

CHROM. 4338

SORPTIONSWÄRMEN VON FLÜCHTIGEN STOFFEN AN EINIGEN  
LEBENSMITTELBESTANDTEILEN

H. G. MAIER

*Universitäts-Institut für Lebensmittelchemie, Frankfurt a.M. (B.R.D.)*

(Eingegangen am 29. Juli 1969)

## SUMMARY

*Sorption heats of volatiles on some components of foodstuffs*

By means of gas chromatography the sorption heats of *n*-pentane, acetone ethyl acetate and ethanol on glucose, lactose, sucrose, and sodium chloride have been determined (with some exceptions) in the presence of dry helium, wet helium, and dry air as carrier gases. For the sugars, values of 5–19 kcal/mole have been found. They are attributed to physical adsorption. For acetone on sodium chloride, values of 17–2 kcal/mole (dry) and 39 kcal/mole (wet) have been found, on potassium bromide 2 and 31 kcal/mole, resp. They are attributed to another type of sorption, possibly chemisorption.

## EINLEITUNG

Im Verlauf von Arbeiten über die Bindung von flüchtigen Aromastoffen an Lebensmittel, welche sich in festem Aggregatzustand befanden, interessierte auch die Ermittlung der Sorptionswärmen, denn aus deren Grösse lassen sich Rückschlüsse auf die Art und die Stärke der Bindung ziehen. Die Sorptionswärmen wurden mit Hilfe der Elutions-Gaschromatographie bestimmt. Als Aromastoffe wurden vier leicht flüchtige Stoffe ausgewählt, welche sehr unterschiedliche Polaritäten und funktionelle Gruppen besitzen. Als Lebensmittel wurden einige solche ausgewählt, welche bei andersartigen Sorptionsversuchen<sup>1</sup> keine Quellung in den verwendeten Aromastoffen zeigten. Es war nämlich zu vermuten, dass sich zwischen den Aromastoffen und quellbaren Lebensmitteln kein Sorptionsgleichgewicht in der Säule einstellt. Ein solches ist aber Voraussetzung für die angewandten Bestimmungsmethoden.

## EXPERIMENTELLER TEIL

*Material*

Die Aromastoffe und Festkörper wurden in reinster Form aus dem Handel bezogen. Die Festkörper sind an anderer Stelle<sup>2</sup> näher charakterisiert. Als Trägergase wurden verwendet: Helium 99.99% und besonders reine synthetische Luft (Firma Linde, Höllriegelskreuth).

### Gaschromatographie

Es wurde das Fraktometer 116 E der Firma Bodenseewerk Perkin-Elmer benutzt, welches mit einer Einrichtung zum Anfeuchten des Trägergasstroms (gegebenenfalls mit 0.0136 mg/ml Wasserdampf) und einem Seifenblasenströmungsmesser versehen war. Die genauere Beschreibung findet sich an anderer Stelle<sup>3</sup>. Als Säulen wurden 2 m lange Glassäulen (4 mm innerer Durchmesser) verwendet. Sie wurden mit Festkörpern von der Korngrösse 0.15–0.30 mm gefüllt und vor den Versuchen einige Tage im Trägergasstrom bei 60–80°C ausgeheizt. Wurde feuchtes Trägergas benutzt, so wurde dieses bei der Versuchstemperatur einige Tage lang durch die Säule geleitet. Die Aromastoffe wurden zu je  $13.6 \cdot 10^{-3}$  mmol eingespritzt. Die gemessenen Daten dienen zur Berechnung des auf die Säulentemperatur korrigierten Retentionsvolumens

$$V_g^T = \frac{\lambda_r \cdot f_k \cdot F_m \cdot T_s}{\dot{\lambda} \cdot W \cdot T_m}$$

Dabei bedeuten:

- $\lambda_r$  = die Retentionszeit des Aromastoffs, gemessen in cm Papiervorschub des Schreibers,
- $f_k$  = den Martinfaktor zur Korrektur der Kompressibilität des Trägergases,
- $F_m$  = Volumengeschwindigkeit des Trägergasstroms (ml/min),
- $T_s$  = Temperatur der Säule (°K),
- $\dot{\lambda}$  = Papiervorschubgeschwindigkeit des Schreibers (cm/min),
- $W$  = Gewicht der Säulenfüllung (g),
- $T_m$  = Temperatur des Strömungsmessers (°K).

Es wurden stets Dreifach- bis Sechsfach-Bestimmungen ausgeführt.

### ERGEBNISSE

Die gefundenen Sorptionswärmen zwischen 30 und 60°C sind in den Tabellen I–III zusammengestellt. Sie wurden aus der Temperaturabhängigkeit des Retentionsvolumens erhalten<sup>4</sup>. Streuten die einzelnen Werte im  $\lg V_g^T/1/T$ -Diagramm längs einer Geraden, so wurde diese durch Regressionsrechnung genau ermittelt. Dabei wurde die Temperatur als die am wenigsten fehlerbehaftete Grösse betrachtet. Aus der Steigung der Geraden wurde die Sorptionswärme erhalten. Wurde im  $\lg V_g^T/1/T$ -

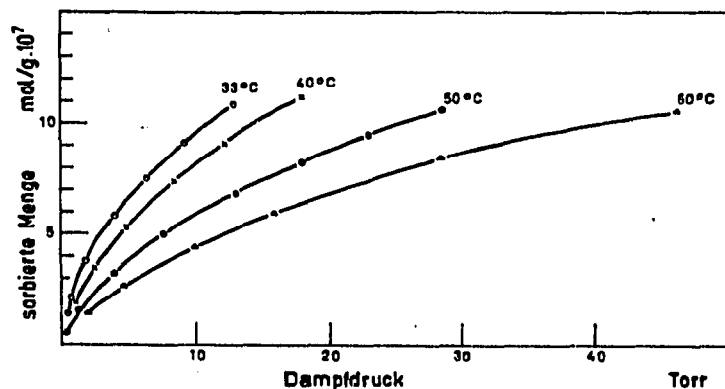


Fig. 1. Sorptionsisothermen von Aceton an Glucose.

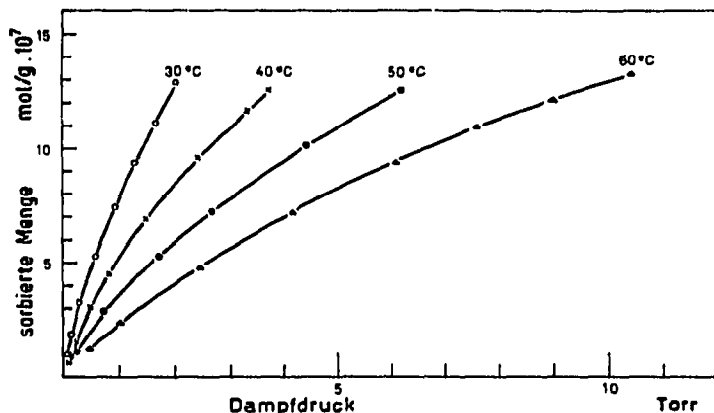


Fig. 2. Sorptionsisothermen von Aceton an Lactose.

Diagramm keine Gerade erhalten, so wurde der Wert nicht angegeben. Die Werte für Äthanol an Glucose und Lactose in Luft wurden deshalb nicht angegeben, weil kein Äthanol-Peak erschien, dafür aber der Peak eines anderen, offensichtlich von Äthanol desorbierten Gases (O<sub>2</sub>?).

In den Tabellen sind ausserdem angegeben die Vertrauensbereiche der Reproduzierbarkeit für 99% statistische Sicherheit. Sie wurden nach DOERFFEL<sup>5</sup> aus den Streuungen der Punkte längs der Regressionsgeraden berechnet.

Zur Überprüfung der erhaltenen Werte und zur Ermittlung der Abhängigkeit der Sorptionswärmen von der Oberflächenkonzentration wurden diese bei Aceton und

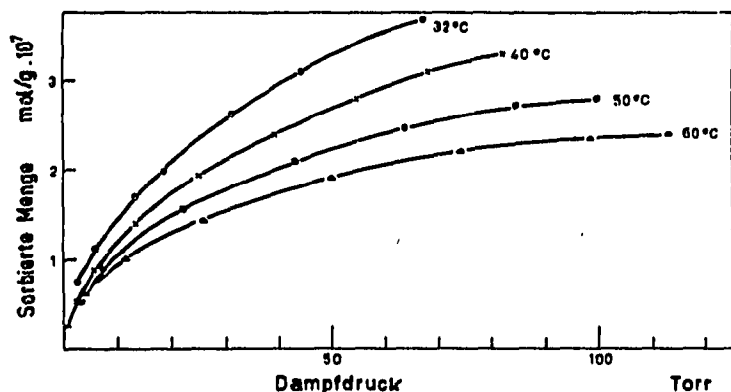


Fig. 3. Sorptionsisothermen von Aceton an Natriumchlorid.

Glucose, Lactose sowie Natriumchlorid in trockenem Helium aus der Rückfront der Peaks nach KNÖZINGER UND SPANNHEIMER<sup>6</sup> ermittelt. Die erhaltenen Sorptionsisothermen sind in den Fig. 1-3 dargestellt. Fig. 4 zeigt die Abhängigkeit der entsprechenden Sorptionswärmen, welche aus den Isosteren berechnet wurden, von der sorbierten Menge.

DISKUSSION

Um die nach KNÖZINGER UND SPANNHEIMER erhaltenen Sorptionswärmen mit denjenigen aus den  $\lg V_{\theta}^T / T$ -Diagrammen erhaltenen vergleichen zu können, müssen

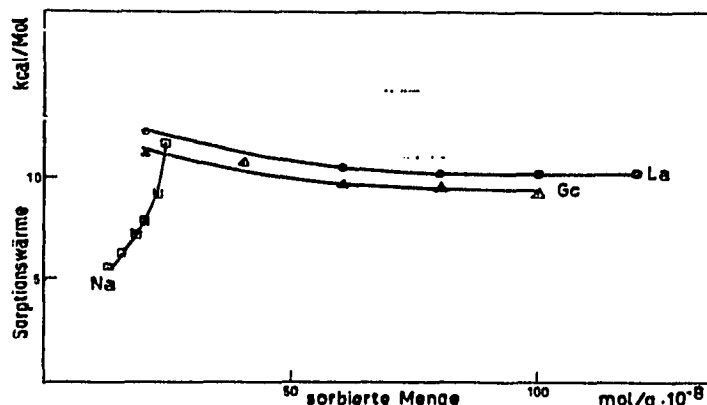


Fig. 4. Abhängigkeit der Sorptionswärmen, berechnet nach KNÖZINGER UND SPANNHEIMER, von der sorbierten Menge. Gc = Glucose, La = Lactose, Na = Natriumchlorid.

die ersteren bei derjenigen sorbierten Menge entnommen werden, welche dem Peak-Maximum entspricht. Dies ist der grösste ermittelte Wert für die sorbierte Menge. Die nach KNÖZINGER UND SPANNHEIMER erhaltenen Werte sind dann grösser als die anderen (bei Glucose und Lactose um 1–2 kcal/mol), stimmen aber doch einigermaßen überein. Die Berechnung aus der Temperaturabhängigkeit des Retentionsvolumens gilt als die genauere Methode.

Wie die Tabelle I zeigt, liegen die in trockenem Helium gefundenen Sorptionswärmen in der Grössenordnung der Verdampfungswärmen der Aromastoffe (*n*-Pentan 6.2 kcal/mol, Aceton 7.7 kcal/mol, Essigsäureäthylester 8.7 kcal/mol, Äthanol 10.3 kcal/mol). Sie sind bei den Zuckern an demselben Festkörper normalerweise um so grösser, je grösser die Verdampfungswärme des Aromastoffs ist. Die Sorptionswärmen an Natriumchlorid verhalten sich umgekehrt und erreichen mit 20 kcal/mol bei Aceton

TABELLE I

SORPTIONSWÄRMEN IN TROCKENEM HELIUM (IN KCAL/MOL)

Aromastoff	Glucose	Lactose	Saccharose	Natriumchlorid
<i>n</i> -Pentan	5.65 ± 0.29	7.04 ± 0.01	—	—
Aceton	8.79 ± 0.06	8.40 ± 0.04	9.87 ± 0.02	19.95 ± 0.19
Essigsäureäthylester	9.57 ± 0.09	9.53 ± 0.05	12.95 ± 0.02	11.50 ± 0.03
Äthanol	11.33 ± 0.08	10.20 ± 0.06	12.35 ± 0.01	9.25 ± 0.04

eine Grösse, welche eine andere als physikalische Sorption vermuten lässt. An den Zuckern hingegen dürfte stets physikalische Sorption erfolgen.

Dasselbe gilt für die Sorption in Gegenwart von trockener Luft (Tabelle III). Die gefundenen Werte sind aber stets etwas grösser, mit Ausnahme desjenigen von Aceton an Natriumchlorid. Daraus ist zu schliessen, dass die Ergebnisse von Versuchen in Helium nicht unbedingt auf die lebensmitteltechnologische Praxis übertragen werden können, denn hier finden Sorptionen meist in Gegenwart von Luft statt.

In Gegenwart von Wasser (Tabelle II) wurden durchweg noch grössere Sorptionswärmen gefunden, und zwar besonders grosse bei solchen Aromastoffen, welche gut in Wasser löslich sind. Es scheint so, als ob hydrophile Aromastoffe an einer in Gegen-

TABELLE II

SORPTIONSWÄRMEN IN FEUCHTEM HELIUM (IN KCAL/MOL)

<i>Aromastoff</i>	<i>Glucose</i>	<i>Lactose</i>	<i>Saccharose</i>	<i>Natriumchlorid</i>
<i>n</i> -Pentan	—	4.89 ± 0.03	—	—
Aceton	11.50 ± 0.13	13.45 ± 0.01	18.80 ± 0.01	38.60 ± 0.17
Essigsäureäthylester	10.64 ± 0.03	12.20 ± 0.03	13.29 ± 0.02	20.20 ± 0.30
Äthanol	—	14.02 ± 0.09	17.75 ± 0.03	—

wart von Wasser hydrophileren Oberfläche stärker gebunden werden, das hydrophobe Pentan hingegen schwächer. Dies würde mit den Beobachtungen von PERRY<sup>7</sup> hinsichtlich der Retentionsvolumina von *n*-Alkanen an verschiedenen polaren und apolaren Säulenfüllungen übereinstimmen.

Bemerkenswert ist der grosse Wert für Aceton an Natriumchlorid. Er ist verbunden mit relativ geringen sorbierten Mengen, was bei einer Chemisorption oft vorkommt, und liegt ausserhalb des Bereichs der physikalischen Sorption. Auch bei Kaliumbromid fanden wir ähnlich grosse Werte, nämlich  $27.47 \pm 0.10$  kcal/mol in trockenem,  $30.90 \pm 0.02$  kcal/mol in feuchtem Helium. Obwohl damit noch keine Chemisorption bewiesen ist, kann doch vermutet werden, dass hier ein anderer Bin-

TABELLE III

SORPTIONSWÄRMEN IN TROCKENER LUFT (IN KCAL/MOL)

<i>Aromastoff</i>	<i>Glucose</i>	<i>Lactose</i>	<i>Natriumchlorid</i>
<i>n</i> -Pentan	6.99 ± 0.01	8.13 ± 0.01	—
Aceton	9.60 ± 0.04	9.47 ± 0.01	16.70 ± 0.07
Essigsäureäthylester	10.11 ± 0.03	10.70 ± 0.02	17.41 ± 0.04
Äthanol	—	—	18.43 ± 0.08

dungstyp vorliegt. Auch bezüglich der Abhängigkeit der Sorptionswärme von der sorbierten Menge wich Natriumchlorid von den anderen Festkörpern ab: die Sorptionswärme nahm mit der sorbierten Menge zu. Vielleicht tritt eine ähnliche Bindung ein, wie sie bei anderen Salzen (z.B. NaI, NaClO<sub>4</sub>, ZnCl<sub>2</sub>, HgCl<sub>2</sub>, ZnBr<sub>2</sub>) schon untersucht wurde. SLOVOKHOTOVA<sup>8</sup> schloss auf Grund der Veränderungen in den IR- und Raman-Spektren der gesättigten Lösungen solcher Salze in Aceton auf dessen Enolisierung. GULIK-KRZYWICKI UND KECKI<sup>9</sup> stellten fest, dass erst Spuren von Wasser eine Enolisierung hervorrufen.

## DANK

Frl. CHRISTA VON STOSCH danke ich für die gewissenhafte Ausführung der Versuche, Herrn Professor Dr. I. HALÁSZ für bereitwillige Diskussion.

## ZUSAMMENFASSUNG

Die Sorptionswärmen von *n*-Pentan, Aceton, Essigsäureäthylester und Äthanol

an Glucose, Lactose, Saccharose und Natriumchlorid wurden, mit einzelnen Ausnahmen, in Gegenwart von trockenem Helium, feuchtem Helium und trockener Luft als Trägergase bestimmt. Für die Zucker wurden Werte von 5–19 kcal/mol gefunden und physikalischer Sorption zugeschrieben. Für Aceton an Natriumchlorid wurden Werte von 17–20 kcal/mol (trocken) und 39 kcal/mol (feucht) gefunden, an Kaliumbromid entsprechend 27 und 31 kcal/mol. Sie werden einem anderen Sorptionstyp zugeschrieben, möglicherweise einer Chemisorption.

## LITERATUR

- 1 H. G. MAIER, *Z. Lebensm.-Untersuch.-Forsch.*, im Druck.
  - 2 H. G. MAIER, *Z. Lebensm.-Untersuch.-Forsch.*, im Druck.
  - 3 H. G. MAIER, *Z. Lebensm.-Untersuch.-Forsch.*, im Druck.
  - 4 C.-E. DÖRING, in E. LEIBNITZ UND H. G. STRUPPE (Herausgeber), *Handbuch der Gas-Chromatographie*, Verlag Chemie, Weinheim, 1967, S. 737.
  - 5 K. DOERFFEL, in W. DIEMAIR (Herausgeber), *Handbuch der Lebensmittelchemie*, Bd. II/2, Springer, Berlin-Heidelberg-New York, 1967, S. 1224.
  - 6 H. KNÖZINGER UND H. SPANNHEIMER, *J. Chromatog.*, 16 (1964) 1.
  - 7 S. G. PERRY, *J. Chromatog.*, 23 (1966) 468.
  - 8 N. A. SLOVOKHOTOVA, *Zh. Fiz. Khim.*, 25 (1951) 768; *C.A.*, 46 (1952) 2396.
  - 9 T. GULIK-KRZYWICKI UND Z. KECKI, *Roczniki Chem.*, 39 (1965) 1281; *C.A.*, 64 (1966) 4333.
- J. Chromatog.*, 45 (1969) 57–62 •