

THE IMPORTANCE OF THE MAILLARD REACTION IN FOOD CHEMISTRY

By

P. SPANYÁR

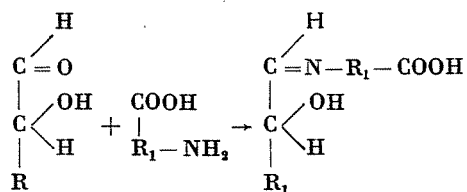
Central Research Institute of Food Technology, Budapest

(Received July 15, 1976)

Presented by Prof. Dr. R. LÁSZTITY

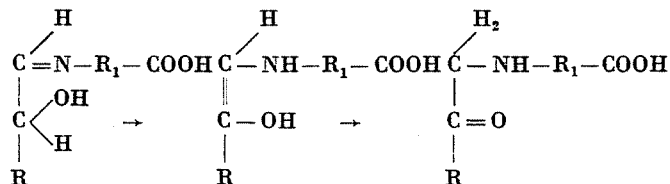
Knowledge of the Maillard reaction looks back to more than 70 years [1]. According to this reaction, amino acids, compounds containing amino acids, and sugars and compounds degrading into sugars interact with one another under certain conditions. A chain reaction starts, the end products of which are sparingly soluble or more or less insoluble compounds, belonging to the group of melanoides. In spite of the emphasis laid by Maillard on the practical importance of the reaction (particularly in biology, agricultural sciences and geology), it raised no particular interest, and was soon forgotten. It was only in the forties to sixties of this century that the attention of the researchers in two fields centered on this reaction. Its role and importance was recognized on the one hand in humus formation [2, 3], and on the other hand, it was made responsible for the non-enzymatic browning of foodstuffs [4—13]. The investigation of the reaction mechanism, partly in model experiments [13, 14, 15], the elucidation of the factors inhibiting either or promoting the reaction, and the determination of its importance began at this time. Also the processes caused by this reaction were investigated. Though research in several directions is still going on, proceeding of the reaction has been gradually cleared so that its importance in various fields can be assessed.

It is of no particular importance to describe in detail or to prove the process and reaction steps of the Maillard reaction, still contested in some of its details. It is essential that among the indispensable factors of the reaction are carbohydrates, which, however, undergo reaction only after their degradation to reducing sugar form. This degradation is produced mostly by thermal action. The intensity of the thermal effect plays a role besides of the decomposition of the carbohydrate to sugar, also in the further changes of sugar.

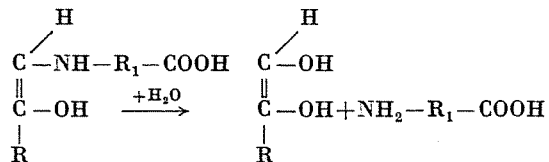


In general, those processes are considered Maillard reactions, where beside sugar also compounds containing or liberating free amines are present. By the linkage of the reducing groups of sugar the amino group of the Schiff bases of amine content are formed.

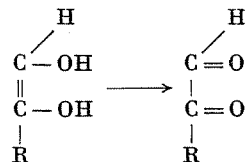
Amadori's rearrangement takes place:



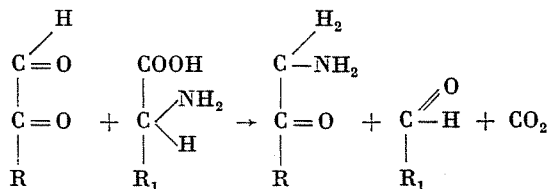
From the compound of enol type, a compound containing the amino group is split off.



A strongly reducing compound (reducton), with a structure

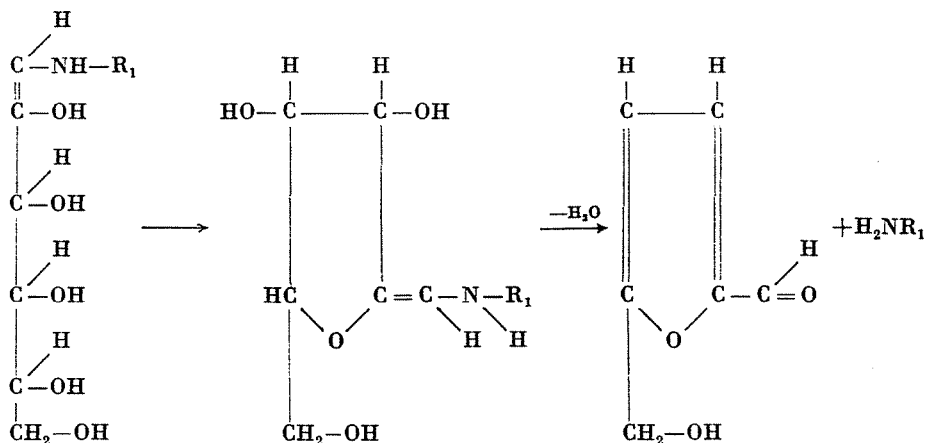


similar to that of ascorbic acid is formed. By its oxidation



diketones are formed, which are extremely reactive compounds, with a tendency to polymerization.

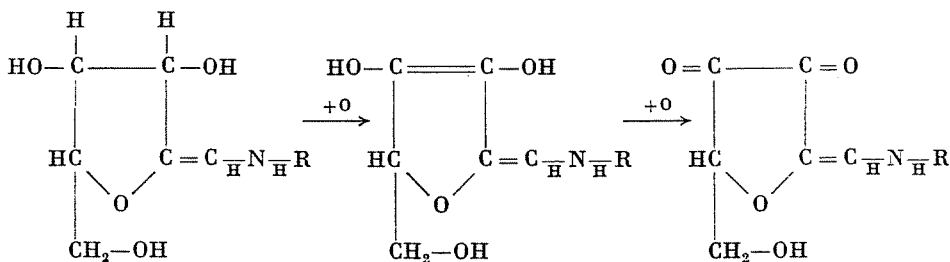
Among the products, particularly those compounds are of interest, which have linked again a compound containing an amino group.



Carbonyls of new type are formed, which again can enter into reaction.

In one part of the cases, no Strecker's degradation occurs after Amadori's rearrangement, but furane compounds are formed if sugars with 6 carbon atoms are present.

The presence of oxymethylfurfurol has been proved by several authors [9, 12, 14, 15]. In this case, oxidation may also occur, the reaction proceeding in the following way:



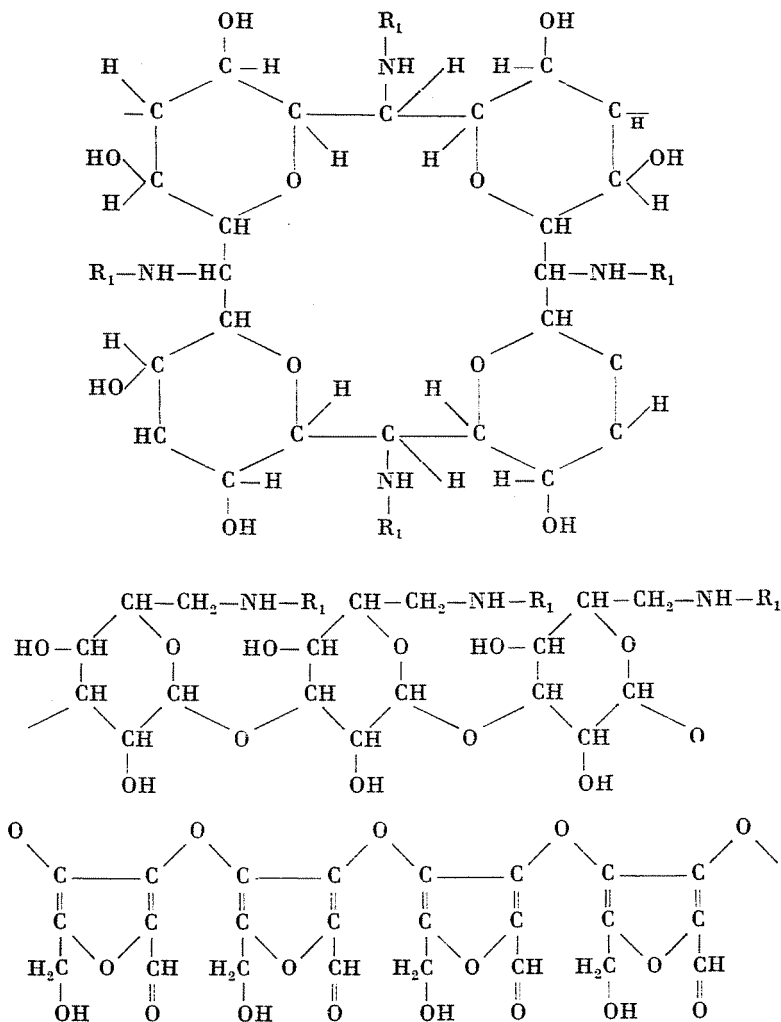
These compounds have also a tendency for polymerization. The observation that in acid medium preferentially furfural compounds are formed, while neutral or alkaline media are likely to promote the formation of reductons, explains the finding that the two reactions proceed also simultaneously, and their ratio is determined by the pH of the medium. The phenomenon called browning in food chemistry is produced by the polymerization of the products of the reaction series of these two types.

For the proceeding of the last section of the Maillard reaction, for the formation and structure of melanoides, the following scheme was suggested earlier, on the basis of my observations [13].

Polymerization will begin when in the course of the chain reaction already mentioned compounds of pyranose or furanose type with a lactose ring, containing an active group, are formed.

These active groups link the rings, forming so to say a bridge in their coupling. Certain compounds may contain also one or more reactive groups characteristic of the compound, which influence the properties of the end products.

On the basis of all this, the formation of polymers of the following form seems to be possible:

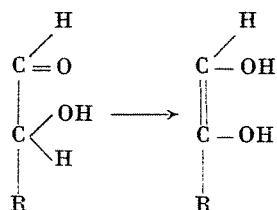


In the course of polymerization, these compounds are suggestive of humic acids [2, 3, 16].

In knowledge of this and of the structure of humic acids of other origin, and on the basis of the molecular weight of the polymers [2, 3, 16, 18], it may be assumed that 10 basic compounds of this kind form a micelle. The molecular

weight of this micelle is of the order of magnitude of 10^3 . In the course of further polymerization, these micelles are converted into substances of larger and larger molecular weight, first they become insoluble in water, then also in alkalies, and exhibit colloidal properties. In the course of polymerization, their hydrogen and oxygen content decreases continuously to the benefit of the carbon content.

On comparing now the Maillard reaction with the process of caramel formation, it becomes evident that the courses of these two reactions are very similar to each other, and differ only in so far as Bryn and Eckenstein's rearrangement takes place in the latter [25], instead of Amadori's rearrangement, according to the following scheme:



The beginning and course of the Maillard reaction is thus seen to be catalyzed by the presence of free amino acid. Therefore, contrary to caramelization, the former proceeds at lower temperature and at a higher reaction rate. Thus, the two reactions are related to each other, indeed, caramelization can be actually considered as a limit case of the Maillard reaction, where free amine is already absent.

As shown already earlier [13], in this united concept of the two reactions it is easier to sum up and explain changes concomitant to food technology and storage accompanied by browning.

Processes connected with browning seem to occur which proceed also at room temperature or lower, hence by no means upon thermal effect. Naturally, here too, the presence of free amine is an indispensable condition, while carbohydrates must be present in form of reducing sugar. The proceeding of the reaction is very likely, if it has already started earlier at a higher temperature. After thermal action is off (e.g. the switching off of heating in technology) but possibly still before the appearance of browning, the reaction does not stop, only its rate decreases, and the substance reaches in this way the state of decolourization or complete browning. This phenomenon is most often met in the case of powdered milk or dried vegetables, but it may occur also in the case of vegetal preserves conserved by heat treatment, and even in the case of certain canned meats.

The other type of the Maillard reaction proceeds similarly in the presence of free amines and reducing sugars. Sterilization, the operations of cooking, stewing and caramel preparation, which proceed already below 100°C ,

can be classed into this group, but the temperature may occasionally more or less surpass 100°C.

Operations proceeding above 100°C, but in general not surpassing 400°C, belong into the third group. Baking, roasting and smoking (smoke formation) are classed among these.

Bread baking and meat roasting, in spite of their essential conceptual difference, are both involving Maillard reaction. The difference between the two operations is that the first proceeds in the presence of a substantial amount of carbohydrate (starch), but only on the surface of the dough (or other similar product), while the second occurs by the action of a relatively large amount of proteinous substance, generally in the presence of fat.

Among foodstuffs, the roasting of coffee and cocoa deserves particular attention. In addition to high temperature, these processes are typically preceded by the destruction of high-molecular substances, in which reactive compounds are formed, creating the starting condition of the process. Moreover, it is essential that among the carbohydrates, the decomposition of cellulose may prevail and in certain cases, even lignine decomposes besides cellulose, which gives rise to the presence and action of several new-type reactive substances.

There is no great reaction temperature difference between roasting and smoke formation. A substantial difference is the fact that in the first case Maillard reactions proceed on the surface of the foodstuffs, while in the second case the decomposition products are liberated in gaseous form from inside, and the reaction proceeds in the atmosphere, or later at the surface of the food to be smoked. In both cases, decomposition products of cellulose and lignine are present.

One part of these browning processes is of interest for the food chemical investigations, because they produce an advantageous, desired colour reaction in foodstuffs (e.g. roasting, smoking,) and even aims of the technological processes include a colouration. In other cases, colouration and especially browning represent undesired Maillard reactions in unavoidable operations (e.g. sterilization, dehydration). It is understood, therefore, why researchers of the Maillard reaction ignored in general the anyhow complicated, ramifying processes, following the already mentioned starting of the chain reaction, which are not yet accompanied by substantial colouration, and their attention was turned on the melanoides, on the formation, properties and composition of brown pigments, developed through yellow, pink or red colours (not always uniformly).

Further 10 to 20 years were needed, until the importance of the Maillard reaction has been proved also in other fields of food chemistry [19]. The investigation, and particularly the gas chromatography investigation of the aromatic substances of food, started about 20 years ago, called the attention

to the fact that in certain cases substances are present in considerable number and quantity in the aroma complexes, one part of which is formed presumably, the other part with certainty in the medium section of the Maillard chain-reaction. From the observation that the technological operations mentioned above, in which Maillard's reaction plays a role, result in aroma substances, the relationship of the two was evident.

To prove this, let us investigate a few food preparations, involving both characteristic aroma substances and Maillard's colour reaction.

Actually, the best example is the composition of bread aroma, as a determined percentage [20]. Considering in our evaluations the carbonyl compounds at least partly, the furane derivatives certainly as Maillard products, the assumption can be considered as justified, as the product contains 16 aliphatic carbonyls (3.5%) and 13 furane derivatives (17.4%). Presumably, an investigation of the crust, separated from the soft part of the bread would give still more convincing proof.

A parallel investigation of raw and roasted coffee shows [21] that roasting occurs primarily to the expense of the potential components of the Maillard reaction, i.e. sugars and proteins present, in addition to chlorogenic acid. On the basis of data by eleven authors, up to the end of 1966, 12 aliphatic aldehydes, 4 cyclic aldehydes, 21 ketones, 18 diketones, and 5 ketone alcohols have been found in roasted coffee [21].

The situation is similar in cocoa roasting, where 25 carbonyl compounds and 8 furane derivatives have been identified in the roasted product.

It is interesting to see the formation of aroma substances in foodstuffs relatively poor in carbohydrates upon the effect of Maillard reaction. Thus, in boiled beef (i.e. after mild thermal action) 14 carbonyl derivatives and 4 furane compounds could be discerned [23].

Finally, it is perhaps worth to mention the caramellic taste of boiled milk, similarly poor in proteins compared to the sugars present, also due to a Maillard reaction [24].

It becomes evident from these observations that in almost all the branches of food technology the Maillard reaction is accompanied by the formation of aroma substances. These aromas are formed in the most complicated mutual exchange processes in the middle section of the reaction, while the coloured compounds are the end products. The reactions proceeding within the Maillard process do not start simultaneously by the technological operations and are neither of identical rate. Therefore, even if the process has a point of time where colouring substances are not yet present, or where the reaction mixture comprises a complex of compounds very heterogenous for molecular weight and other properties.

If in the course of food preparation the technological process accompanied by thermal effect (e.g. baking, roasting) is interrupted, the rate of the

Maillard reaction decreases to a minimum, and for a more or less longer time a constant state can be maintained, characteristic both of aroma and colour. Aroma and colour are mainly determined by the kinds and quantities of the compounds formed in the Maillard reaction.

Therefore, on the basis of the aforesaid, certain food aromas and certain food-colouring substances are no doubt formed under an identical external action side by side with the Maillard reaction. Since, however, aroma and colour belong to the most important properties of foodstuffs, largely influencing its characteristics and quality, it can be established that, besides enzymatic reactions, the Maillard reaction is the most important chemical operation in food chemistry.

Summary

A large quantity of aroma and colouring substances are formed in foodstuffs upon Maillard reaction. The aroma substances are formed in the medium section, the colouring substances in the final section of the chain-reaction. Since, however, the reaction does not start at a single moment, and also reaction rates are different, in foodstuffs colour and aroma substances are formed simultaneously, side by side. The degree and nature of the technological process highly influence the character and quality of foodstuffs, and is even decisive in most of the cases.

References

1. MAILLARD, L. C.: *Compt. rend.* **154**, 66 (1912).
2. THIELE, H.—KETNER, H.: *Kolloid Ztschr.* **130**, 131 (1953).
3. WELTE, E.: *Angew. Chem.* **67**, 153 (1955).
4. LEA, C. H.: *Food Ind. South Africa* **6**, 35 (1953).
5. KARÁCSONY, D.—RAJKI, A.: *Élelmészeti Ipar* **7**, 368 (1953).
6. SPANYÁR, P.: *Acta Chim.* **3**, 395 (1953).
7. SPANYÁR, P.: *Konzerv-, Hús- és Hűtőipari Kutató Intézet Évkönyve (Yearbook of the Research Institute of the Canned Meat and Cold Storage Industry) 1951—52. p. 16 (1957).*
8. SPRUNG, M. M.: *Chem. Revs.* **26**, 297 (1940).
9. STADTMAN, R.: *Advances in Food Research* I. Academic Press 1948. New York.
10. TARR, H. L.: *Food Techn.* **8**, 15 (1954).
11. TARR, H. L.: *Nature* **171**, 344 (1951).
12. TRAITÉUR, H.: *Brauwissenschaft* **1**, 153 (1951).
13. SPANYÁR, P.: *Mechanism of processes causing food browning and its relationship with the vitamin C content. Dissertation.* 154 p. (1955).
14. HODGE, I. E.: *Agricult. Food Chem.* **1**, 928 (1953).
15. WATANABE, I.: *J. Biochem.* **16**, 163 (1932).
16. HOLLÓ, J.: *Maláta és sörgyártás (Malt and brewing). Élelmiszeripari Kiadó Budapest 1952.*
17. JOSLYN, M. A.: *Method of Food Analysis.* Academic Press New York, 1950.
18. LAATSCH, W.: *Beiträge für Agrarwissenschaft* **3**, 110 (1953).
19. SPANYÁR, P.: *Élelmiszerekben előforduló íz- és illatanyagok kémiaja. A kémia újabb eredményei (Chemistry of aroma and flavour substances occurring in foodstuffs. Recent results in chemistry).* Vol. 11. Budapest 1972. Akadémiai Kiadó.
20. SYDOV, E.—ANJOU, K.: *SIK Service Serie* (1968).
21. KEVEI, E.: *Research Report.* Central Research Institute of Food Technology (1970).
22. ANET, E. F. L. I.: *Adv. Carbohydrate Chem.* **19**, 181 (1964).
23. HIRAI, C.—HERZ, K. O.—REDDY, B. R.—CHANG, S. S.: *Isolation and identification of volatile flavour compounds in boiled beef.* National Meeting of IFT, Philadelphia, 1968.
24. FERETTI, A.—FLANAGAN, V. P.: *J. Agric. Food Chem.* **19**, 245 (1971).
25. EULER, H.—EISTERT, B.: *Reduktone und Reduktonate.* Stuttgart 1957. F. Enke

Dr. Pál SPANYÁR H-1024 Budapest, Hermann Ottó u. 15.

ÜBER DIE GASCHROMATOGRAPHISCHE DUFTQUALIFIZIERUNG VON WEINEN. III*

ANWENDUNG DER METHODE AUF WEINPROBEN VON ENGEM QUALITÄTS-
INTERVALL

Von

A. JOBBÁGY und J. HOLLÓ

Lehrstuhl für landwirtschaftlich-chemische Technologie, Technische Universität Budapest
(Eingegangen am 10. Juli, 1976)

Einleitung

Seit Jahren werden in unserem Institut gaschromatographische Untersuchungen zum Zweck der Ausarbeitung geeigneter Methoden der Duftqualifizierung von Weinen unternommen, mit der Zielsetzung, ein solches instrumentales Verfahren zu entwickeln, das, abweichend von der Hauptlinie der stets kompliziertere und präzisere Einrichtungen und experimentale Arbeit erfordernden, doch in der Praxis weniger befriedigende Ergebnisse liefernden Aromaforschung, zum Ersatz bzw. zur objektiven Ergänzung der organoleptischen Qualifizierung dienlich sein kann.

Zuerst wurde hierzu eine auf gaschromatographische »headspace«-Analyse beruhende Methode zur Prüfung des Dampftraumes von Wein entwickelt [1]. Sie erfordert eine einfache Ausrüstung, läßt sich schnell ausführen, ist deshalb zu Serienanalysen geeignet und genügend genau, um auf dieser Basis die die Qualität kennzeichnende Meßzahl abzuleiten.

Diese Meßzahl einer untersuchten (j -ten) Weinprobe I_j wurde, ausgehend von den Ergebnissen der gaschromatographischen Dampftraumanalyse, die Daten der organoleptischen Qualifizierung, die chemischen und analytischen Beziehungen der während Reifung und Lagerung eintretenden bekannten Aromaverbesserung, weiterhin die mathematisch-statistischen Kennzeichen unserer Methode in Betracht gezogen, folgendermaßen definiert [2]:

$$I_j = \frac{3 \cdot \frac{T_1}{T_{1v}} + 3 \cdot \frac{T_2}{T_{2v}} + \frac{T_3}{T_{3v}}}{3 \cdot \frac{T_4}{T_{4v}} + 3 \cdot \frac{T_5}{T_{5v}} + \frac{T_6}{T_{6v}}}, \quad (1)$$

wo

$T_i (i = 1-6)$ die Flächengröße (mm^2) des mit der Methode erhaltenen gaschromatographischen Peaks der i -ten Aromakomponente der j -ten Weinprobe, $T_{iv} (i = 1-6)$ hingegen die entsprechenden Werte des als Beziehungsbasis dienenden Weines bedeuten, die notwendig sind, um die gaschro-

* Mitteilung I und II in »Die Nahrung« 20, 287, 295 (1976).

matographischen Peakflächen der verschiedenen Aromakomponenten auf einen »gemeinsamen Nenner« bringen zu können. (Mit 7 wurde in der anschaulichkeitshalber gezeichneten Abbildung das in der Aromabildung eine vernachlässigbare Rolle spielende Äthanolpeak bezeichnet.)

Die Zahlen vor den Brücken bedeuten Konstanten, die auf Grund der beschriebenen Erörterungen gewonnen wurden.

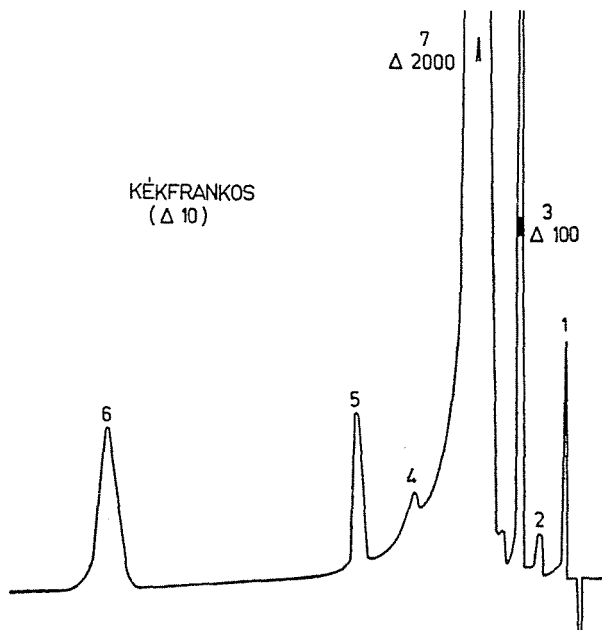


Abb. 1. Aromagramm von Kékfrankos-I-Wein. 1 — Acetaldehyd; 2 — Äthylformiat; 3 — Äthylacetat; 4 — Äthanol, 5 — n-Propanol+n-Butylacetat; 6 — Isobutanol+Isoamilacetat; 7 — Isoamilalkohol

Unter welchen Bedingungen zwei untersuchte Weinproben (j und j') für verschieden erklärt werden können, läßt sich mit Hilfe der folgenden, durch mathematisch-statistische Erwägungen erhaltenen Formel ermitteln [2].

Wenn

$$\frac{I'_j}{I_j} \left. \vphantom{\frac{I'_j}{I_j}} \right\} \frac{1 + \frac{n}{\sqrt{m}} S_{j \max}}{1 - \frac{n}{\sqrt{m}} S_{j \max}}, \quad (2)$$

so kann der Duft der mit unserer Methode geprüften Weine mit $\pm n\sigma$ Wahrscheinlichkeitsgrenze determinierter Verlässlichkeit für verschieden qualifiziert werden.

I_j bzw. I_j' bedeuten in Gl (2) die mit Hilfe der Gl. (1) bestimmten Duftmeßzahlen der Weinproben j bzw. j' ; $S_{j\max}$ ist die maximale relative Streuung der Duftmeßzahl I_j (deren Zahlenwert in Beziehung auf die Gl. (1) definierenden Konstanten praktisch invariabel ist); n gibt den Wert $n\sigma$ der zur erwünschten Verläßlichkeit gehörenden Wahrscheinlichkeitsgrenze; und m bedeutet die Zahl der von dem zu qualifizierenden Wein untersuchten Proben.

Versuchsergebnisse und ihre Diskussion

Da eine Duft beurteilende instrumentale Methode nur richtig sein kann, wenn sie vorangehend organoleptisch kalibriert worden ist, wurden zur Ausarbeitung der Methode — zwecks Beseitigung des subjektiven Fehlers — Weine von breitem Qualitätsintervall (vom Tokaji aszu bis zum Debrői Hárslevelű) herangezogen und deren Aromagramme verwendet. Als Basis diente der Tokaji édes szamorodni. Gl. (1) ließ sich demzufolge durch Benutzung folgender Zahlenwerte quantifizieren:

$$\begin{aligned} (T_{1v} = 181,6; T_{2v} = 97,7; T_{3v} = 137,9; \\ T_{4v} = 33,1; T_{5v} = 122,2; T_{6v} = 279,4) \end{aligned}$$

Obwohl die auf Grund von Gl. (1) und (2) gewerteten Versuche befriedigende Ergebnisse lieferten, erhofften wir, daß durch Verwendung von Proben von geringeren Duftverschiedenheiten die mathematischen Formeln weiter verfeinert und dadurch die tatsächlichen Verhältnisse noch besser angenähert werden können.

Wir nahmen Proben, die vorangehend von Weinsachverständigen beurteilt wurden. Obzwar die so bestimmten Differenzen der organoleptischen Qualifizierung natürlich nicht nur aus Duftverschiedenheiten stammen, läßt sich doch annehmen, daß sie damit in einer, mindestens die Qualitätsreihenfolge entscheidenden Beziehung stehen.

Die Weißwein- und Rotweinproben als selbständige Mengen betrachtend, wurde allererst die als Grundlage der Methode dienende gaschromatographische Dampfprüfmethode untersucht. Sie ließ sich bei Rotweinen ohne Änderung, bei Weißweinen nach Erhöhen der Grundempfindlichkeit von 1 : 10 auf 1 : 5 anwenden. Danach wurde die mathematische Formel der definierten »I« Duftmeßzahl (1) geprüft. (Im Fall von Weißweinen mit Berücksichtigung der Empfindlichkeitsänderung bei der Aromagrammermittlung.)

Die Ergebnisse sind in Tab. I—IV dargestellt. Die darin enthaltenen Daten wurden in Tab. V durch Quantifikation der Gl. (2) gewertet. Dies zeigt, daß die auf Weine von großem Duftintervall ausgearbeitete Methode zur Andeutung von verhältnismäßig kleinen Duftdifferenzen ebenfalls geeignet

Tabelle I

Ergebnisse der instrumentalen Prüfung von Weißweinen, deren Preise nach organoleptischer Untersuchung bestimmt wurden

Weinprobe	Organoleptische Qualifikation (Ft)	I_j	I_{jm}	$\frac{I_{j+1}}{I_j}$	$\frac{I_{jm+1}}{I_{jm}}$
Badacsony 7	26,9	0,408	1,000	} 1,872	} 1,608
B 4/5	25,2	0,218	0,622		
Badacsony 48	24,4	0,200	0,581	} 1,090	} 1,071
Kunbarát	20,8	0,120	0,353		
				} 1,667	} 1,646

Tabelle II

Ergebnisse der instrumentalen Duftprüfung von Weißweinen, die organoleptisch kategorisiert wurden

Weinprobe	Organoleptische Qualifikation	I	I_{jm}	$\frac{I_{j+1}}{I_j}$	$\frac{I_{jm+1}}{I_{jm}}$
Balaton kincse	Kat. I	0,525	1,295	} 4,605	} 3,355
Cs. 47	Kat. IV	0,114	0,386		

Tabelle III

Ergebnisse der instrumentalen Prüfung von Rotweinen, deren Preise nach organoleptischer Untersuchung bestimmt wurden

Weinprobe	Organoleptische Qualifikation (Ft)	I_j	I_{jm}	$\frac{I_{j+1}}{I_j}$	$\frac{I_{jm+1}}{I_{jm}}$
Kékfrankos I	27,1	0,378	1,000	} 1,395	} 1,364
Kurucvér	24,4	0,271	0,733		
Magyar Frankos	24,2	0,128	0,357	} 2,117	} 2,053

ist und in allen Fällen die organoleptische Qualifizierung mit entsprechender Verlässlichkeit unterstützt. Die Definierung der Duftmeßzahl als Quotienten der Summe der genormten gaschromatographischen Peakflächen und die hierzu-führenden zahlreichen Überlegungen (2) haben sich also als richtig erwiesen.

Tabelle IV

Ergebnisse der instrumentalen Duftprüfung von Rotweinen, die organoleptisch kategorisiert wurden

Weinprobe	Organoleptische Qualifikation	I_j	I_{jm}	$\frac{I_{j+1}}{I_j}$	$\frac{I_{jm+1}}{I_{jm}}$
Kékfrankos II	Kat. I	0,263	0,748	} 1,283	} 1,319
Merlot noir	Kat. II	0,205	0,567		
Cs. 162	Kat. III	0,203	0,499	} 1,010	} 1,136

Unter Beibehaltung des obigen Kennzeichens der mathematischen Formel unserer Meßzahl wurde statt des Tokaji édes szamorodni eine Sorte des engen Qualitätsintervalls als Beziehungsbasis genommen, um eine weitere Annäherung der tatsächlichen Verhältnisse zu erzielen. So enthält nämlich Gl. (1) neben den allgemeinen Charakteristiken auch den Charakter des gegebenen Weins als individuelles Kennzeichen. Natürlich wurden für Rot- und Weißweine verschiedene T_{iv} Konstanten enthaltende » I_{jm} « (modifizierte) Duftmeßzahlen definiert. (Für Weißweine Badacsony 7 $T_{1v} = 129,9$; $T_{2v} = 37,7$; $T_{3v} = 134,8$; $T_{4v} = 44,6$; $T_{5v} = 265,5$; $T_{6v} = 555,1$; für Rotweine Kékfrankos I $T_{1v} = 99,8$; $T_{2v} = 36,5$; $T_{3v} = 212,6$; $T_{4v} = 37,2$; $T_{5v} = 243,9$; $T_{6v} = 569,6$).

Auf Grund des Vorgeführten und der Tabellendaten läßt sich folgendes feststellen:

Trotz des verhältnismäßig engen Qualitätsintervalls lieferten beide Methoden verlässliche Ergebnisse, die mit den von Sachverständigen unternehmen organoleptischen Untersuchungen übereinstimmten. Jedoch nur ein Fall (Tab IV. Unterscheidung des Duftes von Merlot noir und von Cs 162)

Tabelle V

Bedingungen der Qualifikation auf unterschiedlichen Duft von individuellen Weinproben bei gegebener ($m = 5$) Probenzahl

Wahrscheinlichkeitsgrenze	Verlässlichkeit (%)	$\frac{I_j}{I_j} >$
$\pm 1,00 \sigma$	68,27	1,052
$\pm 1,96 \sigma$	95,00	1,105
$\pm 2,00 \sigma$	95,45	1,107
$\pm 2,58 \sigma$	99,00	1,141
$\pm 3,00 \sigma$	99,73	1,166

Tabelle VI

Ergebnisse der Duftprüfung von organoleptisch nicht qualifizierten Weißweinen

Qualitätsreihenfolge nach der ursprünglichen Methode	I_j	$\frac{I_{j+1}}{I_j}$	Qualitätsreihenfolge nach der modifizierten Methode	I_{jm}	$\frac{I_{jm+1}}{I_{jm}}$
Balaton kinese	0,525	} 1,287 1,872 1,090 1,667 1,053	Balaton kinese	1,295	} 1,295 1,608 1,071 1,505 1,093
Badacsony 7	0,408		Badacsony 7	1,000	
B 4/5	0,218		B 4/5	0,622	
Badacsony 48	0,200		Badacsony 48	0,581	
Kunbarát	0,120		Cs. 47	0,386	
Cs. 47	0,114		Kunbarát	0,353	

sprach dafür, daß die modifizierte Methode — ohne die Voraussetzungen einer verlässlichen organoleptischen Prüfung zu übertreten — vorteilhafter wäre.

Wertet man jedoch alle untersuchten Rotweine und Weißweine gemeinsam, auch jene die organoleptisch nur teilweise verglichen wurden (Tab. VI und VII), so ist es offenbar, daß die zwei Methoden keineswegs äquivalent sind (Vgl. in Tab. VI Kunbarát und Cs 47, in Tab. VII Kurucvér und Kékfrankos II).

Als komplexe Lehre aus unseren Untersuchungen soll folgendes hervorgehoben werden:

Tabelle VII

Ergebnisse der Duftprüfung von organoleptisch nicht qualifizierten Rotweinen

Qualitätsreihenfolge nach der ursprünglichen Methode	I_j	$\frac{I_{j+1}}{I_j}$	Qualitätsreihenfolge nach der modifizierten Methode	I_{jm}	$\frac{I_{jm+1}}{I_{jm}}$
Kékfrankos I	0,378	} 1,395 1,030 1,283 1,010 1,586	Kékfrankos I	1,000	} 1,337 1,020 1,293 1,136 1,398
Kurucvér	0,271		Kékfrankos II	0,748	
Kékfrankos II	0,263		Kurucvér	0,733	
Merlot noir	0,205		Merlot noir	0,567	
Cs. 162	0,203		Cs. 162	0,499	
Magyar Frankos	0,128		Magyar Frankos	0,357	

Der die tatsächlichen Verhältnisse widerspiegelnden Verfeinerung einer zur objektiven Beurteilung einer organoleptischen Eigenschaft dienenden Methode setzt die verlässliche organoleptische Kalibrierbarkeit Grenzen. So vermag die Verlässlichkeit der durch instrumentale Duftqualifizierung gelieferten Reihenfolgenskala die des Urteils gutgebildeter Weinsachverständiger höchstens geringfügig zu übertreffen.

Kein organoleptisches Verfahren kann jedoch die Möglichkeit des Speicherns der Daten die »objektive Erinnerungsfähigkeit« der instrumentalen Qualifizierung ersetzen. Ist der »Bezugswein« von ähnlichem Charakter wie die Prüfweine, so wird die Verlässlichkeit der instrumentalen Beurteilung erhöht. Durch Gedankenextrapolation folgt daraus, daß man die besten Resultate durch Vergleichen eines Weines mit »sich selbst« erhält.

Ein richtiges objektives Verfahren zur Qualifizierung vermag folglich sehr verlässliche Ergebnisse beim Vergleichen der Proben verschiedener Jahrgänge desselben Weins liefern, und ermöglicht so den Nachweis der Änderung der handelsüblichen Qualität.

Zusammenfassung

Unser früher veröffentlichtes instrumentales Verfahren zur Duftqualifizierung von Weinen wurde — eine verlässliche organoleptische Kalibrierbarkeit vor Auge haltend — mit Hilfe der Aromagramme von Proben von breitem Qualitätsintervall ausgearbeitet. Jetzt wurde gefunden, daß es zum Charakterisieren von engen Duftintervallen ebenfalls geeignet ist. Die Verlässlichkeit der Duftbeurteilung läßt sich weiter erhöhen, wenn ein der Probe ähnlicher Wein als Bezugswein dient.

Diese gaschromatographische Duftprüfmethode hat — wegen der Speicherbarkeit der Daten — in erster Linie beim Vergleichen von Proben verschiedener Jahrgänge desselben Weins, somit in der Kontrolle der Änderung der Handelsqualität Bedeutung, wozu das organoleptische Verfahren ungeeignet ist.

Literatur

1. JOBBÁGY, A.—HOLLÓ, J.: Die Nahrung **20**, 287 (1976).
2. JOBBÁGY, A.—HOLLÓ, J.: Die Nahrung **20**, 295 (1976).

Prof. Dr. Dr.h. c. János HOLLÓ
Andrea JOBBÁGY } H-1521 Budapest