

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» («Laboratorni 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 (Fortsetzung)

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
|-------------------------------|-------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Essigsäure-i-Amylester | 142 | | 808 | 812 | | 825 | 837 |
| Essigsäure-n-Amylester | 149,25 | | 843 | 848 | | 859 | 856 |
| Propionsäure-Methylester | 79,9 | 567 | 562 | 569 | | 592 | 575 |
| Propionsäure-Äthylester | 99,1 | 643 | 641 | 646 | 642 | 670 | 657 |
| Propionsäure-Propylester | 122,3 | | 740 | | | 772 | 763 |
| Butanol-(2)-Propionat | 132,0—132,5 | | 781 | | | | |
| Propionsäure-Butylester | 145,5 | | 841 | | | 854 | 873 |
| Propionsäure-i-Amylester | 160,7 | | 904 | | | | |
| iso-Buttersäure-Methylester | 92,3 | | 617 | 623 | | 633 | 632 |
| i-Buttersäure-Äthylester | 111,0 | 692 | 690 | 695 | 694 | | |
| i-Buttersäure-i-Propylester | 120,76 | | 728 | | | | |
| i-Buttersäure-i-Butylester | 148,6 | 657 | 850 | 853 | | 865 | 873 |
| Buttersäure-Methylester | 102,3 | | 656 | | | 687 | 679 |
| Buttersäure-Äthylester | 121—126 | | 732 | 737 | 736 | 764 | 751 |
| Buttersäure-Propylester | 143 | | 830 | 834 | | 862 | 856 |
| Buttersäure-Butylester | 166,6 | | 931 | | | | |
| iso-Valeriansäure-Methylester | 116,7 | | 713 | 716 | | | |
| n-Valeriansäure-Methylester | 126,5 | | 757 | | | | |
| n-Valeriansäure-Äthylester | 144,6 | | 834 | 837 | 837 | | |
| Alkohole: | | | | | | | |
| Methanol | 65 | | | 420 | | 334 | 311 |
| Athanol | 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 | 589 | | 633 | 621 |
| Pentanol-(3) | 116,1 | 586 | 587 | 625 | | 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 | | | | |

Identifizierung der Apfelaromastoffe

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

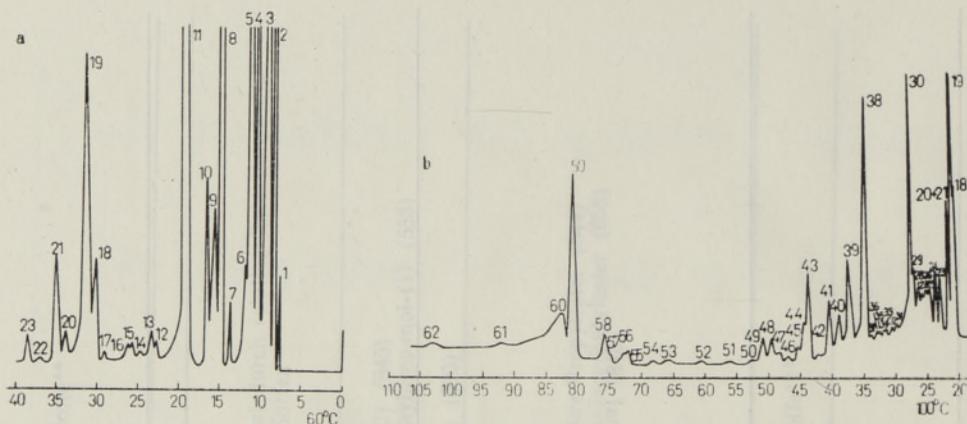
Tabelle 2 (Fortsetzung)

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

* Ohne Vergleichssubstanz identifiziert.

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

OUNA 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. Симона № 308, 'Антоновка' (зрелые и незрелые плоды) и 'Wealthy' ('Плодородное'). При помощи индексов удерживания идентифицировано до 60 индивидуальных соединений.