

SHORT COMMUNICATION

ÜBER DIE BIOGENESE VON AROMASTOFFEN BEI PFLANZEN  
UND FRÜCHTEN—III<sup>1</sup>

GASCHROMATOGRAPHISCHE BESTANDSAUFNAHME  
VON APFEL-AROMASTOFFEN

F. DRAWERT,\* W. HEIMANN, R. EMBERGER und R. TRESSL

Institut für Lebensmittelchemie der Universität Karlsruhe und Bundesforschungsanstalt für Rebenzüchtung  
Geilweilerhof, Siebeldingen

(Received 1 November 1967)

**Zusammenfassung**—In einer Tabelle werden die bisher von uns in Äpfeln verschiedener Sorten und in unterschiedlichen Vegetations- und Reifestadien aufgefundenen flüchtigen Aromastoffe zusammengestellt. Die Anreicherung erfolgte nach Homogenisieren und Abpressen durch Extraction mit Pentan/Methylenchlorid (2:1); die Gaschromatographie mit einem Gerät der Firma Siemens unter Verwendung eines Flammenionisationsdetektors.

**Abstract**—Volatile flavours were analysed from different varieties of apple in various stages of maturity. Some of the detected compounds have not previously been reported from apples. The concentrate obtained by homogenization and extraction of the fruit with pentane/methylene chloride (2:1) was fractionated by gas chromatography, using a flame ionization detector.

GRUNDLAGE für Untersuchungen über die Biogenese von Aromastoffen ist eine vorausgehende, möglichst vollständige Bestandsaufnahme unter reproduzierbaren und leistungsfähigen experimentellen Bedingungen. Eine methodische Standardisierung ist dabei insofern unerlässlich, als in Moment der Zerstörung pflanzlicher Zellverbände (Früchte) mit dem Ziel der Anreicherung von Inhaltsstoffen spontan enzymatische Prozesse, besonders solche oxidativer und hydrolytischer Art, einsetzen, die eine erhebliche Abwandlung des natürlichen Aromas bewirken. Wie wir festgestellt haben,<sup>1-3</sup> können dabei natürliche Aromastoffe so stark verändert werden, daß Aussagen über die Verhältnisse im natürlichen Zellverband und damit über die Biogenese und die absolute Konzentration nicht mehr möglich sind. Methodisch hat man überdies zu berücksichtigen, daß die meisten Fruchtaromastoffe in einem Konzentrationsbereich von ca.  $10^{-3}$ – $10^{-9}$  g/100 g (Äpfel) vorkommen, so daß neben den möglichen enzymatischen Veränderungen der einzelnen Aromakomponenten bzw. Inhaltsstoffe auch auf mögliche chemische Reaktionen im Zuge der Anreicherung zu achten ist.

\* Priv.-Doz. DR. F. DRAWERT, Bundesforschungsanstalt für Rebenzüchtung Geilweilerhof, Abt. Biochemie und Physiologie, 6741 Siebeldingen/Pfalz.

<sup>1</sup> II. Mitteilung: F. DRAWERT, W. HEIMANN, R. EMBERGER und R. TRESSL, *Liebigs Ann. Chem.* **694**, 200 (1966).

<sup>2</sup> F. DRAWERT, W. HEIMANN, R. EMBERGER und R. TRESSL, *Naturwissenschaften* **52**, 304 (1965).

<sup>3</sup> F. DRAWERT, W. HEIMANN, R. EMBERGER und R. TRESSL, *Z. Naturforsch.* **20b**, 497 (1965).

TABELLE 1. BISHER GEFUNDENE AROMASTOFFE IN ÄPFELN (STAND: MAI 1967)

Aromastoffe	Bisher gefundene Aromastoffe		Aromastoffe	Bisher gefundene Aromastoffe	
	Eigene Ergebnisse	Lit.		Eigene Ergebnisse	Lit.
<b>Kohlenwasserstoffe</b>					
1. Äthylen	+	8	58. Essigsäure-n-heptylester	(+)	
2. Äthan	+	8	59. Essigsäure-n-octylester	+	
<b>Alkohole</b>					
3. Methanol	+	9-15	60. Essigsäure-n-nonylester	+	
4. Äthanol	+	9, 11, 13-17	61. Essigsäure-n-decylester	+	
5. Propanol-(2)	+	9, 10, 12-15, 17	62. Buttersäure-äthylester	+	9, 13, 16, 19
6. Propanol-(1)	+	9, 11, 13-15, 17, 18	63. Buttersäure-n-butylester	+	13, 18, 19
7. 2-Methyl-propanol-(1)	+	9, 10, 12, 13, 15-17	64. Buttersäure-n-propylester	(+)	13, 19
8. Butanol-(1)	+	9, 12-19	65. Buttersäure-iso-amylester	+	15
9. 2-Methyl-butanol-(1)	+	9, 10, 12-15, 17, 18	66. Buttersäure-n-amylester	(+)	18
10. 3-Methyl-butanol-(1)	+		67. Buttersäure-n-hexylester	+	
11. Pentanol-(2)	+	17	68. n-Valeriansäure-iso-amylester	+	
12. Pentanol-(1)	+	13-17	69. Capronsäure-äthylester	+	9, 15, 17, 18
13. Hexanol-(2)	+		70. Capronsäure-n-butylester	+	
14. Hexanol-(1)	+	9, 12-18	71. Capronsäure-n-amylester	+	
15. cis-Hexen-(3)-ol-(1)	+		72. Capronsäure-n-hexylester	+	
16. trans-Hexen-(2)-ol-(1)	+	14	73. Caprylsäure-äthylester	+	13, 15, 19
17. Heptanol-(2)	+		74. Caprylsäure-n-butylester	+	
18. Heptanol-(1)	+		75. Caprylsäure-iso-amylester	+	
19. Octanol-(2)	+		76. Caprylsäure-n-amylester	+	
20. Octanol-(1)	+		77. Caprylsäure-n-hexylester	+	
21. Nonanol-(2)	+		78. Pelargonsäure-äthylester	+	
22. Nonanol-(1)	+		79. Caprinsäure-äthylester	+	
23. Decanol-(2)	(+)		80. Caprinsäure-n-butylester	(+)	
24. Decanol-(1)	+		81. Caprinsäure-iso-amylester	+	
25. Undecanol-(2)	+		82. Caprinsäure-n-amylester	+	
26. Undecanol-(1)	+		83. Laurinsäure-äthylester	+	
27. Dodecanol-(2)	+		<b>Fettsäuren</b>		
28. Dodecanol-(1)	+		84. Essigsäure	+	12, 14, 15, 22
29. Myristylalkohol	(+)		85. n-Propionsäure	+	12, 14, 15, 22
30. Stearylalkohol	(+)		86. iso-Buttersäure	+	
31. $\beta$ -Phenyl-äthylalkohol	(+)		87. n-Buttersäure	+	12, 14, 15, 22, 23
32. Decandiol-(1), (10)	(+)		88. iso-Valeriansäure	+	
<b>Carbonylverbindungen</b>					
33. Acetaldehyd	+	9, 13-21	89. n-Valeriansäure	+	12, 14, 15, 22
34. Propanal	+	13-15, 17, 20, 21	90. n-Pentensäure (5:1)*	+	
35. Butanal	+	13, 14, 16, 17, 20, 21	91. Capronsäure	+	12, 14, 15, 17, 22
36. Pentanal	+	13, 14, 19	92. 2-trans-Hexensäure	+	14
37. Hexanal	+	14, 15, 17-19	93. Önanthsäure	+	15, 24
38. cis-Hexen-(3)-al-(1)	+		94. Heptensäure (7:1)	+	
39. trans-Hexen-(3)-al-(1)	(+)		95. Caprylsäure	+	12, 14, 15, 24
40. trans-Hexen-(2)-al-(1)	+	9, 14, 15, 17, 18, 21	96. Octensäure (8:1)	+	
41. Heptanal	(+)		97. Pelargonsäure	+	23
42. trans-Hepten-(2)-al-(1)	+		98. Nonensäure (9:1)	+	
43. Nonanal	+	17	99. Caprinsäure	+	23, 24
44. Decanal	(+)		100. Decensäure (10:1)	+	
45. Undecanal	(+)		101. Undecansäure	+	22
46. Dodecanal	(+)		102. Undecensäure (11:1)	+	
47. Acetoin	+		103. Laurinsäure	+	22-24
48. Diacetyl	+	13	104. Dodecensäure (12:1)	+	22
<b>Ester</b>					
49. Essigsäure-methylester	+	13, 18, 19	105. Tridecensäure	+	22
50. Essigsäure-äthylester	+	13, 15, 16, 18, 19	106. Tridecensäure (13:1)	+	22-24
51. Essigsäure-iso-propylester	+	13	107. Myristinsäure	+	22
52. Essigsäure-n-propylester	+	13, 17, 19	108. Tetradecensäure (14:1)	+	22
53. Essigsäure-iso-butylester	+	13	109. Pentadecensäure	+	22
54. Essigsäure-n-butylester	+	13, 15, 17-19	110. Pentadecensäure (15:1)	+	22
55. Essigsäure-iso-amylester	+	13, 15, 18	111. Palmitinsäure	+	22-24
56. Essigsäure-n-amylester	+	15, 17-19	112. Hexadecensäure (16:1)	+	22, 23
57. Essigsäure-n-hexylester	+	15, 17-19	113. Heptadecensäure	+	22
			114. Heptadecensäure (17:1)	+	
			115. Stearinsäure	+	22, 23
			116. Ölsäure (18:1)	+	22-24
			117. Linolsäure (18:2)	+	22-24
			118. Linolensäure	+	22-24
			119. Nonadecensäure	+	22
			120. Nonadecensäure (19:1)	+	
			121. Eicosensäure	+	22, 23

(+) Noch nicht sicher identifiziert.

\* C<sub>7</sub>-Säure mit einer Doppelbindung.8 D. F. MEIGH, *Nature* 184, 1072 (1959).9 J. W. WHITE, *Food Res.* 15, 68 (1950).10 D. F. MEIGH, *J. Sci. Food Agr.* 8, 313 (1957).11 A. R. THOMPSON, *Australian J. Sci. Res.* B4, 283 (1951).12 R. E. HENZE, C. E. BAKER und F. W. QUACKENBUSH, *Proc. Am. Soc. Hort. Sci.* 61, 237 (1953).13 M. E. KIESER und A. POLLARD, *Symposium Fruchtaromen*, IV, S. 249. Juris-Verlag, Zürich (1962).14 J. KOCH und H. SCHILLER, *Z. Lebensm.-Untersuch.-Forsch.* 5, 364 (1964).15 D. R. MCGRUBOR, H. SUGIYAWA und J. S. MATHEWS, *J. Food Sci.* 29, 448 (1964).16 A. MEHLITZ und K. GIERSCHEMER, *Ind. Obst.-Gemüseverwert.* 8, 217 (1963).17 K. NIHMURA und Y. HIROSE, *Agri. Biol. Chem. Tokyo* 28, 1 (1964).

18 K. H. STRACKENROCK, Untersuchungen über Apfelaromen. Dissertation, Universität Bonn, 1961.

19 G. GREYER und J. J. DOEBBURG, *Symposium Fruchtaromen*, IV, S. 319. Juris-Verlag, Zürich (1962).20 D. F. MEIGH, *J. Sci. Food Agr.* 7, 396 (1956).21 R. E. HENZE, C. E. BAKER und F. W. QUACKENBUSH, *J. Agri. Food Chem.* 2, 1118 (1954).22 D. F. MEIGH und A. C. HULME, *Phytochem.* 4, 863 (1963).23 P. MAZLIAK, *Fruits, Paris* 18, 177 (1963).24 J. B. DAVENPORT, *Australian J. Chem.* 13, 411 (1960).

In Anbetracht der geringen Mengen flüchtiger Aromastoffe, die in Früchten vorhanden sind, kommt derzeit als analytische Methode im wesentlichen nur die Gaschromatographie in Betracht, weil sie auf Grund ihrer besonderen physikalischen Prinzipien über ein großes Auflösungsvermögen ihrer Trennsäulen und bei Verwendung z.B. von Flammenionisationsdetektoren (FID) über eine grundsätzliche Nachweisempfindlichkeit von etwa  $10^{-12}$  g/sec<sup>4</sup> verfügt. Im Interesse einer schonenden Konzentrierung von Aromastoffen und im Hinblick auf quantitative gaschromatographische Vergleiche haben wir zahlreiche Methoden erprobt, die an anderer Stelle ausführlich diskutiert werden.<sup>5</sup> Dabei hat sich insbesondere gezeigt, daß die gaschromatographische "Head Space"-Technik zwar für orientierende qualitative Aromauntersuchungen geeignet ist, daß sie aber keine exakten quantitativen Vergleiche erlaubt.<sup>6</sup>

Wir arbeiteten nach den von uns schon beschriebenen Methoden<sup>1,7</sup> Äpfel verschiedener Sorten definierter Herkunft nach bestimmtem Vegetationsverlauf bzw. nach einer gewissen Lagerzeit unter kontrollierten Bedingungen zur gaschromatographischen Analyse des Aromas auf. Das Verfahren besteht im wesentlichen darin, daß gewogene Mengen, je nach der Fragestellung mit oder ohne Inhibierung der Enzyme, beim pH 6,5 homogenisiert wurden. Nach Abpressen des Homogenates erfolgte eine Anreicherung durch Extraktion mit Pentan/Methylenchlorid (2:1). Die bei niedriger Temperatur auf ein bestimmtes Volumen eingeeengten Extrakte wurden mit Gaschromatographen der Fa. Siemens<sup>1,5-7</sup> unter Anwendung der Ausscheidungsanalyse<sup>1</sup> auf mehreren Trennsäulen untersucht. Die genauen gaschromatographischen Bedingungen werden andernorts unter Angabe von Retentionsdaten bekanntgegeben.<sup>5</sup>

Die von uns bisher in Äpfeln verschiedener Sorten und in unterschiedlichen Vegetations- und Reifestadien aufgefundenen Aromastoffe sind in Tabelle 1 zusammengestellt worden.

<sup>4</sup> H. OSTER, *Siemens-Z.* 37, 481 (1963).

<sup>5</sup> F. DRAWERT, W. HEIMANN, R. EMBERGER UND R. TRESSL, *J. Chromatog.* Im Druck.

<sup>6</sup> F. DRAWERT, W. HEIMANN, R. EMBERGER UND R. TRESSL, *J. Chromatog.* Im Druck.

<sup>7</sup> F. DRAWERT UND A. RAPP, *Vitis* 5, 351 (1966).