

Gerd Scharfenberger:

Geruchs- und Geschmacksprüfungen im Druckereilabor

Schritte in Richtung „künstliche Nase“

Ein mit Diesel kontaminierter Lastwagen, der Verpackungen transportiert, hat am Ende seiner Fahrt nur noch eine zu entsorgende Ladung an Bord. Leider sind in der täglichen Wirklichkeit die Ursachen für Geruchs- oder Geschmacksbeeinträchtigungen von Packgütern in der Regel nicht so leicht festzustellen bzw. zu vermeiden wie in diesem Fall. Nach § 31 des Lebensmittel- und Bedarfsgegenstandesgesetzes (LMBG) sind Stoffübergänge auf verpackte Lebensmittel grundsätzlich zu vermeiden. Der Packmittelproduzent hat seinem Auftraggeber und Kunden gegenüber diesbezüglich Garantien zu erfüllen.

Trotz der Hochleistungsanalytik unter anderem für Papiere, Karton, Druckfarben, Lacke, Klebstoffe usw. ist die menschliche Sensorik dafür nicht zu ersetzen. Eine Analyse kann auch heute noch nicht exakt nachweisen, ob ein deklariertes Eiswein aus dem Supermarkt echt ist oder seine Trauben aus dem Gefrierschrank kamen. Nur eine geübte Zunge erkennt den Unterschied. Aus diesem Grund sollte auch jede Verpackungsdruckerei neben der obligaten Prüftechnik auf ein eigenes Geruchs- und Geschmacksteam zurückgreifen können. Ihre Fähigkeiten, die trainiert werden müssen, sind für Endprodukte, viel mehr aber noch für die Ausgangsmaterialien gefragt. Unterstützung erfahren sie durch ein neuentwickeltes, preisgünstiges Olfaktometer.

Zur Untersuchung von Verpackungsmaterialien hinsichtlich Geruch und Geschmack können verschiedene Methoden eingesetzt werden: An erster Stelle steht die geruchliche Prüfung durch ein fachkompetentes Geruchsteam. In vielen Fällen ist es darüber hinaus sinnvoll, eine Geschmacksprüfung durchzuführen. Als Standardmethode zur Bestimmung der Lösemittelretention im Verpackungsdruck hat sich die Gaschromatographie in Kombination mit Massenspektroskopie bewährt.

In Zukunft wird wohl auch die „künstliche Nase“ zur sensorischen Beurteilung von Verpackungsmaterialien herangezogen. Hier laufen bereits intensive Versuche; eine Bewährung in der betrieblichen Praxis steht noch aus. Zur optimalen Untersuchung von Verpackungsmaterialien empfiehlt sich eine Kombination von Analytik und Sensorik.

Da der Geschmackssinn des Menschen ein Nahsinn ist und von ihm erst bei direktem Kontakt zwischen Zunge und Substanz Sinneseindrücke wahrgenommen werden, liegt die Aufgabe einer laborgestützten Qualitätskontrolle in erster Linie darin, durch frühzeitige Prüfungen Geschmacksbeeinträchtigungen des verpackten Produkts durch die Verpackung auszuschließen.

Bei der Entwicklung von Verpackungen, der Auswahl und Kontrolle der Packstoffe und Hilfsmittel, der Verarbeitungsverfahren, der Lager- und Transportmodalitäten, ist es daher aus psychologisch-physiologischen und vielfach auch gesetzlichen Gründen notwendig, die Auswirkungen von Geruchs- und Geschmacksstoffen aus dem Umfeld der Materialien, der Produktion und des Handling angemessen zu berücksichtigen.

Testreihe für den Geschmack

Der Mensch hat auf der Zunge Geschmacksknospen, die in erster Linie vier Geschmacksqualitäten differenzieren können: Süß, sauer, salzig, bitter.

Im Unterschied zum Geruch ist die Wahrnehmung dieser vier Geschmacksrichtungen angeboren. Die Geruchsbewertung erlernen wir erst im Verlaufe unseres Lebens.

Für die Geschmacksprüfung gibt es vier wässrige Lösungen, mit denen sich unsere Zunge testen lässt. Der Vorgang ist als sog. Robinson-Test bekannt: In einem 1000-ml-Konservenglas befinden sich 1000cm² Verpackungsmaterial und eine Petrischale mit geraspelter Schokolade. Zum Test gehört auch ein Konservenglas, welches nur Schokolade enthält. Die präparierten Proben müssen mindestens 24 Stunden bei Raumtemperatur ruhen. Während dieser Zeit reichert sich in dem Glas mit den Verpackungsproben die Schokolade mit den flüchtigen Verbindungen aus Packstoff, Farben,

Klebern usw. an. Nach Ablauf der Ruhezeit wird die Schokolade gegen die „Nullprobe“ aus dem anderen Glas verkostet. Die Geschmacksunterschiede werden in Stufen von 0 bis 4 bewertet.

Für eine Schokoladenverpackung ist dieser Test unumgänglich. Er kann jedoch nicht auf alle anderen Lebensmittel übertragen werden. Nicht alle Stoffe, welche die Schokolade evt. Aufgenommen hat, können bei der Verkostung geschmacklich wahrgenommen werden, weil die Schokolade selbst einen starken Eigengeschmack aufweist. Aus diesem Grund gilt Trinkwasser oder kohlendioxidärmeres Mineralwasser als dafür besser geeignetes Testmedium. Auch hier reichern sich die flüchtigen Stoffe der Verpackung an. Da aus der Verpackung die Stoffe im Spurenbereich herausdiffundieren, gibt es keine Probleme mit der Löslichkeit. Selbst Benzine lösen sich im Wasser im unteren ppm-Bereich. (siehe auch unter http://www.labc.de/produkte/labc/080_a/pdf/80-5.1-Geschmacktester-2003.pdf).

Durch Zuhalten der Nase lassen sich die Unterschiede zwischen alleiniger Wahrnehmung über den Mund und Kombination von Geruch und Geschmack feststellen.

Das Problem eindeutiger Geruchsbeschreibung

Die Geruchswahrnehmung und Speicherung im limbischen System*) liegt evolutionsgeschichtlich weit zurück. Unser Sprachvermögen entwickelte sich zeitlich später und wird vom jüngsten Teil des Gehirns – dem Großhirn – gesteuert. Aus diesem Grund fehlen Verbindungen zwischen dem Geruchs- und dem Sprachzentrum, was es uns Menschen erschwert, Geruchsempfindungen in präzise Worte zu fassen. Bilder und Musik können verbal besser erschlossen werden als Geruchsempfindungen.

**) Limbisches System: Urhirn des Menschen; entspricht dem niedriger Säugetiere. Es speichert u.a. unsere Geruchseindrücke, gleichzeitig die damit verbundenen Erlebnisse und vermittelt zwischen Seele und Körper.*

Bei der emotionalen Geruchsbewertung bietet sich die hedonische Zahlenskala**) an. Die Skala reicht von 0 bis +4 und von 0 bis -4. Der Wert +4 kann z.B. Chanel No. 5 zugeordnet werden und als Kontrast dem konzentrierten Geruch von Schweißfüßen der Wert -4. Beide Extreme sind relativ einfach zu definieren. Schwieriger wird es bei eindeutigen Aussagen zum mittleren Bereich der Skala. Für diese Fälle ist Schulung erforderlich und auch möglich.

****) Hedonik: Empfindung von Gefühlseindrücken. Trotz prinzipieller Subjektivität von Gefühlen verbinden verschiedene Menschen mit bestimmten Gefühlsqualitäten ähnliche Vorstellungen*

Die Geruchsprüfungen müssen selbstverständlich in einem geruchsneutralen Bereich durchgeführt werden – im Idealfall ist es ein klimatisierter Raum. Sinnesprüfungen zur Qualitätsprüfung nur durch eine einzige oder nur sehr wenige Personen würden zu subjektiven oder wenig objektivierbaren Ergebnissen führen. Die sich nicht bestätigende Beurteilung durch einen Einzelnen würde sich als 100prozentiger Fehler erweisen, während sich im Team ein solches Ergebnis relativiert. Für ein Geruchsteam sollten etwa zwölf Personen zur Verfügung stehen. Wichtig ist, stets auf mehrere Prüfer zurückgreifen zu können. In der Praxis des Einzelfalls reichen meist sechs Personen aus.

Für die Eignungsauswahl hat sich die Geruchsprüfung nach Cain bewährt:

Bei dieser Prüfung wird eine wässrige Lösung von vier Gewichtsprozent n-Butanol im Verhältnis 1 : 2 mit Wasser verdünnt. Daraufhin werden neun weitere Verdünnungen angesetzt. Aus der ersten Verdünnungskonzentration von 1,33 Gewichtsprozent werden nach acht folgenden Verdünnungsschritten 2 ppm n-Butanol im Wasser (2mg/kg). In eine 250-ml-Weithals-Schliff-Flasche werden jeweils 50g eingewogen. (siehe auch unter http://www.labc.de/produkte/labc/080_a/pdf/80-5.2-Geruchstester-2003.pdf).

Gute Sensoriker erkennen, wie praktische Erfahrungen mit ca. 30 Personen aus dem Hause Siegwirk belegen, Konzentrationen zwischen 2 bis 6 ppm Butanol.

Die Mitarbeiter des Geruchsteams sollten am Tag vor einer Geruchsprüfung keinen Knoblauch verzehrt haben, nicht übermäßig dem Alkohol zugesprochen haben und kein Duftwasser benutzt haben.

Vor einer sensorischen Prüfung darf kein Kaffee getrunken und keine Zigarette geraucht worden sein, da Genussmittel die Wahrnehmungssinne beeinträchtigen.

Für berufsmäßige Verkoster und Riecher ist intensive Schulung und ständiges Training erforderlich. Dazu gehört z.B. die Fähigkeit zur fachbezogenen Beschreibung der Eindrücke. Er muß beispielsweise in der Lage sein, Säure-, Kleber-, Harz-, Lösemittel- oder Pigmentgerüche zu differenzieren. In der Lebensmittel- und Genussmittelindustrie gibt es für solche Beschreibungen das sogenannte Aromarad.

Die Bestimmung der Geruchsstärke ist im Verhältnis zu den beiden anderen Beschreibungsarten relativ einfach. Auf diesem Gebiet wurden die meisten Erfahrungen gesammelt. Bewährt hat sich die Skala nach DIN 10955. Die Bewertungsskala reicht von 0 bis 4. Internationale Großkonzerne verwenden eine Skala zwischen 1 und 6. Im Druckereilabor hat sich die kürzere Skala, unterteilt in 0,5-er Schritte, bewährt.

Die "künstliche Nase"

Hierbei handelt es sich um ein Analysesystem, mit dem Geruchsunterschiede unabhängig vom Menschen untersucht werden können. Es ist ein Sensorkopf mit einer Vielzahl von Sensoren, mit denen "Geruchssubstanzen" detektiert werden können. Die Sensoren bestehen aus Zinnoxid-, Polypyrol- oder Schwingquarzsensoren. Die Proben werden in Headspaceflaschen temperiert. Dann wird die angereicherte Luft aus den Flaschen über den Sensorenkopf geleitet. Ein neuronales Netz übernimmt die Auswertung. Bei neuronalen Netzen handelt es sich um eine unkonventionelle Art der Datenverarbeitung. Neuronale Netze können Daten lernen und das Erlernete bei Verarbeitung neuer, unbekannter Daten bei ihrem Rechenergebnis berücksichtigen. Durch Anschluss eines Probengebers (Head Space Sampler) an die Sensoreinrichtung lässt sich die Geräte-Anordnung automatisieren.

Diese Technik wird in der Nahrungsmittelbranche, z.B. für Gewürzmischungen, angewandt. Produkte, die flüchtige Stoffe in hohen Konzentrationen abgeben, eignen sich besonders gut für die "künstliche Nase". Schwierigkeiten treten dann auf, wenn Produkte nur im Spurenbereich emittieren. Die heutigen Sensoren arbeiten bis in den unteren ppm-Bereich. Viele Stoffe erzeugen aber Geruchsfahnen im unteren ppb- bzw. ppt-Bereich (part per billion bzw. part per trillion, gleich Mikro- bzw. Nanogramm pro Kilogramm oder Nanoliter pro Kubikmeter).

Schwefelverbindungen weisen Geruchsschwellen aus, die im unteren ppb-Bereich liegen. Noch geringere Substanzmengen sind beispielsweise für den Korkgeschmack im Wein verantwortlich. Für derartige Untersuchungen müssen in Zukunft Sensoren mit noch wesentlich höheren Empfindlichkeiten entwickelt werden. Darüber hinaus ist die Langzeitreproduzierbarkeit solcher Untersuchungen noch sicherzustellen.

Arbeiten mit dem Olfaktometer

Es wurde ein Olfaktometer (siehe auch unter http://www.labc.de/produkte/labc/080_a/pdf/80-5.0-Olfaktomat-2003.pdf) für spezielle, problematische Untersuchungen entwickelt.

Um die jeweiligen Geruchsschwellenwerte bestimmen zu können, wird die flächenmäßig genau definierte Probe einer Verpackung oder eines Druckbogens in einer 100-ml-Head-Space-Flasche verkapselt, diese anschließend bei 40°C erwärmt und dann auf Raumtemperatur abgekühlt. Im Olfaktometer wird die Head-Space-Flasche mit gereinigter Luft auf 1 bar aufgepumpt, danach der Überdruck entspannt, so dass Mitarbeiter eines Geruchsteams die aus der Flasche entweichende Geruchsverdünnung riechen können. Dieser Vorgang wird so oft wiederholt, bis nichts mehr gerochen werden kann. Auf diese Weise lässt sich nicht nur die Geruchsschwelle bestimmen, sondern auch der Geruch beschreiben.

Bei manchen Geruchsschwellenbestimmungen ändern sich die Geruchsnuancen: Anfangs riecht man Restlösemittel, später Stoffe, die aus dem Bedruckstoff stammen. Mit dem Olfaktometer lässt sich bei entsprechender Versuchsanordnung auch die zumeist unbedruckte Innenfläche der Verpackung sensorisch prüfen.

Geruchsschwellen lassen sich von allen Lösemitteln und flüchtigen Substanzen ermitteln. Selbst Werte von Lösemittelgemischen sind - im Unterschied zu anderen Verfahren – mit der olfaktometrischen Methode schnell und einfach zu bestimmen.

Die Probenpräparation

Der erste Schritt zur Vorbereitung einer olfaktorischen Prüfung ist die Präparation von Geruchsflaschen. Nach DIN 10955 füllt man 1000 cm² Verpackungs-Prüfmaterial in ein 1-Liter- Glasgefäß. Diese Flächenmenge ist allerdings eine relative Größe. Enthält eine Druckprobe beispielsweise 10 mg/m² Ethylacetat, gelangen davon etwa 5 mg/m² an die Luft. Im Gefäß selbst verbleiben 0,5 mg/l oder 500 mg/m³ Ethylacetat. Die Geruchsschwelle von Ethylacetat liegt zwischen 0,2 und 183 mg/m³. Im Prüfungsfall liegt die Konzentration also mindestens dreifach über der Geruchs-Wahrnehmungsschwelle und damit im Sättigungsbereich. Es ist aber wichtig, dass wir uns bei jeder Geruchsprüfung im dynamischen Bereich befinden, also zwischen 0,2 und 183 mg/m³.

Höhere Konzentrationen können die Sinnesorgane nicht mehr unterscheiden.

Deshalb sollten Proben mit unterschiedlicher Flächengröße präpariert werden, z.B. 10, 20, 50, 100, 150 und 200 cm² und in eine 250 ml silanisierte Weithalsflasche mit Schliff kommen. (Die Silanisierung verhindert Memoryeffekte. (siehe auch unter http://www.labc.de/produkte/labc/080_a/pdf/80-5.2-Geruchstester-2003.pdf) Um die Prüfzeit zu verkürzen, werden die Flaschen zwei Stunden bei 40°C erwärmt und nach dem Abkühlen gerochen. Auf diese Art und Weise lassen sich durch die flächenvariablen Präparationen die Geruchsschwelle, die Geruchserkennung (bzw. Geruchsbeschreibung), die Sättigungsschwelle und die hedonische Zahl ermitteln.

Eine andere Möglichkeit besteht darin, die Fläche nach der Verpackung zu ermitteln. Ein Würfel mit 10 cm Kantenlänge hat 600 cm² und 1000 ml Inhalt. Für eine 250-ml-Geruchsflasche könnte man eine 150-cm²-Probenfläche nehmen. Falls höhere Restlösemittelgehalte vorhanden sind, werden die Sinnesorgane übersteuert, und man befindet sich außerhalb des linearen Empfindungsbereichs.

Tipps für die Praxis

Bei der Geruchsprüfung ist es besonders wichtig, dass Druckträger und fertiges Verpackungsmaterial gegeneinander verglichen werden. In Fällen des Einsatzes noch neuer Materialien oder Kombinationen oder aber modifizierter Verfahrenstechnik sollte das Druckobjekt nach jeder einzelnen Verarbeitungsstufe sensorisch überprüft werden, z.B. im kaschierten oder unkaschierten Zustand, mit und ohne Lack. Durch diese Vergleiche lassen sich Ursachen für Geruchsbeeinträchtigungen besser feststellen.

In diesem Zusammenhang ist es von Bedeutung, Druckträger und andere Materialien aus allen Produktions-Chargen zu lagern, z.B. analog zur Qualitätskontrolle, Bedruckstoffe, Farben und Kleber, aber auch Muster aus der Herstellung mit unterschiedlichen Verfahrensparametern.

Im Schadensfall ist eine genaue und vollständige Probenverwaltung sehr hilfreich. Für diese Aufgabe sollte es in jedem Unternehmen einen entsprechend ausgestatteten Raum und einen verantwortlichen Ansprechpartner geben.

Anmerkung

Für die Mitarbeit bei den umfangreichen Versuchen und Auswertungen zu diesem Thema möchte ich mich bei Frau Heide Lehmler bedanken. Des weiteren danke ich dem Geruchsteam von Siegwirk Druckfarben, insbesondere Frau Iris Paffendorf, Frau Irmgard Rosenbaum und Ulrike Neff. Für die Niederschrift der Ergebnisse bedanke ich mich bei Frau Nicole Heinrichs und Herrn Werner Zillger, von der Firma LABC - Labortechnik.

Gerd Scharfenberger, November 1998

Literaturbezüge:

Bruhn, Wolfgang. "Sensorik ohne Grenzen".

Dragoco Report 2 (1982): 31 - 46.

Burdach, Konrad J.. Geschmack und Geruch: Gustatorische, olfaktorische und trigeminale Wahrnehmung Bern: Hans Huber Verlag, 1988.

Fricker, Alfons. Lebensmittel: Mit allen Sinnen prüfen. Berlin: Springer Verlag, 1984.

Führer, Helmut. "Geschmack und Geruch".

Dragoco Report 3 (1972): 47 - 52.

Maelicke, Alfred. Vom Reiz der Sinne. Weinheim: Verlag Chemie, 1990.

Ohloft, Günther. Riechstoffe und Geruchssinn: Die molekulare Welt der Düfte. Berlin: Springer Verlag, 1990.

Reichert, Franz und Gerd Scharfenberger. "Probennahme und Probenverwaltung in der Druckerei", Papier + Kunststoff Verarbeiter 12 (1993): 550 - 558.

Scharfenberger, Gerd. "Alternative Bestimmung der Geruchsintensität", Papier + Kunststoff Verarbeiter 10 (1990): 36 - 40.

"Immer der Nase nach". DLG (1997): 9 - 13.

Odour and Taste Tests in the Printing Laboratory

At Siegwirk Druckfarben company an olfactometer for testing packaging materials, packaging accessories and products with a view to their quality of being recognized as safe with regard to the physiological and toxic aspects was developed.

In order to be able to determine the respective odour threshold values the precisely defined of a package or a printing sheet as regards its area is encapsulated in a 100-ml-head-space-bottle, this bottle is then heated at 40° C for two hours and then chilled to room temperature. The head-space-bottle is then pumped up to 1 bar with clean air in the olfactometer, then the excess pressure is relieved so that the people in the odour team are able to smell the gas dilution leaving the bottle. This process is repeated again and again until you cannot smell anything any more. This way it is not only possible to determine the odour threshold but also to describe the odour.