



**Ulrike Heil, BSc**

**CHARAKTERISIERUNG VON PRIMÄREN UND  
SEKUNDÄREN AROMASTOFFEN  
ALTER STREUOBST-APFELSORTEN**

**Masterarbeit**

zur Erlangung des akademischen Grades  
Diplomingenieurin  
Masterstudium Biotechnologie

eingereicht an der  
**Technischen Universität Graz**

Betreuung durch  
Univ.Doz.in Dipl.Ing. Dr.techn. Barbara Siegmund  
Institut für Analytische Chemie und Lebensmittelchemie  
Arbeitsgruppe Lebensmittelchemie und Humansensorik

Oktober 2013 bis Mai 2014



# Eidesstaatliche Erklärung

## Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen / Hilfsmittel nicht benützt, und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Graz, am:.....

Unterschrift:.....

## Statutory Declaration

I declare that i have authored this thesis independently, that I have not used other than the declared sources / resources, and that I have explicitly marked all material which has been quoted either literally or by content from the used sources.

Date:.....

Signature:.....

# Danksagung

Allen voran gilt mein Dank Univ.Doz.in Dipl.Ing. Dr.techn. Barbara Siegmund für die interessante Themenstellung, stete Diskussionsbereitschaft und kompetente Betreuung während meiner Masterarbeit.

Des Weiteren möchte ich mich bei all jenen Personen bedanken, die mich bei der Detection Frequency unterstützt haben, sowie den Mitgliedern des Sensorikpanels ohne deren Unterstützung eine Durchführung der Analysen nicht möglich gewesen wäre.

Mein Dank gilt auch den Mitgliedern der Arbeitsgruppe für Lebensmittelchemie und Humansensorik für ihre Hilfsbereitschaft, die gute Zusammenarbeit und das angenehme Arbeitsklima.

Meinen ganz besonderen Dank möchte ich darüber hinaus all denjenigen aussprechen, die in fachlicher wie auch privater Hinsicht diese Arbeit auf vielfältige Art und Weise unterstützt haben. Ich danke all meinen Freunden und Mitgliedern meiner Familie, die mir stets zur Seite standen und eine große Hilfestellung waren.

Diese Arbeit wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft, des Landes Steiermark und der Europäischen Union über Initiative der Lokalen Aktionsgruppe Oststeirisches Kernland unterstützt.

MIT UNTERSTÜTZUNG VON  
BUND, LAND UND  
EUROPÄISCHER UNION



## Kurzfassung

Der Apfelanbau hat in Österreich einen großen wirtschaftlichen und kulturellen Stellenwert. Weit verbreitet finden sich vor allem im südlichen Österreich eine Vielzahl an Streuobstwiesen mit aromatisch sehr vielfältigen alten Streuobst-Apfelsorten, die bislang als nur unzureichend charakterisiert gelten.

Ziel dieser Arbeit war es, eine Aromastoffanalyse und sensorische Evaluierung mit alten Streuobstapfelsorten durchzuführen, um diese genau zu charakterisieren. Weiters wurde ein Vergleich mit einigen typischen Apfelsorten aus dem Plantageanbau durchgeführt.

Grundsätzlich finden sich durch die Ausbildung primärer und sekundärer Aromastoffe starke Unterschiede in der Aromatik unversehrter und bereits verarbeiteter Äpfel, weshalb sowohl unversehrte Früchte, als auch Apfelspalten und reinsortig gepresste Apfelsäfte untersucht wurden.

Das Aroma der Äpfel wurde einerseits durch sensorische Analysen eines geschulten Sensorikpanels beschrieben, und andererseits instrumentell-analytisch durch Gaschromatographie analysiert. Mittels Kopplungen der Gaschromatographie mit Massenspektrometrie beziehungsweise Olfaktometrie, konnten flüchtige Verbindungen identifiziert und ihre Geruchsaktivität bestimmt werden. Weiters wurden wichtige Verbindungen in den Apfelsäften mittels Standardadditionsverfahren quantifiziert. Durch die Berechnung des „Odor active value“ konnte der Beitrag der Aromastoffe zum Gesamtaroma der Apfelsaftproben ausgewählter Verbindungen berechnet werden.

Im Zuge der gaschromatischen Aromastoffanalyse konnte eine Vielzahl flüchtiger Verbindungen in unterschiedlichen Mengen identifiziert werden. Einige Verbindungen kommen in allen Sorten vor, wohingegen andere für einige Sorten charakteristisch sind.

Zusätzlich wurde ein Jahresvergleich der unversehrten Früchte sowie daraus gepresster Apfelsäfte mit dem Erntejahr 2013 mit dem Apfelerntejahr 2012 angestellt. Die starken klimatischen Unterschiede zeigten sich in aromatischen Unterschieden. Sensorische Analysen zeigten, dass die aromaspezifischen Attribute einiger Sorten im Vergleich zum Vorjahr gegenläufig ausfallen, während andere Sorten ihre sortentypische Aromatik behalten.

Zuletzt wurde die Lagerstabilität bei 4 bis 6 °C beziehungsweise -18 bis -24 °C der Apfelsäfte analysiert. Die Ergebnisse der Analyse zeigten, dass weder gekühlte noch gefrorene Lagerung über den Zeitraum eines Jahres das Aroma signifikant beeinflussen.

Diese Arbeit gilt als Weiterführung der Arbeiten im Jahr 2012 (DI Iris Ragger) und sollen als Basis für die optimierte Verarbeitung von Produkten alter Streuobstsorten dienen.

## Abstract

Apple growing fulfils an important role for Austria, considering economic as well as cultural aspects. Traditional orchards are home to a wide range of old apple varieties and a characterisation of these apples and corresponding products is thought to promote trade of these typical Austrian apples and their products.

In order to this a characterisation based on the flavour properties of before mentioned apple varieties was realised in the context of this thesis work. Results were compared with these of plantation growing apples to be able to determine differences.

To be able to determine primary and secondary flavour, undamaged apples, apple slices and varietal apple juice were analysed. Flavour analysis was carried out by means of methods like gas-chromatography coupled with mass spectrometry or olfactometry and sensory analysis. Quantification of some flavour compounds by the method of standard addition serves to give a hint of how to correlate odor activity and concentration of some compounds. By calculating the odor active value it was possible to determine the contribution of selected flavour compounds to the overall flavour of analysed apple juice samples.

A multitude of flavour compounds could be identified in all apple varieties. Some of them could be considered as ubiquitous, others occurred in single varieties and represented a characteristic of the prevailing variety.

Additionally, a year-to-year comparison between apple harvest 2012 and 2013 was drawn. On the evidence of climatic issues these years were described to be very different what could also be determined by the identification of partially extremely different flavour compounds in apple juices. Also by sensory analysis some opposed attributes were given by panelists.

To find out if storage of apple juice influences aroma compounds, juice stored at temperatures of 4 bis 6 °C and -18 bis -24 °C for one year was analysed. Results show, that storage under named conditions doesn't influence apple aroma in a significant way.

Based on investigations that have been carried out in 2012 (DI Iris Ragger) the results of this work lay the foundations for optimized industrial processing of old apple varieties.

# Abkürzungsverzeichnis

- AEVA** Aromaextraktverdünnungsanalyse
- CA** Controlled atmosphere
- DIN** Deutsches Institut für Normung
- DVB** Divinylbenzol
- FID** Flammenionisationsdetektor
- GC** Gaschromatographie
- GC-MS** Gaschromatographie-Massenspektrometrie
- GC-O** Gaschromatographie-Olfaktometrie
- GSW** Geruchsschwellenwert
- HS-SPME** Headspace-Solid Phase Microextraction
- KMW** Klosterneuburger Mostwaage
- MS** Massenspektrometrie
- OAV** Odor active value
- PCA** Principal Component Analysis
- PDMS** Polydimethylsiloxan
- PFS** Portable Field Sampler
- SPME** Solid Phase Microextraction
- TIC** Total Ion Chromatogram
- WLD** Wärmeleitfähigkeitsdetektor

# Inhaltsverzeichnis

|   |           |
|---|-----------|
| Eidesstaatliche Erklärung . . . . .                   | I         |
| Danksagung . . . . .                                  | II        |
| Kurzfassung . . . . .                                 | III       |
| Abstract . . . . .                                    | IV        |
| Abkürzungsverzeichnis . . . . .                       | V         |
| <b>1 Einleitung</b>                                   | <b>1</b>  |
| <b>2 Allgemeine Grundlagen</b>                        | <b>2</b>  |
| 2.1 Streuobstanbau . . . . .                          | 2         |
| 2.2 Der Apfel . . . . .                               | 3         |
| 2.2.1 Lagerung von Äpfeln . . . . .                   | 5         |
| 2.2.2 Apfelsaft . . . . .                             | 6         |
| 2.3 Aroma und Aromastoffe . . . . .                   | 9         |
| 2.3.1 Entstehung von Aromastoffen im Apfel . . . . .  | 10        |
| <b>3 Methoden</b>                                     | <b>12</b> |
| 3.1 Bestimmung des Zucker- und Säuregehalts . . . . . | 12        |
| 3.2 Gaschromatographie . . . . .                      | 13        |
| 3.2.1 Prinzip und Aufbau . . . . .                    | 13        |
| 3.2.2 Probenvorbereitung . . . . .                    | 16        |
| 3.2.3 GC-MS . . . . .                                 | 17        |
| 3.2.4 GC-O . . . . .                                  | 18        |
| 3.2.5 Identifizierung der Verbindungen . . . . .      | 19        |
| 3.2.6 Quantifizierung der Verbindungen . . . . .      | 20        |
| 3.3 Sensorische Analyse . . . . .                     | 21        |
| 3.3.1 Physiologie: Geruch und Geschmack . . . . .     | 22        |
| 3.3.2 Sensorische Prüfverfahren . . . . .             | 24        |
| <b>4 Proben</b>                                       | <b>26</b> |

|          |   |            |
|----------|---|------------|
| <b>5</b> | <b>Experimenteller Teil</b>                               | <b>29</b>  |
| 5.1      | Sensorische Untersuchung . . . . .                        | 29         |
| 5.1.1    | Sensorische Schulung . . . . .                            | 29         |
| 5.1.2    | Sensorische Untersuchung der unversehrten Äpfel . . . . . | 31         |
| 5.1.3    | Sensorische Untersuchung der Saftproben . . . . .         | 33         |
| 5.2      | Analyse von Zucker- und Säuregehalt . . . . .             | 34         |
| 5.3      | GC-MS . . . . .   | 34         |
| 5.3.1    | Probenvorbereitung unversehrte Äpfel . . . . .            | 35         |
| 5.3.2    | Probenvorbereitung Flüssigproben . . . . .                | 37         |
| 5.4      | GC-O . . . . .  | 39         |
| 5.5      | Quantifizierung mittels Standardaddition . . . . .        | 41         |
| <br>     |   |            |
| <b>6</b> | <b>Ergebnisse und Diskussion</b>                          | <b>43</b>  |
| 6.1      | Sensorische Prüfung . . . . .                             | 43         |
| 6.1.1    | Schulungsergebnisse . . . . .                             | 43         |
| 6.1.2    | Unversehrte Äpfel . . . . .                               | 45         |
| 6.1.3    | Sensorische Untersuchung der Säfte . . . . .              | 49         |
| 6.1.4    | Sensorische Unterschiede der Ernte 2012/2013 . . . . .    | 50         |
| 6.2      | Bestimmung der Basisparameter . . . . .                   | 53         |
| 6.2.1    | Zucker- und Säuregehalt . . . . .                         | 53         |
| 6.2.2    | Jahresvergleich Saftproben 2012/2013 . . . . .            | 54         |
| 6.3      | Aromastoffanalyse . . . . .                               | 56         |
| 6.3.1    | Unversehrte Äpfel . . . . .                               | 56         |
| 6.3.2    | Saftproben . . . . .                                      | 75         |
| 6.3.3    | Lagerungsvergleich . . . . .                              | 97         |
| 6.4      | GC-O und Detection Frequency . . . . .                    | 107        |
| 6.4.1    | Jahresvergleich GC-O Ernte 2012/2013 . . . . .            | 114        |
| 6.5      | Quantifizierung mittels Standardaddition . . . . .        | 115        |
| <br>     |   |            |
| <b>7</b> | <b>Resümee</b>  | <b>126</b> |
| <br>     |   |            |
|          | <b>Abbildungsverzeichnis</b>                              | <b>128</b> |
| <br>     |   |            |
|          | <b>Tabellenverzeichnis</b>                                | <b>131</b> |
| <br>     |   |            |
|          | <b>Literaturverzeichnis</b>                               | <b>135</b> |
| <br>     |   |            |
|          | <b>Anhang</b>   | <b>140</b> |

**Veröffentlichungen**

**146**

# 1 Einleitung

Dem Apfelanbau kommt vor allem im südlichen Österreich eine sehr große wirtschaftliche Bedeutung zu. Während der Fokus im weit verbreiteten Plantagebau hauptsächlich auf guten Wachstums- und Lagereigenschaften der Äpfel liegt, sind auf Streuobstwiesen eine Vielzahl von Sorten zu finden, deren Aromatik aus sensorischer Sicht eine Besonderheit darstellt. Daneben kommt dem Erhalt der extensiv bewirtschafteten Streuobstwiese als typische südsteirische Landwirtschaftsform auch kulturwissenschaftlich große Bedeutung zu. Die Charakterisierung der durch Anbau auf Streuobstwiesen hervorgebrachten Obstsorten soll als Grundstein für den vermehrten Verkauf von alten Streuobst-Apfelsorten und den daraus hergestellten Produkten dienen.

Ziel dieser Arbeit war es, alte Streuobst-Apfelsorten sowohl gaschromatographisch, als auch sensorisch zu untersuchen. Es wurden sowohl unversehrte Äpfel, Apfelspalten, als auch Apfelsäfte für die Untersuchungen herangezogen. Außerdem wurde die Lagerstabilität der über ein Jahr gelagerten Säfte analysiert. Da eine ähnliche Studie bereits mit Äpfeln und daraus hergestellten Produkten des Erntejahres 2012 durchgeführt wurde [1], konnte auch ein Vergleich der klimatisch sehr unterschiedlichen Jahresernten durchgeführt werden.

## 2 Allgemeine Grundlagen

In dem Kapitel „Allgemeine Grundlagen“ werden die wichtigsten dieser Arbeit zugrunde gelegten Begriffe wie Streuobstwiese, die Apfelsaftproduktion und die Aromastoffbildung in Früchten genauer erläutert.

### 2.1 Streuobstanbau

Für den rechtlich nicht geschützten Begriff Streuobstwiese, englisch „traditional orchards“ existieren unterschiedlichste Definitionen. In Österreich versteht man unter Streuobstwiesenanbau den extensiven Obstbau mit großkronigen, Bäumen mit hohem Kronensatz (mindestens 1,50 m bei 50% der Bäume) unterschiedlichen Alters und in zufälliger Verteilung auf nicht eingezäunten Nutzflächen. Auf den Einsatz von chemisch-synthetischen Pflanzenschutzmitteln und Kunstdüngern wird meist verzichtet. Als wichtigste Streuobstsorten sind Apfel (*Malus domestica* Borkh.), Birne (*Pyrus communis* L.), Pflaume (*Prunus domestica* L.) und Vogel-Kirsche (*Prunus avium* L.) zu nennen [2]<sup>1</sup>. Streuobstwiesen finden sich in weiten Teilen Österreichs, wie in der Oststeiermark, dem Mostviertel, Südburgenland, Lavanttal, Inntal und Rheintal<sup>2</sup>, prägen daher das Landschaftsbild und leisten mit ihrem meist sehr alten Baumbestand einen Beitrag zum Kulturerbe Österreichs. Außerdem zeichnet sich die Streuobstwiese durch ihre hohe Zahl an Tier- und Pflanzenarten mit größter genetischer Vielfalt aus [3]. Dies zeigt sich auch an der sehr hohen Variabilität an Inhaltsstoffen von Äpfeln aus Streuobstanbau im Vergleich zu Apfelsorten aus Intensivkultur [4]. Nicht zuletzt aus diesem Grund gilt es, Obst aus Streuobstwiesenanbau so gut als möglich durch Bewirtschaftung und Pflege der Bäume zu erhalten, da es aufgrund der schlechteren Lagerfähigkeit und Neigung zu Druckfleckbildung aus wirtschaftlichen Gründen durch das Obst aus intensivem Plantageanbau verdrängt wird. Die wichtigsten Unterschiede zwischen Intensivanbau und Streuobstanbau sind in Tabelle 2.1 aufgelistet.

---

<sup>1</sup><http://www.zukunft-streuobst.de/streuobst-in-europa-2/streuobstwiesen-in-europa-2/>;  
letzter Zugriff am 12.06.2014

<sup>2</sup>[http://www.argestreuobst.at/?page\\_id=37](http://www.argestreuobst.at/?page_id=37); letzter Zugriff am 12.06.2014

Tabelle 2.1: Unterschiede Streuobst- und Plantageanbau

| <b>Streuobstanbau</b>                            | <b>Plantageanbau</b>               |
|--|------------------------------------|
| wenig Einsatz chemischer Düngemittel / Pestizide | Düngemittel / Pestizide eingesetzt |
| hohe Sortenvielfalt - Genreservoir               | geringe Sortenvielfalt             |
| hochstämmige Bäume mit großer Baumkrone          | niederstämmige Bäume               |
| alte Bäume                                       | regelmäßige Abholzung der Bäume    |
| Nutzung ungenutzter Flächen                      | Plantagen                          |
| Lebensraum für viele Arten (Pflanzen und Tiere)  | Aussterben vieler Arten            |
| Wiesen: Nutzung durch Heuerzeugung               | reiner Obstanbau, enge Bepflanzung |
| Kulturerbe                                       | rein wirtschaftlicher Nutzen       |

Eine Studie an Grazer Bauernmärkten aus dem Jahr 2006 (n=102) hat gezeigt, dass 97,1% der Befragten den Apfelkauf von dessen Aroma abhängig machen und 50 % 1-3 Äpfel pro Tag konsumieren. Die Sorte Kronprinz Rudolf ist mit 24,3 % die beliebteste Apfelsorte. Mit dem Begriff Streuobst konnten jedoch 45% nichts assoziieren [5]. Zum besseren Verständnis des Begriffs Streuobst und dem Erhalt der Naturlandschaft und des Kulturerbes wurden in Österreich bereits einige Initiativen ins Leben gerufen. Es handelt sich dabei um Verbände zur Information zur richtigen Pflege der Bäume in Form von Workshops und Seminaren (ARGE Streuobst: Österreichische Arbeitsgemeinschaft zur Förderung des Streuobstbaus und zur Erhaltung obstgenetischer Ressourcen <sup>3</sup>), zur Aufklärung über die Relevanz des Erhalts der Kulturpflanzenvielfalt (Arche Noah <sup>4</sup>) und den Erhalt europäischer Kulturlandschaft (Cultlands <sup>5</sup>).

## 2.2 Der Apfel

Äpfel sind Scheinfrüchte und gehören zur Familie der Rosengewächse und zur Unterfamilie der Kernobstgewächse. Die wichtigsten Inhaltsstoffe von Äpfeln sind Kohlenhydrate, Ballaststoffe, Fruchtsäuren, Vitamine, Spurenelemente und Mineralstoffe. Der Wassergehalt beträgt etwa 85% [6]. Der Vitamin-Gehalt zeigt große sortenspezifische Unterschiede, kann jedoch auch von der Jahreswitterung und den Lagerungsbedingungen abhängen. So enthält die Sorte Gala beispielsweise einen Vitamin C-Gehalt von nur 0-5 mg/100 g,

<sup>3</sup><http://www.argestreuobst.at/>; letzter Zugriff am 06.07.2014

<sup>4</sup><https://www.arche-noah.at/>; letzter Zugriff am 06.07.2014

<sup>5</sup><http://www.zeitkultur.at/projekte/zeitkultur-projekte/cultlands.de.html>; letzter Zugriff am 06.07.2014

während Sorten wie Braeburn oder Boskop einen Vitamin C-Gehalt von 20-30 mg/100 g aufweisen. Eine vollständige Nährwerttabelle findet sich in Tabelle 2.2.

Tabelle 2.2: Durchschnittliche Nährwerte Apfel

| <b>Nährstoffgehalt Apfel / 100 g</b> |       |
|--------------------------------------|-------|
| Wasser [g]                           | 85,3  |
| Eiweiß [g]                           | 0,34  |
| Fett [g]                             | 0,58  |
| Kohlenhydrate [g]                    | 11,43 |
| Rohfaser [g]                         | 2,02  |
| Kalium [g]                           | 144   |
| Magnesium [mg]                       | 6     |
| Calcium [mg]                         | 7     |
| Phosphor [mg]                        | 12    |
| Eisen [mg]                           | 0,48  |
| Vitamin C [mg]                       | 12    |
| kcal                                 | 54    |
| kJ                                   | 228   |
| Abfall %                             | 8     |

selbst erstellt, angelehnt an [7], S.380-381

Der Verzehr von Äpfeln hat aufgrund des hohen Pektin-Anteils, der sich vor allem in der Apfelschale findet, positive Auswirkungen auf die Verdauung und die Darmflora, sowie auf die Blutgerinnung [8]. Außerdem sind im Apfel eine Vielzahl von Vitaminen enthalten.

Der Kulturapfel (*Malus domestica* Borkhausen) hat seinen Ursprung bereits vor etwa 70 Millionen Jahren in Südostasien und breitete sich erst später Richtung Westen aus. Aufgrund genetischer Untersuchungen kann angenommen werden, dass der heutige Kulturapfel vom asiatischen Wildapfel (*Malus sieversii*) abstammt. In der Geschichte galt der Apfel lange als Symbol von Reichtum, Liebe und Fruchtbarkeit, weshalb er häufig auch in Märchen und Bräuchen eine wichtige Rolle spielte <sup>6</sup>. Eine wirtschaftliche Bedeutung kam dem Apfel erst im 16. Jahrhundert zu [9].

Weltweit ist der Apfel mit 75,64 Millionen Tonnen nach Zitrusfrüchten und Bananen

<sup>6</sup>[http://www.planet-wissen.de/natur\\_technik/apfelbluetenland/aepfel/](http://www.planet-wissen.de/natur_technik/apfelbluetenland/aepfel/); letzter Zugriff am 12.06.2014

an dritter Stelle der Weltobsterzeugung (2011) <sup>7</sup>. Mit einer Apfelernte von mehr als 131 000 Tonnen Äpfel im Jahr 2013 ist die Steiermark heute das Bundesland mit dem österreichweit größten Apfelertrag aus Erwerbsobstanlagen <sup>8</sup>. Außerdem ist der Apfel nach den Verbraucherdaten der Statistik Austria der letzten Jahre wohl das beliebteste Obst der Österreicher (Abbildung 2.1) Eine wichtige wirtschaftliche Rolle spielt auch der Export von Äpfeln, der jährlich mit etwa 70 000 Tonnen Äpfel in 26 Länder des europäischen und außereuropäischen Raums zu Buche schlägt, wodurch dem Apfelanbau eine besonders große wirtschaftliche Bedeutung zukommt[10].

### Pro-Kopf Verbrauch Obst 2012/2013

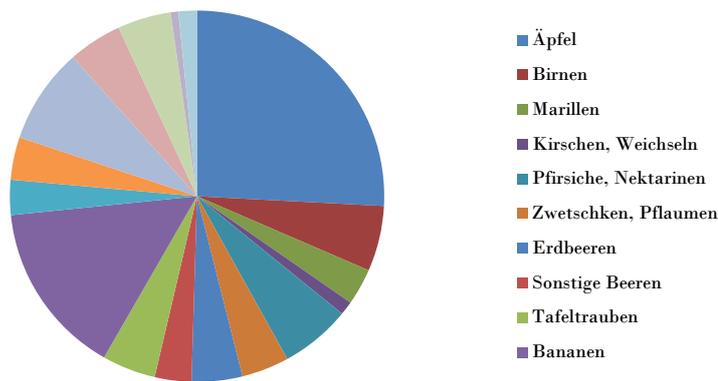


Abbildung 2.1: Obstverbrauch im Jahr 2012/2013 in Österreich

Quelle: Statistik Austria; letzter Zugriff am 14.06.2014

### 2.2.1 Lagerung von Äpfeln

Um das ganze Jahr über Äpfel am Markt anbieten zu können, ist es wichtig, die Lagerung der Äpfel richtig zu vollziehen und zu kontrollieren. Es kann während der Lagerung zu mikrobiellem und nichtmikrobiellem Verderb kommen. Nichtmikrobieller Verderb kommt durch die Abgabe von Wasser und den Abbau von Reservestoffen im Zuge des Atmungsprozesses der Früchte zustande und führt unter anderem zu deren verwelken. Dadurch kommt es zur chemische Umwandlung von Inhaltsstoffen der Äpfel. Als Beispiel kann das Mehligwerden der Äpfel durch den Anstieg des löslichen Pektins im Fruchtfleisch genannt werden. Die Zeit von der Blüte des Apfels bis zur Pflückreife ist abhängig von der Sorte und kann zwischen 80 und 190 Tagen liegen. Die Pflückreife ist definiert

<sup>7</sup><http://de.statista.com/statistik/daten/studie/28991/umfrage/erzeugung-von-obst-weltweit-nach-arten/>; letzter Zugriff am 14.06.2014

<sup>8</sup>[http://www.statistik.at/web\\_de/statistiken/land\\_und\\_forstwirtschaft/agrarstruktur\\_flaechen\\_ertraege/obst/index.html](http://www.statistik.at/web_de/statistiken/land_und_forstwirtschaft/agrarstruktur_flaechen_ertraege/obst/index.html); letzter Zugriff am 12.06.2014

als der Zeitpunkt, an dem sich der Stiel beim Anheben des Apfels leicht vom Ansatz ablösen lässt und definiert den optimalen Erntezeitpunkt. Das Erreichen der Pflückreife ist jedoch nicht mit dem Erreichen der Mundreife, dem Zeitpunkt, an dem die Stärke im Fruchtfleisch fast vollständig abgebaut ist und der Apfel seine geschmacklich optimalen Eigenschaften erreicht hat, gekoppelt. Früchte lassen sich als klimakterisch oder nicht klimakterisch einstufen. Nicht klimakterische Früchte werden erst geerntet, sobald die Genussreife erreicht wurde, sie reifen also nicht mehr nach. Für klimakterische Früchte, die während der Pflückreife geerntet werden, wird die Zeit bis zur Genussreife durch die Lagerung überbrückt. Äpfel sind klimakterische Früchte, deren Lagerungsdauer je nach Sorte unter optimalen Bedingungen bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von 90-95% und einer Temperatur von 0-5 °C 1-9 Monate betragen kann. Wichtig, um eine möglichst lange Haltbarkeit der Äpfel zu gewährleisten, ist, sie direkt nach der Ernte zu kühlen, um mikrobielle Aktivität, Enzymaktivität und damit viele Abbauvorgänge im Apfel zu minimieren. Die Einlagerung erfolgt dann etwa 1-2 °C höher und erst nach etwa 3 Wochen wird die Temperatur richtig eingestellt. Zu beachten ist dabei, dass es sowohl kälteunempfindliche Sorten (z.B. Braeburn, Elstar), als auch kälteempfindliche Sorten (z.B. Boskop) gibt, die bei zu tiefen Temperaturen eine Kältefleischbräune ausbilden können. Außerdem kommt es im Zuge der Lagerung zur Bildung von nicht unerheblichen Mengen an Ethylengas, das die Haltbarkeit anderer Obst- und Gemüsesorten vermindern kann und es schneller welk werden lassen kann [7] [9].

### **2.2.2 Apfelsaft**

Apfelsaft ist in Österreich das beliebteste Getränk unter den aus Äpfeln hergestellten Obstsäften (Abbildung 2.2).

## Apfelsaft in Österreich

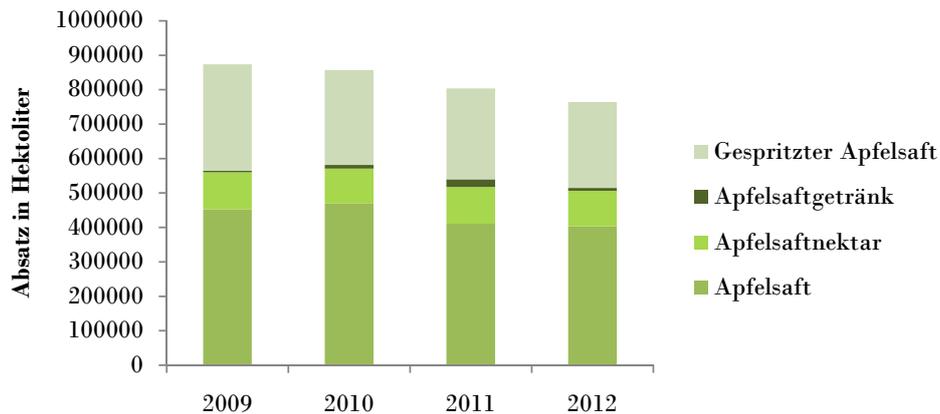


Abbildung 2.2: Absatz Apfelsaft in Österreich 2009-2012

Quelle: [statista.com/statistik/daten/studie/287166/umfrage/absatz-von-apfelsaft-in-oesterreich/](http://statista.com/statistik/daten/studie/287166/umfrage/absatz-von-apfelsaft-in-oesterreich/); letzter Zugriff am 13.06.2014

Durch die österreichische Fruchtsaftverordnung (BGBl 83/2004) und Codexkapitel B7 festgelegt, wird geregelt, wie hoch der Fruchtanteil in Fruchtsäften und daraus hergestellten Produkten sein darf, und ob und in welchem Maß der Zusatz von anderen Stoffen zum Saft erlaubt ist <sup>9</sup>. Die Gliederung erfolgt folgendermaßen:

### 1. Fruchtsaft

Fruchtsaft muss zu 100% aus dem Saft der verwendeten Früchte bestehen. Es dürfen keine weiteren Stoffe wie Zucker oder Säuren zugesetzt werden. Dabei kann der Saft direkt nach dem Entsaftungs- und Pressvorgang, oder aus Konzentrat, das wieder auf die ursprüngliche Konzentration mit reinem Wasser verdünnt wird, abgefüllt werden.

#### a) Direktsaft

Direktsaft besteht aus reinem Fruchtsaft, der direkt nach dem Press- und Entsaftungsvorgang abgefüllt wird.

#### b) Saft aus Konzentrat

Dem Saft wird nach dem Entsaften und Pressen Wasser bis zu einer bestimmten Konzentration entzogen. Dadurch wird das Konzentrat gut haltbar und durch das verringerte Volumen besser lager- und transportfähig. Vor dem Konzentrationsvorgang kommt es zu einer gezielten Aromaabtrennung, um die teils temperaturlabilen Aromastoffe zu erhalten.

<sup>9</sup><https://www.ris.bka.gv.at/GeltendeFassung.wxe?Abfrage=Bundesnormen&Gesetzesnummer=20003215>; letzter Zugriff am 20.06.2014

## 2. **Fruchtnektar**

Fruchtnektar wird meist aus Früchten hergestellt, die nur schlecht zu entsaften sind, und deshalb gepresst werden müssen, oder die so viel Säure enthalten, dass deren Saft nicht zum unmittelbaren Genuss geeignet ist. Fruchtnektar enthält nicht nur Saft, sondern auch Fruchtmark und es darf Wasser und maximal 20 % Zucker zugesetzt werden. Der Mindestfruchtgehalt für Fruchtnektare aus besonders sauren beziehungsweise aromatischen Früchten wie Marillen oder Ribisel liegt zwischen 25 und 50 %. Eine etwas höhere Mindestanforderung bezüglich des Fruchtgehalts müssen Nektare aus Früchten, deren Saft auch unmittelbar trinkbar wäre, wie Äpfel oder Orangen, aufweisen (45-50 %).

## 3. **Fruchtsirup**

Fruchtsirup wird durch Fruchtsaft oder Fruchtsaftkonzentrat durch die Zugabe von maximal 68 % Zucker und Wasser hergestellt und zeichnet sich aufgrund seines hohen Zuckergehalts durch besonders gute Haltbarkeiten aus.

## 4. **Fruchtsaftgetränk**

Fruchtsaftgetränke können aus Fruchtsäften, Fruchtmark und deren Konzentraten hergestellt werden. Der Zusatz von Wasser, Zucker, Säuren und Aromaextrakten oder natürlichen Aromen und Farb- und Konservierungsstoffen ist erlaubt. Der Mindestfruchtgehalt für Fruchtsaftgetränke aus Kernobst liegt bei 30 %.

### a) **Fruchtsaft gespritzt oder Fruchtsaftschorle**

Bei Fruchtsaftschorlen wird der Fruchtsaft mit kohlenensäurehaltigem Mineralwasser verdünnt. Der fertig verdünnte Saft muss einen Fruchtanteil von mindestens 50 % aufweisen.

## 5. **Saftgetränk**

Für die Bezeichnung Saftgetränk ist ein Mindestfruchtgehalt von 60 % bei Kernobst vorgesehen, also ein doppelt so hoher Anteil als bei Fruchtsaftgetränken aus Kernobst.

## 6. **Limonaden**

Limonaden weisen den geringsten Fruchtgehalt auf. Bei Limonaden mit Kernobst- oder Traubensaft muss der Fruchtanteil mindestens 15 %, bei Limonaden mit Zitrusensaft mindestens 3 % betragen [11].

In konventionellen Verfahren zum Pressen von Apfelsäften werden die geernteten Früchte zuerst gewaschen und verlesen, grob zerkleinert (Maische) und zum Rohsaft gepresst. Der

Pressrückstand (Trester) fällt als Abfallstoff an. Bei der Saftproduktion vieler Fruchtarten werden zur Erhöhung der Ausbeute pektolytische Enzyme zugesetzt, die die Zellstruktur der Äpfel zusätzlich zerstören, bei Apfel- und Birnensaft ist dies jedoch eher nicht üblich. Besonders wichtig bei all diesen Schritten ist die schnelle Weiterverarbeitung der Zwischenprodukte, um oxidative Vorgänge durch den Luftsauerstoffzutritt zu vermeiden [6]. Möchte man einen klaren Saft erhalten, muss der Rohsaft geklärt werden. Dies kann durch Schönung mit unterschiedlichen Schönungsmitteln geschehen. Durch die Schönung kann die Qualität und Lagerfähigkeit der Säfte verbessert werden. Schönungsmittel werden ohne Rückstände wieder aus dem Saft entfernt. Die Schönung erfolgt in mehreren Schritten. Zuerst werden dem trüben Rohsaft pektolytische Enzyme zugesetzt, falls diese im Zuge vorheriger Schritte des Pressvorgangs noch nicht zugesetzt wurden. Mithilfe dieser Enzyme können Trubpartikel abgebaut werden, die dann Flocken ausbilden und sich absetzen. Anschließend wird häufig vorgequelltes Bentonit zugegeben, um das Absetzen des Schönungstrubs zu beschleunigen. Bentonit führt auch zu einer sofortigen Inaktivierung der pektolytischen Enzyme. Zusätzlich kommt Gelatine zum Einsatz, die aufgrund ihrer positiven Ladung mit negativ geladenen Teilchen interagiert und ausflockt. Durch die Gelatineschönung wird der Gerbstoffgehalt im Saft stark gesenkt, wodurch es auch zu einer Geschmackskorrektur von bitteren Säften kommt. Bei der Schönung ist es wichtig, auf die optimale Temperatur des Saftes (12-20 °C) und eine gute Durchmischung zu achten [11]. Heute versucht man Technologien zu entwickeln, um den aufwändigen mehrstufigen Prozess der Klärung und Schönung zu verkürzen oder zu umgehen. Membranreaktoren könnten eine gute und Kosten minimierende Lösung sein. Es wird eine Mikro- oder Ultrafiltration in Bioreaktoren durchgeführt, wobei die pektolytischen Enzyme wieder rückgeführt werden können [12].

## 2.3 Aroma und Aromastoffe

Der sensorische Gesamteindruck (englisch „flavour“) bringt sensorische Eigenschaften wie Geruch, Geschmack, Textur, Adstringenz und ähnliche Attribute eines Lebensmittels miteinander in Verbindung. Durch die Gesamtheit von Aromastoffen ergibt sich der jeweils charakteristische Geruch eines Lebensmittels. Aromastoffe sind flüchtige Verbindungen und lassen sich in die Gruppen chemisch synthetisierte, durch physikalische Verfahren isolierte oder natürliche Aromastoffe unterschiedlichen Ursprungs einteilen [13]. Der sensorische Gesamteindruck setzt sich aus einer sehr großen Bandbreite an chemischen Verbindungen zusammen, die jedoch alle Geschmacks-/Geruchsrezeptoren oder

Geschmacks-/Geruchsnerven stimulieren und so zu einer psychologischen Antwort führen. Meist handelt es sich bei Aromastoffen um Verbindungen in sehr geringer Konzentration ( $1 \times 10^6$  ppm), die in äußerst komplexen Mischungen im jeweiligen Lebensmittel vorkommen. Das Hauptkriterium für Aromastoffe ist deren Flüchtigkeit, die sehr hoch (hoher Dampfdruck), aber auch sehr gering sein kann (niedriger Dampfdruck) [14]. Als Schlüsselaromastoffe werden Aromastoffe bezeichnet, die alleine den charakteristischen Geruch eines Lebensmittels ausbilden. Jene Konzentration eines sensorisch aktiven Stoffes, ab der dieser als solcher erkannt werden kann, wird als Geruchsschwellenwert (GSW) bezeichnet. Dagegen kann eine Verbindung bei deren Wahrnehmungsschwelle zwar sensorisch wahrgenommen, jedoch nicht definiert werden [15].

Als Voraussetzung zur Wahrnehmung sensorischer Eindrücke gelten die menschlichen Sinne. Eine besonders große Rolle spielt dabei die olfaktorische Wahrnehmung (Geruchswahrnehmung) und die gustatorische Wahrnehmung (Geschmackswahrnehmung). Nur beide Sinne gemeinsam machen die Ausbildung eines sensorischen Gesamteindrucks möglich [16].

### 2.3.1 Entstehung von Aromastoffen im Apfel

Das typische Apfelaroma bildet sich in verschiedenen Entwicklungsstadien des Apfels aus. Im Aromaprofil von Äpfeln finden sich über 300 flüchtige Verbindungen, zu denen hauptsächlich Alkohole, Aldehyde, Carboxylester und Ketone zählen [17]. Als wichtige Verbindungen, die zum typischen Apfelaroma beitragen, können Aldehyde wie (*E*)-2-Hexenal, Hexenal oder Acetaldehyd, Alkohole wie Butan-1-ol oder Hexan-1-ol und Ester wie Butylacetat, Hexylacetat, 2-Methylbutylacetat und viele andere teilweise verzweigte Ester genannt werden. Für die Ausbildung der Aromastoffe der Verbindungen, die sich in mindestens fünf verschiedenen chemische Klassen einordnen lassen, sind unterschiedliche Stoffwechselvorgänge verantwortlich. Ausgehend von Aminosäuren, Membranlipiden und Kohlenhydraten werden so die Aromastoffe gebildet [18]. Wichtig für die Bildung der Aromastoffen ist eine ausreichende Menge an Vorstufen und ausreichend Enzymaktivität. Enzyme, die an einigen Stoffwechselwegen der Aromastoffsynthese beteiligt sind, sind die Acyltransferase, die Alkohol Dehydrogenase und die Lipoxygenase. Studien haben gezeigt, dass deren Aktivität und auch das Level an Aromastoff-Vorstufemolekülen in der Schale von Äpfeln höher ist, als im Fruchtfleisch [19].

Es kann zwischen primären Aromastoffen, die bereits in der intakten Frucht vorhanden sind, und sekundären Aromastoffen, die erst durch Zerstörung der Fruchtzellen entstehen, unterschieden werden. Ester können durch die Freisetzung von zelleigenen Enzymen

in Alkohol und Säuren gespalten werden und einige Verbindungen wie Hexanal und trans-2-Hexenal entstehen erst durch Luftzutritt [20] zit. n. [21].

Studien haben gezeigt, dass es durch die Lagerung unter kontrollierter Atmosphäre (CA-storage) zwar zu einer Verbesserung der Erhaltung der Fruchtqualität kommen kann, was jedoch zum Verlust von einigen apfeltypischen Aromastoffen führen kann [22].

# 3 Methoden

In diesem Kapitel werden die Grundlagen aller angewandten Methoden erklärt.

## 3.1 Bestimmung des Zucker- und Säuregehalts

Der Zuckergehalt kann mit einem Refraktometer bestimmt werden. In diesem Experiment wurde dafür der Wine Refractometer HI 96814 von Hanna Instruments verwendet. Die Zuckergehaltsmessung basiert auf dem Prinzip der Refraktometrie. Der Brechungswinkel des Lichts wird mithilfe eines Prismas, auf das die Probe aufgetragen wird, und einer LED-Lichtquelle gemessen (Abbildung 3.1).



Abbildung 3.1: Refraktometer, Hanna Instruments

Um das Prinzip der Refraktometrie zu verstehen, müssen die physikalischen Grundlagen beschrieben werden. Die Geschwindigkeit von Licht ist abhängig vom Medium, in dem es sich ausbreitet. Die schnellste Lichtgeschwindigkeit wird im Vakuum erreicht.

$$c_0 = 2,99792458 \times 10^8 m/s$$

Die Wellenlänge ist durch folgende Gleichung definiert:

$$\lambda = \frac{c}{\nu}$$

Der Parameter  $c$  definiert die Ausbreitungsgeschwindigkeit, und  $\nu$  die Frequenz der Welle. Die Ausbreitungsgeschwindigkeit ist abhängig vom Material und der Temperatur des Ausbreitungsmediums. Der Brechungsindex ist definiert als die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum ( $c_0$ ) und die Geschwindigkeit des Lichts im Medium.

$$n = \frac{c_0}{c}$$

Da die Ausbreitungsgeschwindigkeit des Lichts im Medium immer geringer sein wird, als im Vakuum, ist der Brechungsindex immer größer 1. Typische Werte für den Brechungsindex in Wasser und Ethanol bei 20 °C sind 1,33 und 1,66. Der Brechungsindex ist sowohl von der Temperatur des Prismas, als auch von der Temperatur des Mediums abhängig, weshalb diese Temperaturen bei jeder Messung genau eingestellt und notiert werden müssen. Je höher der Brechungsindex, desto höher ist die optische Dichte eines Mediums. Daher kann vom Brechungsindex auf die Konzentration gelöster Substanzen im Medium geschlossen werden. Zur Messung der Zuckerkonzentration sind im deutschen Raum Skalen wie % Brix, °Oechsele oder °KMW üblich, deren Anzeige am Refraktometer HI96814 eingestellt werden können. % Brix entsprechen exakt dem Saccharosegehalt in Lösung [23]. 1 °Oechsele entspricht 0,2 % Brix und 1 °KMW entspricht ca. 5 °Oechsele <sup>1</sup>.

Der Gehalt an titrierbaren Säuren (organische und anorganische Säuren) im Apfelsaft wird mithilfe einer Titration bis pH 7 mit Blaulauge (mit n/10 Kaliumhydroxid) bestimmt. Blaue Lauge ist mit 0,5 % Bromthymolblau versetzt, wodurch es bei pH 7 zu einem Farbumschlag von gelb auf grün-blau kommt [24]. In Apfelsaft kommen hauptsächlich Apfelsäure, Zitronensäure und Chinasäure vor [25].

## 3.2 Gaschromatographie

### 3.2.1 Prinzip und Aufbau

Die Gaschromatographie ist eine analytische Trennmethode, dessen Prinzip darauf beruht, dass sich die zu trennenden Substanzen zwischen zwei nicht mischbaren Phasen verteilen.

<sup>1</sup>[https://www.hannainst.co.uk/product\\_info.php?products\\_id=2485&osCsid=vr495cn300nechdan0ejnh2313](https://www.hannainst.co.uk/product_info.php?products_id=2485&osCsid=vr495cn300nechdan0ejnh2313); letzter Zugriff am 17.06.2014

Eine der Phasen ist stationär, befindet sich also in der chromatographischen Trennsäule, die von der zweiten Phase, der mobilen Phase, durchströmt wird und so den Stofftransport bewirkt. Im Falle der Gaschromatographie ist die mobile Phase stets ein Inertgas wie Stickstoff, Helium, Argon oder Wasserstoff. Die Säule kann in Form einer gepackten Säule vorliegen (dicht gestopft mit feinkörnigem Füllmaterial) oder als Kapillarsäule. Kapillarsäulen sind wesentlich dünner als gepackte Säulen und die stationäre Phase ist als dünner Film an der Innenseite der Säulenwand angebracht. Weiters kann die Gaschromatographie nach den Eigenschaften der stationären Phase in Adsorptions-Gaschromatographie (feste stationäre Phase) und Verteilungs-Gaschromatographie (flüssige stationäre Phase) unterteilt werden. Als stationäre Phase kann demnach ein festes Adsorbens oder eine nicht-flüchtige Flüssigkeit eingesetzt werden [26].

Die wichtigsten Bestandteile einer gaschromatographischen Instrumentation sind die Druckgasflasche für das Trägergas mit entsprechender Gasregelung, der Injektor zur Injektion der Proben, die chromatographische Säule (Kapillarsäule oder gepackte Säule), der Säulenofen, und der Detektor inklusive eines entsprechenden Auswertesystems. Eine Schema zum Aufbau von gaschromatographischen Systemen ist in Abbildung 3.2 zu finden.

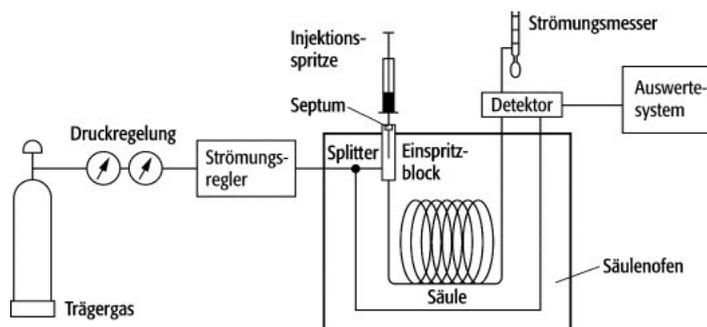


Abbildung 3.2: Aufbau der gaschromatographischen Instrumentation

Quelle: <http://www.spektrum.de/lexikon/physik/gaschromatographie>; letzter Zugriff am 17.06.2014

Ein inertes Trägergas durchfließt den Injektor und danach die Säule, bis hin zum Detektor. Die Probe wird durch ein Septum über den Injektor injiziert. Wird die Probe direkt in die Säule injiziert, spricht man von „on column injection“. Meist ist der Säule jedoch ein „Liner“ vorgelagert, in dem die Probe verdampft wird, bevor sie auf die Säule gelangt (Verdampfungsinjektor). Im Splitbetrieb wird nur ein Teil der Probe, im Splitless Modus dagegen die gesamte verdampfte Probe auf die Säule geleitet. Durch das Trägergas wird die eingebrachte und gegebenenfalls vaporisierte Probe sofort auf die Säule gebracht. Die Säule befindet sich in einem temperierbaren Säulenofen. Um

eine gute Auftrennung zu gewährleisten, wird die Säule durch den Säulenofen in unterschiedlichen Temperaturstufen beheizt. Sobald die aufgetrennten Substanzen der Probe die Säule durchlaufen haben, gelangen sie zum Detektor, der die entsprechenden Signale in Abhängigkeit ihrer Retentionszeiten graphisch darstellt. Detektoren sind Messgeräte, die physikalische Eigenschaften in eine registrierbare Größe umwandeln. Beispielfähig können als konzentrationsempfindlicher Detektor der Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) und als massenstromempfindlicher Detektor der Flammenionisationsdetektor (FID) zu nennen. Als weiterer universeller Detektor wird das Massenspektrometer eingesetzt [27].

Die gaschromatographische Auftrennung unterschiedlicher Substanzen basiert auf dem Prinzip der Retention. Je nach chemischen Eigenschaften der Substanzen einer zu untersuchenden Probe verteilen sie sich in unterschiedlichem Maß zwischen der stationären Phase und dem Trägergas, und werden so unterschiedlich lange zurückgehalten und eluieren zu unterschiedlichen Zeitpunkten. Die Nettogeschwindigkeit der Migration einer gelösten Substanz an einem bestimmten Ort  $z$  der Säule wird definiert als:

$$v = \mu \times u$$

wobei  $u$  die Geschwindigkeit des Trägergases und  $\mu$  die Mobilität, darstellt.

$$\mu = \frac{a_{mob}}{a}$$

$$a = a_{mob} + a_{stat}$$

Als  $a$  wird in den obenstehenden Gleichungen der Gesamtanteil der Substanz und der jeweilige Anteil in der mobilen ( $a_{mob}$ ) und stationären Phase ( $a_{stat}$ ) angesehen. Als weitere Parameter, die die chromatographische Trennung beeinflussen, sind  $k$  und  $\omega$  zu nennen.

$$k = \frac{a_{stat}}{a_{mob}}$$

$$\omega = \frac{a_{stat}}{a}$$

Die Ausdrücke  $\omega$  und  $\mu$  sind komplementär zueinander und beschreiben die Immobilität der jeweiligen Substanz. Der Retentionsfaktor  $k$  steht ebenfalls in direkter Korrelation mit  $\omega$  und  $\mu$ . Die Aufteilung eines flüchtigen Analyten zwischen zwei Phasen rührt aus dem Verteilungsvorgang zwischen der stationären und der mobilen Phase. Durch den ständigen Fluss des Trägergases wird das Einstellen eines Gleichgewichts verhindert. Der

Verteilungskoeffizient ( $K_c$ ) gibt an, um wie viel größer die Konzentration eines Stoffs in der stationären Phase ( $C_s$ ) gegenüber der in der mobilen Phase ( $C_m$ ) ist.

$$K_c = \frac{C_s}{C_m}$$

Die Trennung zweier Stoffe erfolgt, wenn sie unterschiedliche Verteilungskoeffizienten besitzen [28].

### 3.2.2 Probenvorbereitung

In der Aromastoffanalytik sollen flüchtige Substanzen identifiziert werden, die sich in der Gasphase über der Probe befinden. Eine Methode zur schonenden Isolation flüchtiger Substanzen ist die Festphasen-Mikroextraktion (SPME). Die Faser besteht aus einem Faden aus Fused-Silica, der mit einem Film aus einer immobilisierten flüssigen stationären Phase belegt ist. Hierfür können unterschiedliche Materialien wie Polydimethylsilicon, Polyacrylat, DVB, Carbowax, oder Carboxen zum Einsatz kommen. Durch die Befestigung des Fadens am Stempel einer Injektionsnadel kann er zum Schutz in die Kanüle einer Injektionsspritze eingezogen werden. Eine Skizze einer SPME-Vorrichtung ist in Abbildung 3.3 zu sehen.

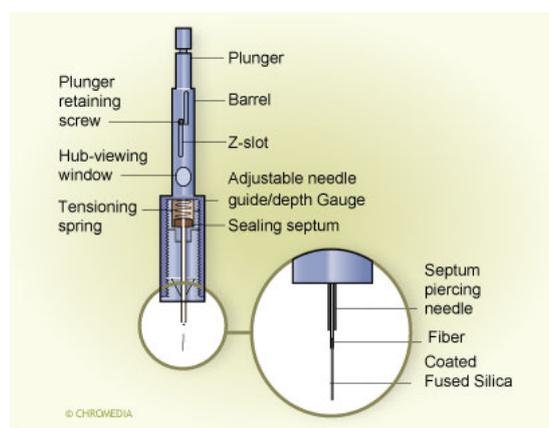


Abbildung 3.3: Aufbau einer SPME-Dosierspritze mit Faser

Quelle: [www.chromedia.org/chromedia](http://www.chromedia.org/chromedia); letzter Zugriff am 17.06.2014

Die Faser kann in flüssige Proben eingetaucht werden, oder die Substanzen aus dem Dampfraum isolieren (Headspace) [26]. Für die Anreicherung im Dampfraum wird die Faser für einen gewissen Zeitraum über der mittels Glasmagnetrührer durchmischten, richtig temperierten Proben exponiert. Es ist wichtig, die Zeitspanne für jede Probe

genau einzuhalten, um gute Reproduzierbarkeiten zu gewährleisten. Nach der Anreicherung der aufzutrennenden flüchtigen Substanzen kann die Faser mit der Nadel durch das Septum des Injektors gestochen werden und der Faden mit dem Stempel aus der Schutzkanüle geführt werden. Durch die entsprechende Temperatur im Injektor eluieren die Verbindungen von der stationären Phase am Faden und gelangen mit dem Trägergas in die Trennsäule des Gaschromatographen [29].

### 3.2.3 GC-MS

Zur Erleichterung der Zuordnung von Verbindungen zu den vom Detektor generierten Peaks, werden gaschromatographische Verfahren häufig mit einem Massenspektrometer gekoppelt. Ein Massenspektrometer überführt die Probe in einen Strahl gasförmiger Ionen, die nach ihrem Masse/Ladung-Verhältnis aufgetrennt werden. Für die Ionisation gibt es verschiedenen Techniken. Die Probe wird vor der Ionisierung verdampft und der Dampf in die Ionisierungskammer geschleust. Dort wird er mit beschleunigten Ionen beschossen, wobei positiv geladene Molekülionen entstehen. Um die Ionen zu trennen, werden sie zu einem Strahl mit der gleichen Geschwindigkeit durch einen Schlitz hindurch gebündelt. Anschließend werden die Ionen in einem Magnetfeld nach ihrem Masse zu Ladung Verhältnis unterschiedlich stark abgelenkt. Durch den Kollektorspalt austretende Ionen werden im Anschluss detektiert. Damit wird ein Massenspektrum der aufgetrennten Substanzen erhalten, das die Bestimmung von Atom- und Molekülmassen zulässt (Abbildung 3.4) [30].

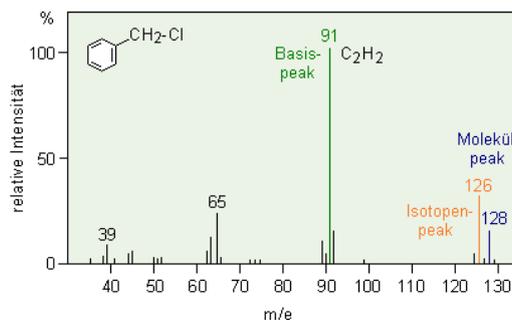


Abbildung 3.4: Massenspektrum und daraus ablesbare Informationen

Quelle: [www.vias.org/tmanalytik](http://www.vias.org/tmanalytik); letzter Zugriff am 17.06.2014

Der höchste Peak wird als Basispeak bezeichnet und wird auf 100 % normiert. Der Molekülpeak entspricht dem Molekulargewicht der Substanz. Außerdem treten oft mehrere

Isotopenpeaks auf. Die übrigen Peaks kommen durch die Abspaltung von ungeladenen Molekülbruchstücken zustande <sup>2</sup>.

### 3.2.4 GC-O

Um die Gaschromatographie und Identifizierung von flüchtigen Verbindungen mit der entsprechenden Geruchsaktivität der eluierenden Verbindung verknüpfen zu können, wird sowohl eine massenspektrometrische, als auch eine olfaktometrische Identifizierung der Verbindungen vorgenommen. Der von der Säule ausgehende, die eluierten Substanzen enthaltende Gasstrom wird geteilt, und einerseits zu einem universellen Detektor (z. B. FID), andererseits zu einem sogenannten „Sniffing Port“ abgeleitet. Durch ein beheiztes Verbindungselement werden die eluierenden Verbindungen zeitgerecht in einen Glaskonus geleitet. Der heiße Luftstrom wird zusätzlich durch eine Luftbefeuchtung besser für die Nasenschleimhaut verträglich gemacht. Während des gaschromatischen Trennvorgangs riecht eine Prüfperson an dem Glaskonus (Abbildung 3.5).



Abbildung 3.5: „Sniffing Port“

Die jeweiligen Geruchseindrücke zu jeder geruchsaktiven Substanz werden über einen Voice Recorder aufgenommen und gespeichert und die Dauer der Geruchseindrücke wird zeitgleich durch eine Computersoftware festgehalten [31]. Da Gerüche während der Analyse sehr schnell identifiziert beziehungsweise eindeutig beschrieben werden müssen, ist es essentiell, die Prüfpersonen entsprechend auf das Verfahren vorzubereiten und eventuelle sensorische Schulungen durchzuführen. Jede Probe wird mehrmals von unterschiedlichen Prüfpersonen abgerochen, wodurch sich in der Auswertung die „Detection frequency“ der

<sup>2</sup>[http://www.vias.org/tanalytik\\_germ/hl\\_ms\\_infocontent.html](http://www.vias.org/tanalytik_germ/hl_ms_infocontent.html); letzter Zugriff am 17.06.2014

einzelnen Geruchseindrücke ermitteln lässt [32]. Bei der „Detection frequency“ riechen alle Testpersonen an Proben der gleichen Konzentration. Die Zahl der Nennungen einzelner Geruchseindrücke wird addiert, wobei davon ausgegangen wird, dass die Geruchsaktivität einer Verbindung höher ist, je öfter der Geruch von unterschiedlichen Testpersonen wahrgenommen und beschrieben wird.

Bei einer AEVA werden die Aromaextrakte in mehreren Stufen verdünnt und von den Testpersonen in abnehmender Konzentration abgerochen. Durch Abriechen der Verdünnungen in absteigender Konzentration wird detektiert, in welcher Verdünnung unterschiedliche Verbindungen gerade noch wahrgenommen werden können (Wahrnehmungsschwelle) [33]. Durch die AEVA kann die sensorische Relevanz der untersuchten Verbindungen bestimmt werden [34]. Im Zuge dieser Arbeit wurde die Methode der „Detection frequency“ und der AEVA miteinander kombiniert.

### 3.2.5 Identifizierung der Verbindungen

Für die eindeutige Identifizierung von Verbindungen ist die Ermittlung von Retentionsindizes unerlässlich. Diese stellen eine Beziehung zwischen der Zahl der C-Atome und der Retentionszeit einer Verbindung her. Durch Vermessung der homologen Reihe der n-Alkane können die Retentionsindizes mithilfe der Gleichung von van den Dool und Kratz berechnet werden [35] zit. n. [34]:

$$RI = 100 \times \frac{T_x - T_z}{T_{z+1} - T_z} + 100z$$

wobei  $T_x$  die Retentionszeit der Komponente  $x$ ,  $T_z$  die Retentionszeit der n-Alkane zwischen denen die Komponente  $x$  eluiert, und  $z$  und  $z + 1$  die Anzahl der C-Atome der n-Alkane  $z$  beziehungsweise  $z + 1$  darstellt. Als Bezugssystem wird die homologe Reihe der n-Alkane herangezogen. Die Vermessung muss unter gleichen experimentellen Bedingungen wie die Vermessung der Probe erfolgen. Den n-Alkanen werden Indexwerte zugeordnet, indem sie mit 100 multipliziert werden. [26].

Die endgültige Identifizierung von Verbindungen erfolgt durch drei Parameter [34].

1. Das Massenspektrum der Verbindung soll mit dem Massenspektrum derselben Verbindung in der Literatur oder mit jenem einer Referenzsubstanz übereinstimmen.
2. Die Retentionsindizes sollen mit den Retentionsindizes aus der Literatur oder mit jenen von Referenzsubstanzen übereinstimmen. Optimal ist die Bestimmung der Retentionsindizes auf zwei Säulen unterschiedlicher Polarität.

3. Die Geruchsqualität der Verbindung soll mit der einer Referenzsubstanz übereinstimmen.

### 3.2.6 Quantifizierung der Verbindungen

Zur Quantifizierung von Verbindungen muss die Peakfläche oder Peakhöhe mit der Höhe oder Fläche des Peaks eines Standards verglichen werden. Da es bei unterschiedlichen Stoffen aufgrund unterschiedlicher Detektionsempfindlichkeiten zu nicht miteinander vergleichbaren Peakflächen kommt, muss für jeden Stoff ein Verhältnis aus Stoffmenge zu Peakfläche bestimmt werden. Die Quantifizierung kann auf Basis folgender Analysemethoden erfolgen:

- Hundert-Prozent-Methoden
  - Normierung der Peakflächen durch Flächenprozent
  - Normierung der korrigierten Peakflächen durch Kalibration mit Responsefaktoren
- Externer Standard
- Interner Standard
- Normierungsstandard
- Standardaddition

Bei der Standardaddition wird eine genau definierte Menge der zu bestimmenden Substanz zu dem Probengemisch zugesetzt. Durch Zusatz steigender Konzentrationen der Reinsubstanz der zu bestimmenden Verbindung und Auftragung des Signals aus der GC-MS gegen die Konzentration, kann die Konzentration der in der Probe vorkommenden Verbindung durch Extrapolation der Gerade bis  $y=0$  im Schnittpunkt mit der Abszisse den Gehalt der gesuchten Verbindung in der Probe ergibt (Abbildung 3.6).

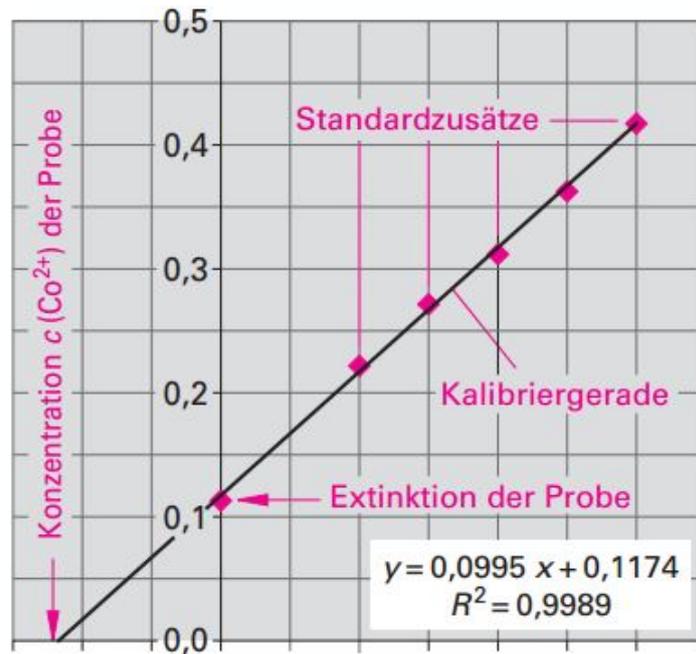


Abbildung 3.6: Ermittlung der Konzentration durch Standardaddition

Quelle: www.christiani.de; letzter Zugriff am 06.07.2014

Die Methode der Standardaddition ist besonders geeignet, wenn die Probenmatrix einen Einfluss auf das Ergebnis der Quantifizierung haben könnte [26].

Nach Erhalt der Konzentrationen einzelner Verbindungen kann deren Geruchsrelevanz durch die Berechnung des „Odor active value“ bestimmt werden. Dieser berechnet sich durch die Formel:

$$OAV = \frac{\text{Konzentration}}{\text{Geruchsschwelle}}$$

Nur Verbindungen mit einem OAV über 1 haben Einfluss auf das Gesamtaroma in einer Probe.

### 3.3 Sensorische Analyse

In der Lebensmittelsensorik dient der Mensch als sehr empfindliches Messinstrument. Es geht dabei um das Prüfen und Analysieren mit den menschlichen Sinnen [36]. Es muss zwischen analytischen Fragestellungen und hedonischen Fragestellungen unterschieden werden. In der analytischen Lebensmittelsensorik kommen unter anderem quantitativ

deskriptive sensorische Methoden zum Einsatz. Die Prüfung wird dabei von trainierten Prüfpersonen vollzogen, die nach DIN 10961 regelmäßig geschult und überprüft werden. Hedonische sensorische Prüfungen basieren auf den emotionalen Reaktionen von Konsumenten (n=100-400) und dienen dazu, das Konsumentenverhalten zu ermitteln um dies in Produktentwicklung, Marktforschung und Marketing anwenden zu können [37].

Um reproduzierbare Bedingungen für sensorische Prüfverfahren zu schaffen, wurden Normen des Deutschen Instituts für Normen (DIN <sup>3</sup>) unter anderem für die Probenvorbereitung, die sensorischen Prüfverfahren und das Prüflabor festgelegt. Jede Probe sollte in einheitlichen Mengen und Gebinden und randomisiert codiert vorbereitet werden [36]. Das Prüflabor sollte mit ausreichend identen Prüfkabinen zur räumlichen Trennung der Prüfpersonen ausgestattet sein. Außerdem sind geregelte Luftfeuchtigkeit, Temperatur und steuerbare Lichtverhältnisse vorgesehen und der Raum sollte geschützt vor akustischen Irritationen sein [38].

### **3.3.1 Physiologie: Geruch und Geschmack**

Die Sinnesleistungen Geruch und Geschmack entstehen durch die Interaktion chemischer Substanzen mit Membranmolekülen, wodurch ein Rezeptorpotential ausgelöst wird. Der Geruchssinn verfügt über hunderte Rezeptoren, während der Geschmackssinn nur fünf klar abgegrenzte Grundgeschmacksqualitäten unterscheiden kann. Besonders wichtig für das sensorische Erlebnis während des Verzehrs von Speisen ist neben Mechano- und Thermosensoren der während dem Verzehr auch über den Nasopharynx aufgenommene Geruch der Speisen.

Geschmackssinneszellen sind in Geschmacksknospen eingebettet und können durch chemische Reize elektrisch erregt werden (Abbildung 3.7). Die Sinneswahrnehmung des Geschmacks entsteht aus einem sehr komplexen Aktivierungsmuster.

---

<sup>3</sup><http://www.din.de/cmd?level=tpl-home&contextid=din>; letzter Zugriff am 20.06.2014

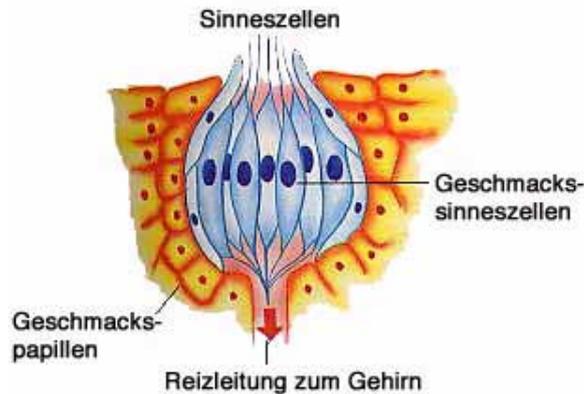


Abbildung 3.7: Menschliche Geschmacksknospe

Quelle: [www.schule-untervaz.ch/netdays/riechen/](http://www.schule-untervaz.ch/netdays/riechen/); letzter Zugriff am 17.06.2014

Das Riechepithel befindet sich am Dach der oberen Nasenhöhle und der Nasenscheidewand. Auch auf dem Umweg über Mundhöhle und Rachen gelangen Duftstoffe zu den Riechsinneszellen und leisten damit einen wesentlichen Beitrag zum sensorischen Gesamteindruck. Im Riechepithel finden sich neben Stütz- und Basalzellen Riechsinneszellen, in die die Rezeptoren integriert sind. (Abbildung 3.8).

Der Mensch verfügt über eine Vielzahl verschiedener Rezeptoren im primären Riechepithel und ist dadurch in der Lage, tausende von Gerüchen zu unterscheiden. Die Schwellenwerte vieler flüchtiger Verbindungen sind sehr gering, sodass Gerüche auch in sehr geringen Konzentrationen oder aus weiter Entfernung wahrgenommen werden können.

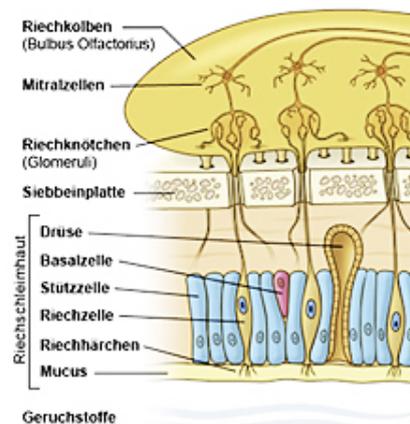


Abbildung 3.8: Aufbau der menschlichen Riechschleimhaut

Quelle: <http://www.planet-schule.de/sf/multimedia-interaktive-animationen-detail.php?projekt=nase>; letzter Zugriff am 06.07.2014

Jeder Duftstoff aktiviert eine Auswahl an Rezeptoren, sodass je nach Kombination der Aktivierung ein Geruchseindruck entsteht [39].

### 3.3.2 Sensorische Prüfverfahren

Sensorische Prüfverfahren sollten so gewählt werden, dass eine statistische Auswertung möglich ist und die erforderlichen Informationen daraus entnommen werden können. Es gibt unterschiedliche Prüfverfahren, von jenen jedoch nur die in dieser Arbeit angewandten näher beschrieben werden sollen [16]:

- Unterschiedsprüfung
  - Paarweise Unterschiedsprüfung
  - Dreiecksprüfung (Triangeltest)

In einem Triangeltest werden drei Proben angeboten, von welchen zwei identisch sind und eine abweichend ist. Die abweichende Probe soll von den Prüfpersonen festgestellt werden. Die Wahrscheinlichkeit, durch Zufall ein richtiges Ergebnis zu erzielen, sinkt bei der Dreiecksprüfung im Vergleich zur paarweisen Unterschiedsprüfung von 50 auf 33,3 %, weshalb die Dreiecksmethode aus statistischen Gründen vorzuziehen ist.
  - Duo-Trio-Prüfung
- Beschreibende Prüfung
  - Einfach beschreibende Prüfung (deskriptive Analyse)

Die Prüfproben werden mit frei wählbaren Worten nach den sensorischen Eindrücken beschrieben.
  - Profilprüfung
  - Verdünnungsprüfung
- Bewertende Prüfungen
  - Klassifizierungsprüfung
  - Rangordnungsprüfung

Es werden mehrere mit sich, aufgrund eines vorgegebenen Kriteriums, unterscheidende Prüfproben vorgelegt, die durch die Prüfpersonen in eine Rangfolge gebracht werden sollen.
  - Bewertende Prüfung mit Skale

- Schwellenprüfung
- Projective Mapping (Napping®)

Die Prüfpersonen ordnen die ihnen vorgelegten Proben entsprechend derer Ähnlichkeiten beziehungsweise Unähnlichkeiten auf einem Blatt Papier an. Die Attribute, aufgrund derer die Anordnung erfolgt, können von den Prüfpersonen selbst gewählt werden. Die Auswertung erfolgt im Anschluss durch eine Hauptkomponentenanalyse (PCA) mit dem Statistikprogramm Unscrambler®. Mit einer Hauptkomponentenanalyse werden multivariate Daten auf eine zweidimensionale Ebene gebracht, um diese anschaulicher zu machen. Sich einander sehr ähnliche Daten werden zu Clustern zusammengefasst, während sich stark unterscheidende Daten in der Grafik räumlich getrennt werden <sup>4</sup>.

---

<sup>4</sup>[http://www.statistics4u.info/fundstat\\_germ/cc\\_pca.html](http://www.statistics4u.info/fundstat_germ/cc_pca.html); letzter Zugriff am 18.06.2014

## 4 Proben

Als Proben wurden unterschiedliche Apfelsorten des Erntejahres 2013 herangezogen. Eine Übersicht aller verwendeten Äpfel findet sich in Abbildung 4.1.

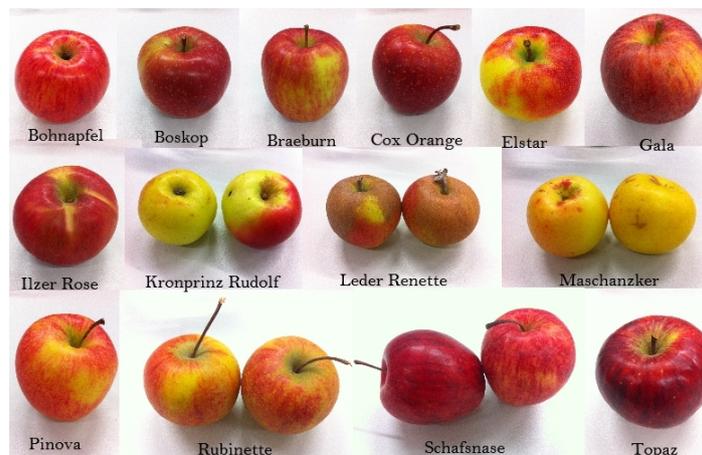


Abbildung 4.1: Analysierte Apfelsorten

Die Ernte erfolgte je nach Sorte im Zeitraum zwischen Oktober und Mai mit dementsprechender Zwischenlagerung bis zur Weiterverarbeitung beziehungsweise Messung der Apfelproben. Die Lagerung erfolgte gekühlt und abgedunkelt und unter regelmäßiger Lüftung.

Die unversehrten Äpfel wurden einerseits von der landwirtschaftlichen Versuchsanstalt des Landes Steiermark in Haidegg und der steirischen Landwirtschaftskammer, andererseits von ausgewählten Bauern am Grazer Kaiser Josef Markt bezogen. Es wurde darauf geachtet, ausschließlich reinsortige Äpfel auszuwählen.

Eine Auflistung der zur Analyse herangezogenen unversehrten Äpfel und deren Reifezeitpunkte findet sich in Tabelle 4.1 <sup>1</sup> [40].

---

<sup>1</sup><http://www.apfel.ch/frameset.aspx?section=hm2&strhm=produkte;> letzter Zugriff am 17.06.2014

Tabelle 4.1: Reife aller analysierten unversehrten Apfelsorten

| <b>Apfelsorte</b> | <b>Pflückreife</b>              | <b>Genussreife</b>        |
|-------------------|---------------------------------|---------------------------|
| Bohnapfel         | Ende Oktober                    | bis Mai                   |
| Boskop            | Mitte Oktober                   | November bis März         |
| Braeburn          | Ende Oktober                    | Januar bis Mai            |
| Cox Orange        | Ende September - Mitte Oktober  | Oktober - Jänner          |
| Elstar            | Mitte September                 | Ende September - Dezember |
| Gala              | Ende September                  | Ende September - Februar  |
| Golden Delicious  | Anfang Oktober                  | Ende Oktober - Januar     |
| Ilzer Rose        | Mitte Oktober                   | November - März           |
| Kronprinz Rudolf  | Ende September                  | November - Februar        |
| Leder Renette     | Mitte Oktober                   | Dezember - April          |
| Maschanzker       | Oktober                         | November - März           |
| Pinova            | Ende September                  | Oktober - Februar         |
| RubINETTE         | Anfang Oktober                  | Mitte Oktober - Dezember  |
| Schafsnase        | Ende September                  | Oktober - Februar         |
| Topaz             | Ende September - Anfang Oktober | November - März           |

Die von einigen Sorten produzierten Apfelsäfte wurden unter standardisierten Bedingungen an der Landwirtschaftlichen Versuchsanstalt Haidegg und in der ländlichen Produktion sortenrein gepresst und in Flaschen abgefüllt und ebenfalls bis zur weiteren Analyse bei etwa 6 °C gelagert.

Als Streuobst-Apfelsorten wurden für die Produktion der Säfte die am weitesten verbreiteten Apfelsorten ausgewählt, um diese im Anschluss mit den Säften aus Plantageanbau vergleichen zu können.

Für die Analyse der unversehrten Äpfel wurden gesamt acht alte Apfelsorten herangezogen, um das breite aromatische Spektrum dieser Äpfel möglichst gut abdecken zu können. Zum Vergleich dieser alten Apfelsorten wurden sieben neue Apfelsorten ausgewählt. Ein Überblick über die verwendeten Apfelsorten findet sich in Tabelle 4.2.

Tabelle 4.2: Probenübersicht

| Sorte            | alte Sorte | neue Sorte | Saft |
|------------------|------------|------------|------|
| Bohnapfel        | x          |            | x    |
| Boskop           | x          |            |      |
| Braeburn         |            | x          | x    |
| Cox Orange       | x          |            |      |
| Elstar           |            | x          |      |
| Gala             |            | x          |      |
| Golden Delicious |            | x          | x    |
| Ilzer Rose       | x          |            |      |
| Kronprinz Rudolf | x          |            | x    |
| Leder Renette    | x          |            |      |
| Maschanzker      | x          |            | x    |
| Pinova           |            | x          |      |
| RubINETTE        |            | x          |      |
| Schafsnase       | x          |            |      |
| Topaz            |            | x          |      |

Jede Apfelsorte besitzt sortentypische Charakteristika, die im Rahmen dieser Arbeit analysiert werden sollen.

# 5 Experimenteller Teil

In diesem Kapitel wird erläutert, wie die Analyse der Basisparameter, als auch die sensorische und gaschromatographische Analyse durchgeführt wurden. Besonders hohe Bedeutung trägt dabei eine adäquate Probenvorbereitung.

## 5.1 Sensorische Untersuchung

Die sensorischen Analysen erfolgten unter Einsatz eines aus 15 erfahrenen und geprüften Mitgliedern bestehenden Sensorik-Panels. Alle Prüfpersonen erfüllen die Anforderungen nach DIN 10961 [41]. Alle Proben wurden einheitlich vorbereitet und den Prüfpersonen in einem nach DIN 10962 [42] genormten Sensoriklabor zur Beurteilung angeboten (siehe Abbildung 5.1).



Abbildung 5.1: Kabine im DIN genormten Sensoriklabor

### 5.1.1 Sensorische Schulung

Um die Mitglieder des Sensorikpanels in Hinblick auf das typische Apfelaroma zu schulen, wurden mehrere produktspezifische Schulungen durchgeführt. Dazu wurden mit apfelty-

pischen Geruchsstandards versetzte Riechstreifen vom Sensorikpanel abgerochen, damit sich die Nase an die apfeltypischen Aromen gewöhnt und die Beschreibung der Gerüche geschult wird. Die verwendeten Geruchsstandards (in Ethanol, 96 % finden sich in Tabelle 5.1.

Tabelle 5.1: Für Riechsteifentestes verwendete Geruchsstandards

| Substanz                                  | Konzentration [%] |
|---|-------------------|
| Linalool                                  | 1                 |
| beta-Damascenon                           | 1                 |
| ( <i>E</i> )-2-Hexenal                    | 1                 |
| Isoamylacetat                             | 1                 |
| Ethylbutanoat                             | 1                 |
| 1-Hexanal                                 | 1                 |
| Ethyl-2,4-decadienoat                     | 1                 |
| ( <i>Z</i> )-3-Hexenol                    | 1                 |
| Ethyl-2-methylbutanoat                    | 1                 |
| 1-Heptanol                                | 1                 |
| Hexylacetat                               | 0,1               |
| Butylacetat                               | 2                 |
| 1-Hexanol                                 | 1                 |
| ( <i>E</i> )-2-Hexenol                    | 1                 |
| gamma-Decalacton                          | 1                 |
| ( <i>E</i> ), ( <i>Z</i> )-2,6-Nonadienal | 0,5               |
| Benzaldehyd                               | 2                 |
| 3-Methyl-1-butanol                        | 1                 |

Weiters wurde das Sensorikpanel durch in ihrem Zucker- und Säuregehalt variierende Saftproben auf die Matrix Apfelsaft eingestimmt. Es wurden mehrere Triangeltests mit kommerziell erhältlichem Apfelsaft und zugesetzten Zucker- und Zitronensäuregehalten, wie aus Tabelle 5.2 ersichtlich wird, im Zuge der Schulung durchgeführt.

Tabelle 5.2: Zur Schulung durchgeführte Triangeltests

| Test | Apfelsaft: Ausgangsprobe                  | veränderter Apfelsaft                 |
|------|---|---------------------------------------|
| 1.1  | Apfelsaft (naturtrüb, 100 %)              | +20% Birnensaft (naturtrüb)           |
| 1.2  | Apfelsaft (100 %)                         | +10 g/L Saccharose                    |
| 1.3  | Apfelsaft (100 %) + 0,2 g/L Zitronensäure | + 1 g/L Zitronensäure                 |
| 2.1  | Apfelsaft (100 %)                         | +15 g/L Zucker                        |
| 2.2  | Apfelsaft (100 %) + 0,2 g/L Zitronensäure | +1,5 g/L Zitronensäure                |
| 2.3  | Apfelsaft (100 %)                         | +15 g/L Zucker, + 1 g/L Zitronensäure |

Abschließend erfolgte eine sensorische Schulung mittels einer Rangordnungsprüfung. Dafür wurde einem beliebigen Apfelsaft (100 % Apfel) in aufsteigenden Konzentrationen Zucker beziehungsweise Zitronensäure zugefügt. Die unterschiedlichen zufallsnummerierten Saftproben sollten im Anschluss von dem Sensorikpanel nach steigendem Zucker-/Säuregehalt gereiht werden. Der verwendete Apfelsaft hatte laut Herstellerangaben eine Zuckerkonzentration von 9,7 g/100 mL. Die zugefügten Zucker-/Säurekonzentrationen sind in Tabelle 5.3 übersichtlich aufgelistet.

Tabelle 5.3: Zugefügte Konzentrationen: Rangordnungsprüfung

| Rangordnungstest | zugefügte Konzentration<br>[g/L] |
|------------------|----------------------------------|
| Zucker           | 0,5                              |
|                  | 3,5                              |
|                  | 6,5                              |
|                  | 10                               |
| Zitronensäure    | 0,1                              |
|                  | 0,35                             |
|                  | 0,75                             |
|                  | 1,5                              |

### 5.1.2 Sensorische Untersuchung der unversehrten Äpfel

Zur Analyse der unversehrten Äpfel wurden je nach Fruchtgröße 2-3 ganze Äpfel in geruchsneutrale, verschließbare Gläser aliquotiert (Abbildung 5.2).



Abbildung 5.2: Unversehrte Äpfel in Gläsern

Die Gläser wurden während der sensorischen Untersuchung so gut wie möglich geschlossen gehalten und nur während des Abriechens geöffnet. Dadurch konnten die durch die unversehrte Frucht abgesonderten primären Aromastoffe erfasst, und mittels einer deskriptiven Analyse festgehalten werden. Im Anschluss wurde ein Projective Mapping mit den sich in den Gläsern befindlichen Apfelsorten auf Basis derer Ähnlichkeiten beziehungsweise Unähnlichkeiten durchgeführt.

Um auch den Geschmack und damit das Aroma am Gaumen darstellen zu können, wurden die Apfelfrüchte frisch in Viertel geschnitten und vom Sensorikpanel ebenfalls deskriptiv beschrieben und im Rahmen eines Projective Mappings auf einem Blatt Papier angeordnet (Abbildung 5.3).



Abbildung 5.3: Apfelspalten für das Projective Mapping

### 5.1.3 Sensorische Untersuchung der Saftproben

Die Apfelsaftproben wurden nach umfangreicher Schulung ebenfalls auf Basis ihres Geruchs als auch ihres Geschmacks deskriptiv beurteilt. Dazu wurden die bis zur Testung im Kühlraum gelagerten Säfte auf Raumtemperatur vortemperiert und dem Sensorikpanel in klaren, zufallsnummerierten Weingläsern angeboten (Abbildung 5.4).



Abbildung 5.4: Apfelsaft für die deskriptive Beschreibung

Im Anschluss wurden die Säfte wiederum im Zuge eines Projective Mappings basierend auf dessen Ähnlichkeiten beziehungsweise Unähnlichkeiten auf einem Blatt Papier platziert. Eine Übersicht über alle durchgeführten sensorischen Untersuchungen findet sich in Tabelle 5.4.

Tabelle 5.4: Übersicht der sensorischen Analysen

| Sensorische Untersuchung                                  | Teilnehmer | Datum          |
|---|------------|----------------|
| Riechstreifentest   | 13         | 23.10.2013     |
| Triangeltest (Zucker/Säure)                               | 13         | 30.10.2013     |
| Deskriptive Beurteilung unversehrte Äpfel                 | 13         | 13./14.11.2013 |
| Projective Mapping unversehrte Äpfel (Geruch + Geschmack) | 13         | 20.11.2013     |
| Triangeltest (Zucker/Säure)                               | 15         | 27.11.2013     |
| Projective Mapping unversehrte Äpfel (Geruch)             | 9          | 04.12.2013     |
| Rangordnungsprüfung (Zucker/Säure)                        | 11         | 15.01.2014     |
| Riechstreifentest   | 12         | 16.01.2014     |
| Deskriptive Geruchs/-Geschmacksbeschreibung Apfelsäfte    | 14         | 21.01.2014     |
| Projective Mapping (Apfelsäfte)                           | 14         | 21.01.2014     |

## 5.2 Analyse von Zucker- und Säuregehalt

Zur Analyse der Zucker- und Säurekonzentration der Apfelsäfte wurden die Proben auf 21 °C vortemperiert. Zur Analyse des Zuckergehalts der Proben wurde % Brix Gehalt der Proben mit einem Refraktometer gemessen. Dazu wurde ein Tropfen des Apfelsafts auf das Refraktometer getropft, vermessen und jede Bestimmung dreifach durchgeführt. Zwischen jeder Probe wurde die Linse des Refraktometers gründlich mit Wasser gespült und das Gerät mit dem Wasser wieder auf Null tariert.

Zur Bestimmung der Gesamtsäure der Apfelsaftproben wurde eine Titration mit Blaulauge mit einem Probenvolumen von je 10 mL bis zu einem Farbumschlag von gelb auf grün titriert. 1 mL Blaulauge entspricht dabei 1 g/L Gesamtsäure.

## 5.3 GC-MS

Für die gaschromatographische Analyse und Detektion durch Massenspektrometrie mussten die Proben einheitlich vorbereitet werden. Die Flüssigproben verblieben während der vollautomatischen Messung mittels Autosampler gekühlt. Zur späteren Identifizierung der Verbindungen wurden bei jeder Messreihe 100 ng eines n-Alkan-Gemisches in Methanol (C5-C26) vermessen. Außerdem wurden am Ende jeder Messreihe 100 ng absolut eines Testgemischs einiger Verbindung in Methanol (alpha-Pinen, beta-Pinen, p-Chymen, 1,8-Cineol, Menthol, Methyldecanoat, Acenaphtylen, Acenaphthen, 1-Dodecanol) vermes-

sen, um mögliche Empfindlichkeitsverluste, die im Laufe der Messung aufgetreten sind, detektieren zu können [43]. Die Verbindungen wurden auf Basis der Untersuchungen von Kovats et al [44] ausgewählt.

### 5.3.1 Probenvorbereitung unversehrte Äpfel

Um die flüchtigen Substanzen in der Gasphase über den unversehrten Äpfeln messen zu können, mussten diese in einem großen verschließbaren Glas aufbewahrt werden. Dazu wurden die Gläser mit Aceton gespült und etwa 30 Minuten im Ofen bei 100 °C ausgeheizt, um störende Fremdgerüche auf einem Minimum zu halten. In jedes Glas wurden 2-3 Äpfel mit einem Gesamtgewicht von ca. 300 g eingewogen. Die genauen Einwaagen finden sich in Tabelle 5.5.

Tabelle 5.5: Einwaagen der unversehrten Äpfel

| Apfelsorte       | Einwaage [g] |
|------------------|--------------|
| Bohnapfel        | 287,4        |
| Boskop           | 406,7        |
| Braeburn         | 341,4        |
| Cox Orange       | 301,2        |
| Elstar           | 326,5        |
| Gala             | 353,1        |
| Golden Delicious | 427,9        |
| Ilzer Rose       | 320,4        |
| Kronprinz Rudolf | 297,7        |
| Leder Renette    | 324,8        |
| Maschanzker      | 285,3        |
| RubINETTE        | 287,7        |
| Schafsnase       | 293,5        |
| Topaz            | 286,4        |

Im Anschluss wurden die mit den Äpfeln befüllten Gläser mit einem Deckel aus Teflon mit für die Faser passenden Septen verschlossen, und etwa 10 Minuten verschlossen gehalten, damit sich in der Gasphase über den Äpfeln ein Gleichgewicht einstellen konnte. Zur Analyse der unversehrten Äpfel wurde eine Faserhalterung mit SPME Supelco 50/30  $\mu\text{m}$  DVB/Carboxen/PDMS Faser mit einer Länge von 2 cm verwendet. Die vor der Exposition ausgeheizte Faser wurde dann durch das Septum im Glas platziert und fixiert und 10 Minuten bei Raumtemperatur exponiert (Abbildung 5.5). Danach wurden die

Proben gaschromatographisch vermessen. Die genauen Parameter finden sich in Tabelle 5.6.



Abbildung 5.5: Exposition der SPME PDMS Faser mittels PFS

Tabelle 5.6: GC-MS Parameter für die Messung der unversehrten Äpfel, unpolare Säule

| GC-MS Parameter                     |                                       |
|-------------------------------------|---------------------------------------|
| Geräteparameter                     |                                       |
| Gaschromatograph                    | Agilent Technologies 5975C VLMSD      |
| Detektor                            | MSD, Triple-Axis Detector, EI (70 eV) |
| Säulenparameter                     |                                       |
| Säule                               | HP-5                                  |
| Säulelänge                          | 30 m                                  |
| Säulendurchmesser                   | 250 $\mu\text{m}$                     |
| Schichtdicke                        | 1 $\mu\text{m}$                       |
| Methodenparameter                   |                                       |
| Trägergas                           | Helium                                |
| Injektortemperatur                  | 270 °C                                |
| Detektortemperatur                  | 280 °C                                |
| Injektionsmodus                     | Splitless                             |
| Mode                                | Constant flow                         |
| Flussrate                           | 31 cm/s                               |
| Messmodus                           | scan                                  |
| Massenbereich                       | 20-250 amu                            |
| Solvent Delay                       | 0 min                                 |
| Temperaturprogramm                  |                                       |
| -10 °C (1 min) - 12 °C/min - 280 °C |                                       |

### 5.3.2 Probenvorbereitung Flüssigproben

#### GC-MS: unpolare Säule

Die Apfelsaftproben wurden genau wie die unversehrten Äpfel gaschromatographisch vermessen und die Signale durch einen massenselektiven Detektor aufgezeichnet. Gewaschene, mit Aceton gespülte, ausgeheizte und wieder abgekühlte Headspace SPME Vials wurden jeweils mit einem Glasmagnetührer versetzt und es wurden je 100  $\mu\text{L}$  der flüssigen Proben zupipettiert, bevor die Vials mit Headspace-Verschlusskappen fest verschlossen wurden. Als Leerwert wurde ein leeres, mit einem Glasmagnetührer versetztes Vial vermessen. Die Proben wurden randomisiert und in Vierfachbestimmungen vermessen. Als Faser wurde eine Supelco 50/30  $\mu\text{m}$  DVB/Carboxen/PDMS Stable Flex Faser mit einer Länge von 2 cm verwendet. Die Exposition der Faser folgte automatisiert bei 40 °C und 20 Minuten.

Die Parameter der gaschromatographischen Messung der Flüssigproben sind aus Tabelle 5.7 ersichtlich.

Tabelle 5.7: GC-MS Parameter für die Messung der Apfelsäfte, unpolare Säule

| <b>GC-MS Parameter</b>  |                                  |
|---|----------------------------------|
| Geräteparameter   |                                  |
| Gaschromatograp   | Agilent Technologies 5975C VLMSD |
| Detektor  | MSD, Triple-Axis Detector, EI    |
| Säulenparameter   |                                  |
| Säule   | HP-5                             |
| Säulelänge  | 30 m                             |
| Säulendurchmesser   | 250 $\mu\text{m}$                |
| Schichtdicke  | 1 $\mu\text{m}$                  |
| Methodenparameter   |                                  |
| Trärgas   | Helium                           |
| Injektortemperatur  | 270 $^{\circ}\text{C}$           |
| Detektortemperatur  | 280 $^{\circ}\text{C}$           |
| Injektionsmodus   | Splitless                        |
| Mode  | Constant flow                    |
| Flussrate   | 31 cm/s                          |
| Messmodus   | scan                             |
| Massenbereich   | 20-250 amu                       |
| Solvent Delay   | 5 min                            |
| Temperaturprogramm  |                                  |
| -10 $^{\circ}\text{C}$ (1 min) - 8 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ - 280 $^{\circ}\text{C}$ |                                  |

### **GC-MS: polare Säule**

Um auch die polaren Verbindungen im Saft detektieren zu können, wurden die flüssigen Proben auch auf einer polaren Säule (WAX) vermessen. Dazu wurden die Proben wie in Kapitel 5.3.2 beschrieben vorbereitet. Für diese Messung wurde eine randomisierte Zweifachbestimmung durchgeführt. Die genauen Parameter finden sich in Tabelle 5.8.

Tabelle 5.8: GC-MS Parameter für die Messung der Apfelsäfte, polare Säule

| <b>GC-MS Parameter (WAX)</b>      |                    |
|-----------------------------------|--------------------|
| Geräteparameter                   |                    |
| Gaschromatograph                  | Shimadzu GC2010    |
| Detektor                          | GCMS-QP2010 Plus   |
| Säulenparameter                   |                    |
| Säule                             | ZB-Wax plus        |
| Säulelänge                        | 20 m               |
| Säulendurchmesser                 | 0,18 mm            |
| Schichtdicke                      | 0,18 $\mu\text{m}$ |
| Methodenparameter                 |                    |
| Trägergas                         | Helium             |
| Injektortemperatur                | 250 °C             |
| Ofentemperatur                    | 40 °C              |
| Injektionsmodus                   | Splitless          |
| Mode                              | Constant flow      |
| Flussrate                         | 35 cm/s            |
| Messmodus                         | scan               |
| Massenbereich                     | 46 - 250 amu       |
| Solvent Delay                     | 0,5 min            |
| Temperaturprogramm                |                    |
| 40 °C (1 min) - 8 °C/min - 240 °C |                    |

## 5.4 GC-O

Um die geruchsaktiven Verbindungen im Saft identifizieren zu können, wurde für die Säfte der alten Streuobst Sorten Bohnapfel, Maschanzker und Kronprinz-Rudolf und zum Vergleich für die Säfte der neuen Apfelsorten Braeburn und Golden Delicious eine GC-O durchgeführt. Zur optimalen Identifizierung der geruchsaktiven Verbindung wurde ein geschultes Panel von 5 geschulten Personen eingesetzt. Die Analyse erfolgte durch eine Kombination der Detection Frequency und der AEVA. Unterschiedliche Volumina der Proben (500  $\mu\text{L}$ , 250  $\mu\text{L}$ , 50  $\mu\text{L}$ ) wurden in mit Glasmagnetührern versehene geruchsneutrale Headspace Vials pipettiert und diese mit einer Headspace Kappe verschlossen. Die Exponation erfolgte mit einer SPME Faser im Heizblock und unter Magnetührung für 20 Minuten bei 40 °C.

Die genauen Parameter zur Messung sind aus Tabelle 5.9 ersichtlich.

Tabelle 5.9: GC-O Parameter, unpolare Säule

| <b>GC-FID</b>                            |                         |
|--|-------------------------|
| Geräteparameter                          |                         |
| Gaschromatograph                         | Hewlett-Packard 5890 II |
| Detektor                                 | FID                     |
| Sniffing Port                            | Gerstel ODP             |
| Injektionsmodus                          | Splitless               |
| Splitverhältnis                          | 1:1 (FID:OD)            |
| Säulenparameter                          |                         |
| Säule                                    | DB-5                    |
| Säulelänge                               | 30 m                    |
| Säulendurchmesser                        | 0,32 mm                 |
| Schichtdicke                             | 0,25 $\mu\text{m}$      |
| Trärgas                                  | Helium                  |
| Methodenparameter                        |                         |
| Injektortemperatur                       | 270 °C                  |
| Detektortemperatur                       | 300 °C                  |
| Injektionsmodus                          | Splitless               |
| Säulenvordruck                           | 1 bar                   |
| Constant pressure                        | 0,98 bar                |
| Temperaturprogramm                       |                         |
| -35°C (1 min) - 10°C/min - 280°C (1 min) |                         |

Außerdem wurden die selben Proben auch auf einer polaren Säule vermessen, um eine symmetrischere Peakform polarer Verbindungen zu gewährleisten. Außerdem können durch zusätzliche Vermessung auf einer polaren Säule koeluiierende Verbindungen detektiert werden. Die Probenvorbereitung erfolgte wie in diesem Kapitel weiter oben beschrieben, allerdings wurde eine Probenmenge (500  $\mu\text{L}$ ) vermessen. Außerdem wurden zur Analyse nur 3 Personen aus dem Panel, die in vorherigen Versuchen gute Reproduzierbarkeit aufwiesen herangezogen, da die Ergebnisse der Analyse nicht für eine „Detection frequency“ oder eine AEVA herangezogen werden sollten, sondern der sicheren Identifizierung der Verbindungen dienen.

Die Geräte- und Methodenparameter der gaschromatographischen Analyse auf der polaren Säule finden sich in Tabelle 5.10.

Tabelle 5.10: GC-O Parameter, polare Säule

| <b>GC - FID</b>                 |                             |
|---------------------------------|-----------------------------|
| Geräteparameter                 |                             |
| Gaschromatograp                 | Hewlett Packard 5890 Series |
| Detektor                        | FID                         |
| Sniffing Port                   | Gerstel ODP                 |
| Injektionsmodus                 | Splitless                   |
| Splitverhältnis                 | 1:1 (FID:OD)                |
| Säulenparameter                 |                             |
| Säule                           | ZB-WAX plus                 |
| Säulelänge                      | 30 m                        |
| Säulendurchmesser               | 0,32 mm                     |
| Schichtdicke                    | 0,25 $\mu\text{m}$          |
| Säulenvordruck                  | 1,06 bar                    |
| Trägergas                       | Helium                      |
| Methodenparameter               |                             |
| Injektortemperatur              | 270 °C                      |
| Detektortemperatur              | 260 °C                      |
| Injektionsmodus                 | Splitless                   |
| Temperaturprogramm              |                             |
| 35°C (1 min) - 10°C/min - 260°C |                             |

## 5.5 Quantifizierung mittels Standardaddition

Da die Peakflächen zur Konzentrationsabschätzung nur unzulänglich genau sind, wurde zur Quantifizierung einiger Verbindungen einer Standardadditionsanalyse durchgeführt. Hierzu wurden wichtige Verbindungen durch die genaue Analyse der zuvor durchgeführten Messungen festgestellt und genau bekannte Mengen an Reinsubstanzen dieser Verbindungen dem Apfelsaft zugesetzt. Durch die entsprechende Vergrößerung der Peakflächen kann die genaue Konzentration der Substanzen im Apfelsaft ermittelt werden.

Die für die Standardaddition ausgewählten Verbindungen und deren Vorkommen in den einzelnen Apfelsorten wird aus Tabelle 5.11 ersichtlich.

Tabelle 5.11: Substanzen zur Quantifizierung und Vorkommen in Apfelsäften

| Substanz               | Bohnapfel | Maschanzker | Kronprinz-Rudolf |
|------------------------|-----------|-------------|------------------|
| Ethylbutanoat          | X         |             | X                |
| Butylacetat            | X         | X           | X                |
| Ethyl-2-methylbutanoat | X         |             | X                |
| ( <i>E</i> )-2-Hexenal | X         | X           | X                |
| 1-Hexanol              | X         | X           | X                |
| Hexylacetat            | X         | X           | X                |
| beta-Damascenon        | X         | X           | X                |

Zur Vereinfachung des Arbeitens wurde zu Beginn ein alle ausgewählten Standardsubstanzen enthaltender Standard hergestellt. Es wurden gesamt 50 mL mit einer Konzentration der Reinsubstanzen von etwa 1 g/L in Methanol erstellt.

Die genauen Einwaagen und die Reinheiten der Reinsubstanzen sind in Tabelle 5.12 aufgelistet.

Tabelle 5.12: Standardlösung: Einwaagen

| Reinsubstanz           | Einwaage [mg] | Reinheit [%] |
|------------------------|---------------|--------------|
| Ethylbutanoat          | 55,41         | 99           |
| Butylacetat            | 62,56         | 99           |
| Ethyl-2-methylbutanoat | 65,84         | 98           |
| ( <i>E</i> )-2-Hexenal | 58,25         | 95           |
| 1-Hexanol              | 54,40         | 98           |
| Hexylacetat            | 64,70         | 99           |
| beta-Damascenon        | 58,01         | 98           |

Aus der erstellten Standardlösung wurden zur anschließenden Analyse entsprechende Verdünnungen erstellt, um anschließend eine Absolutkonzentration von 10, 20 und 30 ng zu den Saftproben zuzusetzen. Das Probenvolumen betrug jeweils 100  $\mu\text{L}$  und das Gesamtvolumen im Vial betrug immer 130  $\mu\text{L}$ . Um die Menge an Methanol bei jeder Probe konstant zu halten, wurde auch bei den unveränderten Proben die Differenzmenge zum Gesamtvolumens mit Methanol beglichen. Als Leerwert diente ein leeres Vial mit Glasmagnetprüher. Die Messung erfolgte randomisiert und im Doppelansatz.

# 6 Ergebnisse und Diskussion

In dem Kapitel Ergebnisse und Diskussion sollen die Ergebnisse der Arbeit präsentiert und ausführlich diskutiert werden.

## 6.1 Sensorische Prüfung

Die Ergebnisse der sensorischen Prüfungen durch das Sensorikpanel je nach Verfügbarkeit bestehend aus maximal 15 geschulten Personen werden in diesem Kapitel präsentiert.

### 6.1.1 Schulungsergebnisse

Die Ergebnisse der Beschreibungen der Geruchsstandards finden sich in Tabelle 6.1. Als Anhaltspunkt dienten Geruchsbeschreibungen aus der Literatur <sup>1</sup>.

---

<sup>1</sup>Quelle: <http://www.thegoodscentcompany.com/>; letzter Zugriff am 02.06.2014

Tabelle 6.1: Schulungsergebnisse des Riechstreifentests

| Substanz               | Geruchsbeschreibung                                    | Geruchsbeschreibung                                    |
|------------------------|--|--|
|                        | Panel  | Literatur  |
| Linalool               | frisch, fruchtig, zitrus,<br>floral, würzig            | zitrus, Orange, floral,<br>erdig                       |
| beta-Damascenon        | fruchtig, stechend, würzig,<br>Orange, herb            | süß, fruchtig, erdig,<br>floral                        |
| (E)-2-Hexenal          | grün, grasig, Apfel,<br>Blatt, frisch                  | blattgrün, fruchtig,<br>scharf                         |
| Isoamylacetat          | ranzig, Kekse, süßlich, gekochte Kartoffel             | süß, Banane, fruchtig,<br>„estrig“, reif               |
| Ethylbutanoat          | fruchtig, Apfel, süß,<br>Kochnote                      | süß, fruchtig,<br>Tutti Frutti                         |
| 1-Hexanol              | süßlich, dumpf, fettig,<br>grün, grasig                | grün, fettig, Blattgrün,<br>fruchtig, „holzige“        |
| Ethyl-2,4-decadienoat  | süß, Birne, überreif                                   | Birne, süß, fruchtig,<br>erdig, „holzige“              |
| (Z)-3-Hexenal          | süß, Apfel, fruchtig,<br>künstlich, Banane             | grün, „grasig“, Melone,<br>frisch                      |
| Ethyl-2-methylbutanoat | Erdbeere, süß, Bonbon,<br>künstlich, Vanille           | fruchtig, „estrig“, beerig,<br>tropisch                |
| 1-Heptanol             | muffig, fettig, würzig,<br>metallisch, medizinal, Pilz | staubig, stechend, Blattgrün,<br>fruchtig              |
| Hexylacetat            | fruchtig, süß, floral,<br>überreif, Birne              | fruchtig, süß, „grün“, fettig,<br>frisch, Apfel, Birne |
| Butylacetat            | nussig, süß, erdig,<br>modrig                          | stechend, fruchtig,<br>Banane                          |
| 1-Hexanol              | süß, fruchtig, unreif,<br>grün                         | stechend, fruchtig,<br>süß                             |
| (E)-2-Hexenol          | stechend, grün, medizinal                              | frisch, fettig,<br>grün, würzig                        |
| gamma-Decalacton       | süß, Pfirsich, „milchig“,<br>floral, Karamell          | fruchtig, Pfirsich, „sahnig“,<br>süß, fettig           |
| (E),(Z)-2,6-Nonadienal | Gurke, „grün“, frisch                                  | „grün“, Gurke, Melone,<br>fettig                       |
| Benzaldehyd            | blumig, Marzipan, Mandel, würzig                       | Mandel, fruchtig, „pulvrig“,<br>nussig                 |
| 3-Methyl-1-Butanol     | dumpf, „schweißig“, Malz                               | Cognac, Banane,<br>fruchtig, stechend                  |

Aus den Ergebnissen in der Tabelle wird ersichtlich, dass die Geruchsbeschreibungen der Teilnehmer der Schulung weitestgehend mit den Geruchsbeschreibungen der Literatur übereinstimmen. Dies gilt als wichtige Voraussetzung für die weiteren sensorischen Analysen und den Einsatz des Sensorikpanels für spätere deskriptive Analysen. Weiters wurden Triangeltests mit der Matrix Apfelsaft durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Tests sind in Tabelle 6.2 aufgelistet.

Tabelle 6.2: Ergebnisse der Triangeltests

| Test | Apfelsaft: Ausgangsprobe  | veränderter Apfelsaft         | Richtig [%] |
|------|---------------------------|-------------------------------|-------------|
| 1.1  | Saft, pur, naturtrüb      | +20% Birnensaft, naturtrüb    | 54          |
| 1.2  | Saft, pur                 | +10 g/L Saccharose            | 62          |
| 1.3  | Saft, pur + 0,2 g/Säure   | + 1 g/L Säure                 | 23          |
| 2.1  | Saft, pur                 | +15 g/L Zucker                | 86          |
| 2.2  | Saft, pur + 0,2 g/L Säure | +1,5 g/L Zitronensäure        | 86          |
| 2.3  | Saft, pur                 | +15 g/L Zucker, + 1 g/L Säure | 80          |

Die Ergebnisse der durchgeführten Rangordnungsprüfung finden sich in Tabelle 6.3.

Tabelle 6.3: Ergebnisse der Rangordnungsprüfung

| Rangordnungstest | zugefügte Konzentration<br>[g/L] | Richtig<br>[%] |
|------------------|----------------------------------|----------------|
| Zucker           | 0,5                              | 54             |
|                  | 3,5                              |                |
|                  | 6,5                              |                |
|                  | 10                               |                |
| Zitronensäure    | 0,1                              | 54             |
|                  | 0,35                             |                |
|                  | 0,75                             |                |
|                  | 1,5                              |                |

Durch die umfassende Schulung wurden die Mitglieder des Sensorikpanels optimal auf die darauffolgenden Analysen vorbereitet.

### 6.1.2 Unversehrte Äpfel

Die unversehrten Äpfel wurden sowohl auf Geruch im nicht geschnittenen Zustand, als auch in Form von Apfelspalten hinsichtlich ihres sensorischen Gesamteindrucks beurteilt. Die Ergebnisse dieser deskriptiven Analyse finden sich in Tabelle 6.4.

Tabelle 6.4: Ergebnisse der deskriptiven Analyse der unversehrten Äpfel

| Apfelsorte       | Geruchsbeschreibung                        | Sensorischer Gesamteindruck               |
|------------------|--|---|
| Bohnapfel        | süß, reif, Kochnote, schwer, rotbeerig     | säuerlich, frisch, unauffällig, wenig süß |
| Boskop           | frisch, grasig, zitrus, floral, Banane     | sauer, adstringierend, grün, zitrus       |
| Braeburn         | süß, grün, Mango, Apfel, intensiv          | sauer, floral, grün, harmonisch, frisch   |
| Cox Orange       | muffig, medizinisch, würzig, holzig        | sauer, herb, bitter, adstringierend       |
| Elstar           | süß, Banane, fruchtig, eindimensional      | frisch, grüner Apfel, aromatisch          |
| Gala             | süß, Aceton, beerig, reif, exotisch        | süß, fruchtig, wenig sauer, floral        |
| Golden Delicious | süß, reif, rotbeerig, Orange, Kräuter      | süß, leer, Birne, Honig, herb             |
| Ilzer Rose       | Banane, sehr reif, Apfelmus, „milchig“     | modrig, fad, beerig, Malz, grüner Apfel   |
| Kronprinz Rudolf | rotbeerig, stechend, Birne, süß, seifig    | beerig, fruchtig, süß, wenig Säure, erdig |
| Leder Renette    | „mockig“, stechend, phenolisch, fettig     | sauer, herb, bitter, würzig, erdig        |
| Maschanzker      | feucht, unfrisch, „mostig“, holzig         | nussig, sauer, muffig, wenig fruchtig     |
| Pinova           | süß, reifer Apfel, Vanille, floral, duftig | frisch, Birne, eindimensional, Karotte    |
| RubINETTE        | gärig, ledrig, rotbeerig, stechend         | sauer, bitter, grün, Banane               |
| Schafsnase       | süß, floral, erdig, phenolisch, herb       | bitter, unharmonisch, unreif, würzig      |
| Topaz            | süß, floral, stechend, Vanille             | fruchtig, grün, fad, sauer                |

Das Projective Mapping wurde sowohl mit den unversehrten Äpfeln in Gläsern (Abbildung 6.1), als auch mit den Apfelspalten (Abbildung 6.2) durchgeführt.



Abbildung 6.1: Projective Mapping der unversehrten Äpfel in Gläsern



Abbildung 6.2: Projective Mapping der geviertelten Apfelsorten

Im Anschluss wurde mit den Ergebnissen des Projective Mappings eine PCA durchgeführt, dessen Ergebnisse in Abbildung 6.3 und Abbildung 6.4 ersichtlich sind.

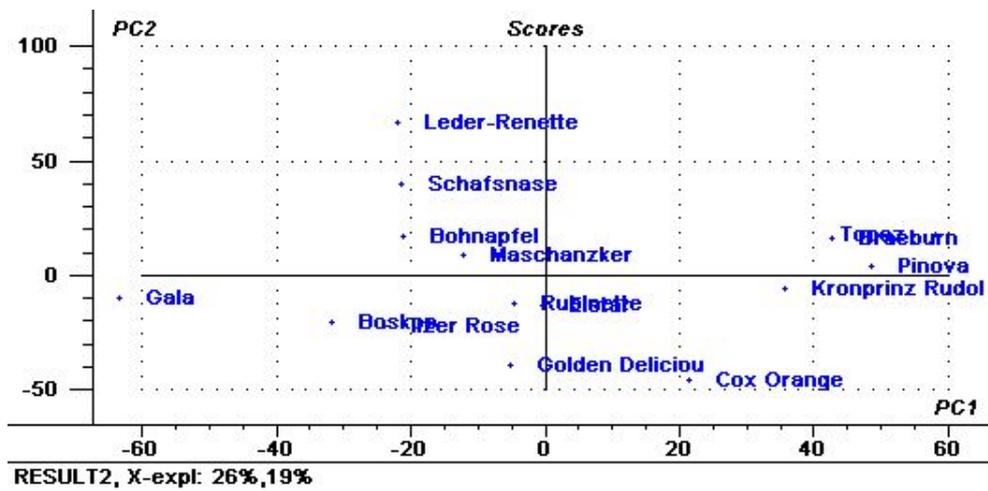


Abbildung 6.3: PCA des Projective Mappings der Apfelspalten

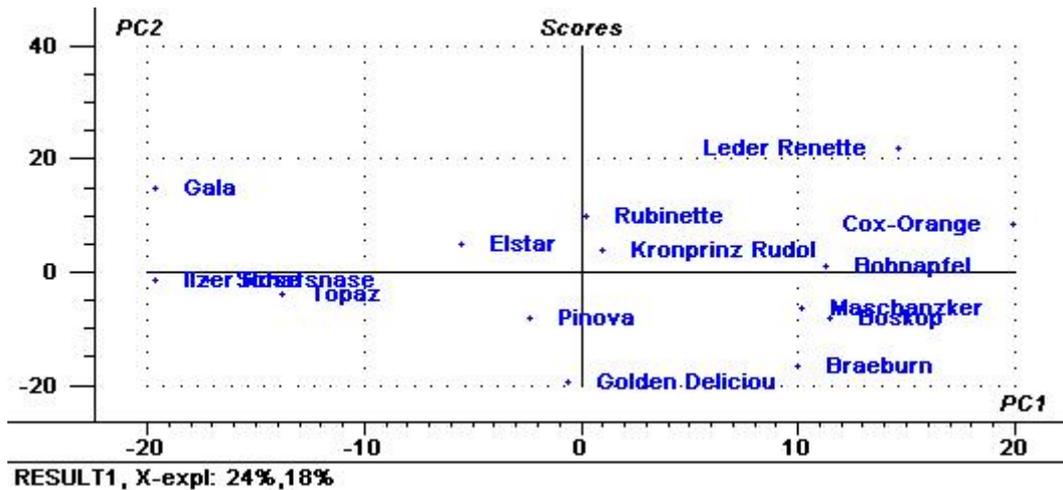


Abbildung 6.4: PCA des Projective Mappings der unversehrten Äpfel nach dem Geruch

Im Hinblick auf die PCA des Projective Mappings der Beurteilung der unversehrten Äpfel auf Basis des Geruchs, im Vergleich zur Beurteilung der Apfelsorten und deren sensorischen Gesamteindrucks, lassen sich deutliche Unterschiede erkennen. Dies ist nicht überraschend, da beim Napping® der Apfelsorten auch der Geschmack, sowie die Haptik der Apfelsorten miteinbezogen wurde. Außerdem kommt es durch das Zerkleinern der Äpfel bereits zur Ausbildung von sekundären Aromastoffen. Trotzdem lassen sich einige Sorten identifizieren, die in beiden PCAs einen ähnlichen Lokus in Relation zu den anderen Sorten haben. Beispielsweise befinden sich die Sorten Maschanzker und Bohnapfel in beiden PCAs nahe aneinander und bilden somit trotz sehr unterschiedlicher Beschreibungen ein Cluster. Die Sorte Gala mit einem exotischen Geruch und auch Leder Renette mit einem besonders fettigen Geruch stellen in beiden Beurteilungen eine isolierte Stellung dar.

Betrachtet man die Gliederung des Projective Mappings nach dem Geruch der unversehrten Äpfel fällt auf, dass alle alten Apfelsorten (mit Ausnahme der Sorten Ilzer Rose und Schafsnase) hauptsächlich in der rechten Hälfte des PCA-Plots lokalisiert sind, wohingegen die neuen Apfelsorten eher links und verstreuter in der Abbildung vorliegen. Auch in der PCA des Projective Mappings des sensorischen Gesamteindrucks lässt sich dies, wenn auch etwas weniger ausgeprägt, beobachten. Dies lässt vermuten, dass die alten Apfelsorten, obwohl sie teils sehr unterschiedlich beschrieben wurden, zumindest ein noch nicht klar definiertes gemeinsames Merkmal aufweisen, das zu dieser Gliederung führte. Außerdem befinden sich die Sorten Golden Delicious, Elstar und RubINETTE in beiden PCAs in sehr ähnlichen Positionen. Jede dieser Sorten wurde als „süß“ oder „rotbeerig“ beschrieben und alle drei Sorten zählen nicht zu den alten Apfelsorten. Eine alle Sorten

einschließende eindeutige Clusterbildung kann durch die PCA jedoch nicht erfolgen.

### 6.1.3 Sensorische Untersuchung der Säfte

Die Säfte wurden ebenso mittels einer deskriptiven Analyse beschrieben (Tabelle 6.5) und im Anschluss im Rahmen eines Projective Mappings hinsichtlich derer Ähnlichkeiten beziehungsweise Unähnlichkeiten gruppiert (Abbildung 6.5).

Tabelle 6.5: Ergebnisse der deskriptiven Analyse der Apfelsäfte

| Sorte            | Geruchsbeschreibung                                   | Sensorischer Gesamteindruck                  |
|------------------|---|--|
| Bohnapfel        | „muffig“, „holzig“, „grün“,<br>Zitrus, wenig fruchtig | sauer, adstringierend,<br>bitter, unreif     |
| Braeburn         | fruchtig, rotbeerig,<br>„hefig“, aufdringlich         | eindimensional, reif,<br>künstlich, Kochnote |
| Golden Delicious | süß, Mandel, floral,<br>Kochnote                      | süß, überreif,<br>eindimensional             |
| Kronprinz Rudolf | nichtssagend, süß,<br>beerig, Honig                   | süß, Beere, Birne,<br>wenig aromatisch       |
| Maschanzker      | Apfelschale, würzig,<br>Brotteig, „strohig“           | sauer, bitter, Kräuter,<br>scharf, voll      |



Abbildung 6.5: Projective Mapping der unterschiedlichen Saftproben

Die PCA zum Projective Mapping der Apfelsäfte ist auf Abbildung 6.6 zu sehen.

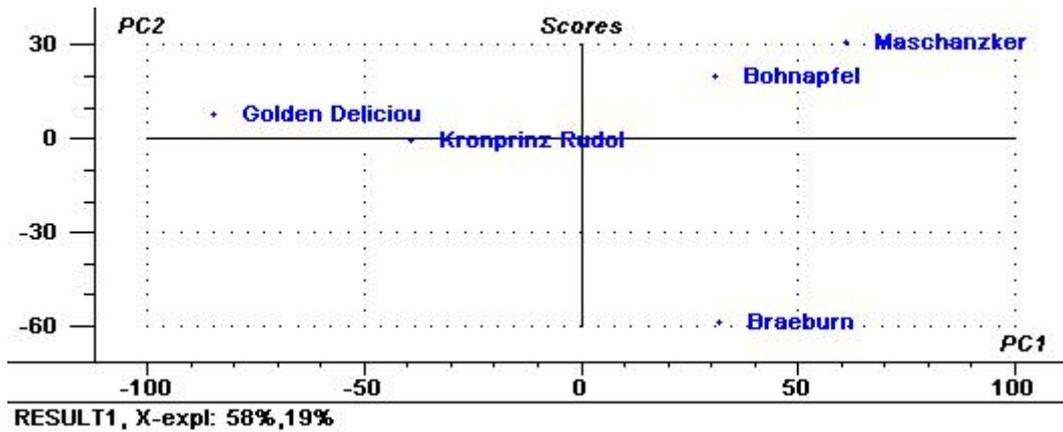


Abbildung 6.6: PCA des Projective Mappings der Saftproben

Auffällig bei der sensorischen Analyse der Säfte des Erntejahres 2013 ist, dass die Sorten, die im Geruch als besonders fruchtig beschrieben werden, im Geschmack oft als eindimensional wahrgenommen werden. Dies könnte dadurch zu begründen sein, dass die feinen Aromen der Säfte durch die häufig sehr stark ausgeprägte Säure beziehungsweise hohe Zuckerkonzentration im Saft überdeckt werden und so nicht mehr wahrgenommen werden. Sowohl die Sorte Bohnapfel, als auch die Sorte Maschanzker wurde als sehr sauer und unreif beschrieben, was charakteristisch für die beiden Sorten ist. Die beiden Sorten befinden sich in der PCA in einer ähnlichen Position. Eine isolierte Stellung nimmt der Saft der Sorte Braeburn ein, der als einziger als „rotbeerig“ und mit Kochnote beschrieben wurde und somit, aufgrund der „beerigen“ Charakteristik Ähnlichkeiten zur Sorte Kronprinz Rudolf aufweist.

#### 6.1.4 Sensorische Unterschiede der Ernte 2012/2013

Im Jahr 2012 herrschten im Vergleich zum Jahr 2013 vollkommen unterschiedliche klimatische Verhältnisse in Österreich <sup>2</sup>.

Das Klima der Monate März bis Oktober 2012 verliefen weitestgehend durchschnittlich mit einer Abweichung vom vieljährigen Mittel von maximal +0,8 °C. Hingegen die Monate März bis Oktober 2013 wiesen einige klimatische Besonderheiten auf. Der März zeigte sich sehr besonders kühl, der Mai war einer der regenreichsten Maimonate der letzten 156 Jahre, der Juli einer der trockensten und sonnigsten der Messgeschichte und auch der August war mit 15% mehr Sonnenstunden als im Mittel sehr heiß.

Diese klimatischen Faktoren beeinflussten sowohl die Reife der Äpfel, als auch die Ausbildung bestimmter Aromastoffe. Um die sensorischen Unterschiede der Äpfel der Ernte 2012

<sup>2</sup><http://www.zamg.ac.at/cms/de/klima/klima-aktuell/>; letzter Zugriff am 17.06.2014

mit den Äpfeln der Ernte 2013 aufzuzeigen, werden sowohl die Ergebnisse der sensorischen Analysen der unversehrten Äpfel als auch der Saftproben miteinander verglichen. Die Unterschiede werden aufgrund des geringeren Datenumfangs der Analyse des Vorjahres nur anhand der fünf Sorten Bohnapfel, Braeburn, Golden Delicious, Kronprinz Rudolf und Maschanzker aufgezeigt.

Die unterschiedliche Aromatik der Apfelernte 2012/2013 wird bereits durch die deskriptive Analyse der unversehrten Äpfel ersichtlich (Tabelle 6.6).

Tabelle 6.6: Vergleich: deskriptive Analyse der unversehrten Äpfel Ernte 2012/2013

| <b>Apfelsorte</b>        | <b>Geruchsbeschreibung</b>                               | <b>Sensorischer Gesamteindruck</b>                   |
|--------------------------|--|--|
| Bohnapfel<br>2012        | süß, reif, würzig, fruchtig,<br>grün, säuerlich, dumpf   | trocken, wenig sauer, reif,<br>süß, schwach fruchtig |
| Bohnapfel<br>2013        | süß, reif, Kochnote,<br>schwer, rotbeerig                | säuerlich, frisch, unauffällig,<br>wenig süß         |
| Braeburn<br>2012         | süß, Keks-Note, säuerlich,<br>würzig, „holzig“, „modrig“ | sauer, frisch, fruchtig, „grün“,                     |
| Braeburn<br>2013         | süß, grün, Mango, Apfel,<br>intensiv                     | sauer, floral, grün, harmonisch,<br>frisch           |
| Golden Delicious<br>2012 | süß, grün, reif, Vanille,<br>Birne, stechend, Zitrus     | weich, fruchtig, fad,<br>wenig sauer                 |
| Golden Delicious<br>2013 | süß, reif, rotbeerig,<br>Orange, Kräuter                 | süß, leer, Birne, Honig,<br>herb                     |
| Kronprinz Rudolf<br>2012 | floral, grün, säuerlich<br>„grasig“, süß, „holzig“       | wenig sauer, reif, süß, frisch,<br>fruchtig          |
| Kronprinz Rudolf<br>2013 | rotbeerig, stechend, Birne,<br>süß, „seifig“             | beerig, fruchtig, süß,<br>wenig Säure, erdig         |
| Maschanzker<br>2012      | süß, überreif, dumpf,<br>würzig, stechend, reif          | keine Säure, kaum fruchtig,<br>„gärig“, wenig süß    |
| Maschanzker<br>2013      | feucht, unfrisch,<br>„mostig“, „holzig“                  | nussig, sauer, „muffig“,<br>wenig fruchtig           |

Der Vergleich der wichtigsten Attribute ermittelt durch die deskriptive Analyse der Saftproben findet sich in Tabelle 6.7.

Tabelle 6.7: Vergleich: deskriptive Analyse der Saftproben Ernte 2012/2013

| Sorte                    | Geruchsbeschreibung                                   | Sensorischer Gesamteindruck                      |
|--------------------------|---|--|
| Bohnapfel<br>2012        | reif, fruchtig, floral,<br>Honig, Apfelkompott        | grün, süß, harmonisch,<br>apfelfruchtig          |
| Bohnapfel<br>2013        | „muffig“, „holzig“, „grün“,<br>Zitrus, wenig fruchtig | sauer, adstringierend,<br>bitter, unreif         |
| Braeburn<br>2012         | wenig süß, herb,<br>holzig, „grün“, „erdig“           | fruchtig, „grün“, unreif,<br>sauer, unharmonisch |
| Braeburn<br>2013         | fruchtig, rotbeerig,<br>„hefig“, aufdringlich         | eindimensional, reif,<br>künstlich, Kochnote     |
| Golden Delicious<br>2012 | wenig fruchtig, rauchig,<br>zitrus, Apfelkompott      | süß, keine Säure, fad,<br>nichtssagend           |
| Golden Delicious<br>2013 | süß, Mandel, floral,<br>Kochnote                      | süß, überreif,<br>eindimensional                 |
| Kronprinz Rudolf<br>2012 | füß, fruchtig, vollreif,<br>beerig, Erdbeere, frisch  | süß, wenig sauer, fruchtig,<br>„rund“, reif      |
| Kronprinz Rudolf<br>2013 | nichtssagend, süß,<br>beerig, Honig                   | süß, Beere, Birne,<br>wenig aromatisch           |
| Maschanzker<br>2012      | süß, dumpf, rauchig,<br>wenig fruchtig                | etwas fruchtig, herb, fad,<br>wenig sauer        |
| Maschanzker<br>2013      | Apfelschale, würzig,<br>Brotteig, „strohig“           | sauer, bitter, Kräuter,<br>scharf, voll          |

Es zeigt sich, dass einige Sorten eine konträre Charakteristik bezüglich deren Geschmack und Aroma aufweisen. Beispielsweise wurde der Geschmack der Sorte Bohnapfel sowohl im unversehrten Zustand, als auch als Saft des Erntejahres 2012 als „grün“ „süß“ und „harmonisch“ beschrieben, während sowohl Saft als auch Apfelspalten der Ernte 2013 als „sauer“, „bitter“ und „unreif“ beschrieben wurden. Auch die Sorte Maschanzker zeigt eine ähnlich konträre Aromaausprägung. Das Aroma änderte sich hier von „wenig sauer“, „überreif“ und „fad“ im Erntejahr 2012 zu „sauer“, „unfrisch“ und „voll“. Bei der Sorte Braeburn wurden die Apfelspalten sensorisch relativ ähnlich beurteilt, während sich im Saft erneut Unterschiede zeigten. Berücksichtigt man die Erntezeitpunkte der Apfelsorten (Tabelle 4.1) fällt auf, dass das Aroma der Sorten, die früher geerntet wurden (Golden Delicious, Kronprinz Rudolf), weniger vom Klima beeinflusst wurde. Dies könnte damit zusammenhängen, dass die Ausbildung des Aromas der früher reifenden Äpfel noch in einer durchschnittlichen klimatischen Periode stattfand. Einige Sorten haben im August

aufgrund der plötzlichen hohen Temperaturen eine Notreife ausgebildet, was eventuell auch eine Beeinflussung der sensorischen Eigenschaften mit sich brachte. Allgemein lässt sich sagen, dass das Aroma einiger Sorten durch die hohen Temperaturen eher negativ beeinflusst wurde, wodurch beispielsweise die normalerweise sehr ausgeprägten rotbeerigen Noten der Sorte Kronprinz Rudolf im Saft der Ernte 2013 weitaus weniger ausgeprägt waren. Auch die alte Apfelsorte Bohnapfel entwickelte nur bei durchschnittlichen klimatischen Verhältnissen ein apfelfruchtiges und harmonisches Aroma.

## 6.2 Bestimmung der Basisparameter

Schon im Anbetracht der Farbe und Trübung zeigten sich eindeutige Unterschiede zwischen den einzelnen pasteurisierten Saftproben (Abbildung 6.7).



Abbildung 6.7: Unterschiedliche Färbung/Trübung der Apfelsäfte

Die stärkere Trübung des Safts der Sorte Bohnapfel kommt wahrscheinlich durch unterschiedliche technologische Bedingungen zustande. Die mehr oder weniger ausgeprägte Bräunung der Säfte lässt sich durch den Gehalt an oxidativ aktiven Polyphenolen im Saft erklären.

### 6.2.1 Zucker- und Säuregehalt

Die Zucker- und Säuregehaltsbestimmung der Säfte der Apfelsorten Bohnapfel, Braeburn, Golden Delicious, Kronprinz Rudolf und Maschankker brachte die in Tabelle 6.8 zusammengefassten Ergebnisse.

Tabelle 6.8: Ergebnisse der Zucker-/Säuregehaltsmessung der Säfte

| Sorte            | Zuckergehalt<br>[g/L] | Säuregehalt<br>[g/L] |
|------------------|-----------------------|----------------------|
| Bohnapfel        | 12,7                  | 6,1                  |
| Braeburn         | 13,5                  | 7,4                  |
| Golden Delicious | 14,4                  | 4,5                  |
| Kronprinz Rudolf | 11,8                  | 5,2                  |
| Maschanzker      | 12,2                  | 7,2                  |

### 6.2.2 Jahresvergleich Saftproben 2012/2013

Im Vergleich zum Apfelsaft der Ernte 2013 lassen sich Unterschiede in der Zucker- und Säurekonzentration aufzeigen, wie in Abbildung 6.8 und Abbildung 6.9 veranschaulicht ist.

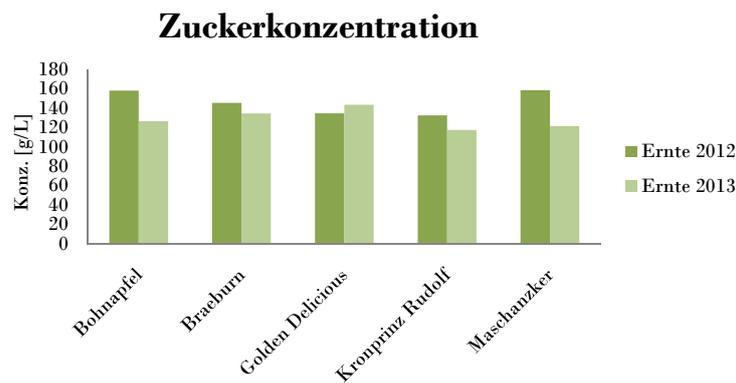


Abbildung 6.8: Unterschiedliche Zuckerkonzentrationen der Saftproben der Ernte 2012/2013

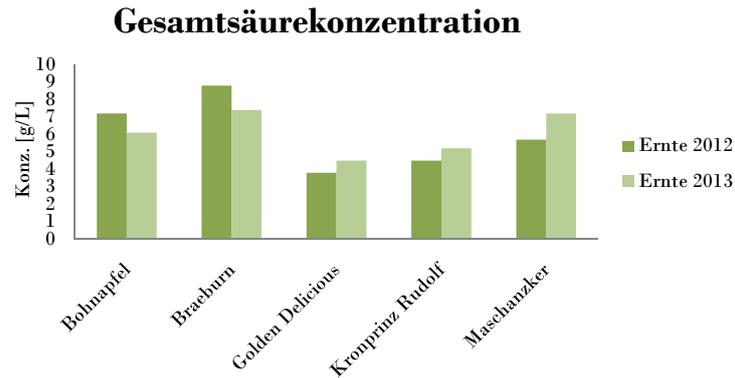


Abbildung 6.9: Gesamtsäurekonzentrationen der Saftproben der Ernte 2012/2013

Der Zuckergehalt der Säfte der Ernte 2012 ist tendenziell etwas höher als jener der Saftproben der Ernte 2013. Vor allem bei den Sorten Bohnapfel und Maschanzker ist der Unterschied besonders stark ausgeprägt. Dies könnte durch die Ausbildung der Notreife der Äpfel durch die erhöhten Temperaturen im Jahr 2013 zu begründen sein. Im Zuge einer Notreife kann es zur Schließung der Stomata, Reduktion der Assimilation und damit verminderten Bildung von Zuckern in der Apfelfrucht kommen. Vor allem beim Saft der Sorte Bohnapfel korreliert das Ergebnis des verminderten Zuckergehalts auch mit den Ergebnissen der sensorischen Analyse des Saftes, der im Vorjahr noch als „süß“ und „harmonisch“ und im Jahr 2013 als „sauer“ und „unreif“ beschrieben wurde. Die Gesamtsäurekonzentration erwies sich bei den beiden Sorten Bohnapfel und Braeburn als etwas geringer, während die Säfte der drei Sorten Golden Delicious, Kronprinz Rudolf und Maschanzker mehr Säure enthielten als die Säfte des Erntejahres 2012.

Im Vergleich zu der sensorischen Beurteilung der unversehrten Äpfel lässt sich sagen, dass sich die im Erntejahr 2013, gegensätzlich zum Erntejahr 2012, sehr säuerliche Charakteristik der Apfelsorte Bohnapfel bereits am Geruch der unversehrten Frucht und der deskriptiven Analyse der Apfelspalten zeigt. Auch die Unterschiede der Sorte Maschanzker werden bereits anhand der sensorischen Analyse der unversehrten Früchte deutlich. Während der Geschmack des Maschanzker 2012 noch als „nicht sauer“ beschrieben wurde, wurden 2013 das Attribut „sauer“ sehr häufig genannt.

## 6.3 Aromastoffanalyse

Die einzelnen Peaks der Analyse der flüchtigen Verbindungen durch GC-MS wurden mithilfe der Retentionsindizes mit Datenbanken <sup>3</sup> verglichen und so die wichtigsten Verbindungen identifiziert. Außerdem werden die Ergebnisse der Aromastoffe der einzelnen Sorten miteinander verglichen und interpretiert.

### 6.3.1 Unversehrte Äpfel

In den folgenden Tabellen (Tabelle 6.9, 6.10, 6.11, 6.12, 6.13, 6.14, 6.15 und 6.16) sind die flüchtigen Verbindungen der analysierten alten Apfelsorten, unversehrt vermessen, aufgelistet.

In Tabelle 6.17, 6.18, 6.19, 6.20, 6.21, 6.22 und 6.23) sind die identifizierten flüchtigen Verbindungen der neuen Apfelsorten, unversehrt vermessen, aufgelistet.

---

<sup>3</sup>Quelle: <http://www.nist.gov/> und <http://flavornet.org/flavornet.html> und RI-Datenbank der Arbeitsgruppe acfc, TU Graz

Tabelle 6.9: Identifizierte flüchtige Verbindung der Sorte Bohnapfel (unversehrt), unpolare Säule. Peakflächen aus dem HS-SPME GC-MS Chromatogramm, TIC, n=4

| Verbindung                             | RT    | RI   | RI(lit.) | Quelle     | Area        |
|--|-------|------|----------|------------|-------------|
| 1-Butanol                              | 8,04  | 645  | 675      | flavornet  | 29 713 832  |
| Ethylpropanoat                         | 8,92  | 701  | 711      | RI DB file | 14 798 476  |
| Propylacetat                           | 8,97  | 704  | 713      | RI DB file | 18 050 845  |
| Methylbutanoat                         | 9,13  | 714  | 723      | flavornet  | 720 650     |
| 2-Methyl-1-butanol                     | 9,42  | 732  | 733      | RI DB file | 10 416 816  |
| Ethyl-2-methylpropanoat                | 9,77  | 755  | 756      | nist       | 1 058 226   |
| 1-Pentanol                             | 9,92  | 764  | 766      | flavornet  | 2 263 094   |
| 2-Methylpropylacetat                   | 10,03 | 771  | 771      | RI DB file | 9 201 956   |
| Ethylbutanoat                          | 10,49 | 800  | 804      | flavornet  | 118 270 580 |
| Butylacetat                            | 10,75 | 816  | 816      | flavornet  | 361 421 420 |
| Ethyl-2-Methylbutanoat                 | 11,33 | 851  | 848      | flavornet  | 83 149 352  |
| 1-Hexanol                              | 11,64 | 870  | 867      | RI DB file | 58 330 759  |
| 2-Methylbutylacetat                    | 11,81 | 881  | 876      | nist       | 260 163 831 |
| Propylbutanoat                         | 12,07 | 897  | 880      | flavornet  | 36 325 868  |
| Ethylpentanoat                         | 12,11 | 899  | 902      | RI DB file | 5 334 617   |
| Styrol                                 | 12,15 | 901  | 893      | flavornet  | 985 696     |
| Butylpropanoat                         | 12,23 | 907  | 909      | RI DB file | 62 711 360  |
| 3-Methylbutylacetat                    | 12,68 | 937  | 945      | nist       | 1 226 621   |
| Ethylbenzoat                           | 12,74 | 941  | 949      | nist       | 2 128 515   |
| 2-Methylpropylbutanoat                 | 12,96 | 955  | 955      | RI DB file | 3 424 778   |
| 6-Methyl-5-hepten-2-on                 | 13,48 | 989  | 987      | RI DB file | 2 745 293   |
| Butylbutanoat                          | 13,57 | 995  | 996      | RI DB file | 189 208 015 |
| Ethylhexanoat                          | 13,61 | 998  | 1000     | RI DB file | 112 942 132 |
| ( <i>E</i> )-2-Hexen-1-ol-acetat       | 13,67 | 1002 | 997      | nist       | 9 775 386   |
| Hexylacetat                            | 13,84 | 1014 | 1014     | flavornet  | 466 846 025 |
| 2-Methyl-2-methylbutylbutanoat         | 15,14 | 1107 | 1104     | nist       | 11 965 673  |
| Heptylacetat                           | 15,18 | 1110 | 1113     | RI DB file | 5 162 840   |
| Pentyl-2-methylbutanoat                | 15,57 | 1140 | 1140     | RI DB file | 23 532 531  |
| Hexyl-2-methylbutanoat                 | 16,86 | 1241 | 1236     | nist       | 404 150 636 |
| Hexyl-( <i>E</i> )-2-methylbut-2-enoat | 17,97 | 1334 | 1335     | nist       | 3 361 459   |
| 2-Methylpropyloctanoat                 | 18,13 | 1348 | 1345     | nist       | 588 584     |
| alpha-Guaien                           | 19,27 | 1450 | 1453     | flavornet  | 8 424 071   |

Tabelle 6.10: Identifizierte flüchtige Verbindung der Sorte Boskop (unversehrt), unpolare Säule. Peakflächen aus dem HS-SPME GC-MS Chromatogramm, TIC, n=4

| Verbindung                              | RT    | RI   | RI(lit.) | Quelle     | Area        |
|---|-------|------|----------|------------|-------------|
| 1-Propanol                              | 6,01  | 516  | 536      | flavornet  | 2 178 615   |
| Essigsäure                              | 6,89  | 572  | 600      | flavornet  | 582 404     |
| 1-Butanol                               | 8,07  | 647  | 675      | flavornet  | 89 519 884  |
| Ethylpropanoat                          | 8,92  | 700  | 711      | RI DB file | 4 740 399   |
| Methylbutanoat                          | 9,12  | 714  | 723      | flavornet  | 3 266 034   |
| 2-Methyl-1-butanol                      | 9,42  | 732  | 733      | RI DB file | 48 018 128  |
| 1-Pentanol                              | 9,91  | 763  | 766      | flavornet  | 7 197 567   |
| Ethylbutanoat                           | 10,50 | 801  | 804      | flavornet  | 164 074 863 |
| Propylpropanoat                         | 10,63 | 809  | 812      | flavornet  | 1 543 318   |
| Butylacetat                             | 10,70 | 813  | 816      | flavornet  | 10 499 733  |
| Isopropylbutanoat                       | 11,16 | 841  | 847      | flavornet  | 1 007 434   |
| 1-Hexanol                               | 11,92 | 887  | 851      | nist       | 2 633 133   |
| Propylbutanoat                          | 12,07 | 897  | 880      | flavornet  | 77 892 088  |
| Butylpropanoat                          | 12,22 | 906  | 909      | RI DB file | 11 560 262  |
| 2-Methylpropylbutanoat                  | 12,96 | 955  | 955      | RI DB file | 7 046 726   |
| 6-Methyl-5-hepten-2-on                  | 13,47 | 988  | 987      | RI DB file | 2 321 020   |
| Butylbutanoat                           | 13,57 | 995  | 996      | RI DB file | 172 179 580 |
| Ethylhexanoat                           | 13,61 | 998  | 1000     | RI DB file | 87 590 388  |
| Hexylacetat                             | 13,79 | 1010 | 1014     | flavornet  | 28 098 214  |
| delta-3-Caren                           | 14,00 | 1025 | 1009     | flavornet  | 719 574     |
| 2-Methylbutylbutanoat                   | 14,47 | 1059 | 1059     | RI DB file | 13 536 349  |
| 1-Octanol                               | 14,70 | 1075 | 1072     | flavornet  | 1 531 755   |
| Propylhexanoat                          | 14,95 | 1093 | 1097     | flavornet  | 33 958 961  |
| 2-Methyl-3-butyl-2-butensäure           | 15,52 | 1136 | 1125     | nist       | 776 634     |
| Hexyl- ( <i>E</i> )-2-methylbut-2-enoat | 17,96 | 1333 | 1335     | nist       | 1 454 029   |
| ( <i>E</i> )-gamma-Bisabolen            | 19,49 | 1470 | 1498     | flavornet  | 7 481 021   |
| beta-Humulon                            | 19,60 | 1481 | 1467     | flavornet  | 2 798 382   |

Tabelle 6.11: Identifizierte flüchtige Verbindung der Sorte Cox Orange (unversehrt), unpolare Säule. Peakflächen aus dem HS-SPME GC-MS Chromatogramm, TIC, n=4

| Verbindung                             | RT    | RI   | RI(lit.) | Quelle     | Area        |
|--|-------|------|----------|------------|-------------|
| Essigsäure                             | 6,86  | 570  | 600      | flavornet  | 368 398     |
| 1-Butanol                              | 8,03  | 644  | 675      | flavornet  | 5 053 446   |
| Methylbutanoat                         | 9,12  | 714  | 723      | flavornet  | 592 475     |
| 2-Methyl-1-butanol                     | 9,40  | 731  | 711      | RI DB file | 7 785 866   |
| 1-Pentanol                             | 9,90  | 763  | 766      | flavornet  | 428 942     |
| 2-Methylpropylacetat                   | 10,02 | 770  | 771      | RI DB file | 6 479 274   |
| Ethylbutanoat                          | 10,48 | 800  | 802      | RI DB file | 2421517     |
| 1-Butanol                              | 8,03  | 644  | 675      | flavornet  | 5 053 446   |
| Methylbutanoat                         | 9,12  | 714  | 723      | flavornet  | 592 475     |
| 1-Pentanol                             | 9,90  | 763  | 766      | flavornet  | 428 942     |
| 2-Methylpropylacetat                   | 10,02 | 770  | 771      | RI DB file | 6 479 274   |
| Ethylbutanoat                          | 10,48 | 800  | 802      | RI DB file | 2 421 517   |
| Propylpropanoat                        | 10,63 | 808  | 812      | flavornet  | 514 370     |
| Butylacetat                            | 10,71 | 813  | 816      | flavornet  | 59 890 545  |
| ( <i>E</i> )-2-Hexenal                 | 11,41 | 856  | 843      | RI DB file | 818 216     |
| 1-Hexanol                              | 11,61 | 868  | 867      | RI DB file | 16 652 782  |
| Propylbutanoat                         | 12,07 | 896  | 880      | flavornet  | 3 535 863   |
| Styrol                                 | 12,14 | 901  | 893      | flavornet  | 911 723     |
| Butylpropanoat                         | 12,22 | 906  | 909      | RI DB file | 12 066 200  |
| 2-Methylpropylbutanoat                 | 12,96 | 955  | 955      | RI DB file | 1 366 584   |
| 6-Methyl-5-hepten-2-on                 | 13,47 | 988  | 987      | RI DB file | 1 205 421   |
| Butylbutanoat                          | 13,55 | 994  | 996      | RI DB file | 56 775 985  |
| Ethylhexanoat                          | 13,59 | 997  | 1000     | RI DB file | 1 546 188   |
| Hexylacetat                            | 13,81 | 1011 | 1014     | flavornet  | 140 549 977 |
| delta-3-Caren                          | 14,00 | 1025 | 1009     | flavornet  | 824 916     |
| Pentylbutanoat                         | 14,93 | 1092 | 1094     | flavornet  | 11 065 057  |
| Heptylacetat                           | 15,17 | 1109 | 1113     | RI DB file | 961 288     |
| Hexylbutanoat                          | 16,24 | 1191 | 1185     | flavornet  | 90 195 419  |
| Octylacetat                            | 16,46 | 1208 | 1212     | RI DB file | 608 625     |
| Hexyl-( <i>E</i> )-2-methylbut-2-enoat | 17,96 | 1333 | 1330     | nist       | 1 388 397   |
| 2-Methylpropyl-octanoat                | 18,13 | 1348 | 1345     | nist       | 246 061     |
| Hexylhexanoat                          | 18,58 | 1387 | 1470     | flavornet  | 57 992 495  |

Tabelle 6.12: Identifizierte flüchtige Verbindung der Sorte Ilzer Rose (unversehrt), unpolare Verbindung. Peakflächen aus dem HS-SPME GC-MS Chromatogramm, TIC, n=4

| Verbindung                             | RT    | RI   | RI(lit.) | Quelle     | Area        |
|--|-------|------|----------|------------|-------------|
| 1-Butanol                              | 8,03  | 644  | 675      | flavornet  | 26 942 625  |
| Ethylpropanoat                         | 8,91  | 700  | 711      | RI DB file | 2 364 581   |
| Propylacetat                           | 8,96  | 703  | 713      | RI DB file | 31 641 907  |
| 2-Methyl-1-butanol                     | 9,40  | 731  | 733      | RI DB file | 8 540 637   |
| 1-Pentanol                             | 9,90  | 763  | 766      | flavornet  | 620 423     |
| 2-Methylpropylacetat                   | 10,02 | 770  | 771      | RI DB file | 14 779 886  |
| Methyl-2-methylbutanoat                | 10,10 | 775  | 776      | flavornet  | 1 497 657   |
| Ethylbutanoat                          | 10,73 | 815  | 816      | flavornet  | 263 781 402 |
| 1-Hexanol                              | 11,61 | 869  | 867      | RI DB file | 32 866 117  |
| Propylbutanoat                         | 12,06 | 896  | 880      | flavornet  | 18 775 183  |
| Butylpropanoat                         | 12,22 | 906  | 909      | RI DB file | 16 487 137  |
| Anisol                                 | 12,53 | 926  | 918      | nist       | 846 018     |
| Propyl-2-methylbutanoat                | 12,83 | 946  | 955      | RI DB file | 7 584 265   |
| Butyl-2-methylpropanoat                | 12,91 | 952  | 953      | RI DB file | 937 068     |
| 2-Methylpropylbutanoat                 | 12,95 | 954  | 955      | RI DB file | 1 422 930   |
| 3-Methylbutyl-propanoat                | 13,20 | 971  | 969      | nist       | 1 535 384   |
| 6-Methyl-5-hepten-2-on                 | 13,46 | 988  | 987      | RI DB file | 4 687 416   |
| Butylbutanoat                          | 13,55 | 994  | 996      | RI DB file | 79 938 066  |
| Ethylhexanoat                          | 13,59 | 997  | 1000     | RI DB file | 52 513 577  |
| Hexylacetat                            | 13,83 | 1013 | 1014     | flavornet  | 359 943 178 |
| 2-Methylbutylbutanoat                  | 14,46 | 1058 | 1056     | nist       | 3 696 099   |
| 2-Methylbutyl-2-Methylbutanoat         | 15,12 | 1105 | 1104     | nist       | 2 245 281   |
| Heptylacetat                           | 15,17 | 1109 | 1113     | RI DB file | 5 351 917   |
| Butylhexanoat                          | 16,24 | 1191 | 1192     | RI DB file | 191 775 149 |
| Ethyl-octanoat                         | 16,29 | 1194 | 1198     | RI DB file | 8 839 317   |
| Hexyl-2-Methylbutanoat                 | 16,83 | 1238 | 1236     | nist       | 105 438 340 |
| Hexyl-( <i>E</i> )-2-methylbut-2-enoat | 17,96 | 1333 | 1331     | nist       | 449 302     |
| 2-Methylpropyl-octanoat                | 18,12 | 1347 | 1345     | nist       | 337 867     |

Tabelle 6.13: Identifizierte flüchtige Verbindung der Sorte Kronprinz Rudolf (unversehrt), unpolare Säule. Peakflächen aus dem HS-SPME GC-MS Chromatogramm, TIC, n=4

| Verbindung                              | RT    | RI   | RI(lit.) | Quelle     | Area        |
|---|-------|------|----------|------------|-------------|
| Essigsäure                              | 6,88  | 571  | 600      | flavornet  | 424 369     |
| 1-Butanol                               | 8,05  | 646  | 675      | flavornet  | 59 030 671  |
| 2-Pentanon                              | 8,47  | 672  | 685      | RI DB file | 1 594 417   |
| Ethylpropanoat                          | 8,92  | 701  | 711      | RI DB file | 17 392 066  |
| Methylbutanoat                          | 9,13  | 714  | 723      | flavornet  | 1 880 037   |
| 2-Methyl-1-butanol                      | 9,43  | 733  | 733      | RI DB file | 42 006 465  |
| 1-Pentanol                              | 9,92  | 764  | 766      | flavornet  | 10 126 478  |
| Ethylbutanoat                           | 10,51 | 802  | 804      | flavornet  | 349 915 006 |
| Propylpropanoat                         | 10,63 | 809  | 812      | flavornet  | 1 581 516   |
| Butylacetat                             | 10,71 | 814  | 816      | flavornet  | 3 822 131   |
| Ethyl- ( <i>E</i> )-2-butensäure        | 11,22 | 845  | 843      | nist       | 2 063 683   |
| 2-Methylpropylpropanoat                 | 11,41 | 856  | 863      | nist       | 642 215     |
| Propylbutanoat                          | 12,07 | 897  | 880      | flavornet  | 43 771 474  |
| Ethylpentanoat                          | 12,11 | 899  | 902      | RI DB file | 36 194 321  |
| Butylpropanoat                          | 12,23 | 907  | 909      | RI DB file | 9 260 974   |
| 2-Methylpropylbutanoat                  | 12,96 | 955  | 955      | RI DB file | 8 463 389   |
| 3-Methylbutyl-propanoat                 | 13,21 | 971  | 969      | nist       | 4 259 136   |
| 6-Methyl-5-hepten-2-on                  | 13,48 | 989  | 987      | RI DB file | 2 198 857   |
| Butylbutanoat                           | 13,56 | 995  | 996      | RI DB file | 101 690 774 |
| Ethylhexanoat                           | 13,62 | 999  | 1000     | RI DB file | 291 983 790 |
| Hexylacetat                             | 13,80 | 1011 | 1014     | flavornet  | 24 018 670  |
| 2-Methyl-2-methylbutylpropanoat         | 13,88 | 1016 | 1015     | nist       | 1 253 627   |
| 2-Methylbutylbutanoat                   | 14,47 | 1059 | 1059     | RI DB file | 25 176 492  |
| 1-Octanol                               | 14,64 | 1071 | 1072     | flavornet  | 4 437 476   |
| Propylhexanoat                          | 14,95 | 1093 | 1097     | flavornet  | 49 501 143  |
| Ethylheptanoat                          | 14,99 | 1096 | 1100     | flavornet  | 6 372 495   |
| 2-Methylbutyl-2-methylbutanoat          | 15,13 | 1106 | 1104     | nist       | 16 436 915  |
| Pentyl-2-methylbutanoat                 | 15,57 | 1140 | 1140     | RI DB file | 25 475 038  |
| Hexylbutanoat                           | 16,26 | 1193 | 1185     | flavornet  | 322 259 332 |
| Methyldecanoat                          | 17,86 | 1324 | 1334     | flavornet  | 520 195     |
| Hexyl- ( <i>E</i> )-2-methylbut-2-enoat | 17,97 | 1334 | 1328     | nist       | 4 462 124   |
| alpha-Curcumen                          | 19,81 | 1500 | 1553     | flavornet  | 7 748 404   |

Tabelle 6.14: Identifizierte flüchtige Verbindung der Sorte Leder Renette (unversehrt), unpolare Säule. Peakflächen aus dem HS-SPME GC-MS Chromatogramm, TIC, n=4

| Verbindung                             | RT    | RI   | RI(lit.) | Quelle     | Area        |
|--|-------|------|----------|------------|-------------|
| Essigsäure                             | 6,88  | 572  | 600      | flavornet  | 289 544     |
| 1-Butanol                              | 8,05  | 646  | 675      | flavornet  | 55 103 447  |
| Propionsäure                           | 8,59  | 680  | 668      | flavornet  | 283 255     |
| Ethylpropanoat                         | 8,91  | 700  | 711      | RI DB file | 6 062 501   |
| 2-Methyl-1-butanol                     | 9,41  | 732  | 733      | RI DB file | 42 368 787  |
| 1-Pentanol                             | 9,89  | 762  | 766      | flavornet  | 4 553 656   |
| Ethylbutanoat                          | 10,48 | 799  | 804      | flavornet  | 52 940 687  |
| Propylpropanoat                        | 10,62 | 808  | 812      | flavornet  | 2 055 144   |
| Butylacetat                            | 10,70 | 813  | 816      | flavornet  | 2 367 180   |
| 1-Hexanol                              | 11,65 | 871  | 867      | RI DB file | 231 545 724 |
| Propylbutanoat                         | 12,06 | 896  | 900      | RI DB file | 22 617 491  |
| Styrol                                 | 12,13 | 900  | 893      | flavornet  | 1 295 071   |
| Butylpropanoat                         | 12,22 | 906  | 909      | RI DB file | 13 860 650  |
| Propyl-2-methylbutanoat                | 12,83 | 946  | 955      | RI DB file | 9 416 673   |
| Butyl-2-methylpropanoat                | 12,91 | 952  | 953      | RI DB file | 1 418 207   |
| 2-Methylpropylbutanoat                 | 12,95 | 954  | 955      | RI DB file | 2 382 319   |
| 2-Methylbutyl-propanoat                | 13,20 | 971  | 953      | RI DB file | 3 779 472   |
| 6-Methyl-5-hepten-2-on                 | 13,46 | 988  | 987      | RI DB file | 13 904 084  |
| Butylbutanoat                          | 13,55 | 994  | 996      | RI DB file | 64 753 638  |
| Ethylhexanoat                          | 13,59 | 997  | 1000     | RI DB file | 63 742 156  |
| Hexylacetat                            | 13,78 | 1010 | 1014     | flavornet  | 12 322 456  |
| p-Methylanisol                         | 14,08 | 1031 | 1001     | flavornet  | 1 269 018   |
| Isoamylbutanoat                        | 14,46 | 1058 | 1054     | nist       | 7 229 319   |
| 1-Octanol                              | 14,63 | 1070 | 1071     | RI DB file | 19 522 411  |
| Ethylheptanoat                         | 14,98 | 1095 | 1099     | RI DB file | 2 154 343   |
| 2-Methylbutyl-2-methylbutanoat         | 15,12 | 1106 | 1104     | nist       | 5 619 129   |
| Hexylbutanoat                          | 16,24 | 1191 | 1185     | flavornet  | 167 680 015 |
| Ethylloctanoat                         | 16,29 | 1195 | 1198     | flavornet  | 11 328 645  |
| Hexyl-( <i>E</i> )-2-methylbut-2-enoat | 17,96 | 1333 | 1328     | nist       | 2 195 826   |
| alpha-Curcumen                         | 19,85 | 1504 | 1553     | flavornet  | 12 233 475  |

Tabelle 6.15: Identifizierte flüchtige Verbindung der Sorte Maschanzker (unversehrt), unpolare Säule. Peakflächen aus dem HS-SPME GC-MS Chromatogramm, TIC, n=4

| Verbindung                             | RT    | RI   | RI(lit.) | Quelle     | Area        |
|--|-------|------|----------|------------|-------------|
| 2-Butanol                              | 6,82  | 568  | 600      | RI DB file | 123 659     |
| Essigsäure                             | 6,91  | 573  | 600      | flavornet  | 219 549     |
| 1-Butanol                              | 8,09  | 648  | 675      | flavornet  | 128 960 507 |
| Propylacetate                          | 8,97  | 704  | 713      | RI DB file | 1 486 456   |
| 1-Pentanol                             | 9,91  | 763  | 766      | flavornet  | 10 557 488  |
| Methyl-2-methylbutanoat                | 10,11 | 776  | 770      | nist       | 5 548 050   |
| Ethylbutanoat                          | 10,49 | 800  | 802      | RI DB file | 6 610 302   |
| Propylpropanoat                        | 10,63 | 809  | 812      | flavornet  | 9 463 400   |
| 1-Hexanol                              | 11,64 | 870  | 867      | RI DB file | 138 768 538 |
| 2-Methyl-1-butanolacetat               | 11,78 | 879  | 878      | nist       | 35 458 292  |
| Propylbutanoat                         | 12,07 | 897  | 900      | RI DB file | 39 747 291  |
| Styrol                                 | 12,14 | 901  | 893      | flavornet  | 1 490 272   |
| Butylpropanoat                         | 12,24 | 907  | 909      | RI DB file | 109 583 237 |
| 2-Methylpropylbutanoat                 | 12,96 | 955  | 955      | RI DB file | 4 860 442   |
| 6-Methyl-5-hepten-2-on                 | 13,48 | 989  | 987      | RI DB file | 6 351 209   |
| Butylbutanoat                          | 13,59 | 996  | 996      | RI DB file | 364 955 804 |
| Hexylacetat                            | 13,80 | 1011 | 1014     | flavornet  | 26 200 984  |
| 2-Methylbutylbutanoat                  | 14,48 | 1059 | 1059     | RI DB file | 68 830 563  |
| 1-Octanol                              | 14,64 | 1071 | 1072     | flavornet  | 3 315 777   |
| Pentylbutanoat                         | 14,95 | 1093 | 1094     | RI DB file | 127 747 576 |
| 2-Methyl-2-methylbutylbutanoat         | 15,14 | 1107 | 1104     | nist       | 22 675 813  |
| Pentyl-2-methylbutanoat                | 15,57 | 1140 | 1140     | RI DB file | 39 554 127  |
| 2-Methylhexylpropanoat                 | 15,67 | 1148 | 1150     | nist       | 25 888 671  |
| Butylhexanoat                          | 16,26 | 1193 | 1192     | RI DB file | 492 872 140 |
| Hexylbutanoat                          | 16,31 | 1197 | 1185     | flavornet  | 94 160 608  |
| Hexyl-2-methylbutanoat                 | 16,86 | 1241 | 1236     | nist       | 362 953 873 |
| ( <i>E</i> )-Anethol                   | 17,24 | 1272 | 1283     | RI DB file | 1 041 375   |
| Methyldecanoat                         | 17,86 | 1324 | 1334     | flavornet  | 450 692     |
| Hexyl-( <i>E</i> )-2-methylbut-2-enoat | 17,97 | 1334 | 1331     | nist       | 2 973 315   |
| 2-Methylpropyl-octanoat                | 18,13 | 1348 | 1345     | nist       | 859 554     |
| Hexylhexanoat                          | 18,60 | 1389 | 1379     | flavornet  | 281 743 697 |
| 2-Methylbutyloctanoat                  | 19,29 | 1452 | 1449     | nist       | 11 474 747  |
| alpha-Curcumen                         | 19,85 | 1504 | 1553     | flavornet  | 14 755 917  |

Tabelle 6.16: Identifizierte flüchtige Verbindung der Sorte Schafsnase (unversehrt), unpolare Säule. Peakflächen aus dem HS-SPME GC-MS Chromatogramm, TIC, n=4

| Verbindung              | RT    | RI   | RI(lit.) | Quelle     | Area        |
|-------------------------|-------|------|----------|------------|-------------|
| Essigsäure              | 6,95  | 576  | 600      | flavornet  | 174 958     |
| 1-Butanol               | 8,13  | 651  | 675      | flavornet  | 228 273 801 |
| Ethylpropanoat          | 8,92  | 701  | 711      | RI DB file | 830 890     |
| Propylacetat            | 8,97  | 704  | 713      | RI DB file | 5 308 996   |
| Butylformiat            | 9,17  | 717  | 722      | RI DB file | 1 263 969   |
| 2-Methyl-1-butanol      | 9,46  | 735  | 733      | RI DB file | 134 777 177 |
| 1-Pentanol              | 9,92  | 764  | 766      | flavornet  | 21 771 101  |
| Methyl-2-methylbutanoat | 10,11 | 776  | 775      | RI DB file | 33 191 747  |
| Hexanal                 | 10,50 | 801  | 801      | flavornet  | 14 520 488  |
| Propylpropanoat         | 10,63 | 809  | 812      | flavornet  | 1 551 379   |
| Butylacetat             | 10,71 | 813  | 816      | flavornet  | 12 446 621  |
| 1-Hexanol               | 11,71 | 875  | 867      | RI DB file | 514 867 701 |
| 2-Heptanon              | 12,00 | 892  | 890      | RI DB file | 3 941 895   |
| Propylbutanoat          | 12,08 | 897  | 900      | RI DB file | 13 528 402  |
| Styrol                  | 12,15 | 901  | 893      | flavornet  | 1 595 967   |
| Butylpropanoat          | 12,23 | 907  | 909      | RI DB file | 7 738 847   |
| Hexylformiat            | 12,56 | 928  | 928      | RI DB file | 2 553 091   |
| Propyl-2-methylbutanoat | 12,84 | 947  | 955      | RI DB file | 9 513 942   |
| Butyl-2-methylpropanoat | 12,92 | 952  | 953      | RI DB file | 995 897     |
| 1-Heptanol              | 13,19 | 970  | 969      | RI DB file | 8 696 270   |
| 6-Methyl-5-hepten-2-on  | 13,47 | 989  | 987      | RI DB file | 3 807 885   |
| Butylbutanoat           | 13,56 | 994  | 996      | RI DB file | 53 022 295  |
| Ethylhexanoat           | 13,60 | 997  | 1000     | RI DB file | 4 106 730   |
| Octanal                 | 13,72 | 1006 | 1003     | RI DB file | 2 187 735   |
| Hexylacetat             | 13,79 | 1011 | 1014     | flavornet  | 14 429 421  |
| delta-3-Caren           | 14,01 | 1026 | 1009     | flavornet  | 635 295     |
| Cymen                   | 14,18 | 1038 | 1027     | flavornet  | 581 023     |
| 3-Methylbutyl-butanoat  | 14,47 | 1059 | 1054     | nist       | 9 838 830   |
| 1-Octanol               | 14,64 | 1071 | 1071     | RI DB file | 67 888 623  |
| Pentylbutanoat          | 14,94 | 1092 | 1094     | RI DB file | 18 667 900  |
| Pentyl-2-methylbutanoat | 15,57 | 1140 | 1140     | RI DB file | 12 393 407  |
| 2-Methylpropyl-octanoat | 15,71 | 1150 | 1149     | nist       | 881 032     |
| Pentyl-3-methylbutanoat | 15,79 | 1156 | 1155     | nist       | 1 023 124   |

Fortsetzung Tabelle 6.16

| Verbindung                             | RT    | RI   | RI(lit.) | Quelle    | Area        |
|--|-------|------|----------|-----------|-------------|
| Hexylbutanoat                          | 16,26 | 1192 | 1185     | flavornet | 236 481 007 |
| Hexyl-2-methylbutanoat                 | 16,86 | 1241 | 1236     | nist      | 262 944 685 |
| Hexylpentanoat                         | 17,44 | 1289 | 1298     | nist      | 20 560 657  |
| Hexyl-( <i>E</i> )-2-methylbut-2-enoat | 17,97 | 1333 | 1330     | nist      | 1 432 390   |
| 3-Methylbutyloctanoat                  | 19,29 | 1452 | 1446     | nist      | 6 644 528   |
| gamma-Bisabolen                        | 19,49 | 1471 | 1498     | flavornet | 9 762 896   |

Tabelle 6.17: Identifizierte flüchtige Verbindung der Sorte Braeburn (unversehrt), unpolare Säule. Peakflächen aus dem HS-SPME GC-MS Chromatogramm, TIC, n=4

| Verbindung                             | RT    | RI   | RI(lit.) | Quelle     | Area        |
|--|-------|------|----------|------------|-------------|
| Butanal                                | 6,63  | 556  | 596      | flavornet  | 216 978     |
| Essigsäure                             | 6,87  | 571  | 600      | flavornet  | 384 757     |
| 2-Pentanon                             | 8,46  | 672  | 685      | RI DB file | 2 013 761   |
| Propylacetat                           | 8,96  | 703  | 713      | RI DB file | 2 256 079   |
| 1-Pentanol                             | 9,89  | 762  | 766      | flavornet  | 1 062 119   |
| 2-Methylpropylacetat                   | 10,02 | 770  | 771      | RI DB file | 6 060 708   |
| Hexanal                                | 10,48 | 800  | 801      | flavornet  | 1 970 402   |
| Propylpropanoat                        | 10,62 | 808  | 812      | flavornet  | 1 152 631   |
| Butylacetat                            | 10,71 | 813  | 816      | flavornet  | 90 682 036  |
| 1-Hexanol                              | 11,61 | 868  | 867      | RI DB file | 28 354 490  |
| 2-Methylbutylacetat                    | 11,79 | 879  | 879      | RI DB file | 158 100 637 |
| Propylbutanoat                         | 12,06 | 896  | 900      | RI DB file | 5 676 353   |
| Styrol                                 | 12,14 | 901  | 893      | flavornet  | 1 108 104   |
| Butylpropanoat                         | 12,22 | 906  | 909      | RI DB file | 28 117 832  |
| Methylhexanoat                         | 12,48 | 923  | 925      | RI DB file | 467 283     |
| Butyl-2-methylpropanoat                | 12,91 | 951  | 953      | RI DB file | 2 950 395   |
| 2-Methylpropylbutanoat                 | 12,95 | 954  | 955      | RI DB file | 2 094 463   |
| 3-Methylbutylpropanoat                 | 13,20 | 971  | 970      | RI DB file | 7 702 346   |
| 6-Methyl-5-hepten-2-on                 | 13,46 | 988  | 987      | RI DB file | 2 970 835   |
| Butylbutanoat                          | 13,55 | 994  | 996      | RI DB file | 105 577 373 |
| 5-Hexen-1-ol-acetat                    | 13,65 | 1001 | 997      | nist       | 4 892 223   |
| Pentylpropanoat                        | 13,70 | 1004 | 1001     | nist       | 3 598 829   |
| Hexylacetat                            | 13,80 | 1011 | 1014     | RI DB file | 115 164 259 |
| delta-3-Caren                          | 13,94 | 1021 | 1009     | flavornet  | 550 196     |
| Isoamylbutanoat                        | 14,46 | 1058 | 1054     | nist       | 13 077 749  |
| Pentylbutanoat                         | 14,93 | 1091 | 1094     | RI DB file | 19 549 331  |
| 2-Methylbutyl-2-methylbutanoat         | 15,12 | 1105 | 1104     | nist       | 6 486 364   |
| Heptylacetat                           | 15,16 | 1109 | 1113     | RI DB file | 1 832 626   |
| Hexylbutanoat                          | 16,24 | 1191 | 1185     | flavornet  | 208 147 218 |
| Hexyl-2-methylbutanoat                 | 16,84 | 1239 | 1236     | nist       | 186 652 598 |
| ( <i>E</i> )-Anethol                   | 17,63 | 1304 | 1283     | RI DB file | 332 711     |
| Hexyl-( <i>E</i> )-2-methylbut-2-enoat | 17,96 | 1333 | 1328     | nist       | 1 367 237   |
| gamma-Bisabolen                        | 19,77 | 1496 | 1498     | flavornet  | 4 103 823   |

Tabelle 6.18: Identifizierte flüchtige Verbindung der Sorte Elstar (unversehrt), unpolare Säule. Peakflächen aus dem HS-SPME GC-MS Chromatogramm, TIC, n=4

| Verbindung                             | RT    | RI   | RI(lit.) | Quelle     | Area        |
|--|-------|------|----------|------------|-------------|
| Essigsäure                             | 6,90  | 573  | 600      | flavornet  | 80 651      |
| 1-Butanol                              | 8,03  | 644  | 675      | flavornet  | 22 223 250  |
| Propylacetat                           | 8,96  | 703  | 713      | RI DB file | 2 831 800   |
| 1-Pentanol                             | 9,91  | 763  | 766      | flavornet  | 599 330     |
| 2-Methylpropylacetat                   | 10,02 | 770  | 771      | RI DB file | 6 902 083   |
| Ethylbutanoat                          | 10,48 | 800  | 802      | RI DB file | 1 633 533   |
| Butylacetat                            | 10,74 | 815  | 816      | flavornet  | 281 344 046 |
| 1-Hexanol                              | 11,61 | 868  | 867      | RI DB file | 41 915 827  |
| 1-Octanol                              | 11,73 | 875  | 981      | flavornet  | 850 466     |
| 2-Methylbutylacetat                    | 11,78 | 879  | 879      | RI DB file | 78 432 373  |
| Propylbutanoat                         | 12,06 | 896  | 900      | RI DB file | 3 147 236   |
| Styrol                                 | 12,13 | 900  | 893      | flavornet  | 1 215 780   |
| Butylpropanoat                         | 12,22 | 906  | 909      | RI DB file | 20 000 461  |
| Methylhexanoat                         | 12,48 | 923  | 925      | RI DB file | 581 984     |
| Butyl-2-methylpropanoat                | 12,91 | 951  | 953      | RI DB file | 1 406 973   |
| 2-Methylpropylbutanoat                 | 12,95 | 954  | 955      | RI DB file | 983 241     |
| 1-Butanol-3-methylpropanoat            | 13,20 | 971  | 970      | RI DB file | 661 326     |
| 6-Methyl-5-hepten-2-on                 | 13,46 | 988  | 987      | RI DB file | 2 034 835   |
| Butylbutanoat                          | 13,56 | 994  | 996      | RI DB file | 141 551 785 |
| 2-Hexen-1-ol-acetat                    | 13,66 | 1001 | 997      | nist       | 9 168 491   |
| Hexylacetat                            | 13,83 | 1013 | 1014     | RI DB file | 397 763 255 |
| delta-3-Caren                          | 14,00 | 1025 | 1009     | flavornet  | 1 061 283   |
| Pentylbutanoat                         | 14,93 | 1091 | 1094     | RI DB file | 13 762 887  |
| Heptylacetat                           | 15,17 | 1109 | 1113     | RI DB file | 3 799 207   |
| Hexylbutanoat                          | 16,25 | 1192 | 1185     | flavornet  | 248 059 483 |
| Estragol                               | 16,53 | 1214 | 1200     | flavornet  | 3 820 652   |
| Hexyl-2-methylbutanoat                 | 16,83 | 1238 | 1236     | nist       | 118 561 450 |
| ( <i>E</i> )-Anethol                   | 17,64 | 1305 | 1283     | RI DB file | 611 928     |
| Hexyl-( <i>E</i> )-2-methylbut-2-enoat | 17,96 | 1333 | 1331     | nist       | 766 840     |
| alpha-Guaien                           | 19,26 | 1449 | 1438     | nist       | 3 180 940   |
| gamma-Bisabolen                        | 19,48 | 1470 | 1498     | flavornet  | 10327089    |

Tabelle 6.19: Identifizierte flüchtige Verbindung der Sorte Gala (unversehrt), unpolare Säule. Peakflächen aus dem HS-SPME GC-MS Chromatogramm, TIC, n=4

| Verbindung                             | RT    | RI   | RI(lit.) | Quelle     | Area        |
|--|-------|------|----------|------------|-------------|
| Essigsäure                             | 6,94  | 575  | 600      | flavornet  | 1 621 287   |
| 1-Butanol                              | 8,05  | 646  | 675      | flavornet  | 55 393 799  |
| 2-Pentanon                             | 8,47  | 672  | 685      | RI DB file | 6 778 748   |
| Propylacetat                           | 8,96  | 703  | 713      | RI DB file | 16 568 669  |
| Hexanal                                | 10,49 | 800  | 802      | RI DB file | 2 584 256   |
| Butylacetat                            | 10,75 | 816  | 816      | flavornet  | 389 153 502 |
| Ethyl-2-methylbutanoat                 | 11,32 | 851  | 775      | RI DB file | 949 360     |
| 1-Hexanol                              | 11,58 | 867  | 867      | RI DB file | 64 436 732  |
| 2-Methylbutylacetat                    | 11,80 | 880  | 879      | RI DB file | 197 189 970 |
| 2-Heptanon                             | 11,99 | 892  | 890      | RI DB file | 6 681 215   |
| Propylbutanoat                         | 12,07 | 896  | 900      | RI DB file | 7 554 212   |
| Styrol                                 | 12,14 | 901  | 893      | flavornet  | 1 812 024   |
| Butylpropanoat                         | 12,23 | 907  | 909      | RI DB file | 77 122 861  |
| Butyl-2-methylpropanoat                | 12,91 | 952  | 953      | RI DB file | 3 177 553   |
| 2-Methylpropylbutanoat                 | 12,96 | 955  | 955      | RI DB file | 1 308 741   |
| 1-Butanol-3-methylpropanoat            | 13,21 | 971  | 970      | RI DB file | 3 922 301   |
| 6-Methyl-5-hepten-2-on                 | 13,47 | 989  | 987      | RI DB file | 2 943 678   |
| Butylbutanoat                          | 13,57 | 995  | 996      | RI DB file | 188 547 529 |
| 2-Hexen-1-ol-acetat                    | 13,69 | 1003 | 997      | nist       | 16 241 747  |
| Hexylacetat                            | 13,83 | 1013 | 1014     | RI DB file | 561 641 436 |
| 2-Methylbutylbutanoat                  | 14,47 | 1059 | 1059     | RI DB file | 6 305 974   |
| 1-Octanol                              | 14,65 | 1071 | 1071     | RI DB file | 5 744 329   |
| Heptylacetat                           | 15,17 | 1109 | 1113     | RI DB file | 9 409 427   |
| Butylhexanoat                          | 16,26 | 1192 | 1192     | RI DB file | 350 147 240 |
| Hexylbutanoat                          | 16,29 | 1194 | 1193     | RI DB file | 108 664 345 |
| Estragol                               | 16,55 | 1216 | 1200     | flavornet  | 18 750 843  |
| Hexyl-2-methylbutanoat                 | 16,86 | 1241 | 1236     | nist       | 346 536 659 |
| Hexyl-( <i>E</i> )-2-methylbut-2-enoat | 17,96 | 1333 | 1331     | nist       | 4 918 656   |
| 2-Methylpropyl-octanoat                | 18,13 | 1348 | 1345     | nist       | 948 848     |
| 2-Methylbutyloctanoat                  | 19,29 | 1451 | 1449     | nist       | 6 470 683   |
| gamma-Bisabolen                        | 19,49 | 1470 | 1498     | flavornet  | 10 217 765  |

Tabelle 6.20: Identifizierte flüchtige Verbindung der Sorte Golden Delicious (unversehrt), unpolare Säule. Peakflächen aus dem HS-SPME GC-MS Chromatogramm, TIC, n=4

| Verbindung                             | RT    | RI   | RI(lit.) | Quelle     | Area        |
|--|-------|------|----------|------------|-------------|
| Essigsäure                             | 6,86  | 570  | 600      | flavornet  | 251 302     |
| 1-Butanol                              | 8,03  | 644  | 675      | flavornet  | 21 243 181  |
| 2-Pentanon                             | 8,46  | 672  | 685      | RI DB file | 2 663 435   |
| Propylacetat                           | 8,96  | 703  | 713      | RI DB file | 19 129 131  |
| Methylbutanoat                         | 9,12  | 713  | 720      | RI DB file | 750 815     |
| Ethylbutanoat                          | 10,47 | 799  | 802      | RI DB file | 3 578 455   |
| Butylacetat                            | 10,75 | 816  | 816      | flavornet  | 333 954 205 |
| 2-Methylpropyl-propanoat               | 11,58 | 867  | 867      | RI DB file | 1 070 143   |
| 1-Hexanol                              | 11,62 | 869  | 867      | RI DB file | 10 377 916  |
| 2-Methylbutylacetat                    | 11,80 | 880  | 879      | RI DB file | 252 739 622 |
| Propylbutanoat                         | 12,07 | 896  | 900      | RI DB file | 40 274 996  |
| Styrol                                 | 12,14 | 901  | 893      | flavornet  | 802 447     |
| Butylpropanoat                         | 12,23 | 907  | 909      | RI DB file | 108 798 017 |
| Prenylacetat                           | 12,44 | 921  | 929      | nist       | 1 560 248   |
| Methylhexanoat                         | 12,47 | 923  | 925      | flavornet  | 3 483 390   |
| Butyl-2-methylpropanoat                | 12,91 | 952  | 953      | RI DB file | 4 384 728   |
| 2-Methylpropylbutanoat                 | 12,95 | 954  | 955      | RI DB file | 5 773 319   |
| 3-Methylbutylpropanoat                 | 13,20 | 971  | 970      | RI DB file | 9 821 573   |
| Butylbutanoat                          | 13,58 | 996  | 996      | RI DB file | 318 551 632 |
| Hexylacetat                            | 13,82 | 1012 | 1014     | RI DB file | 252 432 540 |
| delta-3-Caren                          | 14,00 | 1025 | 1009     | flavornet  | 3 410 106   |
| 3-Methylbutylbutanoat                  | 14,46 | 1058 | 1059     | RI DB file | 14 148 814  |
| 2-Methylbutyl 2-methylbutanoat         | 15,12 | 1106 | 1104     | nist       | 8 406 137   |
| Heptylacetat                           | 15,17 | 1109 | 1113     | RI DB file | 1 572 049   |
| Pentyl-3-methylbutanoat                | 15,78 | 1155 | 1155     | nist       | 593 737     |
| Butylhexanoat                          | 16,25 | 1192 | 1192     | RI DB file | 342 132 503 |
| Octylacetat                            | 16,46 | 1208 | 1212     | RI DB file | 1 259 089   |
| Estragol                               | 16,54 | 1215 | 1200     | flavornet  | 5 958 867   |
| Hexyl-2-methylbutanoat                 | 16,84 | 1240 | 1236     | nist       | 228 559 960 |
| Hexyl-( <i>E</i> )-2-methylbut-2-enoat | 17,96 | 1333 | 1331     | nist       | 1 129 839   |
| 2-Methylpropyloctanoat                 | 18,12 | 1347 | 1345     | nist       | 437 029     |
| alpha-Guaien                           | 19,26 | 1449 | 1457     | nist       | 6 912 826   |
| gamma-Bisabolen                        | 19,77 | 1496 | 1498     | flavornet  | 9 632 709   |

Tabelle 6.21: Identifizierte flüchtige Verbindung der Sorte Pinova (unversehrt), unpolare Säule. Peakflächen aus dem HS-SPME GC-MS Chromatogramm, TIC, n=4

| Verbindung                             | RT    | RI   | RI(lit.) | Quelle     | Area        |
|--|-------|------|----------|------------|-------------|
| Essigsäure                             | 6,89  | 572  | 600      | flavornet  | 342 030     |
| 1-Butanol                              | 8,04  | 645  | 675      | flavornet  | 38 762 948  |
| 2-Pentanon                             | 8,46  | 672  | 685      | RI DB file | 1 977 497   |
| Propylacetat                           | 8,96  | 703  | 713      | RI DB file | 16 287 486  |
| 2-Methylpropylacetat                   | 10,02 | 770  | 771      | RI DB file | 6 340 203   |
| Ethylbutanoat                          | 10,48 | 800  | 802      | RI DB file | 1 952 042   |
| Butylacetat                            | 10,75 | 816  | 816      | flavornet  | 397 846 572 |
| 1-Hexanol                              | 11,62 | 869  | 867      | RI DB file | 39 208 822  |
| 2-Methylbutylacetat                    | 11,80 | 880  | 879      | RI DB file | 217 259 053 |
| Propylbutanoat                         | 12,06 | 896  | 900      | RI DB file | 27 021 318  |
| Styrol                                 | 12,14 | 901  | 893      | flavornet  | 1 205 579   |
| Butylpropanoat                         | 12,23 | 907  | 909      | RI DB file | 102 055 505 |
| Methylhexanoat                         | 12,49 | 924  | 925      | RI DB file | 838 140     |
| Propyl-2-methylpropanoat               | 12,91 | 952  | 855      | RI DB file | 2 044 039   |
| 2-Methylpropylbutanoat                 | 12,95 | 954  | 955      | RI DB file | 1 847 194   |
| 3-Methylbutylpropanoat                 | 13,20 | 971  | 970      | RI DB file | 6 544 850   |
| 6-Methyl-5-hepten-2-on                 | 13,47 | 988  | 987      | RI DB file | 2 210 103   |
| Butylbutanoat                          | 13,57 | 995  | 996      | RI DB file | 245 551 030 |
| delta-3-Caren                          | 14,00 | 1025 | 1009     | flavornet  | 2 809 940   |
| p-Methylanisol                         | 14,11 | 1033 | 1001     | flavornet  | 775 380     |
| 2-Methylbutylbutanoat                  | 14,47 | 1058 | 1059     | RI DB file | 9 153 713   |
| Heptylacetat                           | 15,17 | 1109 | 1113     | RI DB file | 3 307 284   |
| Butylhexanoat                          | 16,26 | 1192 | 1192     | RI DB file | 353 634 485 |
| Estragol                               | 16,54 | 1215 | 1200     | flavornet  | 6 572 035   |
| Hexyl-2-methylbutanoat                 | 16,84 | 1240 | 1236     | nist       | 226 583 542 |
| Butylheptanoat                         | 17,43 | 1288 | 1290     | RI DB file | 18 972 264  |
| Hexyl- <i>(E)</i> -2-methylbut-2-enoat | 17,96 | 1333 | 1331     | nist       | 1 496 759   |

Tabelle 6.22: Identifizierte flüchtige Verbindung der Sorte Rubinette (unversehrt), unpolare Säule. Peakflächen aus dem HS-SPME GC-MS Chromatogramm, TIC, n=4

| Verbindung                     | RT    | RI   | RI(lit.) | Quelle     | Area        |
|--------------------------------|-------|------|----------|------------|-------------|
| 1-Butanol                      | 8,05  | 646  | 675      | flavornet  | 56 949 598  |
| 2-Pentanon                     | 8,47  | 672  | 685      | RI DB file | 17 836 961  |
| Propylacetat                   | 8,96  | 703  | 713      | RI DB file | 8 392 845   |
| Methylbutanoat                 | 9,12  | 713  | 720      | RI DB file | 808 873     |
| 1-Pentanol                     | 9,90  | 763  | 763      | RI DB file | 1 888 956   |
| 2-Methylpropylacetat           | 10,02 | 770  | 771      | RI DB file | 5 968 216   |
| Ethylbutanoat                  | 10,47 | 799  | 802      | RI DB file | 11 924 484  |
| Butylacetat                    | 10,72 | 814  | 816      | flavornet  | 171 421 497 |
| Ethyl-2-methylbutanoat         | 11,31 | 850  | 775      | RI DB file | 3 931 238   |
| 1-Hexanol                      | 11,64 | 870  | 867      | RI DB file | 93 958 808  |
| 1-Butanol-2-methylacetat       | 11,77 | 878  | 879      | RI DB file | 113 097 419 |
| 2-Heptanon                     | 11,98 | 891  | 895      | flavornet  | 5 259 741   |
| Propylbutanoat                 | 12,06 | 896  | 900      | RI DB file | 31 845 811  |
| Styrol                         | 12,14 | 901  | 893      | flavornet  | 1 325 355   |
| Butylpropanoat                 | 12,23 | 906  | 909      | RI DB file | 78 686 182  |
| Methylhexanoat                 | 12,48 | 923  | 925      | RI DB file | 1 915 143   |
| 2-Methylpropylbutanoat         | 12,95 | 954  | 955      | RI DB file | 4 434 125   |
| 3-Methylbutylpropanoat         | 13,20 | 971  | 970      | RI DB file | 12 893 583  |
| 6-Methyl-5-hepten-2-on         | 13,47 | 988  | 987      | RI DB file | 8 474 755   |
| Butylbutanoat                  | 13,58 | 995  | 996      | RI DB file | 294 111 940 |
| 2-Hexen-1-ol-acetat            | 13,66 | 1001 | 997      | nist       | 4 965 445   |
| Hexylacetat                    | 13,81 | 1012 | 1014     | RI DB file | 213 042 409 |
| 2-Methylbutylbutanoat          | 14,47 | 1058 | 1059     | RI DB file | 36 793 702  |
| 2-Methylbutyl-2-methylbutanoat | 15,13 | 1106 | 1104     | nist       | 28 526 442  |
| Pentyl-2-methylbutanoat        | 15,56 | 1139 | 1140     | RI DB file | 25 224 843  |
| Hexylbutanoat                  | 16,26 | 1192 | 1192     | RI DB file | 407 085 639 |
| Estragol                       | 16,55 | 1215 | 1200     | flavornet  | 34 527 872  |
| Hexyl-2-methylbutanoat         | 16,85 | 1240 | 1236     | nist       | 419 131 571 |
| Hexyl-(E)-2-methylbut-2-enoat  | 17,96 | 1331 | 1328     | nist       | 4 199 651   |
| alpha-Guaien                   | 19,26 | 1449 | 1457     | nist       | 5 193 611   |

Tabelle 6.23: Identifizierte flüchtige Verbindung der Sorte Topaz (unversehrt), unpolare Säule. Peakflächen aus dem HS-SPME GC-MS Chromatogramm, TIC, n=4

| Verbindung                             | RT    | RI   | RI(lit.) | Quelle     | Area        |
|--|-------|------|----------|------------|-------------|
| 1-Butanol                              | 8,06  | 646  | 675      | flavornet  | 84 128 888  |
| Ethylpropanoat                         | 8,91  | 700  | 711      | RI DB file | 1 540 962   |
| Methylbutanoat                         | 9,12  | 713  | 720      | RI DB file | 2 915 806   |
| 1-Pentanol                             | 9,89  | 762  | 763      | RI DB file | 2 440 327   |
| Ethylbutanoat                          | 10,48 | 800  | 802      | RI DB file | 79 505 903  |
| Butylacetat                            | 10,70 | 813  | 802      | RI DB file | 3 499 578   |
| Ethyl-2-methylbutanoat                 | 11,31 | 850  | 848      | RI DB file | 2 020 597   |
| 1-Hexanol                              | 11,62 | 869  | 867      | RI DB file | 102 394 027 |
| Propylbutanoat                         | 12,06 | 896  | 900      | RI DB file | 23 168 918  |
| Styrol                                 | 12,13 | 900  | 893      | flavornet  | 1 062 131   |
| Butylpropanoat                         | 12,22 | 906  | 909      | RI DB file | 9 820 473   |
| Methylhexanoat                         | 12,48 | 923  | 925      | RI DB file | 3 590 531   |
| Propyl-2-methylpropanoat               | 12,91 | 952  | 855      | RI DB file | 1 522 547   |
| 2-Methylpropylbutanoat                 | 12,95 | 954  | 955      | RI DB file | 5 707 498   |
| 6-Methyl-5-hepten-2-on                 | 13,47 | 988  | 986      | nist       | 2 391 901   |
| Butylbutanoat                          | 13,57 | 995  | 996      | RI DB file | 214 016 542 |
| Hexylacetat                            | 13,79 | 1010 | 1014     | RI DB file | 5 806 940   |
| Methylethylhexanoat                    | 14,12 | 1034 | 1046     | nist       | 726 502     |
| Cymen                                  | 14,17 | 1037 | 1027     | flavornet  | 432 920     |
| 2-Methylbutylbutanoat                  | 14,46 | 1058 | 1059     | RI DB file | 10 031 413  |
| 1-Octanol                              | 14,63 | 1070 | 1071     | RI DB file | 4 658 531   |
| Butylhexanoat                          | 16,26 | 1192 | 1192     | RI DB file | 366 852 403 |
| Ethyl-octanoat                         | 16,30 | 1195 | 1193     | nist       | 13 398 200  |
| Hexyl-2-methylbutanoat                 | 16,83 | 1239 | 1236     | nist       | 122 334 580 |
| Hexyl-( <i>E</i> )-2-methylbut-2-enoat | 17,96 | 1333 | 1331     | nist       | 665 600     |
| 2-Methylpropyloctanoat                 | 18,12 | 1347 | 1345     | nist       | 781 179     |
| gamma-Bisabolen                        | 19,49 | 1470 | 1498     | flavornet  | 32 569 088  |

Alle analysierten unversehrten Apfelsorten wurden mittels multivariater Datenanalyse mit dem Programm MasStat® ausgewertet (Abbildung 6.10).

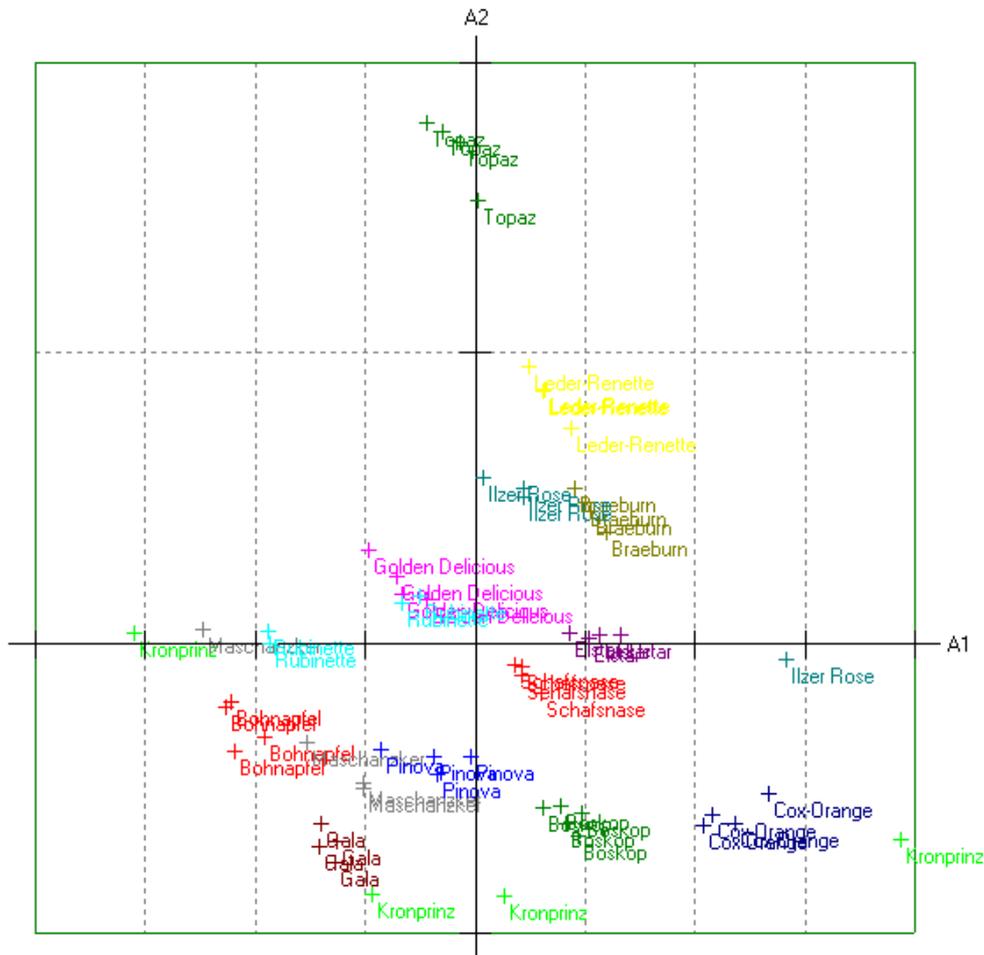


Abbildung 6.10: Multivariate Datenanalyse (MasStat®) der Ergebnisse der unversehrten Äpfel; n=4

Die Ergebnisse der multivariaten Datenanalyse der durch GC-MS erhaltenen Daten der unversehrten Äpfel zeigen, dass einige Korrelationen zur PCA des Projective Mappings der unversehrten Äpfel anhand ihres Geruchs gefunden werden können. Wie auch im Projective Mapping sind die Sorten Bohnapfel und Maschanzker sehr nahe zueinander lokalisiert. Trotz sehr unterschiedlicher Geruchsbeschreibung scheinen diese beiden Sorten ein gemeinsames Merkmal zu haben. Trotz teils sehr unterschiedlicher Verbindungen kommen Ester wie Propylacetat, Ethylbutanoat, Propylbutanoat, Butylbutanoat, oder Hexyl-2-methylbutanoat in beiden Sorten vor. Die Sorte Maschanzker weist jedoch Verbindungen wie Anethol (Anis) oder Curcumen (würzig) auf, die in der weitaus fruchtiger beschriebenen Sorte Bohnapfel nicht identifiziert werden konnten.

Die Sorte Topaz nimmt sowohl im PCA-Plot als auch in der Multivariaten Datenanalyse

der GC-MS-Daten eine isolierte Stellung ein. Diese Sorte wurde in der deskriptiven Analyse des Geruchs als „floral“, „stechend“ und „Vanille-ähnlich“ beschrieben.

Die Verbindung Cymen kommt ausschließlich bei den Sorten Topaz und Schafsnase vor und hat einen lösungsmittelartigen und Zitronen-ähnlichen Geruch. Die Sorte Pinova findet sich mit typischen Geruchsbeschreibungen wie „reifer Apfel“ und „floral“ sowohl im PCA Plot des Projective Mappings der unversehrten Äpfel, als auch im Plot der Analyse durch MasStat® in einer mittigen Position.

Die Verbindung Anisol (Anis-Note) beziehungsweise p-Methylanisol (nussig, minzig) kommen ausschließlich in den Sorten Ilzer Rose, Leder Renette und Pinova vor. Auffällig sind auch die nur bei der Sorte Schafsnase identifizierten Formiate Butylformiat und Hexylformiat. Diese zeichnen sich durch fruchtig-pflaumige Noten aus. Die in fast allen analysierten Apfelsorten vorkommende Verbindung Styrol könnte ähnlich wie Benzaldehyd aus dem Lignin-Abbau der Früchte stammen <sup>4</sup>.

Ein Vergleich der Peakflächen von in allen Sorten vorkommenden Verbindungen findet sich in Abbildung 6.11.

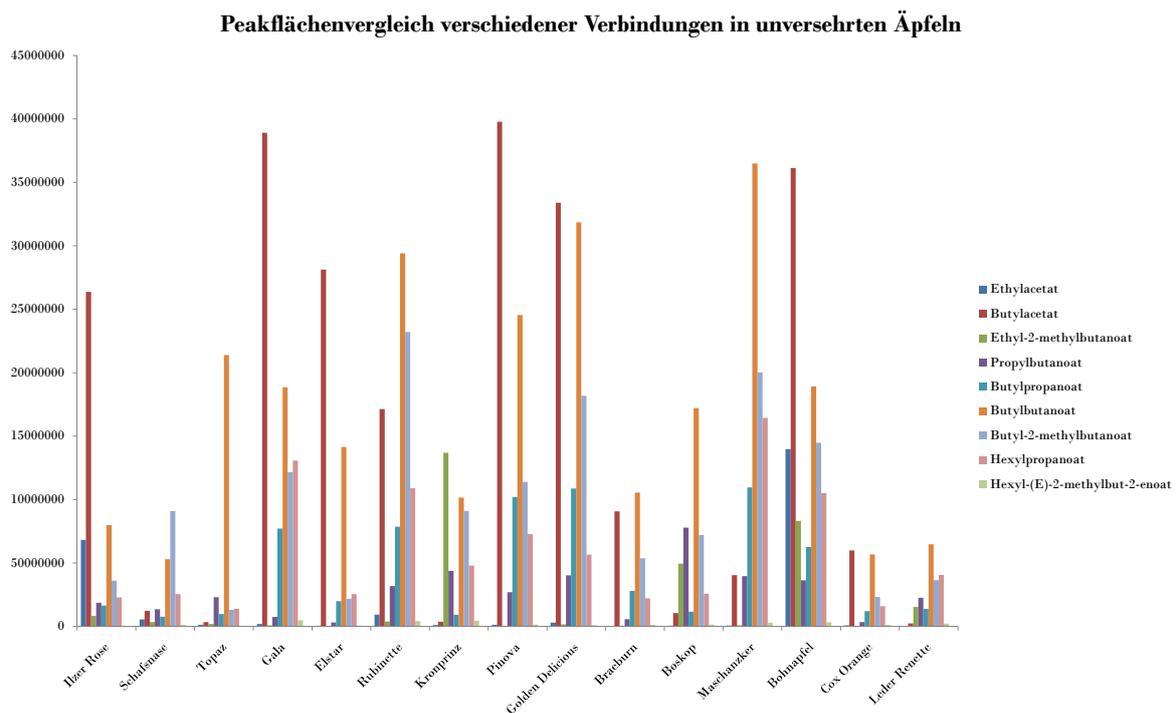


Abbildung 6.11: Vergleich der Peakflächen verschiedener Verbindungen (unversehrte Äpfel)

Es fällt auf, dass die Verbindung Butylacetat (Birnen-Note) in den Sorten Ilzer Rose,

<sup>4</sup><http://www2.lbl.gov/ttd/techs/lbn13265.html>, letzter Zugriff am 17.07.2014

Gala, Elstar, Pinova, Golden Delicious und Bohnapfel in besonders hohen Mengen, in den Sorten Schafsnase, Topaz, Kronprinz, Boskop und Leder Renette jedoch nur in sehr geringen Mengen vorkommt. Die Verbindung Ethylacetat (Ananas-Note) kommt nur in den Sorten Maschanzker und Ilzer Rose in höheren Mengen vor. Ebenso auffällig ist das Auftreten von Ethyl-2-methylbutanoat (beerige Note) in verhältnismäßig großer Menge einzig in der Sorte Kronprinz Rudolf. Dies stellt ein Sortencharakteristikum dar, welches auch durch die Ergebnisse der sensorischen Analyse bestätigt wird. Diese Verbindung konnte auch in der Arbeit von Iris Ragger [1] sensorisch als auch instrumentell bestimmt werden.

### **6.3.2 Saftproben**

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der analytischen Messung der Apfelsaftproben der Ernte 2013 erläutert und miteinander verglichen. Die Analyse erfolgte sowohl auf einer polaren, als auch auf einer unpolaren Säule mittels GC-MS.

#### **Aromastoffanalyse der Apfelsäfte: unpolare Säule**

Die identifizierten flüchtigen Verbindungen aller Apfelsaft-Sorten vermessen auf der unpolaren Säule (HP5) sind in Tabelle 6.24, 6.25, 6.26, 6.27 und 6.28 aufgelistet.

Tabelle 6.24: Identifizierte flüchtige Verbindung der Sorte Bohnapfel (Saft), unpolare Säule. Peakflächen aus dem HS-SPME GC-MS Chromatogramm, TIC, n=4

| Verbindung                | RT    | RI   | RI(lit.) | Quelle     | Area       |
|---------------------------|-------|------|----------|------------|------------|
| Butanal                   | 7,99  | 595  | 596      | flavornet  | 38 338     |
| 2-Butanol                 | 8,27  | 605  | 600      | RI DB file | 19 365     |
| Ethylacetat               | 8,66  | 619  | 628      | flavornet  | 11 709 531 |
| 2-Methyl-1-propanol       | 9,01  | 632  | 647      | flavornet  | 630 562    |
| 1-Butanol                 | 9,99  | 667  | 675      | flavornet  | 5 181 684  |
| Ethylpropanoat            | 11,27 | 714  | 713      | flavornet  | 178 684    |
| Propylacetat              | 11,34 | 716  | 713      | RI DB file | 455 883    |
| 3-Methyl-1-butanol        | 11,86 | 736  | 736      | flavornet  | 5 603 887  |
| 2-Methyl-1-butanol        | 11,96 | 740  | 739      | flavornet  | 5 307 448  |
| 1-Pentanol                | 12,69 | 768  | 766      | flavornet  | 201 676    |
| 2-Methylpropylacetat      | 12,88 | 775  | 776      | flavornet  | 524 301    |
| Ethylbutanoat             | 13,54 | 801  | 804      | flavornet  | 1 256 040  |
| Butylacetat               | 13,87 | 814  | 816      | flavornet  | 8 858 321  |
| Ethyl-2-methylbutanoat    | 14,77 | 851  | 848      | flavornet  | 671 443    |
| ( <i>E</i> )-2-Hexenal    | 14,87 | 856  | 854      | flavornet  | 8 293 644  |
| ( <i>E</i> )-2-Hexen-1-ol | 15,15 | 867  | 853      | flavornet  | 2 867 476  |
| 1-Hexanol                 | 15,20 | 869  | 851      | flavornet  | 8 152 679  |
| 3-Methylbutylacetat       | 15,40 | 877  | 876      | flavornet  | 71 487 188 |
| 2-Methylbutylacetat       | 15,46 | 880  | 880      | flavornet  | 22 357 602 |
| ( <i>E</i> )-2-Heptenal   | 17,30 | 960  | 951      | flavornet  | 67 201     |
| Benzaldehyd               | 17,59 | 973  | 960      | flavornet  | 77 843     |
| Ethylhexanoat             | 18,13 | 997  | 1002     | flavornet  | 3 713 656  |
| Hexylacetat               | 18,43 | 1011 | 1014     | RI DB file | 32 181 526 |
| Cymen                     | 18,92 | 1035 | 1027     | flavornet  | 60 612     |
| Limonen                   | 19,02 | 1040 | 1033     | flavornet  | 108 477    |
| Menthol                   | 21,97 | 1188 | 1171     | flavornet  | 160 334    |
| beta-Damascenon           | 25,83 | 1406 | 1386     | flavornet  | 263 322    |

Tabelle 6.25: Identifizierte flüchtige Verbindung der Sorte Braeburn (Saft), unpolare Säule. Peakflächen aus dem HS-SPME GC-MS Chromatogramm, TIC, n=4

| Verbindung                | RT    | RI   | RI(lit.) | Quelle     | Area       |
|---------------------------|-------|------|----------|------------|------------|
| Butanal                   | 7,98  | 595  | 596      | flavornet  | 56 740     |
| 2-Butanol                 | 8,27  | 606  | 600      | RI DB file | 22 527     |
| Ethylacetat               | 8,66  | 619  | 628      | flavornet  | 3 414 439  |
| 2-Methyl-1-propanol       | 9,02  | 632  | 647      | flavornet  | 409 637    |
| 1-Butanol                 | 9,99  | 667  | 675      | flavornet  | 5 004 473  |
| 2-Pentanon                | 10,61 | 689  | 685      | RI DB file | 29 176     |
| Propylacetat              | 11,34 | 716  | 713      | RI DB file | 267 362    |
| 3-Methyl-1-butanol        | 11,86 | 736  | 736      | flavornet  | 6 460 444  |
| 2-Methyl-1-butanol        | 11,96 | 740  | 739      | flavornet  | 9 006 002  |
| 1-Pentanol                | 12,70 | 768  | 766      | flavornet  | 134 941    |
| 2-Methylpropylacetat      | 12,88 | 775  | 776      | flavornet  | 468 884    |
| Hexanal                   | 13,54 | 800  | 801      | flavornet  | 1 325 868  |
| Propylacetat              | 13,76 | 810  | 812      | flavornet  | 28 135     |
| Butylacetat               | 13,87 | 814  | 816      | flavornet  | 9 232 739  |
| Furfural                  | 14,43 | 837  | 829      | flavornet  | 166 488    |
| ( <i>E</i> )-2-Hexenal    | 14,87 | 856  | 854      | flavornet  | 11 505 411 |
| ( <i>E</i> )-2-Hexen-1-ol | 15,15 | 867  | 853      | flavornet  | 1 583 071  |
| 1-Hexanol                 | 15,20 | 869  | 851      | flavornet  | 4 654 521  |
| 3-Methylbutylacetat       | 15,40 | 877  | 876      | flavornet  | 67 762 064 |
| 2-Methylbutylacetat       | 15,46 | 880  | 880      | flavornet  | 34 274 261 |
| Butylpropanoat            | 16,11 | 907  | 909      | RI DB file | 218 763    |
| Butylbutanoat             | 18,06 | 994  | 996      | RI DB file | 278 120    |
| Ethylhexanoat             | 18,13 | 997  | 1002     | flavornet  | 3 190 823  |
| 5-Hexen-1-ol-acetat       | 18,23 | 1002 | 1009     | flavornet  | 238 590    |
| Hexylacetat               | 18,43 | 1011 | 1014     | RI DB file | 30 887 951 |
| Cymen                     | 18,92 | 1035 | 1027     | flavornet  | 78 422     |
| Limonen                   | 19,02 | 1040 | 1033     | flavornet  | 97 904     |
| 1,8-Cineol                | 19,13 | 1045 | 1030     | flavornet  | 51 890     |
| Fenchylalkohol            | 20,88 | 1131 | 1139     | flavornet  | 33 702     |
| Menthol                   | 21,97 | 1188 | 1171     | flavornet  | 275 522    |
| Terpinen-4-ol             | 22,12 | 1195 | 1195     | flavornet  | 143 096    |
| beta-Damascenon           | 25,83 | 1405 | 1386     | flavornet  | 476 481    |

Tabelle 6.26: Identifizierte flüchtige Verbindung der Sorte Golden Delicious (Saft), unpolare Säule. Peakflächen aus dem HS-SPME GC-MS Chromatogramm, TIC, n=4

| Verbindung                | RT    | RI   | RI(lit.) | Quelle     | Area       |
|---------------------------|-------|------|----------|------------|------------|
| Butanal                   | 7,98  | 595  | 596      | flavornet  | 358 057    |
| Ethylacetat               | 8,66  | 619  | 628      | flavornet  | 2 063 717  |
| 2-Methyl-1-propanol       | 9,01  | 632  | 647      | flavornet  | 851 855    |
| 1-Butanol                 | 10,01 | 668  | 675      | flavornet  | 18 431 774 |
| 2-Pentanon                | 10,61 | 689  | 685      | RI DB file | 52 732     |
| Propylacetat              | 11,34 | 716  | 699      | RI DB file | 585 703    |
| 3-Methyl-1-butanol        | 11,86 | 736  | 736      | flavornet  | 5 709 852  |
| 2-Methyl-1-butanol        | 11,96 | 740  | 739      | flavornet  | 6 543 119  |
| 1-Pentanol                | 12,69 | 768  | 766      | flavornet  | 307 638    |
| 2-Methylpropylacetat      | 12,88 | 775  | 776      | flavornet  | 800 077    |
| Hexanal                   | 13,54 | 801  | 801      | flavornet  | 10 627 891 |
| Propylpropanoat           | 13,76 | 810  | 812      | flavornet  | 44 171     |
| Butylacetat               | 13,88 | 815  | 816      | flavornet  | 26 419 687 |
| ( <i>E</i> )-2-Hexenal    | 14,88 | 856  | 854      | flavornet  | 23 030 309 |
| ( <i>E</i> )-2-Hexen-1-ol | 15,16 | 867  | 853      | flavornet  | 1 944 501  |
| 1-Hexanol                 | 15,21 | 870  | 851      | flavornet  | 18 761 417 |
| 3-Methylbutylacetat       | 15,41 | 878  | 876      | flavornet  | 79 271 147 |
| 2-Methylbutylacetat       | 15,46 | 880  | 880      | flavornet  | 27 104 941 |
| Propylbutanoat            | 15,88 | 897  | 880      | flavornet  | 597 276    |
| Butylpropanoat            | 16,11 | 907  | 891      | RI DB file | 434 380    |
| Pentylacetat              | 16,23 | 913  | 887      | RI DB file | 876 536    |
| Butylbutanoat             | 18,06 | 994  | 979      | RI DB file | 2 427 372  |
| Ethylhexanoat             | 18,13 | 997  | 1002     | flavornet  | 4 132 928  |
| Hexylacetat               | 18,43 | 1012 | 1014     | RI DB file | 35 925 999 |
| Cymen                     | 18,92 | 1035 | 1027     | flavornet  | 78 421     |
| Limonen                   | 19,02 | 1040 | 1033     | flavornet  | 93 254     |
| 1,8-Cineol                | 19,13 | 1045 | 1030     | flavornet  | 40 959     |
| Menthol                   | 21,97 | 1187 | 1171     | flavornet  | 163 204    |
| Hexylbutanoat             | 22,05 | 1191 | 1185     | flavornet  | 869 021    |
| Terpinen-4-ol             | 22,12 | 1195 | 1195     | flavornet  | 321 906    |
| Hexyl-2-Methylbutanoat    | 22,91 | 1238 | 1        | flavornet  | 241 610    |
| beta-Damascenon           | 25,83 | 1406 | 1386     | flavornet  | 726 529    |

Tabelle 6.27: Identifizierte flüchtige Verbindung der Sorte Kronprinz Rudolf (Saft), unpolare Säule. Peakflächen aus dem HS-SPME GC-MS Chromatogramm, TIC, n=4

| Verbindung              | RT    | RI   | RI(lit.) | Quelle     | Area       |
|-------------------------|-------|------|----------|------------|------------|
| Butanal                 | 7,98  | 595  | 596      | flavornet  | 67 142     |
| 2-Butanol               | 8,27  | 605  | 600      | RI DB file | 26 936     |
| Ethylacetat             | 8,66  | 619  | 628      | flavornet  | 4 518 243  |
| 2-Methyl-1-propanol     | 9,01  | 632  | 647      | flavornet  | 1 132 227  |
| 1-Butanol               | 10,00 | 667  | 675      | flavornet  | 12 747 818 |
| Ethylpropanoat          | 11,28 | 714  | 713      | flavornet  | 189 937    |
| 3-Methyl-1-butanol      | 11,87 | 737  | 736      | flavornet  | 7 336 655  |
| 2-Methyl-1-butanol      | 11,98 | 741  | 739      | flavornet  | 20 922 323 |
| Ethyl-2-methylpropanoat | 12,52 | 761  | 756      | flavornet  | 78 839     |
| 1-Pentanol              | 12,69 | 768  | 766      | flavornet  | 876 917    |
| Ethylbutanoat           | 13,54 | 801  | 804      | flavornet  | 5 118 011  |
| Butylacetat             | 13,88 | 814  | 816      | flavornet  | 453 177    |
| Ethyl-2-Methylbutanoat  | 14,77 | 851  | 846      | flavornet  | 1 015 529  |
| ( <i>E</i> )-2-Hexenal  | 14,87 | 855  | 854      | flavornet  | 1 820 273  |
| 1-Hexanol               | 15,20 | 869  | 851      | flavornet  | 19 309 456 |
| 3-Methylbutylacetat     | 15,40 | 877  | 876      | flavornet  | 57 473 170 |
| 2-Methylbutylacetat     | 15,45 | 880  | 880      | flavornet  | 14 309 042 |
| Butylbutanoat           | 18,06 | 994  | 996      | RI DB file | 163 738    |
| Ethylhexanoat           | 18,13 | 997  | 1002     | flavornet  | 2 897 128  |
| Hexylacetat             | 18,43 | 1011 | 1014     | RI DB file | 21 390 914 |
| Limonen                 | 19,02 | 1040 | 1033     | flavornet  | 133 106    |
| 1,8-Cineol              | 19,13 | 1045 | 1030     | flavornet  | 33 803     |
| Menthol                 | 21,97 | 1188 | 1171     | flavornet  | 234 033    |
| alpha-Terpineol         | 22,34 | 1207 | 1195     | flavornet  | 105 885    |
| beta-Damascenon         | 25,83 | 1406 | 1386     | flavornet  | 516 343    |

Tabelle 6.28: Identifizierte flüchtige Verbindung der Sorte Maschanzker (Saft), unpolare Säule. Peakflächen aus dem HS-SPME GC-MS Chromatogramm, TIC, n=4

| Verbindung             | RT    | RI   | RI(lit.) | Quelle     | Area       |
|------------------------|-------|------|----------|------------|------------|
| Butanal                | 7,98  | 595  | 596      | flavornet  | 200 649    |
| 2-Butanol              | 8,27  | 605  | 600      | RI DB file | 50 171     |
| Ethylacetat            | 8,66  | 619  | 628      | flavornet  | 3 039 497  |
| 2-Methyl-1-propanol    | 9,01  | 632  | 647      | flavornet  | 1 724 775  |
| 1-Butanol              | 10,03 | 668  | 675      | flavornet  | 27 703 656 |
| 3-Methyl-1-butanol     | 11,89 | 737  | 736      | flavornet  | 4 716 694  |
| 2-Methyl-1-butanol     | 12,00 | 742  | 739      | flavornet  | 44 899 636 |
| 1-Pentanol             | 12,70 | 768  | 766      | flavornet  | 1 223 838  |
| Hexanal                | 13,54 | 800  | 801      | flavornet  | 1 806 753  |
| Butylacetat            | 13,87 | 814  | 816      | flavornet  | 1 216 267  |
| Furfural               | 14,43 | 837  | 829      | flavornet  | 232 899    |
| ( <i>E</i> )-2-Hexenal | 14,88 | 856  | 854      | flavornet  | 12 193 017 |
| 1-Hexanol              | 15,20 | 869  | 851      | flavornet  | 22 751 153 |
| 3-Methylbutylacetat    | 15,40 | 877  | 876      | flavornet  | 49 114 006 |
| 2-Methylbutylacetat    | 15,45 | 880  | 880      | flavornet  | 12 727 049 |
| Butylbutanoat          | 18,06 | 994  | 996      | RI DB file | 317 816    |
| Ethylhexanoat          | 18,13 | 997  | 1002     | flavornet  | 2 102 740  |
| Hexylacetat            | 18,43 | 1011 | 1014     | RI DB file | 19 444 795 |
| Cymen                  | 18,91 | 1035 | 1027     | flavornet  | 37 786     |
| Limonen                | 19,02 | 1040 | 1033     | flavornet  | 98 207     |
| 1,8-Cineol             | 19,13 | 1045 | 1030     | flavornet  | 34 350     |
| Menthol                | 21,97 | 1188 | 1171     | flavornet  | 162 327    |
| beta-Damascenon        | 25,83 | 1406 | 1386     | flavornet  | 343 252    |

Allgemein fällt auf, dass durch den Verarbeitungsschritt vom unversehrten Apfel zum Apfelsaft sehr viele Ester und verzweigte Ester verloren gehen. Vor allem beim Saft der Sorte Bohnapfel fällt auf, dass es zu massiven Verlusten von Estern gekommen ist. Dies könnte durch eine erhöhte Esteraseaktivität nach Zerstörung der Zellwände durch den Pressvorgang in diesen Proben begründet werden. In fast allen Sorten vorkommende Verbindungen wie (*E*)-2-Hexenal oder Hexanal (grüne Noten) werden enzymatisch aus Linol-/Linolensäure gebildet. Auch der sekundäre Aromastoff beta-Damascenon entsteht erst nach Verletzung der Zellwände und ist ein enzymatisches Abbauprodukt von zykli-

schen Carotinoiden. Die Terpene Limonen, 1,8-Cineol und Terpinen-4-ol sind ebenfalls enzymatische Abbauprodukte. Durch die Entstehung dieser Aromastoffe erst nach der Zerstörung der Zellwände können diese als sekundäre Aromastoffe eingestuft werden. Einige Aromastoffe haben Aminosäure als Vorstufen. Die in allen Sorten der Saftproben vorkommenden Verbindungen 3-Methylbutanol und 3-Methylbutylacetat werden aus Leucin, 2-Methylbutanol und 2-Methylbutylacetat aus Isoleucin gebildet. Die Verbindung Benzaldehyd konnte nur im Saft der Sorte Bohnapfel identifiziert werden. Die Ergebnisse erhalten durch die Messungen auf der unpolaren Säule wurden anschließend mittels multivariater Datenanalyse mit dem Programm MasStat® ausgewertet (Abbildung 6.12).

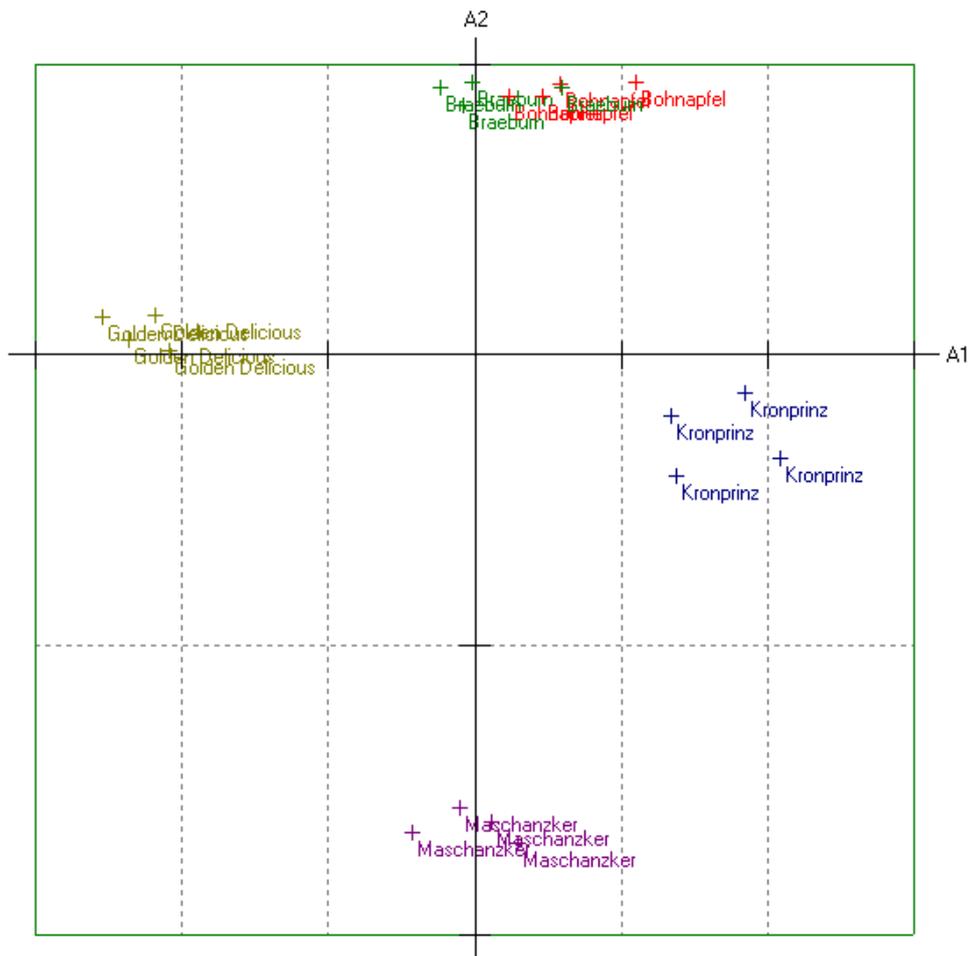


Abbildung 6.12: Multivariate Datenanalyse (MasStat®) der Ergebnisse der Säfte des Erntejahres 2013; n=4

Die Sorten Bohnapfel und Braeburn zeigen eine sehr ähnliche Position im Plot der statistischen multivariaten Datenanalyse der GC-Daten. Diese kann nicht in Relation

zur Position am PCA-Plot des Projective Mappings der Saftproben gebracht werden. Es wird jedoch auch hier durch die isolierte Position am MasStat®-Plot deutlich, dass die Sorte Maschankker signifikante Unterschiede vor allem zu den Sorten Braeburn und Bohnapfel aufweist. Als einzige Sorte wies der Saft des Maschankkers die Verbindung Furfural auf, die sich durch einen süßlich, Brot-ähnlichen Geruch auszeichnet. Dieser Geruch ist charakteristisch für den Saft der Sorte Maschankker und wurde auch im Zuge der deskriptiven Analyse des Saftes wahrgenommen. Außerdem kommt die Verbindung 3-Methylbutylacetat, die in allen anderen Sorten mit einer Peakfläche zwischen 60 000 000 und 80 000 000 die mengenmäßig wichtigste Verbindung darstellt im Maschankker mit einer geringeren Peakfläche von etwa 50 000 000 vor. Dies könnte erklären, warum der Geruch des Saftes des Maschankkers allgemein etwas weniger fruchtig beschrieben wird.

### **Aromastoffanalyse der Apfelsäfte: polare Säule**

Alle Apfelsaftproben wurden zusätzlich auch auf einer polaren Säule (WAX) vermessen, wodurch sowohl einige der bereits durch die Messung mittels der unpolaren Säule identifizierten Verbindungen bestätigt werden konnten, als auch zusätzliche polare Verbindungen identifiziert werden konnten (Tabelle 6.29, 6.30, 6.31, 6.32 und 6.33).

Tabelle 6.29: Identifizierte flüchtige Verbindung der Sorte Bohnapfel (Saft), polare Säule. Peakflächen aus dem HS-SPME GC-MS Chromatogramm, TIC, n=2

| Verbindung                       | RI   | RI (lit.) | Area      | Area - HP5 |
|----------------------------------|------|-----------|-----------|------------|
| Ethylpropanoat                   | 963  | 960       | 47 573    | 178 684    |
| Propylacetat                     | 974  | 980       | 47 005    | 455 883    |
| 2-Methylpropylacetat             | 1003 | 1018      | 116 306   | 524 301    |
| Ethylbutanoat                    | 1026 | 1040      | 154 857   | 1 256 040  |
| Ethyl-2-methylbutanoat           | 1043 | 1055      | 187 755   | 671 443    |
| Butylacetat                      | 1063 | 1079      | 1 332 146 | 8 858 321  |
| Hexanal                          | 1072 | 1085      | 80 265    |            |
| 2-Methylbutylacetat              | 1111 | 1116      | 1 081 157 | 22 357 602 |
| Butylformiat                     | 1149 | 1024      | 1 367 644 |            |
| Pentylacetat                     | 1160 | X         | 47 245    |            |
| 2-Methyl-1-butanol               | 1203 | 1218      | 2 078 180 | 5 307 448  |
| 1-Pentanol                       | 1244 | 1262      | 69 484    | 201 676    |
| Hexylacetat                      | 1259 | 1279      | 276 569   | 32 181 526 |
| ( <i>E</i> )-2-Hexen-1-ol-acetat | 1319 | 1341      | 63 458    |            |
| 1-Hexanol                        | 1345 | 1366      | 2 153 737 | 8 152 679  |
| ( <i>Z</i> )-3-Hexen-1-ol        | 1373 | 1391      | 32 470    |            |
| ( <i>E</i> )-2-Hexen-1-ol        | 1395 | 1419      | 382 765   | 6 993 705  |
| Essigsäure                       | 1433 | 1450      | 59 318    |            |
| 2-Methylbutanoat                 | 1656 | 1706      | 94 828    |            |
| beta-Damascenon                  | 1811 | 1813      | 133 245   |            |
| Hexansäure                       | 1833 | X         | 79 933    |            |

Tabelle 6.30: Identifizierte flüchtige Verbindung der Sorte Braeburn (Saft), polare Säule. Peakflächen aus dem HS-SPME GC-MS Chromatogramm, TIC, n=2

| Verbindung                       | RI   | RI (lit.) | Area      | Area - HP5 |
|----------------------------------|------|-----------|-----------|------------|
| 2-Methylpropylacetat             | 1002 | 1018      | 312 277   | 468 884    |
| Butylacetat                      | 1062 | 1079      | 3 148 861 | 9 232 739  |
| Hexanal                          | 1071 | 1085      | 591 513   |            |
| 2-Methylbutylacetat              | 1110 | 1116      | 9 851 586 | 34 274 261 |
| Butylpropanoat                   | 1128 | 1147      | 107 537   | 218 763    |
| Butylformiat                     | 1148 | 1024      | 1 892 271 |            |
| Pentylacetat                     | 1159 | X         | 203 586   | 560 192    |
| 2-Methyl-1-butanol               | 1201 | 1218      | 5 861 022 | 9 006 002  |
| Butyl-2-methylbutanoat           | 1217 | X         | 52 614    | 115 570    |
| 1-Pentanol                       | 1243 | 1262      | 57 413    | 134 941    |
| Hexylacetat                      | 1257 | 1279      | 1 230 864 | 30 887 951 |
| ( <i>E</i> )-2-Hexen-1-ol-acetat | 1311 | 1341      | 51 871    | 238 590    |
| 1-Hexanol                        | 1343 | 1366      | 1 112 344 | 4 654 521  |
| ( <i>E</i> )-2-Hexen-1-ol        | 1394 | 1419      | 70 881    | 1 583 071  |
| Furfural                         | 1442 | 1466      | 28 429    | 166 488    |
| 6-Methyl-5-hepten-2-ol           | 1452 | X         | 25 761    |            |
| 2-Ethyl-1-hexanol                | 1478 | 1503      | 63 627    |            |
| 2-Methylbutanoat                 | 1655 | 1706      | 46 556    |            |
| Terpinen-4-ol                    | 1687 | 1706      | 226 961   | 143 096    |

Tabelle 6.31: Identifizierte flüchtige Verbindung der Sorte Golden Delicious (Saft), polare Säule. Peakflächen aus dem HS-SPME GC-MS Chromatogramm, TIC, n=2

| Verbindung                | RI   | RI (lit.) | Area       | Area - HP5 |
|---------------------------|------|-----------|------------|------------|
| Butanal                   | 919  | 877       | 918 107    | 358 057    |
| Propylacetat              | 974  | 980       | 257 405    | 585 703    |
| 2-Methylpropylacetat      | 1003 | 1018      | 534 674    | 800 077    |
| Butylacetat               | 1065 | 1079      | 15 368 763 | 26 419 687 |
| Hexanal                   | 1073 | 1085      | 7 641 512  |            |
| 2-Methylbutyllacetat      | 1112 | 1116      | 6 032 561  | 27 104 941 |
| Butylpropanoat            | 1129 | 1147      | 447 326    | 434 380    |
| Butylformiat              | 1151 | 1024      | 15 689 629 |            |
| Pentylacetat              | 1160 | X         | 517 561    | 876 536    |
| ( <i>E</i> )-2-Hexenal    | 1188 | 1206      | 126 957    | 23 030 309 |
| 2-Methyl-1-Butanol        | 1203 | 1218      | 6 437 512  | 6 543 119  |
| Butyl-2-methylbutanoat    | 1218 | X         | 202 154    | 240 164    |
| 1-Pentanol                | 1244 | 1262      | 270 816    | 307 638    |
| Hexylacetat               | 1259 | 1279      | 8 317 677  | 35 925 999 |
| 1-Hexanol                 | 1346 | 1366      | 13 571 472 | 18 761 417 |
| ( <i>E</i> )-2-Hexen-1-ol | 1395 | 1419      | 213 202    | 1 944 501  |
| Hexylbutanoat             | 1404 | 1423      | 586 998    | 869 021    |
| Hexyl-2-methylbutanoat    | 1415 | X         | 165 440    | 241 610    |
| 6-Methyl-5-hepten-2-ol    | 1453 | X         | 143 601    |            |
| 2-Ethyl-1-hexanol         | 1479 | 1503      | 115 186    |            |
| Butansäure                | 1612 | X         | 94 609     |            |
| 2-Methylbutanoat          | 1657 | 1681      | 107 180    |            |
| Terpinen-4-ol             | 1688 | 1706      | 288 240    | 257 610    |

Tabelle 6.32: Identifizierte flüchtige Verbindung der Sorte Kronprinz Rudolf (Saft), polare Säule. Peakflächen aus dem HS-SPME GC-MS Chromatogramm, TIC, n=2

| Verbindung                 | RI   | RI (lit.) | Area       | Area - HP5 |
|----------------------------|------|-----------|------------|------------|
| Ethylpropanoat             | 963  | 960       | 62 327     | 189 937    |
| Ehtylbutanoat              | 1026 | 1040      | 2 242 895  | 5 118 011  |
| 2-Methyl-3-buten-2-ol      | 1040 | X         | 581 804    | 37 962     |
| Ethyl-2-methylbutanoat     | 1043 | 1055      | 807 628    | 1 015 529  |
| Butylacetat                | 1063 | 1079      | 42 421     | 453 177    |
| Hexanal                    | 1072 | 1085      | 400 209    |            |
| Butylformiat               | 1150 | 1024      | 8 147 200  |            |
| 2-Methyl-1-butanol         | 1204 | 1218      | 17 327 194 | 20 922 323 |
| Ehtylhexanoat              | 1219 | 1241      | 145 203    | 2 897 128  |
| 1-Pentanol                 | 1244 | 1262      | 575 838    | 876 917    |
| 1-Hexanol                  | 1346 | 1366      | 9 985 258  | 19 309 456 |
| ( <i>E</i> )-2-Hexen-1-ol  | 1395 | 1419      | 98 816     |            |
| 4-Methyl-3-hexanolacetat   | 1412 | X         | 58 051     |            |
| Essigsäure                 | 1433 | 1450      | 109 196    |            |
| 6-Methyl-5-hepten-2-ol     | 1453 | X         | 48 893     |            |
| Ethyl-beta-Hydroxybutanoat | 1503 | 1527      | 147 814    |            |
| 2-Methylbutanoat           | 1657 | 1680      | 308 350    |            |
| beta-Damascenon            | 1811 | 1813      | 515 540    |            |
| Hexansäure                 | 1833 | X         | 271 959    |            |

Tabelle 6.33: Identifizierte flüchtige Verbindung der Sorte Maschankker (Saft), polare Säule. Peakflächen aus dem HS-SPME GC-MS Chromatogramm, TIC, n=2

| Verbindung                | RI   | RI (lit.) | Area       | Area - HP5 |
|---------------------------|------|-----------|------------|------------|
| Butylacetat               | 1063 | 1079      | 324 243    | 49 937     |
| Hexanal                   | 1072 | 1085      | 438 581    |            |
| 2-Methylbutylacetat       | 1111 | 1116      | 252 418    | 12 727 049 |
| Butylformiat              | 1152 | 1024      | 20 690 994 |            |
| 2-Methyl-1-butanolacetat  | 1206 | 1218      | 46 000 363 | 44 899 636 |
| Butyl-2-methylbutanoat    | 1218 | X         | 100 745    | 112 286    |
| 1-Pentanol                | 1244 | 1262      | 850 133    | 1 223 838  |
| Hexylacetat               | 1260 | 1279      | 215 955    | 19 444 795 |
| 1-Hexanol                 | 1346 | 1366      | 13 727 695 | 22 751 153 |
| 3-Octanol                 | 1385 | 1388      | 55 155     |            |
| ( <i>E</i> )-2-Hexen-1-ol | 1395 | 1419      | 295 447    |            |
| Furfural                  | 1443 | 1466      | 118 039    | 232 899    |
| 6-Methyl-5-hepten-2-ol    | 1453 | X         | 97 859     |            |
| 2-Ethyl-1-hexanol         | 1479 | 1503      | 95 651     |            |
| 2-Methylbutanoat          | 1656 | 1706      | 1 197 684  | 524 784    |
| Terpinen-4-ol             | 1688 | 1706      | 100 267    |            |

Durch die Vermessung der Säfte auf einer polaren Säule konnten in allen Sorten die Verbindung (*E*)-2-Hexen-1-ol nachgewiesen werden. Auch Säuren wie Essigsäure im Saft der Sorten Bohnapfel und Kronprinz Rudolf und Butansäure bei der Sorte Golden Delicious konnten identifiziert werden. Die für Maschankker charakteristische Verbindung Furfural konnte durch die Aromastoffanalyse auf der polaren Säule auch in der Sorte Braeburn gefunden werden. Außerdem konnte in allen analysierten Säften Butylformiat identifiziert werden, das bereits in den unversehrten Äpfeln der Sorte Maschankker vorkam. Auch die Verbindung Hexanal mit ausgeprägten grün-grasigen Noten konnte in allen Sorten nachgewiesen werden.

Einige andere Verbindungen konnten bereits durch die Analyse auf der unpolaren Säule ermittelt werden, wodurch die richtige Identifizierung durch den erneuten Nachweis auf der polaren Säule bestätigt wurde.

### **Jahresvergleich der Säfte**

Das klimatischen Bedingungen im Jahr 2012 waren grundlegend unterschiedlich zu den Bedingungen im Jahr 2013. Dies wirkte sich auch auf den Reife- und Erntezeitpunkt der Äpfel aus, was zu der Annahme führte, dass auch das Apfelaroma Unterschiede aufweist. In Tabelle 6.34, 6.35, 6.37, 6.38 und 6.39 werden die Peakflächen der identifizierten flüchtigen Verbindungen der analysierten Apfelsäfte des Erntejahres 2012 und 2013 miteinander verglichen. Im Vorjahr wurden ausschließlich Messungen auf einer unpolaren Säule (HP5) durchgeführt, weshalb der Vergleich nur auf dieser Ebene erfolgt. Außerdem müssen unterschiedliche Empfindlichkeiten der Messsysteme 2012 und 2013 im Vergleich berücksichtigt werden.

Tabelle 6.34: Jahresvergleich der identifizierten Verbindungen der Säfte 2012/2013 der Sorte Bohnapfel, unpolare Säule. Peakflächen aus dem HS-SPME GC-MS Chromatogramm, TIC, n=4

| Verbindung                    | Ernte 2012 | Ernte 2013 |
|-------------------------------|------------|------------|
|                               | Area       | Area       |
| Butanal                       | 390 784    | 38 338     |
| 2-Butanol                     |            | 19 365     |
| Ethylacetat                   |            | 11 709 531 |
| 2-Methyl-1-propanol           | 11 665 474 | 630 562    |
| 1-Butanol                     | 53 390 740 | 5 181 684  |
| Ethylpropanoat                |            | 178 684    |
| Propylacetat                  | 699 168    | 455 883    |
| 3-Methyl-1-butanol            |            | 5 603 887  |
| 2-Methyl-1-butanol            | 21 428 615 | 5 307 448  |
| 1-Pentanol                    | 1 354 830  | 201 676    |
| 2-Methylpropylacetat          | 193 897    | 524 301    |
| Ethylbutanoat                 |            | 1 256 040  |
| Hexanal                       | 3 418 041  |            |
| Butylacetat                   | 12 791 338 | 8 858 321  |
| Ethyl-2-methylbutanoat        |            | 671 443    |
| ( <i>E</i> )-2-Hexenal        | 18 889 161 | 8 293 644  |
| ( <i>E</i> )-2-Hexen-1-ol     |            | 2 867 476  |
| ( <i>E</i> )-5-Hexen-1-ol     | 77 903     |            |
| 1-Hexanol                     | 48 251 930 | 8 152 679  |
| 3-Methylbutylacetat           |            | 71 487 188 |
| 2-Methylbutylacetat           | 3 019 313  | 22 357 602 |
| Propylbutanoat                | 243 902    |            |
| Propionsäure                  | 90 229     |            |
| ( <i>E,E</i> )-2,4 Hexadienal | 991 215    |            |
| ( <i>E</i> )-2-Heptenal       |            | 67 201     |
| 1-Heptanol                    | 95 188     |            |
| Benzaldehyd                   | 163 562    | 77 843     |
| Methionol                     | 131 753    |            |
| Ethylhexanoat                 |            | 3 713 656  |
| Hexylacetat                   | 923 336    | 32 181 526 |

Fortsetzung Tabelle 6.34

|                 | Ernte 2012 | Ernte 2013 |
|-----------------|------------|------------|
| Verbindung      | Area       | Area       |
| 2-Ethylhexanol  | 64 304     |            |
| Cymen           |            | 60 612     |
| Limonen         |            | 108 477    |
| Menthol         |            | 160 334    |
| beta-Damascenon | 479 148    | 263 322    |

Tabelle 6.35: Jahresvergleich der identifizierten Verbindungen der Säfte 2012/2013 der Sorte Braeburn, unpolare Säule. Peakflächen aus dem HS-SPME GC-MS Chromatogramm, TIC, n=4

|                           | Ernte 2012 | Ernte 2013 |
|---------------------------|------------|------------|
| Verbindung                | Area       | Area       |
| Butanal                   | 337 081    | 56 740     |
| 2-Butanol                 |            | 22 527     |
| Ethylacetat               |            | 3 414 439  |
| 2-Methyl-1-propanol       | 632 298    | 409 637    |
| 1-Butanol                 | 20 645 169 | 5 004 473  |
| 2-Pentanon                |            | 29 176     |
| Propylacetat              | 1 421 900  | 267 362    |
| 3-Methyl-1-butanol        |            | 6 460 444  |
| 2-Methyl-1-butanol        | 22 545 098 | 9 006 002  |
| 1-Pentanol                | 779 342    | 134 941    |
| 2-Methylpropylacetat      | 1 013 824  | 468 884    |
| Hexanal                   | 17 541 041 | 1 325 868  |
| Propylacetat              |            | 28 135     |
| Butylacetat               | 43 063 007 | 9 232 739  |
| Furfural                  |            | 166 488    |
| ( <i>E</i> )-2-Hexenal    | 64 055 817 | 11 505 411 |
| ( <i>E</i> )-2-Hexen-1-ol | 2 676 645  | 1 583 071  |
| 1-Hexanol                 | 20 446 737 | 4 654 521  |

Tabelle 6.36: Fortsetzung Tabelle 6.35

|                                  | Ernte 2012 | Ernte 2013 |
|----------------------------------|------------|------------|
| Verbindung                       | Area       | Area       |
| 3-Methylbutylacetat              |            | 67 762 064 |
| 2-Methylbutylacetat              | 67 389 018 | 34 274 261 |
| Butylpropanoat                   |            | 218 763    |
| Propylbutanoat                   | 409 994    |            |
| Propionsäure                     | 737 044    |            |
| ( <i>E,E</i> )-2,4 Hexadienal    | 5 283 386  |            |
| Hexansäure                       | 51 003     |            |
| 1-Heptanol                       | 49 386     |            |
| Benzaldehyd                      | 413 016    |            |
| Butylbutanoat                    |            | 278 120    |
| Ethylhexanoat                    |            | 3 190 823  |
| ( <i>E</i> )-5-Hexen-1-ol-acetat |            | 238 590    |
| Hexylacetat                      | 11 517 968 | 30 887 951 |
| 2-Ethylhexanol                   | 144 341    |            |
| Cymen                            |            | 78 422     |
| Limonen                          |            | 97 904     |
| 1,8-Cineol                       |            | 51 890     |
| Fenchylalkohol                   |            | 33 702     |
| Menthol                          |            | 275 522    |
| Terpinen-4-ol                    |            | 143 096    |
| beta-Damascenon                  | 990 079    | 476 481    |

Tabelle 6.37: Jahresvergleich der identifizierten Verbindungen der Säfte 2012/2013 der Sorte Golden Delicious, unpolare Säule. Peakflächen aus dem HS-SPME GC-MS Chromatogramm, TIC, n=4

| Verbindung                    | Ernte 2012 | Ernte 2013 |
|-------------------------------|------------|------------|
|                               | Area       | Area       |
| Butanal                       | 1 387 032  | 358 057    |
| Ethylacetat                   |            | 2 063 717  |
| 2-Methyl-1-propanol           | 993 024    | 851 855    |
| 1-Butanol                     | 69 275 084 | 18 431 774 |
| 2-Pentanon                    |            | 52 732     |
| Propylacetat                  | 923 156    | 585 703    |
| 3-Methyl-1-butanol            |            | 5 709 852  |
| 2-Methyl-1-butanol            | 17 087 682 | 6 543 119  |
| 1-Pentanol                    | 1 571 822  | 307 638    |
| 2-Methylpropylacetat          | 591 656    | 800 077    |
| Hexanal                       | 34 721 916 | 10 627 891 |
| Propylpropanoat               |            | 44 171     |
| Butylacetat                   | 76 148 505 | 26 419 687 |
| ( <i>E</i> )-2-Hexenal        | 48 229 392 | 23 030 309 |
| ( <i>E</i> )-2-Hexen-1-ol     |            | 1 944 501  |
| 1-Hexanol                     | 48 606 249 | 18 761 417 |
| 3-Methylbutylacetat           |            | 79 271 147 |
| 2-Methylbutylacetat           | 10 210 538 | 27 104 941 |
| Propylbutanoat                | 307 016    | 597 276    |
| Heptanal                      | 32 862     |            |
| Butylpropanoat                | 615 957    | 434 380    |
| Pentylacetat                  |            | 876 536    |
| ( <i>E,E</i> )-2,4 Hexadienal | 4 251 216  |            |
| Hexansäure                    | 226 703    |            |
| 1-Heptanol                    | 68 021     |            |
| Benzaldehyd                   | 296 918    |            |
| Butylbutanoat                 | 4 932 621  | 2 427 372  |
| Ethylhexanoat                 |            | 4 132 928  |
| Hexylacetat                   | 21 655 159 | 35 925 999 |
| Cymen                         |            | 78 421     |
| Limonen                       |            | 93 254     |

Fortsetzung Tabelle 6.37

|                        | Ernte 2012 | Ernte 2013 |
|------------------------|------------|------------|
| Verbindung             | Area       | Area       |
| 1,8-Cineol             |            | 40 959     |
| Menthol                |            | 163 204    |
| Hexylbutanoat          |            | 869 021    |
| Terpinen-4-ol          |            | 321 906    |
| Hexyl-2-methylbutanoat |            | 241 610    |
| beta-Damascenon        | 984 748    | 726 529    |

Tabelle 6.38: Jahresvergleich der identifizierten Verbindungen der Säfte 2012/2013 der Sorte Kronprinz Rudolf, unpolare Säule. Peakflächen aus dem HS-SPME GC-MS Chromatogramm, TIC, n=4

|                         | Ernte 2012 | Ernte 2013 |
|-------------------------|------------|------------|
| Verbindung              | Area       | Area       |
| Butanal                 | 1 359 375  | 67 142     |
| 2-Butanol               |            | 26 936     |
| Ethylacetat             |            | 4 518 243  |
| 2-Methyl-1-propanol     | 2 429 695  | 1 132 227  |
| 1-Butanol               | 56 829 750 | 12 747 818 |
| Ethylpropanoat          | 792 356    | 189 937    |
| Propylacetat            | 74 520     |            |
| Methylbutanoat          | 102 466    |            |
| 3-Methyl-1-butanol      |            | 7 336 655  |
| 2-Methyl-1-butanol      | 25 615 403 | 20 922 323 |
| Ethyl-2-methylpropanoat | 635 217    | 78 839     |
| 1-Pentanol              | 3 135 696  | 876 917    |
| Ethylbutanoat           | 59 908 730 | 5 118 011  |
| Butylacetat             | 3 596 062  | 453 177    |
| Ethyl-2-methylbutanoat  | 6 045 387  | 1 015 529  |
| ( <i>E</i> )-2-Hexenal  | 42 305 173 | 1 820 273  |
| ( <i>E</i> )-5-Hexenol  | 247 039    |            |
| 1-Hexanol               | 62 091 957 | 19 309 456 |

Fortsetzung Tabelle 6.38

|                               | Ernte 2012 | Ernte 2013 |
|-------------------------------|------------|------------|
| Verbindung                    | Area       | Area       |
| 3-Methylbutylacetat           |            | 57 473 170 |
| 2-Methylbutylacetat           | 5 422 614  | 14 309 042 |
| Propylbutanoat                | 163 852    |            |
| ( <i>E,E</i> )-2,4-Hexadienal | 2 157 918  |            |
| 1-Heptanol                    | 102 570    |            |
| Benzaldehyd                   | 235 380    |            |
| Butylbutanoat                 | 360 593    | 163 738    |
| Ethylhexanoat                 |            | 2 897 128  |
| Hexylacetat                   | 1 045 970  | 21 390 914 |
| 2-Ethylhexanol                | 156 253    |            |
| Limonen                       |            | 133 106    |
| 1,8-Cineol                    |            | 33 803     |
| alpha-Terpineol               |            | 105 885    |
| beta Damascenon               | 1 223 869  | 516 343    |

Tabelle 6.39: Jahresvergleich der identifizierten Verbindungen der Säfte 2012/2013 der Sorte Maschanker, unpolare Säule. Peakflächen aus dem HS-SPME GC-MS Chromatogramm, TIC, n=4

|                     | Ernte 2012  | Ernte 2013 |
|---------------------|-------------|------------|
| Verbindung          | Area        | Area       |
| Butanal             | 3 335 148   | 200 649    |
| 2-Butanol           |             | 50 171     |
| Ethylacetat         |             | 3 039 497  |
| 2-Methyl-1-propanol | 2 580 943   | 1 724 775  |
| 1-Butanol           | 142 903 488 | 27 703 656 |
| Ethylpropanoat      | 50 511      |            |
| Propylacetat        | 76 401      |            |

Fortsetzung Tabelle 6.39

|                               | Ernte 2012  | Ernte 2013 |
|-------------------------------|-------------|------------|
| Verbindung                    | Area        | Area       |
| 3-Methyl-1-butanol            |             | 4 716 694  |
| 2-Methyl-1-butanol            | 106 839 226 | 44 899 636 |
| 1-Pentanol                    | 8 698 829   | 1 223 838  |
| 2-Methylpropylethanoat        | 90 813      |            |
| Hexanal                       | 27 944 781  | 1 806 753  |
| Butylacetat                   | 2 806 349   | 1 216 267  |
| Furfural                      |             | 232 899    |
| Ethyl-2-methylbutanoat        | 219 772     |            |
| ( <i>E</i> )-2-Hexenal        | 44 552 011  | 12 193 017 |
| ( <i>E</i> )-5-Hexenol        | 139 655     |            |
| 1-Hexanol                     | 119 911 461 | 22 751 153 |
| 3-Methylbutylacetat           |             | 49 114 006 |
| 2-Methylbutylacetat           | 1 848 816   | 12 727 049 |
| Propylbutanoat                | 460 208     |            |
| Butylpropanoat                | 234 130     |            |
| ( <i>E,E</i> )-2,4 Hexadienal | 2 357 252   |            |
| 1-Heptanol                    | 418 723     |            |
| Benzaldehyd                   | 499 907     |            |
| Methionol                     | 207 243     |            |
| Butylbutanoat                 | 4 258 718   | 317 816    |
| Ethylhexanoat                 |             | 2 102 740  |
| Hexylacetat                   | 406 498     | 19 444 795 |
| Cymen                         |             | 37 786     |
| Limonen                       |             | 98 207     |
| Butyl-2-methylbutanoat        | 406 498     | 112 286    |
| 1,8-Cineol                    |             | 34 350     |
| 1-Octanol                     | 604 990     |            |
| Menthol                       |             | 162 327    |
| beta-Damascenon               | 755 712     | 343 252    |

Bezogen auf die unterschiedlichen klimatischen Bedingungen der Erntejahre der Äpfel für die Apfelsaftproduktion kann gesagt werden, dass es große Unterschiede in den Aromastoffen gibt. Als Verbindung, die 2013 im Saft jeder Sorte identifiziert werden

konnte, jedoch niemals im Saft der Apfelernte 2012, ist 3-Methyl-1-butanol zu nennen. Die von dieser Verbindung abstammenden 3-Methylbutylester sind weitestgehend auf die erhöhte Verfügbarkeit der Aminosäuren Leucin, Alanin und Valin zurückzuführen. Diese Verbindungen sind häufig in Bananen nachzuweisen und häufen sich besonders in der klimakterischen Phase der Früchte an [45] zit. n. [46]. Dies lässt eine andere Aminosäurezusammensetzung in den Säften des Erntejahres 2013 im Vergleich zu den Säften des Erntejahres 2012 zu.

Generell fallen die Unterschiede der identifizierten Verbindungen im Jahresvergleich der Sorten Bohnapfel und Golden Delicious etwas weniger stark aus, während die Sorten Braeburn, Kronprinz Rudolf und auch Maschankker sehr viele Unterschiede im Vergleich zur Ernte 2012 aufweisen. Vor allem fällt auf, dass in keiner der Sorten des Jahres 2013 die Verbindung (*E,E*)-2,4-Hexadienal identifiziert werden konnte, die im Jahr 2012 in jeder Sorte nachgewiesen wurde. Die Verbindung (*E,E*)-2,4-Hexadienal kommt in allen Säften der Apfelernte 2012 vor und ist ein Abbauprodukt der Sorbinsäure (Hexadiensäure). Die Konzentration von (*E,E*)-2,4-Hexadienal nimmt mit zunehmender Reife ab [47]. Außerdem fehlen auch die Verbindungen Benzaldehyd und 1-Heptanol. Benzaldehyd ist ein Abbauprodukt von Lignin und gibt damit einen Hinweis auf die Reife oder die Verarbeitungsgeschwindigkeit der Früchte. Dies bestätigt erneut die Vermutung, dass die Äpfel 2012 reifer waren als 2013. Die geringere Reife 2013 könnte durch den Hitzestress der Äpfel während der Reifung begründet werden.

Die Verbindung Methionol kommt ausschließlich in den Säften der Ernte 2012 in den Sorten Bohnapfel und Maschankker vor. Auch diese Verbindung gibt einen Hinweis darauf, dass die Äpfel der Jahrernte 2012 später verarbeitet wurden, da Methionol ähnlich wie Methional ein Methionin-Abbauprodukt ist [48].

Auffällig sind auch die in den Säften der Ernte 2013 nachgewiesenen Terpene wie Limonen, 1,8-Cineol und Terpinen-4-ol, die jedoch in eher geringen Mengen vorkommen.

Im RI-Bereich von etwa 900 finden sich im Saft der Ernte 2013 weniger Ester wie z. B. Propylbutanoat und Methylbutanoat, wodurch typische fruchtige Noten im Apfelsaft fehlen.

Um die Peakflächen der Säfte der beiden Erntejahre vergleichen zu können, muss die differierende Empfindlichkeit des GC-MS-Systems beachtet werden. Durch Vergleich der Messungen von n-Alkanen gleicher Konzentration beider Jahre konnte ermittelt werden, dass die Empfindlichkeit des Systems im Jahr 2012 etwa um den Faktor 20 höher war als im Jahr 2013. Daher müssten für einen Vergleich die im Jahr 2013 ermittelten Peakflächen mit dem Faktor 20 multipliziert werden, um die Ergebnisse der Peakflächen miteinander vergleichen zu können.

### **6.3.3 Lagerungsvergleich**

Die Säfte der Apfelernte des Jahres 2012 wurden aliquotiert und sowohl im Kühlschrank (4 bis 6 °C) als auch im Gefrierschrank (-18 bis -24 °C) gelagert. Um die Lagerstabilität der pasteurisierten Apfelsäfte zu untersuchen, wurden die gelagerten Proben gaschromatographisch analysiert und die identifizierten Verbindungen mit jenen des Vorjahres verglichen. Die Ergebnisse für alle Sorten sind in Tabelle 6.40, 6.41, 6.42, 6.43 und 6.44 aufgelistet.

Tabelle 6.40: Lagerungsvergleich der identifizierten Verbindungen der Säfte 2012 der Sorte Bohnapfel, unpolare Säule. Peakflächen aus dem HS-SPME GC-MS Chromatogramm, TIC, n=4

|                        | frisch     | gefroren   | gekühlt    |
|------------------------|------------|------------|------------|
| Verbindung             | Area       | Area       | Area       |
| 2-Propanon             |            | 1 231 979  | 1 613 410  |
| 2-Propanol             | 111 548    |            |            |
| 2-Methylpropanal       |            |            | 1 801 011  |
| 1-Propanol             | 1 035 676  | 1 771 282  | 1 707 838  |
| Diacetyl               | 69 815     |            |            |
| Butanal                | 390 784    | 518 900    | 297 876    |
| 2-Butanon              |            |            | 902 474    |
| Ethylacetat            |            | 436 844    | 310 919    |
| 2-Methyl-1-propanol    | 11 665 474 | 1 862 340  | 6 041 030  |
| 3-Methylbutanal        |            |            | 6 277 875  |
| 1-Butanol              | 53 390 740 | 84 424 626 | 5 885 315  |
| 2-Pentanon             |            |            | 16 959 030 |
| Propylacetat           | 699 168    | 3 363 134  |            |
| 3-Hydroxy-2-butanon    |            |            | 2 400 621  |
| 3-Methyl-3-buten-1-ol  |            |            | 1 236 722  |
| 3-Methyl-1-butanol     |            |            | 20 839 897 |
| 2-Methyl-1-butanol     | 21 428 615 | 44 082 291 | 50 672 747 |
| 1-Pentanol             | 1 354 830  | 2 763 965  |            |
| 2-Methylpropanoat      |            |            | 1 997 614  |
| 2-Methylpropylethanoat | 193 897    | 741 721    |            |
| Butansäure             |            |            | 915 817    |
| Hexanal                | 3 418 041  | 10 549 586 |            |
| Butylacetat            | 12 791 338 | 52 023 925 |            |
| ( <i>E</i> )-2-Hexenal | 18 889 161 | 37 166 294 |            |
| ( <i>E</i> )-5-Hexenol | 77 903     |            |            |
| 1-Hexanol              | 48 251 930 | 87 969 431 | 310 617    |
| 2-Heptanon             |            |            | 3 317 503  |
| 2-Methylbutylacetat    | 3 019 313  | 8 881 522  |            |
| Propylbutanoat         | 243 902    | 1 424 656  |            |
| Butylpropanoat         |            | 506 821    |            |

Fortsetzung Tabelle 6.40

|                               | frisch  | gefroren  | gekühlt |
|-------------------------------|---------|-----------|---------|
| Verbindung                    | Area    | Area      | Area    |
| Propionsäure                  | 90 229  |           |         |
| ( <i>E,E</i> )-2,4-Hexadienal | 991 215 | 1 645 687 |         |
| 2-Heptanol                    |         |           | 605 959 |
| 1-Heptanol                    | 95 188  |           |         |
| 2-Methylbutanoat              |         | 215 889   |         |
| Benzaldehyd                   | 163 562 | 313 447   |         |
| Methionol                     | 131 753 |           |         |
| Butylbutanoat                 |         | 2 037 773 |         |
| Hexylacetat                   | 923 336 | 2 685 394 |         |
| 2-Ethylhexanol                | 64 304  |           | 190 982 |
| Limonen                       |         | 279 227   | 179 407 |
| Butyl-2-methylbutanoat        |         | 596 679   | 374 855 |
| Terpinen-4-ol                 |         | 248 077   | 456 534 |
| alpha-Terpineol               |         | 329 142   |         |
| Estragol                      |         |           | 617 078 |
| beta-Damascenon               | 479 148 | 600 811   | 282 721 |

Tabelle 6.41: Lagerungsvergleich der identifizierten Verbindungen der Säfte 2012 der Sorte Braeburn, unpolare Säule. Peakflächen aus dem HS-SPME GC-MS Chromatogramm, TIC, n=4

|                       | frisch     | gefroren   | gekühlt    |
|-----------------------|------------|------------|------------|
| Verbindung            | Area       | Area       | Area       |
| 2-Propanon            |            | 3 844 299  | 1 921 697  |
| 2-Methyl-1,3-butadien |            | 155 781    | 355 895    |
| Dimethylsulfid        | 199 300    |            |            |
| 1-Propanol            | 285 816    | 316 528    |            |
| Butanal               | 337 081    | 488 873    | 406 026    |
| Ethylacetat           |            | 376 377    | 332 441    |
| 2-Methyl-1-propanol   | 632 298    | 777 198    | 797 318    |
| 1-Butanol             | 20 645 169 | 28 207 379 | 29 056 167 |

Fortsetzung Tabelle 6.41

|                                  | frisch     | gefroren   | gekühlt    |
|----------------------------------|------------|------------|------------|
| Verbindung                       | Area       | Area       | Area       |
| Propylacetat                     | 1 421 900  | 1 971 627  | 1 632 913  |
| 2-Methyl-1-butanol               | 22 545 098 | 31 586 382 | 38 291 712 |
| 1-Pentanol                       | 779 342    | 1 203 075  | 1 439 503  |
| 2-Methylpropylethanoat           | 1 013 824  | 1 300 131  | 1 068 946  |
| Hexanal                          | 17 541 041 | 21 169 400 | 16 960 063 |
| Propylpropanoat                  |            |            | 152 864    |
| Butylacetat                      | 43 063 007 | 46 879 946 | 39 849 376 |
| Furfural                         |            | 238 067    | 465 128    |
| 2-Methylbutanoat                 |            |            | 646 636    |
| ( <i>E</i> )-2-Hexenal           | 64 055 817 | 41 295 881 | 64 455 809 |
| 5-Hexen-1-ol                     |            | 428 310    |            |
| 2-Methyl-1,4-Pentadien           |            |            | 543 989    |
| ( <i>E</i> )-2-Hexen-1-ol        | 2 676 645  | 3 559 678  | 3 190 393  |
| 1-Hexanol                        | 20 446 737 | 25 705 802 | 28 313 626 |
| 2-Methylbutylacetat              | 67 389 018 | 66 990 359 | 52 793 322 |
| Propylbutanoat                   | 409 994    | 914 753    | 870 101    |
| Propionsäure                     | 737 044    |            |            |
| Butylpropanoat                   |            | 1 311 325  | 1 122 450  |
| 3-Methylbutylacetat              |            |            | 4 564 147  |
| Pentylacetat                     |            | 4 238 316  |            |
| ( <i>E,E</i> )-2,4-Hexadienal    | 5 283 386  |            |            |
| Hexansäure                       | 51 003     |            |            |
| 1-Heptanol                       | 49 386     |            |            |
| Benzaldehyd                      | 413 016    | 629 025    | 971 117    |
| Butylbutanoat                    |            | 1 074 187  | 1 017 773  |
| ( <i>E</i> )-5-Hexen-1-ol-acetat |            | 688 969    | 468 836    |
| Hexylacetat                      | 11 517 968 | 12 968 190 | 9 409 692  |
| 2-Ethylhexanol                   | 144 341    | 274 733    | 273 629    |
| Limonen                          |            | 170 407    | 172 405    |
| Butyl-2-methylbutanoat           |            | 480 566    | 496 490    |
| Terpinen-4-ol                    |            | 281 346    | 501 662    |
| alpha-Terpineol                  |            |            | 545 192    |
| Estragol                         |            |            | 729 770    |
| beta-Damascenon                  | 990 079    | 851 987    | 902 775    |

Tabelle 6.42: Lagerungsvergleich der identifizierten Verbindungen der Säfte 2012 der Sorte Golden Delicious, unpolare Säule. Peakflächen aus dem HS-SPME GC-MS Chromatogramm, TIC, n=4

|                               | frisch     | gefroren   | gekühlt    |
|-------------------------------|------------|------------|------------|
| Verbindung                    | Area       | Area       | Area       |
| 2-Propanon                    |            | 2 931 836  | 1 573 350  |
| 1,4-Pentadien                 |            |            | 350 089    |
| Dimethylsulfid                | 42 180     |            |            |
| 1-Propanol                    | 379 197    | 654 850    | 629 014    |
| Butanal                       | 1 387 032  | 1 858 148  | 1 631 995  |
| Ethylacetat                   |            | 234 782    | 223 531    |
| 2-Methyl-1-propanol           | 993 024    | 1 378 038  | 1 348 315  |
| 1-Butanol                     | 69 275 084 | 85 010 019 | 85 737 303 |
| Propylacetat                  | 923 156    | 1 875 457  | 1 465 693  |
| 3-Methyl-1-butanol            |            | 165 235    |            |
| 2-Methyl-1-butanol            | 17 087 682 | 25 269 931 | 25 342 160 |
| 1-Pentanol                    | 1 571 822  | 2 630 331  | 2 650 153  |
| 2-Methylpropylethanoat        | 591 656    | 1 313 377  | 961 482    |
| Hexanal                       | 34 721 916 | 45 789 092 | 36 888 930 |
| Butylacetat                   | 76 148 505 | 69 889 150 | 72 125 603 |
| Furfural                      |            |            | 257 254    |
| ( <i>E</i> )-2-Hexenal        | 48 229 392 | 43 004 092 | 44 772 005 |
| ( <i>E</i> )-5-Hexenol        |            | 152 865    |            |
| 1-Hexanol                     | 48 606 249 | 62 607 933 | 61 928 522 |
| 2-Methylbutylacetat           | 10 210 538 | 12 426 898 | 8 267 261  |
| Propylbutanoat                | 307 016    | 1 119 878  |            |
| Heptanal                      | 32 862     |            |            |
| Butylpropanoat                | 615 957    | 1 656 053  | 1 300 467  |
| 3-Methylbutylacetat           |            | 4 275 242  | 3 569 121  |
| ( <i>E,E</i> )-2,4-Hexadienal | 4 251 216  |            |            |
| Hexansäure                    | 226 703    |            |            |
| 1-Heptanol                    | 68 021     |            |            |
| Benzaldehyd                   | 296 918    | 663 226    | 766 715    |
| Butylbutanoat                 | 4 932 621  | 6 345 507  | 5 495 077  |
| Hexylacetat                   | 21 655 159 | 28 139 045 | 20 387 078 |
| 2-Ethylhexanol                |            | 333 491    | 294 067    |

Fortsetzung Tabelle 6.42

|                        | frisch  | gefroren  | gekühlt   |
|------------------------|---------|-----------|-----------|
| Verbindung             | Area    | Area      | Area      |
| Limonen                |         | 234 476   | 164 932   |
| Butyl-2-methylbutanoat |         | 697 933   | 643 881   |
| Hexylbutanoat          |         | 2 198 066 | 1 728 663 |
| Terpinen-4-ol          |         | 666 326   |           |
| alpha-Terpineol        |         | 901 598   | 805 417   |
| Hexyl-2-methylbutanoat |         | 449 007   | 427 417   |
| beta-Damascenon        | 984 748 | 943 304   | 1 192 645 |

Tabelle 6.43: Lagerungsvergleich der identifizierten Verbindungen der Säfte 2012 der Sorte Kronprinz Rudolf, unpolare Säule. Peakflächen aus dem HS-SPME GC-MS Chromatogramm, TIC, n=4

|                        | frisch     | gefroren   | gekühlt    |
|------------------------|------------|------------|------------|
| Verbindung             | Area       | Area       | Area       |
| 2-Propanon             |            | 665 966    | 699 948    |
| 2-Methyl-1,3-butadien  |            | 615 657    | 576 547    |
| Dimethylsulfid         | 113 702    |            |            |
| 1-Propanol             | 352 093    | 716 006    | 678 152    |
| Diacetyl               | 268 036    | 367 079    | 370 064    |
| Butanal                | 1 359 375  | 1 730 939  | 1 296 359  |
| Ethylacetat            |            | 685 316    | 573 135    |
| 2-Methyl-1-propanol    | 2 429 695  | 3 904 595  | 3 845 495  |
| 1-Butanol              | 56 829 750 | 73 411 098 | 71 995 677 |
| Ethylpropanoat         | 792 356    | 1 031 700  | 846 086    |
| Propylacetat           | 74 520     |            |            |
| Methylbutanoat         | 102 466    |            |            |
| 2-Methyl-1-butanol     | 25 615 403 | 35 104 645 | 34 148 721 |
| Ethylmethylpropanoat   | 635 217    | 895 200    | 705 376    |
| 1-Pentanol             | 3 135 696  | 4 203 156  | 4 004 728  |
| Ethylbutanoat          | 59 908 730 | 68 848 418 | 54 164 246 |
| Butylacetat            | 3 596 062  | 4 242 520  | 3 137 735  |
| Ethyl-2-methylbutanoat | 6 045 387  | 6 756 529  | 5 894 592  |

Fortsetzung Tabelle 6.43

|                                  | frisch     | gefroren   | gekühlt    |
|----------------------------------|------------|------------|------------|
| Verbindung                       | Area       | Area       | Area       |
| ( <i>E</i> )-2-Hexenal           | 42 305 173 | 40 425 402 | 41 840 520 |
| ( <i>E</i> )-5-Hexenol           | 247 039    | 476 351    | 425 779    |
| 1-Hexanol                        | 62 091 957 | 76 751 946 | 70 831 237 |
| 2-Methylbutylacetat              | 5 422 614  | 6 160 956  | 4 381 501  |
| Propylbutanoat                   | 163 852    | 397 179    | 1 200 716  |
| Ethylpentanoat                   |            | 337 491    | 551 863    |
| ( <i>E,E</i> )-2,4-Hexadienal    | 2 157 918  | 1 082 608  |            |
| Ethyl-3-hydroxybutanoat          |            | 553 038    |            |
| 1-Heptanol                       | 102 570    |            |            |
| Benzaldehyd                      | 235 380    |            |            |
| Butylbutanoat                    | 360 593    | 436 374    | 375 981    |
| Ethylhexanoat                    |            | 1 361 306  | 1 074 591  |
| Hexylacetat                      | 1 045 970  | 967 741    | 585 010    |
| ( <i>E</i> )-2-Hexen-1-ol-acetat |            | 318 841    |            |
| 2-Ethylhexanol                   | 156 253    |            |            |
| Limonen                          |            | 264 992    | 267 478    |
| Terpinen-4-ol                    |            | 596 031    | 608 162    |
| alpha-Terpineol                  |            | 453 689    | 457 422    |
| beta-Damascenon                  | 1 223 869  | 909 066    | 1 069 859  |

Tabelle 6.44: Lagerungsvergleich der identifizierten Verbindungen der Säfte 2012 der Sorte Maschanzker, unpolare Säule. Peakflächen aus dem HS-SPME GC-MS Chromatogramm, TIC, n=4

|                       | frisch    | gefroren  | gekühlt   |
|-----------------------|-----------|-----------|-----------|
| Verbindung            | Area      | Area      | Area      |
| 2-Propanon            |           | 1 209 596 | 1 003 137 |
| 2-Methyl-1,3-butadien |           | 431 814   | 364 784   |
| Dimethylsulfid        | 91 021    |           |           |
| 1-Propanol            | 1 983 306 | 1 995 028 | 2 014 782 |
| Diacetyl              | 142 109   |           |           |

Fortsetzung Tabelle 6.44

|                               | frisch      | gefroren    | gekühlt     |
|-------------------------------|-------------|-------------|-------------|
| Verbindung                    | Area        | Area        | Area        |
| Butanal                       | 3 335 148   | 3 940 334   | 2 667 487   |
| 2-Methyl-1-propanol           | 2 580 943   | 3 017 303   | 3 838 375   |
| 1-Butanol                     | 142 903 488 | 156 227 219 | 155 571 398 |
| Ethylpropanoat                | 50 511      |             |             |
| Propylacetat                  | 76 401      |             |             |
| 2-Methyl-1-Butanol            | 106 839 226 | 134 060 944 | 127 598 624 |
| 1-Pentanol                    | 8 698 829   | 11 779 077  | 10 982 049  |
| 2-Methylpropylacetat          | 90 813      |             |             |
| Hexanal                       | 27 944 781  | 35 903 017  | 23 217 481  |
| Butylacetat                   | 2 806 349   | 3 275 022   | 2 304 807   |
| Furfural                      |             |             | 571 860     |
| Ethyl-2-methylbutanoat        | 219 772     | 278 515     | 257 739     |
| ( <i>E</i> )-2-Hexenal        | 44 552 011  | 53 818 666  | 45 563 043  |
| ( <i>E</i> )-5-Hexenol        | 139 655     |             |             |
| 1-Hexanol                     | 119 911 461 | 142 181 204 | 124 826 602 |
| 3-Methylbutylacetat           |             | 2 281 649   | 1 630 126   |
| 2-Methylbutylacetat           | 1 848 816   |             |             |
| Propylbutanoat                | 460 208     | 890 793     | 797 418     |
| Butylpropanoat                | 234 130     | 258 195     | 186 823     |
| ( <i>E,E</i> )-2,4-Hexadienal | 2 357 252   | 1 498 036   | 1 282 796   |
| alpha-Pinen                   |             |             | 1 046 646   |
| 1-Heptanol                    | 418 723     | 482 376     | 376 806     |
| Benzaldehyd                   | 499 907     | 777 670     | 645 600     |
| Methionol                     | 207 243     |             |             |
| Butylbutanoat                 | 4 258 718   | 4 543 646   | 3 501 512   |
| Hexylacetat                   | 406 498     | 302 430     |             |
| Limonen                       |             | 354 053     | 245 044     |
| Butyl-2-methylbutanoat        | 406 498     | 465 765     | 360 871     |
| 1-Octanol                     | 604 990     |             |             |
| Hexylbutanoat                 |             | 379 433     | 268 920     |
| Terpinen-4-ol                 |             | 680 564     | 512 622     |
| alpha-Terpineol               |             | 979 571     | 980 821     |
| beta-Damascenon               | 755 712     | 546 143     | 508 905     |

Die Ergebnisse der gaschromatographischen Messung und Detektion durch MS wurden mittels multivariater Datenanalyse mit dem Programm MasStat® ausgewertet und können so miteinander verglichen werden (Abbildung 6.13). Es zeigen sich deutliche Unterschiede zwischen einigen Säften des Erntejahres 2012 beziehungsweise 2013. Vor allem der gekühlt gelagerte Saft der Sorte Bohnapfel zeigte große Unterschiede. Einige Verbindungen scheinen erst durch die gekühlte Lagerung zu entstehen und kommen weder in den Messungen der frischen pasteurisierten Saftproben, noch in den über ein Jahr tiefgefroren gelagerten Säften vor. Zu diesen Verbindungen zählen 2-Butanon, 3-Methylbutanal, 3-Hydroxy-2-butanon, 3-Methyl-3-buten-1-ol, 3-Methyl-1-butanol, 2-Methylpropanoat, Butansäure und 2-Heptanon. In keinen der übrigen untersuchten Saftproben konnten derart viele Verbindungen gefunden werden, die erst durch die gekühlte Lagerung entstehen.

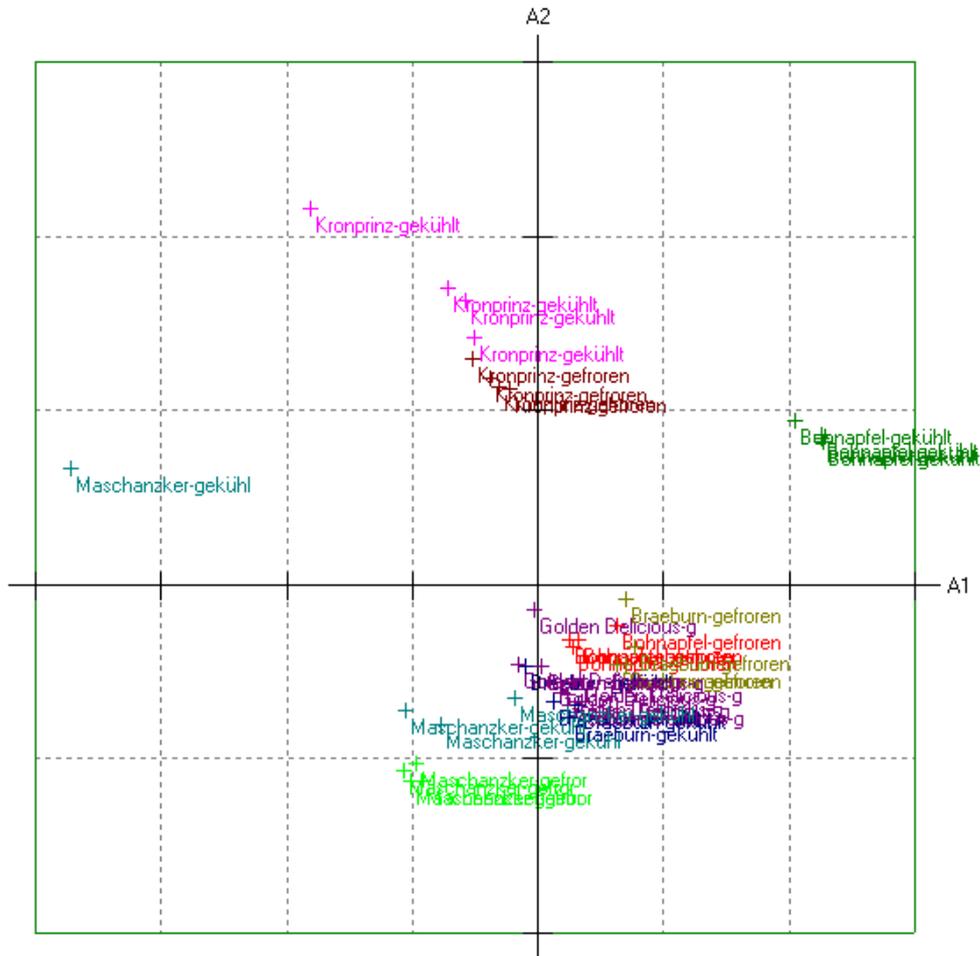


Abbildung 6.13: Multivariate Datenanalyse (MasStat®) der Ergebnisse des Lagerungsversuchs der Säfte; n=4

Trotz einzelner Unterschiede lassen die Ergebnisse des Vergleichs der Lagerung den Schluss zu, dass sich über eine einjährige Lagerung von abgefüllten und geschlossen gehaltenen Apfelsäften der meisten Sorten weder unter gekühlter Lagerung, noch unter tiefgekühlter Lagerung von aliquotierten Apfelsaftproben große Unterschiede ergeben. Nur die Sorte Bohnapfel schien von den unterschiedlichen Lagerungstemperaturen signifikant beeinflusst worden zu sein.

Beim Vergleich der Peakflächen der Verbindungen muss erneut berücksichtigt werden, dass die frisch pasteurisierten Saftproben bereits im Jahr 2012 gemessen wurden, weshalb die Peakflächen der Verbindungen der frischen Proben wie in Kapitel 6.3.2 beschrieben mit dem Faktor 20 multipliziert werden müssen, um die Ergebnisse mit den 2013 ermittelten Werten für die Peakflächen vergleichen zu können.

## 6.4 GC-O und Detection Frequency

Um feststellen zu können, ob die identifizierten flüchtigen Verbindungen im Saft Geruchsaktivität aufweisen, wurde eine GC-O sowohl auf einer unpolaren Säule (HP-5), als auch auf einer polaren Säule (WAX) durchgeführt. Die Analyse erfolgte für die Säfte der alten Streuobst-Apfelsorten Bohnapfel, Kronprinz Rudolf und Maschanzker. Durch die Kombination der Techniken Detection Frequency und AEVA konnten geruchsaktive Verbindungen identifiziert und ein GC-Olfaktogramm für jede Apfelsorte erstellt werden. Das GC-Olfaktogramm für die Sorte Bohnapfel, erhalten durch die Messung einer unpolaren Säule (HP5) ist in Abbildung 6.14 dargestellt.

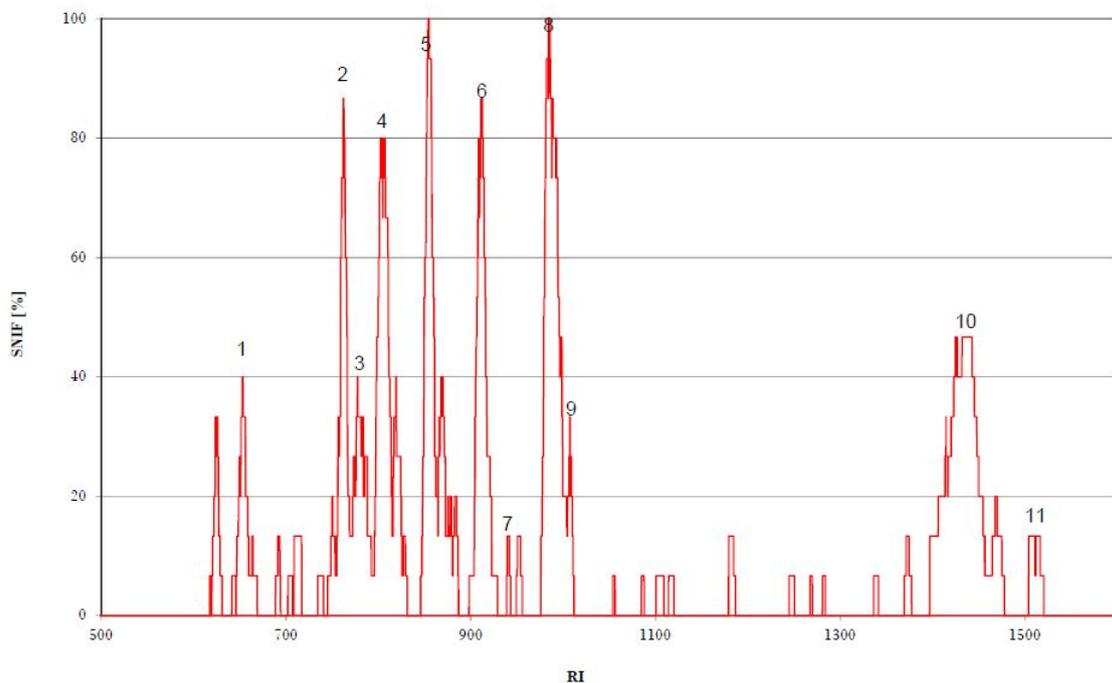


Abbildung 6.14: GC-Olfaktogramm Bohnapfel (HP5), n=15.

1: n.i., 2: 2-Methylpropylacetat, 3: 1-Pentanol, 4: Ethylbutanol, 5: Ethyl-2-methylbutanoat, 6: n.i., 7: n.i., 8: n.i., 9: n.i., 10: n.i., 11: beta-Damascenon

Die Ergebnisse des GC-Olfaktogramms vermessen auf einer polaren Säule (WAX) ist in Abbildung 6.15 ersichtlich.

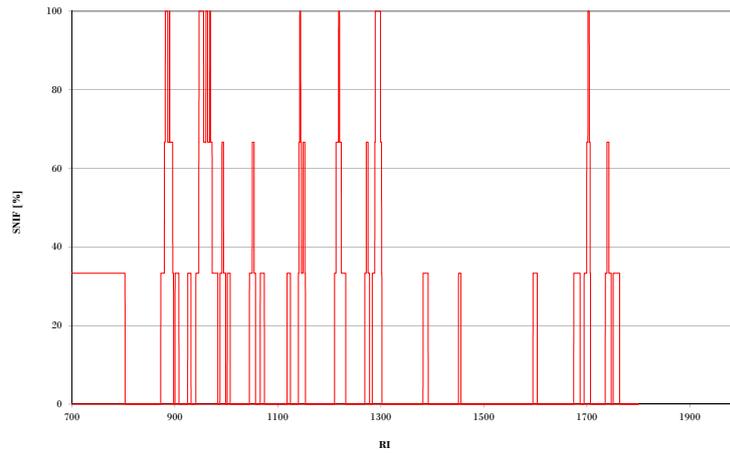


Abbildung 6.15: GC-Olfaktogramm Bohnapfel (WAX),  $n=3$

Die mithilfe der GC-Olfaktogramme vermessen auf der polaren und unpolaren Säule identifizierten Verbindungen für die Sorte Bohnapfel sind in Tabelle 6.45 aufgelistet.

Tabelle 6.45: Geruchsaktive Verbindungen Bohnapfel

| Verbindung             | RI HP5 | RI WAX | Beschreibung                           |
|------------------------|--------|--------|--|
| nicht identifiziert    | 652    |        | Joghurt, Quark, süßlich                |
| Ethylpropanoat         |        | 951    | süß, rotbeerig, künstlich, Apfelsaft   |
| 2-Methylpropylacetat   | 762    | 975    | süß, fruchtig, frisch, künstlich       |
| 1-Pentanol             | 783    | 1003   | warmes Plastik, Lösungsmittel, süß     |
| Hexanal                |        | 1128   | grün, grasig, herb                     |
| Ethylbutanoat          | 807    |        | fruchtig, süß, Apfel                   |
| Butylacetat            | 820    |        | beerig, frisch, Apfel                  |
| Ethyl-2-methylbutanoat | 855    |        | Apfelsaft, süß, fruchtig, Bonbon, reif |
| nicht identifiziert    | 911    |        | gekochte Kartoffel, modrig             |
| nicht identifiziert    | 985    | 1205   | Pilze, Waldboden                       |
| nicht identifiziert    | 991    |        | Moos, stechend                         |
| Hexansäure             |        | 1603   | stechend, käsig, Erbrochenes           |
| nicht identifiziert    | 1004   |        | fruchtig, Orange, Zitrus               |
| nicht identifiziert    |        | 1657   | floral, Rose                           |
| nicht identifiziert    | 1420   | 1694   | Gewürznelken, floral, Apfelsaft, süß   |
| beta-Damascenon        | 1508   |        | Rosen, süßlich                         |

Die GC-Olfaktogramme für die Sorte Kronprinz Rudolf finden sich in Abbildung 6.16 (HP5) und Abbildung 6.17 (WAX).

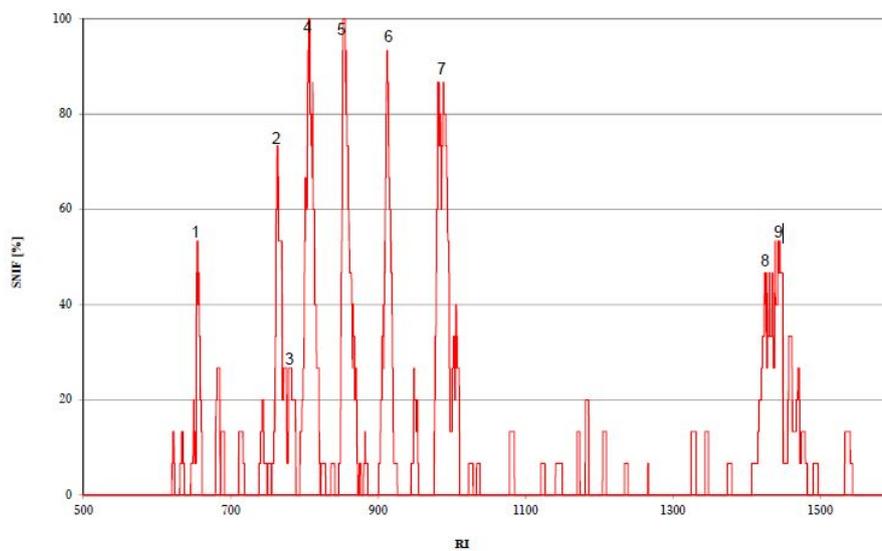


Abbildung 6.16: GC-Olfaktogramm Kronprinz Rudolf (HP5), n=15.

1: n.i., 2: Ethyl-2-methylpropanoat, 3: 1-Pentanol, 4: Butylacetat, 5: Ethyl-2-methylbutanoat, 6: n.i., 7: n.i. 8: n.i., 9: beta-Damascenon

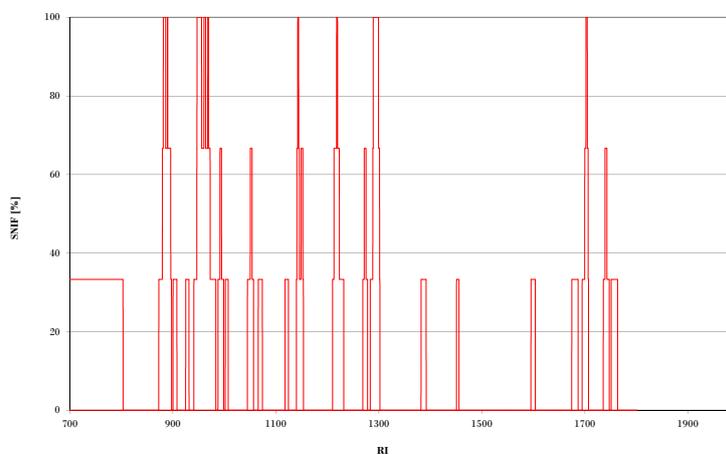


Abbildung 6.17: GC-Olfaktogramm Kronprinz Rudolf (WAX), n=3

Die für die Sorte Kronprinz Rudolf identifizierten geruchsaktiven Verbindungen sind in Tabelle 6.46 zusammengefasst.

Tabelle 6.46: Geruchsaktive Verbindungen Kronprinz Rudolf

| Verbindung              | RI HP5 | RI WAX | Beschreibung                        |
|-------------------------|--------|--------|-------------------------------------|
| nicht identifiziert     |        | 684    | süß, blumig, Lack                   |
| nicht identifiziert     | 647    |        | süß, zerlassene Butter              |
| Ethyl-2-methylpropanoat | 765    |        | fruchtig, süß, grün                 |
| Ethylpropanoat          |        | 953    | süß, Apfelsaft, beerig, intensiv    |
| 1-Pentanol              | 773    |        | warmes Plastik, Klebstoff           |
| Ethylbutanoat           |        | 970    | süß, säuerlich, rotbeerig           |
| Hexanal                 |        | 996    | grün, grasig, fruchtig              |
| nicht identifiziert     |        | 1050   | grün, Gras, Apfel                   |
| Butylacetat             | 809    |        | beerig, süß, frisch                 |
| Ethyl-2-methylbutanoat  | 857    |        | Erdbeere, Bonbon, süß, Apfel        |
| nicht identifiziert     | 910    | 1143   | gekochte Kartoffeln, süßlich        |
| nicht identifiziert     | 987    | 1218   | Waldboden, Pilze                    |
| nicht identifiziert     |        | 1271   | Honig, floral                       |
| nicht identifiziert     |        | 1292   | verbrannter Knoblauch, Elektromotor |
| nicht identifiziert     | 1423   | 1700   | Apfelmus, floral, süß               |
| beta-Damascenon         | 1440   |        | Orange, Tee, floral                 |

Die GC-Olfaktogramme für die Sorte Maschanzker finden sich in Abbildung 6.19(HP5) und Abbildung 6.18 (WAX).

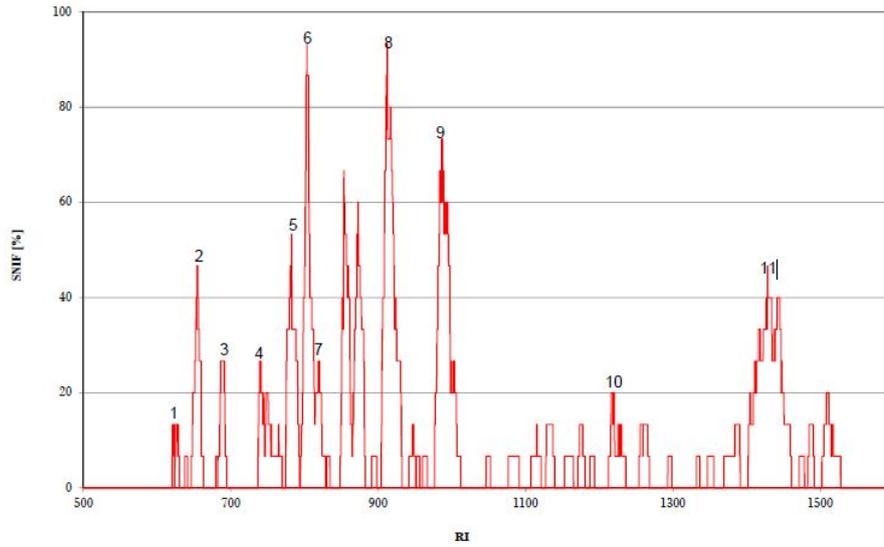


Abbildung 6.18: GC-Olfaktogramm Maschanzker (HP5), n=15. 1: Ethylacetat, 2: n.i., 3: 1-Butanol, 4: n.i., 5: Hexanal, 6: Butylacetat, 7: Furfural, 8: n.i., 9: n.i., 10: n.i., 11: beta-Damascenon

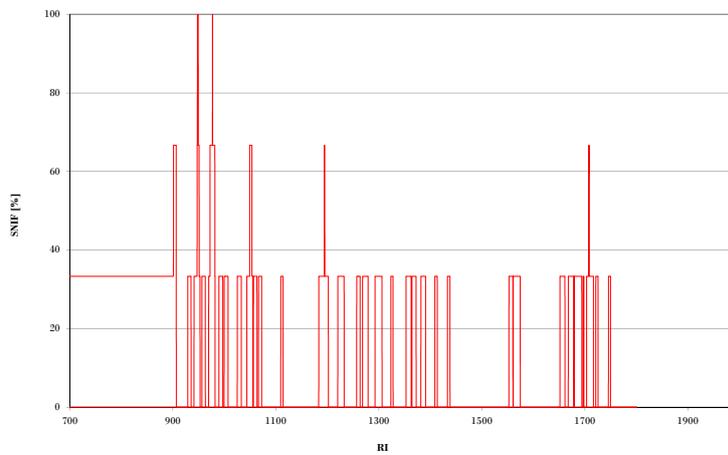


Abbildung 6.19: GC-Olfaktogramm Maschanzker (WAX), n=3

Die für die Maschanzker identifizierten geruchsaktiven Verbindungen sind in Tabelle 6.47 zusammengefasst.

Tabelle 6.47: Geruchsaktive Verbindungen Maschanzker

| <b>Verbindung</b>   | <b>RI HP5</b> | <b>RI WAX</b> | <b>Beschreibung</b>                  |
|---------------------|---------------|---------------|--------------------------------------|
| Ethylacetat         | 624           |               | leicht stechend, Kleber              |
| nicht identifiziert | 653           | 452           | Topfen, Joghurt, Butter              |
| 1-Butanol           | 685           |               | stechend, sauer, intensiv            |
| nicht identifiziert | 740           | 947           | süß, fruchtig, Apfelsaft             |
| 1-Pentanol          | 783           | 1276          | warmes Plastik, süßlich, muffig      |
| Hexanal             | 805           | 976           | grün, grasig, frisch, Apfel          |
| Butylacetat         | 855           |               | süß, rot, fruchtig, Apfel            |
| Furfural            | 873           |               | Brot, Gebäck, röstig, mockig         |
| nicht identifiziert |               | 1056          | muffig, stinkend, käsig              |
| nicht identifiziert | 914           | 1370          | gekochte Kartoffeln, erdig, Brotteig |
| nicht identifiziert | 985           | 1202          | Waldboden, Pilze                     |
| nicht identifiziert | 1219          |               | rauchig, würzig, verbrannt           |
| alpha-Terpineol     |               | 1669          | süßlich, fruchtig, Apfelsaft         |
| beta-Damascenon     | 1430          | 1712          | süß, Apfel, Tee, floral, fruchtig    |

Die wichtigsten Verbindungen aller drei Apfelsorten sind, um dessen Beitrag zum Aroma zu veranschaulichen in einem Aromabaum aufgetragen (Abbildung 6.20).

## Aromabaum

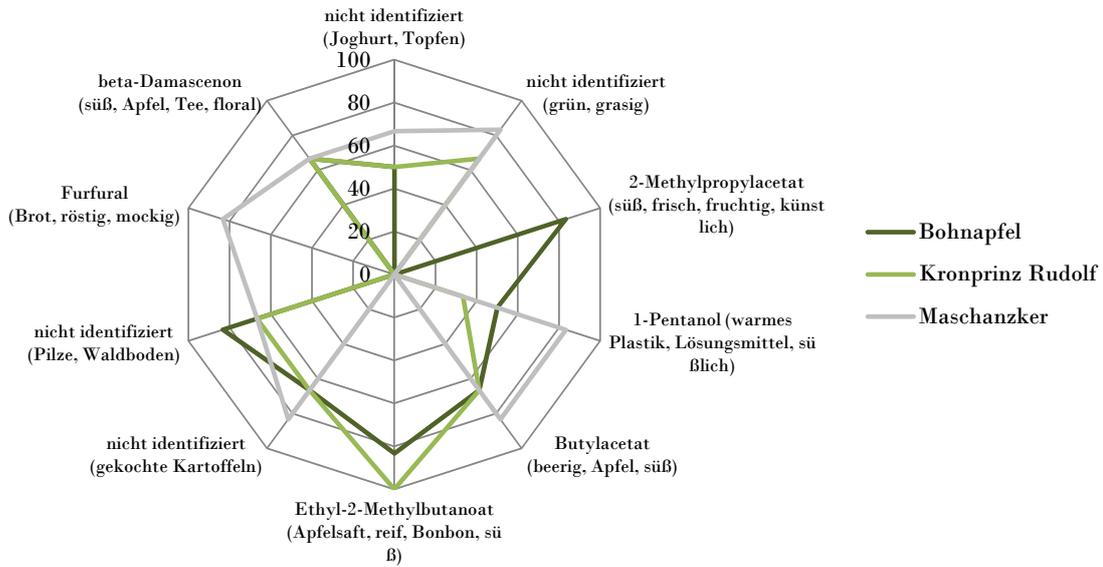


Abbildung 6.20: Aromabaum aller drei alten Streuobstsorten

Die Relevanz einer Verbindung für das Aroma des Saftes ist abhängig von der Konzentration der jeweiligen Verbindung und deren Geruchsschwellenwert. Durch den Aromabaum die deutlichen aromatischen Unterschiede zwischen den einzelnen Säften der drei alten Apfelsorten klar. Das Vorkommen der Verbindung Furfural zeichnet die Sorte Maschanzker aus, was auch mit den Ergebnissen der sensorischen Analyse übereinstimmt. Allerdings liegt der Geruchsschwellenwert von Furfural (in Wasser) bei etwa 3 mg/kg, wodurch es zweifelhaft ist, ob diese Verbindung im Apfelsaft wahrgenommen wird [49]. Auch ob die Verbindung Furfural in der GCO wahrgenommen werden konnte, muss somit hinterfragt werden.

Die Sorten Bohnapfel und Kronprinz Rudolf weisen bezüglich derer geruchsaktiven Verbindungen größere Ähnlichkeiten auf. Besonders häufig genannt wurde bei diesen beiden Sorten die Verbindung Ethyl-2-methylbutanoat, was mit den weitaus fruchtigeren Geruchseindrücken der Sorten Kronprinz Rudolf und Bohnapfel verglichen mit der Sorte Maschanzker übereinstimmt.

### 6.4.1 Jahresvergleich GC-O Ernte 2012/2013

Die Ergebnisse der GC-O der Apfelsäfte der Äpfel des Erntejahres 2012 sollen in dieser Arbeit nicht vollständig präsentiert werden. Für genauere Informationen wird auf die

Masterarbeit von Iris Ragger verwiesen [1]. Auffällig bezüglich der Ergebnisse ist jedoch, dass die Vielfalt der im Jahr 2012 identifizierten und nicht identifizierten geruchsaktiven Verbindungen jene der geruchsaktiven Verbindungen im Jahr 2013 im Falle jeder Apfelsaft-Sorte deutlich übersteigt. So wurden für die Sorte Bohnapfel der Ernte 2012 gesamt 22 von mehreren Prüfpersonen abgegebene Geruchseindrücke notiert (davon 15 Verbindungen identifiziert), während in den Säften der Ernte 2013 nur 16 Geruchseindrücke gefunden werden konnten, wovon nur 10 Verbindungen eindeutig identifiziert werden konnten. Von den genannten Verbindungen sind nur Hexanal, Butylacetat und Beta-Damascenon in den Säften beider Erntejahre als geruchsaktiv nachweisbar. Ein ähnliches Bild zeigt sich bei der Sorte Maschankker mit im Vorjahr 20 Geruchswahrnehmungen (davon 12 identifiziert) im Vergleich zu im Jahr 2013 nur 14 Geruchswahrnehmungen (davon 8 identifiziert). Als gleiche Verbindungen konnten nur Hexanal und Butylacetat festgestellt werden. Besonders ausgeprägt ist der Unterschied bei der Sorte Kronprinz Rudolf, die in der GC-O Analyse 2012 eine sehr große Vielfalt an Geruchseindrücken liefert (37, davon 25 identifiziert). Gegenläufig dazu zeigt sich das Ergebnis des Erntejahres 2013, in dem nur 16 Gerüche wahrgenommen und davon 8 identifiziert wurden.

Der Vergleich zeigt, dass die Säfte des Erntejahres 2013 eine insgesamt viel geringere Vielfalt an geruchsaktiven Substanzen aufweisen, was wiederum auf die oben beschriebenen klimatischen Schwankungen zurückgeführt werden könnte.

## 6.5 Quantifizierung mittels Standardaddition

Einige in den Saftproben der alten Streuobst-Apfelsorten vorkommende flüchtige Verbindungen wurden im Folgenden mittels Standardaddition quantifiziert. Dazu wurde den Säften ein die Verbindungen enthaltender Standard in steigender Konzentration zugesetzt und aus Funktion der Standardgerade die Konzentration in der unveränderten Probe berechnet.

Die Konzentration der Substanzen errechnet sich durch Extrapolation für  $y=0$ . Der positive Wert des Schnittpunkts der Trendlinie mit der Abszisse ist also die gesuchte Konzentration. Außerdem wird in der Berechnung der Verdünnungsfaktor und die genauen Einwaagen, sowie die Reinheit der Reinsubstanzen (5.5) berücksichtigt. Die Konzentration in  $\mu\text{g/L}$  der Substanzen errechnet sich durch die Gleichung:

$$\text{Konzentration} = \frac{d}{k} \times \frac{\text{Einwaage}}{0,05} \times \text{Reinheit} \times \text{Verdünnungsfaktor}$$

Die Diagramme der für die Sorte Bohnapfel relevanten und quantifizierten Verbindungen

finden sich in Abbildung 6.21, 6.22, 6.23, 6.24, 6.25, 6.26 und 6.27.

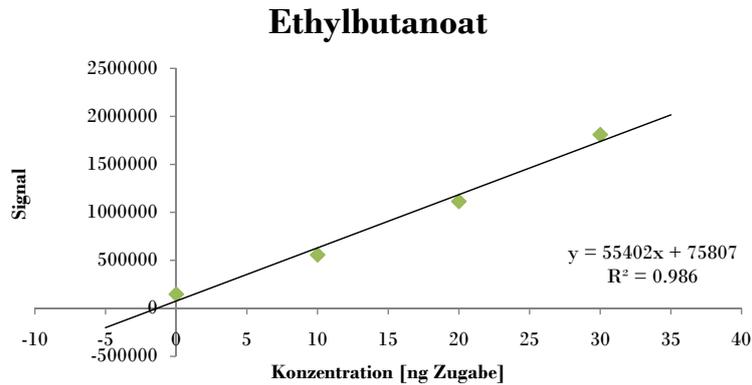


Abbildung 6.21: Standardaddition der Verbindung Ethylbutanoat für die Sorte Bohnapfel

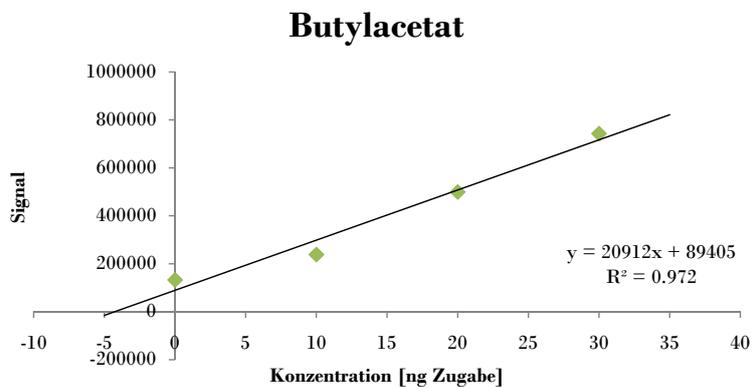


Abbildung 6.22: Standardaddition der Verbindung Butylacetat für die Sorte Bohnapfel

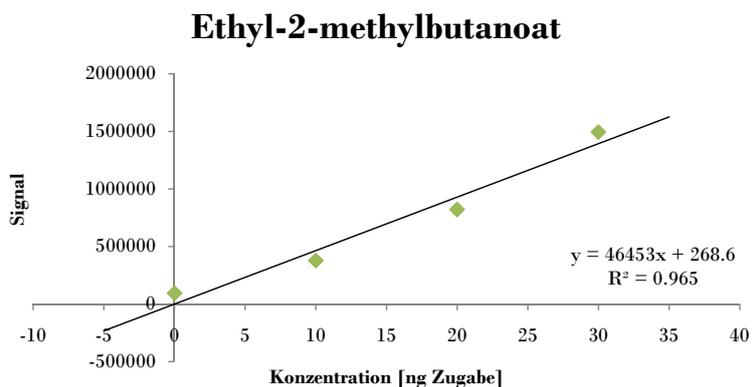


Abbildung 6.23: Standardaddition der Verbindung Ethyl-2-methylbutanoat für die Sorte Bohnapfel

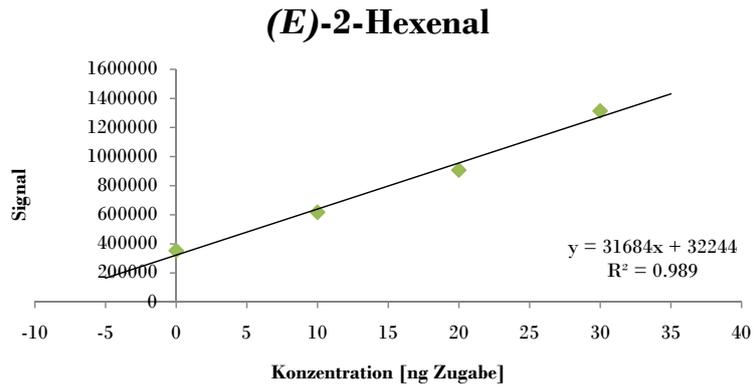


Abbildung 6.24: Standardaddition der Verbindung (E)-2-Hexenal für die Sorte Bohnapfel

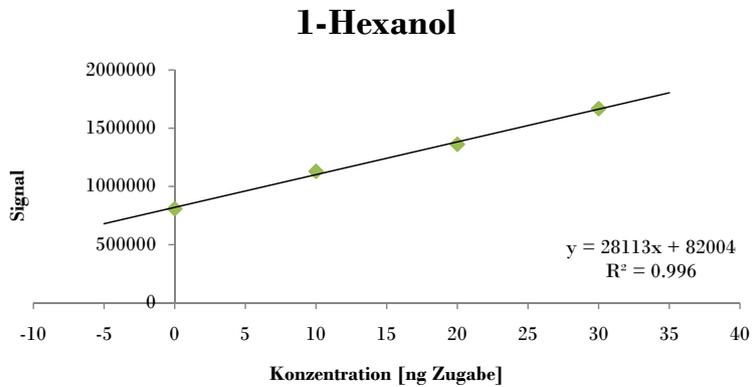


Abbildung 6.25: Standardaddition der Verbindung 1-Hexanol für die Sorte Bohnapfel

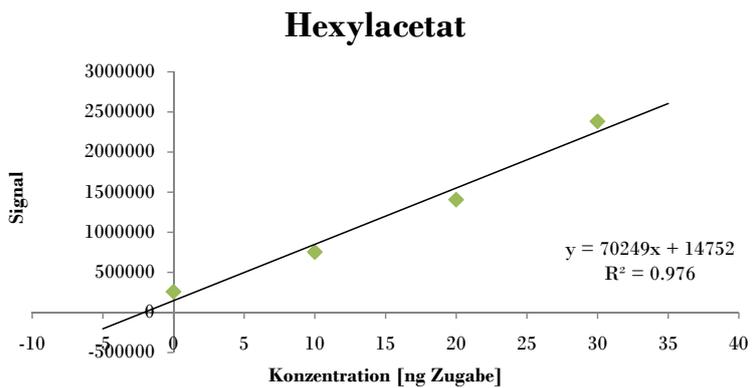


Abbildung 6.26: Standardaddition der Verbindung Hexylacetat für die Sorte Bohnapfel

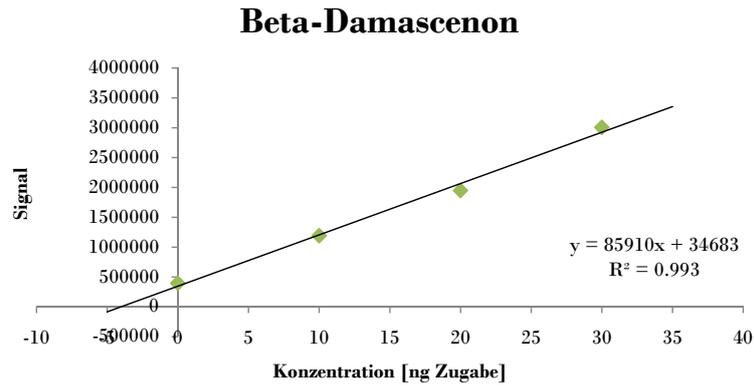


Abbildung 6.27: Standardaddition der Verbindung beta-Damascenon für die Sorte Bohnapfel

Die Grafiken zur Standardaddition der Sorte Kronprinz Rudolf sind in Abbildung 6.28, 6.29, 6.30, 6.31, 6.32, 6.33 und 6.34 zu finden.

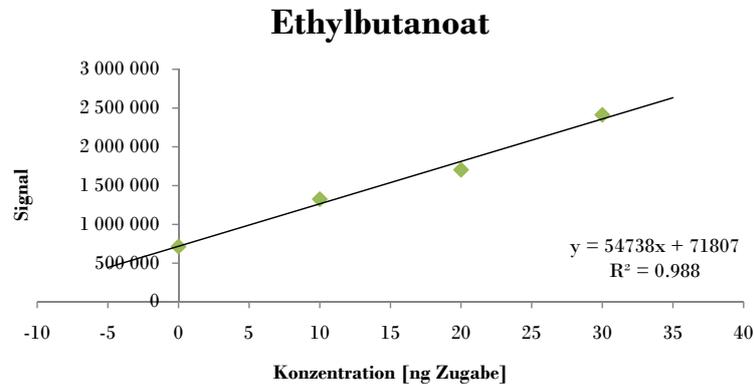


Abbildung 6.28: Standardaddition der Verbindung Ethylbutanoat für die Sorte Kronprinz Rudolf

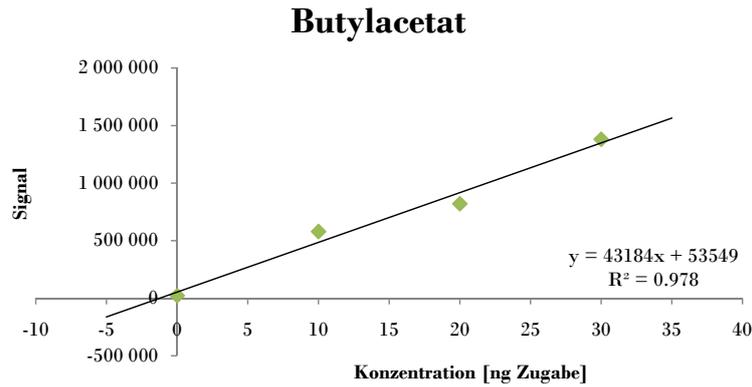


Abbildung 6.29: Standardaddition der Verbindung Butylacetat für die Sorte Kronprinz Rudolf

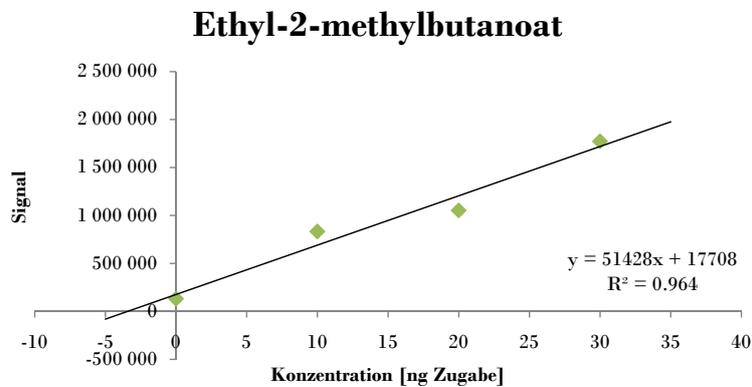


Abbildung 6.30: Standardaddition der Verbindung Ethyl-2-methylbutanoat für die Sorte Kronprinz Rudolf

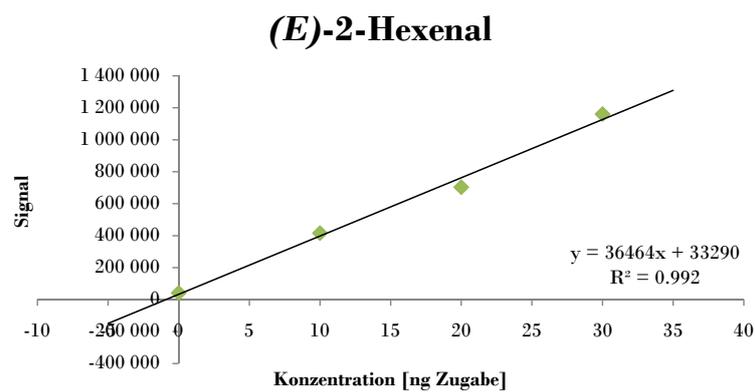


Abbildung 6.31: Standardaddition der Verbindung (E)-2-Hexenal für die Sorte Kronprinz Rudolf

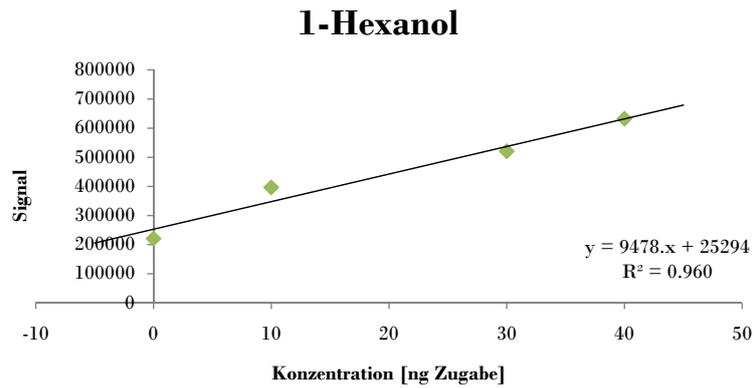


Abbildung 6.32: Standardaddition der Verbindung 1-Hexanol für die Sorte Kronprinz Rudolf

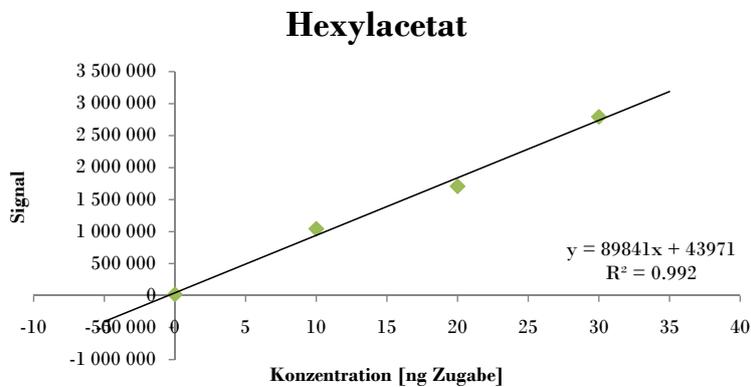


Abbildung 6.33: Standardaddition der Verbindung Hexylacetat für die Sorte Kronprinz Rudolf

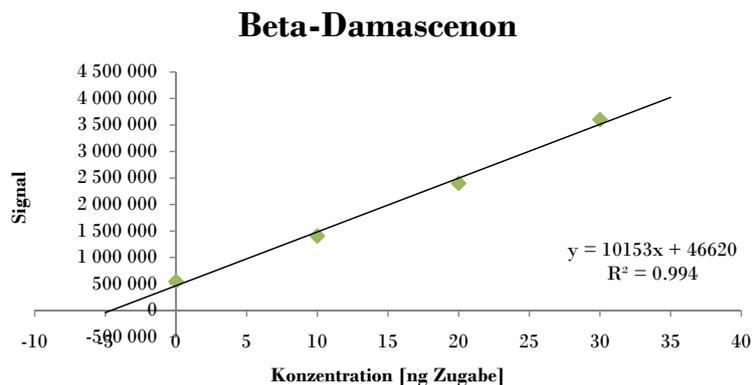


Abbildung 6.34: Standardaddition der Verbindung beta-Damascenon für die Sorte Kronprinz Rudolf

Die Grafiken zur Standardaddition der Sorte Maschanzker sind in Abbildung 6.35, 6.36, 6.37, 6.38 und fig:MA-Damascenon ersichtlich.

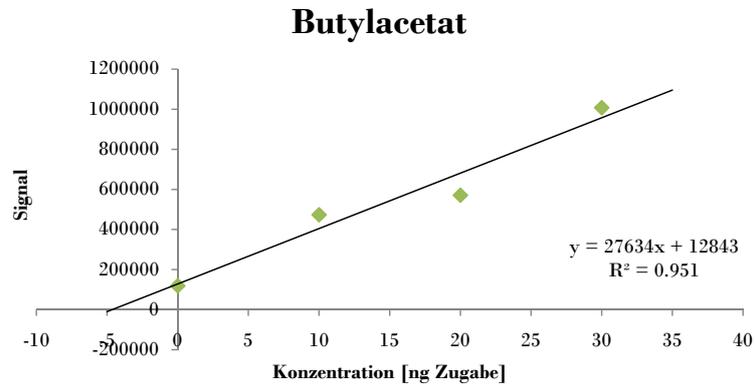


Abbildung 6.35: Standardaddition der Verbindung Butylacetat für die Sorte Maschanzker

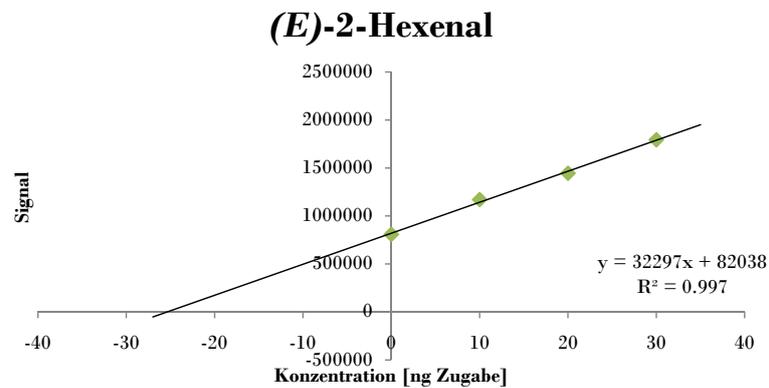


Abbildung 6.36: Standardaddition der Verbindung (E)-2-Hexenal für die Sorte Maschanzker

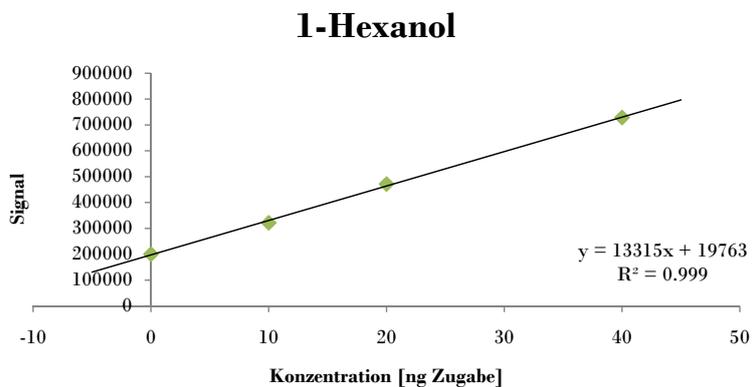


Abbildung 6.37: Standardaddition der Verbindung 1-Hexanol für die Sorte Maschanzker

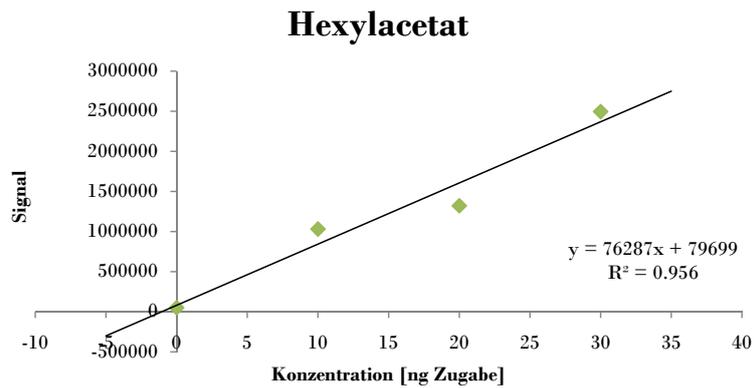


Abbildung 6.38: Standardaddition der Verbindung Hexylacetat für die Sorte Maschanzker

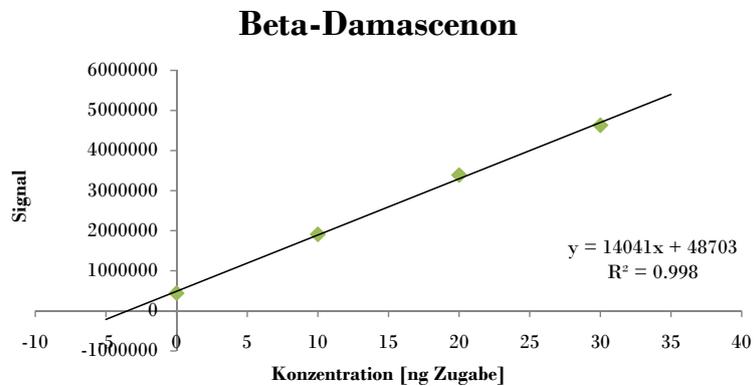


Abbildung 6.39: Standardaddition der Verbindung beta-Damascenon für die Sorte Maschanzker

Eine Zusammenfassung der Konzentrationen der quantifizierten Verbindungen der alten Streuobstapfelsorten Bohnapfel, Kronprinz Rudolf und Maschanzker ist in Tabelle 6.48 zu sehen.

Tabelle 6.48: Konzentration der quantifizierten Verbindungen der Säfte alter Streuobstsorten

| Verbindung             | Konzentration [ $\mu\text{g/L}$ ] |              |             |
|------------------------|-----------------------------------|--------------|-------------|
|                        | Bohnapfel                         | Kronprinz R. | Maschankker |
| Ethylbutanoat          | 12,5                              | 119,6        | n.n         |
| Butylacetat            | 69                                | 10           | 37,5        |
| Ethyl-2-methylbutanoat | 0,04                              | 26,7         | n.n         |
| ( <i>E</i> )-2-Hexenal | 91,9                              | 8,2          | 229,5       |
| 1-Hexanol              | 273,6                             | 500,6        | 278,4       |
| Hexylacetat            | 16,4                              | 3,8          | 8,2         |
| beta-Damascenon        | 34,8                              | 39,6         | 29,9        |

n.n = nicht nachweisbar

Zwischen den Sorten zeigen sich signifikante Unterschiede in den Konzentrationen der einzelnen Verbindungen, was in Abbildung 6.40 verdeutlicht wird.

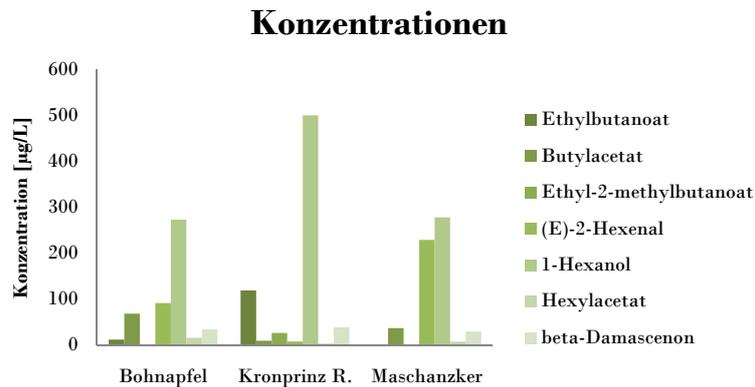


Abbildung 6.40: Vergleich der Konzentrationen der Verbindungen drei alter Apfelsorten

Die Verbindung, die die höchste Konzentration in allen Sorten aufweist, ist 1-Hexanol. Kronprinz Rudolf weist als einzige Sorte hohe Mengen an Ethylbutanoat (frisch, fruchtiger Geruch) auf, während sich die Sorte Maschankker durch hohe Mengen an (*E*)-2-Hexenal (grün, würziger Geruch) auszeichnet. Die als fruchtig, frisch und beerig beschriebenen Verbindungen Ethylbutanoat und Ethyl-2-methylbutanoat kommen in der Sorte Maschankker gar nicht vor. Die Verbindung Ethyl-2-methylbutanoat mit ihren beerigen Noten ist sehr typisch für die Sorte Kronprinz Rudolf. Diese Ergebnisse stimmen mit

den Beschreibungen der sensorischen Analysen überein. Die Sorte Bohnapfel zeigt sich hinsichtlich der quantifizierten Verbindungen eher unauffällig und ausgeglichen. Es fällt auf, dass die Verbindung beta-Damascenon, eine der am häufigsten wahrgenommenen Verbindung in der GC-O, zwar in allen drei Sorten in ähnlichen Mengen vorkommt, jedoch eine vergleichsweise nicht besonders hohe Konzentration aufweist. Konträr dazu, weist die Verbindung Ethylbutanoat in der Sorte Bohnapfel nur eine sehr geringe Konzentration auf, während sie in der Sorte Kronprinz Rudolf in wesentlich größeren Mengen vorkommt. Um die Relevanz einer Verbindung zum Geruch des jeweiligen Safts zu ermitteln ist es daher notwendig, den „Odor active value“ zu berechnen. Dieser Wert setzt die Konzentration der Verbindung mit deren Geruchsschwelle in Relation. Die ermittelten Werte finden sich in Tabelle 6.49.

Tabelle 6.49: Geruchsschwellenwerte und OAVs der quantifizierten Verbindungen in den Saftproben

| Verbindung             | Geruchsschwelle<br>[µg/L] | Odor active value |                  |             |
|------------------------|---------------------------|-------------------|------------------|-------------|
|                        |                           | Bohnapfel         | Kronprinz Rudolf | Maschankzer |
| Ethylbutanoat          | 1                         | 12,5              | 119,6            | X           |
| Butylacetat            | 66                        | 1                 | 0,2              | 0,6         |
| Ethyl-2-methylbutanoat | 0,1                       | 0,4               | 266              | X           |
| (E)-2-Hexenal          | 4,5                       | 20,4              | 1,8              | 51          |
| 1-Hexanol              | 2000                      | 0,1               | 0,3              | 0,1         |
| Hexylacetat            | 2                         | 8,2               | 1,9              | 4,1         |
| beta-Damascenon        | 0,09                      | 386               | 439              | 332         |

Die Geruchsschwellenwerte wurden aus dem Buch „Odour Thresholds“ bezogen [49].

Durch die Ermittlung des OAV zeigt sich nun, dass die Verbindung beta-Damascenon (Apfel-Note, Honig-Note, floral) in den Säften aller drei Sorten den größten Beitrag zum Geruch leistet. Dies stimmt sowohl mit der Zahl der Nennungen dieses Geruchs, als auch mit der Tatsache, dass diese Verbindung in allen abgerochenen Konzentrationen wahrgenommen wurde, überein.

In der Sorte Kronprinz Rudolf sind außerdem die Verbindungen Ethyl-2-methylbutanoat und Ethylbutanoat von großer Relevanz für den Geruch. Die Verbindungen, die zu beerigen, besonders fruchtigen Noten führen sind für die Sorte Kronprinz Rudolf charakteristisch. Die Sorte Maschankzer weist mit einem OAV von 51 den größten Wert für

die Verbindung (*E*)-2-Hexenal und somit die stärksten grün-grasigen Noten auf, was mit den Ergebnissen aus der sensorischen Analyse überein stimmt. Diese Ergebnisse zeigen, dass von der Konzentration einer Verbindung nicht direkt auf die Geruchsrelevanz im Apfelsaft geschlossen werden kann, ohne die jeweiligen Geruchsschwellenwerte der Verbindungen mit einzubeziehen.

## 7 Resümee

Die im Zuge dieser Arbeit durchgeführte Aromastoffanalyse von unterschiedlichen Apfelsorten zeigte, dass sich die Sorten im Hinblick auf deren Aroma stark unterscheiden. Die sensorischen Analysen legten dar, dass das Aroma von unversehrten Äpfeln aufgrund der Bildung sekundärer Aromastoffe bereits stark vom Aroma von Apfelspalten abweicht, wenngleich nicht außer Acht gelassen werden darf, dass bei der Beurteilung von Apfelspalten und Apfelsaft auch Parameter wie die Haptik und Zucker- oder Säuregehalt mit einfließen. Im Jahresvergleich zeigten sich bei manchen Sorten sehr starke sensorische Unterschiede. Auffällig ist, dass die alten Apfelsorten Bohnapfel und Maschanzker und in geringerem Maße auch die Sorte Braeburn besonders stark von dem untypischen Klima beeinflusst wurden. Trotz relativ ähnlicher Zucker-/Säurekonzentrationen im Saft, wurden die Geschmacksattribute sauer/süß oder reif/unreif im Jahresvergleich teils gegenläufig bestimmt.

Im Zuge der instrumentell-analytischen Aromastoffanalyse mittels GC-MS auf polarer und unpolare Säule konnten zahlreiche flüchtige Verbindungen identifiziert werden. Viele Verbindungen kommen in allen Sorten vor, wobei einzelne Verbindungen nur in einer Sorte zu finden sind, was einen Schluss auf eine Sortencharakteristik hinsichtlich flüchtiger Verbindungen zulässt. Beispielsweise erwiesen sich fruchtig-beerig riechende Verbindungen wie Ethyl-2-methylbutanoat und Ethylbutanoat als charakteristisch für die Sorte Kronprinz-Rudolf. Im Hinblick auf die Peakflächen der identifizierten flüchtigen Verbindungen kann gesagt werden, dass es große Unterschiede zwischen den einzelnen Sorten gibt. Besonders stark ausgeprägt sind die Unterschiede der primären Aromastoffe der unversehrten Äpfel und der sekundären Aromastoffe im Saft. In den unversehrten Äpfeln findet sich eine wesentlich größere Vielzahl an Estern, die durch enzymatisch und temperaturbedingte Umwandlung im Saft nicht mehr zu finden sind.

Im Rahmen der Quantifizierung durch Standardaddition konnten die Konzentrationen der 7 wichtigsten Verbindungen der drei alten Streuobstsorten berechnet werden. Es zeigten sich signifikante Unterschiede bei allen Verbindungen. In allen Sorten besonders hoch ist die Konzentration an 1-Hexanol. Kronprinz Rudolf weist als einzige Sorte hohe Mengen an Ethyl-2-Methylbutanoat (beerig) auf, während sich die Sorte Maschanzker

durch hohe Mengen an (*E*)-2-Hexenal (grün, würzig) auszeichnet. Dieses Ergebnis stimmt mit den Beschreibungen der sensorischen Analysen überein. Die Sorte Bohnapfel zeigt sich hinsichtlich der quantifizierten Verbindungen eher unauffällig und ausgeglichen. Nach Berechnung des „Odor active value“ stellte sich heraus, dass die Verbindung beta-Damascenon in allen untersuchten Apfelsäften die größte Relevanz bezüglich des Geruchs hat. Die Ermittlung der Geruchsaktivität durch GC-O zeigte, dass sich die Sorten Bohnapfel und Kronprinz Rudolf bezüglich derer Hauptattribute wesentlich ähnlicher sind als die Sorte Maschanzker. Die Geruchsaktivität der identifizierten Verbindungen kann nicht mit der Peakfläche in Verbindung gebracht werden. Oft leisten flüchtige Verbindungen mit vergleichsweise sehr kleinen Peakflächen einen, in Abhängigkeit ihres Geruchsschwellenwerts größeren Beitrag zum Aroma, als Verbindungen mit großen Peakflächen.

# Abbildungsverzeichnis

|     |   |    |
|-----|---|----|
| 2.1 | Obstverbrauch im Jahr 2012/2013 in Österreich . . . . .                             | 5  |
| 2.2 | Absatz Apfelsaft in Österreich 2009-2012 . . . . .                                  | 7  |
| 3.1 | Refraktometer, Hanna Instruments . . . . .  | 12 |
| 3.2 | Aufbau der gaschromatographischen Instrumentation . . . . .                         | 14 |
| 3.3 | Aufbau einer SPME-Dosierspritze mit Faser . . . . .                                 | 16 |
| 3.4 | Massenspektrum und daraus ablesbare Informationen . . . . .                         | 17 |
| 3.5 | “Sniffing Port“ . . . . .   | 18 |
| 3.6 | Ermittlung der Konzentration durch Standardaddition . . . . .                       | 21 |
| 3.7 | Menschliche Geschmacksknospe . . . . .  | 23 |
| 3.8 | Aufbau der menschlichen Riechschleimhaut . . . . .                                  | 23 |
| 4.1 | Analysierte Apfelsorten . . . . .   | 26 |
| 5.1 | Kabine im DIN genormten Sensoriklabor . . . . .                                     | 29 |
| 5.2 | Unversehrte Äpfel in Gläsern . . . . .  | 32 |
| 5.3 | Apfelspalten für das Projective Mapping . . . . .                                   | 32 |
| 5.4 | Apfelsaft für die deskriptive Beschreibung . . . . .                                | 33 |
| 5.5 | Exponation der SPME PDMS Faser mittels PFS . . . . .                                | 36 |
| 6.1 | Projective Mapping der unversehrten Äpfel in Gläsern . . . . .                      | 46 |
| 6.2 | Projective Mapping der geviertelten Apfelsorten . . . . .                           | 47 |
| 6.3 | PCA des Projective Mappings der Apfelspalten . . . . .                              | 47 |
| 6.4 | PCA des Projective Mappings der unversehrten Äpfel nach dem Geruch . . . . .        | 48 |
| 6.5 | Projective Mapping der unterschiedlichen Saftproben . . . . .                       | 49 |
| 6.6 | PCA des Projective Mappings der Saftproben . . . . .                                | 50 |
| 6.7 | Unterschiedliche Färbung/Trübung der Apfelsäfte . . . . .                           | 53 |
| 6.8 | Unterschiedliche Zuckerkonzentrationen der Saftproben der Ernte 2012/2013 . . . . . | 54 |
| 6.9 | Gesamtsäurekonzentrationen der Saftproben der Ernte 2012/2013 . . . . .             | 55 |

|      |   |     |
|------|---|-----|
| 6.10 | Multivariate Datenanalyse (MasStat®) der Ergebnisse der unversehrten Äpfel; n=4 . . . . .   | 73  |
| 6.11 | Vergleich der Peakflächen verschiedener Verbindungen (unversehrte Äpfel)  | 74  |
| 6.12 | Multivariate Datenanalyse (MasStat®) der Ergebnisse der Säfte des Erntejahres 2013; n=4 . . . . .   | 81  |
| 6.13 | Multivariate Datenanalyse (MasStat®) der Ergebnisse des Lagerungsversuchs der Säfte; n=4 . . . . .  | 106 |
| 6.14 | GC-Olfaktogramm Bohnapfel (HP5), n=15. 1: n.i., 2: 2-Methylpropylacetat, 3: 1-Pentanol, 4: Ethylbutanol, 5: Ethyl-2-methylbutanoat, 6: n.i., 7: n.i., 8: n.i., 9: n.i., 10: n.i., 11: beta-Damascenon . . . . . | 107 |
| 6.15 | GC-Olfaktogramm Bohnapfel (WAX), n=3 . . . . .  | 108 |
| 6.16 | GC-Olfaktogramm Kronprinz Rudolf (HP5), n=15. 1: n.i., 2: Ethyl-2-methylpropanoat, 3: 1-Pentanol, 4: Butylacetat, 5: Ethyl-2-methylbutanoat, 6: n.i., 7: n.i., 8: n.i., 9: beta-Damascenon . . . . .            | 110 |
| 6.17 | GC-Olfaktogramm Kronprinz Rudolf (WAX), n=3 . . . . .   | 110 |
| 6.18 | GC-Olfaktogramm Maschanzker (HP5), n=15. 1: Ethylacetat, 2: n.i., 3: 1-Butanol, 4: n.i., 5: Hexanal, 6: Butylacetat, 7: Furfural, 8: n.i., 9: n.i., 10: n.i., 11: beta-Damascenon . . . . .                     | 112 |
| 6.19 | GC-Olfaktogramm Maschanzker (WAX), n=3 . . . . .  | 112 |
| 6.20 | Aromabaum aller drei alten Streuobstsorten . . . . .  | 114 |
| 6.21 | Standardaddition der Verbindung Ethylbutanoat für die Sorte Bohnapfel   | 116 |
| 6.22 | Standardaddition der Verbindung Butylacetat für die Sorte Bohnapfel . .   | 116 |
| 6.23 | Standardaddition der Verbindung Ethyl-2-methylbutanoat für die Sorte Bohnapfel . . . . .  | 116 |
| 6.24 | Standardaddition der Verbindung ( <i>E</i> )-2-Hexenal für die Sorte Bohnapfel  | 117 |
| 6.25 | Standardaddition der Verbindung 1-Hexanol für die Sorte Bohnapfel . . .   | 117 |
| 6.26 | Standardaddition der Verbindung Hexylacetat für die Sorte Bohnapfel . .   | 117 |
| 6.27 | Standardaddition der Verbindung beta-Damascenon für die Sorte Bohnapfel   | 118 |
| 6.28 | Standardaddition der Verbindung Ethylbutanoat für die Sorte Kronprinz Rudolf . . . . .  | 118 |
| 6.29 | Standardaddition der Verbindung Butylacetat für die Sorte Kronprinz Rudolf . . . . .  | 119 |
| 6.30 | Standardaddition der Verbindung Ethyl-2-methylbutanoat für die Sorte Kronprinz Rudolf . . . . .   | 119 |
| 6.31 | Standardaddition der Verbindung ( <i>E</i> )-2-Hexenal für die Sorte Kronprinz Rudolf . . . . .   | 119 |
| 6.32 | Standardaddition der Verbindung 1-Hexanol für die Sorte Kronprinz Rudolf  | 120 |
| 6.33 | Standardaddition der Verbindung Hexylacetat für die Sorte Kronprinz Rudolf . . . . .  | 120 |

---

|      |  |     |
|------|--|-----|
| 6.34 | Standardaddition der Verbindung beta-Damascenon für die Sorte Kronprinz Rudolf . . . . . | 120 |
| 6.35 | Standardaddition der Verbindung Butylacetat für die Sorte Maschankker                    | 121 |
| 6.36 | Standardaddition der Verbindung ( <i>E</i> )-2-Hexenal für die Sorte Maschankker         | 121 |
| 6.37 | Standardaddition der Verbindung 1-Hexanol für die Sorte Maschankker .                    | 121 |
| 6.38 | Standardaddition der Verbindung Hexylacetat für die Sorte Maschankker                    | 122 |
| 6.39 | Standardaddition der Verbindung beta-Damascenon für die Sorte Maschankker . . . . .      | 122 |
| 6.40 | Vergleich der Konzentrationen der Verbindungen drei alter Apfelsorten .                  | 123 |

# Tabellenverzeichnis

|      |   |    |
|------|---|----|
| 2.1  | Unterschiede Streuobst- und Plantageanbau . . . . .                             | 3  |
| 2.2  | Durchschnittliche Nährwerte Apfel . . . . .                                     | 4  |
| 4.1  | Reife aller analysierten unversehrten Apfelsorten . . . . .                     | 27 |
| 4.2  | Probenübersicht . . . . .   | 28 |
| 5.1  | Für Riechstreifen verwendetete Geruchstandards . . . . .                        | 30 |
| 5.2  | Zur Schulung durchgeführte Triangeltests . . . . .                              | 31 |
| 5.3  | Zugefügte Konzentrationen: Rangordnungsprüfung . . . . .                        | 31 |
| 5.4  | Übersicht der sensorischen Analysen . . . . .                                   | 34 |
| 5.5  | Einwaagen der unversehrten Äpfel . . . . .                                      | 35 |
| 5.6  | GC-MS Parameter für die Messung der unversehrten Äpfel, unpolare Säule          | 37 |
| 5.7  | GC-MS Parameter für die Messung der Apfelsäfte, unpolare Säule . . . . .        | 38 |
| 5.8  | GC-MS Parameter für die Messung der Apfelsäfte, polare Säule . . . . .          | 39 |
| 5.9  | GC-O Parameter, unpolare Säule . . . . .  | 40 |
| 5.10 | GC-O Parameter, polare Säule . . . . .  | 41 |
| 5.11 | Substanzen zur Quantifizierung und Vorkommen in Apfelsäften . . . . .           | 42 |
| 5.12 | Standardlösung: Einwaagen . . . . .   | 42 |
| 6.1  | Schulungsergebnisse des Riechstreifen tests . . . . .                           | 44 |
| 6.2  | Ergebnisse der Triangeltests . . . . .  | 44 |
| 6.3  | Ergebnisse der Rangordnungsprüfung . . . . .                                    | 45 |
| 6.4  | Ergebnisse der deskriptiven Analyse der unversehrten Äpfel . . . . .            | 46 |
| 6.5  | Ergebnisse der deskriptiven Analyse der Apfelsäfte . . . . .                    | 49 |
| 6.6  | Vergleich: deskriptive Analyse der unversehrten Äpfel Ernte 2012/2013 . . . . . | 51 |
| 6.7  | Vergleich: deskriptive Analyse der Saftproben Ernte 2012/2013 . . . . .         | 52 |
| 6.8  | Ergebnisse der Zucker-/Säuregehaltsmessung der Säfte . . . . .                  | 54 |

|      |  |    |
|------|--|----|
| 6.9  | Identifizierte flüchtige Verbindung der Sorte Bohnapfel (unversehrt), unpolare Säule. Peakflächen aus dem HS-SPME GC-MS Chromatogramm, TIC, n=4 . . . . .        | 57 |
| 6.10 | Identifizierte flüchtige Verbindung der Sorte Boskop (unversehrt), unpolare Säule. Peakflächen aus dem HS-SPME GC-MS Chromatogramm, TIC, n=4                     | 58 |
| 6.11 | Identifizierte flüchtige Verbindung der Sorte Cox Orange (unversehrt), unpolare Säule. Peakflächen aus dem HS-SPME GC-MS Chromatogramm, TIC, n=4 . . . . .       | 59 |
| 6.12 | Identifizierte flüchtige Verbindung der Sorte Ilzer Rose (unversehrt), unpolare Verbindung. Peakflächen aus dem HS-SPME GC-MS Chromatogramm, TIC, n=4 . . . . .  | 60 |
| 6.13 | Identifizierte flüchtige Verbindung der Sorte Kronprinz Rudolf (unversehrt), unpolare Säule. Peakflächen aus dem HS-SPME GC-MS Chromatogramm, TIC, n=4 . . . . . | 61 |
| 6.14 | Identifizierte flüchtige Verbindung der Sorte Leder Renette (unversehrt), unpolare Säule. Peakflächen aus dem HS-SPME GC-MS Chromatogramm, TIC, n=4 . . . . .    | 62 |
| 6.15 | Identifizierte flüchtige Verbindung der Sorte Maschankker (unversehrt), unpolare Säule. Peakflächen aus dem HS-SPME GC-MS Chromatogramm, TIC, n=4 . . . . .      | 63 |
| 6.16 | Identifizierte flüchtige Verbindung der Sorte Schafsnase (unversehrt), unpolare Säule. Peakflächen aus dem HS-SPME GC-MS Chromatogramm, TIC, n=4 . . . . .       | 64 |
| 6.17 | Identifizierte flüchtige Verbindung der Sorte Braeburn (unversehrt), unpolare Säule. Peakflächen aus dem HS-SPME GC-MS Chromatogramm, TIC, n=4 . . . . .         | 66 |
| 6.18 | Identifizierte flüchtige Verbindung der Sorte Elstar (unversehrt), unpolare Säule. Peakflächen aus dem HS-SPME GC-MS Chromatogramm, TIC, n=4                     | 67 |
| 6.19 | Identifizierte flüchtige Verbindung der Sorte Gala (unversehrt), unpolare Säule. Peakflächen aus dem HS-SPME GC-MS Chromatogramm, TIC, n=4                       | 68 |
| 6.20 | Identifizierte flüchtige Verbindung der Sorte Golden Delicious (unversehrt), unpolare Säule. Peakflächen aus dem HS-SPME GC-MS Chromatogramm, TIC, n=4 . . . . . | 69 |
| 6.21 | Identifizierte flüchtige Verbindung der Sorte Pinova (unversehrt), unpolare Säule. Peakflächen aus dem HS-SPME GC-MS Chromatogramm, TIC, n=4                     | 70 |

|      |   |    |
|------|---|----|
| 6.22 | Identifizierte flüchtige Verbindung der Sorte Rubinette (unversehrt), unpolare Säule. Peakflächen aus dem HS-SPME GC-MS Chromatogramm, TIC, n=4 . . . . .                     | 71 |
| 6.23 | Identifizierte flüchtige Verbindung der Sorte Topaz (unversehrt), unpolare Säule. Peakflächen aus dem HS-SPME GC-MS Chromatogramm, TIC, n=4                                   | 72 |
| 6.24 | Identifizierte flüchtige Verbindung der Sorte Bohnapfel (Saft), unpolare Säule. Peakflächen aus dem HS-SPME GC-MS Chromatogramm, TIC, n=4                                     | 76 |
| 6.25 | Identifizierte flüchtige Verbindung der Sorte Braeburn (Saft), unpolare Säule. Peakflächen aus dem HS-SPME GC-MS Chromatogramm, TIC, n=4                                      | 77 |
| 6.26 | Identifizierte flüchtige Verbindung der Sorte Golden Delicious (Saft), unpolare Säule. Peakflächen aus dem HS-SPME GC-MS Chromatogramm, TIC, n=4 . . . . .                    | 78 |
| 6.27 | Identifizierte flüchtige Verbindung der Sorte Kronprinz Rudolf (Saft), unpolare Säule. Peakflächen aus dem HS-SPME GC-MS Chromatogramm, TIC, n=4 . . . . .                    | 79 |
| 6.28 | Identifizierte flüchtige Verbindung der Sorte Maschanzker (Saft), unpolare Säule. Peakflächen aus dem HS-SPME GC-MS Chromatogramm, TIC, n=4                                   | 80 |
| 6.29 | Identifizierte flüchtige Verbindung der Sorte Bohnapfel (Saft), polare Säule. Peakflächen aus dem HS-SPME GC-MS Chromatogramm, TIC, n=2 . .                                   | 83 |
| 6.30 | Identifizierte flüchtige Verbindung der Sorte Braeburn (Saft), polare Säule. Peakflächen aus dem HS-SPME GC-MS Chromatogramm, TIC, n=2 . .                                    | 84 |
| 6.31 | Identifizierte flüchtige Verbindung der Sorte Golden Delicious (Saft), polare Säule. Peakflächen aus dem HS-SPME GC-MS Chromatogramm, TIC, n=2                                | 85 |
| 6.32 | Identifizierte flüchtige Verbindung der Sorte Kronprinz Rudolf (Saft), polare Säule. Peakflächen aus dem HS-SPME GC-MS Chromatogramm, TIC, n=2 . . . . .                      | 86 |
| 6.33 | Identifizierte flüchtige Verbindung der Sorte Maschanzker (Saft), polare Säule. Peakflächen aus dem HS-SPME GC-MS Chromatogramm, TIC, n=2                                     | 87 |
| 6.34 | Jahresvergleich der identifizierten Verbindungen der Säfte 2012/2013 der Sorte Bohnapfel, unpolare Säule. Peakflächen aus dem HS-SPME GC-MS Chromatogramm, TIC, n=4 . . . . . | 89 |
| 6.35 | Jahresvergleich der identifizierten Verbindungen der Säfte 2012/2013 der Sorte Braeburn, unpolare Säule. Peakflächen aus dem HS-SPME GC-MS Chromatogramm, TIC, n=4 . . . . .  | 90 |
| 6.36 | Fortsetzung Tabelle 6.35 . . . . .  | 91 |

|      |  |     |
|------|--|-----|
| 6.37 | Jahresvergleich der identifizierten Verbindungen der Säfte 2012/2013 der Sorte Golden Delicious, unpolare Säule. Peakflächen aus dem HS-SPME GC-MS Chromatogramm, TIC, n=4 . . . . . | 92  |
| 6.38 | Jahresvergleich der identifizierten Verbindungen der Säfte 2012/2013 der Sorte Kronprinz Rudolf, unpolare Säule. Peakflächen aus dem HS-SPME GC-MS Chromatogramm, TIC, n=4 . . . . . | 93  |
| 6.39 | Jahresvergleich der identifizierten Verbindungen der Säfte 2012/2013 der Sorte Maschanzker, unpolare Säule. Peakflächen aus dem HS-SPME GC-MS Chromatogramm, TIC, n=4 . . . . .      | 94  |
| 6.40 | Lagerungsvergleich der identifizierten Verbindungen der Säfte 2012 der Sorte Bohnapfel, unpolare Säule. Peakflächen aus dem HS-SPME GC-MS Chromatogramm, TIC, n=4 . . . . .          | 98  |
| 6.41 | Lagerungsvergleich der identifizierten Verbindungen der Säfte 2012 der Sorte Braeburn, unpolare Säule. Peakflächen aus dem HS-SPME GC-MS Chromatogramm, TIC, n=4 . . . . .           | 99  |
| 6.42 | Lagerungsvergleich der identifizierten Verbindungen der Säfte 2012 der Sorte Golden Delicious, unpolare Säule. Peakflächen aus dem HS-SPME GC-MS Chromatogramm, TIC, n=4 . . . . .   | 101 |
| 6.43 | Lagerungsvergleich der identifizierten Verbindungen der Säfte 2012 der Sorte Kronprinz Rudolf, unpolare Säule. Peakflächen aus dem HS-SPME GC-MS Chromatogramm, TIC, n=4 . . . . .   | 102 |
| 6.44 | Lagerungsvergleich der identifizierten Verbindungen der Säfte 2012 der Sorte Maschanzker, unpolare Säule. Peakflächen aus dem HS-SPME GC-MS Chromatogramm, TIC, n=4 . . . . .        | 103 |
| 6.45 | Geruchsaktive Verbindungen Bohnapfel . . . . .   | 109 |
| 6.46 | Geruchsaktive Verbindungen Kronprinz Rudolf . . . . .  | 111 |
| 6.47 | Geruchsaktive Verbindungen Maschanzker . . . . .   | 113 |
| 6.48 | Konzentration der quantifizierten Verbindungen der Säfte alter Streuobstsorten . . . . .   | 123 |
| 6.49 | Geruchsschwellenwerte und OAVs der quantifizierten Verbindungen in den Saftproben . . . . .  | 124 |

# Literaturverzeichnis

- [1] RAGGER, Iris: *Analytische und sensorische Charakterisierung von alten steirischen Streuobstapfelsorten*, TU Graz, Diplomarbeit, 2013
- [2] LUCKE, R. ; SILBEREISEN, R. ; HERZBERGER, E.: *Obstbäume in der Landschaft*. Ulmer, 1992 (Ulmer Fachbuch : Obstbau und Landespflege). – ISBN 9783800155385
- [3] *Streuobstwiesen in Baden-Württemberg, Daten, Handlungsfelder, Maßnahmen, Förderung*. Kernerplatz 10 70182 Stuttgart : Ministerium für Ernährung und Ländlichen Raum, Baden-Württemberg (MLR),
- [4] HOFER, M. ; GRILL, D. ; HECKE, K. ; HERBINGER, K. ; KEPPEL, H. ; MONSCHEIN, S ; STAMPAR, F. ; H., Toplak ; VEBERIC, R.: Inhaltsstoffe alter Apfelsorten unter diätetischem Aspekt - Schwerpunkt Diabetes. In: *Journal für Ernährungsmedizin* 7 (2005), Nr. (1), S. 30–33
- [5] HERBINGER, Karin ; DORRER, Delia ; GRUBER, Elke ; KEPPEL, Herbert ; GRILL, Dieter: Bekanntheit und Kundenakzeptanz alter Apfelsorten. In: *Mitteilungen Klosterneuburg* (2006), Nr. 56, S. 108–115
- [6] TSCHEUSCHNER, H.D.: *Grundzüge der Lebensmitteltechnik*. Behr, 2004
- [7] LIEBSTER, G. ; LEVIN, H.G.: *Warenkunde: Obst und Gemüse*. Walter Hädecke, 1999 (Warenkunde / Günther Liebster)
- [8] MÄRZ, L: *Handbuch zur Warenkunde Apfel*. Diplom.de, 2010
- [9] MÄRZ, L: *Das Apfelhandbuch: Wissenswertes rund um den Apfel*. Diplomica Verlag, 2011
- [10] STEIERMARK, Landwirtschaftskammer (Hrsg.): *Pressemitteilung Zahlen und Fakten - Obstbau in der Steiermark*. 2007
- [11] INNERHOFER, G.: *Obstsäfte: Sirup, Nektar & Gelee*. Stocker Leopold Verlag, 2007 (StV Praxisbuch)

- [12] ALVAREZ, S ; RIERA, FA ; ALVAREZ, R ; COCA, J ; CUPERUS, FP ; TH BOUWER, S ; BOSWINKEL, G ; VAN GEMERT, RW ; VELDSINK, JW ; GIORNO, L u. a.: A new integrated membrane process for producing clarified apple juice and apple juice aroma concentrate. In: *Journal of Food Engineering* 46 (2000), Nr. 2, S. 109–125
- [13] MUERMANN, B.: *Aromen*. Behr, 2013 (Fragen & Antworten). – ISBN 9783899479881
- [14] DAMODARAN, S. ; PARKIN, K.L. ; FENNEMA, O.R.: *Fennema's Food Chemistry*. CRC Press/Taylor & Francis, 2008 (Food Science And Technology)
- [15] BELITZ, H.D. ; GROSCH, W. ; SCHIEBERLE, P.: *Food Chemistry*. Springer, 2004
- [16] FRANK, Horst: Grundzüge der Sensorik. In: *Österreichische Weinforschung*, 1991
- [17] DIMICK, P. S. ; HOSKIN, J. C.: Review of apple flavor-state of the art. In: *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* 18 (1983)
- [18] DIXON, Jonathan ; HEWETT, Errol W.: Factors affecting apple aroma/flavour volatile concentration: A Review. In: *New Zealand Journal of Crop and Horticultural Science* (2000)
- [19] DEFILIPPI, Bruno G. ; DANDEKAR, Abhaya M. ; KADER, Adel A.: Relationship of ethylene biosynthesis to volatile production, related enzymes, and precursor availability in apple peel and flesh tissues. In: *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 53 (2005), Nr. 8, S. 3133–3141
- [20] DRAWERT, F. ; HEIMANN, W. ; EMBERGER, R. ; TRESSL, R.: Enzymatische Bildung von Hexen-(2)-al-(1), Hexanal und deren Vorstufen, Biogenese von Aromastoffen bei Pflanzen und Früchten II. In: *Justus Liebigs Annalen der Chemie* (1996)
- [21] BUSSE, Mareike: *Bestimmung von Aromastoffen in Apfel- und Orangensäften - Methodenentwicklung und Anwendung mit der Stir Bar Sorptive Extraction und GC-MS*, Universität Paderborn, Diss., 2011
- [22] YAHIA, Elhadi M. ; LIU, F. W. ; LIU, T. E. A. F. W. ; ACREE, T. E.: Changes of some odor-active volatiles in controlled atmosphere-stored apples. In: *Journal of Food Quality Volume 13, Issue 3, pages 185–202, June 1990* (1990)
- [23] BIOTECH, Sartorius S.: *Process Refractometry – Everything from Physical Basics to Innovative Solutions for the Food and Pharmaceutical Industries*,

- [http://www.sartorius.com/fileadmin/media/global/products/WP-Process\\_Refractometry-e.pdf](http://www.sartorius.com/fileadmin/media/global/products/WP-Process_Refractometry-e.pdf)
- [24] MEHOFER, Martin ; REDL, Helmut: Bodenpflege in Hinblick auf die Stickstoffmobilisierung und Nährstoffversorgung der Rebe auf einem Lössbodenstandort. In: *Mitteilungen Klosterneuburg* 56 (2006), S. 69–83
- [25] BERNKOPF, Von S.: Botanisch-pomologische und physikalisch-chemische Charakterisierung und Evaluierung von Apfel-und Birnenlandsorten oberösterreichischer Herkunft. In: *Bodenkultur* (1991)
- [26] KOLB, B.: *Gaschromatographie in Bildern*. Wiley, 2011
- [27] MCNAIR, Harold M. ; MILLER, James M. ; HARALD M. MCNAIR, James M. M. (Hrsg.): *Basic gas chromatography*. John Wiley & Sons, 2011
- [28] POOLE, C. ; POOLE, Colin (Hrsg.): *Gas Chromatography: Gas Chromatography*. Elsevier Science, 2012
- [29] HINSHAW, John V.: Solid-phase microextraction. In: *LC GC EUROPE* 16 (2003), Nr. 12, S. 803–807
- [30] BORUCKI, Hans ; FISCHER, Wilhelm ; RESSEGUIER, Peter ; REUSS, Dieter ; STADELMANN, Wilhelm: *Duden, Grundwissen Chemie*. RM-Buch-und-Medien-Vertrieb, 1999
- [31] FRIEDRICH, Jane E. ; ACREE, Terry E.: Gas chromatography olfactometry (GC/O) of dairy products. In: *International Dairy Journal* 8 (1998), Nr. 3, S. 235–241
- [32] ZELLNER, Barbara d’Acampora ; DUGO, Paola ; DUGO, Giovanni ; MONDELLO, Luigi: Gas chromatography–olfactometry in food flavour analysis. In: *Journal of Chromatography A* 1186 (2008), Nr. 1, S. 123–143
- [33] DELAHUNTY, Conor M. ; EYRES, Graham ; DUFOUR, Jean-Pierre: Gas chromatography-olfactometry. In: *Journal of separation science* 29 (2006), Nr. 14, S. 2107–2125
- [34] SIEGMUND, Barbara: *Die sensorische Qualität von Fruchtsäften und Nektare*, TU Graz, Habilitationsschrift, 2008

- 
- [35] DEN DOOL, H. van ; DEC. KRATZ, P.: generalization of the retention index system including linear temperature programmed gas—liquid partition chromatography. In: *Journal of Chromatography A*, 11(*null*), 463–471 (1963)
- [36] HILDEBRANDT, G. ; BUCKENHÜSKES, H.: *Geschmackswelten: Grundlagen der Lebensmittelensorik*. DLG-Verlag, 2008
- [37] SIEGMUND, Barbara: Lebensmittelensorik als essentielles Werkzeug in der Qualitätssicherung und Produktentwicklung. In: *URL: www.foodscience.tugraz.at/ebook-proceedings/Siegmund-Vortrag.pdf* (2010)
- [38] DÜRRSCHMID, K: Psychologie und Lebensmittelensorik. In: *Journal für Ernährungsmedizin* 10 (2008), Nr. 2, S. 15–19
- [39] KLINKE, R. ; BAUMANN, R.: *Physiologie*. Thieme, 2010
- [40] GRILL, D. ; KEPPEL, H.: *Alte Apfel- und Birnensorten für den Streuobstbau*. Leopold Stocker Verlag, 2005
- [41] NORM, Deutsche: DIN 10961 - Prüfpersonen für sensorische Prüfungen. In: *DK 663/664:543.92.007.2* (1986)
- [42] NORM, Deutsche: DIN 10962 - Raum für sensorische Prüfungen (Prüfraum). In: *DK 543.92.006.2* (1981)
- [43] SIEGMUND, Barbara: *Untersuchung und Optimierung der Aromaeigenschaften eines Convenience-Food Produktes*, TU Graz, Diss., 1997
- [44] FARKAS, P ; LE QUÉRÉ, JL ; MAARSE, H ; KOVÁČ, M: standard GC retention index library of flavour compounds. In: *Developments in food science* (1994)
- [45] OMS-OLIU, Gemma ; HERTOĞ, MLATM ; POEL, Bram Van d. ; AMPOFO-ASIAMA, Jerry ; GEERAERD, AH ; NICOLAÏ, BM: Metabolic characterization of tomato fruit during preharvest development, ripening, and postharvest shelf-life. In: *Postharvest Biology and Technology* 62 (2011), Nr. 1, S. 7–16
- [46] WYLLIE, S G. ; FELLMAN, John K.: Formation of volatile branched chain esters in bananas (*Musa sapientum* L.). In: *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 48 (2000), Nr. 8, S. 3493–3496

- [47] OBENLAND, David ; COLLIN, Sue ; SIEVERT, James ; NEGM, Fayek ; ARPAIA, Mary L.: Influence of maturity and ripening on aroma volatiles and flavor of Hass avocado. In: *Postharvest Biology and Technology* 71 (2012), S. 41–50
- [48] SEOW, Yi-Xin ; ONG, Peter K. ; LIU, Shao-Quan: Production of flavour-active methionol from methionine metabolism by yeasts in coconut cream. In: *International journal of food microbiology* 143 (2010), Nr. 3, S. 235–240
- [49] GEMERT, L.J. van: *Odour Thresholds - Compilations of odour threshold values in air, water and other media*. Oliemans Punter and Partners BV, 2011
- [50] LEBENSMITTELCHEMIKER TAGE Österreich: Gesellschaft österreichische Chemiker (GÖCH), Thema: Lebensmittelsicherheit, 2014

# Anhang

### Bestimmung der abweichenden Apfelsaftprobe

|            |  |
|------------|--|
| Name       |  |
| Prüfer-Nr. |  |
| Datum      |  |

**Prüfanleitung:** Es sind 4 Triangeltests mit je drei Proben zu prüfen. 2 Proben sind identisch und eine abweichend.

**Prüfrage:** Welche ist die abweichende Probe?

| <i>Probennr.</i>  | <i>Nummer der abweichenden Probe</i> | <i>Worin besteht der Unterschied?</i> | <i>Auswertung</i> |               |
|-------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|-------------------|---------------|
|                   |                                      |                                       | <i>Richtig</i>    | <i>falsch</i> |
| 427<br>388<br>279 |                                      |                                       |                   |               |
| 590<br>471<br>742 |                                      |                                       |                   |               |
| 531<br>617<br>856 |                                      |                                       |                   |               |
| 755<br>212<br>687 |                                      |                                       |                   |               |

## Rangordungsprüfung

*Erkennen von Intensitätsunterschieden*

|             |  |
|-------------|--|
| Name:       |  |
| Prüfer Nr.: |  |
| Datum:      |  |

### A. Rangordnung Säure

**Prüfanleitung:** Die Prüfproben sind nach steigender Intensität der Säure im Apfelsaft zu ordnen. Rückkosten ist erlaubt!

| am schwächsten | → | → | am stärksten |
|----------------|---|---|--------------|
|                |   |   |              |

### B. Rangordnung SÜSSE

**Prüfanleitung:** Die Prüfproben sind nach steigender Intensität der Süße im Apfelsaft zu ordnen. Rückkosten ist erlaubt!

| am schwächsten | → | → | am stärksten |
|----------------|---|---|--------------|
|                |   |   |              |

## Geruchsbeschreibung

|             |  |
|-------------|--|
| Name:       |  |
| Prüfer Nr.: |  |

- Prüfanleitung:** 1. Auf dem Prüfplatz befinden sich Riechstreifen in Zellophanhüllen. Die Prüfproben sind in der angegebenen Reihenfolge zu prüfen.  
2. Der Geruch der Proben ist so genau wie möglich zu beschreiben.

| <i>Nr.</i> | <i>Geruchsbeschreibung</i> |
|------------|----------------------------|
| <b>1</b>   |                            |
| <b>2</b>   |                            |
| <b>3</b>   |                            |
| <b>4</b>   |                            |
| <b>5</b>   |                            |
| <b>6</b>   |                            |
| <b>7</b>   |                            |
| <b>8</b>   |                            |
| <b>9</b>   |                            |

## Deskriptive Beurteilung von verschiedenen Apfelsorten

|             |  |
|-------------|--|
| Name:       |  |
| Prüfer Nr.: |  |

### Prüfanleitung:

1. Bitte riechen Sie die verschiedenen Gläser (Deckel OFFEN) mit den unterschiedlichen Apfelsorten und beschreiben Sie den Geruch.
2. Die Äpfel liegen halbiert neben dem entsprechenden Glas. Bitte kosten Sie beschreiben Sie und den „sensorischen Gesamteindruck“.

| <b>Nr.</b> | <b>Apfelsorte</b> | <b>Geruchsbeschreibung</b><br><i>(Riechen der unversehrten Äpfel<br/>aus den Gläsern)</i> | <b>„sensorischer Gesamteindruck“</b><br><i>(nach Verkosten der Äpfel)</i> |
|------------|-------------------|---|---|
| <b>1</b>   |                   |   |   |
| <b>2</b>   |                   |   |   |
| <b>3</b>   |                   |   |   |
| <b>4</b>   |                   |   |   |
| <b>5</b>   |                   |   |   |

## Projective Mapping – Napping von Apfelspalten

|            |  |
|------------|--|
| Name:      |  |
| Prüfer Nr: |  |

**Prüfanleitung:**

Auf dem Prüfplatz befindet sich ein Blatt Papier in DIN A2 Format und 15 Apfelspaltenproben. Die Produkte sind sensorisch zu prüfen und hinsichtlich ihrer sensorischen Ähnlichkeiten oder Unterschiede zu vergleichen.

Die Proben sind wie folgt auf dem Blatt Papier anzuordnen:

- je ähnlicher Proben zueinander empfunden werden, umso näher werden sie auf dem Blatt Papier positioniert.
- Proben, die sehr große Unterschiede in den sensorischen Eigenschaften aufweisen, sollten auch auf dem Blatt Papier weit voneinander entfernt stehen.

Notiert bitte die sensorischen Eigenschaften der Proben/Probengruppen auf dem großen Blatt Papier dazu.

Die nachfolgende Tabelle soll euch beim Prüfen und Sortieren der Proben helfen.

**WICHTIG:** Die Proben nach Abschluss der sensorischen Prüfung bitte auf dem Blatt Papier stehen lassen!

| Probe Nr. | Beschreibung | Auswertung (x/y) |
|-----------|--------------|------------------|
| 479       |              |                  |
| 748       |              |                  |
| 581       |              |                  |
| 253       |              |                  |
| 792       |              |                  |

# Veröffentlichungen

## **Österreichische Lebensmittelchemikertage, Wien**

Posterbeitrag an den Österreichischen Lebensmittelchemiker Tagen vom 23.-25.04.2014 an der Fakultät für Chemie, Universität Wien [50].



# ÖSTERREICHISCHE LEBENSMITTELCHEMIKER TAGE 2014

„Lebensmittelsicherheit“

## T A G U N G S B A N D



**23. - 25. April 2014**

**Fakultät für Chemie  
Universität Wien**

*Veranstalter:*

**Gesellschaft Österreichischer Chemiker (GÖCH)  
AG Lebensmittel, Kosmetik und Gebrauchsgegenstände**

*in Kooperation mit:*

**Österreichische Gesellschaft für Toxikologie (ASTOX)**



## POSTERBEITRÄGE

### DIE VIELFALT DES DUFTES VON ALTEN APFELSORTEN UNTERSUCHT MITTELS INSTRUMENTELLER UND SENSORISCHER METHODEN

Ulrike Heil, Barbara Siegmund

Technische Universität Graz, Institut für Analytische Chemie und Lebensmittelchemie  
Stremayrgasse 9/II, 8010 Graz

Der Apfelanbau stellt vor allem in der südlichen Steiermark einen wesentlichen Wirtschaftszweig dar. Im Jahr 2012 wurden auf einer Fläche von 4.800 Hektar Äpfel angebaut, 160.000 Tonnen Äpfel konnten geerntet werden, was ca. 85% der gesamtösterreichischen Apfelernte ausmachte. Diese Zahlen demonstrieren die Bedeutung des Apfels als südösterreichischen Wirtschaftsfaktor. Neben der Bedeutung für die bäuerlichen Betriebe stellt die Kultivierung des Apfels auch die Basis für einige Betriebe der fruchtverarbeitenden Industrie dar. Äpfel werden in der Steiermark zu großen Teilen auf intensiv genutzten landwirtschaftlichen Flächen angebaut. Apfelplantagen bedecken weite Teile der südlichen Steiermark. Daneben kommt der Kultivierung und dem Erhalt der so genannten Streuobstwiese große Bedeutung zu, deren Erhalt als typische Landschaftsformen aus kulturwissenschaftlicher Sicht für die Region wichtig ist. Neben der Bedeutung der Streuobstwiese als Landschaftsform stellt die Streuobstwiese auch in Hinblick auf die Sortenvielfalt eine Besonderheit dar. Während im Plantagebau einige wenige Apfelsorten angebaut werden, die selten aufgrund ihrer Aromatik ausgewählt werden sondern aufgrund ihrer Wachstums- und Lagereigenschaften, sind in den Streuobstwiesen eine Vielzahl von Sorten vorrätig, die aus sensorischer Sicht interessante Eigenschaften aufweisen.

Im Zuge der aktuellen Diskussionen um Sortenvielfalt stand das Aroma von unversehrten bzw. unverarbeiteten Äpfeln im Mittelpunkt dieser Studie. Die Biogenese von geruchsaktiven Verbindungen in Obst im Zuge des Reifeprozesses stellt einen komplexen Vorgang dar. Darüber hinaus werden nach dem Verletzen des Gewebes durch beispielsweise Zerschneiden der Frucht viele Enzymsysteme freigesetzt/aktiviert, die zum Teil unter Sauerstoffzutritt zu einer Vielzahl von enzymatisch katalysierten Reaktionen und in weiterer Folge zur Bildung weiterer flüchtiger und geruchsaktiver Verbindungen führen.

Wir gingen in dieser Studie der Fragestellung nach, ob sich Sortencharakteristika von Äpfeln schon im Geruch bzw. in den flüchtigen Verbindungen, die vom unversehrten Apfel emittiert werden, manifestieren. Um dieser Fragestellung nachzugehen, wurde einerseits für die sensorische Beurteilung das so genannte Projective Mapping unter Einsatz eines geschulten

Prüfpanels eingesetzt, wobei sowohl der Geruch der unversehrten Äpfel als auch der sensorische Gesamteindruck von Apfelspalten beurteilt wurde. Andererseits wurden die Aromastoffe der unversehrten Äpfel mit Methoden der instrumentellen Aromastoffanalytik untersucht (i.e. Anreicherung der flüchtigen Verbindungen aus dem Dampfraum über der Frucht mittels Solid Phase Microextraction und anschließender gaschromatographischer Analyse). Die Ergebnisse dieser Untersuchungen geben einen interessanten Einblick in die Sortenvielfalt der in der Steiermark angebauten Apfelsorten.

# Untersuchung des Apfelduftes mittels instrumenteller und sensorischer Methoden



Ulrike Heil, Barbara Siegmund

Technische Universität Graz, Institut für Analytische Chemie und Lebensmittelchemie  
Stremayrgasse 9, 8010 Graz, [barbara.siegmund@tugraz.at](mailto:barbara.siegmund@tugraz.at)



## Einleitung

Mit einer Jahresernte von 160.000 Tonnen Äpfeln (2012) trägt der Apfelanbau vor allem in Südösterreich eine große wirtschaftliche Bedeutung. Während der Fokus im Plantagenbau hauptsächlich auf guten Wachstums- und Lagereigenschaften der Äpfel liegt, sind auf Streuobstwiesen eine Vielzahl von Sorten zu finden, deren Aromatik aus sensorischer Sicht eine Besonderheit darstellt. Daneben kommt dem Erhalt der extensiv bewirtschafteten Streuobstwiese als typische südsteirische Landwirtschaftsform auch kulturwissenschaftlich große Bedeutung zu.



Die Biogenese von geruchsaktiven Verbindungen im Zuge des Reifeprozesses eines Apfels stellt einen komplexen Vorgang dar. Durch jegliche Verletzung des Gewebes werden darüber hinaus enzymatische Reaktionen ausgelöst, die zur Bildung weiterer flüchtiger Verbindungen führen, wodurch das sortentypische Apfelaroma entsteht. Ziel dieser Studie war es, festzustellen, ob sortencharakteristische flüchtige Verbindungen bereits von der unversehrten Frucht emittiert werden, was sowohl mittels sensorischer als auch analytischer Methoden untersucht wurde.

**Kann die Sorte eines Apfels bereits anhand des Duftes der unversehrten Frucht erkannt werden?**

## Material und Methoden

Zur Analyse wurden unversehrte Äpfel von 8 „alten Apfelsorten“ aus Streuobstwiesenanbau und 7 „neuen Apfelsorten“ aus dem Plantagenbau herangezogen. Die sensorischen Eigenschaften der Apfelsorten wurden mit unterschiedlichen, sich in ihrem Informationsgehalt ergänzenden Methoden untersucht (Abb.1).



Abb. 1: Methoden zur Charakterisierung der Sortentypizität unterschiedlicher Apfelsorten. (GC-MS: Gaschromatographie-Massenspektrometrie)

- Die Anreicherung der flüchtigen Verbindungen aus dem Dampfraum über den sich in verschließbaren Gefäßen befindlichen Äpfeln erfolgte mittels Headspace Solid Phase Microextraction. Anschließend folgte eine Auftrennung und Identifizierung der Verbindungen mittels GC-MS.
- Die sensorische Beurteilung durch ein geschultes Prüfpanel erfolgte mittels Projective Mapping, bei dem die unversehrten Äpfel hinsichtlich ihrer sensorischen Gemeinsamkeiten bzw. Unterschiede klassifiziert wurden.

## Ergebnisse

Die Ergebnisse dieser Studie zeigen, dass das Apfelaroma der untersuchten Sorten bereits im Bezug auf die von der unversehrten Frucht emittierten flüchtigen Verbindungen deutliche Unterschiede zeigt. Sowohl die Ergebnisse der sensorischen Beurteilung durch Projective Mapping (Abb. 2), als auch die Ergebnisse der instrumentellen Analyse mittels GC-MS (Abb. 3) lassen eine Zusammenfassung der Apfelsorten zu 5 verschiedenen Clustern zu. Außerdem findet sich in jedem der durch unterschiedliche Aromatik gekennzeichneten Clustern mindestens eine „alte Apfelsorte“.

### Projective Mapping

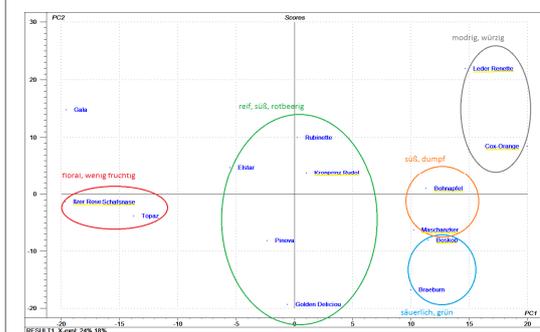


Abb. 2: Hauptkomponentenanalyse (PCA-Plot) der Ergebnisse des Projective Mappings aller 15 unversehrten Apfelsorten und Clusterbildung nach sich unterscheidenden Aroma-Attributen. „Alte Apfelsorten“ sind gelb markiert.

### GC-MS

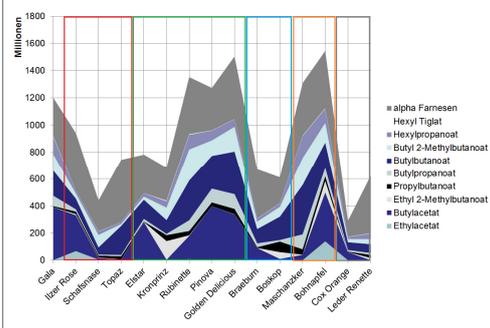


Abb. 3: Auftragung der Peakflächen der in allen analysierten Apfelsorten vorkommenden flüchtigen Verbindungen.

### Danksagung

Besonderer Dank geht an die Mitglieder des Sensorikpanels des ACFC für die sensorische Beurteilung der Proben, an Georg Innerhofer (Landwirtschaftliche Versuchsanstalt Haidegg) und Georg Thünauer (LK Steiermark) für das Organisieren der Äpfel sowie an die LAG Oststeirisches Kernland für die finanzielle Unterstützung.

## **Weurman Flavour Research Symposium, Cambridge**

Vortrag von Barbara Siegmund am 14. Weurman Flavour Research Symposium (15.-19. September 2014) in Cambridge, Großbritannien.

## Flavour characterisation of old apple varieties as a contribution to preserve meadow orchards as typical cultural landscapes

Iris Ragger<sup>1</sup>, Ulrike Heil<sup>1</sup>, Georg Innerhofer<sup>2</sup>, Erich Leitner<sup>1</sup>, BARBARA SIEGMUND<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Graz University of Technology, Institute of Analytical Chemistry and Food Chemistry, Stremayrgasse 9/II, A8010 Graz, Austria, email: [barbara.siegmund@tugraz.at](mailto:barbara.siegmund@tugraz.at)

<sup>2</sup> Agricultural Research Center, Dept. Fruit Growing & Viticulture Ragnitzstraße 193 A8047Graz-Ragnitz, Austria

\* Iris Ragger and Ulrike Heil contributed equally to these investigations.

Apple cultivation is of high agricultural as well as economic importance for the southern Austrian regions (Styria). In 2013, apples were cultivated on 6.200 hectares; 155.000 tons of apples were harvested which represents about 80% of the annual Austrian apple harvest. The bigger part thereof is cultivated in apple plantations. As elsewhere, the number of cultivated apple varieties is limited; the selection of varieties has mainly been based on growth and storage properties; flavour has played a minor role. However, about 15% of the annual harvest is cultivated in extensive form on so-called orchard meadows. Recently, there have been strong intentions to preserve the orchard meadow as a cultural landscape. The Styrian orchard meadow represents an enormous pool for old apple varieties that are usually not cultivated in plantations (e.g. *Kronprinz Rudolf*, *Maschanzker*, *Bohnapfel* and many more).

From economic point of view, the orchard meadow can only be preserved when economic benefits are obtained from this cultural landscape. Besides touristic aspects, the production of high quality foods showing distinct flavour characteristics is one way to contribute to the preservation of the orchard meadows. Single origin products (mainly apple juice and cider) of very high quality have been produced recently. Anyway, the knowledge of the flavour characteristics of the apple varieties is a pre-requisite to emphasize the variety-specific flavour notes - these have not been described before.

For the flavour characterisation of selected old apple varieties we started with the investigation of the odour of intact apples and followed the flavour changes and development via different processing steps (i.e. cutting, squeezing, fining and pasteurisation or fermentation when cider was produced). Separation and identification of the volatiles was performed by gas chromatography after enrichment via headspace SPME. GC-olfactometry was used to identify the most odour-potent compounds. For sensory evaluation, descriptive analysis and projective mapping were used after intense training of the panellists. The results give an excellent overview about the sensory properties of the investigated varieties. Technological experiments demonstrate that the properties are well reflected in the corresponding products. Flavour notes reminding of red berries, that were formerly addressed as off-flavour in products of *Kronprinz Rudolf*, for example, turned out to be characteristic of this variety as ethylbutanoate and ethyl-2-methylbutanoate were identified as important flavour compounds. The investigation of apples over two vegetation periods with completely different climatic conditions (2012–2013) gave interesting insights into the climate dependence of flavour formation.

|                                 |                            |
|---------------------------------|----------------------------|
| Topic Area:                     | Flavour Generation         |
| Lecture or Poster:              | Lecture                    |
| E-mail of corresponding author: | barbara.siegmund@tugraz.at |