

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/cm<sup>2</sup> war.

Von den Apfelaromakonzentraten 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		
<b>Alkohole:</b>							
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		
<b>Acetale:</b>							
1,1-Diäthoxyäthan	103,2	683	680				

Tabelle 2

## 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				
	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			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				
29	737					Hexanal (740), Propionsäure-Propylester (740), Hexanol-(2) (742)	
30	741	740	741	741			

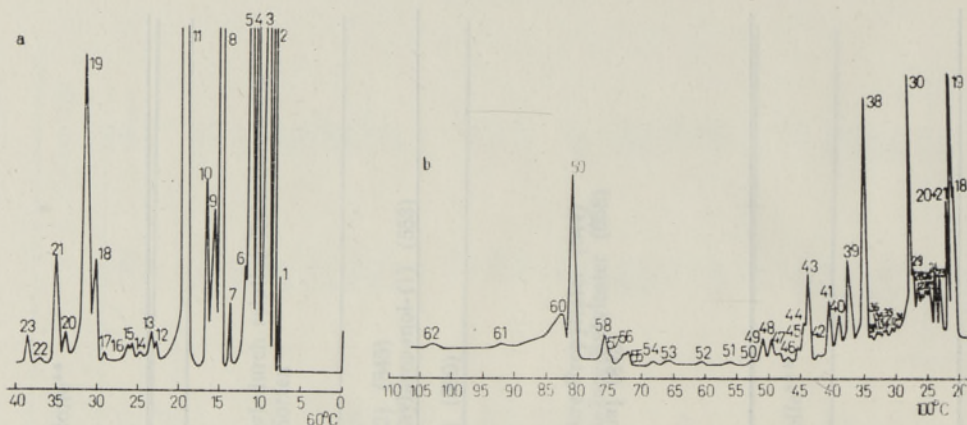
Tabelle 2 (Fortsetzung)

1	2	3	4	5	6
31	760				
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		
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	
54	914	913			
55	j	j	917		
56	j	922	922		
57	925	925			
58	930		929		
59	941	942	939	940	
60	944	j	944		
61	962	960			
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

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