

C5

Aromabestandteile von Flüssigrauch und Räucherälsen
zur Sekundärriecherung von Lebensmitteln

von

H.J. Langner

Aus dem Institut für Lebensmittelhygiene der Freien
Universität Berlin (Direktor: Prof. Dr. H.-J. Sinnl)

In den letzten Jahren haben sich die klassischen
Räucherverfahren immer mehr gewandelt, in besonderem
Maße im Hinblick auf eine Rationalisierung im Ver-
fahrensablauf. Modernste Räucherarkammern und -maschinen
wurden im Gefolge der Mechanisierung neu entwickelt.
Diese Mechanisierung ist dabei heute so kompliziert
geworden, daß sich eine erneute Vereinfachung im
Räucherprozess zwangsläufig ergeben müßte. Diese "Ver-
einfachung" verläßt nun das direkte Räuchern und
führt zum Rauchsatz in Form von geräucherten Salzen
oder von geräucherten Flüssigkeiten zu den einzelnen
Produkten. Zu einem Zusatz vorgeräucherter Komponenten
kommt es insbesondere dann, wenn eine Räucherung in
herkömmlicher Weise nicht möglich ist.

Um diesen Schritt aber sinnvoll durchführen zu können,
muß man die Zusammenhänge zwischen der eigentlichen
Rauchzusammensetzung und der zu räuchernden Ware vor
und nach der Räucherung erkennen und diese Erkenntnisse
auf die Zusammensetzung des zu erzeugenden Sekundär-
rauches übertragen. Sensorische Untersuchungen erlauben
dabei z. Zt. eine bessere und objektivere Auswertung
und Beurteilung als zum Beispiel chemische und physi-
kalische Untersuchungen. Es ist aber erwünscht, neben die

sensorische Beurteilung, die dazu noch weitgehend vom sensorischen Organ des Beobachters abhängig ist, eine chemische Untersuchung zu setzen und damit die sensorische Analyse durch die chemische zu ergänzen. Mit dieser Arbeit soll versucht werden, zur Klärung der Frage beizutragen, welche Verbindungen innerhalb verschiedener Stoffklassen im isolierten Sekundärrauch vorhanden sind und wie sie sich qualitativ und quantitativ unterscheiden.

Spanyár und Mitarb. (1, 2, 3, 4, 5, 6) haben sich sehr eingehend mit den Fragen, die beim Räuchern von Lebensmitteln auftreten, beschäftigt. Sie konnten dabei zeigen, daß die Analytik dieser Stoffart sehr schwierig und zeitraubend ist und ein quantitatives Bild über das Räuchern nicht zu erhalten sei. Die von ihnen beschriebenen Methoden sollen bei weiteren Untersuchungen in diesem Arbeitskreis durch gaschromatographische Analysen ersetzt und belegt werden.

Eigene Untersuchungen

=====

Sikorski und Tilgner (10) haben in ihrer Arbeit über den derzeitigen Stand der chemischen Rauchanalyse eingehend berichtet und die Vielzahl der möglichen Analysemethoden aufgezeigt. Diese Methoden beschäftigen sich immer mit der Gewinnung der Einzelbestandteile aus dem Primärrauch.

In dieser Arbeit wird über die Trennung und Isolierung der Einzelgruppen und Einzelbestandteile berichtet, die in den unten erwähnten Rauchlösungen und Rauchsalden vorhanden sind. Über die Herstellung derartiger Rauchpräparate ist bisher wenig publiziert worden.

Art des Untersuchungsmaterials und Nummerierung:

- 1.) Hickory-Sauchsulz aus England
- 2.) Rauchkondensat aus Holland (wässerig, ölig)
- 3.) Rauchkondensat aus Ungarn
- 4.) Smoke-Granulat aus Deutschland
- 5.) Fumeol-Kondensat aus Frankreich
- 6.) Geräucherte Würze aus Deutschland
- 7.) Geräucherte Würze aus Deutschland
- 8.) Geräucherte Würze aus Deutschland

Organoleptische Prüfung

Von jedem Rauchkondensat wurde eine 1%ige, wässrige Lösung hergestellt und verkostet. Die Verkostung wurde von vier Personen durchgeführt und die prägnantesten Geruchs- und Geschmackswerte festgehalten. Alle 8 Lösungen hatten ein schwach gelbliches, z.T. trübes Aussehen. Der pH-Wert dieser Lösungen lag im Bereich von 3,5 bis 6,5.

Einzel-pH-Werte der Lösungen:

Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8
pH	3,9	5,0	5,2	5,4	5,9	6,5	6,0	6,5

- 1.) Nach Rauch, schwach säuerlich, kräftiger Kressen-geschmack.
- 2.) Schwach nach Rauch, widerlicher Nachgeschmack, leicht säuerlich, etwas ölig, mit Wasser nicht unbegrenzt mischbar.
- 3.) Phenolartig, ganz schwach nach Rauch, leicht säuerlich, unangenehmer, paraffinartiger Nachgeschmack.
- 4.) Nach Rauch, leicht säuerlich, veerählich, nur z.T. wasserlöslich.
- 5.) Leicht nach Rauch, rußig, sauer, etwas gummiartig.
- 6.) Leicht nach Rauch, nach angebranntem Papier, wenig aromatisch.
- 7.) Wenig nach Rauch, unangenehm bitter, etwas nach Wachholder.
- 8.) Wenig nach Rauch, leicht säuerlich, bitterer Beigengeschmack, gummiartig.

Zusammenfassend läßt sich über die Organoleptik der vorliegenden Proben folgendes sagen:

Alle Lösungen hatten keinen reinen Rauchgeschmack und Geruch, sondern tendierten mehr nach einer "tscherigen" Geruchs- und Geschmacksrichtung mit z.T. ausgesprochen widerwärtigen Geschmackskomponenten.

Bestimmung der Gesamtsäure

Je 10 ml der hergestellten 1%igen Untersuchungslösung wurden mit 0,1 n NaOH gegen Phenolphthalein titriert. Dabei wurden folgende Mengen an Säure, umgerechnet auf Essigsäure, gefunden:

Probe	1	2	3	4	5	6	7	8
Essigsäure	12	120	12	12	12	13	13	13

jeweils in mg % der 1%igen Versuchslösung.

Bestimmung der flüchtigen Fettsäuren

Unabhängig davon wurden in 50 ml Untersuchungslösung die flüchtigen Fettsäuren im einzelnen bestimmt. Dazu wurden je 50 ml Extrakt mit 1 ml 25%iger Schwefelsäure angesäuert und 24 Stunden mit Äther kontinuierlich extrahiert. Der Ätherextrakt wurde über Natriumsulfat getrocknet, 3 x mit 25 ml 3%iger Natriumcarbonatlösung extrahiert, die Natriumcarbonatlösung mit 25%iger Schwefelsäure auf pH 2,0 angesäuert und diese Lösung erneut 24 Stunden mit Äther extrahiert. Der Äther enthält jetzt überwiegend die vorhandenen sauren Bestandteile. Diese säurehaltige Ätherlösung wurde an einer gut wirkenden Rektifikationskolonne bis auf ungefähr 10 ml eingedampft und in Maßkolben äquivalent mit Äther aufgefüllt. Die flüchtigen Fettsäuren im Äther wurden direkt gaschromatographisch untersucht.

Gaschromatograph F6/4 HP Perkin Elmer & Co.

Säule: 50 m Golay-Säule
 Belegung: "Trimersäure und dinonylnaphtalene disulfonische Säure"
 Temperatur: 105°C
 Detector: F I D
 Treibgas: Helium 1 ml/min, Teilung 1:100 bei 1 µl Probenaufgabe
 Empfindlichkeit: R = 1 X = 16

Der Einspritzblock wurde auf 250°C thermostatisiert.

Folgende Säuren konnten im Extrakt nachgewiesen werden:

Probe Säure	1	2	3	4	5	6	7	8
Ameisensäure	+++	+++	+++	+++	++	+	+	+
Essigsäure	++++	++++	++++	++++	+++	++	++	++
Propionsäure	+	+	+	+	+	+	+	+
Iso-Buttersäure	+	++	+	+	+	+	+	+
n-Buttersäure	+	++	+	+	++	+	+	+
n-Valeriansäure	+	++	+	+	+	+	+	+

Ameisensäure wird vom FID nicht angezeigt, konnte aber in allen Proben ebenfalls nachgewiesen werden. Dazu wurde der Ätherextrakt an einer gepackten 2 m-Säule, die mit "Diäthylhexylsebacinat und Sebacinsäure" belegt war, noch einmal chromatographiert.

Detector: Wärmeleitfähigkeitszelle

Betrachtet man diese Säuren halb quantitativ, so läßt sich sagen, daß ca. 85% der flüchtigen Säuren aus Ameisen- und Essigsäure bestehen. Dabei ist das Verhältnis Ameisensäure zu Essigsäure bei allen Proben etwa 40:60%.

Bestimmung der nicht-flüchtigen Fettsäuren:

Ein aliquoter Teil des Ätherextraktes wurde mit einem Überschuß an Diazomethan versetzt und aus den Fettsäuren die Methyl ester hergestellt. Die diazomethierte Lösung wurde vorsichtig durch Destillation vom Äther und den flüchtigen Fettsäureestern befreit und anschließend ebenfalls gaschromatographisch untersucht.

Säule: 50 m Golay-Säule
 Belegung: O-S-138 Polyphenyläther
 Temperatur: 165°C
 Treibgas: Helium 1 ml/min bei einem Teilungsverhältnis von 1:25 und 1 µl Probenmenge
 Empfindlichkeit: R = 1 X = 4
 Detector: F I D

Der Einspritzblock wurde auf 360°C thermostatisiert.

Folgende Säuren konnten nachgewiesen werden:

Probe	1	2	3	4	5	6	7	8
Säure								
Fumarsäure	+	+	+	+	-	+	+	-
Malonsäure	++	++	++	++	++	+	+	+
Maleinsäure	+	+	+	+	+	+	+	+
Bernsteinsäure	++	++	+	++	+	+	-	-
Oxalsäure	+	+	+	+	+	+	+	+
Benzoesäure	++	+	++	++	+	-	-	+
Salicylsäure	+	+	+	-	-	-	-	-

Es traten bei fast allen Proben noch zusätzlich 5 Peaks auf, die wir trotz Vorliegen von verschiedenen Vergleichssubstanzen nicht einordnen konnten. Als Hauptsäuren in dieser Gruppe sind die Malon- und Bernsteinsäure neben Benzoesäure zu finden.

Bestimmung der Alkohole:

Die Alkohole wurden nach Hecker (7) aus den Rauchkondensaten direkt mit Äther-Pentan (1:1) extrahiert und daraus als schwerflüchtige Verbindungen mit 4-Nitrophenyl-azobenzol-4-karbonsäure-chlorid (NAB-Cl) abgetrennt. Das Reagens eignet sich insbesondere zum Nachweis und zur Fixierung von Hydroxyverbindungen aus sehr verdünnten Lösungen. Wir haben dabei eng nach der Vorschrift von Schormüller und Mitarb. (8) gearbeitet, die Isolierung der Alkohole mit NAB-Cl aber etwas abgeändert, da es sich als unzuverlässig erwies, das Reagens in kristalliner Form zur Anwendung zu bringen.

Isolierung der Alkohole als NAB-Ester

Je 1 g der Original-Extrakte wurden 24 Stunden mit Äther-Pentan (1:1) extrahiert. Die Extrakte wurden vorher über Na_2SO_4 getrocknet. Die Äther-Pentan-Lösungen wurden anschließend mit 10 ml einer gesättigten, benzolischen, klarfiltrierten NAB-Cl-Lösung und 1 ml Pyridin versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 72 Stunden bei ca. 35°C aufbewahrt und der gebildete hellrosarote Niederschlag abfiltriert. (Um was für Anlagerungsverbindungen es sich bei dem ausgefallenen Niederschlag handelt, ist dabei nicht ganz klar.) Die benzolhaltige Äther-Pentan-Lösung wurde nacheinander mit 3 x 25 ml 0,2 n H_2SO_4 , 1 x 30 ml 3%iger NaHCO_3 -Lösung und 3 x 20 ml Wasser ausgeschüttelt. Die organische NAB-esterhaltige Phase wurde anschließend 24 Stunden über Na_2SO_4 getrocknet. Die Weiterverarbeitung erfolgte wie bei Schormüller (8) beschrieben.

Gaschromatographische Analyse der Alkohole:

Säule:	Golay-Säule 25 m
Belegung:	Polypropylenglycol
Temperatur:	100°C
Treibgas:	Helium 1,5 ml/min o. Teilung
Probenmenge:	1 μl
Detector:	FID
Empfindlichkeit:	R = 1 X = 4

Der Einspritzblock wurde auf 300^oC thermostatisiert.
Folgende Alkohole konnten in den Rauchkondensaten nachgewiesen werden:

Probe Alkohole	1	2	3	4	5	6	7	8
Methanol	+++	+++	+++	+++	+++	++	++	++
Äthanol	++	++	++	++	++	++	++	++
Propanol	++	++	++	++	++	++	++	++
Isopropanol	+	-	+	+	-	-	-	-
n-Butanol	+	+	+	+	+	+	+	+
Iso-Butanol	+	-	+	+	+	+	+	+

Die Verseifung der NAB-Ester wurde doppelt ausgeführt, um auch Methanol und Äthanol nachweisen zu können. Die Verseifung erfolgte dabei wechselseitig mit methanolischer KOH mit propanolischer KOH.

Hauptalkohol bei allen Kondensaten ist Methanol mit ca. 70% Anteil an der Gesamtmenge der Alkohole. Höhermolekulare Alkohole (5 und mehr C-Atome) konnten unter den angegebenen Versuchsbedingungen nicht nachgewiesen werden.

Bestimmung der Carbonylverbindungen:

10 ml der wässrigen 1%igen Untersuchungslösung wurden mit 10 ml einer 1%igen 2.4-Dinitro-phenylhydrazin-Lösung (DNPH) in 25%iger Perchlorsäure versetzt. Das Reaktionsgemisch blieb 24 Stunden stehen und wurde dann 2 x mit 25 ml Chloroform ausgeschüttelt. Die vereinigten Chloroformauszüge wurden mit Natriumsulfat getrocknet und im Meßkolben auf 100 ml aufgefüllt. 50 ml dieser Lösung dienten zur Isolierung der neutralen Carbonylverbindungen, die restlichen 50 ml zur Isolierung der sauren Carbonylverbindungen.

Bestimmung der neutralen Carbonylverbindungen:

25 ml des Chloroformauszuges wurden im Vacuum zur Trockne eingedampft, der Rückstand wurde 2 x mit 10 ml n-Hexan in der Wärme digeriert, das Hexan im Wasserbad abgedampft und der Rückstand an neutralem Aluminiumoxyd säulenchromatographisch getrennt.

Säulenchromatographie der neutralen Carbonylverbindungen:

15-g Al_2O_3 (neutral) wurden mit 1 ml H_2O klumpenfrei geschüttelt. Das aktivierte Al_2O_3 wurde in eine Chromatographiesäule von 2 cm Durchmesser und 15 cm Länge eingefüllt. Der Hexanrückstand wurde mit 25 ml einer Mischung aus:

Benzol-Petroläther (60 - 70°C) - Essigsäureäthylester =
17 : 2,5 : 0,5 (BPE)

aufgenommen, die Lösung auf die Al_2O_3 -Säule gegeben und mit 50 ml BPE-Lösung eluiert. Es traten gleich bei der Aufgabe der ersten 25 ml BPE-Lösung 2 bis mehrere gelbe Zonen scharf getrennt auf. Die erste schnelllaufende Zone läßt sich bequem mit einer angemessenen Menge BPE-Lösung von der Säule eluieren. Es erwies sich aber nicht als zweckmäßig, die weiteren Zonen ebenfalls mit BPE auszuwaschen, da das zu große Mengen an Elutionsmitteln und zu lange Zeit erfordern würde. Die anderen Zonen wurden sehr einfach mit wenigen ml reinem Essigsäureäthylester fraktioniert eluiert.

Folgende Zonen traten bei den 8 Proben auf:

Probe \ Zone	1	2	3	4	5	6	7	8
1 gelb	+	+	+	+	+	+	+	+
2 gelb	+	+	-	+	-	+	+	+
3 hellbraun	+	-	-	+	-	-	-	-
4 blaurosa	+	+	+	+	+	+	+	+

Die einzelnen Zonen wurden papierchromatographisch untersucht. In der Zone 1 waren dabei die neutralen mono-Carbonylverbindungen lokalisiert.

Die Abb. (1) zeigt das Papierchromatogramm der gesamten Carbonylverbindungen der Rauchlösungen.

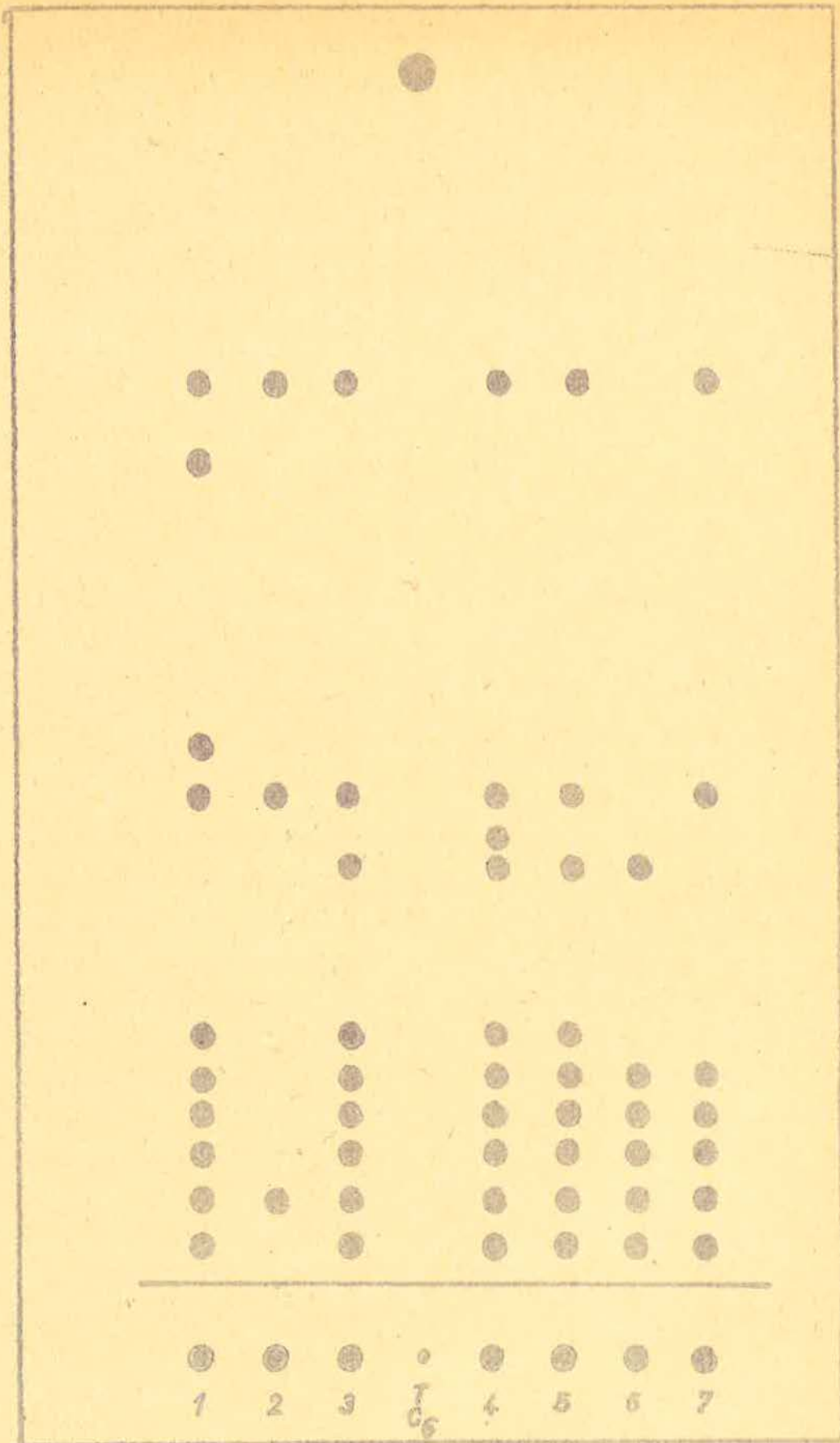


Abb. 1

Folgende neutrale mono-Carbonyle konnten nachgewiesen werden:

Probe	1	2	3	4	5	6	7	8
Carbonyle								
Methanal	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++
Äthanal	++	++	++	++	++	++	++	++
Propanal	+	+	+	+	+	+	+	+
Butanal	+	-	+	+	+	+	+	+
Pentanal	+	-	+	+	+	+	+	+
Aceton	+	-	++	++	++	++	+	+
unbekannt	+	-	+	+	+	-	+	+
unbekannt	+	-	+	+	+	-	-	-
unbekannt	+	-	-	-	+	-	-	-

In den Chromatogrammen traten bis zu 4 weitere Flecken auf, die keiner der verwendeten Vergleichssubstanzen zugeordnet werden konnten. Die Zonen 2 und 3 der Aluminiumoxydtrennung wurden nicht weiter untersucht, da die isolierten Substanzmengen nur sehr gering waren und somit eine vernünftige Trennung wenig aussichtsreich schien. Anders bei der Zone 4. Hier sind insbesondere die Bis-2,4.-DNPH lokalisiert, die nach ihrer Isolierung weiter untersucht wurden.

Nach dem Verdampfen des Elutionsmittels im Vacuum wurde der Rückstand der Zone 4 dünn-schichtchromatographisch untersucht. Die Chromatographie erfolgte in enger Anlehnung an Ronkainen und Mitarb. (3). Papierchromatographisch (Abb. 1) ließ sich das Vorhandensein dieser Verbindungsklasse schon voraussagen. Ein erheblicher Teil der aufgetragenen Substanzen bei der Analyse der Gesamt-Carbonyle blieb während der Chromatographie am Startpunkt liegen. Es handelt sich hierbei erfahrungsgemäß um Poly-Carbonylverbindungen.

Folgende Carbonylverbindungen konnten dünn-schichtchromatographisch in den Proben nachgewiesen werden:

Probe	1	2	3	4	5	6	7	8
Carbonyle								
Diacetyl	++	++	++	++	++	++	++	++
Glyoxal	+	+	+	+	+	+	+	+
Benzaldehyd	+	-	+	+	+	-	-	-
Furfurol	++	++	++	++	++	++	++	++
Hydroxy-Methyl-furfurol	+	+	+	+	+	+	+	+

Bestimmung der sauren Carbonylverbindungen

50 ml des Chloroformextraktes wurden 3 x mit 10 ml 5%iger Natriumcarbonat-Lösung ausgeschüttelt, die vereinigten sodaalkalischen Extrakte mit 10%iger Schwefelsäure angesäuert und diese Lösung 2 x mit 20 ml Essigsäureäthylester extrahiert. Nach dem Trocknen der Esterlösung mit Natriumsulfat diente diese zur papierchromatographischen Trennung der sauren Carbonylverbindungen nach Schormüller (11, 12, 13).

Folgende saure Carbonylverbindungen konnten in den Proben nachgewiesen werden:

Probe	1	2	3	4	5	6	7	8
Carbonyle								
Brenztraubensäure	++	++	++	++	++	++	++	++
α-Ketoglutar Säure	+	+	+	+	+	+	+	+
Lävulinsäure	+	-	+	+	-	-	-	-
p-Hydroxyphenyl-brenztraubensäure	+	+	+	+	+	+	+	+

Weitere 3 bei allen Proben in geringer Menge auftretende Verbindungen konnten keiner der verwendeten Vergleichssubstanzen zugeordnet werden.

Bestimmung der vorhandenen Ester-Komponenten:

Die Ester wurden in den 1%igen Versuchslösungen summarisch als Essigester über die Hydroxamate bestimmt. Dazu wurden die einzelnen Proben nacheinander mit folgenden Lösungen versetzt:

10 ml 2,5 n NaOH
5 ml 1,0 n Hydroxylaminhydrochloridlösung
5 ml Analysenlösung

Nach 15-minütigen Stehen bei Zimmertemperatur wurden dazu folgende weitere Reagentien gegeben:

5 ml 6 n HCl
3 ml FeCl₃-Lösung (15 g FeCl₃·6 H₂O/100 ml 0,2 n HCl)

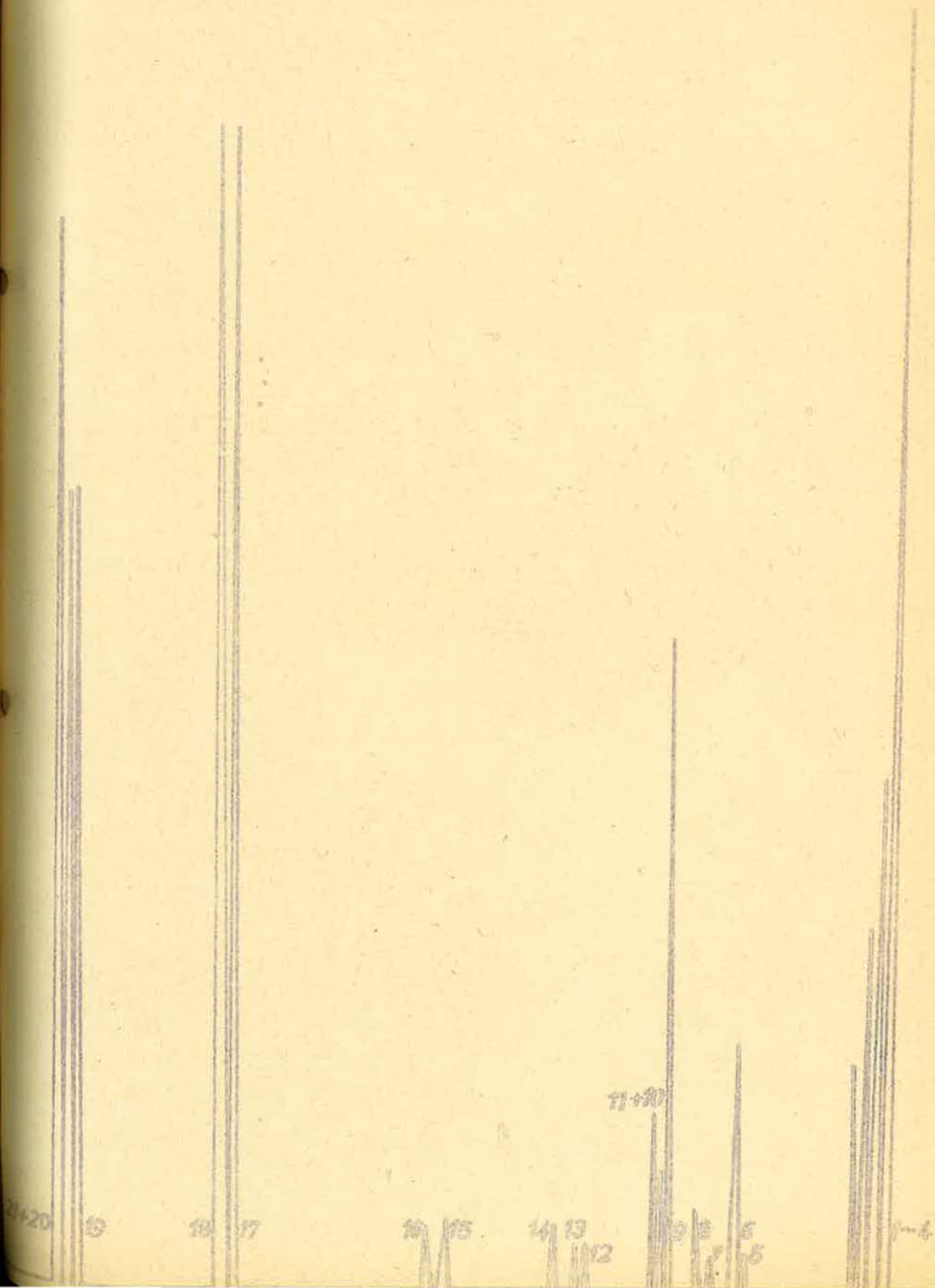
Nach 10 Minuten wurde die Extinktion dieser Lösung bei 525 nm gegen eine Vergleichslösung gemessen. Die erhaltenen Extinktionswerte wurden auf Essigsäureäthylester berechnet.

Folgende Mengen an Essigsäureäthylester konnten in den Proben nachgewiesen werden:

Probe	1	2	3	4	5	6	7	8
mg % Ester	120	105	105	245	310	90	85	100

Diese Versuche machen deutlich, daß Ester auch eine Rolle bei der Ausbildung des Aromas dieser Proben spielen. Sie zeigen aber auch, wie schwierig sich die Aromaanalyse gestaltet, wünscht man z.B. Einzeldifferenzierung der Ester. Hierzu wäre eine komplizierte Gruppenvortrennung nötig, wollte man z.B. für die Gaschromatographie eindeutige Ausgangsanalysenbedingungen schaffen. In der Abb. (2) ist zu diesem Problem ein Gaschromatogramm abgebildet, das von der 1%igen Lösung des "Rauchkondensates aus Ungarn" aufgenommen worden ist. Bei einem Probenvolumen von 1 µl wurden dabei immer noch 21 Haupt-

ADD 2



Komponenten im Chromatogramm angezeigt, deren Zuordnung zu einer bestimmten Substanz ohne Vortrennung sehr schwierig sein würde. Die gleiche Lösung der Probe unverdünnt eingespritzt, ergab ein Chromatogramm mit 45 Peaks, die so gut wie nicht mehr substanzmäßig auszuwerten sind. Diese Art von Chromatogrammen kann deshalb allenfalls zur Übersicht dienen, nicht aber als analytisches Hilfs- und Bestimmungsmittel.

Bestimmung der Phenole:

Phenole haben einen sehr erheblichen Anteil an den Geschmacks- und Geruchscomponenten im Rauch. Ihre analytische Bestimmung ist allerdings ein bisher wenig zufriedenstellend gelöstes Problem. Wir haben versucht - da uns nur eine geringe Zahl von Vergleichesubstanzen zur Verfügung stand - wenigstens einen ungefähren Anhaltspunkt über vorhandene phenolische Substanzen in den Rauchlösungen zu erhalten. Deshalb haben wir auch auf die wenig spezifischen, kolorimetrisch auswertbaren Kupplungsreaktionen bei der Phenolanalyse verzichtet. Die Bestimmung erfolgte vielmehr gaschromatographisch nach entsprechender Vortrennung des Materials. Dazu wurden die Rauchlösungen (50 ml) 1 x mit 25 ml Diäthyläther ca. 1 Minute ausgeschüttelt. Durch diese kurze Schüttelzeit werden vom Äther überwiegend nur einfach oder mehrfach kernige Aromaten erfasst. Die ätherische Lösung wurde ca. 42 Stunden über Natriumsulfat getrocknet und anschließend an einer gut wirkenden Rektifikationskolonne im Wasserbad auf ca. 1 ml eingezogen. Diese ätherische Lösung wurde erneut mit einer kleinen Menge Natriumsulfat getrocknet und anschließend filtriert. Die erhaltene Lösung diente zur gaschromatographischen Analyse.

Säule: 50 m Golay-Säule 1 G 1 belegt mit Apiezonfett L
 Trägergas: Helium 1 ml/min, bei einem Teilungsverhältnis von 1:100 vor der Säule
 Temperatur: 160°C
 Empfindlichkeit: R = 1 X = 8
 Detektor: FID

Der Einspritzblock wurde auf 250°C, der Vergleichsgasaustritt auf 280°C thermostatisiert.

Im Chromatogramm traten 8 Peaks auf, von denen die 4 hauptsächlichsten identifiziert werden konnten.

Folgende Phenole konnten in den Rauchlösungen nachgewiesen werden:

Probe	1	2	3	4	5	6	7	8
Phenol	+++	+++	+++	+++	+++	+	+	+
o.-Kresol	+	+	+	+	+	+	+	+
Guaajakol	++	++	++	+	+	+	+	+
Thymol	+	+	-	-	+	+	+	+

Bei den unbekanntem Proben handelt es sich aller Wahrscheinlichkeit nach bei zweien um isomere Kresole. Wir konnten leider durch das Fehlen von Vergleichssubstanzen eine eindeutige Zuordnung zu den einzelnen unbekanntem Peaks nicht vornehmen.

Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse
=====

Obwohl wir bei unseren Analysen nicht alle im Flüssigrauch vorkommenden Substanzen erfaßt und damit untersucht haben, zeigen die Ergebnisse doch, wie vielfältig diese Art von Produkten zusammengesetzt ist. Die mancherorts verbreitete Meinung, Flüssig- oder Sekundärrauch bestehe zum überwiegenden Teil aus Holzessig und Phenol, wird durch diese Untersuchungen auch in Übereinstimmung mit den Arbeiten von Spanyár und Sikoraki widerlegt.

Schon die Zusammensetzung der flüchtigen Fettsäuren zeigt, daß bei diesen Säuren 2 dominierend und in fast gleicher Menge vorkommen, wobei auch die höheren Homologen nicht vernachlässigt werden können.

Das gleiche gilt für die Gruppe der nicht-flüchtigen Säuren. Auch hier sind z.T. 2 - 3 Säuren dominierend vorhanden, was um so erstaunlicher ist, weil man im Sekundär- oder Flüssigrauch diese Stoffklasse eigentlich nicht erwartet.

Bei den Alkoholen stellte erwartungsgemäß das Methanol den Hauptanteil. Es zeigte sich aber auch hier, daß die unmittelbaren Homologen in durchaus faßbaren Mengen ebenfalls vorkommen.

Besonders reichlich, sowohl qualitativ als auch quantitativ, liegen die Carbonylverbindungen im Sekundärrauch vor. Hier dominieren das Methanal und das Äthanal neben einer erheblichen Anzahl weiterer Verbindungen, wobei ein Teil davon nicht identifiziert werden konnte. Stärkste Gruppen waren hierbei erwartungsgemäß die neutralen Mono-Carbonyl-Verbindungen, gefolgt von den neutralen Bis-Carbonyl- und den sauren Mono-Carbonyl-Verbindungen.

Bei der Gruppe der Ester begnügten wir uns mit einer pauschalen summennmäßigen Bestimmung über die Hydroxamate. Die Festlegung des Ergebnisses auf einen konventionell gewählten Repräsentanten in dieser Gruppe, wie es im allgemeinen bei Einheitsverfahren üblich ist, kann nur wenig befriedigen. Andererseits ist eine vollständige, wenn möglicherweise noch quantitative, Auftrennung in jeder Gruppe auch heute noch mit z.T. sehr großem Aufwand verbunden, so daß die Beschränkung auf "den Repräsentanten" mitunter zwangsläufig notwendig werden kann.

Die Ester in den Rauchlösungen wurden in dieser Arbeit deshalb repräsentativ als "Essigsäureäthylester" bestimmt.

Hauptkomponenten bei den Phenolen war das Phenol selbst. Daneben liegen aber auch ähnlich aufgebaute Verbindungen, wenn auch in geringerer Menge, vor.

Für Kontrollzwecke, insbesondere dann, wenn die Ergebnisse möglichst schnell zur Verfügung stehen sollen, ist nicht zu empfehlen, die Bestimmung wahllos herausgegriffener Komponenten. Hier sollte man sich auf die in der Analytik allgemein gebräuchliche Gruppenanalyse beschränken. Bei den Raucherzeugnissen werden die Repräsentanten in diesen Gruppen in der Hauptsache von dem Phenol, dem Methanal und Äthanal und der Essigsäure gebildet. Eine Bestimmung dieser 4 Stoffklassen dürfte in erster Näherung die beste Aussagekraft über die Zusammensetzung eines Raucherzeugnisses haben. Für Kontrolluntersuchungen reicht diese Bestimmung aus. Detaillierte Einzelbestimmungen können dann nach entsprechender Gruppentrennung auf chromatographischem und speziell auf gaschromatographischem Wege durchgeführt werden. Aber auch die gaschromatographische Analyse kann ohne Gruppentrennung nicht durchgeführt werden, soll das Analysenbild einigermaßen eindeutig sein.

Somit wird die Rauchanalyse, auch bei Einsatz modernster Methoden, immer schwierig und langwierig sein, von einer exakten Standardisierung einmal ganz abgesehen.

- 1.) Spányár, P. u. Mitarb.: Zschr. Lebensm. Untersuchung und -Forschung 112, 5, 1960
- 2.) Spányár, P. u. Mitarb.: Zschr. Lebensm. Untersuchung und -Forschung 112, 353, 1960
- 3.) Spányár, P. u. Mitarb.: Zschr. Lebensm. Untersuchung und -Forschung 112, 357, 1960
- 4.) Spányár, P. u. Mitarb.: Zschr. Lebensm. Untersuchung und -Forschung 112, 1, 1961
- 5.) Spányár, P. u. Mitarb.: Zschr. Lebensm. Untersuchung und -Forschung 112, 293, 1962
- 6.) Spányár, P. u. Mitarb.: Zschr. Lebensm. Untersuchung und -Forschung 129, 84, 1966
- 7.) Szeker, R.: Ber. dtsch. chem. Ges. 68, 1556, 1935
- 8.) Schornmiller, J., Grossch, W.: Zschr. Lebensm. Untersuchung und -Forschung 124, 188, 1964/65
- 9.) Ronkainen, P., H. Salo und M. Suomalainen: Zschr. Lebensm. Untersuchung und -Forschung 117, 281, 1964
- 10.) Sikoraki, E., D. Pilgner: Zschr. Lebensm. Untersuchung und -Forschung 124, 274, 1964
- 11.) Schornmiller, J., Langner, H.J.: Zschr. Lebensm. Untersuchung und -Forschung 112, 104, 1960
- 12.) Schornmiller, J., Langner, H.J.: Zschr. Lebensm. Untersuchung und -Forschung 112, 197, 1960
- 13.) Schornmiller, J., Langner, H.J.: Zschr. Lebensm. Untersuchung und -Forschung 112, 289, 1960