie und Spektralanalyse zu verwenden sind.

Die niedrig siedenden Phenole von der Art der Kresole und Xylenole sowie die Stoffe von der Art des Dimethylätherpyrogallols spielen keine wesentliche Rolle in der Bildung eines typischen würzigen Rauchphenol-Geruchs.

ЛИТЕРАТУРА

118

1. Kurko W.J., Kelmann L.P., Perowa P.W. "Untersuchung der Räucherrauchkomponenten". V. Kongreß, Paris, 1959. ✓
2. Gorbатов V.M., Kurco V.I. Express-method for determination of the rate of penetration of amoke components into product, VI kongress, Utrecht, 1960.
3. Лапан А.П., Ларина В.А. "Исследование сточных вод. "Химия и технология топлив и масел", 8, 1959, 15.
4. Сумароков В.П., Угрёмов Н. "Лесохимическая промышленность" № 1, 2, 195
5. Hossfeld R.L. "J. Amer.chem.soc.", 73, 1951, 852.
6. Семечкина А.Ф., Шорыгина Н.Н. Хроматографическое исследование фенолов, получающихся при разложении лигнининов. "Ж.общ.хим.", 28,12, 1958, 3256.
7. Sundt E. "Papier chromatography of phenols". "J. chromatogr.", 6, 6, 1961, 475-480.
8. Guinot H. L'Academie d'Agriculture de France, 29,8, 1943, 280.

