

Die olfaktometrische quantitative Bestimmung von Konzentrationen, Dampfdrücken und Geruchsintensitäten von Aromastoffen in Lebensmitteln*

J. HERRMANN

Humboldt-Universität zu Berlin, Bereich Biochemie und- Reaktionskinetik, Invalidenstrasse 42, DDR 1040 Berlin

1. Einleitung

Einige Verfahren der quantitativen Bestimmung von Flavorkonzentration unter der Bezeichnung „Subjektive Gustometrie und Olfaktometrie“ (1) (SGO) ähneln in vieler Beziehung der „Subjektiven Colorimetrie“ (SC), womit Löwe (2) quantitative Meßverfahren von Fruchtstoffkonzentrationen mit den Sinneszellen des Auges benannt hatte. Das Beiwort „subjektiv“ bezieht sich bei dieser Nomenklatur nicht auf die außer Frage stehende Objektivierbarkeit der Methode, sondern, z.B. bei der SC, auf den Gegensatz zur „objektiven Colorimetrie“ mit instrumenteller Meßanzeige der Lichtreize, wie Lichtelektrische Meßzellen. Solche Meßverfahren sind u.a.:

- a) Sensorische Einordnung einer unbekanntem Konzentration in einer Reihe von Testlösungen mit bekanntem Farbstoff bzw. Flavorkonzentration
- b) Verdünnung einer Probe bis sie mit einer Vergleichslösung bekannter Konzentration übereinstimmt
- c) Bestimmung des Verschwindens oder Auftretens der Schwellenwertkonzentration eines Farb- oder Flavorstoffes durch Titration mit einem Reaktanten, der ihn in farb- und geruchlose Verbindung überführt.

Während man bei der SC (Verfahren a und b) gleichzeitig die Empfindungsgröße zweier Farbtöne vergleicht, muß man jedoch bei der SGO die beiden Flavorindrücke nacheinander einschätzen, wozu der Prüfer sowohl ein gutes Schätzvermögen als auch eine gewisse Gedächtnistreue benötigt. Dieser erschwerende Unterschied sowie die Nichtberücksichtigung des Reaktionsmillieus und gewisser Versuchsbedingungen führten m.E. zu Unrecht zur Unterschätzung der Leistungsfähigkeit der SGO.

Eine weitere überraschende Möglichkeit der SGO ergab sich aus unseren Untersuchungen, wonach man die Konzentrationen eines Flavorstoffes aus seinen von einer Prüfergruppe geschätzten Empfindungsstufen berechnen kann, falls dieselbe vorher auf eine Größenskala geschult war.

* Vortrag zur Tagung vom 5-6 März 1981 der GDCH Fachgruppe "Lebensmittel- und gerichtliche Chemie" in Holzminden (BRD).

2. Die „absolute“ und „relative Größenskala“ (SGO with „magnitude scale“ (SGO_m))

Nach *Stevens* (3) kann der Mensch die Empfindungsgrößen φ von Reizen wie Druck-, Ton- und Lichtstärkereize sowie Geschmacksstoffkonzentrationen (§ gemäß den Gln. (1) bzw. (2) nach einer Größenskala einschätzen. Die Prüfer sollen dabei angeben, um wieviel Mal stärker oder schwächer sich einzelne, i beliebiger Reihenfolge, dargebotene Reize verhalten.

$$\varphi = k \cdot [S]^r \quad (1) \quad \lg \varphi = r \cdot \lg [S] + \lg k \quad (2)$$

Hierin stellen der Exponent r eine stoffspezifische Konstante und k ein, von den gewählten Einheiten abhängiger, konstanter Faktor dar.

Abb. 1 zeigt nach *Stevens* (3) die Abhängigkeit der Empfindungsgrößen von wässrigen Saccharoselösungen nach Gl. (2) im doppellogarithmischen Papier. Dabei weisen jedoch die Einzelwerte sehr starke Schwankungen um die eingezeichnet Regressionsgerade mit der Steigung $\tan \alpha = r$ auf (5), so daß sie als „Eichgerade“ für unsere Zwecke unbrauchbar war.

Im Gegensatz zu den psychologischen Prüfverfahren nach *Stevens* wird bei der SG_m sowohl durch mehrfache zusätzliche Schulungen und Schätzungen das Gedächtnis stärker beansprucht als auch die Größenskala nach oben und unten begrenzt. Nach sicheren Erlernen der artspezifischen Flavorkomponente wird dem Prüfer die Anfangsgröße $[S_1]$ als Empfindungsgröße $n = 1$ vorgegeben wonach er in mehreren Sitzungen höhere Konzentrationen in steigender Reihenfolge nach ihrem Vielfachen von $n = 1$ einzuschätzen hatte. Durch eine 5stufige Größenskala wird der Schätz- und Konzentrationsbereich auf die Werte $1 \cong \varphi \cong$ und $[S]_1 \cong S_n \cong [S_5]$ nach unten und oben begrenzt. Soweit für $[S_1]$ die Erkennungsschwelle $[S_{\chi}]$ ($[S_1] \approx [S_{\chi}]$) bzw. eine merklich höhere Konzentration $[S_1] > [S_{\chi}]$ gewählt wurde, spricht man von einer „absoluten“ bzw. „relativen“ Größenskala mit den Empfindungsgrößen n bzw. n° und den Konzentrationen $[S_n]$ bzw. $[S_n^\circ]$.

Das Ergebnis solcher Schätzungen mit einer 5stufigen Größenskala von Saccharoselösungen nach unserer Methodik mit $[S_1] = 0,4$ bzw. $[S_1^\circ] = 3 \text{ g/100 ml}$ zeigen die beiden dick ausgezeichneten Geraden für n bzw. $n^\circ = 5$ mit hochsignifikanten Korrelationskoeffizienten $r_k \approx 0,99$. Danach gelten innerhalb der eingeschulerten Skala ($1 \leq n \leq 5$ bzw. $1 \leq n^\circ \leq 5$) mit guter Genauigkeit die Gln (3) und (4)

$$\lg n = r \lg ([S_n]/[S_1]); \quad (3) \quad \lg n^\circ = r \lg ([S_{n^\circ}]/[S_1^\circ]); \quad (4)$$

Ließ man später nach eingeschulter 5-Skala die Prüfer höhere Konzentrationen $[S_n] > [S_5]$ einschätzen, so ergaben sich überraschender Weise oberhalb $n = 5$ konvexe Kurvenverläufe (4) und (6). Diese neue, von *Stevens* nicht gefundene Gesetzmäßigkeit, konnte von uns auch bei Lichtreizen (7) sowie anderen Geschmacks- und Geruchsstoffen immer wieder gefunden werden.

Phänomenologisch ähneln die Verhältnisse entfernt dem Erlernen der Tonleiter (Größenskala) durch ein Kind (Prüfer), wobei es (er) später die Tonintervalle (Größenintervalle) gut unterscheiden (schätzen) kann und ausgehend von dem vorgegebenen Grundton, z. B. c^1 oder c^2 ($[S_1]$ oder $[S_1^\circ]$) den Frequenzbereich seiner Tonleiter („absolute“ bzw. „relative“ Größenskala) festlegt. Daher können auch auf die mit der Größenskala vertrauten Prüfer schneller und genauer die Empfindungsgrößen n von Konzentrationen anderer Flavorstoffe bei Vorgabe eines

$$[S_1] \text{ bzw. } [S_1^\circ] \text{ - Wertes einschätzen} \quad (4)$$

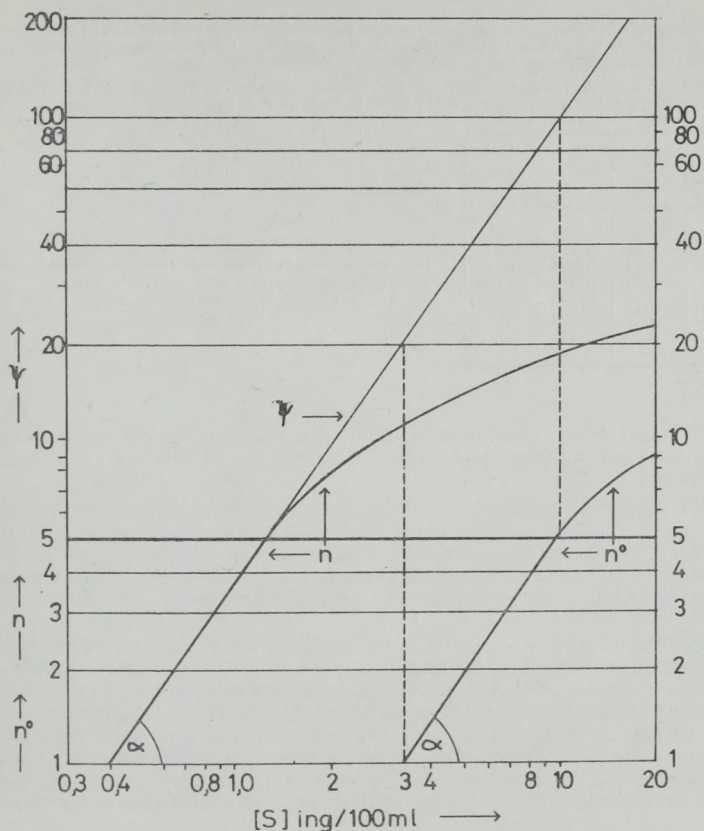


Abb. 1.

Schätzung von Geschmacksempfindungsgrößen nach STEVENS (3) und (5) bzw. n und n° mit einer 5-stufigen Größenskala nach der SGÖd (6) von Saccharosekonzentrationen in Wasser ($\tan \alpha = r = 1,44$; $RM_v = RM_b([S])$)

In der Abb. 2 und der Tab. 1 soll am Beispiel des Vanillins die Untersuchungsmethodik sowie die Berechnung der Regressionsgerade nach Gl. (4) nebst ihrer statistischen Sicherung gezeigt werden. Zunächst erhält der Prüfer die Aufgabe, von Proben mit steigenden Vanillinkonzentrationen, von denen 25 ml in mit Uhrgläsern gedeckelten Kognakschwenkern zum Verriechen („Gläsermethode“) gereicht wurden, den Schwellenwert $[S_1] \approx [S_\chi]$, bei dem von allen sicher Vanillin erkannt wird, zu ermitteln. Ausgehend von den Bezugsgrößen $[S_1] = [S_\chi]$ bzw. einem festgelegten $[S_1^\circ]$ – Wert mit den Empfindungsgrößen $n = 1$ bzw. $n^\circ = 1$ muß er anschließend schätzen, wieviel Mal stärker er die in Tab. 1a angegebenen Konzentrationen empfindet. Dasselbe geschieht mit den gleichen Proben je nach Prüferzahl in einer 2. bzw. 3. Sitzung. Die gemittelten n - und n° -Werte, die in

- a) Ermittlung der Empfindungsgrößen n° ausgewählter Vanillinkonzentrationen $[S]$ in Leitungswasser nach der SO_m (15), Prüferurteile: 18, \bar{x} = Mittelwert der Empfindungsgrößen. S = Standardabweichung, x_{95} = Vertrauensintervall für 95 % Sicherheit
- b) Kennwerte und statistische Sicherung der Standardgeraden $y = m \cdot x + b$ von Vanillin f. Empfindungsgrößen n : 1, 2, 3, 4, 5 (8) ($y = \lg n$; $m = r = \tan \alpha$, $\alpha = \lg [S_n]$)

S (ppm)	n° (\bar{x})	S	\bar{x}_{95}
40	1	—	—
60	1,61	0,214	0,106
80	2,17	0,297	0,147
100	2,64	0,279	0,138
120	3,17	0,289	0,143
140	3,81	0,304	0,151
160	4,25	0,257	0,127

Regressionsgleichung	$y = -1,646 + 1,035 \cdot x$
Korrelationskoeffizient	0,999
r_K	0,999
Quadratische Restsumme	$5,71 \cdot 10^{-4}$
Mittlere Abweichung von der Geraden	0,011

$$[S_1^\circ] = 38,9 \quad [S_2^\circ] = 76,0; \quad [S_3^\circ] = 112,4$$

$$[S_4^\circ] = 148,4; \quad [S_5^\circ] = 184,1$$

Abb. 2. eingezeichnet sind, dienen dann, gemäß Tab. 1b, zur Berechnung d. Standardkonzentrationen $[S_1^\circ]$ bis $[S_5^\circ]$ und der in Abb. 1 eingezeichneten Regressionsgeraden.

Will man nun später für die Qualitätsanalyse die Empfindungsgrößen unbekannter Vanillinkonzentrationen schätzen lassen, so werden dem Prüfer d. Reihe der berechneten Standardkonzentrationen zum Vergleich gereicht. Es lassen sich dann aus den so ermittelten n -Werten entweder direkt aus den Standardgeraden der Abb. 2 als „Eichgeraden“ oder aus den inversen Gln. (3a): $[S_n] = [S_1] \sqrt[n]{r}$ bzw. (4a): $[S_n^\circ] = [S_1^\circ] \sqrt[n^\circ]{r}$ die unbekannt Konzentrationen ermitteln. Man kann ebenso aus Schätzungen von Verdünnungsreihen selbst unbekannt Flavorstoffe, ähnlich der Abb. 2, ihre Standardgeraden in relativen Konzentrationseinheiten ermitteln und diese zu ihrer quantitativen Bestimmung nutzen. Dieses Verfahren wurde z.B. von uns zur quantitativen Ermittlung der originären off-Flavorstoffe von Erbsen- bzw. Ackerbonnenproteinisolaten (9) (10) bzw. des Kochgeruchs und -geschmacks von Apfelsaft (11) erfolgreich angewandt, trotzdem sie gaschromatographisch von uns nicht erfaßt bzw. identifiziert werden konnten.

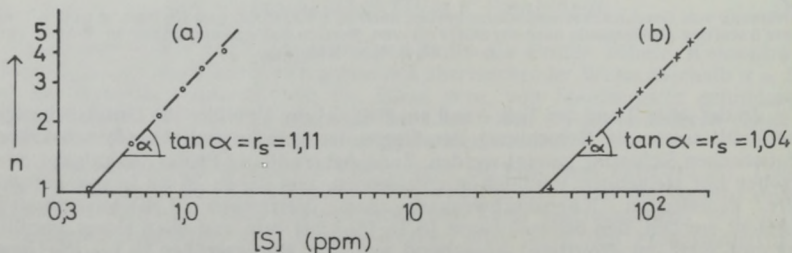


Abb. 2.

Die Abhängigkeit der Empfindungsgrößen n bzw. n° von Vanillin (S) in Leitungswasser für die „absolute“ bzw. „relative“ 5stufige Größenskala (nach ABD EL SALAM (8)); Versuchsbedingungen: SO_m ; „Gläsermethode“; $RM_v = RM_b(S)$)

3. Meßmethoden

Prinzipiell kann man 3 Meßverfahren für quantitative Bestimmungen der Aromastoffe mit Hilfe der SGO_m unterscheiden, wobei wir uns im Folgenden nur auf die Gleichungen für die „absolute“ Größenskala beschränken, die auch immer den folgenden Abbildungen zugrunde liegt.

1. Die olfaktometrische Bestimmung der Empfindungsgrößen n und ihrer Dampfdrücke nach der Gl. (5): $\lg n = r_{p_p} \cdot \lg (p_n/p_1)$. Hierzu wurde von uns anstelle der kostspieligen und aufwendigen Olfaktometer das Odorimeter des VEB Kombinat Technisches Glas Ilmenau angewandt (12).

2. Das Verriechen der Aromastofflösungen nach der bei Abb. 2 geschilderten „Gläsermethode“, wofür die Gln. (3) und (4) gelten. Zur Unterscheidung der r_p Werte nach Gl. (5) soll der Exponent r im Folgenden nach Gl. (6): $\lg n = r_s \cdot \lg ([S_n]/[S_1])$ mit r_s bezeichnet werden.

3. Verkosten (Schmecken) von Aromastofflösungen, wofür die Gln. (3) und (4) gelten. Da man im deutschen Sprachgebrauch – im Gegensatz zur Physiologie – hierbei auch vom „Geschmack“ spricht, trotzdem dabei die Aromastoffe über den Mundraum als Dampf das Riechepithel erreichen und somit olfaktometrisch bestimmt werden, ist es besser zur Abgrenzung reiner Geschmacksstoffe von einem „olfaktometrischen Geschmack“ zu sprechen.

Von diesen 3 Verfahren scheidet die olfaktometrische Geschmacksprüfung als quantitatives Analysenverfahren aus, da im Mundraum durch die Verdünnung der Probe durch Speichel sowie dessen Reaktionsmedium und durch die veränderte Temperatur unklare physiko-chemische Verhältnisse vorliegen.

Abb. 3 zeigt die Regressionsgeraden der SO_m von Vanillindampf/Luftgemischen) (Gerade d gemessen mit dem Odorimeter; Korrelationskoeffizient $r_K = 0,992$) sowie von Vanillinkonzentrationen (bestimmt nach der „Gläsermethode“) in Paraffinöl (a; $r_K = 0,998$), in Leitungswasser (b; $r_K = 0,999$) und in Salatöl (c; $r_K = 0,999$) (15).

Danach kann die SO_m als quantitatives Bestimmungsverfahren wegen ihrer hohen Empfindlichkeit (im Schwellenwertbereich), Genauigkeit (ca 10–15% relativer Fehler) sowie guter Reproduzierbarkeit ohne weiteres, mit der gaschromatographischen Analyse konkurrieren. Sie übertrifft sie einerseits durch ihre Einfachheit und dem minimalen apparativen Aufwand, zumal sie direkt mit den Lösungen ohne aufwendige Anreicherungsverfahren arbeitet, sowie durch ihre

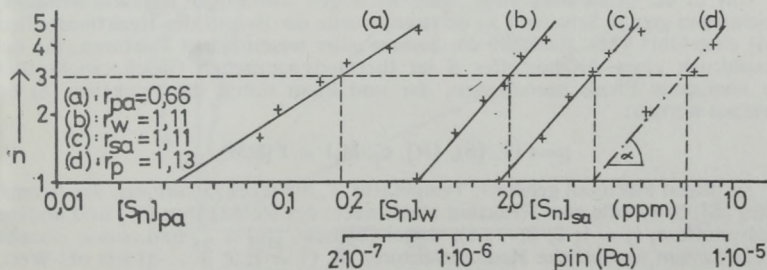


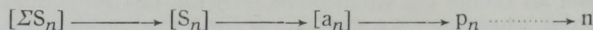
Abb. 3.

SO_m von Vanillinkonzentrationen in Paraffin ($[S_n]_{pa}$), Wasser ($[S_n]_w$) und in Salatöl ($[S_n]_{sa}$) (c) mit der „Gläsermethode“ (oberer Abzissenmaßstab; $RM_v = RM_b([S])$) sowie seiner Dampfdrücke mit dem Odorimeter (d) ($RM_v = RM_b(p)$; unterer Abzissenmaßstab) (15).

Aussagekraft, da sie auch zur direkten Bestimmung von Flavorintensitäten gebraucht ist. Verfügt man über eine auf die Standardskala geschulte Prüfgruppe, so liegt selbst für Praxisanwendungen der Zeitaufwand in zumutbaren Grenzen.

4. Aromastoffe in homogener Phase

Bei Abwesenheit anderer flüchtiger Stoffe (außer Luft), die durch Komposition-, Additions- und Verstärkerwirkungen auf den Rezeptor einwirken können, hängt das Generatorpotential am Rezeptor und damit die Empfindungsgröße n in der genormten Riechtechnik nur von dem Dampfdruck p des Aromastoffes über der Lösung nach Gl. (5) ab. Daraus folgt, daß es sich bei der SO_m nach der „Gläsermethode“ nur um physiko-chemische Beziehungen handelt. Danach ist die bestimmende Gesamtkonzentration $[\Sigma_S]$ des Aromastoffes in Lösungen homogener Phasen mit seinem Dampfdruck über der Lösung nach folgendem Schema verknüpft:



So ist bei isomeren bzw. dissozierenden und assozierenden Stoffen nicht die Geschmackskonzentration $[\Sigma_S]$ sondern lediglich der Teil seiner flüchtigen charakteristischen Molekelart (z.B. bei Aromabasen und -säuren nur ihr undissoziiertes Teil $(1 - \alpha)$) wirksam. Nach dem *Henry-Dalton'schen* Gesetz, gemäß Gl. (7): $p = k_H \cdot a_S = k_H \cdot \gamma_c \cdot [S]$, worin a_S bzw. γ_c die Aktivität bzw. die Aktivitätskoeffizienten bedeuten, läßt sich dann der Dampfdruck p berechnen. Soweit variable Temperaturen vorliegen, muß man noch die Temperaturabhängigkeit von p berücksichtigen (16). Im Folgenden wird gezeigt, wie sich durch konsequente Einführung der diesbezüglichen physiko-chemischen Gesetzmäßigkeiten in das Schema 1 einerseits Berechnungsmethoden zur quantitativen Bestimmung von unbekanntem n - bzw. (vice versa) $[\Sigma_S]$ -Werten aus bekannten $[\Sigma_S]$ - bzw. n -Werten ergeben. Andererseits kann man bei bekannten n - und $[\Sigma_S]$ -Werten mit der SO_m physiko-chemische Kennwerte der Aromastoffe bestimmen.

4.1. Das Reaktionsmilieu

Um in der Aromaforschung diese wichtigen vielfältigen physikochemischen Beziehungen gemäß Schema 1 zu erfassen, wurde der Begriff des Reaktionsmilieus (RM) eingeführt (13). Es stellt die Summe aller wesentlichen Faktoren, die den Dampfdruck eines Aromastoffes S im thermodynamischen Gleichgewicht über eine homogene Phase beeinflussen, dar und kann durch die Funktion (8) beschrieben werden:

$$p = f(T, [S], [R], c_j, M_1) = f(RM) \quad (8)$$

Zu diesen Faktoren gehören: Temperatur T , die Konzentrationen des Aromastoffes $[S]$, bzw. falls eine Reaktion stattfindet, des Reaktanten $[R]$ und anderer Inhaltsstoffe c_j ($j = 1; 2; 3; \dots s$), wobei $[S]$ bzw. $[R] = c_j$ sind, sowie einzeln für das System wesentliche Mediumsfaktoren M_1 ($1 = 1; 2; 3; \dots q$) wie pH-Wert, Ionenstärke, Wassergehalt usw.). Werden alle Variablen für ein definiertes RM gemäß Gl. (9), konstant gehalten, so spricht man von einem Bezugsreaktionsmilieu (RM_b).

$$p_b = f(T_b, [S_b], [R_b], c_{j_b}, M_{1_b}) = f(RM_b).$$

Wird nur ein Faktor bei Konstanz aller übrigen Parameter variiert, z. B. T, so wird dieses variable RM_v als $RM_{b(r)}$ deklariert. Dadurch ist man gegenüber der physiko-chemischen Nomenklatur gezwungen, alle relevanten Faktoren zu berücksichtigen und auszudrücken. Soweit heterogene Phasen vorhanden sind, muß für sie ein eigenes RM_b und RM_v begründet werden, da in ihnen u.a. andere Konzentrationen und Mediumseinflüsse vorliegen.

Diese zunächst formalistisch erscheinende Regelung der Definition von RM_b und RM_v hat sich sehr erfolgreich bei unserer Forschung ausgewirkt, zumal viele Angaben der Literatur wegen Nichtbeachtung des RM wertlos sind.

So kann man kaum bei der üblichen Verdünnungsanalyse von Säften mit Wasser damit rechnen, daß man, z. B. für den Kochgeruch beim Apfelsaft, mit der „Gläsermethode“ eine Gerade nach Gl. (6) erhält, da ja laufend durch Verschiebung des pH, der Ionenstärke und der Inhaltsstoffe ein nichtdefiniertes RM_v vorliegt. Richtig ist es ein Konzentrat des Kochgeruches mit frischem Apfelsaft zu verdünnen, wobei dann $RM_v = RM_{b(r)}$ gilt (14), was eine Grundvoraussetzung für die Gültigkeit der Gl. (6) ist.

4.2. Das HENRY-DALTONSche Gesetz

Anstelle des *Henry-Dalton*schen Gesetzes nach Gl. (7) läßt sich für $RM_v = RM_b([S])$ mit Vorteil für den jeweiligen kleinen Untersuchungsbereich von $[S_1]$ bis $[S_2]$ die Näherungsformel (10): $p = \varepsilon_b [S]^{r_b}$ nutzen (13). Hierin bedeuten ε_b bzw. r_b den Flüchtigkeitskoeffizienten bzw. -exponenten. Durch Einsetzen dieser p -Werte in Gl. (5) folgt Gl. (11):

$\lg n = r_p \cdot r_b \lg ([S_n]/[S_1])$ und durch Vergleich mit Gl. (6) die wichtige Gl. (12): $r_S = r_p \cdot r_b$ (13). Sie gestattet es, z.B. aus den mit dem Odorimeter bzw. mit der „Gläsermethode“ ermittelten r_p - und r_S -Werten von Vanillin in den verschiedenen Lösungen nach Abb. 3, die zugehörigen r_b -Werte und damit nach Gl. (10) den Dampfdruck in Abhängigkeit von den Vanillinkonzentrationen zu berechnen. Dieses zeigt Abb. 4, deren Punkte sich einfach durch Auftragen der zugehörigen $[S_n]$ bzw. p_n -Werte aus Abb. 1 aus den Geraden a; b und c bzw. d ergeben.

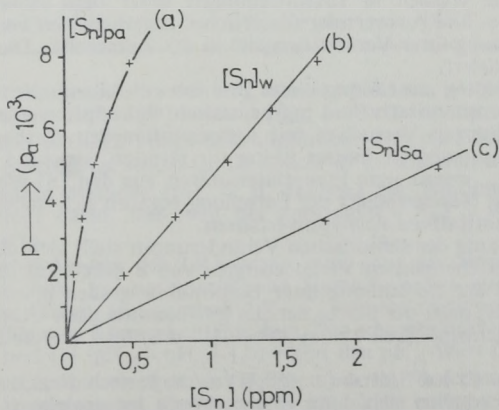


Abb. 4.

Die Abhängigkeit der Vanillindampfdrücke p von seinen Konzentrationen in Paraffin $[S_n]_{Pa}$ (a), in Wasser $[S_n]_{W}$ (b) und in Salatöl $[S_n]_{Sa}$ (c) (15).

Wegen $r_p = r_{Sa} = r_w$ für Salatöl und Wasser folgt aus den Gln. (12) bzw. $r_{bSa} = r_{bW} = 1$ bzw. $\varepsilon_b = k_H$, woraus sich die meist in der Aromaforschung für verdünnte Lösungen als gültig geltende Formel des *Henry-Dalton*schen Gesetzes nach Gl. (13): $p = k_H \cdot [S]$, gemäß den Geraden b und c in Abb. 4 ergibt (1). Für Vanillin in Paraffin gilt $r_S \neq r_p$ und somit $r_{bPa} \neq 1$ ($r_{bPa} = r_S/r_p = 0,66/1,13 = 0,58$), d. h. eine nichtlineare Abhängigkeit von p gemäß Gl. (10) und Abb. Gerade a. Nach unseren Erfahrungen trifft dieser Fall ($r_b \neq 1$) sehr oft für wässrige Lösungen von Aromastoffen zu, da diese schon bei sehr geringen Konzentrationen wegen der geringen Löslichkeit und starker Hydrophobizität starke positive Abweichungen vom *RAOULT*schen Gesetz Werte von $r_b \neq 1$ aufweisen (13).

Die Näherungsgl. (10) bietet eine elegante einfache Möglichkeit, Aktivitätskoeffizienten γ_c zu gewinnen. Während man durch eine unsymmetrische Normierung für Gl. (7) üblicherweise auf $k_H = \text{const}$ und Gl. (14) normiert (17), w hier für den Untersuchungsbereich von $[S_1]$ bis $[S_s]$ auf $\varepsilon_b = \text{const}$ und Gl. (10) normiert.

$$\lim_{[S] \rightarrow 0} \gamma_c = 1 \quad (14) \qquad \lim_{[S] \rightarrow [S_1]} \gamma_c = 1 \quad (15)$$

Man erhält dann in Verbindung mit Gl. (10) für $RM_v = RM_b(r)$ als Ausdruck der *Henry-Dalton*schen Gesetzes die Gl. (16):

$$p_n = \varepsilon_b \cdot \gamma_{c_n} \cdot [S_n], \text{ in der } \varepsilon_b = p_1/[S_1]^{r_b} \text{ und } \gamma_{c_n} = [S_n]^{r_b-1} \text{ sind. Für } [S_1] = [S_n] \text{ dürfte dann meist } k_H \approx \varepsilon_b \text{ werden.}$$

4.3. Reaktionen von Aromastoffen in homogener Phase

4.3.1. Irreversible Reaktionen

Hierbei handelt es sich um den Abbau eines vorhandenen bzw. die Bildung eines neuen Geruchsstoffes S nach dem Schema $S \rightarrow X$ bzw. $X \rightarrow S$. Da dieses S zielt die sensorischen Veränderungen der Lebensmittel betrifft, wobei ein Qualitätsverlust durch Abbau eines wertvollen Aromastoffes bzw. Bildung eines (Flavor)stoffes auftritt, war ihre Berechenbarkeit das ursprüngliche Ziel unserer Forschungen. Sie wurden in 15 Mitteilungen unter dem Hauptthema „Neue Methoden der Be- und Auswertung sensorischer Eigenschaften von Lebensmitteln und der Berechnung ihrer Veränderungen“ in der Zeitschrift „Die Nahrung“ von 1971 – 1981 publiziert.

Offenbar mußten zur Lösung dieses Problems die chemischen Veränderungen mit der Sensorik quantitativ und mathematisch verknüpft werden. Aus unseren hierfür durchgeführten Versuchen mit unkonventionellen Methoden (7), um sensorische Meßgenauigkeit immer weiter zu steigern, entstand das neue Verfahren der SGO_m , womit man Flavorintensitäten aus den $[S]$ -Werten berechnen konnte. Als quasi Nebenprodukt der Forschung ergaben sich dabei die hier speziell behandelten quantitativen Analyseverfahren.

Die Berechnung der sensorischen Veränderungen stellt sich demnach als eine Kombination der chemischen Veränderungen von S durch die chemische Reaktionskinetik und der Berechnung ihrer Empfindungsgrößen n von der jeweiligen Konzentration $[S]$ nach der SGO_m dar. Es gilt nämlich nach Gl. (3a) und 4a) die Reaktionsgeschwindigkeit v beim Abbau ($- dS$) bzw. für die Bildung ($+ d$

die Gl. (17): $v = (\mp) dS/dt = (\mp) d[S_1] \cdot \sqrt[n]{n} / dt$. Je nach Reaktionsordnung und Reaktionsmilieu ergeben sich dann entsprechende Integralgl. (1). Danach sind prinzipiell die sensorischen Veränderungen und damit Qualitätsverluste, sowie sie auf Reaktionen einer Schlüsselkomponente S beruhen, in Abhängigkeit von den Prozeßparametern berechenbar (18).

4.3.2. Reversible Reaktionen

Für analytische Zwecke waren besonders die Reaktionen nach Tab. 2 des Aromastoffes S mit einem Reaktanten R zu nichtflüchtigen Verbindungen (SR) interessant, die folgenden Gln. (18) bis (20) gehorchen:

$$(\text{SR}) \rightleftharpoons \text{S} + \text{R} \quad (18); \quad K_R = [\text{S}] \cdot a_R / [\text{SR}] \quad (19); \quad [\sum s_n] = [\text{S}_n] + [\text{SR}_n] \quad (20)$$

Prinzipiell gelten sinngemäß für die Reaktionen nach der Tab. 2 die gleichen Gesetzmäßigkeiten, die zunächst ausführlich für Aromabasen (Reaktion V) abgeleitet (13) und experimentell mit Ammoniak und Trimethylamin (TMA) bestätigt werden konnten (9). Hierfür gilt nämlich anstelle von Gl. (6) die Gl. (21) mit K_A als „Aziditätskonstante“ nach Brönstedt:

$$\lg n = r_S \cdot \lg \frac{[\text{B}_n]}{[\text{B}_1]} = r_S \cdot \lg \frac{[\sum n](1 - \alpha_n)}{[\sum 1](1 - \alpha_1)} = r_S \cdot \lg \frac{[\sum n] \cdot (1 + 10^{pK_A - pH_1})}{[\sum 1] \cdot (1 + 10^{pK_A - pH_n})} \quad (21)$$

Tab. 2.

Auswahl einiger reversibler Reaktionen, die von uns zur qualitativen und quantitativen sensorischen Bestimmung von Aromastoffen und ihrer Dissoziationskonstanten genutzt wurden. I Allgemeines Schema, II Bisulfidadditionsverbindungen mit Carbonylen A, III Komplexbildung, IV Sorption an Eiweiß E, V a und b Aromabasen

Reaktion	Aromastoff (flüchtig)	Reaktant	Dissoziations- konstante
I (SR) $\rightleftharpoons \text{S} + \text{R}$	S	R	K_R
II (AHSO_3^-) $\rightleftharpoons \text{A} + (\text{HSO}_3^-)$	A	(HSO_3^-)	$K_{\text{HSO}_3^-}$
III (SM) $\rightleftharpoons \text{S} + \text{M}$	S	M	K_M
IV (SE) $\rightleftharpoons \text{S} + \text{E}$	S	E	K_E
V a (BH^+) $\rightleftharpoons \text{B} + \text{H}_3\text{O}^+$ b (α) $\rightleftharpoons (1 - \alpha) + \text{H}_3\text{O}^+$	B ($1 - \alpha$)	H_3O^+ H_3O^+	K_A K_A

Man muß demgemäß bei der SO_m von Aromabasen, gemäß Abb. 2, auf der Abzisse die undissoziierten [B] – statt $[\sum s]$ – Werte auftragen.

Ersetzt man in Gl. (21) nach dem allgemeinen Schema I der Tab. 2 pH durch pR und pK_A durch pK_R , so gilt Gl. (21) auch für die anderen Reaktionen.

Eine elegante Methode (pR – n Analyse) zur Bestimmung von pK- und r-Werten besteht darin, daß man bei konstanter $[\sum s]$ – Konzentration den pR-Wert ändert.

Für die pH-n-Analyse des TMA erhält man dann im doppellogarithmischen Papier, gemäß Abb. 5, charakteristische Kurven, wobei im Bereich I ($pH_n - pK_A > 1,5$) die beiden angegebenen $[\sum_{TMA}]$ -Konzentrationen den $[\text{B}_5]$ - bzw. $[\text{B}_4]$ -Werten für $n = 5$ bzw. 4 entsprechen. Der Schnittpunkt der beiden Geraden im Bereich I und III ($pK_A - pH_n > 1,5$) ergibt den pK_A -Wert (13).

Ähnliche Kurven erhielten wir für die anderen Reaktionen II, III und IV nach Tab. 2, wenn man auf der Abzisse in Abb. 5 die entsprechenden pR-Werte, ($-\lg [\text{HSO}_3^-] - \lg [\text{M}]$ und $-\lg [\sum E]$) auftrug. Diese Methode läßt sich auch auf weitere reversible Reaktionen, z. B. Bildung von schwerlöslichen Verbindungen, Redoxreaktionen usw. übertragen. Sie gestattet eine qualitative Gruppen-

analyse der Aromastoffe sowie die Bestimmung von r und K_R -Werten und ihrer Beeinflussung durch Mediumsfaktoren, z. B. eines Lebensmittels. Da bei Säuren ($\text{AcH} = \text{Ac} + \text{H}_3\text{O}^+$) im Gegensatz zum Schema I die undissoziierte Verbindung ($\text{SR} = \text{AcH}$) flüchtig und aromawirksam ist, ergeben sich hierfür etwas abgeänderte Formeln (13).

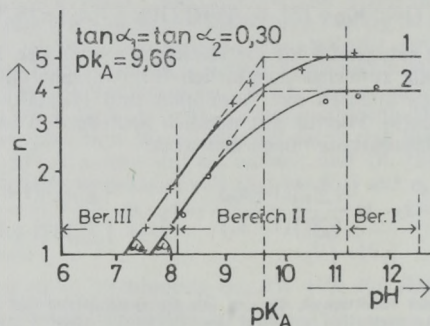


Abb. 5.

Die Abhängigkeit der Geruchsempfindungsgrößen n des TMA nach der SO_m vom pH-Wert der Pufferlösung nach CAN (9). [ΣTMA] = $5,07 \cdot 10^{-5}$ bzw. $3,38 \cdot 10^{-5}$ (mol/l) für Kurve 1 bzw. 2. Bestimmungsmethode: „Gläsermethode“ $\text{RM}_v = \text{RM}_b([\text{H}^+], \text{Ms})$

4.4. Die Temperaturabhängigkeit der Aromaintensität

Untersuchungen hierzu zeigt die Abb. 6, bei der die Proben nach der „Gläsermethode“ bei verschiedenen Temperaturen geprüft wurden. Aus den Geraden lassen sich durch Anwendung der Clausius-Clapeyronschen Gl. die Verdampfungsenthalpien berechnen (16), (19).

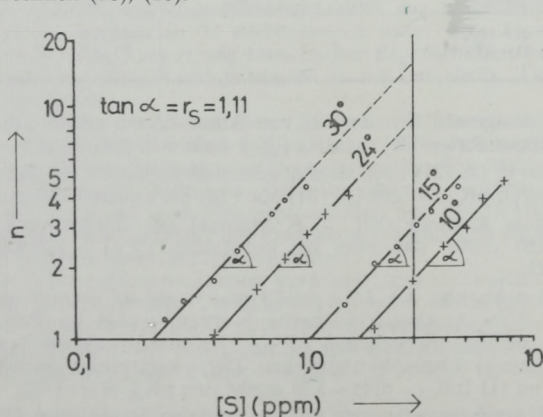


Abb. 6.

SO_m von Vanillinkonzentrationen in Leitungswasser bei verschiedenen Temperaturen (Versuchsbedingungen: „Gläsermethode“, $\text{RN}_v = \text{RM}_b[\text{S}]$), wobei jeweils die Bezugstemperaturen $T_b = 10^\circ; 15^\circ; 24^\circ$ und 30°C waren (16).

Außerdem gestatten solche Untersuchungen zwei für die Praxis wichtige Probleme zu lösen.

1. Wie steigt die Aromaintensität mit der Temperatur bei konstanter Vanillinkonzentration s. Abb. 6, Senkrechte bei $[S] = 3$ ppm?

2. Welche Vanillinkonzentrationen muß man bei verschiedenen Temperaturen anwenden, um eine gewünschte Empfindungsgröße n zu erzielen (Parallelen zur x-Achse bei $n = \text{const}$ in Abb. 6)?

5. Aromastoffe in heterogenen Phasen

Hier sollen im Folgenden nur die Gesetzmäßigkeiten, die sich aus dem Vorhandensein zusätzlicher Fett- und Eiweißphasen ergeben, behandelt werden. Dieser Fall trifft z. B. für Fleischprodukte zu, worauf sich unsere Forschungen beschränkten. Die Untersuchungen mit der SO_m sind hierzu insofern einfach und aussagekräftig, da im thermodynamischen Gleichgewicht der Dampfdruck p_n und damit auch der n -Wert über der wässrigen Bezugsphase mit dem über der Fett- und Biopolymerphase übereinstimmt.

5.1. NERNST'scher Verteilungssatz

Dieser lautet in Verbindung mit Gl. (10) nach Gl. (23):

$$C = [S]_W \cdot \gamma_{C_W} (S_F \cdot \gamma_{C_F} = [S]_W^{r_{b_W}}) [S]_F^{r_{b_F}}$$

worin S die wirksame Molekelart des Aromastoffes und C den Verteilungskoeffizienten darstellen. Falls keine in der wässrigen bzw. in der Fettphase dissoziierenden bzw. assoziierenden Aromastoffe, wie bei Aromasäuren und -basen vorliegen und $r_{b_W} = r_{b_F} = 1$ gilt, vereinfacht sich Gl. (23) zu der üblicherweise in der Literatur angewandten Gl. (24); $[S_n]_W/[S_n]_F = [\sum S]_W/[\sum S]_F = C = \text{const}$. Dieser Fall gilt im Konzentrationsbereich der Abb. (4) und (5) für Vanillin in Wasser/Salatöl, wie es die Gerade II in der Abb. 7 zeigt. Wegen $r_{b_{Pa}} \neq r_{b_{Sa}} = 1$ ist der C-Wert nach Gl. (24) nicht konstant (Kurve I in Abb. 7). Dieses kommt häufiger vor als

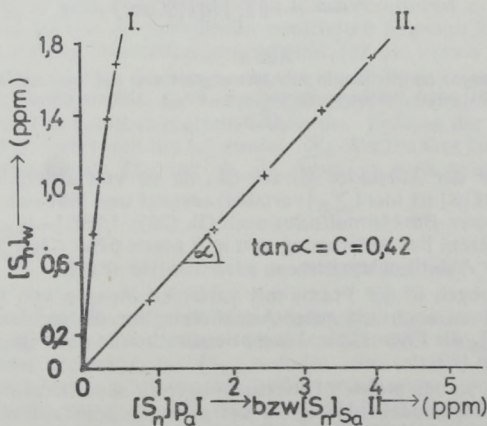


Abb. 7.

Verteilungsgleichgewichte von Vanillin zwischen Wasser und Paraffinöl ($[S_n]_W/[S_n]_{Pa}$; I) sowie zwischen Wasser und Salatöl ($[S_n]_W/[S_n]_{Sa}$; II) (15)

in der Literatur bei so geringen Konzentrationen für Aromastoffe angenommen wird. Die Punkte in Abb. 7 entsprechen den bei gleichen Werten aus Abb. 3 abgelesenen $[S_n]_W$ -, $[S_n]_{Sa}$ - und $[S_n]_{Pa}$ -Werten, wie es die für $n = 3$ eingezeichnete gestrichelte Gerade zeigt. Im Fall der Verteilung von Buttersäure (HA) in Wasser, Salatöl muß man noch berücksichtigen, daß dieselbe in Wasser dissoziiert.

$([\sum_{HA}]_W = [HA]_W + [A^-]_W)$ und in Öl zu dimeren Molekeln $([\sum_{HA}]_F = [HA]_F + [(HA)_2]_F)$ assoziiert (8).

5.2. Sorption an Eiweiß

Für diese Untersuchungen nach Abb. 8 mit der SO_m muß man zunächst eine „Eichgerade“ von Hexanal, ähnlich Abb. 2 durch Schulung der Prüfergruppe erstellen. Da nach unseren Untersuchungen (20) gemäß Tab. 2 Reaktion IV gilt lassen sich die unbekanntenen Hexanalkonzentrationen in der Lösung $[S]$ in Abhängigkeit von $[\sum_E]$ mit der SO_m bestimmen, woraus sich die $[SE]$ -Werte ($[SE] = [\sum_S] - [S]$) für Abb. 8 berechnen lassen. Hierbei wurde als $[\sum_r]$ eine Konzentration gewählt, die bei der SO_m in Wasser für $n=5$ dem $[S_5]$ -Wert entspricht ($[S_5] = [\sum_S]$). Die Kurve in Abb. 8 entspricht der Gl. (25) $[SE] = [\sum_S] \cdot [\sum_E] / (K_E + [\sum_E])$.

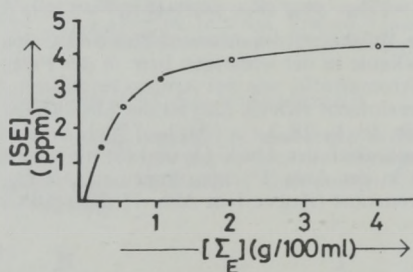


Abb. 8.

Bindung von Hexanal (S) an Eialbumin in Abhängigkeit von der Gesamteiweißkonzentration $[\sum_E]$ (20). ($[S] = 4,31$ ppm) Bestimmungsmethode: SO_m ; „Gläsermethode“; $RM_v = RM_b([S]; [E])$.

Sie ähnelt nur der *Michaelis-Menten*-Gl., da sie von unterschiedlichen Voraussetzungen (statt $[S]$ ist hier $[\sum_E]$ variabel) ausgeht und läßt sich auch entsprechend dem *Lineweaver-Burkformalismus* nach Gl. (26): $1/[SE] = K_E/[S] \cdot [\sum_E] + 1/[\sum_S]$ linearisieren. Bei Auftragung von $\lg n$ gegen $pE = -\lg [\sum_E]$ erhält man eine Kurve, die der Abb. 5 entspricht.

Für Berechnungen in der Praxis mit variablen Mengen von Eiweiß als Biopolymer B kann man auch mit guter Annäherung für die sorbierte Aromastoffkonzentration $[S_n]_B$ die *Freundliche* Adsorptionsisotherme nach Gl. (27): $[S_n]_B = k [S_n]_W^m$ verwenden (22).

Im Gegensatz zu den meisten Untersuchungen in der Literatur, wo mit unterschiedlichen Bindungsmodellen lediglich bei geringen konstanten Eiweißmengen die Sorption untersucht wird (21), entsprechen die Untersuchungen nach den Glr (25) und (27) mehr der Praxis für eiweißreiche Lebensmittel, wie Fleisch.

5.3. Aromastoffe in Lebensmitteln mit Wasser, Fett- und Eiweißphasen

In der Praxis bestehen oft die beiden Probleme, die Aroma- und off-Flavorintensitäten von bestimmten Komponenten zu berechnen, deren Gesamtmenge $\sum S$ in 100 g des Lebensmittels entweder instrumentell (z.B. gaschromatographisch) bestimmt oder dosiert zur Aromatisierung zugegeben wurde. Wenn das Lebensmittel aus M_W -, M_F -, M_{B_1} - und M_{B_2} -Masseprozenten der wässrigen-, Fett- und zweier Biopolymerphasen besteht und sich die einzelnen Masseanteile $[S]$ des Aromastoffes auf 1 g der jeweiligen Phase beziehen, so gilt folgende Gl. (28):

$$\sum S = [S_n]_W \cdot M_W + [S_n]_F \cdot M_F + [S_n]_{B_1} \cdot M_{B_1} + [S_n]_{B_2} \cdot M_{B_2}$$

Da die Dampfdrucke p und somit auch die n -Werte über alle Phasen im Gleichgewicht gleich sein müssen, genügt es, sich nur auf die wässrige Phase zu beziehen. Unter Vernachlässigung der Aktivitätskoeffizienten ($a_S \approx [S]$) kann, man $[S_n]_F$ bzw. $[S_n]_{B_1}$ und $[S_n]_{B_2}$ durch $[S_n]_W$ -Werte gemäß den Gln. (24) bzw. (27) nach Gl. (29) ausdrücken.

$$\sum S = [S_n]_W \cdot M_W + [S_n]_W \cdot M_F / C + k_1 [S_n]_W^{m_1} \cdot B_1 + k_2 [S_n]_W^{m_2} \cdot B_2 \quad (29)$$

In Verbindung mit der SO_m nach der „Gläsermethode“ läßt sich nun bei $RM_v = RM_b([S])$ für wässrige Lösungen des Aromastoffes S eine Standardgerade gemäß Abb. 2 mit einer Prüfergruppe aufstellen, die dann als Eichgerade entweder zur Berechnung der $[S_n]_W$ -Werte aus geschätzten n -Werten zwecks quantitativer Ermittlung von $\sum S$ -Werten nach Gl. (29) oder der berechneten n -Werte (Aromaintensitäten (18) aus bekannten $\sum S$ - und $[S_n]$ -Werten dienen. Voraussetzung ist die Kenntnis der C -, k - und m -Werte, die ebenfalls mit der SO_m gemäß den Kapiteln 4 und 5 bestimmt werden können.

Komplikationen können beim Vorliegen mehrerer Fettphasen (kristalline + flüssig) mit unterschiedlichen C -Werten auftreten (23) sowie beim Vorliegen von flüchtigen Stoffen mit c_j Additions-, Kompensations- und Verstärkerwirkungen. Im letzteren Fall erhielten wir nach unseren Untersuchungen doch noch Eichgeraden für $RM_v = RM_b([S])$, wenn deren Konzentrationen c_j konstant blieben. Dieses zeigt, daß die mit Modellösungen ermittelten Ergebnisse auf Lebensmittel, deren RM_b nur geringe Schwankungen aufweist, für die Praxis übertragbar sind.

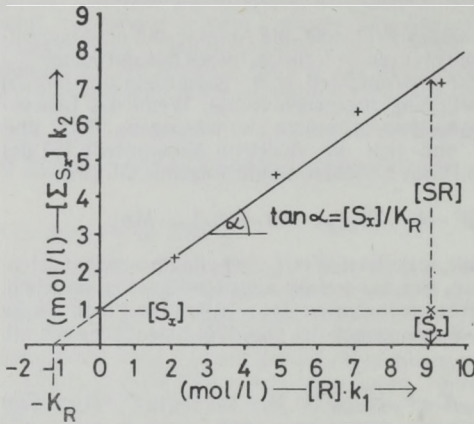
Die Gl. (29) versagt bei Biopolymeren, die, wie Stärke, Einschlußverbindungen bilden (24), die zudem von der vorangegangenen Behandlung abhängig sind, sowie ebenso bei Trockenlebensmitteln wegen des Fehlens der wässrigen Phase. Im letzteren Fall bietet sich bei bekannten $\sum S$ -Werten ihre Untersuchung nach Gl. (29) im befeuchteten Zustand an, da dieses ja auch beim Verbrauchertest geschieht.

6. Die titrimetrische sensorische Analyse

Das Prinzip beruht darauf, daß man Reaktanten gemäß Tab. 2 zur Endpunktbestimmung von Titrations einsetzt, bei der der Geruch entweder verschwindet oder erstmalig bei $[S_x]$ auftritt. So könnte man z. B. eine Säuretitation mit Natronlauge in stark gefärbten Lösungen, wo Farbindikatoren, wie Phenolphthalein, versagen, mit NH_3 oder TMA als Geruchsindikator durchführen. Genauso wie beim pH-Sprung der Farbindikator von farblos nach rot ausschlägt, geht der Geruchsindikator bei gleichem pK_A -Wert von geruchlos in die riechende Form über (13).

Abb. 9.

Schema der sensorischen Titration eines Aromastoffes (S) mit einem Reaktanten R zu einer nichtflüchtigen Verbindung (SR); Titrationsendpunkt beim Schwellenwert $[S]_c$ (Versuchsbedingungen: SO, „Gläsermethode“, $RM_v = RM_b([S], [R])$).



Wichtiger ist jedoch, die direkte quantitative sensorische Titration eines Geruchsstoffes S nach Tab. 2, wobei man zweckmäßigerweise mit der „Gläsermethode“ arbeitet und in einer vorgegebenen Lösung des Reaktanten R solange mit einer Lösung von S titriert bis erstmalig $[S]_c$ beim Endpunkt erreicht und durch Riechen festgestellt wird. Bei konstantem $[\Sigma S]$ -Wert gilt dann $RM_v = RM_b = (S), [R]$, wofür sich aus den Gln. (18); (19) und (20) die Gl. (3): $[\Sigma S] = ([S]_c / K_R) \cdot a_R + [S]_c$ ergibt. Beim Auftragen der für verschiedene $[\Sigma S]$ -Werte erhaltenen Titrationswerte erhält man gemäß Abb. 9 eine typische Gerade, aus der man zugleich die $[S]_c$ - bzw. K_R -Werte als Ordinaten- bzw. Abzissenabschnitte ablesen kann. k_1 bzw. k_2 bedeuten meist stark unterschiedliche Größeneinheiten da sich die Konzentrationen von $[R]$ und $[\Sigma S]$, je nach K_R -Wert, um mehrere Zehnerpotenzen unterscheiden.

Für die Reaktionen II bis V muß man auf der Abzisse die Aktivitäten von $a_{H_2SO_3}$, a_M , a_E oder $a_{H_3O^+}$ statt $[R]$ in der Abb. 6 auftragen, wobei meist in erster Näherung statt Aktivitäten die jeweiligen Konzentrationen gewählt wurden. Die Methode wurde experimentell für die Reaktion II an Diacetyl (25) und Benzaldehyd (26), für III an Tetrahydrofuran mit Quecksilberazetat $M = [H_g^{++}]$ (27) und NH_3 bzw. TMA mit $AgNO_3$ ($M = A_g^+$ und Ag_2) (9), für IV mit Benzaldehydsorption an Vitalkleberproteinisolat ($[R] = [\Sigma E]$) (26), wofür die Punkte der Abb. 6 zutreffen und für V an NH_3 - und TMA mit $[R] = a_{H_3O^+}$ (9).

Diese Titrationsmethode, die ohne Größenskala arbeitet, kann auch von einer geeigneten Person durchgeführt werden und benötigt keine größere Prüfergruppe. Soweit $[R] \gg [\Sigma S]_c$ ist, läßt sich unter Vernachlässigung von SR angenähert R durch $[\Sigma R]$ ersetzen. Wegen ihrer hohen Empfindlichkeit im $[S]_c$ -Bereich gegenüber normalen Titrationsmethoden dürfte sie auch allgemein für die Chemie interessant sein. Sie eignet sich u.a. auch gut für die Auffindung von unbekannter Schlüsselkomponenten, indem sie ein Aroma bei Titration bis zum Verschwinden des Geruchs charakteristisch verändert und zugleich über den jeweiligen Reaktionstyp-Aussagen über seine Struktur macht.

Die Gerade in Abb. 9, die sich einfach aus den $[S]_c$ - und K_R -Werten als Eichgerade konstruieren läßt, gestattet bei bekannten $[\Sigma S]$ -Werten als Geruchsindikatoren, die oft schwer bestimmbar sind, die Aktivitäten a_R - bzw. K_R -Werte zu berechnen

Bei Titrationen von Aromabasen- und -säuren wird man zweckmäßig zur Vermeidung von zusätzlichen pH-Bestimmungen in Pufferlösungen mit definierten pH-Werten titrieren. Für Aromasäuren gilt statt Gl. (30) die Gl. (31):

$$[\Sigma S] = K_A \cdot [\text{HA}]_{(c)} / a_{\text{H}_3\text{O}^+} + [\text{HA}]_{(c)} \quad (13)$$

Für ihre aktive Mitarbeit und ihr verständnisvolles Einfühlungsvermögen für dieses ungewöhnliche Forschungsgebiet möchte ich zum Schluß meiner Ausführungen meinen früheren und jetzigen Doktoranden Ach, Poeschel, Seidel, Can, Abd El Salam, Kiener und Gräger, sowie Frau Chem.-sng. Brandenburger und – last not least – meiner Frau herzlich danken.

LITERATURVERZEICHNIS

- (1) Hermann, J.: Z. Lebensm. Unters.-Forsch. 1960, 227 (1976)
- (2) Löwe, F.: Optische Messungen des Chemikers und des Mediziners 5. Aufl. Dresden, Leipzig: Theodor Steinkopf, 1949.
- (3) Stevens, S. S.: Perception & Psychophysics 6, 302, 1969.
- (4) Hermann, J.: „Magnitude scales of taste and smell intensity“ in: Proceedings of Flavour' 81 (3rd Weurman Symposium), München
- (5) Hermann, J.: Die Nahrung 16, 215 1972.
- (6) Hermann, J.: Die Nahrung 16, 205, 1972.
- (7) Hermann, J.: Die Nahrung 15, 837, 1971.
- (8) Abd el Salam, J.: Dissertation arbeits an der Humboldt-Universität zu Berlin (1980)
- (9) Can, N. T.: Dissertationsarbeit an der Humboldt-Universität zu Berlin (1977)
- (10) Seidel, U.: Dissertationsarbeit an der Humboldt-Universität zu Berlin (1976)
- (11) Ach, G.: Dissertationsarbeit an der Humboldt-Universität zu Berlin (1972)
- (12) Hermann, J., W. Kiener und I. Abd el Salam: Die Nahrung 24, 389, 1980.
- (13) Hermann, J.: Die Nahrung 21, 873, 1977.
- (14) Hermann, J.: Die Nahrung 15, 827, 1971.
- (15) Hermann, J. und I. Abd el Salam: Lebensm.-Wiss. u. Technol. 13, 123, 1980.
- (16) Hermann, J. und I. Abd el Salam: Die Nahrung 25, 11, 1981.
- (17) Bittrich, H., J. und D. Lempe: Beispiele und Berechnungen zur chemischen Thermodynamik. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften Berlin (1975)
- (18) Hermann, J.: Die Lebensmittelindustrie 23, 515 1976.
- (19) Hermann, J. und W. Poeschel: Die Nahrung 17, 811 1973.
- (20) Hermann, J. und W. Kiener: 15. Mitt. „Abhängigkeit der Aromaintensität von der Sorption der Flavorstoffe an Eiweiß“, Die Nahrung (im Druck)
- (21) Beyeler, M., J. Solms, U.–W. Wiegand und H. G. Weder: Lebensm.-Wiss. u. Technol. 7, 313 1974.
- (22) Kiener, W.: Dissertationsarbeit an der Humboldt-Universität zu Berlin (1980)
- (23) Maier, H. G. und K. Kessler: Fette-Seifen-Anstrichmittel 79, 241, 1977.
- (24) Osman-Ismael, F. und I. Solms: Stärke 24, 213, 1972.
- (25) Hermann, J. und I. Abd el Salam: Zur Theorie und Praxis der quantitativen sensorischen Titration von Aromastoffen mit Carbonylgruppen, demonstriert am Beispiel des Diacetyls, Die Lebensmittelindustrie (im Druck)
- (26) Dräger, G.: Teilergebnisse einer laufenden Dissertation an der Humboldt-Universität zu Berlin.
- (27) Hermann, J., St. Grigorova und L. Grigorov: Die Nahrung 20, 725, 1976.

ZAMATANYAGOK KONCENTRÁCIÓJÁNAK, GŐZNYOMÁSÁNAK ÉS SZAGINTENZITÁSNAK SZAGLÓSZERVI MEGHATÁROZÁSA ÉLELMISZEREKBE

J. Herrmann

A „szubjektív olfaktometria (szaglószerwi vizsgálat)“ módszere valamely zamatanyag vizes oldataiban a koncentrációk, valamint a gőznyomás meghatározása – a küszöbértékből, illetőleg egy nagyobb koncentrációból kiindulva – szaglószerwi vizsgálattal, egy begyakorolt ötlépcsős „abszolút”, illetőleg „relatív” nagyságrendi skála szerint. Az eljárás kiválóan érzékeny, jól reprodukálható és pontos (relatív hibája kisebb mint 15%).

Mintogy a gőznyomás csak az oldat koncentrációjától és reakcióközegétől függ, e tényezők ismeretéből valamennyi olyan fizikai-kémiai anyagérték levezethető, amely a zamatanagnak a viselkedését homogén, illetőleg heterogén fázisban meghatározza. Ezek többek között biopolimerek disszociás és asszociáció: állandói, aktivitási együttható, Henry féle állandó és elgőzölögtetési entalpia illetőleg Nernst féle megoszlási együtthatói és szorpciós állandói. Ilyen módon bizonyos feltételezések mellett ki lehet számítani valamely zamatananyag intenzitását a zamatananyag összmenyiségéből vizes, olajos és biopolimer fázisok egyidejű jelenléte esetén.

Olyan reverzibilis reakciók segítségével, amelyekben az R reagáló anyag az S zamatananyaggal szagtalan vegyületeket (SR) képez, végrehajthatók érzékszerv mennyiségi titrálások. Ez áll többek között zamatbázisokra ($R = H_3O^+$), karbonilokra ($R = HSO_3^+$), fémkomplexekre ($R = M$) és a fehérjeszorpcióra ($R = E$).

Erre vonatkozóan elméleti levezetéseket, valamint kísérleti igazolásoka közül.

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ВЕЩЕСТВА СМАКА, ДАВЛЕНИЯ ПАРА И ИНТЕНСИВНОСТИ ЗАПАХА ОРГАНИМИ ОБОНЯНИЯ В ПРОДИКТАХ ПИТАНИЯ

Й. Херрман

Метод «субъективного ольфактометрического (обонятельного)» определения концентрации какого нибудь вещества смака в водянных растворах, а также давления пара – исходя из одной высшей концентрации – осуществляли согласно натренированному обонятельному испытанию пятиступенчатой «абсолютной» и «релятивной» шкале порядка величин. Метод оказался чрезвычайно чувствительным, хорошо репродуцируемым, точным (относительная ошибка ниже 15%).

Так как давление пара зависит только от концентрации раствора и реакционной среды, из упомянутых факторов можно вывести физикохимическую оценку материала определяющую поведение вещества смака в гомогенной и гетерогенной фазе. Эти биополимеры являются диссоциационным и ассоциационным постоянным, коэффициенты «Хенри» постоянные, энтальпии выпаривания и коэффициенты разделения по Нернсту и сорционные постоянные. Таким образом по определенным предположениям из всего количества вещества смака в присутствии водянных, нефтяных (масляных) и биополимерных фаз можно вычислить интенсивность вещества смака.

Таким образом реверсильными реакциями в которых P реагирующее вещество со смаком S образует соединение без запаха (SP), можно выполнить органолептическое количественное титрование и на смаковые базы ($P = H_3O^+$) на карбонилы ($P = M$) и на белковые сорпции ($P = E$).

Автор приводит теоретические расчеты и результаты опытов.

OLFACTORY QUANTITATIVE DETERMINATION OF THE CONCENTRATIONS, VAPOUR TENSIONS AND ODOUR INTENSITIES OF AROMA SUBSTANCES IN FOODS

J. Herrmann

The method of "subjective olfactometry" carries out the determination of the concentrations and vapour tension in the aqueous solutions of an aroma substance, from starting the threshold value and from a higher concentration respectively, by means of an olfactory test, according to a trained five-step "abso

lute" and "relative" scale, respectively. This process is excellent by its prominent sensitivity, fair reproducibility and accuracy (with a relative error below 15%).

Since the vapour tension depends only on the concentration and reaction medium of the solution, in the knowledge of these factors all the physico-chemical values of materials can be derived which are determining the behaviour of the aroma substance in a homogeneous and heterogeneous phase, respectively. These are among others the dissociation and association constants, activity coefficients, Henry constants and vaporisation enthalpies and, respectively, the Nernst partition coefficients and sorption constants of biopolymers. In this way, under certain presumptions, the intensity of an aroma substance can be calculated from the total amount of the aroma substance in case of the simultaneous presence of aqueous, oily and biopolymer phases.

Sensory quantitative titrations can be carried out by means of a reversible reaction in which the reacting substance R forms with the aroma substance S odourless substances (SR). This is valid among others for aroma bases ($R = H_3O^+$), carbonyls ($R = HSO_3^-$), metal complexes ($R = M$) and for protein sorption ($R = E$).

In this respect, theoretical derivations and experimental proofs are described.