Zeitschrift: Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 60 (1969)

Heft: 3

Artikel: Ueber das Vorkommen von Hexyl-2-methylbutyrat im Apfelaroma

Autor: Jakob, M.A. / Hippler, R. / Lüthi, H.R.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-982489

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 13.12.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

Anh. I: *Abel-Pensky* Flammpunkt-Prüfer.
Anh. II: *Pensky-Martens* Flammpunkt-Prüfer.
Anh. III: *Marcusson* Flammpunkt-Prüfer.
3. z. B. *Ullmanns* Enzyklopädie der technischen Chemie, 2. Auflage (1929), 4. Band, Seite 514, vgl. auch 3. Auflage (1955), 6. Band, Seite 603.
4. IP 33/59 «Flash Point by the *Abel* Apparatus, Petroleum (Consolidation) Act 1928 Method», in: IP-Standards for Petroleum and its Products, Teil I, 27. Auflage (1968).
5. IP 170/59 «Flash Point by the *Abel* Apparatus», in: IP-Standards for Petroleum and its Products, Teil II, 27. Auflage (1968).
6. DIN 51 755 September 1966 «Bestimmung des Flammpunktes im geschlossenen Tiegel nach *Abel-Pensky*».
7. IP 34/67 «Flash Point by *Pensky-Martens* Closed Tester», in: IP-Standards for Petroleum and its Products, Teil I, 27. Auflage (1968).
8. DIN 51 758 November 1963 «Bestimmung des Flammpunktes im geschlossenen Tiegel nach *Pensky-Martens*».
9. ASTM D 93-66 «Standard Method of Test for Flash Point by *Pensky-Martens* Closed Tester», in: 1968 Book of ASTM-Standards, Part 17, Seite 36.
10. DIN 53 213 Februar 1958 «Bestimmung des Flammpunktes im geschlossenen Tiegel», Prüfung von Anstrichstoffen und ähnlichen Erzeugnissen.
11. ASTM D 1437-64 «Flash Point of Solvent-Type Liquid Waxes», in: 1968 Book of ASTM-Standards, Part 22, Seite 266.

Ueber das Vorkommen von Hexyl-2-methylbutyrat im Apfelaroma

M. A. Jakob, R. Hippler und *H. R. Lüthi*
Eidgenössische Forschungsanstalt für Obst-, Wein- und Gartenbau, Wädenswil, Schweiz

Einleitung

Die Anzahl bisher aus der Literatur bekannten Apfelaromakomponenten beträgt bereits über 160 (1, 2). Ueber den Beitrag einzelner Komponenten zum Geruchseindruck «Apfel» ist jedoch nur sehr wenig bekannt. In verschiedenen Publikationen ist auf die Bedeutung von trans-2-Hexenal («Blätteraldehyd») als charakteristische Komponente hingewiesen worden — z. B. (3, 4). Von *Flath* et al. (1) sind in einer Untersuchung des Delicious-Apfelaromas als typisch apfelartige Verbindungen Hexanal, 2-Hexenal und Aethyl-2-methylbutyrat bezeichnet worden. Gemäß dieser Arbeit erinnern die beiden Aldehyde im Geruch an grüne Aepfel, währenddem der Ester den Geruchscharakter von reifen Delicious-Aepfeln aufweist.

Die vorliegenden Befunde ergaben sich im Verlaufe einer Untersuchung über die Biogenese von Apfelaromastoffen*, welche unter anderem auch die Analyse von flüchtigen Stoffen einschließt, die von lagernden Aepfeln während der Reifung an die Umgebung abgegeben werden.

Experimentelles

Die Versuchsanordnung entsprach im Prinzip derjenigen von *Paillard* (5). Golden Delicious-Aepfel wurden in Mengen von 6—7 kg in geschlossenen Gefäßen unter einem stetigen Luftstrom von 30 l/h bei einer Temperatur von + 10 ° C gelagert. Vor dem Eintritt in die Lagerbehälter wurde die Luft mittels Aktivkohle gereinigt. Aktivkohlefilter dienten auch zur Adsorption der mitgeführten flüchtigen Verbindungen am Ausgang der Behälter. Das Material für die Identifikation von Komponenten wurde aus der Kohle durch Desorption im Vakuum nach der von *Turk* et al. (6) erstmals angewendeten Technik gewonnen. Die Kohle wurde dabei im Vakuum von 10^{-2} bis 10^{-3} Torr allmählich bis 250 ° C erhitzt. Die freigesetzten flüchtigen Stoffe kondensierten in Kühlfallen im Trockeneis/Aethanol-Bad (— 80 ° C).

Die in Form eines Oeles anfallenden flüchtigen Stoffe wurden gaschromatographisch analysiert. Für rein analytische Zwecke verwendete man eine Glaskapillare von 50 m Länge und 0,4 mm innerem Durchmesser mit einer nach *Grob* (7) modifizierten inneren Oberfläche, belegt mit Polypropylenglycol (40 % Ucon HB 280 X + 60 % Ucon LB 550 X).

Diese Kolonne wurde in einem kommerziellen Gaschromatographen *, ausgerüstet mit Flammen-Ionisationsdetektoren, eingesetzt. Zur Isolierung einzelner Komponenten stand zeitweise ein mit Mikro-Wärmeleitfähigkeitszellen ausgerüstetes Gerät zur Verfügung. Das Oel wurde zuerst an einer gepackten Kolonne in acht Vorfraktionen aufgetrennt, dann einzelne Peaks nach einer Trennung an Kapillarkolonnen aus rostfreiem Stahl aufgefangen. Die Apparatur und die Kolonnen sind von *Jennings* und Mitarbeiter (8, 9) beschrieben worden. Die Einheitlichkeit der einzelnen Fraktionen überprüfte man durch Analysen an der Glas-Kapillarkolonne.

IR-Spektren wurden im Beckman IR 5A-Spektrophotometer unter Verwendung eines «beam condensor» aufgenommen. Zur Untersuchung genügten Proben von 0,1 µl in dünner Schicht zwischen NaCl-Plättchen. Als Referenzsubstanz zur Identifikation von Hexyl-2-methylbutyrat diente eine synthetisch hergestellte Probe dieses Esters.

Der Geruchs-Schwellenwert des reinen Esters wurde in Anlehnung an die Methode von *Guadagni* et al. (10) bestimmt: Eine Gruppe von vier bis fünf geübten Prüfern hatte in Dreieckstesten wässerige Esterlösungen in verschiedenen Konzentrationen anhand des Geruches von reinem Wasser zu unterscheiden. Die Pro-

* Diese Arbeit wird in verdankenswerter Weise aus einem Forschungskredit des U. S. Departement of Agriculture (P. L. 480) finanziert.

* Carlo Erba S. p. A., Milano, Italien; Fractovap Mod. D.

ben befanden sich in 300 ml-Erlenmeyerkolben mit Glasschliffstopfen. Jeder Degustationssatz wurde insgesamt mindestens 20mal beurteilt. Diejenige Konzentration entsprach dem Schwellenwert, bei der ein Unterschied gegenüber Wasser mit einer Signifikanz von $p = 0{,}01$ festgestellt wurde.

Resultate und Diskussion

Das Ergebnis einer Analyse von flüchtigen Stoffen aus Golden Delicious-Aepfeln an der Glas-Kapillare ist in Abbildung 1 wiedergegeben. Zur Orientierung sind von uns bisher identifizierte Verbindungen in Tabelle 1 angeführt. Mit Ausnahme von Hexyl-2-methylbutyrat sind diese Verbindungen in Aepfeln bereits früher nachgewiesen worden.

Die Identität von Peak Nr. 113 (Abbildung 1) mit Hexyl-2-methylbutyrat konnte anhand von IR-Spektren eindeutig bewiesen werden. Die Spektren der aus Golden Delicious-Aepfeln stammenden Fraktion 113 und von synthetischem Hexyl-2-methylbutyrat sind in Abbildung 2 wiedergegeben. Beide Proben stimmen außerdem in ihrer gaschromatographischen Retention überein.

Wie sich im Verlaufe unserer Arbeit gezeigt hat, beschränkt sich das Vorkommen dieses Esters nicht auf die Sorte Golden Delicious. Vergleichbare Mengen dieser Verbindung wurden in den Emanationen von Aepfeln der Sorten Jonathan und Bohnapfel festgestellt. Ein von *Paillard* (11) veröffentlichtes Chromatogramm von Emanationen aus Calville blanc-Aepfeln, das ebenfalls an einer Kapillarkolonne mit Poly-propylenglycol-Belegung erzielt worden ist, macht augenfällig, daß Hexyl-2-methylbutyrat auch in dieser Apfelsorte vorkommt.

Hexyl-2-methylbutyrat ist auch als Komponente von labormäßigem und industriellem Apfelsaft-Aromakonzentrat nachgewiesen worden. Abbildung 3 zeigt ein Chromatogramm flüchtiger Stoffe aus Golden Delicious-Saft, welche nach einer Methode von *Jennings* (12) isoliert worden sind. Hexyl-2-methylbutyrat ist hier mengenmäßig weniger stark vertreten als in den Emanationen. Die Auswertung der Peakflächen ergibt einen Anteil an der Gesamtfläche des Chromatogramms von ca. 7 % im Falle der Emanationen, jedoch nur von ca. 0,2 % im Falle des Saftaromas (bei Eliminierung der Lösungsmittelpeaks).

Zur Bestimmung des Geruchs-Schwellenwertes zogen wir außer dem von uns identifizierten Ester auch noch Hexylacetat und Aethyl-2-methylbutyrat bei. Dies ermöglichte einen Vergleich unserer Resultate mit jenen von *Flath* et al. (1). Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 wiedergegeben. Der Schwellenwert von Hexyl-2-methylbutyrat liegt annähernd drei Zehnerpotenzen höher als derjenige des Aethylesters und fällt damit größenordnungsmäßig mit dem entsprechenden Wert von Hexyl-acetat zusammen.

Ueber das Mengenverhältnis zwischen Aethyl- und Hexyl-2-methylbutyrat kann noch keine endgültige Aussage gemacht werden, da der Aethylester in un-

Tabelle 1. Identifizierte Apfelaromakomponenten

Peak Nr.	Verbindung	Identifikation*
33	Butyl-acetat	GC, IR
36	Butanol	GC, IR
45	2- und 3-Methylbutyl-acetat	GC
50	2-Hexenal 2- und 3-Methylbutanol Butyl-propionat	GC
56	Amyl-acetat	GC
72	Butyl-butyrat	GC
80	Hexanal	GC
81	Hexyl-acetat	GC, IR
85	Hexanol	GC, IR
96	2-/3-Methylbuthyl-2-methylbutyrat	GC
100	Hexyl-propionat	GC
110	Butyl-capronat	GC
111	Hexyl-butyrat	GC, IR
113	Hexyl-2-methylbutyrat	GC, IR
114	2-Methylbutyl-capronat	GC
121	Amyl-capronat	GC
138	Hexyl-capronat	GC

* GC: identifiziert auf Grund der Retentionszeit.

seren Chromatogrammen noch nicht mit Sicherheit festgestellt worden ist. Die Retentionszeit des reinen Aethylesters liegt bei unseren Analysenbedingungen zwischen denjenigen von Peak 33 und 36 (siehe Abbildungen 1 und 3). Da an dieser Stelle nur Andeutungen von Peaks vorhanden sind, darf geschlossen werden, daß der Aethylester gegenüber dem Hexylester im Apfelaroma nur in geringer Menge vorkommt.

Hexyl-2-methylbutyrat weist einen sehr angenehm fruchtigen, an Aepfel erinnernden Geruch auf. In Dreieckstesten wurde ein esterarmes industrielles Apfelaroma mit einem Zusatz von Aethyl- oder Hexylester in der dreifachen Schwellenwertkonzentration gegenüber dem Ausgangsaroma geruchlich bevorzugt. Wurden die Aromen mit Zusatz je eines der beiden Ester einander gegenübergestellt, so ergab sich eine signifikante Bevorzugung der Probe, welche den Hexylester enthielt. Die Bevorzugung war von der Testperson abhängig, d. h. es gab Leute, die eindeutig den Hexyl-, andere, die ebenso eindeutig den Aethylester vorzogen. Diese Beobachtungen, in Verbindung mit der Tatsache, daß Hexyl-2-methylbutyrat auch mengenmäßig im Apfelaroma relativ stark in Erscheinung tritt, lassen erkennen, daß es sich bei dieser Verbindung um eine der wichtigen Komponenten des Apfelaromas handelt.

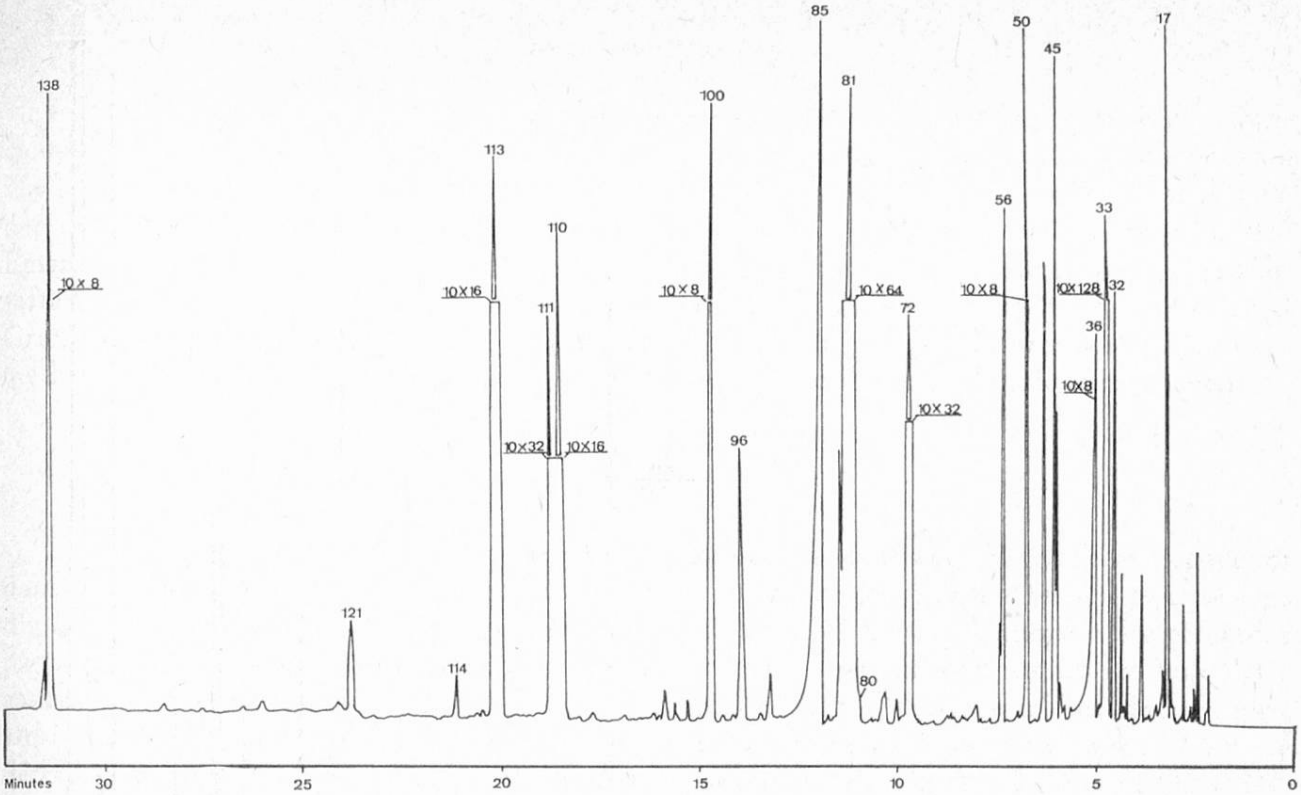

Abbildung 1. Chromatogramm von Golden Delicious-Emanationen. Peak Nr. 113 = Hexyl-2-methylbutyrat. Probe: 0,6 μl Oel. Detektor: FID.
Trägergas: Wasserstoff. Gasstromteilung vor der Kolonne 1 : 50.
Strömungsgeschwindigkeit durch die Kolonne: 3 ml/Min.
Kolonnentemperatur: 40—100 ° C linear programmiert mit 3°/Min. Abschwächung: 10×4.

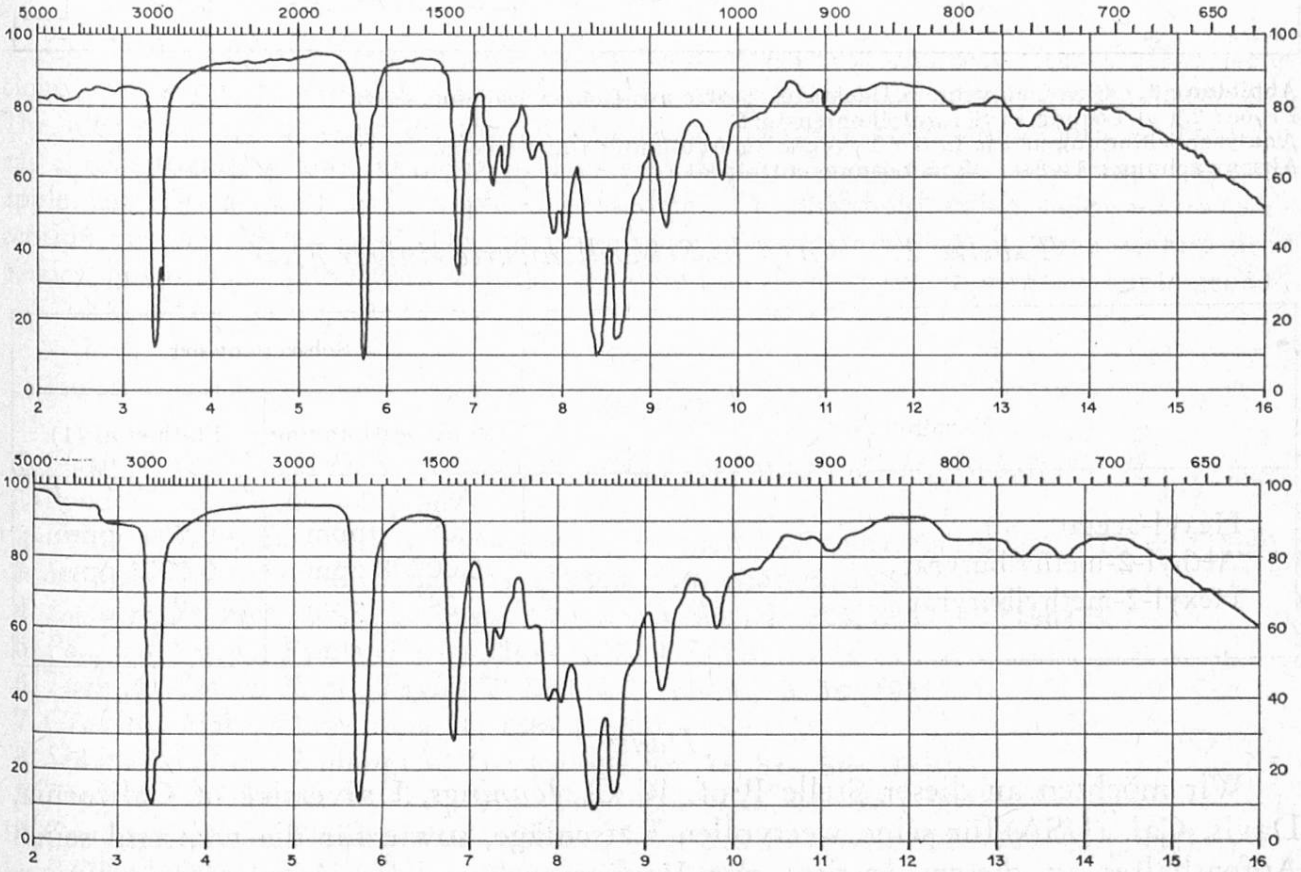

Abbildung 2. IR-Spektren von Hexyl-2-methylbutyrat.
Oben: Peak Nr. 113 isoliert aus Golden Delicious-Emanationen. Unten: Synthetischer Ester.

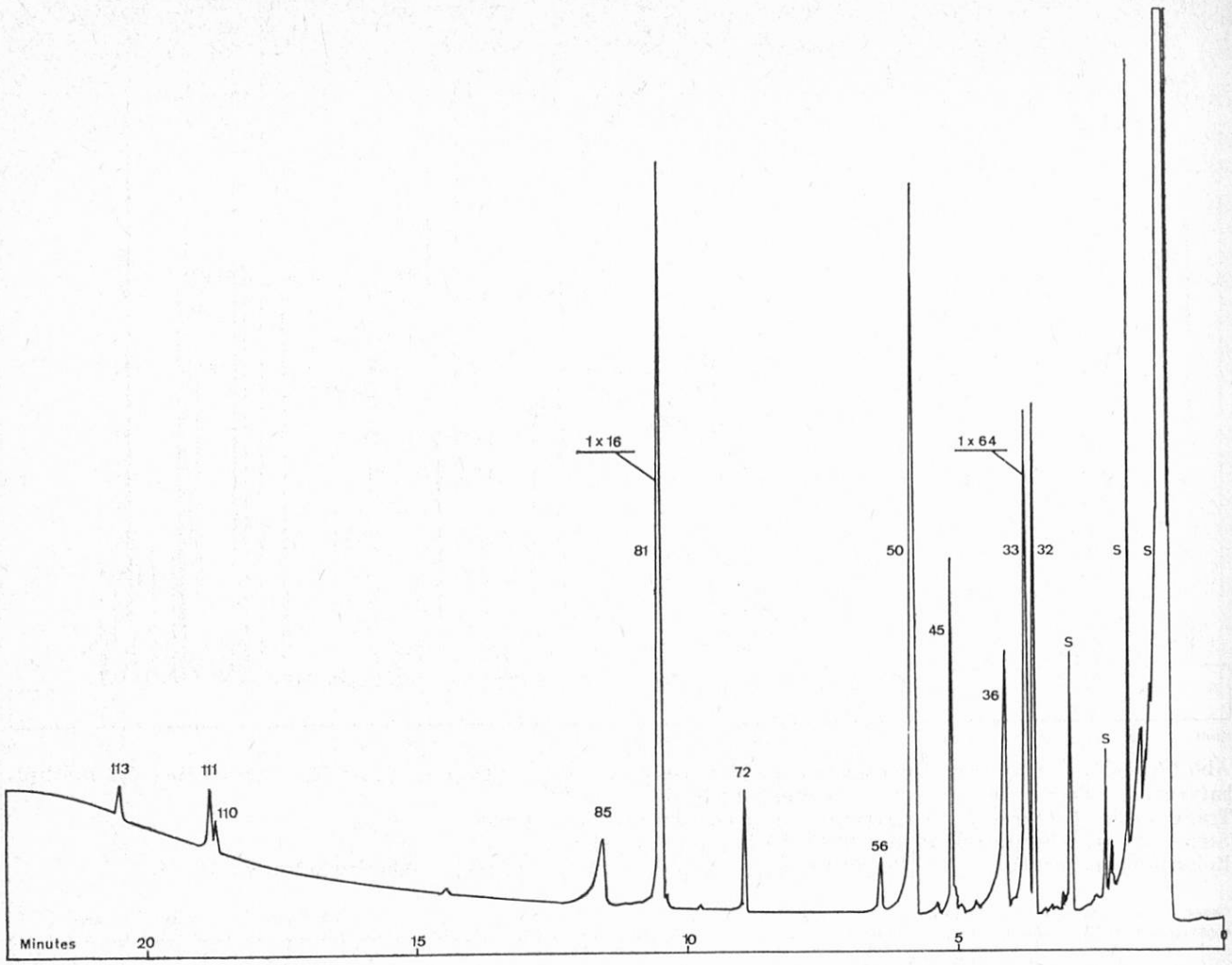

Abbildung 3. Chromatogramm flüchtiger Stoffe aus Golden Delicious-Saft.
Probe: 2,0 μl Lösung in Schwefelkohlenstoff.
Analysenbedingungen wie in der Legende zu Abbildung 1 angegeben.
Abschwächung: 1×8. S = Lösungsmittelpeaks.

Tabelle 2. Geruchs-Schwellenwerte einiger Ester

Verbindung	Schwellenwert	
	Eigene Bestimmung	Flath et al (1)
Hexyl-acetat	0,085 ppm	0,066 ppm
Aethyl-2-methylbutyrat	0,00008 ppm	0,0001 ppm
Hexyl-2-methylbutyrat	0,06 ppm	—

Dank

Wir möchten an dieser Stelle Prof. *W. G. Jennings*, University of California, Davis, Cal. (USA),für seine wertvollen Ratschläge, sowie für die während seines Aufenthaltes an diesem Institut zur Verfügung gestellten Apparaturen bestens danken.

Zusammenfassung

Gaschromatographische Analysen von flüchtigen Stoffen, die von Golden Delicious-Aepfeln während der Lagerung an die Umgebung abgegeben werden, führten zum Nachweis von Hexyl-2-methylbutyrat. Die Identifikation beruht auf dem IR-Spektrum der gaschromatographisch isolierten reinen Verbindung. Der Ester wurde ebenso in den Emanationen anderer Apfelsorten festgestellt, wie auch als Komponente des Apfelsaftaromas. Es wurde eine Bestimmung des Geruchs-Schwellenwertes durchgeführt. Auf Grund des mengenmäßigen Anteils und der organoleptischen Eigenschaften kann Hexyl-2-methylbutyrat als eine der bedeutendsten Apfelaromakomponenten bezeichnet werden.

Résumé

L'examen par chromatographie en phase gazeuse des composés volatils se dégageant dans l'air au cours de l'entreposage des pommes de la variété Golden-Delicious a permis d'y déceler le 2-methylbutyrate d'hexyle. L'identification de cette substance a été effectuée par spectrométrie-IR après isolement et purification par chromatographie en phase gazeuse. Cet ester a aussi été décelé dans les émanations d'autres variétés de pommes, ainsi que dans les arômes concentrés des jus de pommes. Le seuil de perception olfactif à été déterminé. Sur la base des teneurs rencontrées et de ses qualités organoleptiques, l'hexyl-2-butyrate de méthyle peut étre désigné comme l'un des plus importants composants de l'arome de pomme.

Summary

Gas chromatographic analysis of volatile compounds that emanate from Golden Delicious apples during storage, has led to the identification of hexyl 2-methylbutyrate. The identification is based on the IR-spectra of the pure compound, both isolated by gas chromatography and synthesized. This ester is found also in the emanations of other apple varieties as well as in apple juice aroma. The threshold value of olfactory perception has been determined. Due to its relative proportion and to its organoleptic properties, hexyl 2-methylbutyrate can be considered an essential component of apple aroma.

Literatur

1. *Flath R. A., Black D. R., Guadagni D. G., McFadden W. H., Schultz T. H.:* J. Agr. Food Chem. **15**, 29—35 (1967).
2. *Drawert F., Heimann W., Emberger R., Tressl R.:* Chromatographia **2**, 57—66 (1969).
3. *Senn G.:* Z. Lebensm. Untersuch.-Forsch. **120**, 455—60 (1963).
4. *Koch J., Schiller H.:* Z. Lebensm. Untersuch.-Forsch. **125**, 364—68 (1964/65).
5. *Paillard Nicole:* Fruits (Paris) **22**, 141—51 (1967).
6. *Turk A., Smock R. M., Taylor T. I.:* Food Technol. **5**, 58 (1951).
7. *Grob K.:* Helv. Chim. Acta **48**, 1362 (1965).
8. *Sevenants M. R., Jennings W. G.:* J. Food Sci. **31**, 81—86 (1966).
9. *Tang C. S., Jennings W. G.:* J. Agr. Food Chem. **15**, 24—28 (1967).
10. *Guadagni D. G., Buttery R. G., Okano S.:* J. Sci. Fd. Agric. **14**, 761—65 (1963).
11. *Paillard Nicole:* Fruits (Paris) **23**, 382—87 (1968).
12. *Jennings W. G., Nursten H. E.:* Anal. Chem. **39**, 521—23 (1967).