

Malle EISEN

KAPILLAR-GASCHROMATOGRAPHISCHE ANALYSE VON APFEL-AROMASTOFFEN

In den letzten Jahrzehnten durchgeführte Untersuchungen beweisen, daß die Fruchtaromen aus einer großen Zahl flüchtiger Verbindungen bestehen, die nur in geringen Mengen vorliegen.

Die qualitative, besonders aber quantitative Zusammensetzung der Aromastoffe hängt stark von Sorte, Standort, Vegetationsablauf, Lagerbedingungen usw. ab und verändert sich stetig während des Wachstums, der Reifung und Lagerung [1-3].

In der Estnischen SSR sind bis jetzt keine Untersuchungen auf diesem Gebiet durchgeführt, deshalb wurden hier zum ersten Mal Ergebnisse über Aromastoffe örtlicher Äpfel veröffentlicht.

Es wurden Äpfel der Sorten Antonowka, Wealthy (Tartuer Rosenapfel) und von Dr. A. Siimon Nr. 308 untersucht, die von der Obstanlage Polli des Estnischen Wissenschaftlichen Instituts für Ackerbau und Meliorationswesen stammten (Ernte des Jahres 1971).

Um die Veränderung der Zusammensetzung der Aromastoffe je nach dem Reifezustand zu verfolgen, wurden auch unreife, am 5. August 1972 geerntete Äpfel der Sorte Antonowka verwendet.*

Für die Anreicherung wurde 800 ml Apfelsaft mit Diäthyläther extrahiert und der Extrakt vorsichtig auf 0,5 ml eingengt.

Die gaschromatographischen Untersuchungen wurden mit einem Gerät «Chrom 31» («Laboratni Přistroje», Praha) unter Verwendung des Flammenionisationsdetektors durchgeführt.

Für die Trennung des Aromakonzentrates wurde eine mit Squalan (May & Baker Ltd., Dagenham, England) beschichtete Kapillartrennsäule (50 m lang, innerer Durchmesser 0,25 mm) benutzt. Als Trägergas diente Helium, dessen Druck vor der Trennsäule 1,68—1,72 kg/cm² war.

Von den Äpfelaromakonzentraten wurden 5 µl mit einer 10 µl-Hamilton-Spritze in den Gas-Chromatograph injiziert und die Trennung unter isothermischen Bedingungen bei Temperaturen 60° und 100° C durchgeführt.

Die getrennten Peaks wurden durch Retentionsindexe identifiziert. Es wurden Retentionsindexe unter denselben Bedingungen, wie oben beschrieben, für verschiedene Ester, Alkohole und Carbonylverbindungen bestimmt, die zusammen mit Literaturangaben [4, 5] in Tab. 1 zusammen-

* Wissenschaftlicher Mitarbeiterin Eevi Jaama (Estnisches Wissenschaftliches Institut für Ackerbau und Meliorationswesen, Polli) wird gedankt für das Versuchsmaterial.

Tabelle 1

Retentionsindexe verschiedener Aromastoffe an Squalan

Aromastoff	Siedepunkt [°]	Eigene Ergebnisse			J. M. Mira und L. G. Sánchez [4]		W. O. McReynolds [5]	
		I ₆₀	I ₁₀₀		I ₅₀	I ₇₀	I ₈₀	I ₁₀₀
1	2	3	4		5	6	7	8
Carbonylverbindungen:								
Acetaldehyd	20,8				346		361	
Propanal	48,8				437		467	450
2-Methylpropanal	63–64				506	422	526	517
Butanal	75,7		532		536	533	562	546
3-Methylbutanal	92,5		600		604			
Pentanal	103		637		640	639	665	656
Hexanal	128	635	740		742	743	768	763
Heptanal	132,8		842			842		
Octanal	171		947			943		
Aceton	56,2				426		465	438
Butandion-(2,3)	88		510		523		542	532
Methyläthylketon	79,5		531		533	524	563	551
Methylpropylketon	102	625	626		624	623	642	639
Methyl-i-Butylketon	116,85				680	682		
Methylbutylketon	128		725		726	727	757	742
Ester:								
Ameisensäure-Methylester	31,5				373		391	360
Ameisensäure-Äthylester	54,4				456		484	466
Ameisensäure-i-Propylester	68,2		513		516		545	526
Ameisensäure-Propylester	81,3		554		559		585	569
Ameisensäure-i-Butylester	98,4	557	625				656	639
Ameisensäure-Butylester	106,8	658	660		660		691	679
Ameisensäure-i-Amylester	124,2		727		727			
Ameisensäure-n-Amylester	132,1		762		765			
Ameisensäure-Hexylester	155,5		862				776	775
Essigsäure-Methylester	57,1				470		497	474
Essigsäure-Äthylester	77,1	547	538		548	540	571	560
Essigsäure-i-Propylester	93				596			
Essigsäure-Propylester	101,6	644	642		646		674	654
2-Methylpropanol-(2)-Acetat	97–98		634		639		666	646
Butanol-(2)-Acetat	112,2	689	686				720	712
Essigsäure-i-Butylester	117,2		704		708		735	730
Essigsäure-Butylester	126,5		734		745		755	769

Tabelle 1 (Fortsetzung)

1	2	3	4	5	6	7	8
Essigsäure-i-Amyl ester	142		808	812		825	837
Essigsäure-n-Amyl ester	149,25		843	848		859	856
Propionsäure-Methyl ester	79,9	567	562	569		592	575
Propionsäure-Äthyl ester	99,1	643	641	646	642	670	657
Propionsäure-Propyl ester	122,3		740			772	763
Butanol-(2)-Propionat	132,0—132,5		781				
Propionsäure-Butyl ester	145,5		841			854	873
Propionsäure-i-Amyl ester	160,7		904				
iso-Buttersäure-Methyl ester	92,3		617	623		633	632
i-Buttersäure-Äthyl ester	111,0	692	690	695	694		
i-Buttersäure-i-Propyl ester	120,76		728				
i-Buttersäure-i-Butyl ester	148,6		850	853		865	873
Buttersäure-Methyl ester	102,3	657	656	660		687	679
Buttersäure-Äthyl ester	121—126		732	737	736	764	751
Buttersäure-Propyl ester	143		830	834		862	856
Buttersäure-Butyl ester	166,6		931				
iso-Valeriansäure-Methyl ester	116,7		713	716			
n-Valeriansäure-Methyl ester	126,5		757				
n-Valeriansäure-Äthyl ester	144,6		834	837	837		
Alkohole:							
Methanol	65			420		334	311
Äthanol	78,5			422		426	395
Propanol-(2)	82,4			476		482	457
Propanol-(1)	97,4			521	508	529	511
2-Methylpropanol-(2)	82,2					515	496
Butanol-(2)	99,5			567		577	568
2-Methylbutanol-(2)	102	545	541	614		617	621
2-Methylpropanol-(1)	108,4	590	595	589	580		
Butanol-(1)	117,25	553	554	625		633	621
Pentanol-(3)	116,1	586	587	665		667	673
Pentanol-(2)	118,9	642	645	665		667	670
3-Methylbutanol-(1)	128,5	663		697	692		
2-Methylbutanol-(1)	127,5—129	668		700		698	702
Pentanol-(1)	137,3		692	730	722	732	731
Hexanol-(2)	138—140		742	766		766	771
Hexanol-(1)	157,2		795	831			
Heptanol-(1)	176		895		923		
Acetale:							
1,1-Diäthoxyäthan	103,2	683	680				

Tabelle 2

Identifizierung der Apfelaromastoffe

Peaks Nr.	Retentionsindexe $I_{Squalan}^{60^\circ C}$ in Chromatogrammen der Apfelaromakonzentrate					Identifizierte Aromastoffe**
	Sorte von Dr. A. Simon Nr. 308	Wealthy	Antonowka		Antonowka (unreif)	
1	2	3	4	5	6	
1					Acetaldehyd Äthanol, Methanol Aceton Ameisensäure-Äthylester Diäthyläther ? identifiziert durch relative Retentionswerte in allen Sorten	
2						
3						
4						
5						
6						
7	531	529	529	530	Methyläthylketon (531), Butanal (532) Essigsäure-Äthylester (547), Butanol-(2) (545) Ameisensäure-Propylester (557), 2-Methylpropanol-(1) (553) Propionsäure-Methylester (567) Butanol-(1) (586), 2-Methylbutanol-(2) (590)	
8	547	544	544	543		
9	558	557	554			
10	569	567	567	567		
11	590	589	590	587		
12	623					
13	626		625		Ameisensäure-i-Butylester (622) Methylpropylketon (626) Pentanal (635) Pentanol-(3) (642) Propionsäure-Äthylester (643), Essigsäure-Propylester (644) Buttersäure-Methylester (657), Ameisensäure-Butylester (658) 3-Methylbutanol-(1) (663) 2-Methylbutanol-(1) (668) ? 1,1-Diäthoxyäthan (683) i-Buttersäure-Äthylester (692) Pentanol-(1) (695)	
14	634					
15	642	j	641	j		
16	644	j	j	j		
17	658					
18	663	661	663	j		
19	668	665	668	j		
20	678					
21	682		682			
22	690					
23	695					
Retentionsindexe $I_{Squalan}^{100^\circ C}$ in Chromatogrammen der Apfelaromakonzentrate						Identifizierte Aromastoffe***
24	705				Essigsäure-i-Butylester (704)	
25	715				i-Valeriansäure-Methylester (713)	
26	720				?	
27	725		726		Methylbutylketon (725)	
28	731		731		Buttersäure-Äthylester (732)	
29	737				?	
30	741	740	741	741	Hexanal (740), Propionsäure-Propylester (740), Hexanol-(2) (742)	

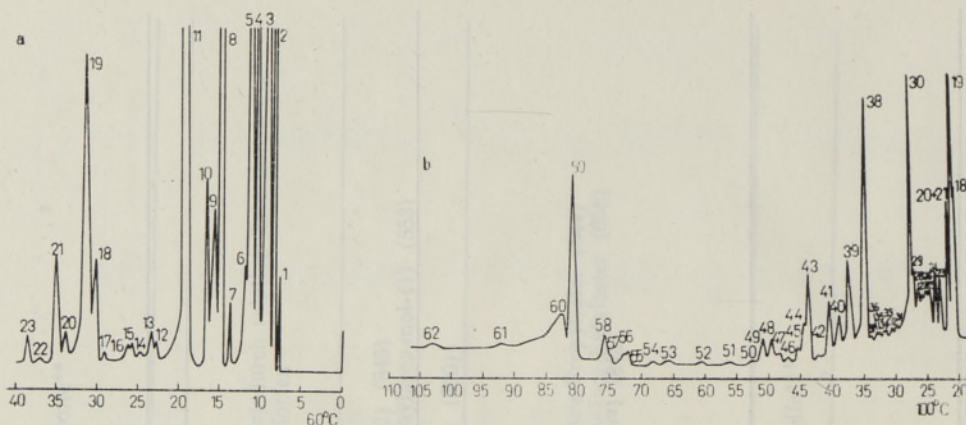
Tabelle 2 (Fortsetzung)

1	2	3	4	5	6
31	760				Ameisensäure-n-Amyl ester (762)
32	765				>Alkohole, die 6 C-Atome enthalten *
33	769				?
34	776		773		Butanol-(2)-Propionat (781)
35	781	776			1-Äthoxy-1-Propoxyäthan *
36	783	783			i-Buttersäure-Propylester (792)
37	791			789	Hexanol-(1) (795)
38	796	795	793	794	
39	809	808	807		Essigsäure-i-Amyl ester (808)
40	817	818	817		i-Valeriansäure-Äthyl ester *
41	824	823	823		Methylamylketon *
42	833				n-Valeriansäure-Äthyl ester (834)
43	839	838	839		?
44	841	841	841	841	Propionsäure-Butylester (841), Heptanal (842)
45	845		845		Essigsäure-n-Amyl ester (843)
46	851	850			i-Buttersäure-i-Butylester (850)
47	856				?
48	861		861	861	Ameisensäure-Hexyl ester (862)
49	866		865		
50	872		870		>Alkohole, die 7 C-Atome enthalten *
51	882	881	882	881	1-Äthoxy-1-Butoxyäthan *
52	895	894	894	895	Heptanol-(1) (895)
53	909			909	?
54	914	913			?
55	j	j	917		?
56	j	922	922		?
57	923	925			?
58	930		929		Methylhexylketon *
59	941	942	939	940	Buttersäure-Butylester (930)
60	944		944		Propionsäure-n-Amyl ester *
61	962	j			Octanal (947)
62	978	977	978		Ameisensäure-Heptyl ester *
63			996		?
					Octanol-(1) (995)

* Ohne Vergleichssubstanz identifiziert.

** In Klammern sind die Retentionsindizes $I_{\text{Squalan}}^{60^\circ \text{C}}$ der Vergleichssubstanzen.*** In Klammern sind die Retentionsindizes $I_{\text{Squalan}}^{100^\circ \text{C}}$ der Vergleichssubstanzen.

j nur in kleinsten Mengen vorhanden.



a — Auszug vom Chromatogramm der Sorte von Dr. A. Siimon bei 60 °C; *b* — derselbe bei 100 °C.

Die Nummern der Peaks entsprechen den Ordnungszahlen in Tab. 2.

gefaßt sind. Bei Estern, Aldehyden und Ketonen ergibt es ganz gute Übereinstimmung mit den Daten von J. M. Mira und L. G. Sánchez [4]; bei Alkoholen dagegen sind unsere Ergebnisse um 20 bis 40 Einheiten kleiner.

Die O. W. McReynolds-Daten unterscheiden sich bei allen Verbindungen um 13 bis 39 Einheiten. Auch hier kann man bei Alkoholen die größte Differenz bemerken.

In beiden Fällen wurde mit gefüllten Trennsäulen gearbeitet, deshalb kann der Einfluß des verwendeten Trägermaterials einer der Gründe des Unterschiedes sein.

Die gaschromatographische Trennung bei 60 °C ist für Komponenten, deren Retentionsindexe zwischen 500 und 700 liegen, und bei 100 °C für Substanzen mit Retentionsindexen von 700 bis 900 geeignet. Die ersten 6 Peaks der Chromatogramme wurden durch relative Retentionswerte identifiziert.

Die Ergebnisse der Identifizierung werden in Tab. 2 zusammengefaßt.

In manchen Fällen kann man auch ohne Vergleichssubstanz, von Gesetzmäßigkeiten in Retentionsindexen ausgehend voraussetzen, was für ein Aromastoff einem der Peaks entspricht. (In Tab. 2 mit * bezeichnet).

Wie aus Tab. 2 ersichtlich, sind viele von den Peaks bei allen Sorten vorhanden. Da die Enzyme nicht inhibiert wurden, erscheinen als Hauptkomponenten Butanol-(1), 2-Methylbutanol-(2), 3-Methylbutanol-(1), 2-Methylbutanol-(1), Hexanol-(1), Hexanal und Heptanal, die beim Zerfall des Zellverbandes entstehen können. Von Estern dominieren Essigsäure-Äthylester, Essigsäure-Isoamylester und Buttersäure-Butylester.

Als Resultat der vorliegenden Arbeit sind bei der Sorte von Dr. A. Siimon Nr. 308 60, in Wealthy 37, in Antonowka (reif) 45 Verbindungen identifiziert worden. Die unreifen Äpfel der Sorte Antonowka enthalten Aromastoffe in geringeren Mengen (29 Verbindungen).

Die verwendete Kapillar-gaschromatographische Untersuchung ist für die Trennung solcher komplizierter Gemische, wie es die Fruchtaromakonzentrate sind, viel besser geeignet als die gepackten Säulen [7].

LITERATUR

1. Drawert F., Heimann W., Emberger R., Tressl R., *Chromatographia*, **2**, 57 (1969).
2. Drawert F., Heimann W., Emberger R., Tressl R., *Phytochemistry*, **7**, 881 (1968).
3. Drawert F., Heimann W., Emberger R., Tressl R., *Z. Lebensmitt. — Untersuch.* — *Forsch.*, **140**, 2. Heft, 65 (1969).
4. Mira J. Martin, Sánchez L. Gascó, *Anal. Chim. Acta*, **50**, 315 (1970).
5. McReynolds W. O., *Gas Chromatographic Retention Data*, Preston Technical Abstracts Company, 1966.
6. *Handbook of Chemistry and Physics*, 51st Edition, The Chemical Rubber CO. Cleveland, Ohio, 1970—1971.
7. Липис Б. В., Соколова А. Ф., Мамакова Я. А., В кн.: Новые методы технол. и контроля консервн. и винодельн. произ-ва, Кишинев, 1972, с. 111.

*Institut für Kybernetik
der Akademie der Wissenschaften
der Estnischen SSR*

Eingegangen
am 10. Jan. 1974

Malle EISEN

ÕUNA AROOMIAINETE KAPILLAAR-GAASIKROMATOGRAAFILISE ANALÜÜSI TULEMUSED

Kapillaar-gaasikromatograafia abil uuriti Eesti NSV-s kasvatatud kolme õuna-sordi — Dr. A. Siimoni seemik nr. 308, 'Antonovka' (koristusküpsed ja toored viljad) ja 'Wealthy' ('Tartu roosõun') — aroomiaineid. Retentsiooniindeksite alusel identifitseeriti kuni 60 individuaalset ühendit.

Малле ЭЙЗЕН

КАПИЛЛЯРНО-ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ ЯБЛОК

Капиллярно-газохроматографически изучали летучие органические вещества, придающие вкус и аромат яблокам трех сортов — сеянec др. А. Симоны № 308, 'Антоновка' (зрелые и незрелые плоды) и 'Wealthy' ('Плодородное'). При помощи индексов удерживания идентифицировано до 60 индивидуальных соединений.