

## **Olfaktometrie**

# die sensorische Bestimmung der Geruchsintensität

#### Der Geruchssinn

Am Anfang war nicht das Parfüm, sondern der Eigengeruch. Duftforscher fanden Zeugnisse aus Gräberfunden und Steinzeichnungen der vergangenen 5000 Jahre. Ihr Fazit: Leben und Kultur sind durch den Geruchssinn geprägt worden. Instinkt und Witterung gingen durch die Nase und sicherten Arterhaltung und Überleben. So scheint der Geruchssinn als Relikt der animalischen Abstammung des homo sapiens der archaichste aller Sinne zu sein. Er steht am Anfang seiner sapientia, seiner Weisheit, der "Nasenweisheit." "Der Sapiens ist ursprünglich der Riechende - der Homo odorus." Schnüffler also. Fast alle Kulturkreise und Religionen setzten Duftstoffe als Opfergabe ein. Pro fumum, der durch Rauch erzeugte Wohlgeruch, gilt als die älteste Form des Parfüms. Unsere Ahnen brachten Geistern und Göttern Zeichen der Verehrungen dar. Sie verbrannten Harze, Hölzer und andere aromatische Pflanzenteile und ließen den Rauch gen Himmel steigen. Geblieben ist bis in die heutige Zeit ein Harz, der Weihrauch in der Kirche. Schon in der mittleren Steinzeit existierte eine hohe Duftkultur; da wurde aus Pinien ein (heiliges) Balsamöl hergestellt. Andererseits wurden Parfüms aber auch zu medizinischen Zwecken verwendet: Mit ätherischen Ölen versuchte man die Pest zu bekämpfen. Und nicht zuletzt: Mit Parfüms wurde stimuliert - vor allem verführt. Grundsätzlich ist nicht nur der Geruchssinn (Olfactorus) allein für ein bestimmtes "Geruchserlebnis" verantwortlich, vielmehr führen drei verschiedene Beiträge zu der subjektiven Empfindung "Geruch": der Geschmack über die Zunge, der Geruch über die Nase und die trigeminale Reizung über Rezeptoren in der Schleimhaut. Wichtige Eigenschaften von Gerüchen sind die Geruchsnote, welche durch das quantitative Verhältnis der einzelnen chemischen Komponenten geprägt wird, der Riechschwellenwert des Sinnesorgans für jede einzelne Komponente und die Konzentration, deren Maximalwert durch den Dampfdruck der Verbindungen bestimmt wird. Geruchskomponenten sind Moleküle mit Molekulargewichten von 18-300 Dalton und typischerweise einer polaren Gruppe (Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel, bei gebratenen Nahrungsmitteln stellen z.B. die Heterocyclen eine wichtige Geruchskomponente dar). Wichtig ist, dass die Verbindung einen genügend hohen Dampfdruck besitzt und damit über die Gasphase nachgewiesen werden kann. Die Geruchsempfindung im engeren Sinne wird beim Menschen durch 10 bis 25 Millionen Riechzellen vermittelt, die als Riechepithel in der Kuppel der Nasenhöhle in der beidseits je etwa 2,5 cm 2 großen "Riechregion" (Regio olfactoria) in einer "Riechspalte" (Rima olfactoria) gelegen sind. Wegen dieser Anordnung hoch in der Nase gelangt normalerweise die Einatmungsluft nicht direkt an die Riechregion, sondern wird in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit nur durch Wirbelbildung am Hinterrand der oberen Nasenmuschel rückläufig umgelenkt. Diese Wirbelbildung kann durch "Schnüffeln" verstärkt werden; darunter versteht man eine stoßweise beschleunigte Einatmung, bei der die Frontgeschwindigkeit des inspiratorischen Luftstroms auf das Zwei-bis Vierfache des Normalwertes gesteigert werden kann.

Physiologische Voraussetzung für das Zustandekommen einer Erregung der Riechzellen ist der Kontakt ihrer schleimbedeckten und zur Oberflächenvergrößerung mit vielen kleinen Fortsätzen (Mikrovilli) besetzten Außenseite mit Geruchsstoffmolekülen.



-2-

Die Anzahl der erregenden Geruchsstoffmoleküle ist abhängig von ihrer Konzentration in der Atemluft. Die Geruchsstoffkonzentration ist die Steuergröße der olfaktorischen Reizstärke (Intensität des olfaktorischen Reizes). Die olfaktorische Empfindungsstärke (Intensität der olfaktorischen Empfindung) hängt von der Reizstärke ab.

Damit Geruchsstoffe an die Riechzellen gelangen, darf die Luftpassage durch die Nase nicht behindert sein, und die Geruchsstoffe müssen hinreichend flüchtig und für die Durchdringung der Schleimschicht auf den Riechzellen hinreichend wasserlöslich sein. Zusätzlich ist noch eine gewisse Fettlöslichkeit erforderlich, damit der Geruchsstoff in die lipidhaltige Membran der Riechzellen oberflächlich eindringen kann. Nach augenblicklicher Kenntnis liegt dem Primärprozess der Geruchswahrnehmung eine biochemische Wechselwirkung zugrunde, indem Geruchsstoffmoleküle bei der Anlagerung an dazu passende Rezeptoren diese erregen. Von den Riechzellen zieht jeweils eine Nervenfaser (zu beidseits 20 bis 30" Fila olfactoria" gebündelt) zum Gehirn; dort enden diese 10 bis 25 Millionen Einzelnervenfasern im "Bulbus olfactorius" an insgesamt 27000 bis 30000 Riechknötchen (Glomerula olfactoria). Für den Signalfluss besteht also eine sehr starke Konvergenz etwa im Verhältnis 1: 1000, nämlich von rund 1000mal mehr peripheren Riechzellen zu sich anschließenden Nervenzellen im Bulbus olfactorius. Dieser und weitere "primäre Riechzentren" vermitteln olfaktorische Informationen an viele nachgeordnete Gehirngebiete, z.B. auch an das für Emotionen und Affekte wichtige Limbische System. Definierte kortikale Projektionszentren (Cortex=Hirnrinde) des Geruchs konnten im Stirnhirn (orbitofrontale Windungen) gesichert werden. Nach den allgemeinen Konventionen der Psychologie und Neurophysiologie bzw. der Psychophysiologie führt eine Erregung primärer kortikaler Sinneszentren zu einer für den betreffenden "Sinneskanal" spezifischen Empfindung; sekundäre, den primären benachbarte kortikale Zentren sollen als Gedächtnisfelder für die jeweiligen sinneskanalspezifischen Empfindungen dienen, und durch die Einschaltung tertiärer Projektionszentren kommt es schließlich zum assoziativen Vergleich der aufgenommenen Empfindungen mit gespeicherten Erfahrungen und damit zur Wahrnehmung. Wahrnehmung ist also die reflektierte Informationsaufnahme, die erst zur Erkennung eines Gegenstandes, auch seines Geruches führt.

Physiologische Grundlage der Geruchsempfindung ist eine Depolarisation der Riechzellmembran, die bei ausreichend hoher Amplitude (kritisches Membranschwellenpotential) zu einer über die Riechnerven zentralwärts fortgeleiteten Erregung (Aktionspotential) führt. Das Überschreiten des kritischen Membranschwellenpotentials durch eine ausreichend große Zahl von Riechstoffmolekülen ist eine notwendige, aber nicht hinreichende Bedingung für das Auftreten von Geruchsempfindungen, die der Bestimmung von Geruchsschwellen zugrunde liegen. Wir unterscheiden beim Geruch (wie auch beim Geschmack) üblicherweise als geruchsstoff- und probandenspezifische Kenngrößen eine *Empfindungsschwelle* (oft auch "Wahrnehmungs-" oder "Absolutschwelle" genannt) von einer *Erkennungsschwelle*.

Alle Schwellen können Schwankungen (teilweise erheblichen Ausmaßes) unterliegen, je nachdem, welcher Geruchsstoff benutzt wird und welche *intra*- und *interindividuellen Bedingungen* bei den Probanden vorliegen. Krankhafte Schwellensteigerungen, also Empfindlichkeitsminderungen (*llyposmien: Anosmie* = vollständiger Ausfall des



- 3 -

Geruchssinns), sind sehr selten angeboren, aber häufig bedingt durch Störungen des Reiztransports zum Riechepithel (z.B. durch Verschwellung der Nase bei Schnupfen, Polypen, stärkeren Verbiegungen der Nasenscheidewand usw.), oft aber auch durch toxische Schädigungen von Riechepithel oder Riechbahn (z.B. bei der gefürchteten Grippeanosmie, die zuweilen wochenlang nach dem Abklingen der Nasenschwellung weiterbesteht; durch manche Medikamente) oder infolge Abtrennung der Fila olfactoria bei Gewalteinwirkung am Schädel usw. Hyperosmien als krankhafte Schwellenabsenkungen sind extrem selten, häufiger treten - vor allem bei älteren Menschen -Kakosmien auf, worunter die subjektive Wahrnehmung übler Gerüche verstanden wird, ohne dass ein zugehöriges Reizsubstrat da ist. Größere Schwierigkeiten als diese im allgemeinen auffälligen und durch Ausschluss der beeinträchtigten Probanden auch leicht für die laufende olfaktometrische Untersuchung behebbaren Schwellenveränderungen bereiten aber intraindividuelle Empfindlichkeitsschwankungen, hervorgerufen z.B. durch Adaptation oder Habituation. Beide Begriffe beschreiben die bekannte Tatsache, dass eine Empfindung trotz gleichintensiver Weitereinwirkung des Reizes kleiner wird. Adaptation greift an den Rezeptorzellen an, Habituation ("zentrale Adaptation") dagegen an den weiter zentral gelegenen Schaltzellen der Riechbahn (ab Bulbus olfactorius). Bekannt ist, daß bei einer vorgegebenen Konzentration von 0,85 und 0,20 mg/m³ Schwefelwasserstoff, innerhalb von 10 min bei ununterbrochene Exposition deutlich schwächer wahrgenommen wird, dass aber nach Expositionsende die ursprüngliche Empfindungsstärke schon innerhalb einer Minute wieder erreicht wird, wenn intermittierend angeboten wird.

#### Der Geruch ist entscheidend!!!

Stolz führt Ehepaar Nolte dem befreundeten Ehepaar Meier eine Woche vor dem Einzug ihr neu erworbenes Haus vor.

"Puh, hier stinkt`s aber!" entfährt es Frau Meier. "Ach, das riecht nur nach Neu," rettet Herr Meier die Situation. o der:

"Mmmh, die Pizza riecht aber gut! Wo hast Du die gekauft?"

Diese kleine Alltagsgeschichten zeigten schon, dass Geruchsempfindungen Menschen stärker bewegen, als man denkt.

Wer würde schon eine Pizza kaufen, die nicht gut riecht?!

Welcher Gast bestellt sich nach dem ersten Bier noch etwas zu essen, wenn er merkt, dass es in der Gaststätte stark nach Toilette riecht?!

Keiner käme auf die Idee, ranzige Butter zu essen, da ihn der Geruch schon abschrecken würde.

Gerüche können also Unbehagen oder Wohlbefinden auslösen und somit Entscheidungen erheblich beeinflussen. Spätestens seit dem literarischen Bestseller von Patrick Süsskind



- 4 -

"Das Parfum" ist uns die Nase wieder stärker bewusst geworden. Düfte wecken Gefühle, die der Verstand nicht kontrollieren kann. Sie steuern Emotionen wie die Fernbedienung des Fernsehers. Darüber hinaus erhöhen oder senken sie den Blutdruck, lassen das Herz schneller oder langsamer schlagen, putschen auf oder schläfern ein. Lavendel, Kamille, Zitrone und Sandelholz dämpften bei klinischen Versuchen die Gehirnaktivität wirksamer als Valium. Jasmin, Rose, Pfefferminze und Nelke dagegen regten die grauen Zellen so stark an wie eine kräftige Tasse Kaffee.

Ihre erste Begegnung war auch die letzte. Die Empfehlung-"Die musst du unbedingt kennenlernen"schien verheißungsvoll. Doch es kam anders. Es lag nicht an ihr, nicht an ihrer Art. Es war ihr Parfüm.
"Ich kann sie nicht riechen", meinte er so, wie sie ihm in die Nase gekommen war -aufdringlichschwülstig. Sein Freund war verblüfft: "Sie duftet doch angenehm, sogar erotisierend." Am Duft
scheiden sich die Geister. Was die einen auf der Haut eines Menschen als erfrischend, anziehend,
gar betörend empfinden, lässt andere fluchtartig das Weite suchen. Ursache ist unser Geruchssinn,
der unmittelbarste aller Sinne. Denn was der Mensch an Gerüchen wahrnimmt, dringt ungefiltert in
sein limbisches System, das sich aus dem "Riechhirn" des Urmolches entwickelt hat. Hier, in diesen
walnussartig gefurchteten Zellen, werden die Gefühle gesteuert, Sexualität und Erregung forciert.
Überdies fungiert dieser Gehirnteil als Gedächtnis: er speichert Düfte.

Kein Wunder, dass Brotläden, die nicht mehr selber backen, den Geruch von ofenfrischem Brot per Gebläse bis auf den Gehsteig pusten oder Süßwarenläden synthetisches Schokoladenaroma verbreiten. Die Damenwäsche-Kette "Victoria`s Secret" lässt ein verführerisches Blumenbukett durch die Läden wehen. Luxushotels füllen ihre Lobby mit Mango-Aroma, und auch Pornoshops bedienen sich der aromatologischen Geheimwaffe. Es gibt auch skurrilere Fälle. So werden die Echtlederpolster amerikanischer Luxuslimousinen eines renomierten Autoherstellers mit Kunstlederduft eingesprüht. Bei umfangreichen Testreihen hatte sich herausgestellt, dass die Mehrzahl der Käufer den Geruch von Kunstleder vorzieht.

Britische Firmen sollen ihre Rechnung mit einer Substanz imprägnieren, die beim Emfpänger den unbewußten Wunsch weckt, sie sich möglichst schnell - durch Zahlung - vom Hals zu schaffen.

Gerüche wirken auf das Gehirn ähnlich wie Drogen und beeinflussen ganz unmittelbar das menschliche Denken und die Einschätzung von Konsumgütern durch Verbraucher. Allergien, ausgelöst durch Gerüche (hinter jedem Geruch steckt mindestens eine Substanz!), lassen solche Beeinflussungen in einem kritischen Licht erscheinen.

# Bestimmung der Geruchsintensität (Olfaktometrie)

Olfaktometrie ist die kontrollierte Darbietung von Geruchsträgern und die Erfassung der dadurch beim Menschen hervorgerufenen Sinnesempfindungen. Sie ist ein vollständiges Messverfahren im Sinne der Richtlinie VDI 2449 BI.2 und der Norm DIN 6879.



- 5 -

Die Olfaktometrie hat als wirkungsbezogenes Messverfahren zwei Aufgaben, nämlich:

a) die Bestimmung des menschlichen Geruchsvermögens, wobei bekannte Geruchsstoffkonzentrationen als definierte Reizintensitäten und somit als Messskalenpunkte dienen, oder

b) die Bestimmung unbekannter Geruchsstoffkonzentrationen, wobei der menschliche Geruchssinn als Detektor dient.

Während die Bestimmung des menschlichen Geruchsvermögens überwiegend im medizinischen Bereich von Interesse ist, dient die Bestimmung unbekannter Geruchsstoffkonzentrationen als reproduzierbare Grundlage zur Geruchsbewertung im Hinblick auf mögliche Belästigungen. Des weiteren können Geruchsempfindungen auch dann hervorgerufen werden, wenn die Geruchsstoffkonzentration unterhalb der derzeit erreichbaren Nachweisgrenze chemischphysikalischer Messverfahren liegt.

#### Olfaktometrie früher

Die erste Geruchsschwellenbestimmung wurde 1887 durchgeführt.

Emil Fischer und Franz Penzoldt benutzten den Hörsaal des Würzburger Chemischen Institutes als Olfaktometer.

In dem leeren Saal wurden in aufsteigenden Konzentrationen Ethylmercaptan verdampft. Wenn die Studenten beim Öffnen der Hörsaaltür den signifikanten Geruch erkannten und bemängelten, war die Geruchsschwelle erreicht. Diese Methode ergab eine Geruchsschwelle von 1,5 x 10<sup>-4</sup> ppb.

#### Olfaktometrie - heute

Nicht nur im Rahmen des Emmisions- und Immissionsschutzes sondern auch für die Qualitätskontrolle ist eine Geruchsintensitätsmessung von flüchtigen Stoffen erforderlich. Für die Quantifizierung wird die menschliche Nase als Detektor eingesetzt.

In der VDI-Richtlinie 3881 werden Olfaktometer beschrieben. Diese Geräte arbeiten mit dynamischer Verdünnung; das heißt, einem konstanten, geruchsneutralen Luftstrom wird mittels Gasstrahlpumpe ein geruchsintensiver Gasstrom beigemischt. Dieses Gemisch wird geruchlich geprüft und dann so lange verdünnt, bis man nichts mehr riechen kann. [1] Mit



- 6 -

diesen Geräten lassen sich für Außen- und Innenluft Verdünnungsstufen von 1:1 bis 1:10 000 einstellen.

Nachteilig bei diesen Olfaktometern ist, neben dem komplizierten Aufbau, dass sie mindestens 6 Liter Luftvolumen zur Messung benötigen.

Bei der sensorischen Prüfung von Feststoffen ist in der Praxis meistens wenig Probematerial vorhanden. Die geringen Mengen Karton oder Kunststoffgranulat reichen oft nicht aus, um in dem oben genannten Volumen von 6 Litern einen ausreichenden Geruchspegel zu erzeugen. Wenn eine größere Anzahl von Geruchsproben -wie zum Beispiel bei Produktionskontrollen- anfällt, gibt es zudem Probleme mit einer schnellen Durchführung.

### Es wurde ein Olfaktometer entwickelt,

das bei guter Reproduzierbarkeit mit wenig Probenmaterial auskommt. Der Olfaktomat<sup>®</sup> beruht auf der statische Gasverdünnung in Headspaceflaschen. Als geruchsneutrales Gas wird Stickstoff oder synthetische Luft verwendet. Die Headspaceflaschen mit einem Al-beschichteten Septum werden als Probenahme und gleichzeitig als Verdünnungsgefäße verwendet.

Nach Einsetzen der Headspaceflasche mit der Probe in den Olfaktomat<sup>®</sup> wird der Druck in der Headspaceflasche verdoppelt und anschließend über eine Nasenmaske entspannt. Dieser Vorgang wird solange wiederholt, bis ein Proband nichts mehr riecht.

Der Entspannungsvorgang bei dem der Proband zum letzten Mal etwas gerochen hat, entspricht der Geruchsschwelle.

### Olfaktomat® - die Vorteile

(http://www.labc.de/produkte/labc/080\_a/pdf/80-5.0-Olfaktomat-2003.pdf)

Neben der einfachen Methodik (statische Gasverdünnung) bietet das Gerät folgende Vorteile:

- optimierte auswechselbare Glasnasenmaske am Probenausgang
- integrierter Magnetrührer zur Homogenisierung der Geruchsprobe
- Temperiereinrichtung zur Erwärmung der Probe
- automatisches Zählwerk
- präzise Drucksteuerung und -messung
- kurze und leicht austauschbare Leitungen mit vergüteten Oberflächen
- beheizbares Umschaltventil
- Neutralgas mit Glasnasenmaske für direkten Vergleich

### Praktisches Beispiel:

## Zur Geruchsschwellenbestimmung von Toluol

wurden 0,5µl in eine 100 ml Headspaceflasche eingespritzt. Anschließend wurde nach der beschriebenen Messmethode gearbeitet. (Mit Stickstoff (99,999 Typ 5.0) auf einen Druck von 1 bar erhöht und über Nasenmaske entspannt!) Bei Toluol konnte man noch in der achten Entspannungsphase einen deutlichen Geruch wahrnehmen. In der neunten Entspannungsphase war kein Geruch wahrnehmbar. Der Geruchsschwellenwert ergibt sich nach folgender Gleichung:

$$GS = \begin{array}{c} X \\ --- \\ 2^n \end{array}$$

 $GS = Geruchsschwelle in mg/m^3$ ,  $X = Einwaage in mg/m^3$ , n = Zahl der Extraktionen

# Auswertung:

1 2 = 2	Dichte von Toluol: 0,872 g/mL							
2 = 4	0,5 μL* 0,	0,5 μL* 0,872=0,436 μg in 100 mL						
$   \begin{array}{ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	In 1m³ sind 4360 mg/m³ enthalten.							
2 = 16	4360 8							
2 = 32	2	=	17mg/m³					
2 = 64								
2 = 128								
2 = 256								

Für Toluol betrug die gemessene Geruchsschwelle 17 mg/m³.

Die Literaturwerte schwanken zwischen 0,6 bis 153 mg/m³. Neben Toluol wurden die Geruchsschwellen von zahlreichen anderen Lösemitteln bestimmt (vgl. Tabelle).



- 8 -

## Mit dem Olfaktomat® ermittelte Geruchsschwellenwerte

Lösemittel		Ein-		Konze	n-	Zahl de	er ex	peri-	Geruchs-
	waage		tration	1	Extrakt	t -	mentelle	sc	hwelle
	(µl)		(mg/m	<sup>3</sup> )	ionen		Geruchs-	Lit	eraturwerte
							schwelle		mg/m³
							(mg/m³)		<u>[5]</u>
Toluol		0,5μΙ		4360		8		17	0,6 bis 153
Ethylacetat		1,0µl		9000		6		141	0,2 bis 183
Ethanol vergällt	1,0μΙ		7900		6		123		
(2% mit Cyclohe	xan)								
Ethanol p. a.		1,0µl		7900		3		988	19 bis 672
Methylethylketor	1,0μΙ		8060		6		126	30	bis 80
Isopropanol		1,0μΙ		7850		4		491	80 bis 250
Benzin 80/110		1,0μΙ		7160		4		448	3300
Xylol		0,5μΙ		4325		10		4	1 bis 100
Isopropylacetat	1,0μΙ		8700		7		68	14	0
Methanol	1,0μΙ		7900		2		1975	6,6 bis 7800	
n-Propanol		1,0μΙ		8035		9		16	30 bis 250
n-Butanol	1,0μΙ		8100		14		0,5	0,36 bis 77	
n-Butylacetat		1,0μΙ		8820		11		4	0,35 bis 48
Methylacetat		1,0μΙ		9270		4		579	145 bis 550

Für Feststoffe müssen die Temperatur und die Zeit der Gleichgewichtseinstellung vorher experimentell bestimmt werden. Diese können von Material zu Material unterschiedlich sein. Bei diesen Stoffen ist es nicht nur möglich, die Geruchsintensität durch die Zahl der Extraktionsschritte zu ermitteln, sondern auch die Veränderung der Geruchsnuance während der einzelnen Extraktionsschritte. Man kann also zusätzlich ein Geruchsprofil bestimmen.

Die Prüfmethode läßt sich durch eine spezielle Probenahmetechnik erweitern. Die Flaschenlassen sich evakuieren und behalten tagelang das Vakuum. Mit solchen evakuierten Flaschen kann man vor Ort elegant Außen- und Innenluftproben ziehen. Der Nachweis für ein gutes Vakuum kann mit einem Manometer mit Kanülenanschluss durchgeführt werden. Mit der evakuierten Headspaceflasche für Geruchsmessungen läßt sich auch die Luft aus verpacktem Material entnehmen. Hierzu benötigt man eine doppelseitige Injektionsnadel.



- 9 -

#### Ein besonderes Dankeschön

Herr Gerd Scharfenberger von den Siegwerk Druckfarben in Siegburg hat einen entscheidenden Anteil an der Entwicklung des Olfaktomat<sup>®</sup>.

Mit seiner Idee für die Bestimmung der Geruchsschwelle die Methode der statischen Gasverdünnung zu verwenden, wurde der Grundstein gelegt. Durch eine Vielzahl von Versuchen mit dem Vorläufermodell *OFM 94* wurde die Idee bestätigt.

(Gerd Scharfenberger, in Papier + Kunststoff Verarbeiter 10/90, S. 36 - 40)

Aus seinen weiteren Erfahrungen in der praktischen Arbeit, sowie Kundenwünschen, wurde Ende 1998 der Olfaktomat<sup>®</sup> gemeinsam mit Dr.Günter Kleinschmidt , HNO Rostock, Werner Zillger, *LABC*-Labortechnik, Hennef und Uwe Matschulat, Quma-Elektronik, Wuppertal entwickelt.

Stand 1/1999