

Nachweis der Färbung von Fleischwaren mit Zuckercouleur

E.HELLWIG, E.GOMBOCZ, S.FRISCHENSCHLAGER, F.PETUELY

Bundesanstalt für Lebensmitteluntersuchung und -forschung Wien, Österreich

Zuckercouleur wurde lange Zeit den Maillardprodukten, die bei der Erhitzung von kohlenhydrathaltigen Lebensmitteln in Gegenwart von Proteinen und deren Abbauprodukten entstehen, gleichgesetzt und daher als natürlicher Farbstoff betrachtet. Zuckercouleur wird sowohl aus Saccharose, wie auch aus Glucosesirup mit oder ohne Zusatz von Hilfsstoffen durch mehrstündiges Erhitzen unter Druck auf Temperaturen von 150-180°C erzeugt. Der Geschmack der dabei gebildeten Produkte ist brennend bitter. In Produkten mit hoher Farbausbeute ist Zucker auch kaum mehr nachweisbar.

Aufgrund der Tatsache, daß Zuckercouleure, die unter Verwendung von Ammoniak oder Ammoniumcarbonat hergestellt wurden, beträchtliche Gehalte an toxischem 4-Methylimidazol aufweisen können, wurden gesetzliche Regelungen getroffen, nur bestimmte Couleurtypen bei bestimmten Lebensmitteln zuzulassen. Gemäß der österreichischen Lebensmittelfarbstoffverordnung, ist z.B. für die Färbung von sog. braunen Soßen nur kaustische Zuckercouleur zugelassen. Die ITCA und EUTECA<sup>+)</sup> teilen Zuckercouleure in 4 Hauptgruppen ein, wobei jede Hauptgruppe in bis zu 4 Untergruppen unterteilt wird. Die Einteilung der Hauptgruppen erfolgt aufgrund der bei der Zuckercouleurherstellung verwendeten Hilfsstoffe, während die Einteilung in Untergruppen auf der Farbtiefe bei 610 nm beruht.

Als Couleure der Klasse I (kaustische Couleure) werden jene bezeichnet, die entweder ohne Hilfsstoffe oder unter Zuhilfenahme stickstofffreier Substanzen, wie Natriumhydroxid, Natriumcarbonat oder Säure, hergestellt werden.

Als Couleure der Klasse II werden jene bezeichnet, die mit sulfithaltigen, stickstofffreien Substanzen hergestellt werden.

Couleure der Klasse III, sogenannte Ammoniakcouleure, werden mit sulfitfreien, stickstoffhaltigen Hilfsstoffen hergestellt.

In die Klasse IV werden die Ammoniumsulfitcouleure eingeordnet. Diese Couleure werden mit sulfithaltigen und stickstoffhaltigen Substanzen, z.B. Ammoniumsulfid hergestellt.

Primär wurde geprüft, ob die verschiedenen Zuckercouleure Leitsubstanzen enthalten, die sie untereinander und von den Maillardprodukten der Lebensmittel unterscheiden. Nach der Literatur war dies nicht zu erwarten.

Es ist schon seit längerem bekannt, daß die farbgebenden Substanzen von Zuckercouleur hochmolekularer Natur sind. In der Literatur sind zahlreiche Versuche beschrieben, diese hochmolekularen Stoffe mittels der Gelpermeationschromatographie (GPC) von dem niedermolekularen Begleitstoff abzutrennen, eine Erfassung der Molekulargewichtsverteilung der hochmolekularen Stoffe ist jedoch nicht beschrieben. Vor allem wurde keine Unterscheidung zwischen Zuckercouleurpräparaten und Maillardprodukten erreicht. In der vorliegenden Arbeit wird gezeigt, daß die Verteilungsmuster der Molekulargewichte für die einzelnen Couleurtypen spezifisch sind. Der für diese Untersuchungen erforderliche Molekulargewichtsbereich von ca. 2 Millionen bis ca. 10.000 ist mit Sepharose Cl-6B erfaßbar. Für die Untersuchungen werden Trennsäulen mit einem Innendurchmesser von 26 mm und einer Länge von 1000 mm verwendet. Die Bestimmung des Ausschluß- und des Einschlußvolumens erfolgte mit Blue Dextran 2000 und Kaliumbichromat. Zur Identifizierung von Zuckercouleurproben wird die pulverförmige oder flüssige Couleur in Wasser gelöst und durch ein Membranfilter mit 0,2 µm Porendurchmesser filtriert. Das Filtrat wird auf die Säule aufgetragen und eluiert. Es werden je Trennung 120 Fraktionen aufgefangen. Bei einigen Couleurtypen treten neben der Gelpermeation auch adsorptionschromatographische Effekte auf, die eine Elution über das mit Kaliumbichromat bestimmte Einschlußvolumen hinaus erfordern. Die Farbintensität der einzelnen Fraktionen wird mit einem Photometer bei 400 nm gemessen und die Werte in ein Diagramm mit der Extinktion als Ordinate und den Retentionskoeffizienten<sup>++)</sup> als Abszisse eingetragen.

Feste Lebensmittel werden mit heißem Wasser extrahiert und nach eventueller Einengung im Vakuumrotationsverdampfer (Badtemperatur max. 45°C) und Filtration auf die Säule aufgetragen. Die Vorbereitung von flüssigen Lebensmitteln erfolgt durch eventuelle Verdünnung oder Anreicherung und Filtration. Zur Auswertung werden die Elutionsdiagramme mit Standarddiagrammen verglichen.

Es sind auf diese Weise nicht nur Couleure untereinander und von Maillardprodukten zu unterscheiden, sondern auch Zuckercouleurzusätze zu Lebensmitteln festzustellen und der zugesetzte Couleurtyp zu identifizieren.

+) ITCA = International Technical Caramel Association  
EUTECA = European Technical Caramel Association

$$++) R_{GP} = \frac{V_r - V_a}{V_e - V_a} \quad V_i = V_e - V_a$$

$R_{GP}$  ..... Retentionskoeffizient

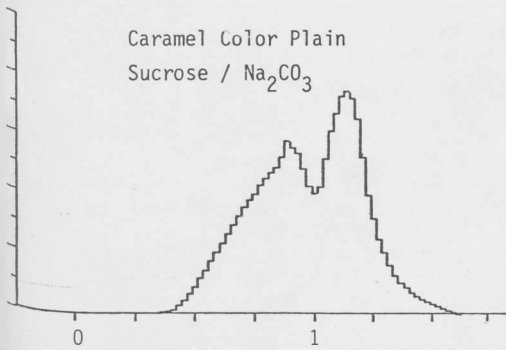
$V_r$  ..... Retentionsvolumen

$V_a$  ..... Ausschlußvolumen (Volumen zwischen den Gelpartikeln)

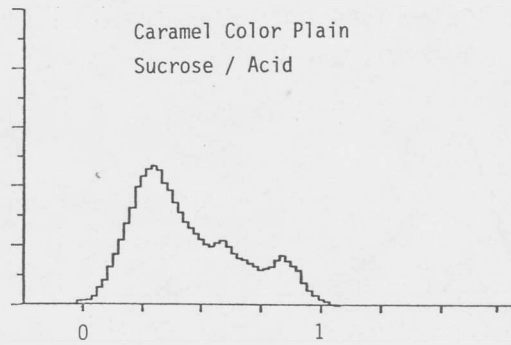
$V_e$  ..... Einschlußvolumen (Gesamtvolumen der Trennsäule vermindert um Volumen der Gelmatrix)

$V_i$  ..... inneres Volumen (Volumen innerhalb der Gelpartikel)

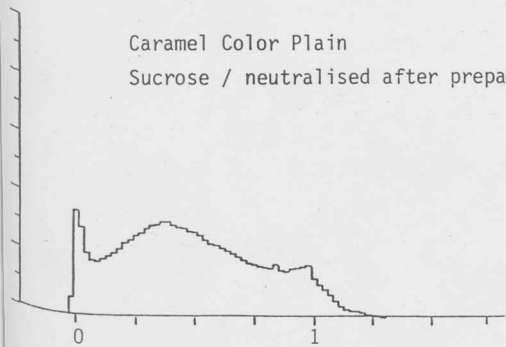
Caramel Color Plain  
Sucrose /  $\text{Na}_2\text{CO}_3$



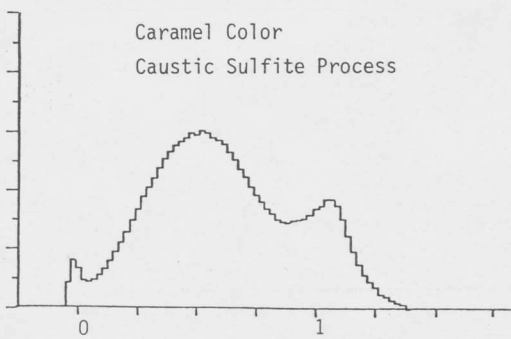
Caramel Color Plain  
Sucrose / Acid



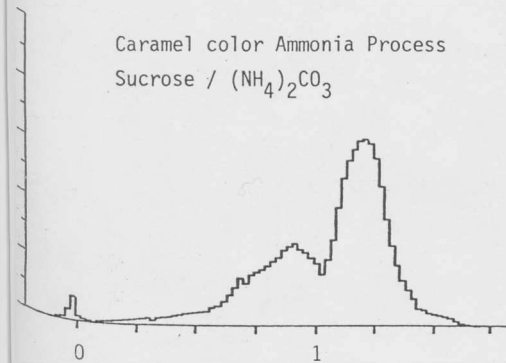
Caramel Color Plain  
Sucrose / neutralised after preparation



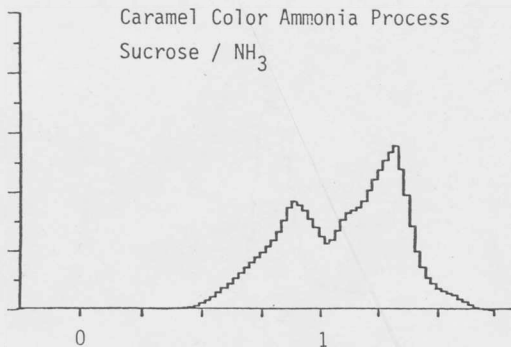
Caramel Color  
Caustic Sulfite Process



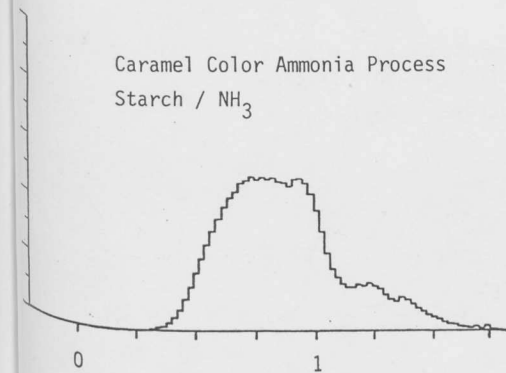
Caramel color Ammonia Process  
Sucrose /  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$



Caramel Color Ammonia Process  
Sucrose /  $\text{NH}_3$



Caramel Color Ammonia Process  
Starch /  $\text{NH}_3$



Caramel Color Sulfite Ammonia  
Process  
Sucrose /  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$

