

Martina Bloder, BSc

Das Aroma der Apfelsorte Ilzer Rose in Abhängigkeit von Reifegrad und Lagerung

MASTERARBEIT

zur Erlangung des akademischen Grades

Master of Science

Masterstudium Chemie

eingereicht an der

Technischen Universität Graz

Betreuerin

Assoc. Prof. Dipl.-Ing. Dr. techn. Barbara Siegmund

Institut für Analytische Chemie und Lebensmittelchemie

Graz, Jänner 2019

EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen/Hilfsmittel nicht benutzt, und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe. Das in TUGRAZonline hochgeladene Textdokument ist mit der vorliegenden Masterarbeit identisch.

Datum

Unterschrift

Danksagung

Zu aller Erst möchte ich mich bei Frau Assoc.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Barbara Siegmund für die Ermöglichung meine Masterarbeit im Bereich der analytischen Chemie und Lebensmittelchemie zu verfassen und für ihre sehr persönliche Betreuung im Laufe dieser Arbeit bedanken. Sie stand mir jederzeit mit Ihrem kompetenten Fachwissen mit Rat und Tat zur Seite und gab mir wichtige Anregungen und Hilfestellungen für diese Arbeit.

Mein weiterer großer Dank gilt Frau Dipl.-Ing. Iris Tauber, BSc, für die hervorragende Zusammenarbeit und für die fachlichen und sehr hilfreichen Ratschläge, die als unterstützender Leitfaden für diese Masterarbeit dienten.

Des Weiteren bedanke ich mich bei den Mitgliedern der Arbeitsgruppe Lebensmittelchemie für die herzliche Zusammenarbeit und angenehme Zeit. Auch dem Sensorikpanel schulde ich meinen Dank für die Unterstützung bei den zahlreichen Verkostungen, die einen maßgeblichen Beitrag zu den Ergebnissen lieferten.

Zu guter Letzt möchte ich mich bei meinen Eltern und meiner Schwester für die tatkräftige und persönliche Unterstützung während der gesamten Studienzeit und insbesondere während der Erstellung dieser Arbeit von ganzen Herzen bedanken.

Kurzfassung

Die Ilzer Rose ist eine alte steirische Apfelsorte. Sie zählt zu den spät reifenden Äpfeln und hat eine intensiv rote Schale. Das Spezielle dieses Apfels ist ein intensives Rosenaroma, dessen Bildung laut heimischen Obstbauern vom Erntezeitpunkt und der Lagerung abhängt. Die Hintergründe dieser Masterarbeit liegen in der Untersuchung des Rosenaromas und der Einflüsse des Erntezeitpunktes und der Lagerung. Einerseits wurden Probenahmen von einer einzigen Apfelpflanzanlage durchgeführt und andererseits kamen unterschiedlichste Methoden - sensorische und instrumentell-analytische - für die Analysen zum Einsatz. Die Äpfel wurden zu unterschiedlichen Zeitpunkten geerntet, damit der Reifeprozess betrachtet werden kann und in einem Kühlraum gelagert, um die Eigenschaften von klimakterischen Früchten zu beobachten.

Die instrumentell-analytischen Methoden, wie Gaschromatographie-Massenspektrometrie und Gaschromatographie-Olfaktometrie, wurden zur Untersuchung der unversehrten Äpfel, des Fruchtfleisches, der Schale, des gepressten Apfelsaftes und der enzymatisch behandelten Proben nach Anreicherung der flüchtigen Verbindungen mittels „Headspace SPME“-Technik eingesetzt. Dabei dient die GC-MS zur Identifizierung der flüchtigen Verbindungen und die GC-O zur Analyse der geruchsaktiven Aromastoffe. Zum einen wurden die primären Aromastoffe der unversehrten Äpfel und zum anderen die Summe der primären und sekundären Aromastoffe aus den Säften analysiert. Die Schale und das Fruchtfleisch wurden getrennt untersucht, weil diese unterschiedlich hohe Konzentrationen an flüchtigen Verbindungen aufweisen und angenommen wurde, dass einige bevorzugt in einem dieser beiden Teile gebildet werden. Ferner wurde mit der Zugabe eines pectolytischen Enzyms versucht, eine Erhöhung freier Terpene zu ermöglichen. Zu den Techniken aus der Aromastoffanalytik wurden zusätzlich sensorische Untersuchungen der Äpfel mit einem geschulten Expertenpanel durchgeführt.

In den Ergebnissen dieser Arbeit werden vorwiegend die Einflüsse der Reifung und der Dauer der Lagerung auf die Ausbildung der Aromastoffe gezeigt. Das Gesamtaroma setzt sich aus einer komplexen Anzahl von flüchtigen Verbindungen, wie Alkohole, Ester, Aldehyde, Ketone, Terpene und Säuren, zusammen. Auf Basis der OAV-Werte konnten flüchtige Verbindungen, die den größten Beitrag zum Gesamtaroma liefern, wozu Hexylacetat, Methyl-2-methylbutanoat und 2-Methylbutylacetat zählen, ermittelt werden. Bei den Analysen der unversehrten Früchte und des Fruchtfleisches erhöhten sich mit längerer Reifung die relativen Konzentrationen einiger Alkohole und Ester. Bei Aldehyden, Ketonen und Terpenen konnte bei den unversehrten Äpfeln keine eindeutige Aussage getroffen werden, hingegen nahmen sie bei den Fruchtfleischanalysen ab. Die Ergebnisse der Schale ergaben häufig Abnahmen in den relativen Konzentrationen der flüchtigen Verbindungen. Aufgrund der Lagerung kam es vor allem zu Konzentrationszunahmen, jedoch nahmen bei den Fruchtfleischproben Aldehyde und Ketone in ihren relativen

Konzentrationen ab. Nach der Verarbeitung zum Saft konnte eine Zunahme des Zuckergehaltes und eine Abnahme der Gesamtsäure während der Reifung und eine Abnahme nach der Lagerung für beide Parameter veranschaulicht werden. Die relativen Konzentrationen der Aldehyde des Saftes zeigten durchgehend eine Erhöhung. Durch die Lagerung nahmen die relativen Konzentrationen der Alkohole, einiger Ester und des Ketons (6-Methyl-5-hepten-2-on) zu, hingegen verringerten sich die übrigen Ester, Aldehyde und die Säure. Die Behandlung mit pectolytischen Enzymen zeigte, bezogen auf Terpene, eine zusätzliche Freisetzung, wobei die Mazerationszeit eine sehr wichtige Rolle spielte. Mit zunehmender Mazerationsdauer nahmen die relativen Konzentrationen der Verbindungen wieder ab. Die Einflüsse von Enzymen auf die Freisetzung von glycosidisch gebundenen Aromastoffen benötigen noch weiterführende Untersuchungen.

Abstract

The Ilzer Rose is an old Styrian apple variety. It belongs to the late ripening apple family and has an intense red skin. The special feature of this apple is its intense rose aroma, the formation of which depends on the time of harvest and the storage according to local fruit growers. The background of this master thesis lies in the investigation of the rose aroma and the influences of the time of harvest and storage. In order to achieve this, samples were taken from a single apple plantation and a variety of methods - sensory and instrumental-analytical methods - were used for the analyses. The apples were harvested at different times so that the ripening process could be observed and stored in a cold store to observe the properties of climacteric fruits.

The instrumental-analytical methods, such as gas chromatography-mass spectrometry and gas chromatography-olfactometry, were used to examine the intact apples, pulp, skin, pressed apple juice and enzymatically treated samples after enrichment of the volatile compounds using the "Headspace SPME" technique. GC-MS is used to identify the volatile compounds and the GC-O to analyse the odour-active flavour substances. On the one hand the primary flavour compounds of the intact apples and on the other hand the sum of the primary and secondary flavour substances from the juices were analysed. The peel and the flesh were examined separately because they have different concentrations of volatile compounds and it was assumed that some flavour substances are preferentially formed in one of these two parts. With addition of a pectolytic enzyme it was attempted to release terpenes from their glycosides, if present. In addition to the techniques from aroma analysis, sensory analyses of the apples were carried out with a trained expert panel.

The results of this work mainly show the influences of maturation and the duration of storage on the formation of flavour substances. The total aroma is composed of a complex number of volatile compounds, mainly alcohols, esters, aldehydes, ketones, terpenes and acids. On the basis of the OAV-values, volatile compounds, which make the largest contribution to the total aroma, including hexyl acetate, methyl 2-methylbutanoate, 2-methylbutyl acetate and hexanal, were identified. The analyses of intact fruit and flesh showed an increase in the relative concentrations of some alcohols and esters with prolonged ripening. In the case of aldehydes, ketones and terpenes, no clear statement could be made for intact apples, but the relative concentrations decreased in the flesh analyses. The results of the peel often showed decreases in the relative concentrations of the volatile compounds. Due to storage, there was an increase in the concentration of volatile compounds, but aldehydes and ketones decreased in their relative concentrations in the flesh samples. After making a juice, an increase in sugar content and a decrease in total acidity during ripening and a decrease after storage for both could be demonstrated. The relative concentrations of aldehydes of the juice showed a continuous increase. During storage, the relative concentrations of alcohols, some esters and ketone (6-Methyl-5-

hepten-2-on) increased, whereas the remaining esters, aldehydes and the acid decreased in their concentrations. Treatment with pectolytic enzymes showed an additional release related to terpenes. The maceration time played a very important role. With increasing maceration time, the relative concentrations of the compounds decreased again. The influence of pectolytic enzymes on the release of glycosidically bound flavourings requires further investigation.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	1
2 Allgemeine Grundlagen	2
2.1 Der Apfel	2
2.1.1 Geschichte des Apfels.....	2
2.1.2 Biologische Hintergründe zum Apfel	2
2.1.3 Anbauformen.....	5
2.1.4 Ernte und Lagerung	6
2.1.5 Industrielle Verarbeitung.....	9
2.1.6 Nährstoffe und Aromastoffe.....	9
2.2 Die Ilzer Rose.....	10
2.3 Sensorische Wahrnehmung.....	11
2.3.1 Geschmackssinn	11
2.3.2 Geruchssinn	13
2.3.3 Trigeminale Wahrnehmung.....	15
2.4 Aromastoffe	15
2.4.1 Schwellenwerte	16
2.4.2 Entstehung und Arten von Aromastoffen	17
2.4.3 Aromafehler	24
3 Methoden	25
3.1 Probenvorbereitung	25
3.2 Gaschromatographie.....	29
3.2.1 Bestandteile und Funktionsweise eines Gaschromatographen	29
3.2.2 Gaschromatographie-Massenspektrometrie	34
3.2.3 Gaschromatographie-Olfaktometrie	36
3.3 Identifizierung der Analyten von GC-Daten	39
3.3.1 Retentionsindex	39
3.4 Bestimmung von Säure- und Zuckergehalt.....	40
3.5 Sensorische Prüfmethode n	41
3.5.1 Prüfpanels	41
3.5.2 Prüfmethode n.....	42

4	Experimenteller Teil.....	45
4.1	Probenmaterial	45
4.1.1	Äpfel	45
4.1.2	Unversehrten Äpfel.....	46
4.1.3	Fruchtfleisch und Schale	46
4.1.4	Apfelsaft.....	48
4.1.5	Enzymatisch behandelte Äpfel.....	49
4.2	Analyse der flüchtigen Verbindungen	50
4.2.1	Sampling der flüchtigen Verbindungen (Anreicherung).....	50
4.2.2	Gaschromatographie-Olfaktometrie	52
4.2.3	Gaschromatographie-Massenspektrometrie	53
4.3	Sensorik	57
4.3.1	Verkostung der Äpfel.....	57
4.3.2	Schwellenwertbestimmung.....	58
5	Ergebnisse	60
5.1	Einfluss des Erntezeitpunktes auf die Ausbildung der flüchtigen Verbindungen in den unversehrten Äpfeln	60
5.2	Das Fruchtfleisch und die Schale.....	74
5.2.1	Veränderung der Aromastoffzusammensetzung des Fruchtfleisches in Abhängigkeit von Erntezeitpunkt und Dauer der Lagerung.....	74
5.2.2	Abhängigkeit der Ausbildung von flüchtigen Verbindungen der Schale in Bezug auf Erntezeitpunkt und Lagerung	91
5.3	Einfluss von Erntezeitpunkt und Lagerung hinsichtlich der Basisparameter	111
5.3.1	Zuckergehalt	111
5.3.2	Titrierbare Gesamtsäure.....	113
5.4	Auswirkung des Erntedatums und der Lagerung auf sekundäre Aromastoffe des Apfelsafts	116
5.5	Einfluss der enzymatischen Behandlung der Apfel mit pectolytischen Enzymen mit ausgeprägter β -Glucosidase-Aktivität	140
5.5.1	Einsatz von unterschiedlichen pectolytischen Enzymen mit ausgeprägter β -Glucosidase-Aktivität	140
5.5.2	Einfluss der Mazerationdauer auf die relativen Konzentrationen der freien Terpene	154
5.6	Sensorische Untersuchungen.....	157
5.6.1	Auswirkungen der unterschiedlichen Ernten und Dauer der Lagerung auf sensorische Eigenschaften der Äpfel	157
5.6.2	Ermittelte Schwellenwerte	161
6	Diskussion der Ergebnisse	162
7	Zusammenfassung.....	165

8	Abkürzungsverzeichnis	166
9	Literaturverzeichnis	168
10	Abbildungsverzeichnis	174
11	Diagrammverzeichnis	176
12	Formelverzeichnis	181
13	Tabellenverzeichnis	182
14	Anhang	186

1 Einleitung

„An apple a day keeps the doctor away“ ist ein im 20. Jahrhundert bekanntgewordenes und weitverbreitetes englisches Sprichwort, dessen Wurzeln schon auf das Jahr 1866 zurückgehen, wo in einer walisischen Zeitschrift von „Eat an apple on going to bed and you'll keep the doctor from earning his bread“ die Rede ist (Davis, Bynum, & Sirovich, 2015). Ob ein Apfel am Tag den Arztbesuch erspart, konnte nicht festgestellt werden, aber die positive Wirkung auf das Wohlbefinden und die Gesundheit der Menschen ist jedenfalls gegeben, insbesondere hat eine Studie gezeigt, dass regelmäßige Apfelkonsumenten durchschnittlich weniger verschreibungspflichtige Medikamente benötigen (Davis u. a., 2015). Da dem Gesundheitsbewusstsein heutzutage ein immer höherer Stellenwert eingeräumt wird, rückt der Apfel mit all den daraus zubereiteten Produkten wieder in den Vordergrund.

Des Weiteren spielen Regionalität und die Verfügbarkeit von heimischen Produkten über das ganze Jahr eine wichtige Rolle. Hier punktet der Apfel mit seiner sehr guten Lagerfähigkeit, die jedoch auch im Zusammenhang mit dem Erntezeitpunkt steht. Wesentlich für den Anstoß der Konsumenten, Äpfel zu kaufen, ist das Gesamtaroma des Apfels, das sich aus einer komplexen Anzahl von flüchtigen Verbindungen, vor allem Alkohole, Estern, Acetate, Aldehyde, Ketone, Terpene und Säuren zusammensetzt. Das Gesamtaroma des Apfels wird mit dem Geschmackssinn, dem Geruchssinn und der trigeminale Wahrnehmung sensorisch wahrgenommen. Die Verbindungen, die einen Einfluss auf das Gesamtaroma haben, sind primäre und sekundäre Aromastoffe. Zur Identifizierung und Quantifizierung der Aromastoffe kommen heutzutage unterschiedliche instrumentuell-analytische Methoden zum Einsatz. Dazu zählen die Gaschromatographie-Massenspektrometrie und Gaschromatographie-Olfaktometrie. Ergänzend werden oftmals mittels sensorischen Prüfmethode bestimmte Eigenschaften analysiert.

Daraus abgeleitet zielt diese Masterarbeit auf das Aufzeigen des Aromas einer speziellen heimischen Apfelsorte, der Ilzer Rose, in Abhängigkeit von Reifegrad und Lagerung. Die unterschiedlichen Vorbereitungsmethoden der Äpfel für die Messungen werden im experimentellen Teil gezeigt. Die Äpfel werden unversehrt, getrennt in die einzelnen Komponenten - Schale und Fruchtfleisch -, als Saft und mit Enzymbehandlung analysiert. Ferner kommt ein Expertenpanel zum Einsatz, um ausgewählte Attribute zu bewerten. Anschließend werden die Ergebnisse tabellarisch zusammengefasst, statistisch ausgewertet, graphisch aufbereitet und mit der Literatur verglichen.

2 Allgemeine Grundlagen

2.1 Der Apfel

2.1.1 Geschichte des Apfels

Im Laufe seiner langen Geschichte hat der Apfel (*Malus*) für den Menschen immer mehr an Bedeutung gewonnen. Bereits am Ende der Kreidezeit vor rund 65 bis 70 Millionen Jahren entwickelten sich die ursprünglichen Apfelsorten in den Gebieten der tropischen und subtropischen Bergtäler Südostasiens, die sich von dort aus nach Ostasien, Nordamerika, China, Zentral- und Nordasien und Richtung Himalaja ausbreiteten. Gentechnische Untersuchungen von Barrie Jumper (Oxford Universität) ergaben, dass der heutige Kulturapfel (*Malus domestica*) vom asiatischen Wildapfel (*Malus sieversii*), der im Gebirge Mittelasiens, zwischen China und Kasachstan und Kirgistan bis zum Kaspischen Meer verbreitet war (Hartmann, 2015), abstammt und nicht wie anfänglich vermutet wurde vom Holzapfel (*Malus sylvestris*). Der Holzapfel hat vielmehr Ähnlichkeit mit den Mostäpfeln, da sie kleiner sind und viele Gerbstoffe enthalten. Die Völkerwanderung der Indogermanen brachten die Äpfel um 3000 vor Christus (v. Chr.) in den Westen, wo um 1000 v. Chr. im antiken Griechenland mit der Kultivierung und Veredelung der Äpfel begonnen wurde. Wirtschaftliche Bedeutung erlangte der Apfel erstmalig im 16. Jahrhundert (Jhd.), indem er schon für den Verkauf kultiviert wurde und im 19. Jhd. startete die zielorientierte Apfelzucht (Becker & John, 2000), (März, 2011).

2.1.2 Biologische Hintergründe zum Apfel

Der Apfel gehört zur Familie der Rosengewächse (Rosaceae) und bildet eine Gattung der Kernobstgewächse (Pyrinae), die um die 50 Bäume und Sträucher umfasst und sich in rund 20.000 Arten untergliedert (Liebster & Levin, 2002).

Der Baum des Kulturapfels kann zwischen 2 und 15 m hoch werden und hat eine dunkle graubraune, rissige bis geschuppte Rinde und graurötlich bis braun gefärbte Äste. Die Blätter sind dunkelgrün und von der Form her oval bis eierförmig mit einem glatten Rand (Cafferty, 2008). Außerdem weisen sie einen kurzen Stiel auf und sind behaart. Ebenso sind die Blüten, die meist an den Spitzen der Zweige austreiben, kurzstielig und bestehen aus jeweils fünfzähligen Kron- und Kelchblättern. Die Kronblätter sind weiß oder rosa, die

Kelchblätter hingegen grün (Rauh, 1950). Die Fruchtblüten werden aus fünf Fruchtblättern gebildet, die vom Blütenboden umgeben werden (siehe Abbildung 1). Infolgedessen handelt es sich beim Apfel um eine Scheinfrucht, da sich das Fruchtfleisch aus dem Blütenboden und nicht aus den Fruchtblättern formt. Die tatsächliche Frucht des Apfels ist aber das Kerngehäuse, daher ist der Apfel eine Sammelbalgfrucht (Liebster & Levin, 2002), (März, 2011).

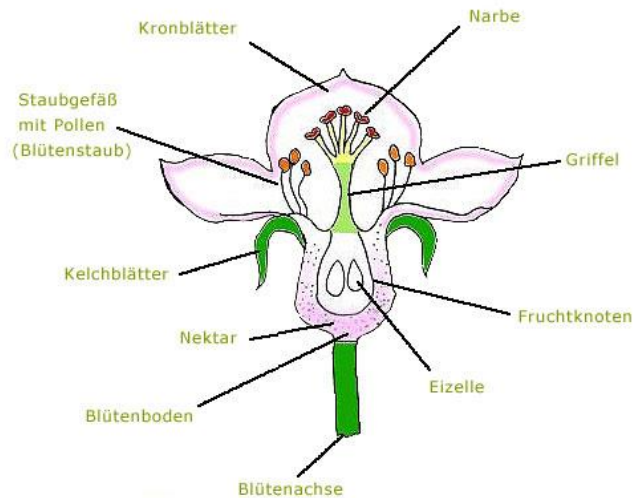


Abbildung 1: Darstellung der Bestandteile einer Apfelblüte¹

Als mit der Züchtung von Äpfeln begonnen wurde, lag das Augenmerk insbesondere auf dem Geschmack, dem Aussehen und der Reifezeit. Dementsprechend wurden frühe und späte Sorten beziehungsweise Lagersorten gezüchtet. Dies passierte über zufällige Kreuzung der Apfelsorten, hierfür sind die Sorten Golden Delicious und Cox Orange von van Mons bekannte Beispiele (März, 2011). Basierend auf den Mendelschen Regeln erlangte die Kreuzzüchtung mit Ende des 20. Jhd. an Bedeutung. Es wurden gezielt die gewünschten Eigenschaften weitervererbt, indem nur bestimmte Sorten ausgewählt und gekreuzt wurden. Dies erfolgte über mehrere Generationen in der Vererbung bis wirklich die entsprechenden Eigenschaften vorlagen (Bartha-Pichler, Brunner, Gersbach, & Zuber, 2005). In diesem Zusammenhang wird zwischen der klassischen Züchtung und der gentechnischen Züchtung differenziert. Die klassische Züchtung zielt auf die Bestandssicherheit, die für die Wirtschaftlichkeit von großer Bedeutung ist, den Ertrag und den Marktwert ab. Grundsätzlich werden an die gentechnische Züchtung ebenso diese Ansprüche gestellt, nur mit dem Unterschied, dass die Zuchtdauer von 40 und mehr Jahren auf zwei bis fünf Jahren wesentlich verkürzt wird. Die gentechnisch gezüchteten Äpfel

¹ Obere Altmühl; letzter Zugriff am 22.6.2018;
<https://www.obere-almuehl.de/showpage.php?Naturerlebnis/Obstlehrpfad&SiteID=22>

(gentechnisch veränderter Organismus, GVO, „genetically modified organism“, GMO) sind in Österreich² und in vielen Ländern inklusive der Europäischen Union nicht erlaubt. In der Europäischen Union bedarf es eigener Zulassungen für das Inverkehrbringen, also das Bereitstellen und das Verkaufen an Dritte, und Anbauen von GVO-Pflanzen³ (März, 2011).

Die Kultivierung der Apfelbäume passiert auf der Veredelung. Dabei wird die Unterlage, das ist der Wurzelteil, mit der Kultursorte vereint. Die Unterlage dient für die Kultursorte als Basis unter anderem für die Standfestigkeit, das Aroma, das Wachstum, die Ertragsausbeute und den Erntezeitpunkt. Heutzutage werden verschiedene Unterlagen ungeschlechtlich vermehrt, die als Malus-Typen bezeichnet werden. Sie werden entsprechend ihrer Eigenschaften mit Abkürzungen wie beispielsweise M 27 (Baumhöhe 2 m) oder M 9 (Baumhöhe 2 bis 3 m) versehen (siehe Tabelle 1). In Österreich ist M 9 die Standardunterlage. Sie ist eine schwach wachsende Unterlage und hat eine gute Anpassungsfähigkeit an die unterschiedlichen Standorte, zudem verbessert sie das Ertragsverhalten und die Fruchtqualität⁴ (März, 2011).

Tabelle 1: Auflistung einiger Apfelunterlagen (selbst erstellte Tabelle in Anlehnung an (Buchter-Weisbrodt, 2007))

Unterlage	Baumhöhe [m]	Kronendurchmesser [m]	Ertragsbeginn [Standjahr]	Baumalter [Jahre]	robust gegen
M 27	2	1,5	1. – 2.	15 (– 20)	
M 9	2 – 3	2	(1. –) 2.	20 (– 25)	
M 26	3	2,5	2.	25 (– 30)	
MM 106	3 – 4	3,5	2. (– 3.)	30 (– 35)	Blutlaus
M 7	4	4	3.	35 (– 40)	Kragenfäule, Nässe, Trockenheit
A 2	4 – 5	4,5	4.	40 (– 50)	Trockenheit, Frost
Sämling	6	5	5.	60 (– 80)	Trockenheit, Frost

² Bundesministerium Arbeit, Soziales, Gesundheit und Konsumentenschutz; letzter Zugriff am 23.11.2018; https://www.sozialministerium.at/cms/site/attachments/8/4/8/CH4071/CMS1282037703208/gentechnikregister_03_2015.pdf

³ AGES; letzter Zugriff am 09.01.2019; <https://www.ages.at/en/topics/genetic-engineering/gmo-authorisation/>

⁴ Agrar Steiermark; letzter Zugriff am 23.11.2018; http://www.agrar.steiermark.at/cms/dokumente/10935990_11730998/c4d3f8d1/Unterlagen%2BBaumerziehung.pdf

2.1.3 Anbauformen

Rund 20.000 Apfelsorten sind weltweit bekannt, davon jedoch werden nur ungefähr 70 Sorten in Europa erwerbsmäßig angebaut und wiederum haben 40 Sorten für den Markt eine wesentliche Bedeutung. In Österreich steht der Apfel in Hinblick auf die Erntemenge aus Erwerbsobstanlagen (Plantagenbau) unangefochten mit 129.355 Tonnen im Jahre 2017 an erster Stelle und die Steiermark ist mit 93.888 Tonnen der Spitzenreiter⁵. Dabei ist zu erwähnen, dass die Jahre 2016 und 2017 aufgrund von Frostschäden hinsichtlich der durchschnittlichen jährlichen Ernteerträge deutlich geringer ausfielen als die Jahre zuvor. Das zeigt der erzielte Ertrag aus Erwerbsobstanlagen aus dem Jahr 2015 mit 216.092 Tonnen in Österreich und 177.002 Tonnen Äpfeln in der Steiermark⁶. Im Vergleich dazu liegt die Erntemenge für 2017 bezogen auf die Erwerbsobstanlagen in Österreich bei Birnen nur bei 6.177 Tonnen und bei Beerenobst bei 15.208 Tonnen⁵. Der Ernteertrag aus Extensivanlagen (landwirtschaftlicher Streuobstbau) hingegen ist mit 55.888 Tonnen für 2017 in Österreich doch um einiges geringer als der Ernteertrag aus dem Plantagenbau⁷. Zu den bekanntesten Apfelsorten zählen Golden Delicious, Cox Orange, Gala, Roter Boskoop, Granny Smith, Braeburn und James Grieve.

Allgemein gibt es die Unterscheidung in Sommer-, Herbst-, Winter- und Dauersorten, wobei die Sommersorten im Juli und August und die Herbstsorten im September und Oktober geerntet werden. Die Wintersorten werden zwar ebenfalls Ende Oktober geerntet, entwickeln ihr Aroma jedoch erst ab November. Bei den Dauersorten handelt es sich um Äpfel, die sehr gut bei kühlen, feuchten Lagerbedingungen gelagert werden können und so bis Juli des folgenden Jahres halten. Wegen des nahtlosen Übergangs von den unterschiedlichen Sorten sind über das gesamte Jahr heimische Äpfel für die Konsumenten im Warensortiment verfügbar (Goetz, 1991), (Maurer, Kajtna, Heistingner, & Arche Noah, 2016).

Darüber hinaus stellt die Unterteilung in Streuobst und Plantagenobst einen wichtigen Aspekt dar. Unter Streuobst versteht man Obstbäume, die verschiedene Obstsorten in unterschiedlichsten Altersstufen umfassen und sie stehen sozusagen „verstreut“ auf Feldern, Wiesen, Weiden und an den Rändern von Wegen, Straßen und Böschungen (Lucke, Silbereisen, & Herzberger, 1992). Charakteristisch für Streuobst sind hochstämmige Bäume mit 1,80 m Stammhöhe (Hochstämme). Daneben gibt es noch kleinwüchsige Formen mit 1 m Stammhöhe (Halbstämme). Die Hochstämme ermöglichen eine mehrstufige Nutzung, die eine regelmäßige Unternutzung zulassen. Als Unternutzung wird die Bewirtschaftung des Bodens als Wiese, Weide oder Acker, unter den Hochstämmen gesehen. Die richtige Unternutzung dieses Bodens ist von großer Bedeutung, da die Streuobstbäume nicht beschädigt und notwendige Nährstoff nicht verbraucht werden dürfen (Kern, 2006),

⁵ Statistik Austria, (2017); letzter Zugriff am 28.7.2018; https://www.statistik.at/web_de/statistiken/wirtschaft/land_und_forstwirtschaft/agrarstruktur_flaechen_ertraege/obst/115537.html

⁶ Statistik Austria, (2017); letzter Zugriff am 28.7.2018; https://www.statistik.at/web_de/statistiken/wirtschaft/land_und_forstwirtschaft/agrarstruktur_flaechen_ertraege/obst/105744.html

⁷ Statistik Austria, (2017); letzter Zugriff am 28.7.2018; https://www.statistik.at/web_de/statistiken/wirtschaft/land_und_forstwirtschaft/agrarstruktur_flaechen_ertraege/obst/068740.html

(Erlach, 1994). Bemerkenswert ist die besondere ökologische Bedeutung des Streuobstbaus in Hinblick auf den Kleinklimaausgleich, den Bodenschutz, den Lebensraum für Tiere und Pflanzen und der Sortenvielfalt. Die Bäume schützen vor der Verdunstung, unterstützen die Taubildung und erhöhen die Niederschlagsmenge, somit beeinflussen sie das Kleinklima. Zusätzlich bewahren die Streuobstwiesen den Boden vor Erosionen und verhindern dadurch beispielsweise Hangrutschungen. Zu guter Letzt sind die Streuobstbestände sehr wichtig für die Erhaltung der Sortenvielfalt bei Obst aufgrund der extensiven Bewirtschaftung und der Unterordnung der Fruchtproduktion. Da die hohen Anforderungen des Marktes nur von wenigen Apfelsorten erfüllt werden können, führt der Plantagenbau zu einer Sortenverarmung. Um dem entgegenzuwirken, bekommen die Streuobstwiesen in der letzten Zeit wieder eine große Bedeutung, insbesondere um den Erhalt der sogenannten „alten Sorten“ zu gewährleisten. Dementsprechend gibt es heute verstärkt Maßnahmen in diese Richtung. Es werden Genbanken angelegt, die die verschiedensten Apfelsorten weltweit sammeln (Fischer, 2007). Im Gegensatz dazu liegt im Plantagenbau der Schwerpunkt auf produktive und schon früh Ertrag bringende Bäume, die ferner sortenecht und virusresistent sein sollten. Obendrein werden die normalerweise niederstämmigen Bäume gleichen Alters in einheitlichen Abständen sortenrein gepflanzt, um die Pflege und Ernte zu erleichtern (März, 2011).

2.1.4 Ernte und Lagerung

Erst wenn die Früchte morphologisch und biochemisch vollentwickelt sind, kann die Ernte einsetzen. Die Mindestanforderungen sind die Fruchtgröße, die Fruchtform, der Deckfarbenanteil, der Zucker- und der Säuregehalt sowie die Fleischfestigkeit jeweils in Abhängigkeit von der Sorte. Erwähnenswert ist auch die Dichte der Äpfel am Baum, denn je mehr Früchte ein Baum trägt, desto geringer ist die Qualität der Früchte. Ebenso sollte zuerst die Ausbildung der Wachsschicht an der Oberhaut abgewartet werden. Andererseits darf der Reifeprozess noch nicht zu weit fortgeschritten sein, da die Äpfel klimakterische Früchte sind, die nach der Ernte unter der Voraussetzung der Einhaltung der Pflückreife nachreifen. Mit Nachreifen ist die fortlaufende Reifung, also die Weiterentwicklung des Obstes zur Genussreife, nach dem Ernten vom Baum gemeint. Neben den subjektiven Merkmalen, wie der Farbe der Oberhaut oder der Kerne, der Geschmack, die Konsistenz und die Lösbarkeit vom Fruchtholz, unterstützen objektive Messungen bei der Festlegung des Erntezeitpunktes. Hierbei zählen die Messung der Fruchtgröße, des Zuckeranteils mittels des Refraktometers, der Gesamtsäure mittels der Titration, der Fruchtfleischfestigkeit mittels des Penetrometers, des Stärkeabbaus und der Ethylenabgabe. In diesem Zusammenhang gibt es den Reifeindex nach Streif (Streif-Index), der die Festigkeit, den Säuregehalt und den Stärkewert entsprechend der nachfolgenden Formel 2.1 berücksichtigt (März, 2011). Der früheste Erntebeginn liegt beim Minimum des Stärkeabbaus, der späteste Erntetermin beim Minimum der Festigkeit.

Formel 2.1: Gleichung für die Berechnung des Reifeindex nach Streif (März, 2011)

$$\text{Streif-Index} = \frac{F}{R \times S}$$

F	Festigkeit [kg/cm ²]
R	Refraktometerwert [°Brix]
S	Stärkewert (1 - 10)

Der richtige Erntezeitpunkt ist entscheidend für die Lagerfähigkeit der Früchte. Es besteht der Anspruch, ganzjährig qualitativ hochwertige Äpfel am Markt zu finden. Hier spielt die entsprechende Lagerung eine entscheidende Rolle, um ein Verderben der Äpfel, das auf mikrobiellen und nichtmikrobiellen Gründen basiert, zu verhindern. Zu den mikrobiellen Ursachen gehören der Pilzbefall und die Stippigkeit und zu den nichtmikrobiellen die Wasserabgabe, die Atmung und der Abbau von Reservestoffen, die zur Schrumpfung und zur Verwelkung der Früchte führen. Äpfel sind klimakterische Früchte, dadurch sind sie bei früherer Ernte gut lagerfähig und erreichen ihre optimale Genussreife meist erst im Zuge der Lagerung. Aber natürlich kann das Erreichen der Genussreife bereits am Baum erfolgen und somit sind die Äpfel nach dem Ernten direkt verzehrbereit. Die Dauer der Lagerfähigkeit hängt von der jeweiligen Apfelsorte ab. Gleich nach der Ernte sollten die Äpfel abgekühlt werden, und zwar ein bis zwei Grad Celsius höher als die tatsächliche Lagertemperatur, die bei ungefähr drei Grad Celsius liegt, wobei die Temperatur je nach dem Lagerverfahren, der Gaszusammensetzung und der jeweilige Obstsorte (Apfelsorte) ausgewählt und sogar auf bis zu minus ein Grad Celsius eingestellt wird. Damit werden die Atmung, die Stoffwechsel- und die Abbauvorgänge verlangsamt und die Enzymaktivität verringert. Weitere Faktoren sind die Luftfeuchtigkeit, die je nach Lagerart zwischen 90% und 95% liegt, und die Zusammensetzung der Gaslageratmosphäre. Damit die Atmung der Äpfel verlangsamt wird, wird der Sauerstoffgehalt gesenkt und der CO₂-Gehalt erhöht (März, 2011).

Prinzipiell wird zwischen den kurzfristigen Lagern, wie dem Frischluft-, dem Normal- und dem Kühllager, und den langfristigen Lagern, wie dem CA-Lager (einseitig kontrollierte Atmosphäre oder „controlled atmosphere“), dem gescrubten CA-Lager (zweiseitig kontrollierte Atmosphäre), dem DCA-Lager (dynamische kontrollierte Atmosphäre), dem ULO-Lager („ultra low oxygen“) und dem MCP-Lager (1-Methylcyclopropen) differenziert (März, 2011). Beim Frischluftlager bewirkt die Naturkühlung die Haltbarkeit des Apfels, indem die kühle Nachtluft mit Gebläse oder Ventilatoren eingeblasen wird. Unter Normallager werden normaltemperierte Keller oder Scheunen verstanden, wo wiederum mit Ventilatoren oder über Kamine die Außenluft eingebracht wird. Im Kühllager wird mit einer Kühlanlage, mit dem Vorteil der beliebig einstellbaren Temperatur, gearbeitet. Die Temperaturen liegen zwischen ein Grad Celsius und vier bis fünf Grad Celsius je nach Apfelsorte bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von 90% bis 95%. Signifikant für das CA-Lager ist die Senkung der Temperatur, die Vergrößerung des Kohlendioxidgehaltes und damit verbunden die Senkung des Sauerstoffgehaltes unter der Voraussetzung von gasdichten Räumlichkeiten. Eine spezielle CA-Lagerung ist das gescrubte CA-Lager, wo mit Hilfe eines Scrubbers mit Aktivkohle der Kohlenstoffdioxidgehalt reduziert wird. Der Sauerstoffgehalt wird dabei bis auf 3% gesenkt. Eine weitere Variante des CA-Lagers ist die

DCA-Lagerung, bei der der Sauerstoffgehalt im Zuge der Lagerung laufend an den physiologischen Zustand der Früchte angepasst wird⁸. Das ULO-Lager ist abgeleitet von der geschrubhten CA-Lagerung mit noch weniger Sauerstoffgehalt (unter 1,5%). Zusätzlich gibt es noch moderne CA-Lager mit Ethylen-Scrubbern, wo nicht nur der CO₂- und O₂-Gehalt, sondern auch der Ethylen-Gehalt kontrolliert wird. Im MCP-Lager werden die Früchte mit 1-Methylcyclopropen begast, wodurch die Ethylen-Rezeptoren im Apfel besetzt werden und so eine Weiterreife verhindert wird (siehe Abbildung 2) (Liebster & Levin, 2002), (März, 2011).

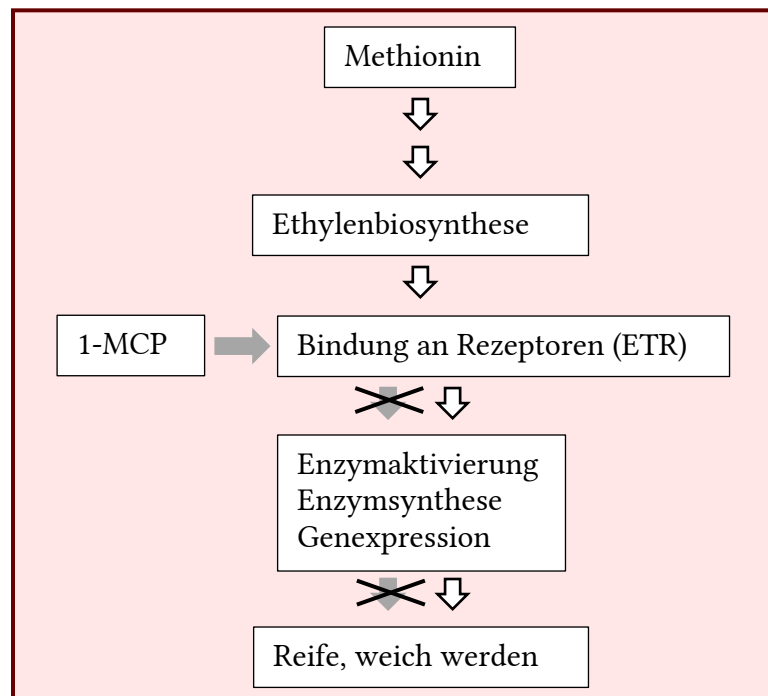


Abbildung 2: Rolle des Ethylens und des 1-Methylcyclopropen (1-MCP) im Reifungsprozess (selbst erstellte Abbildung in Anlehnung an (B. Siegmund, 2015))

⁸ Agrar Steiermark; letzter Zugriff am 08.12.2018;
http://www.agrar.steiermark.at/cms/dokumente/10935990_11730998/3204b15b/2007-02%20Dynamische%20CA-Lagerung.pdf

2.1.5 Industrielle Verarbeitung

Neben der Verwendung als Frischobst werden aus Äpfeln zahlreiche Produkte in der industriellen Verarbeitung erzeugt, unter anderem Apfelsaft, Apfelkompott, Apfelessig, getrocknete Apfelringe, Apfelgelee, Apfelmus und Apfelwein.

Ein Schwerpunkt in der Apfelindustrie liegt auf der Apfelsaftherstellung. Vermarktet wird der Apfelsaft als Direktsaft mit hundertprozentigem Fruchtanteil und als Apfelnektar mit mindestens 50% Fruchtanteil⁹. Entscheidend bei der Herstellung von Apfelsaft ist eine rasche Verarbeitung der Äpfel zur Vermeidung von Schimmelbefall und Braunfäule. In einem ersten Schritt werden die Äpfel sortiert und gleichzeitig werden faule oder beschädigte Äpfel teilweise manuell aussortiert. Infolgedessen werden die Äpfel in Schwemmkanälen gewaschen und gleich zur nächsten Verarbeitungsstation weitertransportiert. Der folgende Verarbeitungsschritt betrifft die Zerkleinerung der Äpfel, die durch mechanische Obstmühlen oder Verfahren, die auf thermische, enzymatische oder unkonventionelle Methoden, wie Ultraschall oder Elektropasmolyse, basieren, erfolgt (Schobinger, 2001). Anschließend muss das Pressen des Saftes zügig vonstattengehen, da bei der Zerkleinerung durch die Zerstörung des Zellgewebes enzymatische und oxidative Reaktionen ablaufen, die die Qualität des Saftes beeinflussen. Bei den Pressen gibt es ebenso unterschiedliche Techniken. Erwähnenswert sind die Bandpresse, eine kontinuierliche Presse, und die Horizontalpresse, die zu den diskontinuierlichen Pressen gehört. In weiterer Folge wird das Schönen des Apfelsaftes durchgeführt, um die Trübung bei klaren Säften zu beseitigen. Beispiele für Methoden dafür sind die Filtration oder die Separation mit mechanischen Verfahren und eine andere Möglichkeit ist der Einsatz von Stoffen, auch Schönungsmittel genannt (zum Beispiel Gelatine, Betonit und Kieselsol), die das Ausfallen von Trubstoffen unterstützen. Eine weitere Möglichkeit ist die Verwendung von Enzympräparaten. Danach werden große Teilchen über normale Filteranlagen filtriert und zu guter Letzt wird der Apfelsaft durch Pasteurisierung, das ist eine schonende Erhitzung bei Temperaturen von 70 bis 90 Grad Celsius, haltbar gemacht, um Mikroorganismen zu zerstören (März, 2011).

2.1.6 Nährstoffe und Aromastoffe

Die durchschnittlichen Hauptbestandteile des Apfels sind Wasser mit 85,3 g, Kohlenhydrate mit 11,43 g, Ballaststoffe mit 2,02 g, Fett mit 0,58 g, Eiweiß mit 0,34 g und Mineralstoffe mit 0,32 g jeweils in 100 g essbaren Anteil. Die Kohlenhydrate setzen sich aus Fructose, Glucose, Saccharose, Stärke und Sorbit zusammen. Ein besonders hoher Anteil stellt die Fructose dar, die im Körper ohne Hilfe von Insulin aufgenommen werden kann. Unter den Ballaststoffen sind unverdaulichen Polysaccharide aus natürlicher Herkunft, wie das Pektin, die Hemicellulose, die wasserlöslich sind, und die Cellulose, die wasserunlöslich ist, im Apfel zu finden. Der Fettgehalt im Apfel ist relativ niedrig und spielt daher in Hinblick auf ernährungsphysiologischer Sicht keine größere Rolle, aber durchaus sind Fette ein

⁹ Rechtsinformationssystem des Bundes (RIS); letzter Zugriff am 26.11.2018;
<http://www.ris.bka.gv.at/GeltendeFassung.wxe?Abfrage=Bundesnormen&Gesetzesnummer=20003215>

wesentlicher Bestandteil bei der Aromabildung, zum Beispiel bei der β -Oxidation und der LOX-Reaktion. Hinsichtlich des Eiweißanteils sind an erster Stelle die Aminosäuren Leucin, Lysin und Valin von Wichtigkeit, da diese essentiell für den Menschen sind. Im Apfel sind sehr viele Mineralstoffe enthalten wie beispielsweise Kalium 144 mg, Phosphor 12 mg, Calcium 7 mg, Magnesium 6 mg und Eisen 0,48 mg jeweils auf 100 g Apfel, wobei es sich bei den Konzentrationsangaben um Durchschnittswerte handelt (Liebster & Levin, 2002). Die Mineralien sind zum Aufbau und Erhalt der Knochen und der Zähne für den Menschen sehr entscheidend. Nicht zu vergessen ist der Umstand, dass der Apfel sehr viele Vitamine beinhaltet. Darunter fallen das Vitamin C, mit dem höchsten Anteil von 2 bis 25 mg je nach betrachteter Apfelsorte und Lagerzustand der Frucht und die Vitamine B12, B6, B1, A, E und K, zusätzlich noch Nicotinamid, Pantothensäure, Biotin (Vitamin H) und Folsäure (März, 2011).

Die wesentlichen Komponenten für das Aroma vom Apfel sind die Zuckerverbindungen, die Säuren und die flüchtigen Aromastoffen. Darunter fallen Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Aldehyde, Ketone, Ester, Phenole, Säuren und Terpene, die je nach Apfelsorte in unterschiedlichen Zusammensetzungen und Konzentrationen vorliegen und das Aroma des Apfels mitprägen (März, 2011), weitere Ausführungen im Kapitel 2.4 Aromastoffe.

2.2 Die Ilzer Rose

Die Ilzer Rose ist eine alte steirische Apfelsorte. Sie ist ein Zufallssämling und wurde erstmals um 1900 in Ilzberg bei Puch in der Oststeiermark entdeckt. Diesem Herkunftsort verdankt sie ihren Namen und der Namensgeber war Koloman Größbauer. Außerdem ist die Ilzer Rose noch unter dem Namen Ilzer Weinler oder nur Weinler bekannt^{10,11}.

Die Äpfel sind klein bis mittelgroß und haben eine bauchige Form. Die Schale hat eine intensiv rote bis dunkelrote Färbung und die Grundfarbe ist goldgelb. Die rote Farbe ist auf der Sonnenseite stärker ausgeprägt als auf der sonnenabgewandten Seite (siehe Abbildung 3 auf Seite 11). Hingegen ist das Fruchtfleisch weiß, kann unter der Schale leicht grünlich sein und in Abhängigkeit des Reifegrades weist jenes eine hohe Festigkeit auf. Das Spezielle dieser Apfelsorte ist, dass das Aroma neben dem Apfelaroma noch durch ein deutliches Rosenaroma definiert wird. Die Ausprägung des Rosenaromas hängt laut der Aussage der heimischen Obstbauern vom Erntezeitpunkt und der Dauer der Lagerung ab^{10,11}.

¹⁰ Arche Noah; letzter Zugriff am 5.5.2018;
https://www.arche-noah.at/files/obstsortenblatt_2016_ilzer_rosenapfel_web.pdf

¹¹ Naturparke Steiermark; letzter Zugriff am 5.5.2018;
<http://www.naturparke-steiermark.at/medien/Ilzer%20Rosenapfel.pdf>



Abbildung 3: Äpfel von der Sorte Ilzer Rose

Die Ernte findet im Oktober statt und somit handelt es sich um eine spät reife Apfelsorte, die zudem am weitesten in der Steiermark und dem Südburgenland verbreitet ist. Durch seine hohe Festigkeit hat der Apfel eine gute Lagerfähigkeit, wodurch er im Naturlager von November bis März und im Kühllager bis Mai genussfähig bleibt. Aufgrund ihrer guten Erträge, der Lagerfähigkeit und des typischen Aromas ist die Ilzer Rose sowohl ein Tafel- als auch ein Wirtschaftsapfel^{10,11}.

2.3 Sensorische Wahrnehmung

Die Gesamtheit der Wahrnehmungen, im Englischen als „Flavour“ bezeichnet, setzt sich aus verschiedensten Wahrnehmungen zusammen, die über die menschlichen Sinnesorgane (Geschmacks-, Geruchs-, Seh-, Tast- und Gehörsinn) charakterisiert werden.

Die für den umfassenden geschmacklichen Eindruck verantwortlichen Verbindungen untergliedern sich in Geschmacksstoffe und Geruchs- oder Aromastoffe. Im Gegensatz zu den Geschmacksstoffen, die bei Zimmertemperatur grundsätzlich nicht flüchtig sind, sind Geruchs- oder Aromastoffe flüchtige Verbindungen (Belitz, Grosch, & Schieberle, 2008).

2.3.1 Geschmackssinn

Der menschliche Geschmackssinn befindet sich im Mundraum, insbesondere im vorderen Teil der Zungenoberfläche, in den Randbereichen der Zunge und am Zungengrund, ebenfalls im Rachenraum und am Gaumen (Mengler & Kraus, 2017).

Die Grundgeschmacksarten setzen sich aus den primären Empfindungen süß, sauer, bitter, salzig und umami (Belitz u. a., 2008), (Chandrashekar, Hoon, Ryba, & Zuker, 2006), (Laugerette u. a., 2005), (Kurihara, 2009), das für wohlschmeckend, herzhaft steht, zusammen. Dieser Geschmackseindruck wird durch das Ansprechen entsprechender Rezeptoren auf Aminosäuren ausgelöst. Neben diesen fünf Geschmacksarten wird seit kurzem über eine sechste Art namens oleogustus, die den Geschmack von Fett beschreibt,

¹⁰ Arche Noah; letzter Zugriff am 5.5.2018;
https://www.arche-noah.at/files/obstsortenblatt_2016_ilzer_rosenapfel_web.pdf

¹¹ Naturparke Steiermark; letzter Zugriff am 5.5.2018;
<http://www.naturparke-steiermark.at/medien/Ilzer%20Rosenapfel.pdf>

diskutiert (Running, Craig, & Mattes, 2015). Ergänzend gibt es noch den Begriff kokumi als potentielle siebente Grundgeschmacksart, der hingegen das Mundgefühl, die Komplexität und Vielschichtigkeit eines Lebensmittels beschreibt und andere sensorische Eindrücke, wie salzig, süß und umami, in ihren wahrgenommenen Intensitäten verstärkt (Kuroda u. a., 2013), (Maruyama, Yasuda, Kuroda, & Eto, 2012). Über die Geschmacksknospen, die in den Geschmackspapillen liegen, werden die Geschmacksarten wahrgenommen, wobei es auf der Zunge die Pilz-, Blätter-, Wall- (siehe Abbildung 4) und Fadenpapillen (*Papillae filiformes*), die auf der gesamten Zunge zu finden sind und deren Sinneszellen auf mechanische Reize reagieren, das eine Voraussetzung für das Tastempfinden der Zunge ist, gibt. Die Geschmackssinneszellen verfügen über keine direkte Verbindung zu den Nerven, daher ist die Rede von sekundäre Sinneszellen (Hatt, 2007), (Samandari, 1994). Die Papillen sind über die gesamte Zunge verteilt, somit sind die Grundgeschmacksarten auf der gesamten Zunge wahrnehmbar (siehe Abbildung 5). Lediglich die Intensität der Wahrnehmung kann sich individuell ausprägen.

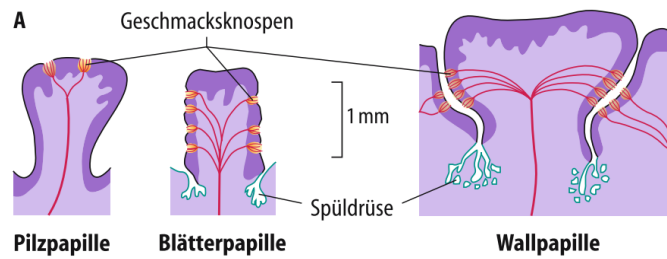


Abbildung 4: Geschmacksknospen, mit den Geschmackspapillen, die Pilz-, Blätter- und Wallpapillen (Hatt, 2007)



Abbildung 5: Wahrnehmungsbereiche der fünf Grundgeschmacksarten auf der Zunge (Chandrashekar u. a., 2006)

2.3.2 Geruchssinn

Die Geruchsempfindung kann entweder durch direktes Riechen oder während der Aufnahme eines Nahrungsmittels ausgelöst werden. Die Wahrnehmung des Geruches findet im Nasenraum beziehungsweise in den Nasenhöhlen statt. In den Nasenhöhlen befinden sich die Conchen, das sind muschelartige Gebilde, die den Luftstrom von den Außenwänden in den Naseninnenraum leiten. Die für den Geruchssinn verantwortliche Riechschleimhaut (Regio olfactoria) oder Riechepithel genannt, liegt am oberen Ende der Nasenhöhle. Sie ist aus drei Zelltypen aufgebaut, nämlich den Riechzellen, den Stützzellen und den Basalzellen, davon sind die etwa 100 Millionen Riechzellen mit ihren Sinneshaaren (Zilien) für die geruchliche Wahrnehmung zuständig, wobei zu aller erst durch einen chemischen Reiz die vorhandenen Rezeptorzellen, die sich in der Plasmamembran der Sinneshaare befinden, angesprochen werden (siehe Abbildung 6 auf Seite 14). Im Gegensatz zu den Geschmackssinneszellen sind die Riechzellen primäre Sinneszellen, die einen chemischen Reiz in ein nervales Signal umwandeln. Dieses nervale Signal wird über Axone (fila olfactoria), das sind die dünnen Nervenfortsätze am basalen Ende der Riechsinneszellen, zum Riechkolben (Bulbus olfactorius) übertragen. Im Riechkolben, der im vorderen Teil des Gehirns angesiedelt ist, werden die nervalen Reize zur Duftinformation verarbeitet. Durch das direkte Zusammenspiel von Zilien, Axonen und der Weiterleitung zum Gehirn läuft diese Sinneswahrnehmung sehr schnell ab (Mengler & Kraus, 2017), (Ohloff, 1990), (Albrecht & Wiesmann, 2006).

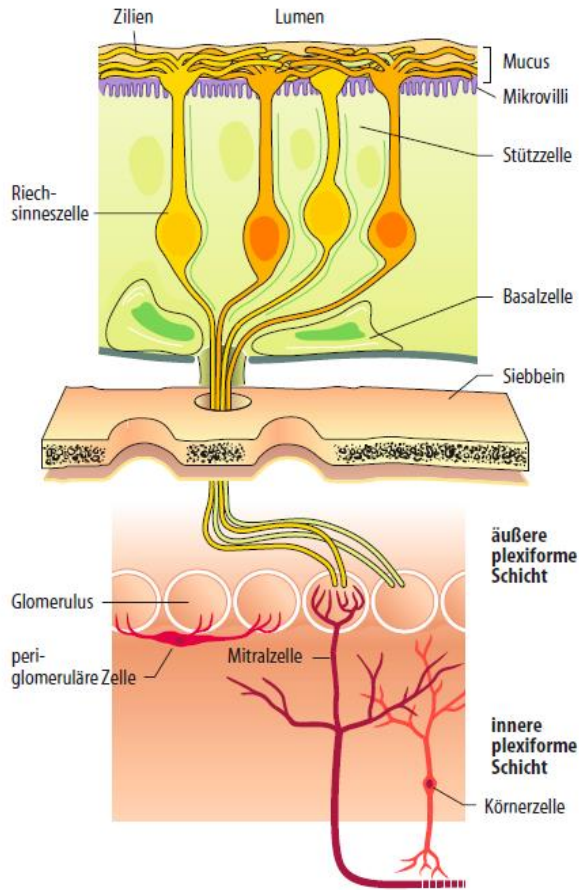


Abbildung 6: Übersicht von der Riechschleimhaut (Regio olfactoria) mit ihren drei Zelltypen, den Riechzellen, den Stützzellen und den Basalzellen und den Zilien an den Riechzellen (Hatt, 2007)

Eine Art Schlüssel-Schloss-Beziehung zwischen den Geruchsrezeptoren und den Verbindungen bilden die Grundlage für die Geruchswahrnehmung. Eine geruchsaktive Verbindung kann zum einen auf einen bestimmten Rezeptor oder zum anderen auf mehrere Geruchsrezeptoren ansprechen, die so durch die richtige Kombination der Rezeptoren ein charakteristisches Muster („odour map“) ausbilden. Bereits kleine Änderungen in der chemischen Struktur oder in der Konzentration jener beeinflussen den wahrgenommenen Geruch. Zusätzlich können genetische Variationen der Geruchsrezeptoren (SNIPs, „sequential non-denaturing immunoprecipitation“) oder einfach der Austausch von ein bis zwei Aminosäuren im Rezeptorprotein eine spezifische Anosmie verursachen. Die individuelle Geruchswahrnehmung einzelner Personen wird dadurch hervorgerufen, dass einzelne Geruchsrezeptoren genetisch bedingt fehlen oder mutiert sein können. Daneben beeinflussen die persönlichen Erfahrungen und Erlebnisse die Geruchswahrnehmung (Malnic, Hirono, Sato, & Buck, 1999), (Leon & Johnson, 2003), (Dunkel u. a., 2014), (Schmiedeberg u. a., 2007), (Freiherr & Büttner, 2018).

2.3.3 Trigemurale Wahrnehmung

Der Begriff „Trigemurale Wahrnehmung“ beschreibt die gesamte sensorische Wahrnehmung, die durch eine Reizung des fünften Hirnnervs (*Nervus trigeminus*) ausgelöst wird und spricht auf Temperatur, Berührungen, Schmerz und flüssige und gasförmige chemische Stoffe an. Diese sensorische Wahrnehmung erfolgt auch im Mund, in der Nase und im Rachen, da Nervenbahnen des Hirnnervs in diesen Regionen liegen und dort entsprechend stimuliert werden. Er verbindet eine Vielzahl von sensorischen und motorischen Funktionen. Durch dieses Zusammenspiel werden verschiedene Reize ausgelöst, die für entsprechende Substanzen charakteristisch sind. Zum Beispiel spürt man beim Verzehr von „scharfem Essen“, das mit Chili oder Pfeffer gewürzt ist, nicht nur ein Brennen, sondern man beginnt zudem zu schwitzen (Mengler & Kraus, 2017), (Mücke & Lemmen, 2010), (Freiherr & Büttner, 2018).

2.4 Aromastoffe

Die Aromastoffe zählen zu den flüchtigen, chemischen Verbindungen. Wahrgenommen werden die Aromastoffe über die Geruchsrezeptoren sowohl durch das Einatmen über die Nase (orthonasale Wahrnehmung) als auch über den Rachenraum beim Verzehr eines Lebensmittels (retronasale Wahrnehmung) (siehe Abbildung 7 auf Seite 16) (Belitz u. a., 2008). Die Geruchsempfindungen über die orthonasale und die retronasale Wahrnehmung differieren in den meisten Fällen, da bei der retronasalen Wahrnehmung die Struktur des Lebensmittels durch das Zerkleinern zerstört wird. So werden beispielsweise beim Essen eines Apfels durch das Abbeißen und dem Zerkauen die Zellverbände zerstört, wodurch chemische Reaktionen, wie Oxidationsreaktionen, und enzymatisch katalysierte Reaktionen, vonstattengehen können, die die Freisetzung von Aromastoffen beeinflussen. Einen ausschlaggebenden Einfluss haben genauso die Mundflora und die Speichelzusammensetzung. Obendrein wird das Nahrungsmittel auf Körpertemperatur erwärmt, wodurch schwerere flüchtige Verbindungen freigesetzt werden, die wiederum zum Aroma beitragen (Barbara Siegmund, 2008), (Freiherr & Büttner, 2018).

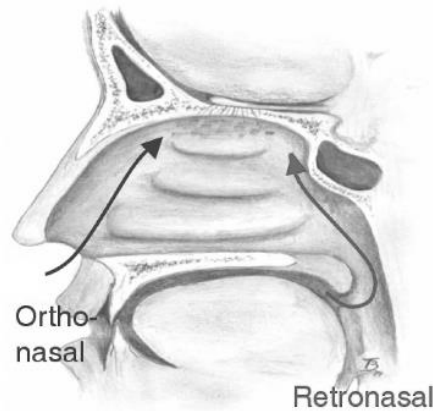


Abbildung 7: Darstellung der orthonasalen und retronasalen Wahrnehmung (Busch-Stockfisch, 2015)

In einem Lebensmittel kommt nur eine geringe Menge von flüchtigen Verbindungen vor. Diese belaufen sich auf ca. 10 bis 50 mg/kg, aber sie setzt sich aus einer Vielzahl von Komponenten zusammen (Belitz u. a., 2008). Nur ein Teil der flüchtigen Verbindungen prägen das Aroma eines Lebensmittels entscheidend. Die Begründung dafür liegt darin, dass bevorzugt jene Verbindungen eine Rolle spielen, deren Konzentrationen im Nahrungsmittel höher als die Geruchsschwellenwerte, die die menschliche Nase wahrnehmen kann, sind. Zusätzlich sind noch jene Verbindungen unter dem Schwellenwert, die in Mischungen mit anderen gemeinsam diese Schwellenwerte überschreiten (additive Effekte), für das Aroma ausschlaggebend (Belitz u. a., 2008), (Freiherr & Büttner, 2018).

Eine Ausnahme bilden die sogenannten Schlüsselaromastoffe oder als „character impact compounds“ bezeichnet. Das sind Verbindungen, die ganz allein, wenn sie in einer Konzentration größer als ihr Schwellenwert vorliegen, für das charakteristische Aroma eines Nahrungsmittels verantwortlich sind. Die Himbeere ist ein Beispiel dafür, denn das Himbeerketon (4-(4-Hydroxyphenyl)-2-butanon) ist einzig für das typische Himbeeraroma verantwortlich (Barbara Siegmund, 2008), (Schobinger, 2001).

2.4.1 Schwellenwerte

Grundsätzlich gibt es hierbei die Unterscheidung zwischen Wahrnehmungsschwelle („detection threshold“) und Erkennungsschwelle, die häufig als Geruchsschwelle („recognition threshold“) bezeichnet wird. Die Wahrnehmungsschwelle ist jene Konzentration einer Verbindung, bei der ein Aroma zwar wahrgenommen wird, jedoch die Aromaqualität nicht feststellbar und nicht eindeutig zuordenbar ist. Hingegen ist die Geruchsschwelle jene Konzentration einer Verbindung, bei der ein Aroma eindeutig identifiziert beziehungsweise beschrieben werden kann. Somit liegt die Wahrnehmungsschwelle immer unter der Geruchsschwelle (Parker, 2015). Überdies gibt es die Unterschiedsschwelle („difference threshold“), der minimalste Konzentrationsunterschied

zweier Proben, um gerade noch eine Unterscheidung in der Intensität festzustellen. Die Sättigungsschwelle („terminal threshold“) hingegen beschreibt jene Konzentration, bei der keine Intensitätszunahme mehr wahrgenommen wird (Meilgaard, Civille, & Carr, 2016), (Barbara Siegmund, 2008).

Die Bestimmung der Schwellenwerte erfolgt meistens durch Riechen (orthonasaler Wert) oder durch Verkosten (retronasaler Wert). Der durch das Riechen ermittelte Wert wird als Geruchsschwellenwert „odour threshold“ und der durch das Verkosten ermittelte Wert als Geschmacksschwellenwert „flavour threshold“ bezeichnet (Belitz u. a., 2008). Dabei ist zu beachten, für welches Medium (Öl, Luft oder Wasser) die Schwellenwerte gelten (Parker, 2015).

Abgeleitet davon wird der „odour activity value“ oder OAV ermittelt, indem die Konzentration einer Verbindung durch den Geruchsschwellenwert in der entsprechenden Lebensmittelmatrix dividiert wird. Wenn dieser Wert über eins liegt, trägt die Verbindung zum Aromaprofil des Lebensmittels bei und je höher der Wert ist, desto größer ist der Einfluss einer Verbindung auf das Aroma (Parker, 2015).

2.4.2 Entstehung und Arten von Aromastoffen

Aufgrund ihrer Entstehungsart wird bei pflanzlichen Materialien zwischen primären und sekundären Aromastoffen unterschieden. Als primäre Aromastoffe werden jene Verbindungen bezeichnet, die im Rohprodukt während der Reifung durch biologische und enzymatisch-katalysierte Prozesse entstehen. Die Abbildung 8 auf der nächsten Seite zeigt einen Überblick über mögliche Bildungswege von primären Aromastoffen und Stoffwechselprodukte, die zu den sekundäre Stoffwechselprodukten gehören, in Obst und Gemüse.

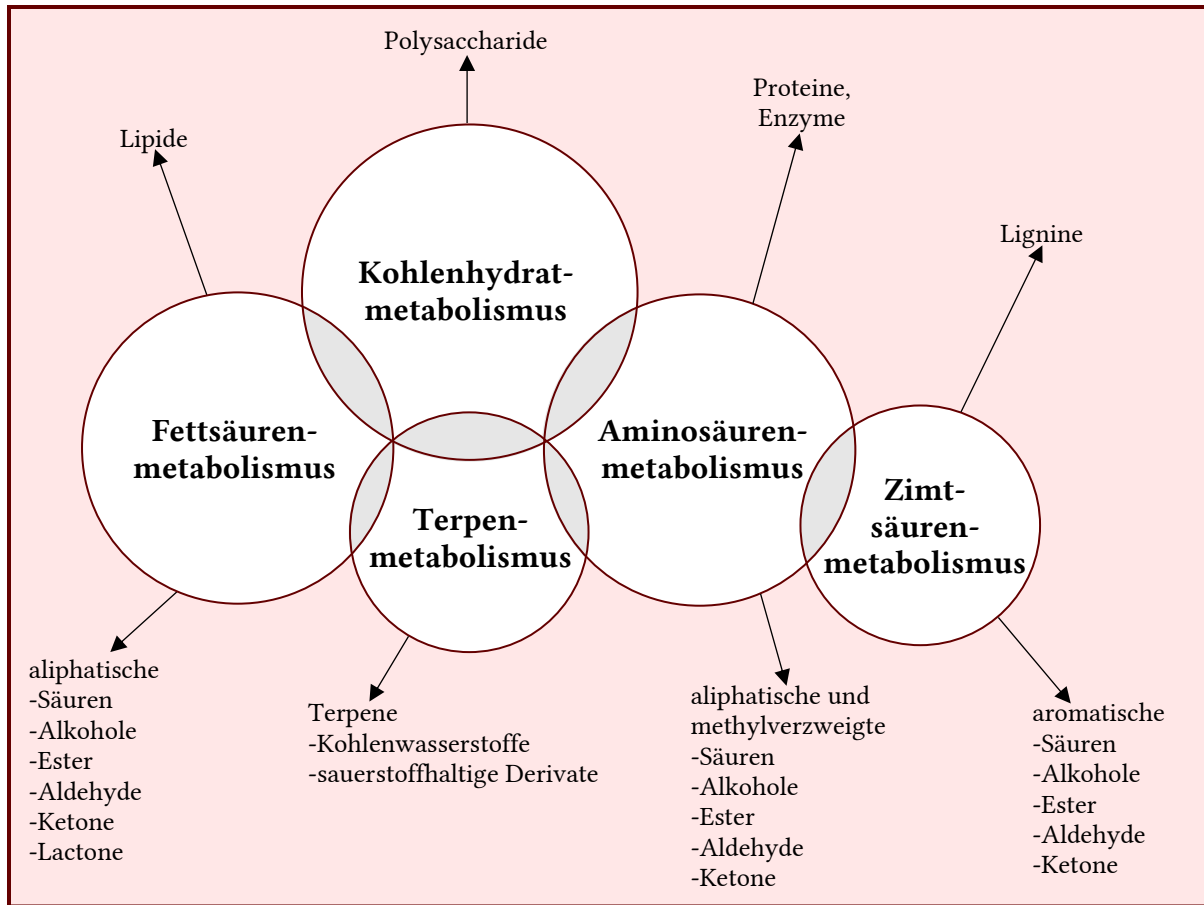


Abbildung 8: Die Entstehung einiger Fruchtinhaltsstoffe (selbst erstellte Abbildung in Anlehnung an Spektrum¹²)

Im Vergleich dazu werden sekundäre Aromastoffe im Zuge der Verarbeitung von Lebensmitteln gebildet (B. Siegmund, 2015). Ein Beispiel dafür ist das Zerkleinern eines Apfels. Bei diesem Vorgang wird der Apfel aufgrund von enzymatisch-katalysierten Oxidationsreaktionen braun und sekundäre Aromastoffe entwickeln sich.

Nachfolgend werden die wichtigsten Substanzklassen an flüchtigen Verbindungen für den Apfel und deren Bildungsweg kurz beschrieben. Zu den am häufigsten auftretenden Verbindungsklassen gehören die Alkohole, Aldehyde, Ketone, Ester, Säuren und Terpene.

Der Fettsäuremetabolismus oder Fettsäureabbau ist in Bezug auf den Entstehungsweg von flüchtigen Verbindungen sehr wichtig, da Fettsäuren wichtige Vorstufen sind. Diesen Abbau kann man in zwei Hauptreaktionswege unterteilen, in die β -Oxidation, die in der unversehrten Frucht während der Reifung stattfindet und in den Lipoxygenasen-Pfad (LOX), welcher vor allem in der beschädigten Frucht nach der Zellzerstörung und bei

¹² Spektrum; letzter Zugriff am 22.6.2018;
<https://www.spektrum.de/lexikon/ernaehrung/aromavorstufe/712>

Einbringung von Sauerstoff mit Hilfe von Enzymen, den Lipoxygenasen, abläuft. Bei der **β -Oxidation** läuft, wie im Namen schon enthalten, am β -Kohlenstoffatom von Fettsäuren eine Oxidationsreaktion ab und die Fettsäure wird somit schrittweise abgebaut, denn pro β -Oxidationszyklus werden zwei Kohlenstoffatome abgespalten. In der nachfolgenden Abbildung 9 wird die β -Oxidation graphisch dargestellt. Für die β -Oxidation muss die Fettsäure zuerst mit dem Coenzym-A aktiviert werden und es entsteht Acyl-Coenzym-A (C_n) (Acyl-CoA). In vier weiteren Schritten wird anschließend die Fettsäure abgebaut. Im ersten Schritt wird durch das Enzym Acyl-CoA-Dehydrogenase, die die Oxidation des Acyl-CoA zu dem Enoyl-CoA katalysiert, eine Doppelbindung vom α -Kohlenstoffatom zum β -Kohlenstoffatom geknüpft. Anschließend wird durch die Enoyl-CoA-Hydratase die Hydratisierung katalysiert und im dritten Schritt erfolgt die zweite Oxidation mit der L-3-Hydroxyacyl-CoA-Dehydrogenase. Im letzten Abschnitt erfolgt die Spaltung von 3-Ketoacyl-CoA mit der β -Ketothiolase zu Acetyl-CoA und Acyl-CoA (C_{n-2}), welches um zwei Kohlenstoffatome kürzer ist als zu Beginn. Dieser Reaktionszyklus läuft in einer Spirale immer weiter ab bis zwei Acetyl-CoA-Moleküle über bleiben. Über den Reaktionsweg der β -Oxidation stammen viele Alkohole, Ester und Acetate, die aus den gebildeten Butanoaten resultieren (Pérez & Sanz, 2008).

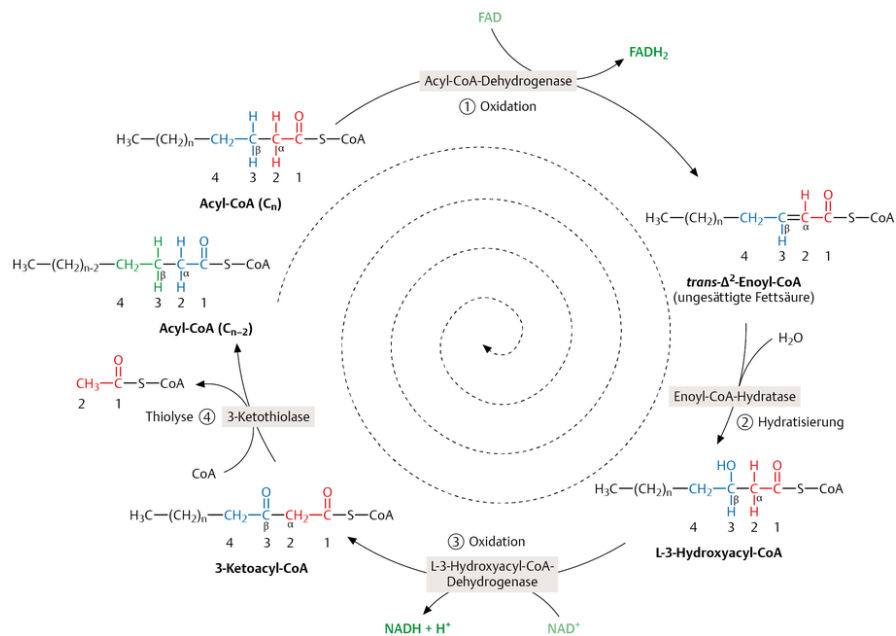


Abbildung 9: β -Oxidation von gesättigten Fettsäuren¹³

¹³ Thieme; letzter Zugriff am 5.8.2018;
<https://viamedici.thieme.de/lernmodule/biochemie/lipolyse+und+beta-oxidation>

Beim Reaktionsweg mit **LOX** werden, wie zuvor bei der β -Oxidation, zudem mehrfach ungesättigte Fettsäuren abgebaut. Im Bereich von Obst und Gemüse werden viele Alkohole, Aldehyde, Säuren und Ester durch den Abbau von Linolsäure und α -Linolensäure gewonnen. Die Abbildung 10 zeigt eine schematische Darstellung dieses Reaktionsweges. Die Fettsäuren werden hier zuerst mit Hilfe der Acylhydrolase aus den Triacylglycerolen, den Phospholipiden oder den Glycolipiden freigesetzt. Anschließend werden die Fettsäuren durch die Katalyse von LOX zu 9-, 10- oder 13-Hydroperoxiden oxidiert, wobei die Oxidationsposition von der verwendeten Lipoxygenase abhängig ist. Aus der 13-Hydroperoxylinolensäure wird der Aldehyd (Z)-Hex-3-enal gebildet, der leicht zu (E)-Hex-2-enal isomerisieren kann. Durch die Reduktion mit Alkoholdehydrogenase (ADH) erhält man die korrespondierenden Alkohole, die weiters mit Acyl-CoA durch Alkoholacyltransferase (AAT) verestert werden können und es entstehen die finalen Verbindungen Hexyl, (3)-Hex-2-en-1-ylester und (Z)-Hex-3-en-1-ylester (Pérez & Sanz, 2008).

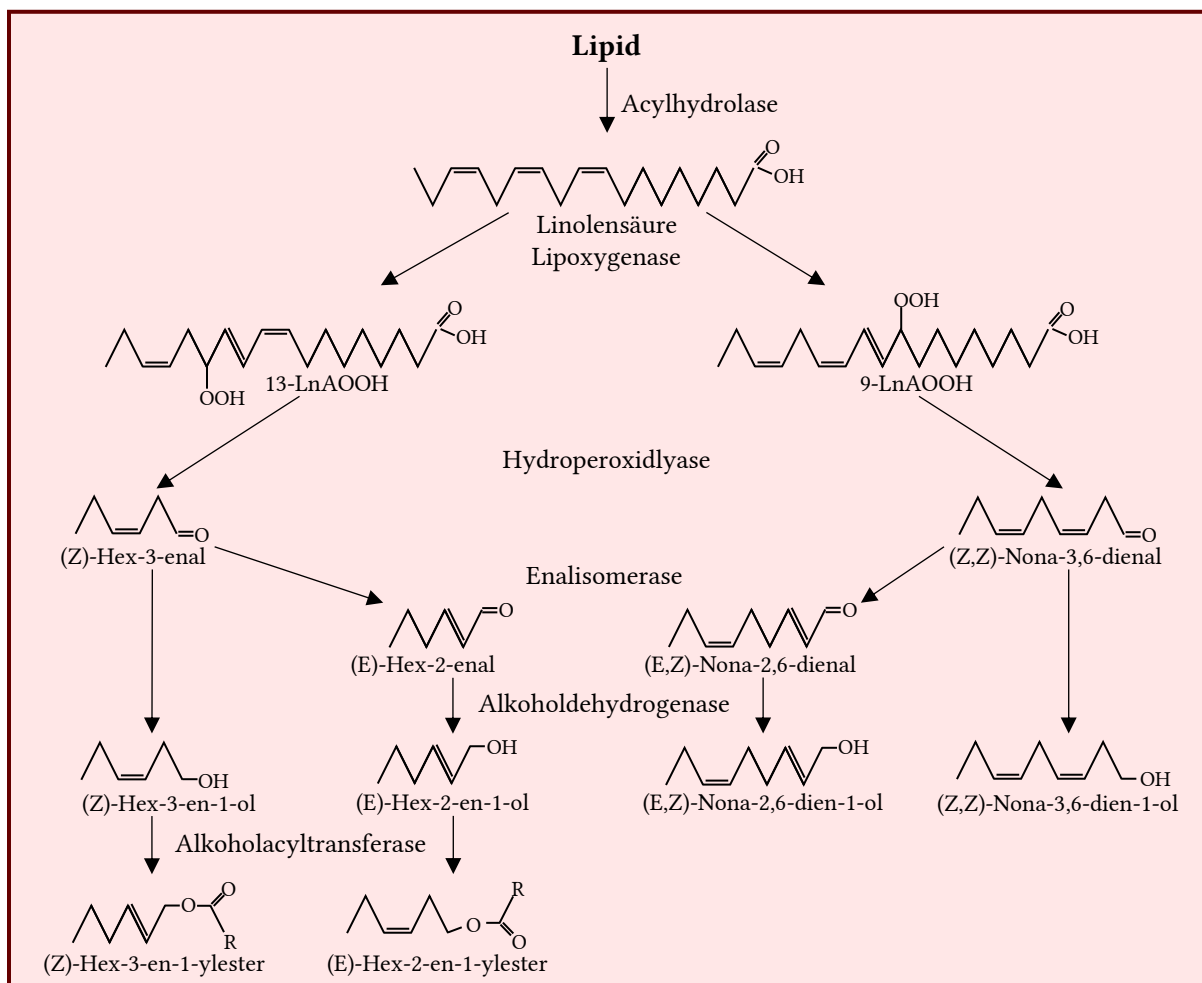


Abbildung 10: Flüchtige Verbindungen als Abbauprodukte der Linolensäure über den LOX-Reaktionsweg (selbst erstellte Abbildung in Anlehnung an (Pérez & Sanz, 2008))

Die methylverzweigten Alkohole entstehen überdies durch den **Aminosäureabbau**, der bei höherem Reifegrad verstärkt auftritt. Der Abbau von Aminosäuren im Allgemeinen führt zu aliphatischen, verzweigten oder aromatischen Aldehyden, Ketonen, Alkoholen, Säuren oder Estern. Die Bildung der Produkte aus den Aminosäuren hängt einerseits davon ab, welche Aminosäure als Edukt fungiert und andererseits vom Reifegrad und anderen externen Umständen, wie das Klima und die verwendeten Düngemittel. In Abbildung 11 wird der Aminosäureabbau am Beispiel von Leucin, das zu 3-Methylbutanal, 3-Methylbutanol und/oder 3-Methylbutansäure abgebaut wird, gezeigt. Die Aminosäure wird beim Aminosäureabbau zuerst mit Hilfe einer Aminotransferase zur α -Ketosäure umgewandelt und anschließend erfolgt eine Decarboxylierung zum entsprechenden Aldehyd. Dieser reagiert dann, je nachdem welcher Reaktionsweg abläuft, mit einer Dehydrogenase oder mit einer Oxidase, zu den dazugehörigen Alkohol oder die Carbonsäure. Analog dazu ist Isoleucin die Ausgangsaminosäure die zu 2-Methylbutanal, 2-Methylbutanol und 2-Methylbutansäure abgebaut wird, welche unter anderen in Äpfeln zu finden sind (Rowan, Lane, Allen, Fielder, & Hunt, 1996), (Pérez & Sanz, 2008).

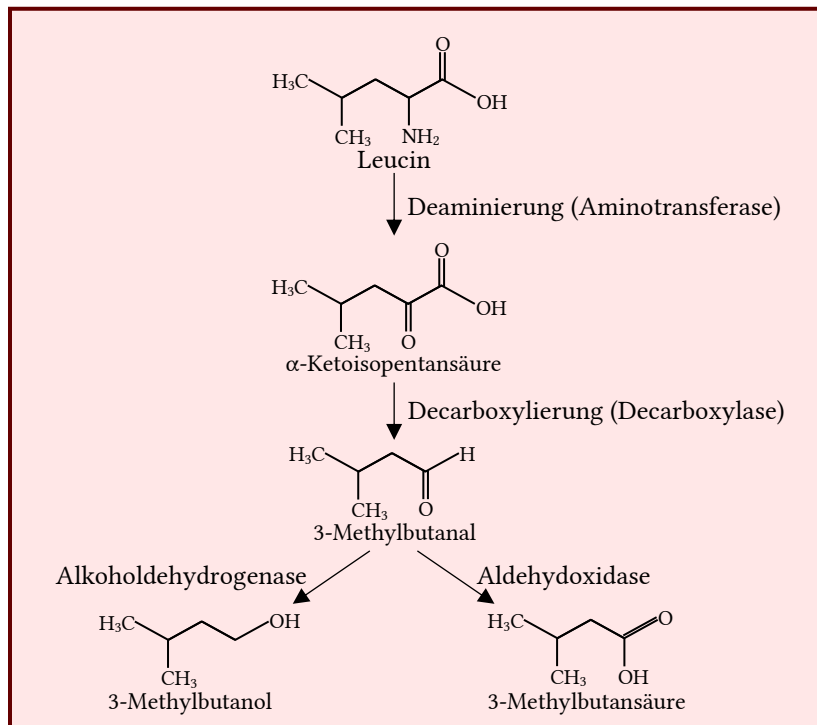


Abbildung 11: Darstellung des Aminosäureabbaus anhand von Leucin (selbst erstellte Abbildung in Anlehnung an (B. Siegmund, 2015))

Terpene und Furanone stammen direkt aus dem **Kohlenhydratmetabolismus**, wobei der Syntheseweg für die Terpene mit der Isoprenoidsynthese verbunden ist. Über die Isoprenoidsynthese können sowohl primäre als auch sekundäre Metaboliten entstehen. Zu den primären gehören zum Beispiel Carotinoide und zu den sekundären Metaboliten zählen die Terpene. Die Terpene stammen vom Mevalonatweg (MVA), der in Abbildung 12 auf Seite 23 gezeigt wird, ab. Dieser Reaktionsweg erfolgt im Cytosol und die Endprodukte sind Isopentylpyrophosphat (IPP) und Dimethylallylpyrophosphat (DMAPP), welche die Ausgangsverbindungen für die Bildung der Terpene sind. Der erste Schritt des MVA ist die Übertragung eines Acetylrestes von einem Acetyl-CoA auf ein weiteres Acetyl-CoA, um Acetoacetyl-CoA zu erhalten. Anschließend wird noch ein Acetyl-CoA angeknüpft und durch Reduktion von Hydroxymethylglutaryl-CoA kommt man zu Mevalonat. Diese Reduktion ist zudem der geschwindigkeitsbestimmende Schritt in dieser Reaktion. Dann wird Mevalonat mit Hilfe von Mevalonatkinase phosphoryliert und eine zweite Phosphorylierung führt zu 5-Pyrophosphomevalonat. Im letzten Reaktionsschritt zum Ausgangsprodukt der Terpene, dem IPP, erfolgt eine Decarboxylierung, katalysiert von Diphosphomevalonat-Decarboxylase. Durch die Isomerisierung von IPP erhält man DMAPP und durch die katalysierte Reaktion mit Prenyltransferase erhält man Geranyldiphosphat, das durch Hydrolyse, Zyklisierung, Ionisation, Isomerisierung oder Hydridshift zu vielen weiteren Terpenen reagiert (Pérez & Sanz, 2008).

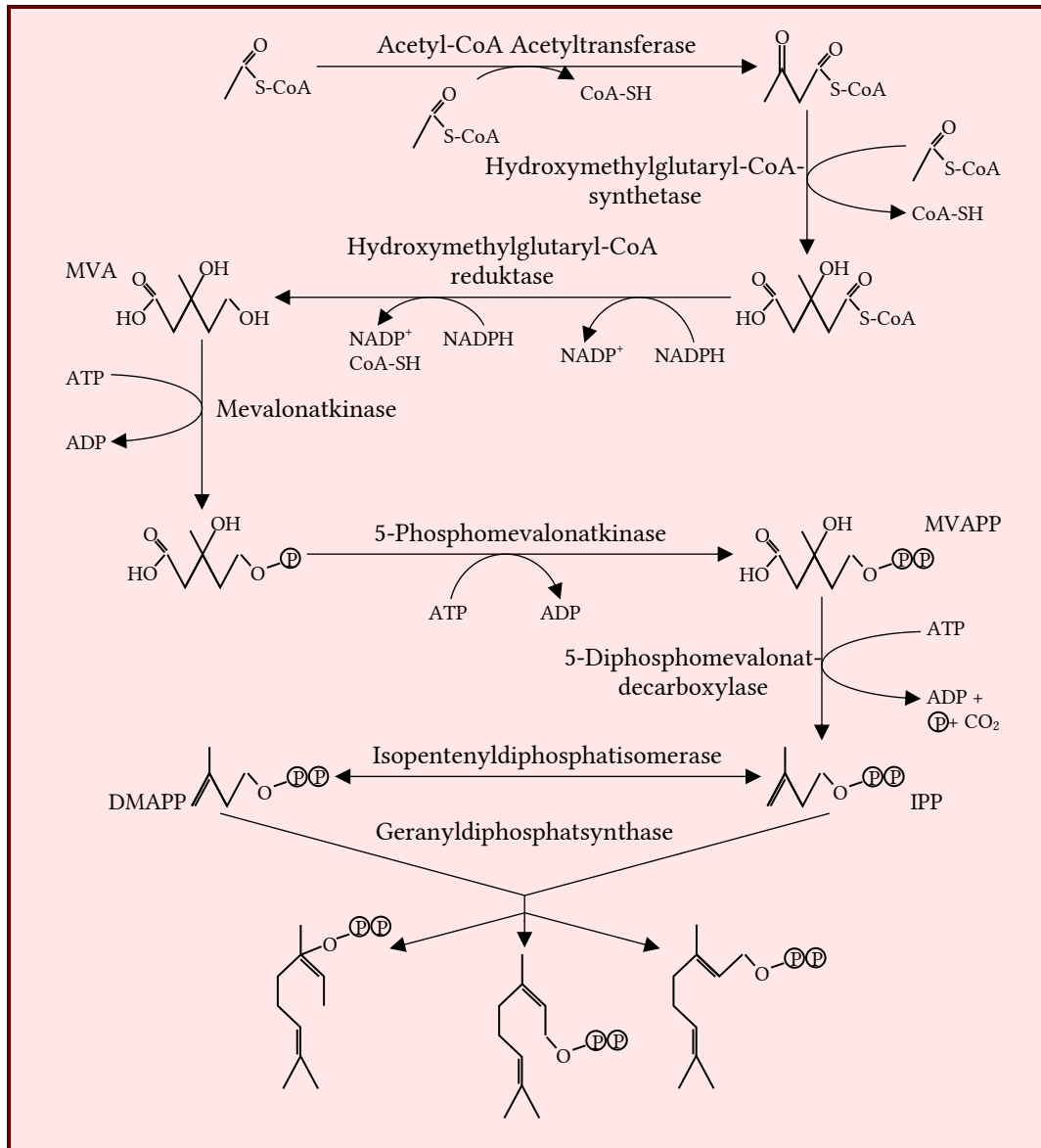


Abbildung 12: Terpenbiosynthese über den MVA-Weg (selbst erstellte Abbildung in Anlehnung an (Pérez & Sanz, 2008))

2.4.3 Aromafehler

Als Aromafehler beziehungsweise „off-flavour“ wird das unerwünschte Auftreten von Gerüchen und Geschmackseindrücken bezeichnet, die mit einem Lebensmittel im Normalfall nicht in Verbindung gebracht werden. Zum einen können Aromastoffe, die eigentlich nicht im betreffenden Lebensmittel enthalten sind, nun vorhanden sein, zum anderen bewirken Veränderungen in den Konzentrationsverhältnissen der Aromastoffe eine negative Beeinflussung der sensorischen Eigenschaften. Die Ursachen für Aromafehler können vielfältig sein. Bereits bei der Erzeugung von Lebensmitteln können somit Umweltverschmutzung, Biozide oder Futtermittel das Aroma des Produkts beeinflussen. Im Bereich der Lebensmittelverarbeitung können thermische Überbehandlung, Fehler bei der Fermentation oder bei der Konservierung zu Aromafehlern führen. Aber auch die Lagerung spielt eine entscheidende Rolle, denn es kann zu verschiedensten chemischen Reaktionen, wie Oxidationen, kommen (siehe Abbildung 13) (Belitz u. a., 2008).

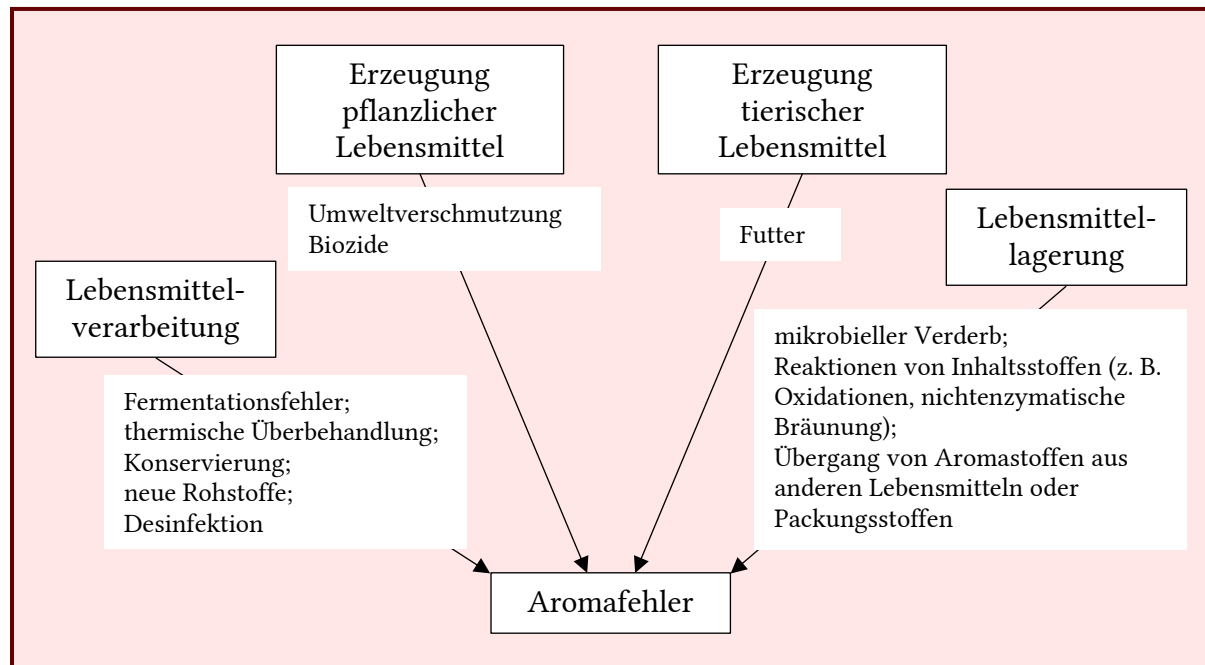


Abbildung 13: Auflistung einiger Gründe, wodurch Fehler im Aroma eines Lebensmittel entstehen können (selbst erstellte Abbildung in Anlehnung an (Belitz u. a., 2008))

Überdies können Verbindungen, die in einem Lebensmittel essentiell für das Aroma sind, in einem anderen Lebensmittel zu Aromafehlern führen.

3 Methoden

Der Mensch nimmt zwar Gerüche wahr und kann Aussagen über diese Geruchsempfindungen treffen, jedoch kann er auf diesem Wege nicht feststellen, durch welche Verbindungen diese Aromen hervorgerufen werden. Hier kommen die instrumentell-analytischen Methoden zur Bestimmung von Aromastoffen ins Spiel.

3.1 Probenvorbereitung

Die Probenvorbereitung für die Bestimmung der Aromastoffe ist ein sehr heikles Thema. Es sollte auf keinen Fall das ursprüngliche Aroma durch die erforderliche Aufbereitung für die analytischen Maßnahmen verändert oder beeinflusst werden (Wilkes u. a., 2000).

Analysetechniken, die eine thermische Aufbereitung der Proben bedingen, sind beispielsweise im Bereich der Analyse von Aromastoffen in Fruchtsäften nur im geringen Maße einsetzbar, da die Aromen in diesen Probenmatrizen sehr empfindlich gegenüber der thermischen Behandlung sind und merkbare Veränderungen zeigen. Hierbei hat sich gezeigt, dass die fruchtig-frischen Aromanoten aufgrund von säurekatalysierten Hydrolysereaktionen von Fruchtestern oder säurekatalysierte Umlagerungsreaktionen von Terpenen deutlich abnehmen und die Kochnoten zunehmen (Elß, 2007).

Da Aromastoffe zu den flüchtigen Verbindungen zählen und unter Umständen chemisch instabil sind, kann es aus diesem Grund im Zuge der Analyse zu unerwünschten Veränderungen kommen. Einerseits können Abbaureaktionen während des Arbeitens ablaufen und zum anderen können Oxidationsreaktionen Veränderungen bei den Aromastoffen bewirken und so können weitere Verbindungen entstehen oder andere zunehmen. Zusätzlich stellen die verschiedenen Konzentrationen, die Löslichkeit, die Flüchtigkeit, die Polarität einzelner Analyten und die pH-Werte eine Herausforderung dar, da sie die flüchtigen Verbindungen in unterschiedlicher Weise beeinflussen. Diese Eigenschaften sind entscheidend dafür, welche Probenvorbereitung am geeignetsten ist, um die Proben möglichst unverändert zu lassen (Hübschmann, 1996).

In der Aromastoffanalytik wird aktuell sehr häufig die Technik der Festphasenmikroextraktion („solid phase microextraction“, SPME), die im Jahre 1990 durch J. Pawliszyn und seinem Forscherteam entwickelt wurde, eingesetzt, um die Probenvorbereitung zu vereinfachen (Arthur & Pawliszyn, 1990).

Bei der Methode der Headspace-SPME werden die zu analysierenden flüchtigen Aromastoffe an einer beschichteten Faser, die im „Headspace“ über der Probe exponiert wird, angereichert. Je nach Beschichtungsmaterial der Faser handelt es sich hierbei um einen Absorptions- oder um einen Adsorptionsvorgang. Ein besonderes Augenmerk dabei ist auf die konstanten Bedingungen, wie die Temperatur, die Zeit, die Probenmenge während des Exponiervorganges zu legen (Diaconu, Buchbauer, Skone, Bernhardt, & Menasse-Wiesbauer, 2011). Im Anschluss daran werden die angereicherten Zielanalyten im Normalfall im beheizten Injektor des Gaschromatographen thermisch desorbiert. Nachfolgende Abbildung 14 zeigt den Aufbau einer SPME – Vorrichtung.

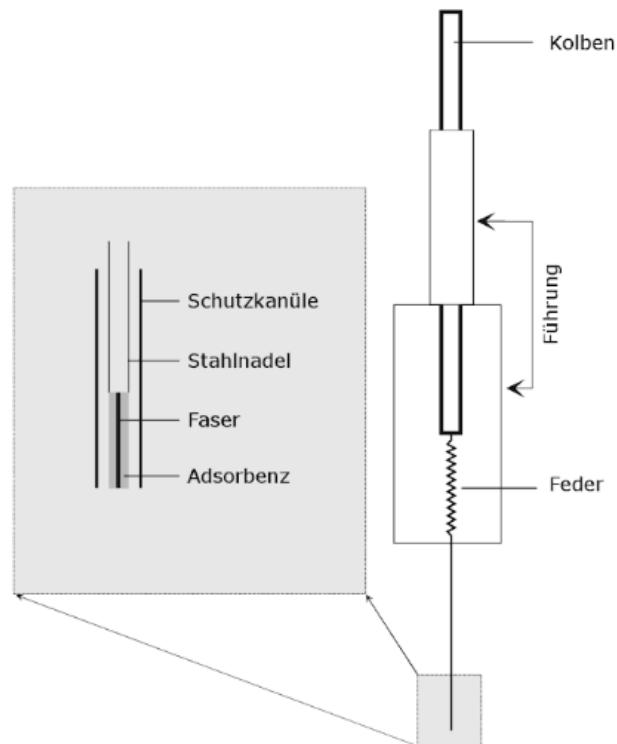


Abbildung 14: Darstellung einer SPME – Vorrichtung mit Faser (Gey, 2015)

Der Probenehmer der SPME setzt sich aus einer Stahlnadel zusammen, an der eine Quarzfaser („fused silica“) befestigt ist, die mit einem Adsorbens beziehungsweise einem Absorbens beschichtet ist. Eine Schutzkanüle umhüllt die Stahlnadel und die Quarzfaser im zurückgezogenen Zustand. Diese gesamte Apparatur ist an einer Führung montiert.

Das Adsorbens beziehungsweise Absorbens besteht aus unterschiedlichen Polymermaterialien, wobei absorptive Materialien flüchtige Verbindungen an der Oberfläche der Faser binden und adsorptive die flüchtigen Verbindungen in den Poren festhalten (Elmore, 2015b). Nachfolgend werden mögliche Beschichtungsmaterialien aufgelistet: Polydimethylsiloxan (PDMS), Polyacrylat (PA), Carbowax (CWX), Divinylbenzol (DVB) oder Carboxen,

die auch kombiniert werden können. Abhängig vom benutzten Material treten unterschiedliche Polaritäten der Faserbeschichtung auf, somit hängt die Auswahl der Faser von der Art der Anreicherung und der Polarität ab.

Eine andere Art der Probenhalterung stellt der „Portable Field Sampler“ (PFS) dar (siehe Abbildung 15). Hier ist der Probenhalter größer als bei der SPME und die Faser ist mit der Schutzkanüle in die Halterung einziehbar. Dadurch kann die Vorrichtung mit den angereicherten Analyten in einen zusätzlichen Schutzbehälter gegeben und so über einen gewissen Zeitraum gelagert werden. Vorteilhafterweise können die Proben direkt vor Ort entnommen und mit dem PFS zur Analyse ins Labor transportiert werden.

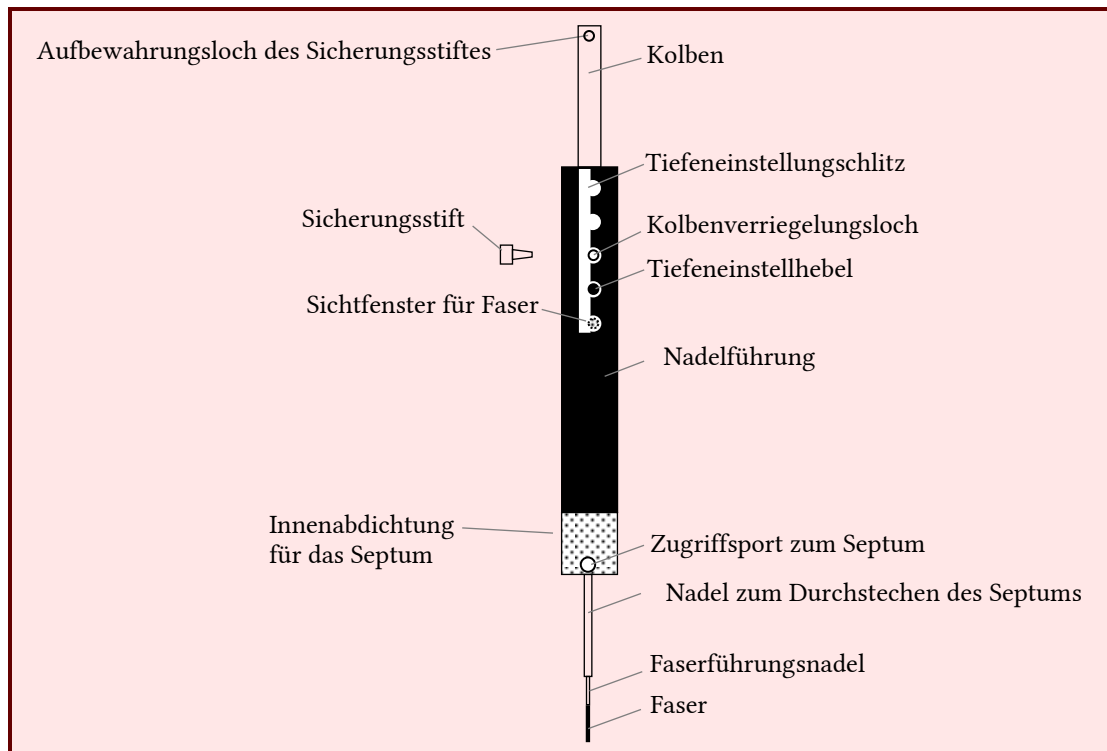


Abbildung 15: Darstellung eines SPME Portable Field Samplers (selbst erstellte Abbildung in Anlehnung an einem SPME Portable Field Samplers¹⁴)

Die in der Lebensmittelchemie am häufigsten zum Einsatz kommende Variante zur Extraktion mit SPME ist die Headspace-SPME (Pawliszyn, 2012), (Jeleń, 2006), (Jeleń, Majcher, & Dziadas, 2012).

Allgemein wird in der Headspace-Technik zwischen der statischen und dynamischen Headspace-Technik unterschieden. Die statische Headspace-Analytik läuft in einem

¹⁴ Supelco, Sigma-Aldrich; letzter Zugriff am 16.6.2018;
https://www.sigmaaldrich.com/content/dam/sigma-aldrich/docs/Supelco/Product_Information_Sheet/4803.pdf

geschlossenen, statischen System ab, das heißt die Probe befindet sich in einem geschlossenen Gefäß, in dem sich ein thermodynamisches Gleichgewicht zwischen der Probe und dem darüber befindlichen Dampfraum einstellt. Danach erfolgt die Probenentnahme für die Analyse. Hingegen werden bei der dynamischen Headspace-Technik die flüchtigen Verbindungen kontinuierlich extrahiert, wobei die Probe mit einem inerten Gasstrom immer durchströmt wird, und die Konzentrationen der zu analysierenden Stoffe mit zeitlichem Verlauf immer geringer werden. Anders als bei der statischen Headspace-Technik wird so die gesamte Menge extrahiert (Hübschmann, 1996), (Gerhards, Bons, Sawazki, Szigan, & Wertmann, 1997).

Bei der Headspace-SPME wird ausschließlich mit der statischen Methode gearbeitet, bei der das Lebensmittel in einem geschlossenen Gefäß temperiert und gerührt wird, bis die flüchtigen Verbindungen ihre Gleichgewichtskonzentrationen in der Gasphase erreicht haben. Anschließend wird die Faser in das Probengefäß über ein Septum in den Gasraum geführt und dort für einen gewissen Zeitraum belassen bis sich ein Gleichgewicht der flüchtigen (leicht- bis mittelflüchtigen) Verbindungen an der Faser, der Probe und im Gasraum eingestellt hat. Dieser Vorgang wird Exponieren genannt. Nachdem das Verteilungsgleichgewicht erreicht ist, befindet sich in der Gasphase hinsichtlich der Qualität und der Quantität ein Auszug von der Probe, von dem angenommen wird, das er repräsentativ ist (Hübschmann, 1996). Danach wird die Faser ohne weitere Verarbeitung in den Injektor des Messgerätes zur gaschromatographischen Analyse gesteckt (Belitz u. a., 2008). Dort erfolgt eine Thermodesorption der flüchtigen Verbindungen von der Faser direkt auf die analytische Säule des Gaschromatographen.

Der Vorteil dieser Methode liegt darin, die Probe nicht zuerst in einem geeigneten Lösungsmittel zu extrahieren, sondern direkt zu analysieren. Ebenso entfallen das „Clean-Up“ und notwendige Maßnahmen, um die Konzentrationen der zu analysierenden Verbindungen zu erhöhen, da durch die Headspace-Technik die flüchtigen Aromastoffe schon von der Probenmatrix getrennt werden (Hübschmann, 1996). Überdies beeinflussen mehrere Faktoren die Ergebnisse, denn die Probentemperatur und die Dauer des Exponiervorganges bewirken Veränderungen im Verteilungsgleichgewicht der flüchtigen Verbindungen. Darüber hinaus kann durch das Zugeben von Salzen, wie Natriumchlorid (NaCl) oder Calciumchlorid (CaCl₂), wiederum die Einstellung des Gleichgewichtes variiert werden (Yang, Eisert, Lord, & Pawliszyn, 1999).

Wichtig bei der Anwendung der SPME-Methoden ist zu beachten, dass einige Limitierungen in Bezug auf die Ausbeute der flüchtigen Verbindungen existieren und Veränderungen der Aromazusammensetzung des Apfels mit der extrahierten Zusammensetzung vorhanden sind. Es muss darauf geachtet werden, die nicht vermeidbaren Veränderungen durch die Probenvorbereitung so gering wie nur möglich zu halten. Im Rahmen dieser Masterarbeit wurde die Methode der Headspace-SPME für die Anreicherung der zu analysierenden Verbindungen an eine beschichtete Faser ausgewählt, da es sich bei den Verbindungen um Aromastoffe handelt, die sehr leicht flüchtig sind und somit in die Gasphase übergehen. Zudem kann ohne jegliche Zugabe von Lösungsmitteln eine Extraktion durchgeführt werden und somit ist die Gefahr der Kontamination durch das Lösungsmittel eliminiert. Auch werden die Proben nur im geringen Maße verändert, das durch aufwendigere Verfahren nicht gegeben ist.

3.2 Gaschromatographie

Die verschiedenen Methoden der Gaschromatographie (GC) bieten die Möglichkeit, die flüchtigen Verbindungen für eine Identifizierung zu trennen und gegebenenfalls zu quantifizieren. Die am häufigsten verwendeten Techniken in der Aromastoffanalytik sind die Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS) und die Gaschromatographie-Olfaktometrie (GC-O). Erstere dient zur Identifizierung beziehungsweise (Semi-)Quantifizierung der Aromastoffe und zweitere zur Bestimmung der geruchsaktiven flüchtigen Verbindungen.

3.2.1 Bestandteile und Funktionsweise eines Gaschromatographen

Der Aufbau eines Gaschromatographen wird in nachfolgender Abbildung 16 dargestellt.

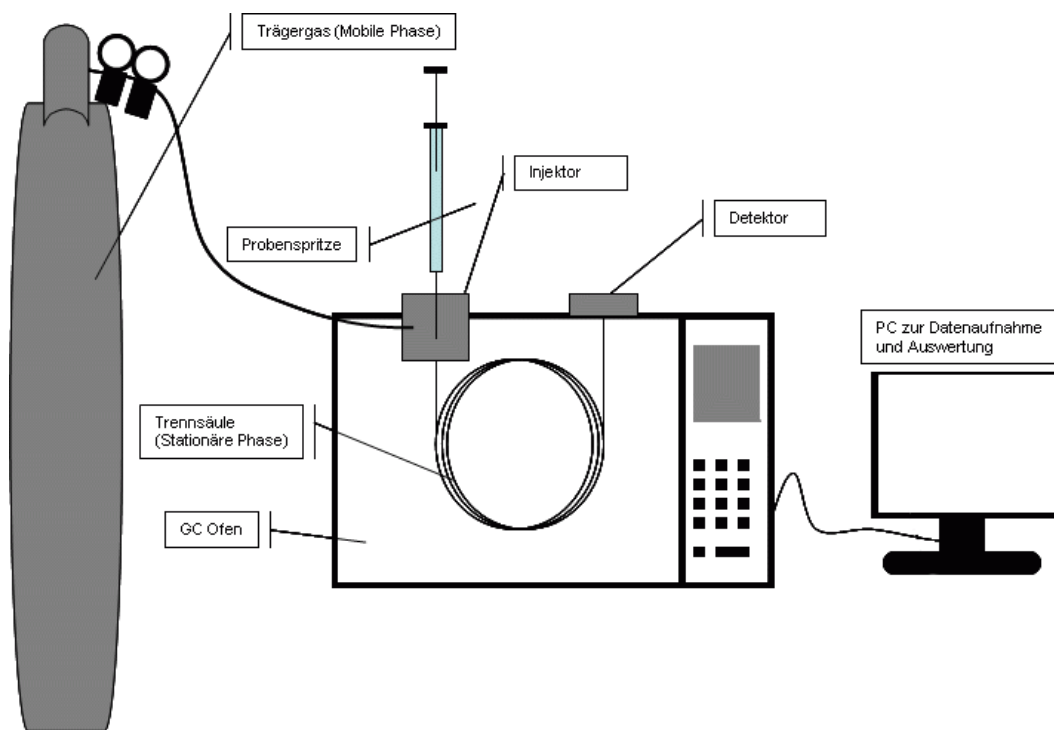


Abbildung 16: Aufbau eines Gaschromatographen¹⁵

¹⁵ Chem-Page; letzter Zugriff am 16.6.2018;
<https://www.chem-page.de/publikationen/gaschromatographie.html>

Ein Gaschromatograph besteht prinzipiell aus der Gasversorgung für das Trägergas, den Injektor, um die Probe einzubringen, den Gaschromatographie-Ofen (GC-Ofen) mit der Trennsäule und dem Detektor, abhängig von der jeweiligen Detektionstechnik, an dem das Auswertesystem angeschlossen ist.

Das **Trägergas**, welches die mobile Phase darstellt, fließt über einen Druckregler in die Trennsäule, die im GC-Ofen ist. Das Vorherrschen eines kontinuierlichen Gasstromes ist bei eingeschaltetem Gerät besonders wichtig, auch wenn keine Probe gemessen wird. Es besteht der Anspruch an das Trägergas gegenüber der Probe, der stationären Phase (die innere Beschichtung der Säule) und des Detektors inert zu sein. Aus diesem Grund sind Helium oder Wasserstoff als mobile Phasen besonders geeignet. Am häufigsten wird Helium herangezogen, denn es weist Helium aufgrund der Viskosität eine sehr gute Trenneffizienz auf (McNair & Miller, 2009).

Über den **Injektor** wird die zu analysierende Probe auf die Trennsäule aufgebracht. Zu den gebräuchlichsten Injektoren zählen die Split-Splitless-Injektoren (SSL) und die On-Column-Injektoren (OCI). Bei den Split-Splitless-Injektoren wird die Probe im Liner (Verdampfungsrohr) bis zum Verdampfen bei Temperaturen von ca. 200 °C bis über 300 °C erhitzt und somit stellt diese Methode eine heiße Probenaufgabe dar.

Über die Split-Splitless-Injektoren kann gesteuert werden, welcher Anteil der Analyten auf die Säule gelangt. Wird die gesamte eingespritzte Probenmenge auf die Säule weitergeleitet, spricht man von splitloser (splitless) Aufgabe. Diese Art der Injektion kommt zur Anwendung in Zusammenhang mit sehr geringen Konzentrationen oder bei großen Siedebereichen der Analyten. Außerdem wird die splitlose Aufgabe in der Aromastoffanalytik aufgrund der sehr leicht flüchtigen Verbindungen, die analysiert werden, eingesetzt, um diese nicht mit dem Splitfluss zu verlieren. Zu beachten dabei ist das Auftreten von Überladungseffekten, wobei die Säule an die Grenze ihrer Kapazität in Bezug auf ihre Trennfähigkeit stößt und die Trennung der Komponenten in Bezug auf die Quantifizierung nicht mehr wirklich gegeben ist, weil die Peaks keine wirkliche symmetrische Form mehr besitzen und somit nur mehr schlecht bis gar nicht mehr quantifizierbar sind. In weiterer Folge sind Rückschläge in Richtung Injektor nicht ausgeschlossen, die zur Verunreinigung des Trägergases führen und letztendlich sind Peaks von Substanzen in der Auswertung sichtbar, die gar nicht in der Probe enthalten sind. Um Überladungseffekte und Verfälschungen zu vermeiden, gibt es die Splitaufgabe (oder Stromverteiler genannt). Hier wird nur ein verhältnismäßig kleiner Teil der eingespritzten Probe auf die Säule geführt, der Rest wird über den Splitausgang abgeleitet und erreicht somit nicht die Säule. Da auf diese Weise sehr kleine Volumina der Probe aufgebracht werden können, findet diese Aufgabe besonders bei Säulen, die nur über sehr kleine Kapazitäten verfügen, statt. Das Splitverhältnis ist ein Maß, wieviel von der Probe die Säule erreicht und spiegelt das Verhältnis aus Splitfluss und Säulenfluss wider. Bei der splitlosen Injektion ist dieser Faktor daher Null und je höher der Faktor ist, desto weniger Moleküle der Probe treffen auf die Säule auf. Gebräuchliche Splitverhältnisse liegen bei 1:10 und 1:100 oder mehr. Beispielsweise eine recht übliche Splitteinstellung von 1:100 bedeutet, dass nur ein Hundertstel der Probe auf die Säule gebracht wird. Somit kann mit dieser Methode sehr einfach die Konzentration der Probe an die Kapazität der Säule und an den Arbeits-

bereich des Detektors angepasst werden (Hübschmann, 1996). In Abbildung 17 wird ein Split-Splitless-Injektor dargestellt.

In Zuge dieser Masterarbeit wurden die Proben mit einer Splitless-Injektion gemessen, da die zu untersuchenden Aromastoffe nur in geringen Konzentrationsbereichen vorliegen und somit ist keine gesplittete Injektion erforderlich.

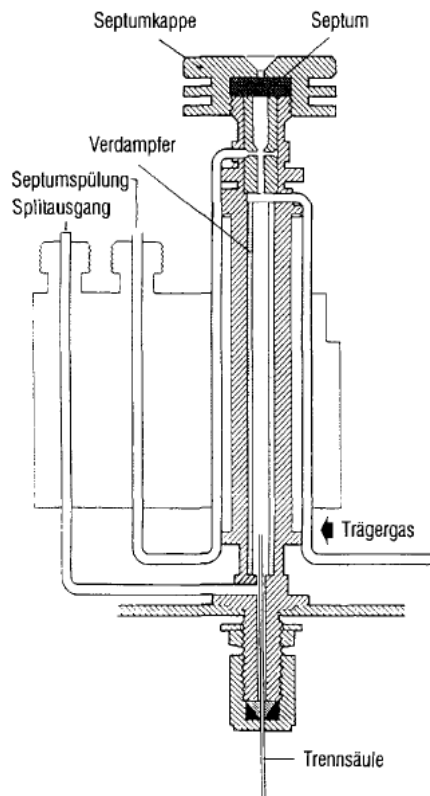


Abbildung 17: Aufbau eines Split-Splitless-Injektors (Hübschmann, 1996)

Bei On-Column-Injektoren wird die flüssige Probe nicht beheizt, sondern direkt in die Säule injiziert und sie fallen somit unter die Kategorie Kaltaufgabesystem. Gerhard Schomburg nannte 1977 den ersten On-Column-Injektor „Direkteinspritzung“. Die On-Column-Injektoren zeichnen sich durch einfachen Aufbau und eine simple Bedienung aus und durch die Verwendung von Retention-Gaps beziehungsweise Vorsäulen kann die Injektion mittels Autosampler automatisiert werden. Kleine Probenmengen können direkt auf die Trennsäule aufgebracht werden, bei größeren ist eine Vorsäule vonnöten. Anwendung findet diese Technik bei Analyten, die mit niedrig siedenden Lösungsmitteln verdünnt sind. Die Probenaufgabe ist verlustfrei und reproduzierbar, weil definierte Probenvolumina injiziert werden. Aufgrund des nicht vorhandenen Liners gelangt jede Verunreinigung aus der Probe direkt auf die analytische Säule, das ein Hauptnachteil der On-Column-Injektion ist. Da das System nicht vor dem Erreichen der Säule erhitzt wird,

kann sich Feuchtigkeit aus dem Trägergas, das eigentlich durch seine hohe Qualität keine Feuchtigkeit mehr enthalten sollte, oder den Proben bilden. Nachteilig ist ebenso die niedrige einsetzbare Probenmenge, andererseits ist der Verdampfungsvorgang schonend und die Auswertungen sind entsprechend exakt (Hübschmann, 1996).

An den **Trennsäulen** im **GC-Ofen** findet die eigentliche Trennung der Proben in ihre chemischen Verbindungen statt. Grundsätzlich gibt es die Differenzierung zwischen gepackten Säulen und Kapillarsäulen, wobei heutzutage in der Analytik von komplexen Gemischen hauptsächlich mit den Kapillarsäulen gearbeitet wird.

Die Bodenzahlen der meist aus Quarz bestehenden Kapillarsäulen erreichen Werte zwischen rund 20.000 bis 300.000 aufgrund ihrer Länge von 10 bis 60 m mit einem Innendurchmesser von 0,18 bis 0,53 mm, Filmdicke von 0,2 bis 1 µm und 1.600 bis 5.300 theoretischen Böden pro Meter (Hübschmann, 1996). Die theoretischen Böden teilen die Trennsäule bildlich gesehen in viele kleine Abschnitte, bei denen die stationäre und mobile Phase ein Verteilungsgleichgewicht erreichen. Die Höhe der theoretischen Böden wird HETP, „height equivalent to a theoretical plate“, bezeichnet. Ein kleiner HETP-Wert weist auf eine große Bodenzahl hin und die Säule erreicht eine bessere Auflösung. Der Wert für den HETP wird laut nachstehender Formel 3.1 berechnet.

Formel 3.1: Berechnung des Wertes für HETP (Hübschmann, 1996)

$$HETP = \frac{L}{N}$$

HETP Höhenäquivalent eines theoretischen Bodens in mm
 L Länge der Säule in mm
 N Anzahl der vorhandenen Trennstufen N

Für die Trennstufenzahl (Bodenzahl, Formel 3.2) benötigt man die Retentionszeit und die Peakbreite, wobei man bei symmetrischen Peaks die Basisbreite und bei asymmetrischen Peaks die Peakbreite in halber Höhe verwendet.

Formel 3.2: Berechnung der Trennstufenzahl (Hübschmann, 1996)

$$N = 16 * \left(\frac{t_R}{W}\right)^2 \quad \text{oder} \quad N = 8 * \ln 2 * \left(\frac{t_R}{W_n}\right)^2$$

N Trennstufenzahl oder Bodenzahl
 t_R Retentionszeit
 W Basisbreite des Peaks
 W_n Peakbreite in halber Höhe

Durch die hohe Bodenzahl wird mit den Kapillarsäulen eine sehr viel bessere Trenneffizienz erzielt. Dies zeigt sich in den schmalen Peaks und der höheren Anzahl an getrennten Substanzen im Gaschromatogramm. An der Innenwand der Kapillarsäulen ist die stationäre Phase (meist eine viskose Flüssigkeit zwischen 0,1 und 5 μm dick (Hübschmann, 1996)) und an der Außenseite ist eine Kunststoffschicht (auf Polymerbasis, meist eine Polyimidschicht) aufgebracht. Die stationäre Phase wird entsprechend der Polarität des Analyten gewählt, denn gleichpolare Stoffe trennen sich mit gleichpolaren Phasen besser auf. Die Auftrennung erfolgt bei unterschiedlichen Polaritäten genauso, aber häufig schlechter oder unsymmetrisch, somit werden eine Quantifizierung und eine Identifizierung der Verbindungen schwieriger. Durch eine unsymmetrische Peakform verringert sich zusätzlich die Empfindlichkeit. Sehr häufig handelt es sich um unpolare (apolare) Moleküle, daher werden standardmäßig Dimethylpolysiloxan (HP-1-Säule) und 95%-Dimethyl-5%-diphenylpolysiloxan (HP-5-Säule) als stationäre Phase in der GC-Säule verwendet. Für die Trennung polarer Moleküle sind demnach polare Phasen, wie beispielsweise Polyethylenglycol, geeignet.

Eingebaut sind die Säulen in einem GC-Ofen, weil die Temperatur der Säulen direkten Einfluss auf die Effizienz der Trennung und der Dauer der Analyse hat und somit einen sehr wichtigen Faktor bei der Gaschromatographie darstellt. Der GC-Ofen dient zur exakten Temperierung der Säulen, einerseits durch Einhalten von konstanten Temperaturen, andererseits durch kontrollierte, reproduzierbare Temperaturerhöhungen, um die gewünschten Trennergebnisse zu erhalten. Dazu ist erforderlich, dass der GC-Ofen über eine genaue Temperaturmessung verfügt und kleine Temperaturunterschiede an mehreren Stellen im Ofen ermöglicht (McNair & Miller, 2009).

Über die **Detektoren** erfolgt in der GC der Nachweis der getrennten Verbindungen. Wenn eine Substanz aus der Trennsäule austritt, gelangt sie in den Detektor, der ein elektronisches Signal in Abhängigkeit der Konzentration oder der Menge erzeugt. Dieses Signal wird in einem Chromatogramm graphisch dargestellt. In diesem Zusammenhang wird von Peaks gesprochen, die mindestens einer nachgewiesenen Verbindung im Chromatogramm entsprechen. Die Peakhöhe und die Fläche unter den Peaks geben somit Auskunft über die Konzentrationen oder die Menge der Verbindungen. Je nach Selektionsart wird in massenfluss- oder konzentrationsabhängige Detektoren differenziert. Zu den gängigsten massenflussabhängigen Detektoren zählen der massenselektive Detektor (MS), der Flammenionisationsdetektor (FID), der flammenphotometrische Detektor (FPD) und der Stickstoff-Phosphor-Detektor (NPD). Der Elektroneneinfangdetektor (ECD) und der Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) zählen zu den gebräuchlichen konzentrationsabhängigen Detektoren.

Außerdem werden Detektoren nach ihrer Selektivität eingeteilt. Im Gegensatz zu den universellen Detektoren, wie zum Beispiel der FID, der kohlenstoffhaltige, in der Knallgasflamme verbrennbare Verbindungen detektiert, die sehr viele Verbindungen erfassen, sind die selektiven Detektoren elementspezifisch, die für bestimmte Elemente besonders empfindlich sind, wie zum Beispiel der NPD, der spezifisch für Stickstoff oder Phosphor ist, oder der FPD im Schwefel Modus, der nur Verbindungen, die Schwefel enthalten, darstellt. Der Begriff Selektivität beschreibt dabei das Verhältnis der

Empfindlichkeit für ein bestimmtes Element im Vergleich zur Empfindlichkeit für Kohlenstoff (Hübschmann, 1996).

Weitere Detektoren sind der Atomemmissionsdetektor (AED), der Photoionisationsdetektor (PID), der Radioaktivitätsdetektor und der elektrolytischer Leitfähigkeitsdetektor (ELD).

3.2.2 Gaschromatographie-Massenspektrometrie

Die Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS) ist die Kopplung eines Massenspektrometers an einen Gaschromatographen. Das Massenspektrometer dient somit zur Identifizierung und nach entsprechender Kalibrierung der Quantifizierung der Komponenten. Die Bestandteile eines Massenspektrometers sind der Probeneinlass, die Ionisationsquelle, der Analysator und der Detektor. Über den Probeneinlass gelangen die im Gaschromatographen aufgetrennten Verbindungen in das Massenspektrometer. Dort werden die Analyten mittels Ionisationsquelle ionisiert. Dabei wird in Elektronenstoßionisation (EI), positive und negative chemische Ionisation (CI) differenziert.

Weitere Ionisationsmethoden, die nicht in der GC beziehungsweise in der GC-MS Kopplung eingesetzt werden, sind Elektronensprayionisation (ESI), Matrix-unterstützte Laserdesorption/-ionisation (MALDI), Feldionisation (FI) beziehungsweise Felddesorption (FD) und Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS).

Bei der Elektronenstoßionisation werden die Verbindungen, welche in der Gasphase vorliegen, mit einem Elektronenstrahl beschossen, der eine Ionisation bewirkt. Die Energie dieses Elektronenstrahls sollte dabei 70 Elektronenvolt (eV) betragen. Die Spannung kann in einer anderen Höhe gewählt werden, aber man hat sich auf die 70 eV geeinigt, da nur eine einheitliche Spannung auf unterschiedlichen Geräten einen Vergleich der erhaltenen Massenspektren ermöglicht und das Arbeiten mit Datenbanken gewährleistet. Unterschiedliche Spannungen ergeben eine andere Fragmentierung der Verbindungen und auch ein anderes Massenspektrum und somit ist kein Vergleich möglich. Zunächst wird aus einer Verbindung ein Molekülion, das entweder durch Abspalten eines Elektrons positiv oder durch Aufnehmen eines Elektrons negativ sein kann, erzeugt. Das hängt wiederum sehr stark vom jeweiligen Molekül ab, ob es unmittelbar in weitere Fragmente zerfällt oder nicht und so können nur geringe oder sehr geringe Molekülpeaks im Spektrum wahrgenommen werden. Da durch die verwendeten 70 eV viel überschüssige Energie im Molekülion vorhanden ist, kommt es zu den Fragmentierungsreaktionen und Umlagerungsreaktionen, die für eine Verbindung spezifisch sind.

Im Analysator werden die ionisierten Analyten nach dem Verhältnis ihrer Masse-zu-Ladung getrennt. Hierbei wird je nach Art des Analysators in kontinuierlich arbeitenden (Ionenstrahlgeräte) und speichernden (Ionenspeicher) Spektrometern unterteilt. Zu den kontinuierlich arbeitenden zählen das Quadrupol-Massenspektrometer, das Sektorfeld-Massenspektrometer und das Flugzeitmassenspektrometer (TOF-MS) und zu den speichernden gehören unter anderem das Ionenfallen-Massenspektrometer und das Ionenzyklotronresonanz-Massenspektrometer (ICR-MS). Hinzu kommt die mehrdimen-

sionale Massenspektrometrie (MS-MS-Technik), wo mehrere Geräte zur genaueren Analyse der Probe kombiniert werden (Hübschmann, 1996).

Als einer der gebräuchlichen Analysatoren ist das Quadrupol-Massenspektrometer anzuführen (siehe Abbildung 18), in dem die Beschleunigung der Ionen durch ein statisches, elektrisches Feld stattfindet. Anschließend bewegen sich die Ionen zwischen vier Stabelektroden und jeweils die gegenüberliegenden Stäbe weisen die gleichen Potentiale, die durch Wechsel- und Gleichspannung erzeugt werden, auf. Die Ionen werden durch diese Potentiale, die ständig zwischen positiven und negativen Potential wechseln, auf Kurvenbahnen gebracht und nur Teilchen mit einem gewissen Masse-zu-Ladungsverhältnis können das Feld durchströmen. Somit gelangen diejenigen Ionen zur Messung an den Detektor, die über ein entsprechendes Masse-zu-Ladungsverhältnis verfügen. Beispiele für Detektoren sind der Photomultiplier, der Elektronenmultiplier, der Kanalelektronenvervielfacher (KEV, Channeltron), der Sekundärelektronenvervielfacher, der Szintillationsdetektor und der Faraday-Detektor.

In dieser Masterarbeit ausgewählte Modi bei der GC-MS-Methode sind die reine SCAN-Methode, bei der über einen ausgewählten Massenbereich kontinuierlich gescannt wird und die SIM/SCAN-Methode. Bei der SIM-Technik („Selected Ion Monitoring“, Einzelmassen-Registrierung) werden nur einzelne Ionen vom Detektor aufgrund der Einstellung des Quadrupoles detektiert, sodass nur Ionen mit einem ganz bestimmten Masse-zu-Ladungsverhältnisses zum Detektor gelangen (Hübschmann, 1996).

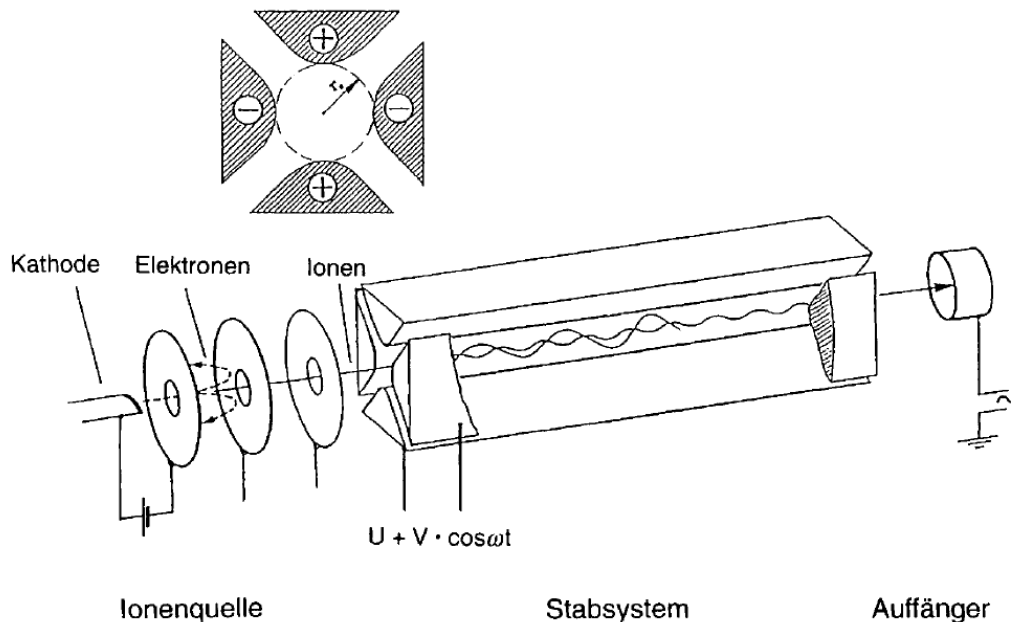


Abbildung 18: Darstellung eines Quadrupol-Massenspektrometers (Hübschmann, 1996)

3.2.3 Gaschromatographie-Olfaktometrie

Zur Bestimmung von geruchsaktiven Verbindungen ist die Gaschromatographie-Olfaktometrie (GC-O, siehe Abbildung 19 auf Seite 38) die einzige verwendbare Methode. Um die Aromastoffe in geruchsaktive und geruchsinaktive Verbindungen zu unterteilen, kommt die menschliche Nase ins Spiel, die ein sehr empfindlicher Detektor für Geruchsaktivität ist. Nach der Säule im Gaschromatographen ist im Normalfall ein Splitter eingebaut, der den Gasstrom meistens im Verhältnis 50:50 spaltet (Elmore, 2015a). Ein Teil wird zum Detektor (meist FID oder NPD, aber auch die Kopplung mit einem Massenspektrometer ist möglich) geleitet, der zweite Teil zum „Sniffing Port“. Der „Sniffing Port“ ist ein Glaskonus, an dem die Eluenten aus der analytischen Säule mit der Nase abgerochen werden. Die Leitungen von der Säule zum FID und zum „Sniffing Port“ müssen generell gleich sein, wobei in beiden Fällen eine unbeschichtete Interfaceleitung eingebaut ist, damit die Detektion vom FID und der Prüfperson zeitgleich geschieht. Nur so kann gewährleistet werden, dass das erhaltene Chromatogramm mit den Daten der Geruchseindrücke der Prüfperson übereinstimmt. Der Weg von der Säule zum Detektor verläuft im Gaschromatographen und wird beheizt. Anders ist es beim abgezweigten Teil, der zum Glaskonus führt. Hier muss durch eine beheizte Interfaceleitung, die den Weg vom Gaschromatographen-Raum zum „Sniffing Port“ überbrückt, die Kondensation des Analyten verhindert werden. Der Glaskonus hat ferner einen seitlichen Zugang, über dem befeuchtete Luft eingeblasen wird, um die Nasenschleimhäute der Prüfperson im Laufe der Riechdauer vor dem Austrocknen zu schützen. Der „Sniffing Port“, der im Zuge dieser Masterarbeit verwendetet wurde, hat diesen speziellen Zusatz für die Befeuchtung der Luft. Bei anderen Geräten wird direkt über den GC geschnüffelt, wobei die Interfaceleitung aus dem GC-Ofen zum Glaskonus ohne Zuleitung von befeuchteter Luft führt.

Die Prüfperson, die am Glaskonus sitzt, ist aufgefordert, während des „Schnüffeln“ jeden Geruchseindruck festzuhalten. Das wird durch Drücken eines Knopfes, welches die Anfangszeit eines Geruchseindrucks signalisiert, bewerkstelligt. Solange der Geruch wahrgenommen wird, muss der Knopf gedrückt bleiben. Ergänzend wird über ein Aufnahmegerät („Voice Recorder“) die Beschreibung des Geruches durch die Testperson aufgezeichnet. Durch das Loslassen des Knopfes am Ende der Geruchswahrnehmung wird das Signal wieder auf den Ausgangswert zurückgesetzt. Diese Konstruktion wurde vom Institut für Analytische Chemie und Lebensmittelchemie selbst konstruiert. Je nachdem, ob es sich um eine geschulte oder eine weniger geschulte Prüfperson handelt, werden mehr oder weniger genaue Beschreibungen geliefert. Obendrein ist die Schulung der Prüfpersonen wichtig, um die Hyperventilation während eines Schnüffelvorganges zu verhindern. Ebenso muss das langsame, gleichmäßige Atmen und die Koordination von Wahrnehmen eines Geruches, Drücken des Knopfes und Beschreiben des Geruches in einem kurzen Zeitintervall trainiert werden. Um die Qualität der Ergebnisse zu gewährleisten, werden die Proben mehrmals von unterschiedlichen Personen „abgeschnüffelt“.

In der GC-O spielt die Verdünnungstechnik eine wichtige Rolle zur Beurteilung wie groß der Einfluss von einzelnen geruchsaktiven Verbindungen auf das Gesamtaroma ist und sie liefert dabei Daten, mit denen eine eventuelle Aussage über die Höhe des Einflusses einer einzelnen Verbindung im Extrakt getroffen werden kann. Bei diesen Methoden werden die

Aromaextrakte schrittweise verdünnt und jeweils abgerochen. Der Verdünnungsvorgang wird solange fortgesetzt, bis kein Geruch mehr wahrgenommen wird. Die letzte Verdünnung, bei der noch etwas gerochen wurde, wird für die Berechnung des Verdünnungsfaktors („flavour dilution factor“) herangezogen. Eine bekannte Verdünnungstechnik ist die Aromaextraktverdünnungsanalyse (AEVA) von Werner Grosch.

Andere GC-O Methoden sind die CharmAnalyseTM (Combined Hedonic Aroma Response Measurement) von Acree & Barnard, die Osme Methode, die „finger span“ Methode und die „Detection Frequency“, die im Zuge dieser Masterarbeit verwendet wurde (Grosch, 1993), (Delahunty, Eyres, & Dufour, 2006). Bei dieser Methode wird davon ausgegangen, dass die Häufigkeit der Wahrnehmung einer Verbindung mit ihrer Geruchsintensität in Verbindung steht. Wie zuvor in diesem Kapitel genau beschrieben, werden die GC-O Messungen durchgeführt und die daraus resultierenden Einzelergebnisse werden miteinander verglichen und zusammengefügt. Daraus werden Diagramme erstellt, die die Anzahl der Personen (NIF „Nasal Impact Frequency“) und die Retentionszeit in Minuten oder die Retentionsindizes beinhalten. Die Diagramme 1 und 2 zeigen Beispiele für solche Darstellungen. Mit dem Olfaktogramm können die geruchintensivsten und für dieses Extrakt ausschlaggebenden Verbindungen aufgezeigt werden. Denn je öfters ein Geruchseindruck bei einer bestimmten Retentionszeit oder bei einem Retentionsindex wahrgenommen wird, desto intensiver ist dieser und das wird in dem Olfaktogramm graphisch dargestellt. Die Methode „Detection Frequency“ wurde ausgewählt, da aus den erhaltenen Ergebnisse, die geruchaktiven Verbindungen aus den Apfelproben mit Hilfe der dazugehörigen GC-MS Analysen bestimmt werden können und der zeitliche Aufwand wesentlich geringer ausfällt als bei Verwendung der AEVA, bei der mehrere Verdünnungsschritte der einzelnen Extrakte notwendig sind bis kein Geruch mehr von der Prüfperson wahrgenommen wird. Daher ist das Abriechen der Proben mit mehreren Personen sehr aufwendig und zeitintensiv, wodurch oftmals nur eine geringe Anzahl an Prüfern eingesetzt werden kann und aus diesem Grund sind die Ergebnisse auf die individuellen Sensitivitäten und daraus resultierenden Schwankungen der Prüfpersonen empfindlich (Delahunty u. a., 2006).

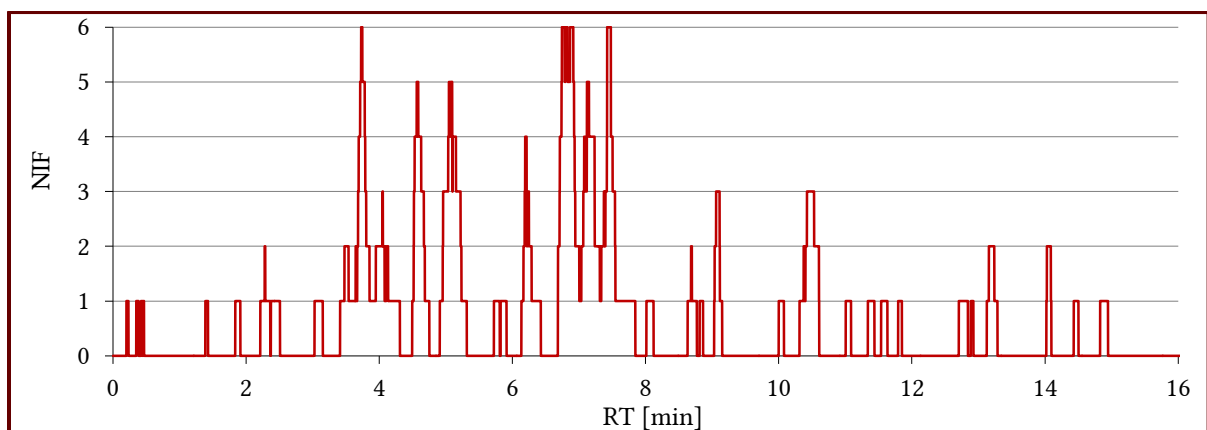


Diagramm 1: Ein Beispiel für ein Olfaktogramm in Bezug auf die RT (n=6)

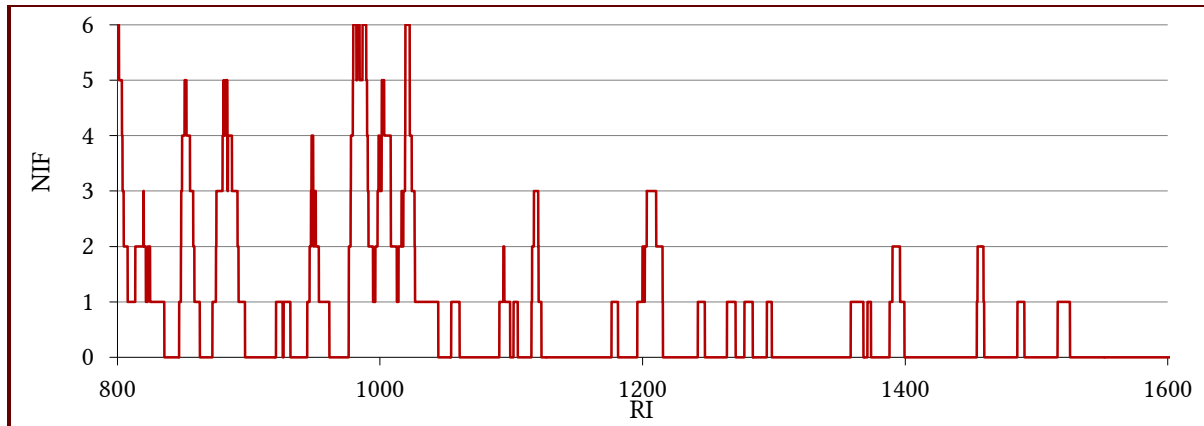


Diagramm 2: Ein Beispiel für ein Olfaktogramm in Bezug auf den RI (n=6)



Abbildung 19: Abbildung eines Gaschromatographen mit dem Anschluss für die Olfaktometrie, dem Glaskonus

3.3 Identifizierung der Analyten von GC-Daten

Im Regelfall enthält eine Probe eine große Anzahl von flüchtigen Verbindungen und daher ist die korrekte Identifizierung eine besonders herausfordernde Aufgabe. In der Aromastoffanalytik wird von einer eindeutigen Identifikation gesprochen, wenn einerseits das experimentelle **Massenspektrum** mit dem Massenspektrum aus einer dafür vorgesehenen Datenbank oder mit einer Referenzsubstanz konform geht und andererseits der berechnete **Retentionsindex (RI)** wiederum mit den Werten aus einer entsprechenden Datenbank oder einer Referenzsubstanz („authentic reference compound“) übereinstimmt. Ferner gibt es für die eindeutige Identifikation von Verbindungen im Bereich der GC-O ergänzend die Anforderung der Konformität der **Geruchsbeschreibungen** bezüglich der Verbindung mit den Beschreibungen einer Referenzsubstanz beziehungsweise aus der Literatur (Barbara Siegmund, 2008).

3.3.1 Retentionsindex

Der Retentionsindex stellt einen wesentlichen Beitrag zur Identifizierung von flüchtigen Verbindungen dar. Da die Retentionszeit (RT) aus den Chromatogramm unter anderem abhängig von der Säule, vom Phasenverhältnis, von der Flussrate und vom Temperaturprogramm ist, ermöglicht erst die Ermittlung eines Retentionsindex die Vergleichbarkeit mit anderen Messungen auf unterschiedlichen Geräten. Dabei zu beachten ist, dass die stationäre Phase der verwendeten Säulen in den verschiedenen Geräten aus dem gleichen Material besteht, um einen Vergleich zu ermöglichen.

Durch die Berechnung des Retentionsindex (siehe Formel 3.3) mittels der van den Dool & Kratz-Gleichung erfolgt im Prinzip eine Normierung der Retentionszeiten auf Basis der homologen Reihe von n-Alkanen. Die Voraussetzung ist ein linearer Verlauf der Temperaturrampe der GC-Methode, sodass keine unterschiedlichen Temperaturrampen oder isotherme Haltezeiten verwendet werden, da auch die Retentionszeiten der Alkane linear mit Zunahme der Kohlenstoffe verlaufen.

Formel 3.3: Berechnung für den Retentionsindex (Farkas, Le Quere, Maarse, & Kovac, 1994)

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

T_x Retentionszeit der Komponente x
 T_z und T_{z+1} Retentionszeit der n-Alkane zwischen denen die Komponente x liegt
 $z, z+1$ Anzahl der Kohlenstoffatome der n-Alkane z oder z+1

Je ähnlicher die Parameter, wie das Temperaturprogramm, die Säulenlänge, der Säulennendurchmesser, die Filmdicke und die Flussgeschwindigkeit des Trägergases aus der Messung mit denen aus der Literatur oder der Referenzsubstanz sind, desto genauer ist die Identifizierung der Verbindung in diesem Bereich. Zu beachten ist jedoch, dass die Polarität die gleiche ist (Farkas u. a., 1994), (van Den Dool & Dec. Kratz, 1963).

3.4 Bestimmung von Säure- und Zuckergehalt

Die Bestimmung des Säure- und des Zuckergehaltes ist zum einen entscheidend für die Ermittlung des Reifezeitpunktes und zum anderen, um die gewünschte und erhoffte Qualität des Produktes festzustellen.

Für die Messung des Zuckergehaltes in Fruchtsäften, der mit dem Brechungsindex des Saftes korreliert, wird sehr häufig das Refraktometer (siehe Abbildung 20 auf Seite 41) eingesetzt. Das Refraktometer ist ein optisches Gerät, das den Brechungsindex einer Lösung misst, woraus der Zuckergehalt bestimmt wird. Der Brechungsindex beschreibt das Verhältnis der Lichtgeschwindigkeit im Vakuum zur Lichtgeschwindigkeit in der Lösung, die wiederum abhängig von den darin gelösten Teilchen ist. Prinzipiell gibt es digitale und analoge Geräte, je nachdem werden die Daten in einem Display digital angezeigt oder sie können anhand einer Skala abgelesen werden (Stallmann & Jahner, 2003). Die gewonnenen Messdaten werden meist in °Brix angegeben, zudem existieren noch weitere Messeinheiten zur Bestimmung des Zuckergehaltes wie °Oechsle, Klosterneuburger Mostwaage (KMW) beziehungsweise °Babo. Die erhaltenen °Brix werden in die SI-Einheit g pro Liter entsprechend der nachfolgenden Formel 3.4 umgerechnet.

Formel 3.4: Umrechnung von °Brix zu g/L Zucker

$$[g/L] = [°Brix] \times 10$$



Abbildung 20: In dieser Abbildung wird das für diese Arbeit verwendete Refraktometer von Hanna Instruments gezeigt

Bei der titrimetrischen Bestimmung der Fruchtsäuren als Gesamtsäuregehalt werden die titrierbaren Säuren in Summe gemessen, da mittels Titration eine Trennung der einzelnen Säuren nicht möglich ist. Da im Apfelsaft hauptsächlich zweiprotonige Säuren vorkommen, wird dies bei der Berechnung des Säuregehaltes berücksichtigt. Vorrangig beinhaltet der Apfelsaft Apfelsäure, die maßgeblich für den Säuregehalt ist. Für die Titration der freien Säuren in Fruchtsäften wird die Bestimmung des pH-Wertes auf bis zu einem Wert von 8,4 empfohlen. Dazu kommt eine Lauge (oftmals die einprotonige Natronlauge (NaOH)) zur Neutralisation der Säuren zum Einsatz. In diesem Zusammenhang ist zu beachten, dass die doppelten Äquivalente an Lauge benötigt werden, um die Säuren zu neutralisieren (Koch & Schiffner, 1957), (Woidich, Schmid, Gnauer, & Woidich, 1958).

3.5 Sensorische Prüfmethoden

Unter sensorischer Prüfung im Bereich der Lebensmittel wird die Bewertung von Proben durch Prüfpersonen mit all ihren menschlichen Sinnen verstanden. Die Untersuchungen werden nicht von Einzelpersonen, sondern immer von einer Gruppe von Prüfpersonen, dem sogenannten Panel, vorgenommen. Es werden zwar für jede Prüfperson Einzelergebnisse ausgewertet, jedoch nur das Gruppenergebnis (als Summe der Einzelergebnisse) stellt ein statistisch gesichertes Resultat dar (Barbara Siegmund, 2008).

3.5.1 Prüfpanels

Bei den Panels wird zwischen den Konsumenten- und den Expertenpanels differenziert. Die Konsumentenpanels kommen zum Beispiel zum Einsatz, wenn es darum geht, zu prüfen, ob ein neues Produkt marktfähig ist. Die Prüfpersonen sind nicht geschult, der persönliche Eindruck der Prüfpersonen bezüglich des Produktes ist ausschlaggebend für die Beurteilung. Meist ist die Anzahl der Prüfpersonen sehr groß (Meilgaard u. a., 2016), (Lawless &

Heymann, 2010). Bei Expertenpanels werden nur entsprechend geschulte Prüfpersonen herangezogen. Die Schulung der Prüfpersonen muss in regelmäßigen Abständen erfolgen und abhängig von der Fragestellung der sensorischen Prüfung wird die Schulung mehr oder weniger detailliert ausgeführt. Die Normen für die Schulung von Prüfpersonen sind in der Norm DIN EN ISO 8586:2014 festgelegt. Ferner sind die Prüfbedingungen im Prüflabor (siehe Abbildung 21) unter der Norm DIN EN ISO 8589:2010 standardisiert, damit für alle Prüfpersonen die identen Voraussetzungen gelten. Ein weiterer Unterschied liegt in der Anzahl der Prüfpersonen, die bei Expertenpanels im Regelfall wesentlich kleiner ist als bei Konsumentenpanels. Je höher der Schulungsaufwand aufgrund der Fragestellung ist, desto geringer ist die Anzahl der Prüfpersonen.



Abbildung 21: Prüflabor unter der Norm DIN EN ISO 8589:2010 und auf dem zweiten Bild eine Kostkoje

3.5.2 Prüfmethode

Um statistisch gesicherte Ergebnisse aus den Prüfungsergebnissen der Panels zu erhalten, werden bei der Lebensmittelprüfung spezielle Methoden eingesetzt, dabei wird zwischen hedonischen und analytischen Verfahren (dazu zählen zum Beispiel diskriminierende Verfahren, deskriptive Methoden, QDA und viele mehr) unterschieden. In beiden Bereichen gibt es unterschiedliche Methoden. Anschließend werden einige kurz beschrieben (Barbara Siegmund, 2008), (Lawless & Heymann, 2010).

Bei dem **hedonische Prüfverfahren**, das einzig bei Konsumentenpanels geeignet ist, handelt es sich um die Prüfung der Akzeptanz und der Beliebtheit hinsichtlich der Probe. Die Voraussetzung dafür ist die Unvoreingenommenheit gegenüber dem Produkt und dies ist bei geschulten Panels nicht gegeben.

Des Weiteren gibt es das **Diskriminierungsprüfverfahren**. Diese Methode dient dazu, die Abweichungen zwischen Produkten festzustellen, wobei ausschließlich Entscheidungsfragen gestellt werden. Zudem ist hier ein gewisser Schulungsgrad der Prüfpersonen notwendig.

Hingegen werden beim **deskriptiven Verfahren** die sensorischen Eigenschaften der geprüften Proben von den Panelmitgliedern mit Worten beschrieben. Anders als beim hedonischen Prüfverfahren ist hierbei ein bestimmtes Maß an Schulung erforderlich, um vergleichbare Aussagen über die Probe zu erhalten. Durch die Schulung soll ein einheitlicher Wortschatz des Panels erreicht werden.

Zuletzt gibt es noch das **quantitative-deskriptive Verfahren**, das ergänzend zum deskriptiven Verfahren die Beurteilung der Intensität der sensorischen Eigenschaften durch die Darstellung auf einer Skala enthält.

In weiterer Folge werden beispielhaft einige Prüfmethoden angeführt und kurz beschrieben. Zuerst wird auf Prüfungen, die zu den Unterscheidprüfungen (diskriminierende Prüfungen) gehören, eingegangen und dann kommen die beschreibende Prüfungen (deskriptive Prüfungen) (Barbara Siegmund, 2008), (Meilgaard u. a., 2016), (Busch-Stockfisch, 2015), (Lawless & Heymann, 2010).

Die **Erkennungs- und Schwellenwertprüfungen** (DIN 10959 und DIN EN ISO 8586:2014) dienen zur Erfassung der Empfindlichkeit der Sinnesorgane.

Bei der „A“- **nicht „A“-Prüfung** (DIN 10972) wird zunächst eine Probe A gereicht und die Prüfpersonen müssen sich die sensorischen Merkmale gut merken, denn im Anschluss wird aus einer Anzahl an Proben entschieden, welche der Probe A entspricht und welche nicht.

Die **IN-OUT-Prüfung** (DIN 10973) findet in der Qualitätssicherung Anwendung. Die Prüfpersonen müssen verifizieren, ob ein Produkt den sensorischen Vorgaben entspricht, in diesem Fall IN oder nicht entspricht, also OUT. In diesem Zusammenhang wird in kategorischen, skalierten und deskriptiven IN-OUT-Tests differenziert.

Wie aus der Bezeichnung **paarweise Vergleichsprüfung** (DIN 10954) abzuleiten ist, werden zwei Proben direkt miteinander verglichen. Dabei soll untersucht werden, ob ein konkreter Unterschied zu erkennen ist.

Für die **Duo-Trio-Prüfung** (DIN 10971) werden nicht nur zwei Proben sondern drei Proben bereitgestellt. Eine davon ist die Referenzprobe, die gut markiert ist, eine Probe ist mit dieser Referenzprobe identisch und eine differiert. Es soll je nach Fragestellung entweder die identische oder nicht identische Probe bestimmt werden.

Die **Dreiecksprüfung** (DIN ISO 4120) wird auch „Triangeltest“ genannt und ist die bedeutendste Methode in der Sensorik. Die Aufgabe des Prüfpanels ist dabei, die Probe zu erkennen, die von den anderen beiden Proben abweicht. Jede Probe wird mit einer Nummer zur eindeutigen Identifizierung versehen.

Die Methode **Rangordnungsprüfung** (DIN 10963) dient zum Vergleich von mehr als zwei Proben, im Regelfall sind es vier bis sechs Proben. Es werden Kriterien, nach denen die Proben gereiht werden sollten, festgelegt. Das können sensorische Eigenschaften oder die persönliche Akzeptanz sein. Wie die Rangordnung erstellt wird, kann auf unterschiedliche Arten durchgeführt werden.

Anschließend werden nun einige beschreibende Prüfungen erläutert. Als erster kommt die **quantitative deskriptive Analyse** (QDA) (DIN 10967-1), bei der die sensorischen Eigenschaften nicht nur qualitativ sondern ebenso quantitativ bewertet werden und die Beurteilung wird über Skalen abgebildet. Ein hoher Schulungsgrad ist hierbei vonnöten, damit das Prüfpanel die Intensität der wahrgenommenen Eindrücke überhaupt in eine Skala transferieren kann.

Das **Konsensprofil** (DIN 10967-2) stammt von der Flavor Profil Methode® ab und es wurde von Sjöström und Cairncross 1948 konzipiert. Wie bei der QDA werden bei dieser Methode die sensorischen Merkmale der Produkte quantifiziert und beschrieben. Im Gegensatz zur QDA werden die Ergebnisse und Eindrücke jeder einzelnen Prüfperson nach der Prüfung in der Gruppe ausgetauscht und ein Gesamtergebnis (Konsens), welches dadurch nicht statistisch ausgewertet wird, ermittelt.

Zum Schluss gibt es noch das **freie Auswahlprofil** (DIN 10967-3) oder „Free Choice Profiling“ genannt, das wiederum zu dem Zweck eingesetzt wird, Eindrücke zu beschreiben und zu quantifizieren. Bei dem freien Auswahlprofil wird auf Kosteneinsparungen geachtet. Daher werden ungeschulte oder kaum geschulte Personen eingesetzt, die mit ihrem Wortschatz die Lebensmittel beschreiben. G. M. Arnold und A. A. Williams sind die Väter dieser Prüfmethode.

Im Rahmen dieser Masterarbeit wurde die QDA zur Untersuchung der Apfel eingesetzt, da mit Hilfe dieser beschreibenden Prüfmethode gewünschte Attribute qualitativ und quantitativ beurteilt werden können. Die Äpfel der Ilzer Rose bilden je nach Reifegrad einerseits ein unterschiedlich stark ausgeprägtes Rosenaroma aus und andererseits verändert sich die Wahrnehmung der Fruchtigkeit, der Süße, der Säure, des Apfelgeruches, der Zitrusnote und der grün/grasigen Noten. Mit der durchgeführten QDA konnten die zuvor genannten Attribute in Abhängigkeit des Erntezeitpunktes und der Lagerdauer verfolgt werden. Für die Bestimmung der Schwellenwerte kam der „3-Alternative-Force-Choice“-Test, der im Kapitel 4.3.2 Schwellenwertbestimmung genauer beschrieben wird, zum Einsatz.

4 Experimenteller Teil

4.1 Probenmaterial

4.1.1 Äpfel

Für diese Masterarbeit wurden acht Proben von vier unterschiedlichen Standorten und teilweise unterschiedlichen Erntezeitpunkten der Apfelsorte Ilzer Rose untersucht. In Tabelle 2 werden die jeweiligen Apfelproben angeführt. Zu erwähnen ist, dass es sich bei den Äpfeln vom Standort Wagersbach um Streuobst handelt und die anderen konventionell auf M 9 Unterlagen gezüchtet und im Plantagenbau unter standardisierten Bedingungen kultiviert wurden. Zudem wurden die Äpfel vom Standort Markt Hartmannsdorf für die Beobachtung des optimierten Erntetermines und der Dauer der Lagerung herangezogen. In Abbildung 22 auf Seite 46 sind die verschiedenen Apfelproben zu sehen.

Eine wichtige Information zu den Äpfeln vom Standort Markt Hartmannsdorf ist ein Kälteeinbruch¹⁶ zwischen dem Erntezeitpunkt 18.10.2017 und 23.10.2017. Dieser Kälteeinbruch hat einen großen Einfluss auf die Äpfel der vierten Ernte, die sich dadurch in ihrer Reife in Bezug auf die anderen Erntezeitpunkten anders verhalten beziehungsweise verändert haben.

Tabelle 2: Auflistung der Proben, die für diese Masterarbeit verwendet wurden

Standorte	Erntezeitpunkt	Bezeichnung	Beschreibung
Markt Hartmannsdorf	03.10.2017	Krispel 1	1. Ernte
	09.10.2017	Krispel 2	2. Ernte
	18.10.2017	Krispel 3	3. Ernte
	23.10.2017	Krispel 4	4. Ernte
Silberberg	05.10.2017	Silberberg	Intensivbio, frühe Ernte
Haidegg	03.10.2017	Haidegg	1158-11
Wagersbach	28.09.2017	Wagersbach 28	6601-34
Wagersbach	02.10.2017	Wagersbach 04	6601-34

¹⁶ ZAMG; Zentralanstalt für Meteorologie und Geodynamik; letzter Zugriff am 9.10.2018; <https://www.zamg.ac.at/cms/de/klima/klimauebersichten/jahrbuch>



Abbildung 22: Verwendete Apfelproben für diese Masterarbeit (Ilzer Rose Markt Hartmannsdorf 4. Ernte 23.10.2017 ist nicht abgebildet)

Die Äpfel wurden nach der Probenahme in einem Kühlraum bei 5 bis 7 °C und guter Durchlüftung gelagert. Es wurde immer nur die entsprechende Menge an Äpfeln für die jeweiligen durchgeführten Messungen, auf die später in diesem Kapitel eingegangen wird, entnommen.

Es wurden die Äpfel in unversehrter Form, das Fruchtfleisch und die Schale getrennt, der Apfelsaft und enzymatisch behandelte Proben analysiert. Anhand der unversehrten Äpfel werden die primären Aromastoffe, die vom Apfel im Zuge der Reifung gebildet werden, gemessen und mit dem Apfelsaft werden sowohl primäre als auch sekundäre Aromastoffe erfasst. Die getrennte Analyse des Fruchtfleisches und der Schale liefert Ergebnisse, die eine Aussage darüber gibt, in welchen Konzentrationen Aromastoffe in den beiden Komponenten vorhanden sind und wo sie vor allem zu finden sind, da angenommen wird, dass flüchtige Verbindungen teilweise bevorzugt in der Schale oder im Fruchtfleisch sind.

4.1.2 Unversehrten Äpfel

Durch die Messungen der unversehrten Äpfel werden Ergebnisse erzielt, die Aussagen über die primären Aromastoffe liefern. Für diese Untersuchungen wurden die Äpfel lediglich mit Wasser abgewaschen und abgetrocknet und in die entsprechenden Glasgefäße gestapelt.

4.1.3 Fruchtfleisch und Schale

Die Probenvorbereitung von Fruchtfleisch und Schale ist ein wesentlicher Punkt, damit Ergebnisse für die einzelnen Komponenten des Apfels auch getrennt ermittelt werden können. Hierfür wurden die Äpfel eines Erntetermines gewaschen und anschließend abgetrocknet.

Für die Fruchtfleischproben wurden die Äpfel zügig geschält, sodass keine Schale mehr an diesen haftete, und entkernt. Dann wurde eine entsprechende Menge an Fruchtfleisch abgewogen und mit einer Antioxidanslösung, die aus Kochsalz (Natriumchlorid, NaCl), Ascorbinsäure und Zitronensäure besteht, gemischt (Aprea u. a., 2012). Der Einsatz der Antioxidanslösung führt zu einer Inaktivierung der apfeleigenen Enzyme, wodurch die

unerwünschten Bräunungsreaktionen, aber auch die Bildung von sekundären Aromastoffen unterbunden wird. Nach der Zugabe dieser Lösung wurde alles mit einem Pürierstab gemixt und homogenisiert und dann in Schraubvials zum Einfrieren gefüllt (siehe Abbildung 23).

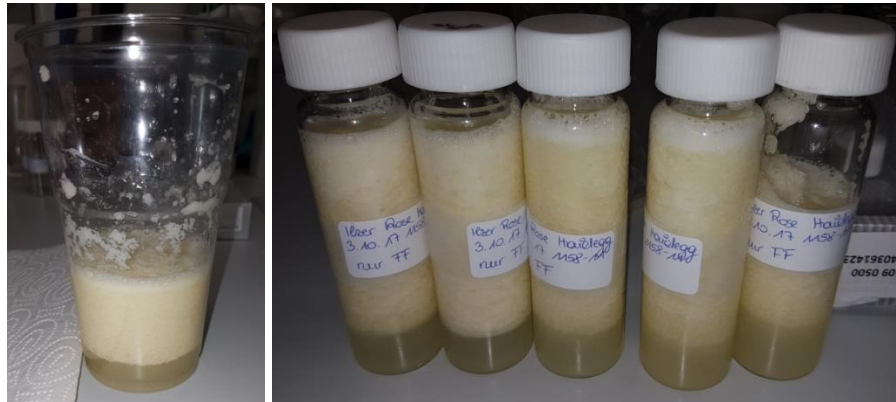


Abbildung 23: Gemixtes Fruchtfleisch mit Antioxidanslösung

Analog dazu wurde mit der Schale des Apfels verfahren, wobei das nach dem Schälen verbliebene Fruchtfleisch mit einem Skalpell von der Schale vollständig abgekratzt wurde. Dies ist in Abbildung 24 zu sehen. Danach wurde wieder die Antioxidanslösung zugesetzt und das Gemisch mit dem Pürierstab homogenisiert. In der nachstehenden Tabelle 3 ist aufgelistet, wie die Zusammensetzung der Antioxidanslösung für 150 g Ausgangsmaterial ist. Bei den einzelnen Fruchtfleischproben wurden jeweils 150 g des Fruchtfleisches der Äpfel eingesetzt und für die Schale für jede Probe 37,5 g Schale.



Abbildung 24: Schale nach dem Schälen des Apfels und nach dem Entfernen des restlichen Fruchtfleisches mit dem Skalpell

Tabelle 3: Zusammensetzung des jeweiligen Antioxidansmixes

Antioxidans- mix	Natrium- chlorid [g]	Ascorbin- säure [mg]	Zitronen- säure [mg]	Wasser [mL]	Mengenverhältnis Apfel/Antioxidansmix [in %]
150 g	60	500	500	150	42/58

4.1.4 Apfelsaft

Für die Untersuchung der sekundären Aromastoffe wurde ein Apfelsaft aus zumindest drei Äpfeln einer Apfelprobe erzeugt, um eine für den jeweiligen Probenahmezeitpunkt homogene Mischprobe zu erzeugen. Dieser Saft wurde unmittelbar vor der Analyse der Basisparameter mit einer Saftpresse (Haushaltspresse mit Zentrifugalprinzip von Philips HR 1855/00 mit der Stufe 1) hergestellt. In Abbildung 25 ist jene Saftpresse zu sehen, die eingesetzt wurde. Da der Saft mittels gaschromatischer Methoden gemessen werden sollte, wurden Teile des Saftes eingefroren, um die Gärung des Saftes zu vermeiden.



Abbildung 25: In dieser Abbildung wird die für diese Arbeit verwendete Saftpresse von Philips gezeigt

Damit bei Bestimmung des Gesamtsäuregehaltes keine Trubstoffe die Messung stören, wurde ein Teil des gepressten Saftes in Sarstedt-Röhrchen überführt und für 3 Minuten bei 3.000 Umdrehungen pro Minute zentrifugiert, damit sich die Trubstoffe absetzen in Abbildung 26 dargestellt.

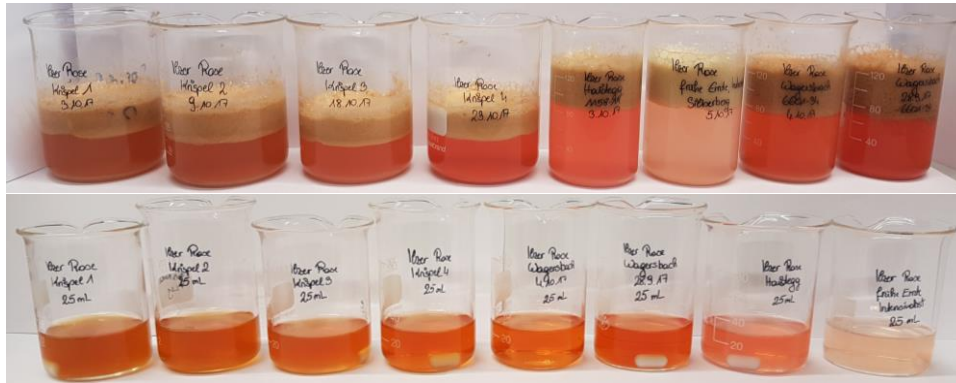


Abbildung 26: Apfelsaft nach dem Pressen und nach dem Zentrifugieren

4.1.5 Enzymatisch behandelte Äpfel

Die zum Einsatz gelangten Enzyme sind Trenolin Bouquet, MS flüssig und β -Glucosidase. Mit Hilfe dieser Enzyme wurde versucht, die Terpene, bei denen vermutet wurde, dass sie teilweise glycosidisch gebunden sind, freizusetzen und so höhere Konzentrationen nachweisen zu können. Für diesen Versuch wurde 1 kg der Äpfel entkernt und anschließend mit einem Standmixer homogenisiert. In weiterer Folge wurde jeweils eines dieser Enzyme zugesetzt und wieder kurz gemixt. Bei Trenolin Bouquet wurden 100 μ L, bei MS flüssig 50 μ L und bei β -Glucosidase 100 μ L zu 1 kg Apfel zugesetzt. Da die Enzyme einige Zeit benötigen, um zu „arbeiten“, sind mehrere Proben nach unterschiedlicher Wartezeit genommen worden. Die Zeiten für die Probenahme erfolgten nach 30 min, 1:30 h, 2:30 h, 4:30 h, 6:30 h und nach 24 h. In Abbildung 27 ist beispielsweise eine Probe des Enzymversuches zu sehen. Zusätzlich zu den enzymatisch behandelten Ansätzen wurde ein Ansatz mit 500 g Apfel ohne jegliche Zugabe von Enzymen hergestellt, der als Blank-Ansatz herangezogen wurde. Nach der entsprechenden Enzymierungszeit wurde ein 50 mL Sarstedt-Röhrchen mit der Probe befüllt und für 10 min bei 3000 Umdrehungen pro Minute zentrifugiert. Gleich danach wurden die Sarstedt-Röhrchen mit der Probe bei $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ eingefroren, damit die Enzymaktivitäten der beigesetzten Enzyme herabgesetzt werden.

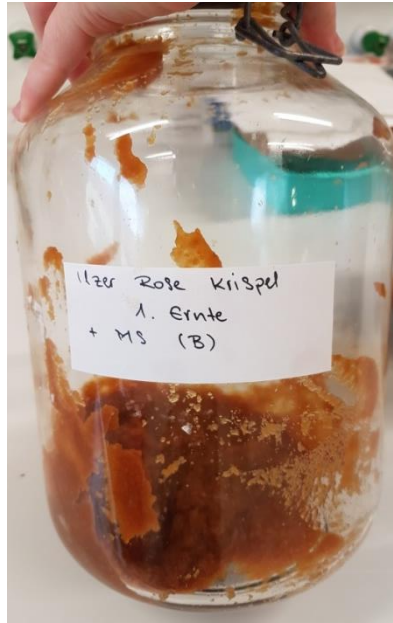


Abbildung 27: Probenmaterial des Enzymversuches

4.2 Analyse der flüchtigen Verbindungen

4.2.1 Sampling der flüchtigen Verbindungen (Anreicherung)

Für die Vorbereitung der Proben für die Messungen mit der GC-O wurden die unversehrten Äpfel in 3 L Rexgläser gestapelt und mit weißen Teflondeckeln verschlossen. Anschließend wurden die SPME-Fasern (SPME FIBER 50/30 μm DVB/Carboxen/PDMS Stableflex mit einer Länge von 2 cm) durch die vorgesehenen Septen gestochen und für eine Stunde bei Raumtemperatur (ungefähr 22 °C) exponiert. Hingegen wurden die Saftproben zu 500 μL beziehungsweise 250 μL in ein Headspace-Vial mit Magnetrührknochen pipettiert und auf 40 °C für 5 min temperiert und danach wurden die Fasern für 20 min bei 40 °C exponiert. Die darauffolgende Messung sowohl für die unversehrten Äpfel als auch für die Saftproben wurde mit einer manuellen Injektion durchgeführt.

Die GC-MS Messungsvorbereitung der unversehrten Äpfel erfolgte analog zur GC-O Messung. Die Äpfel wurden in 3 L Rexgläser gestapelt, mit weißen Teflondeckeln verschlossen, PFS-Fasern (Portable Field Sampler SPME Supelco Carboxen/PDMS) wurden durch die vorgesehenen Septen gestochen und für eine Stunde bei Raumtemperatur (ungefähr 22 °C) exponiert. Wieder wurde hier eine manuelle Injektion vorgenommen.

Anders erfolgten die GC-MS Messungen der restlichen Proben (das Fruchtfleisch, die Schale, der Saft und die enzymatisch behandelten Apfelproben). Der gesamte Ablauf - Temperieren, Exponiervorgang und Injektion - wurden mit einem Autosampler durchgeführt. Die Proben wurden mit der entsprechenden Temperatur, 40 °C für 20 min nur für den Apfelsaft und 30 °C für 20 min für das Fruchtfleisch, die Schale und die enzymatisch behandelten Apfelproben, in einer Heizvorrichtung exponiert und danach injiziert. In der Abbildung 28 ist der Exponiervorgang der unversehrten Äpfel und in Abbildung 29 der des Apfelsaftes zu sehen.



Abbildung 28: Der Exponiervorgang (1 h bei Raumtemperatur) für die unversehrten Äpfel

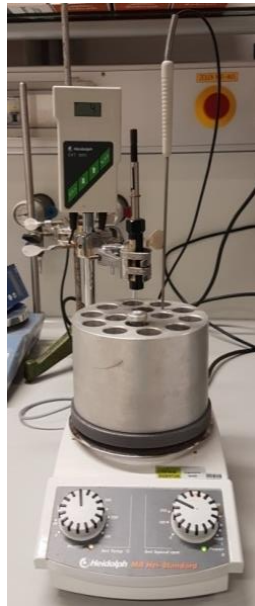


Abbildung 29: Der Exponiervorgang (5 min Temperierung bei 40 °C und dann exponieren 20 min bei 40 °C) für den Apfelsaft

4.2.2 Gaschromatographie-Olfaktometrie

Für die GC-O kam die „Detection Frequency“ Methode, die bereits im Unterkapitel 3.2.3 Gaschromatographie-Olfaktometrie genauer beschrieben ist, zur Anwendung. Im Zuge dieser Masterarbeit wurden die Proben jeweils in 6 Durchgängen von 4 bis 5 unterschiedlichen Personen abgerochen. Die eingestellten Parameter der Analyse sind aus Tabelle 4 zu entnehmen.

Tabelle 4: Parameter für die Messungen mittels GC-O für die unversehrten Äpfel und dem Apfelsaft

GC-O Parameter	
Geräteparameter	Gaschromatograph Hewlett Packard Series II
	Detektor FID
	Sniffing Port Gerstel ODP
Säulenparameter	Säule DB-5
	Säulenlänge 30 m
	Säulendurchmesser 320 µm
	Schichtdicke 250 µm
	Trärgas Helium
Methodenparameter	Injektionsmodus „Splitless“
	Injektortemperatur 270 °C
	Detektortemperatur 300 °C
	Säulenvordruck 1 bar
	Druck „constant pressure“
Temperaturprogramm	35 °C (1 min) – 10 °C/min – 270 °C
Splitverhältnis FID/ODP	1:1

4.2.3 Gaschromatographie-Massenspektrometrie

Mit dieser gaschromatographischen Methode wurden, wie auch schon bei der GC-O, die unversehrten Äpfel, die Apfelsäfte und zusätzlich noch Proben von dem Fruchtfleisch, der Schale und den enzymatisch behandelten Apfelproben gemessen. In den folgenden Tabellen 5, 6, 7 und 8 sind die Parameter der einzelnen Methoden aufgelistet.

Tabelle 5: Parameter für die Messungen mittels GC-MS für die unversehrten Äpfel

GC-MS Parameter (unversehrter Apfel)	
Geräteparameter	Gaschromatograph Hewlett Packard HP 6890 Series GC System
	Detektor Hewlett Packard 5973 Mass Selective Detector Triple-Axis Detector EI (70 eV)
Säulenparameter	Säule Rxi®-5ms
	Säulenlänge 30 m
	Säulendurchmesser 250 µm
	Schichtdicke 1 µm
	Trärgas Helium
Methodenparameter	Injektionsmodus „Splitless“
	Injektortemperatur 270 °C
	Detektortemperatur 300 °C
	Mode „Constant flow“
	Massenbereich 20 – 300 amu
	Flussrate 32 cm/sec
	Messmodus scan (35 bis 350 m/z)
Solvent Delay 2,80 min	
Temperaturprogramm	40 °C (1 min) – 10 °C/min – 280 °C (1 min)

Tabelle 6: Parameter für die Messungen mittels GC-MS für die Fruchtfleisch- und Schalenproben

GC-MS Parameter (Fruchtfleisch und Schale)	
Geräteparameter	Gaschromatograph SHIMADZU GC for Mass Spectrometer Gaschromatograph GC-2010 Plus
	Detektor SHIMADZU Mass Selective Detector
Säulenparameter	Säule Rxi®-5ms
	Säulenlänge 30 m
	Säulendurchmesser 250 µm
	Schichtdicke 1 µm
	Trärgas Helium
Methodenparameter	Injektionsmodus „Splitless“
	Cryo Funktion Ja
	Injektortemperatur 270 °C
	Ionenquellentemperatur 200 °C
	Interfacetemperatur 270°C
	Detektorspannung 0 kV / -0,15 kV relativ zum Tuningergebnis (Tune Spannung 0,96 kV)
	Ionisationsmethode EI (70 eV)
	Mode „Constant flow“
	Massenbereich 35 – 350 amu
	Flussrate 35 cm/sec
	Messmodus scan (35 bis 350 m/z)
Solvent Cut 4 min	
Temperaturprogramm	-10 °C (1 min) – 12 °C/min – 280 °C (8 min)

Tabelle 7: Parameter für die Messungen mittels GC-MS für die Apfelsaftproben

GC-MS Parameter (Apfelsaft)	
Geräteparameter	Gaschromatograph SHIMADZU GC for Mass Spectrometer Gaschromatograph GC-2010 Plus
	Detektor SHIMADZU Mass Selective Detector
Säulenparameter	Säule Rxi®-5ms
	Säulenlänge 30 m
	Säulendurchmesser 250 µm
	Schichtdicke 1 µm
	Trärgas Helium
Methodenparameter	Injektionsmodus „Splitless“
	Cryo Funktion Ja
	Injektortemperatur 270 °C
	Ionenquellentemperatur 200 °C
	Interfacetemperatur 270°C
	Detektorspannung 0,96 kV
	Ionisationsmethode EI (70 eV)
	Mode „Constant flow“
	Massenbereich 35 – 350 amu
	Flussrate 35 cm/sec
	Messmodus scan (35 bis 350 m/z)
Solvent Cut 5 min	
Temperaturprogramm	-10 °C (1 min) – 8 °C/min – 280 °C (2 min)

Tabelle 8: Parameter für die Messungen mittels GC-MS für die enzymatisch behandelten Apfelproben

GC-MS Parameter (enzymatisch behandelte Apfelprobe)	
Geräteparameter	Gaschromatograph SHIMADZU GC for Mass Spectrometer Gaschromatograph GC-2010 Plus
	Detektor SHIMADZU Mass Selective Detector
Säulenparameter	Säule Rxi®-5ms
	Säulenlänge 30 m
	Säulendurchmesser 250 µm
	Schichtdicke 1 µm
	Trärgas Helium
Methodenparameter	Injektionsmodus Splitless
	Cryo Funktion Ja
	Injektortemperatur 270 °C
	Ionenquellentemperatur 200 °C
	Interfacetemperatur 270°C
	Detektorspannung -0,15 kV relativ zum Tuningergebnis (Tune Spannung 0,96 kV)
	Ionisationsmethode EI (70 eV)
	Mode „Constant flow“
	Massenbereich 35 – 350 amu
	Flussrate 35 cm/sec
Messmodus scan (35 bis 350 m/z) / sim/scan (m/z für sim: 59, 69, 71, 93, 94, 111, 119, 121, 123, 135, 136, 151 m/z für scan 35 bis 350)	
Solvent Cut 4 min	
Temperaturprogramm	-10 °C (1 min) – 12 °C/min – 280 °C (8 min)

4.3 Sensorik

4.3.1 Verkostung der Äpfel

Aus der sensorischen Untersuchung der Äpfel, bei der es sich im Zuge dieser Masterarbeit um eine QDA handelte, kann dargestellt werden, bei welchen Äpfeln Ähnlichkeiten vorhanden sind und welche sich stark voneinander unterscheiden. Um solch eine Verkostung durchzuführen, ist eine Probenvorbereitung der Äpfel nötig, damit die Braunfärbung der aufgeschnittenen Äpfel unterbunden wird.

Für eine Apfelprobe wurden, wie bei den anderen Probenvorbereitungen, mehrere, meist drei Äpfel, verarbeitet. Die Äpfel wurden zuerst gewaschen und anschließend entkernt. Dann wurden sie in Spalten geschnitten, welche zügig in eine Antioxidanslösung, Zusammensetzung siehe Tabelle 9, getaucht wurden. Nach dem Tauchen in der Lösung wurden jeweils drei bis vier Apfelspalten in zuvor mit einem dreistelligen Code beschriftete Plastikbecher aufgeteilt und mit einem vorgesehenen Plastikdeckel verschlossen. Für die anschließende durchgeführte QDA wurden die codierten Plastikbecher mit den Apfelspalten randomisiert in den Kostkojen, die sich in einem nach DIN EN ISO 8589:2010 genormten Prüflabor befinden, aufgeteilt.

Die Prüfpersonen, die für die Verkostung eingesetzt wurden, gehören zu einem Expertenpanel, das nach der Norm DIN EN ISO 8586:2014 sehr gut geschult wurde. Das Alter der Prüfpersonen, die an den Verkostungen beteiligt waren, betrug zwischen 25 und 55 Jahren und bei den unterschiedlichen Verkostungsterminen, am 25.10.2017 und am 14.11.2017, lag die Anzahl der Prüfpersonen zwischen 11 und 15 Mitgliedern, wobei um die 30 % davon männlich waren.

Zu bemerken ist, dass beim zweiten Verkostungstermin nur die vier Proben aus Markt Hartmannsdorf herangezogen wurden, womit bei diesen Proben eine Doppelbestimmung durchgeführt wurde. Der zweite Verkostungstermin der Krispel Äpfel dient zur Untersuchung der Auswirkung der Lagerung der Äpfel bei 5 bis 7 °C in einem gut durchlüfteten Kühlraum.

Die Datenerfassung der durchgeführten QDA erfolgte hierbei mit dem Softwareprogramm „Compusense“ (Guelph, Ontario). Die zu charakterisierenden Attribute bei den jeweiligen Verkostungen waren der Apfelgeruch, die Süße, die Säure, grün/grasig, die florale Noten, die Zitrusnote und die Fruchtigkeit. Die Attribute wurden von vorhergehenden Verkostungen von Äpfeln, die nicht im Rahmen der Masterarbeit erfolgten, übernommen.

Tabelle 9: Zusammensetzung des Antioxidansmixes für die Verkostungen der Äpfel

Antioxidansmix	Caliumchlorid [g]	Ascorbinsäure [g]	Zitronensäure [g]
1 L	5	2	2

4.3.2 Schwellenwertbestimmung

In diesem Unterkapitel wird die Methode, mit der von den Verbindungen der Schwellenwert, „odour threshold“, bestimmt wurde, erklärt, damit in weiterer Folge der OAV ermittelt werden kann. Es handelt sich dabei um „3-Alternative-Force-Choice“-Tests (3-AFC-Test), die nach der ASTM E679 erfolgten und einen guten Schätzwert des sensorischen Schwellenwertes, „Best Estimate Threshold (BET)“, liefern. Es wurden für jede Verbindung fünf „3-Alternative-Force-Choice“-Tests durchgeführt. Bei einem 3-AFC-Test werden zwei Blankbecher, das sind nur mit Wasser und einer entsprechenden Menge Ethanol befüllte Plastikbecher, und einem Probenbecher, bestehend aus Wasser, das mit der zu untersuchenden Substanz (verdünnt mit Ethanol) gespikt ist, zur Verkostung zur Verfügung gestellt. Die Konzentration der gespikten Verbindung wird dabei von einem 3-AFC-Test zum nächsten um einen konstanten Faktor erhöht. Wie schon bei den Verkostungen der Äpfel werden hier die Becher mit einem dreistelligen Code versehen und jeweils drei Becher eines 3-AFC-Tests in randomisierter Reihenfolge in den Kostkoben aufgestellt. Die Prüfpersonen beginnen mit dem 3-AFC-Test mit der niedrigsten Konzentration und setzen mit der nächsthöheren Konzentration fort. In jedem 3-AFC-Test muss eine Probe durch das Panelmitglied ausgewählt werden, die nach ihrer Sicht nicht mit den anderen beiden Proben übereinstimmt. Zusätzlich erhalten die Mitglieder des Panels vor dem Verkostungsbeginn auf einem Prüfprotokoll die Information auf welchen Unterschied beziehungsweise auf welchen Geruchseindruck sie achten sollen. Durch diese bereitgestellte Information werden die Prüfer oftmals in einem 3-AFC-Test empfindlicher in Bezug auf die Wahrnehmung des Geruches im Vergleich zu einem Triangeltest. Dies stellt einen gravierenden Unterschied zwischen den beiden Tests dar. Nach Beendigung der Verkostung werden zuerst die einzelnen Tests des Panels einzeln ausgewertet. Hierbei wird mit dem geometrischen Mittel, welches aus dem Wert der erkannten Konzentration und der nächst geringeren besteht, der Schwellenwert für jede individuelle Prüfperson („individual best estimate threshold“) ermittelt. Der Schwellenwert der Gruppe („group threshold“) setzt sich wiederum aus dem geometrischen Mittel der individuellen Schwellenwerte zusammen. (ASTM E679-04, 2011), (Meilgaard u. a., 2016), (Barbara Siegmund, 2008).

Im Zuge dieser Masterarbeit wurde als Vorbereitung für die Bestimmung der Schwellenwerte zuerst mit den Verbindungen Riechstreifenverkostungen durchgeführt, damit die Mitglieder des Expertenpanels die Geruchseindrücke der unterschiedlichen Verbindungen kennenlernen. Für diese Verkostung wurden Lösungen der relevanten Reinsubstanzen in einer 1 %igen ethanologischen Lösung hergestellt. In diesen Standard wurden anschließend die Riechstreifen 1 bis 2 cm tief eingetaucht. Nach dem Trocknen wurden sie in Plastikfolien gegeben und für die Verkostung in den Koben des Verkostungsraumes aufgeteilt. Die Panelmitglieder rochen an den Riechstreifen und beschrieben den wahrgenommenen Geruch. Im Anhang in Abbildung 34 auf Seite 187 befindet sich eine Vorlage für ein Riechstreifenprotokoll.

Aus der jeweiligen Reinsubstanz wurde eine Verdünnungsreihe mit fünf unterschiedlichen Konzentrationen, die sich jeweils um eine 10er – Potenz unterschieden, hergestellt. Für die eigentliche Verkostung wurde dann eine Schottflasche mit 500 mL Wasser gefüllt und mit einer entsprechenden Menge (50 µL) der passenden Verdünnung versetzt. Diese wurden

anschließend in Plastikbecher (ca. 30 mL) eingefüllt und mit Plastikdeckeln verschlossen. In jede Kofe wurden jeweils die Becher mit den unterschiedlichen Konzentrationen aufgestellt. Zu jedem dieser Becher kamen zwei weitere Becher mit Wasser und mit der gleichen Menge an Ethanol wie in den „Probenbechern“ dazu. In Summe ergab es 15 Becher für fünf 3-AFC-Tests (siehe Abbildung 30). Die untersuchten Verbindungen waren Isobutylhexanoat, Isoamylpropanoat, (Z)-3-Octen-1-ol, n-Propylhexanoat, Hexyltriglat, Ethyl-trans-2-butenoat, Isobutylbutanoat, Pentylhexanoat, Isobutylbutanoat, Octyl-2-methylbutanoat, 5-Hexen-1-ol, Isobutyloctanoat, Isobutylpropanoat, Butylisovalerat und 5-Hexenylacetat.

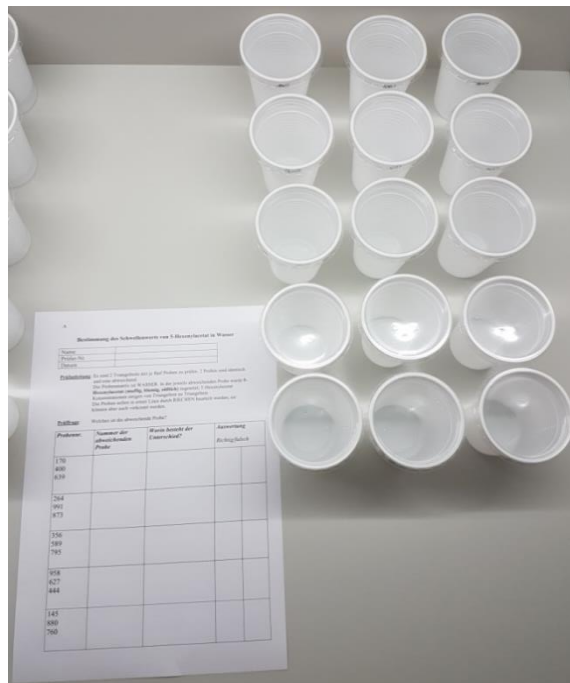


Abbildung 30: Eine Schwelienwertbestimmung mit einem 3-AFC-Test mit 5 verschiedenen Konzentrationen

5 Ergebnisse

5.1 Einfluss des Erntezeitpunktes auf die Ausbildung der flüchtigen Verbindungen in den unversehrten Äpfeln

Nach den Probenahmen der Äpfel wurden die Messungen mit diesen als unversehrte Äpfel durchgeführt, um den Einfluss der weiteren Reifung im Kühlraum bei 5 bis 7 °C auf die Ergebnisse bezüglich der flüchtigen Verbindungen so gering wie nur möglich zu halten. Die Messungen wurden mittels GC-MS für alle acht Ilzer Rose Apfelproben und mittels GC-O für die Proben Krispel 1 und Krispel 3 unter Verwendung einer unpolaren analytischen Säule durchgeführt. Für die GC-O Analysen wurden deshalb nur die Proben Krispel 1 und Krispel 3 verwendet, da diese beiden Apfelproben hinsichtlich der Konzentrationen der flüchtigen Aromastoffe größere Unterschiede aufwiesen, wie zuvor durch GC-MS Messungen festgestellt wurde.

Zuerst wird genauer auf die GC-MS Daten eingegangen, da diese für die Auswertung der GC-O Messungen bei der Zuordnung der Verbindungen notwendig sind. Hierbei wurden PFS-SPME Fasern für 1 h bei Raumtemperatur im Dampfraum über den Äpfeln exponiert und anschließend manuell injiziert. In der nachstehenden Abbildung 31 werden beispielsweise erhaltene Chromatogramme bildlich dargestellt und in Abbildung 32 werden die vier Proben aus Markt Hartmannsdorf genauer abgebildet. Anhand dieser beiden Abbildungen wird gezeigt, dass die detektierten flüchtigen Verbindungen in den Äpfeln sowohl bei unterschiedlichen Erntezeitpunkten als auch bei unterschiedlichen Standorten identisch sind, aber sie kommen in verschieden hohen Konzentrationen vor.

5 Ergebnisse – 5.1 Einfluss des Erntezeitpunktes auf die Ausbildung der flüchtigen Verbindungen in den unversehrten Äpfeln

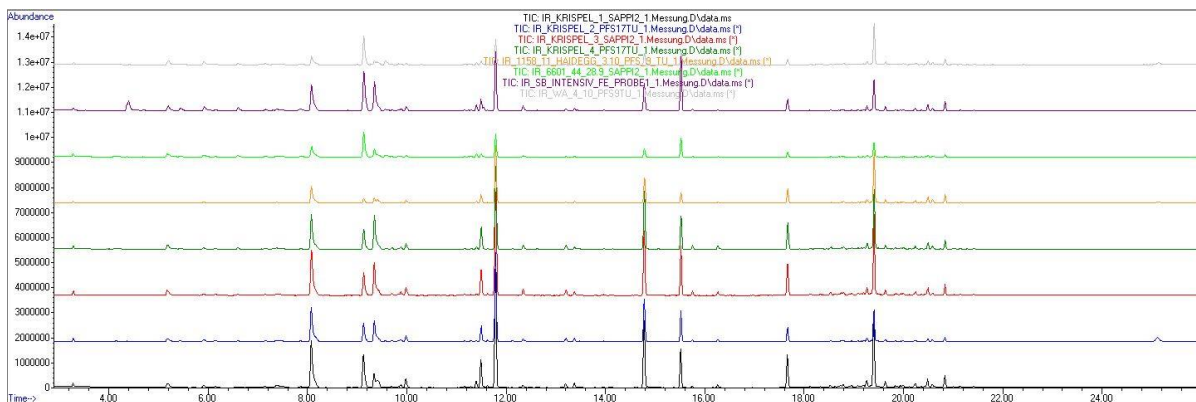


Abbildung 31: Darstellung der Chromatogramme der GC-MS Messungen der unversehrten Äpfel aller Proben (von unten nach oben: Kripfel 1, Kripfel 2, Kripfel 3, Kripfel 4, Haidegg, Wagersbach 28, Silberberg und Wagersbach 4)

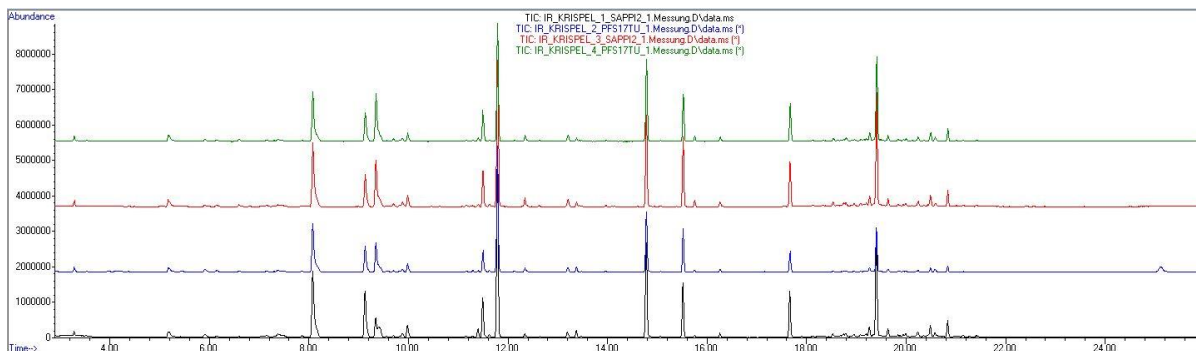


Abbildung 32: Darstellung der Chromatogramme der GC-MS Messungen der unversehrten Äpfel Kripfel 1 bis 4 (von unten nach oben Kripfel 1, Kripfel 2, Kripfel 3 und Kripfel 4)

In der folgenden Tabelle 10 sind die identifizierten flüchtigen Verbindungen mit den jeweiligen relativen Peakflächen in Prozent bezogen auf die Summe der gesamten ermittelten Peakflächen der unterschiedlichen Äpfel aufgelistet. Die flüchtigen Verbindungen werden in der Tabelle entsprechend ihrer Verbindungsklassen (Alkohole, Ethylester, Ester, Acetate, Aldehyde, Ketone und Terpene) sortiert. Anhand dieser ist zu erkennen, dass vor allem Verbindungen aus den Klassen der Ester (21, Ester und Ethylester), der Alkohole (7) und der Acetate (7), aber auch der Aldehyde (2), der Ketone (2) und der Terpene (1) detektiert wurden. Den größten Anteil der Aromastoffe der unversehrten Äpfel bilden für die ersten beiden Erntetermine bei der Klasse der Ester Hexylacetat (> 26 %), n-Butylacetat (> 13 %) und Butylhexanoat (> 8 %) und bei den Alkoholen 1-Hexanol (> 7 %) und für die späteren Termine bei den Estern wiederum Hexylacetat (rund 24 %), n-Butylacetat (> 12 %), Butylhexanoat (> 10 %), Hexyl-2-methylbutanoat (> 6 %) und 2-Methylbutylacetat (rund 7 %). Diese genannten Verbindungen machen in Summe über 59 % der gesamten detektierten Verbindungen für die jeweiligen Ernten aus.

5 Ergebnisse – 5.1 Einfluss des Erntezeitpunktes auf die Ausbildung der flüchtigen Verbindungen in den unversehrten Äpfeln

Tabelle 10: Relative Peakflächen in [%] der unversehrten Äpfel der Ilzer Rose Krispel 1 (03.10.2017), Krispel 2 (09.10.2017), Krispel 3 (18.10.2017), Krispel 4 (23.10.2017), Silberberg (05.10.2017), Haidegg (03.10.2017), Wagersbach 28 (28.09.2017) und Wagersbach 04 (04.10.2017); die Bestimmung erfolgte mittels GC-MS unter Verwendung einer unpolaren analytischen Säule (TIC, n=3)

Verbindungen	RI [HP-5]	RI _{Lit.} [HP-5]	Geruchsbeschreibung	Krispel 1	Krispel 2	Krispel 3	Krispel 4	Silber- berg	Haidegg	Wagers- bach 28	Wagers- bach 04
Alkohole											
1-Butanol	662,7	660 ¹	medizinisch ^b ; Öl, süß, Whiskey ^d	2,08	2,08	2,30	2,54	2,61	0,99	10,31	6,43
2-Methyl-1-butanol	735	733,1 ²	Malz, Zwiebel ^b ; fruchtig, Wein ^d	0,20	0,32	0,43	0,42	1,49	0,15	8,61	2,29
1-Pentanol	763	762,5 ²	fruchtig, Balsamico ^b ; scharf, Öl ^d	0,32	0,26	0,29	0,30	0,50	0,12	1,06	1,32
1-Hexanol	865,7	866,5 ²	Harz, grün ^b ; ätherisch, süß, fruchtig ^d	9,50	7,23	6,69	6,86	12,95	3,64	25,22	28,15
1-Ethyl-3-methylbenzol	973,9	968,2 ¹	-	0,24	0,19	0,24	0,22	0,26	0,29	0,10	0,30
1-Octen-3-ol	978,8	978,8 ²	Waldboden, Eierschwammerl, Pilze ^c ; erdig, ölig, grün ^d	0,08	0,09	0,04	0,04	0,22	0,02	0,41	0,56
2-Ethyl-1-hexanol	1028,9	1028,8 ²	Rose, grün ^b ; Zitrus, frisch, blumig, süß ^d	0,07	0,33	0,05	0,19	0,12	0,15	0,16	0,42
Ester											
Ethylbutanoat	797,7	802,2 ²	fruchtig, Apfel, süß ^a ; Apfelsaft, säuerlich ^c ; Ananas, Cognac ^d	0,07	0,13	0,04	0,04	0,64	0,21	0,15	0,28
Ethyl-2-methylbutanoat	848,8	848,4 ²	Apfel ^b ; fruchtig, süß, Ananaskompott, Drageezuckerl ^c	0,04	0,03	0,02	0,01	0,22	0,03	0,19	0,15
Ethylhexanoat	995,6	1000 ²	fruchtig, frisch, süß ^a ; Apfelschale ^b ; Ananas, wachsig, grüne Banane ^d	0,19	0,21	0,10	0,11	1,29	0,32	0,12	0,33
Propylbutanoat	895,3	900 ²	fruchtig, süß, ranzig, Aprikose, Ananas ^d	0,26	0,28	0,49	0,48	0,25	0,18	0,14	0,13
Butylpropanoat	905,2	909,2 ²	erdig, süß, Rose, Banane, reif, Kirsche ^d	0,62	0,60	0,81	0,57	0,56	0,62	0,24	0,27
Propyl-2-methylbutanoat	945,7	944,3 ¹	weinartig ^d	0,02	0,04	0,09	0,07	0,09	0,01	0,10	0,03
Butylbutanoat	992,8	996,4 ²	fruchtig, Banane, süß, Ananas, frisch, reif ^d	5,53	4,54	5,26	5,76	3,32	5,45	1,46	2,70
Butyl-2-methylbutanoat	1041,6	1041 ¹	grün, fruchtig, Kakao ^d	0,42	0,64	1,16	0,90	1,11	0,29	0,95	0,60
2-Methylbutylbutanoat	1058	1059,1 ²	fruchtig, Apfel, würzig, buttrig ^d	0,07	0,08	0,16	0,19	0,16	0,07	0,11	0,09
n-Propylhexanoat	1092,3	1093 ¹	fruchtig ^b ; süß, Ananas, saftig, grün, tropisch ^d	0,44	0,71	0,84	0,92	0,54	0,28	0,11	0,13
2-Methylbutyl-2-methylbutanoat	1105,8	1107 ¹	süß, fruchtig, Ester, grün, Beere, wachsig, Apfel ^d	0,03	0,05	0,18	0,19	0,25	0,03	0,17	0,07
Hexylpropanoat	1101,8	1108 ¹	Birne, grün, fruchtig, muffig, modrig ^d	0,95	0,98	0,66	0,58	0,81	1,34	0,32	0,53
Pentyl-2-methylbutanoat	1139,3	1139,7 ²	Apfel, fruchtig, tropisch ^d	0,08	0,09	0,17	0,14	0,27	0,06	0,12	0,11
Isobutylhexanoat	1149,6	1149 ¹	süß, fruchtig, Ananas, grün, Pfirsich, tropisch, grüner Apfel ^d	0,07	0,05	0,09	0,10	0,06	0,04	0,04	0,05
Hexyl-2-methylpropanoat	1146,9	1150 ¹	süß, grün, fruchtig, Apfel, Birne, Weintraube ^d	0,11	0,06	0,09	0,08	0,12	0,08	0,08	0,13
Butylhexanoat	1189,1	1191,6 ²	fruchtig ^b ; Beere, Ananas, Wein, wachsig, grün, saftig, Apfel ^d	8,51	9,05	10,53	12,11	6,18	6,54	1,49	3,41
Hexylbutanoat	1189,9	1192,7 ²	Apfelschale ^b ; grün, süß, fruchtig, Apfel, wachsig, scifig ^d	6,56	5,09	3,18	3,85	3,95	8,88	1,40	4,20

5 Ergebnisse – 5.1 Einfluss des Erntezeitpunktes auf die Ausbildung der flüchtigen Verbindungen in den unversehrten Äpfeln

Verbindungen	RI [HP-5]	RI _{Lit.} [HP-5]	Geruchsbeschreibung	Krispel 1	Krispel 2	Krispel 3	Krispel 4	Silber- berg	Haidegg	Wagers- bach 28	Wagers- bach 04
Hexyl-2-methylbutanoat	1238,3	1239 ¹	Erdbeere ^b ; grün, wachsig, fruchtig, Apfel, würzig, tropisch, Banane, holzig ^d	5,85	6,62	8,54	6,83	15,55	5,94	9,13	9,44
2-Methylbutylhexanoat	1253,6	1253 ¹	ätherisch ^d	0,24	0,33	0,76	0,78	0,57	0,17	0,23	0,25
Pentylhexanoat	1287,3	1287 ¹	süß, grün, fruchtig, Ananas, Apfel, Birne, fettig, wachsig	0,55	0,48	0,57	0,70	0,43	0,54	0,10	0,23
Hexylhexanoat	1386	1385 ¹	Apfelschale, Pfirsich ^b ; Kräuter, frisch geschnittenes Gras, Gemüse, fruchtig, wachsig, süß ^d	6,14	5,15	5,25	6,22	3,78	5,86	1,05	2,53
Propylacetat	711,9	712,7 ²	Lösungsmittel, Sellerie, fruchtig, Himbeere, Birne, scharfe, süß ^d	0,37	0,50	0,43	0,36	0,36	0,26	0,36	0,15
n-Butylacetat	811,3	814,1 ²	Birne ^b ; ätherisch, Lösungsmittel, fruchtig, Banane, scharf ^d	14,47	13,98	14,39	12,14	9,70	13,24	7,96	6,95
2-Methylbutylacetat	877	878,5 ²	überreife Frucht, süß, Banane, saftig, Frucht ^d	3,39	5,93	7,95	7,78	8,29	4,02	13,14	4,44
Pentylacetat	910,4	916 ¹	ätherisch, fruchtig, Banane, Birne, Apfel ^d	2,02	1,91	2,01	1,70	1,37	2,18	0,78	1,01
Hexylacetat	1009,5	1014,1 ²	fruchtig, Kraut ^b ; grün, Banane, Apfel, süß, fettig, frisch, Birne ^d	27,04	30,07	24,06	24,06	18,42	34,80	10,68	17,98
Heptylacetat	1107,8	1113,3 ²	frisch, grün, Rum, reife Frucht, Birne, holzig, fettig, wachsig	0,22	0,19	0,18	0,22	0,13	0,25	0,07	0,09
Octylacetat	1208	1212,3 ²	grün, erdig, Pilz, Kraut, wachsig ^d	0,23	0,23	0,21	0,31	0,17	0,23	0,06	0,09
Aldehyde											
Hexanal	800	800 ²	fruchtig ^a ; Gras, Talg, Fett ^b ; grün, Apfel ^c ; frisch, blättrig ^d	0,47	0,28	0,30	0,29	0,69	0,35	1,01	1,30
Benzaldehyd	975	958,1 ²	Mandel, gebrannter Zucker ^b ; Bittermandel, Marzipan ^c ; nussig ^d	0,06	0,16	0,05	0,10	0,13	0,12	0,04	0,14
Ketone											
2-Heptanon	890,6	889,8 ²	Banane, leicht scharf, seifig, fruchtig ^a ; süßlich, leicht Karamell ^c ; würzig, Kokosnuss, holzig, käsig, Kräuter ^d	0,09	0,13	0,11	0,15	0,33	0,02	0,93	1,63
6-Methyl-5-hepten-2-on	987,2	986,8 ²	Birne, Rhabarber ^a ; Zitrus, grün, muffig, Apfel, fruchtig, Zitronengras ^d	1,48	0,41	0,32	0,77	1,43	1,00	1,30	0,28
Terpen											
α-Farnesen ^t	1470	1505 ¹	Holz, süß ^b ; Zitrus, Kräuter, Lavendel, Bergamotte, Myrrhe, Neroli, grün ^d	0,93	0,50	0,99	0,90	0,68	1,22	0,12	0,84

RI_{Lit.} RI stammt aus einer Datenbank ¹ der Literaturwert des RIs kommt von <https://webbook.nist.gov/chemistry/> (letzter Zugriff am 27.8.2018)
² der Literaturwert des RIs kommt aus der Datenbank der TU Graz des Institutes „RI-Datenbank 190702 Ultra 2“
Geruchsbeschreibung ^a Literaturstelle der Geruchsbeschreibung aus der Datenbank der TU Graz des Institutes „RI-Datenbank 190702 Ultra 2“
^b Literaturstelle der Geruchsbeschreibung <http://www.flavornet.org/flavornet.html> (letzter Zugriff am 27.8.2018)
^c Literaturstelle der Geruchsbeschreibung aus der Datenbank der TU Graz des Institutes „Standard“
^d Literaturstelle der Geruchsbeschreibung <http://thegoodscentcompany.com/> (letzter Zugriff am 27.8.2018)
^t „tentatively identified“, die Identifizierung erfolgte nur anhand des Massenspektrums, da es eine Abweichung des RI's mit dem der Literatur gibt

Der Einfluss des Erntezeitpunktes wurde anhand der Äpfel aus Markt Hartmannsdorf verfolgt, da hier Probenahmen über einen längeren Zeitpunkt erfolgten. Die Äpfel wurden am 03.10, 09.10, 18.10 und 23.10.2017 geerntet. Durch diese unterschiedlichen Probenahmezeitpunkte konnte der Verlauf der gebildeten flüchtigen Verbindungen über knapp drei Wochen hinweg analysiert werden. Aufgrund des stattgefundenen Kälteeinbruches vor dem Erntetermin am 23.10.2017 ist dieser für die Vergleiche beziehungsweise Verlaufsbeobachtung nicht wirklich aussagekräftig. Wegen des Temperatursturzes haben sich die Äpfel nämlich in ihrem Reifeverhalten verändert (Echeverría, Fuentes, Graell, Lara, & López, 2004). Die gemessenen relativen Peakflächen der Alkohole werden mit zunehmendem Reifeverlauf größer. Dieser Verlauf kann durch den Fettsäureabbau, aber genauso durch die β -Oxidation, die in den unversehrten Früchten ablaufen, erklärt werden. Zudem werden methylverzweigte Alkohole durch den Aminosäureabbau gebildet, der vor allem in Früchten mit höherem Reifegrad vonstattengeht, da die Überreife eine verstärkte Sauerstoffdurchlässigkeit durch die mürber werdenden Zellmembranen mit sich bringt. Ein ähnlicher Verlauf ist bei den meisten Verbindungen aus der Klasse der Ester zu sehen, der wiederum auf die Estersynthese und auf die Veresterung der entsprechenden Alkohole zurückzuführen ist. Folgedessen sind die Fettsäuren, die in den Membranen vorkommen, wichtige Vorläufer für die Alkohole und die Ester (Echeverría, Graell, López, & Lara, 2004), (Song & Bangerth, 2003). Hingegen ist bei dem Keton 6-Methyl-5-hepten-2-on, das durch den Carotinoidabbau gebildet wird, eine Abnahme der relativen Peakfläche mit späterem Erntetermin ersichtlich. Hexanal weist bei der ersten Ernte eine höhere Konzentration als bei den anderen Terminen auf, da Hexanal zum entsprechenden Alkohol reduziert wird und jener weiter zu den korrespondierenden Estern verestert wird. Bei den anderen detektierten flüchtigen Verbindungen ist keine eindeutige Aussage über den Verlauf der relativen Peakflächen in Abhängigkeit von dem Erntezeitpunkt möglich. Im Diagramm 3 werden beispielhaft einige ausgewählten Verbindungen als Säulendiagramm zur Veranschaulichung der relativen Konzentrationsverläufe dargestellt. Im Diagramm 4 hingegen werden ausgewählte Verbindungen sowohl der Plantagenäpfeln (Krispel 1, Krispel 2, Krispel 3, Krispel 4, Silberberg und Haidegg) als auch der Streuobstäpfeln (Wagersbach 28 und 04) gezeigt.

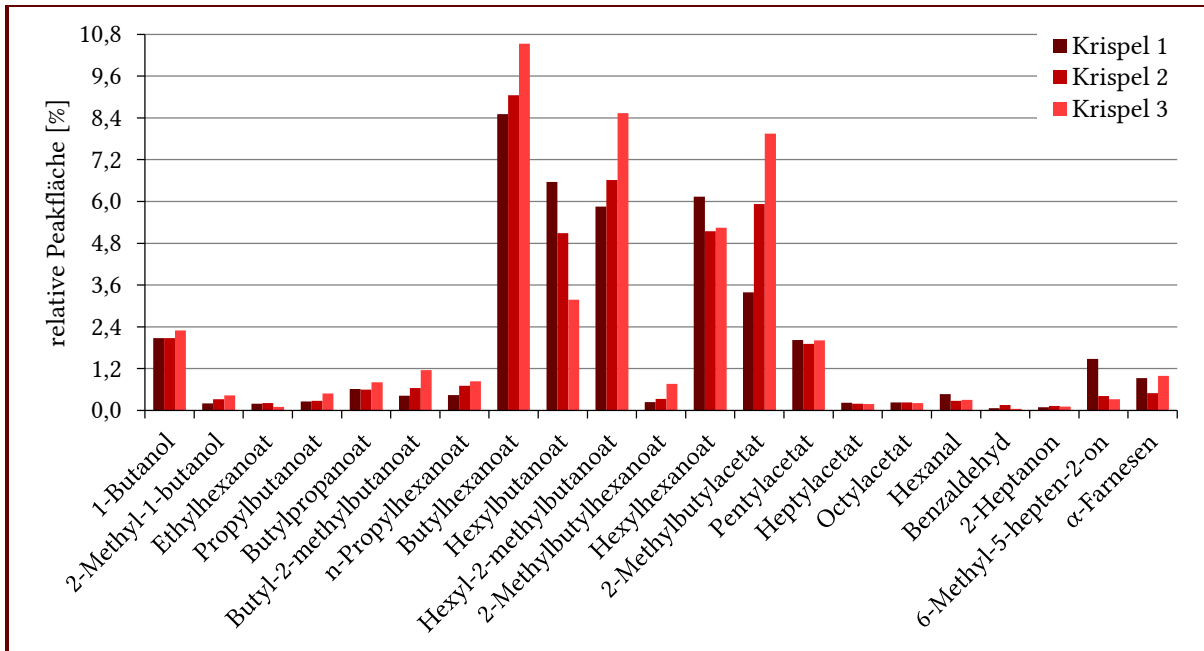


Diagramm 3: Vergleich der ermittelten relativen Peakflächen ausgewählter Verbindungen der 1., 2. und 3. Ernte der Äpfel aus Markt Hartmannsdorf; die Bestimmung erfolgte mittels GC-MS unter Verwendung einer unpolaren analytischen Säule (TIC, n=3)

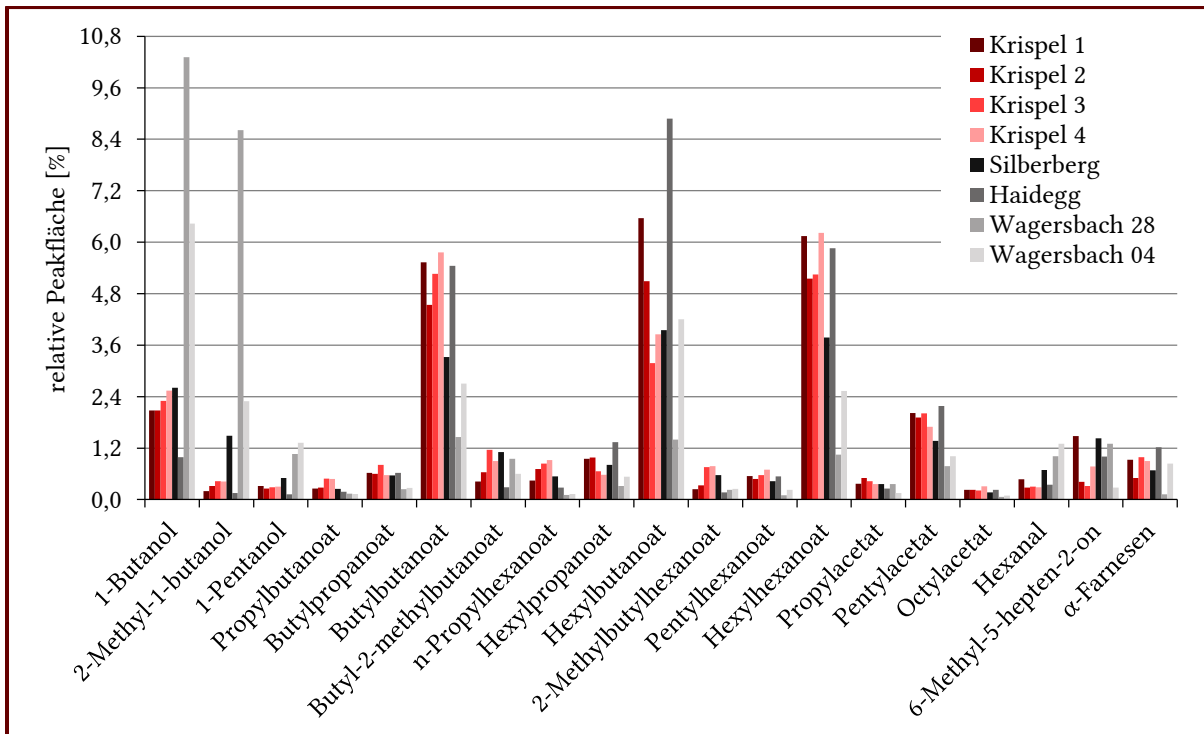


Diagramm 4: Vergleich der ermittelten relativen Peakflächen ausgewählter Verbindungen der Äpfel aus Markt Hartmannsdorf (1 bis 4), Silberberg, Haidegg und Wagersbach; die Bestimmung erfolgte mittels GC-MS unter Verwendung einer unpolaren analytischen Säule (TIC, n=3)

In der nachstehenden statistischen Auswertung, die mit Hilfe der Hauptkomponentenanalyse (HKA oder PCA „principal component analysis“) durch das Softwareprogramm XLSTAT erstellt wurde, werden die Ergebnisse der unversehrten Äpfel einerseits nur von dem Standort Markt Hartmannsdorf in Bezug auf die unterschiedlichen Erntezeitpunkte gegenübergestellt und andererseits werden die Äpfel aus Plantagenanbau mit den Äpfeln aus Streuobstanbau von Wagersbach verglichen, um eventuelle Unterschiede dieser beiden Anbauformen in der Ausbildung von Aromastoffen zu zeigen.

Im Diagramm 5 wird die Hauptkomponentenanalyse bezüglich des Verlaufes des Erntezeitpunktes der Kripfel Äpfel Ernte 1 bis 4 gezeigt. Anhand dieses Diagrammes wird gezeigt, dass die Äpfel mit einem früheren Erntedatum in anderen Quadranten liegen als die später geernteten Äpfel und somit wird der Reifeverlauf der Äpfel sehr deutlich sichtbar. Die Äpfel Kripfel 1 wurden am frühesten geerntet und die Äpfel Kripfel 4 am spätesten. Zudem ist nur ein geringer Unterschied bei den unversehrten Äpfeln zwischen dem dritten und vierten Erntezeitpunkt ersichtlich, da diese im HKA-Plot nahe beieinander liegen, obwohl ein Kälteeinbruch stattgefunden hat.

Bei dem Vergleich der unversehrten Äpfel aus dem Plantagenanbau und Streuobstanbau in Diagramm 6 ist der Unterschied bei der Anbauart der Äpfel deutlich ersichtlich. Beide Erntetermine der Äpfel aus Streuobstanbau (Wagersbach 28 und Wagersbach 04) liegen auf der negativen F1-Achse des HKA-Plots im Gegensatz zu den Äpfeln aus Plantagenanbau, wobei der Standort Silberberg von den anderen aufgrund diverser Einflüsse wie Wetter und Boden abweicht. Somit zeigen die Streuobstäpfel andere Konzentrationszusammensetzungen der detektierten flüchtigen Verbindungen.

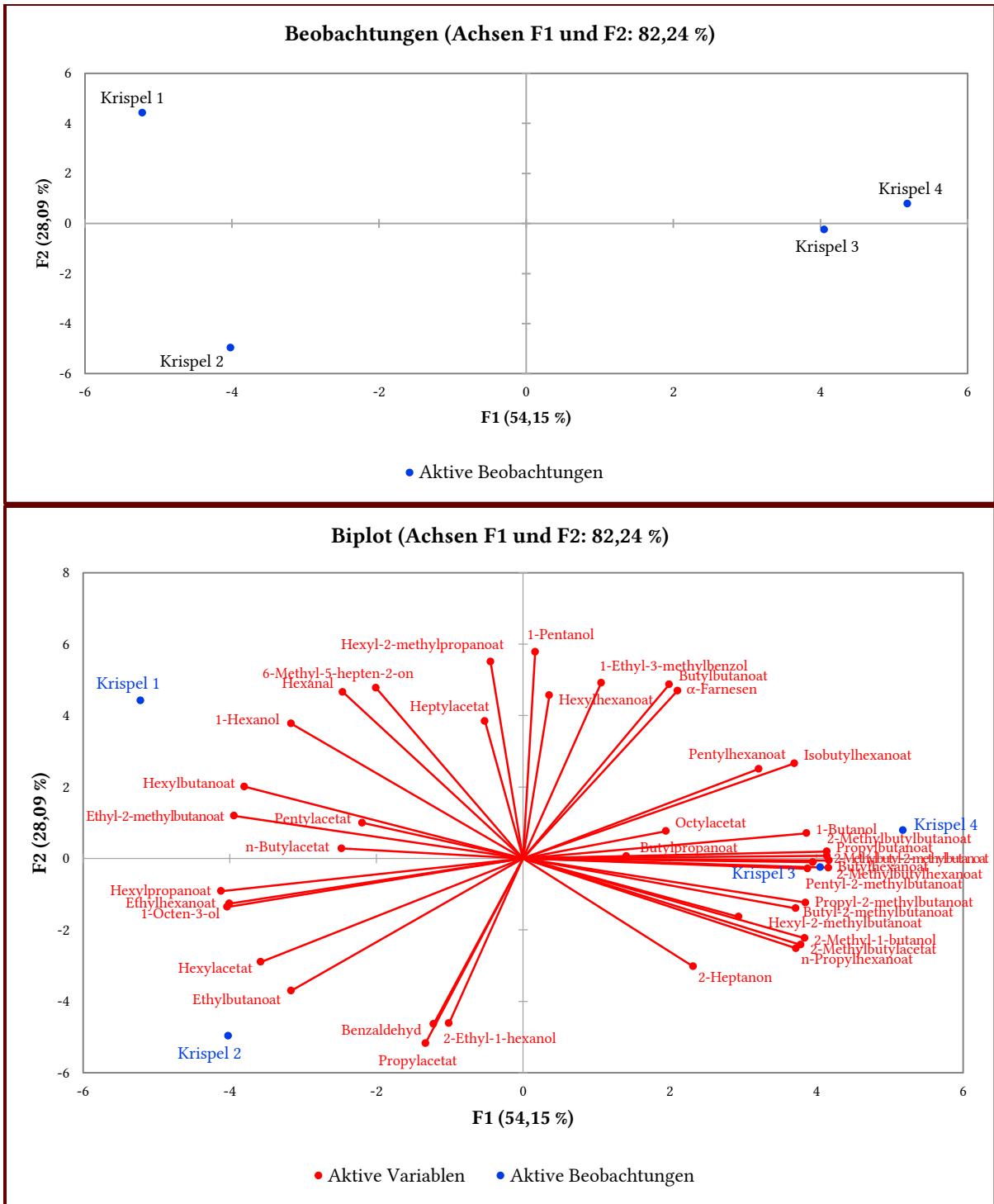


Diagramm 5: HKA mit XLSTAT der unversehrten Äpfel der Ilzer Rose Krispel 1 (03.10.2017), Krispel 2 (09.10.2017), Krispel 3 (18.10.2017) und Krispel 4 (23.10.2017); die Bestimmung erfolgte mittels GC-MS unter Verwendung einer unpolaren analytischen Säule (TIC, n=3)

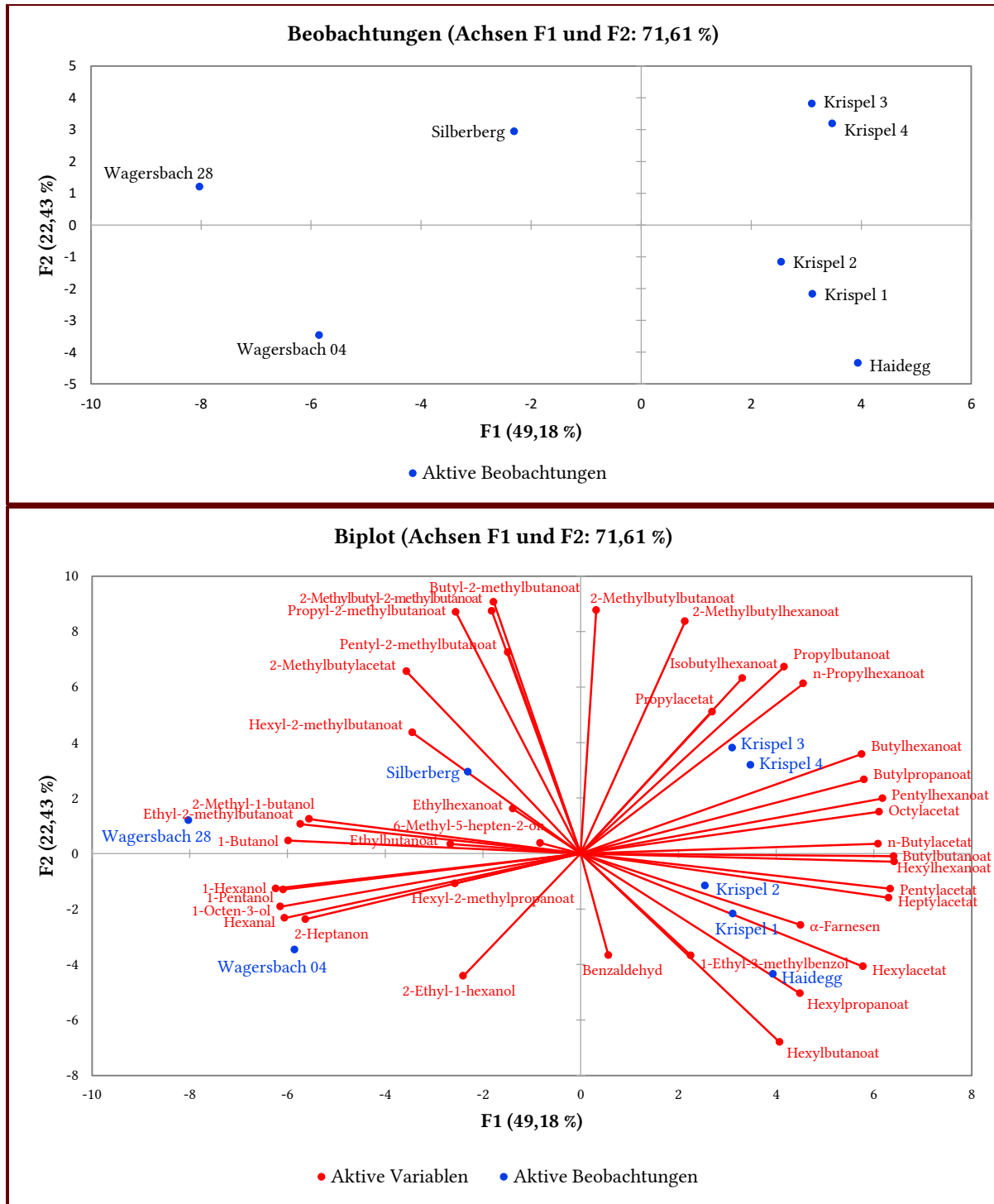
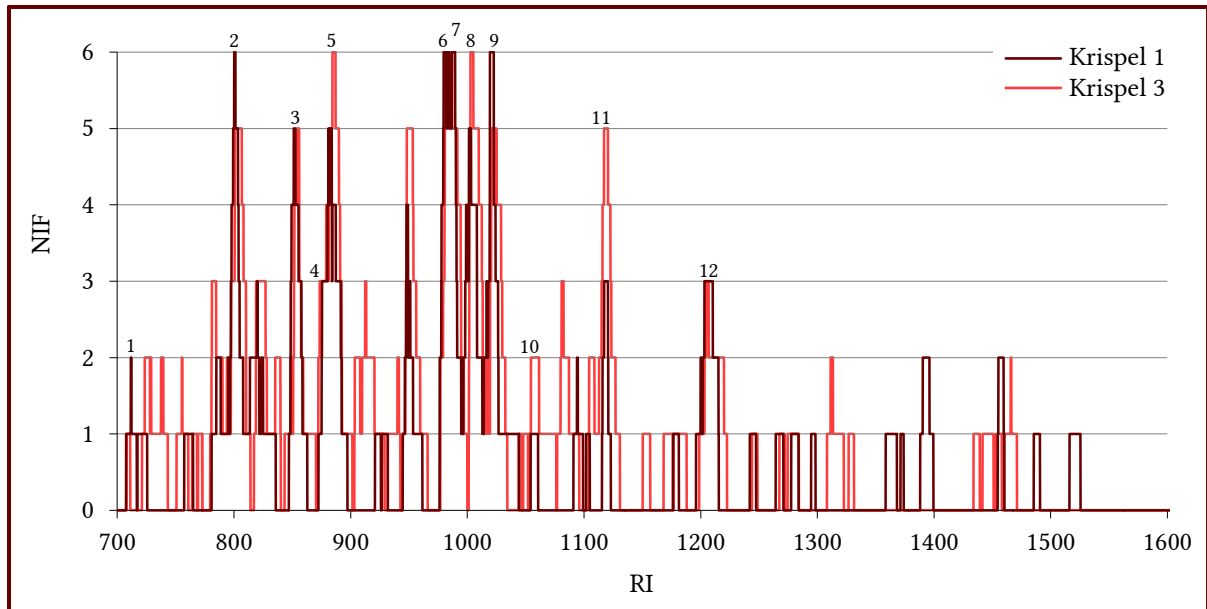


Diagramm 6: HKA mit XLSTAT der unversehrten Apfel der Ilzer Rose Krispel 1 (03.10.2017), Krispel 2 (09.10.2017), Krispel 3 (18.10.2017), Krispel 4 (23.10.2017), Silberberg (05.10.2017), Haidegg (03.10.2017), Wagersbach 28 (28.09.2017) und Wagersbach 04 (04.10.2017); die Bestimmung erfolgte mittels GC-MS unter Verwendung einer unpolaren analytischen Säule (TIC, n=3)

Das nachstehende Olfaktogramm in Diagramm 7 und das Spinnendiagramm in Diagramm 8 veranschaulichen die erhaltenen Geruchseindrücke von den unterschiedlichen Messungen, die in der Tabelle 11 aufgelistet sind. Die Geruchsprofile wurden von den Äpfeln aus Markt Hartmannsdorf vom 03.10.2017 (1. Ernte) und vom 18.10.2017 (3. Ernte), wobei erstere 49 Tage und zweitere 44 Tage in einem Kühlraum mit guter Durchlüftung bei 5 bis 7 °C gelagert wurden, erstellt. In dunkelroter Farbe werden im Olfaktogramm die Ergebnisse des ersten Erntezeitpunktes und in einem helleren Rotton die des dritten dargestellt. Eine größere Anzahl wahrgenommener Geruchseindrücke ist bei dem späteren Erntetermin zu sehen. Bei den geruchsaktiven Verbindungen 2-Methylbutylacetat, 2-Heptanon, Ethylhexanoat, 2-Methylbutylbutanoat und Heptylacetat ist eine häufigere Wahrnehmung und bei n-Propylacetat, Hexanal, 6-Methyl-5-hepten-2-on und 2-Ethylhexanol eine geringere Wahrnehmung der Ernte vom 18.10.2017 im Vergleich zum 03.10.2017 zu erkennen. In den entsprechenden GC-MS Messungen ist ein ähnlicher Verlauf der relativen Peakflächen in Prozent für die detektierten Verbindungen zu finden, denn 2-Methylbutylacetat, 2-Heptanon und 2-Methylbutylbutanoat nehmen auch hier zu und für Hexanal, 6-Methyl-5-hepten-2-on und 2-Ethylhexanol werden die relativen Peakflächen geringer. 2-Methylbutylacetat und Heptylacetat gehören zu den Acetaten und die höheren Konzentrationen sind auf den Abbau von den Kohlenwasserstoffen und der Fettsäuren in den Früchten zurückzuführen. Bei diesem Abbau werden zunächst die dazugehörigen Alkohole aus den Aldehyden gebildet und sie reagieren durch Oxidationsreaktionen weiter zu den Acetaten. Die Bildung und somit Erhöhung der Esterkonzentration, des Ethylhexanoats und des 2-Methylbutylbutanoats, ist auf den Fettsäureabbau und der β -Oxidation zurückzuführen (Mehinagic, Royer, Symoneaux, Jourjon, & Prost, 2006), (Echeverría, Graell, u. a., 2004).



- 1: n-Propylacetat^t (leicht abgestanden, modrig)
 2: Hexanal (leicht zitronenartig, fruchtig, erfrischend, grüner Apfel, grün, leicht säuerlich, grasig)
 3: Ethyl 2-methylbutanoat (fruchtig, Apfel und Birne, joghurtartig, süß reifer Apfel, Apfelduft, zuckerartig)
 4: 2-Methylbutylacetat (leicht fruchtig, auch Frische, grün, floral, grünen Apfel, superkleberartig)
 5: 2-Heptanon (Lösungsmittel, Klebstoff, fruchtig, leicht Apfel, Birne; süßlich, Marzipan, lackartig, roter reifer Apfel, grün, floral, Plastiknote)
 6: 1-Octen-3-ol (Pilze, Waldboden, holzartig, erdig, Schwammerl, leicht staubig)
 7: 6-Methyl-5-hepten-2-on^t (Pilze, Waldboden, holzartig, erdig, staubig, heißer Elektromotor, metallisch)
 8: Ethylhexanoat (Klebstoff, fruchtig, Erdbeere, Pfirsich, parfümiert, frisch, floral frisch, zuckerartig, Orange, Mandarinschale)
 9: 2-Ethylhexanol (sehr fruchtig, Pfirsich, Marille, Lösungsmittel, Desinfektionsmittel, floral, rosenartig, Erdbeerzuckerl, WC-Frische, Apfel, Birne)
 10: 2-Methylbutylbutanoat^t (grasig, frische Luft, Gurke)
 11: Heptylacetat (schwach muffig, Holunder, frisch, fruchtig, zitrusartig, gemüsig, krautig, Stachelbeere)
 12: 1-Octylacetat^t (fruchtig, Apfel, grasig, floral, wachsig, leicht seifig, Pfirsich)
^t „tentatively identified“, die Identifizierung erfolgte nur anhand des Massenspektrums, da es eine Abweichung des RI's mit dem der Literatur gibt

Diagramm 7: Olfaktogramm der Ilzer Rose Kripfel 1 (03.10.2017) und Kripfel 3 (18.10.2017) in Bezug auf den RI mit Verbindungsnamen (Detection frequency, n=6)

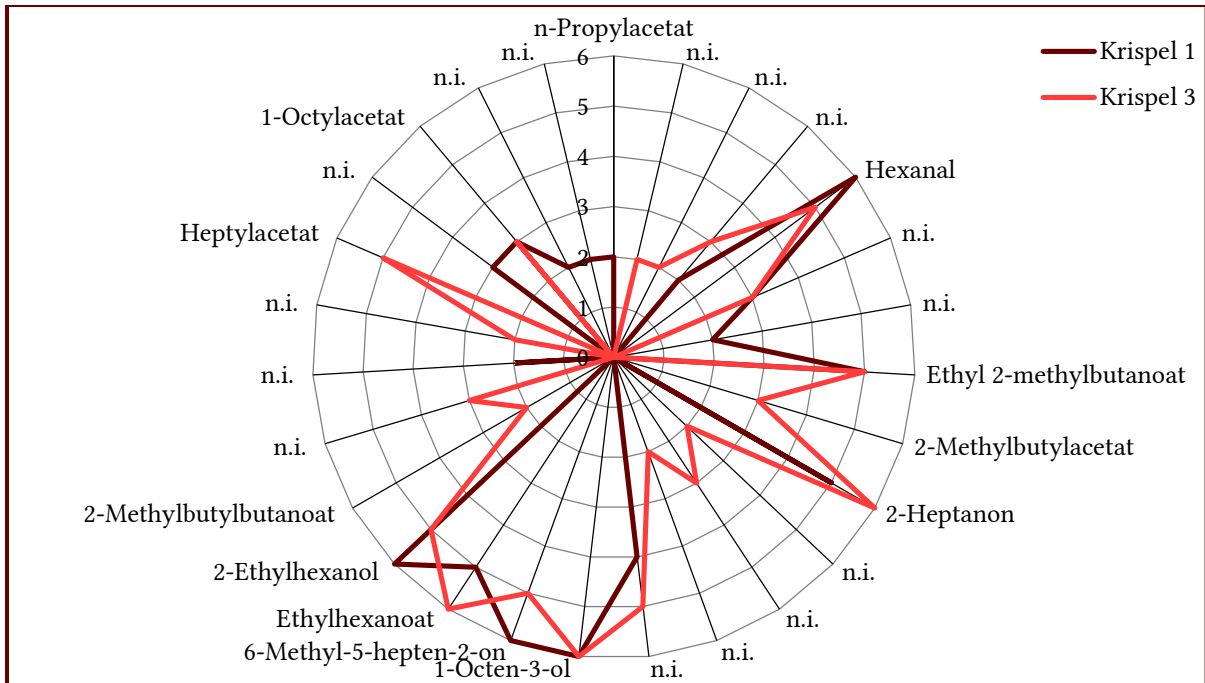


Diagramm 8: Spinnendiagramm von der GC-O Messung der unversehrten Äpfel (Detection frequency, n=6)

Tabelle 11: Dazugehörige Daten der GC-O Analyse der unversehrten Äpfel aus Markt Hartmannsdorf (Detection frequency, n=6)

Verbindungen	RI [HP-5]	RI _{Lit.} [HP-5]	Krispel 1	Krispel 3	Geruchsbeschreibung	Geruchsbeschreibung _{Lit.}
n-Propylacetat ^t	712	712,7 ²	2	n.d.	leicht abgestanden, modrig	Lösungsmittel, Sellerie, fruchtig, Himbeere, Birne ^d
n.i.	726		n.d.	2	käsigt, leicht nach Pilze, modrig	
n.i.	756		n.d.	2	süßlich, fruchtig, leicht alkoholisch	
n.i.	787		2	3	UHU, leicht modrig, schwach muffig, milbenartig, Lösungsmittel, Leder	
Hexanal	801	800 ²	6	5	leicht zitronenartig, fruchtig, erfrischend, grüner Apfel, grün, leicht säuerlich, grasig	fruchtig ^a ; grün, frisch geschnittenes Gras, Apfel, grasig ^c ; fettig ^d
n.i.	820		3	3	leicht fruchtig, lösungsmittelartig, leicht Apfelsaft, faulig, rauchig	
n.i.	824		2	n.d.	leicht herb, bisschen lösungsmittelartig	
Ethyl 2-methylbutanoat	852	848,4 ²	5	5	fruchtig, Apfel und Birne, joghurtartig, süß reifer Apfel, Apfelduft, zuckerartig	Apfel ^b ; fruchtig, süßlich, Ananaskompott, Drageezuckerl ^c
2-Methylbutylacetat	877	878,5 ²	n.d.	3	leicht fruchtig, auch Frische, grün, floral, grünen Apfel, superkleberartig	fruchtig ^b ; überreife Frucht, süße Banane, saftige Früchte ^d
2-Heptanon	882	889,8 ²	5	6	Lösungsmittel, Klebstoff, fruchtig, leicht Apfel, Birne; süßlich, Marzipan, lackartig, roter reifer Apfel, grün, floral, Plastiknote	Banane, leicht scharf, seifig, fruchtig ^a ; süß, leicht Karamell ^c ; würzig, Kokosnuss, holzig, Käse ^d
n.i.	906		n.d.	2	fruchtig, süß, gekochte Kartoffel	
n.i.	913		n.d.	3	käsigt, leicht nach stark riechenden Käse, gekochte Kartoffeln	
n.i.	941		n.d.	2	würzig, käsigt, fruchtig	
n.i.	949		4	5	süßlich, Apfeljoghurt, leicht nach Apfel, blumig, fruchtig, grüner Apfel, freie Säure	
1-Octen-3-ol	982	978,8 ²	6	6	Pilze, Waldboden, holzartig, erdig, Schwammerl, leicht staubig	Waldboden, Pilze, Eierschwammerl ^c ; erdig, ölig, grün ^d
6-Methyl-5-hepten-2-on ^t	988	986 ²	6	5	Pilze, Waldboden, holzartig, erdig, staubig, heißer Elektromotor, metallisch	Birne, Rhabarber ^a ; Pfeffer, Pilze, Gummi ^b ; Zitrus, grün, Zitronengras, muffig, Apfel ^d

5 Ergebnisse – 5.1 Einfluss des Erntezeitpunktes auf die Ausbildung der flüchtigen Verbindungen in den unversehrten Äpfeln

Verbindungen	RI [HP-5]	RI _{Lit.} [HP-5]	Krispel 1	Krispel 3	Geruchsbeschreibung	Geruchsbeschreibung _{Lit.}
Ethylhexanoat	1002	1000 ²	5	6	Klebstoff, fruchtig, Erdbeere, Pfirsich, parfümiert, frisch, floral frisch, zuckerartig, Orange, Mandarinenschale	fruchtig, frisch, süß ^a ; Apfelschale ^b ; Ananas, wachsig, grüne Banane ^d
2-Ethylhexanol	1021	1028 ²	6	5	sehr fruchtig, Pfirsich, Marille, Lösungsmittel, Desinfektionsmittel, floral, rosenartig, Erdbeersuckerl, WC-Frische, Apfel, Birne	Rose, grün ^b ; Zitrus, frisch, blumig, ölig, süß ^d
2-Methylbutylbutanoat ^t	1058	1059 ²	n.d.	2	grasig, frische Luft, Gurke	fruchtig, Apfel, würzig, buttrig ^d
n.i.	1082		n.d.	3	pilzartig, leicht modrig	
n.i.	1094		2	n.d.	schwach gekochte Milch, röstig, Popkorn	
n.i.	1107		n.d.	2	leicht nach warmen Plastik, Papier	
Heptylacetat	1115	1113,3 ²	n.d.	5	schwach muffig, Holunder, frisch, fruchtig, zitrusartig, gemüsig, krautig, Stachelbeere	frisch, grün, Rum, reife Frucht, Birne, Aprikose, holzig ^d
n.i.	1119		3	n.d.	unreifer Apfel, süßlich, fruchtig, erdbeerartig	
1-Octylacetat ^t	1207	1212 ²	3	3	fruchtig, Apfel, grasig, floral, wachsartig, leicht seifig, Pfirsich	grün, erdig, Pilze, pflanzlich, wachsartig ^d
n.i.	1393		2	n.d.	leicht modrig, Fruchtjoghurt, erdbeerartig	
n.i.	1457		2	n.d.	leichte Frische, apfelig, Bügelwäsche	

RI_{Lit} RI stammt aus einer Datenbank ¹ der Literaturwert des RIs kommt von <https://webbook.nist.gov/chemistry/> (letzter Zugriff am 27.8.2018)
² der Literaturwert des RIs kommt aus der Datenbank der TU Graz des Institutes „RI-Datenbank 190702 Ultra 2“

Geruchsbeschreibung
^a Literaturstelle der Geruchsbeschreibung aus der Datenbank der TU Graz des Institutes „RI-Datenbank 190702 Ultra 2“
^b Literaturstelle der Geruchsbeschreibung <http://www.flavornet.org/flavornet.html> (letzter Zugriff am 27.8.2018)
^c Literaturstelle der Geruchsbeschreibung aus der Datenbank der TU Graz des Institutes „Standard“
^d Literaturstelle der Geruchsbeschreibung <http://thegoodscentcompany.com/> (letzter Zugriff am 27.8.2018)

^t „tentatively identified“, die Identifizierung erfolgte nur anhand des Massenspektrums, da es eine Abweichung des RI's mit dem der Literatur gibt

5.2 Das Fruchtfleisch und die Schale

Es wird angenommen, dass das Fruchtfleisch und die Schale eines Apfels unterschiedlich hohe Konzentrationen an flüchtigen Verbindungen haben und zusätzlich einige Aromastoffe, die das Aroma des jeweiligen Apfels ausmachen, bevorzugt in dem Fruchtfleisch oder der Schale gebildet werden. Mit der getrennten Analyse dieser Komponenten des Apfels wurde untersucht, ob diese Hypothese zutrifft.

5.2.1 Veränderung der Aromastoffzusammensetzung des Fruchtfleisches in Abhängigkeit von Erntezeitpunkt und Dauer der Lagerung

Die Äpfel wurden, wie im Kapitel 4.1.3 Fruchtfleisch und Schale beschrieben, an zwei unterschiedlichen Tagen verarbeitet. Das erste Mal direkt nach der Probenahme der jeweiligen Apfelprobe, am 03.10., 09.10., 18.10., und 23.10.2017 und das zweite Mal am 14.11. und 15.11.2017, das einer Lagerung zwischen 23 und 41 Tagen entspricht (Krispel 1 41 Tage Lagerung, Krispel 2 36 Tage Lagerung, Krispel 3 28 Tage Lagerung und Krispel 4 23 Tage Lagerung). So kann einerseits die Auswirkung des unterschiedlichen Erntezeitpunktes und andererseits die der Lagerung bei 5 bis 7 °C beobachtet werden. Wie schon zuvor bei den unversehrten Äpfeln werden die flüchtigen Verbindungen in den nachstehenden Tabellen 12 bis 15 in ihre Klassen aufgeteilt und verglichen. Die ermittelten relativen Konzentrationen beziehen sich auf den internen Standard 2-Octanol. Bei der Berechnung der relativen Konzentrationen musste der Einsatz der Antioxidanslösung mitberücksichtigt werden, da durch diese die eigentliche Probe verdünnt wurde und nur mehr 41,55 % der Apfelprobe enthielt. Für die Berechnung wurden folgende Formeln 5.1 und 5.2 angewandt.

Formel 5.1: Berechnung des Apfelanteiles der Proben

$$\text{Prozentanteil des Apfels} = \frac{x \times 100}{y}$$

x Menge an eingesetzten Fruchtfleisches oder Schale

y Gesamtmenge bestehend aus Fruchtfleisch oder Schale, Wasser, Natriumchlorid, Ascorbinsäure und Zitronensäure

Formel 5.2: Berechnung der relativen Konzentrationen der flüchtigen Verbindungen bezogen auf den internen Standard 2-Octanol

$$\text{relative Konzentration [mg/kg]} = \frac{A_V \times 25}{A_{IS} \times z}$$

A_V	Peakfläche der Verbindung
25	Menge des internen Standard (hier 25 ng absolut $\rightarrow [25 \cdot 10^{-6} \text{ mg}]$)
A_{IS}	Peakfläche des internen Standards
z	Prozentueller Apfelanteil der Einwaage in [mg] $\rightarrow [10^{-6} \text{ kg}]$

Die gefundenen flüchtigen Verbindungen in den Analysen des Fruchtfleisches sind wiederum Alkohole, Ester, Acetate, Aldehyde, Ketone und Terpene, so wie schon zuvor bei den unversehrten Äpfeln (López, Lavilla, Riba, & Vendrell, 1998).

Bei genauer Betrachtung der ersten Analyse, die den Einfluss des unterschiedlichen Erntezeitpunktes der Äpfel aus Markt Hartmannsdorf (Krispel 1 bis 3, dargestellt in Diagramm 9) widerspiegelt, ist festzustellen, dass einige Verbindungen der Alkohole mit späterem Erntezeitpunkt höhere relative Konzentrationen aufweisen. Dieser Verlauf der relativen Konzentrationen kann auf den Fettsäureabbau von Fettsäuren zurückgeführt werden (Song & Bangerth, 2003). Ebenso der Aminosäureabbau, der in den Äpfeln vonstattengeht, trägt zu einer Zunahme der Alkoholkonzentrationen insbesondere methylverzweigten Alkohole bei. Da aber die Alkohole zum Beispiel weiter zu den entsprechenden Estern und Acetaten reagieren können, ist eine Abnahme der relativen Konzentrationen möglich (Echeverría, Graell, u. a., 2004). Bei der Verbindungsklasse der Ester kommt es sowohl zu Konzentrationsabnahmen als auch -zunahmen. Butyl-2-methylbutanoat, Hexyl-2-methylbutanoat, n-Butylacetat und 2-Methylbutylacetat weisen mit längerer Reifung einen höheren Gehalt auf und beispielsweise für Methylpropanoat, Hexylbutanoat, Hexylhexanoat, Pentylacetat und Hexylacetat verringern sich die relativen Konzentrationen. Die Ester bilden sich im Zuge des Abbaues von Kohlenwasserstoffen und Fettsäuren, wobei sie zunächst zu den entsprechenden Alkoholen reduziert und dann zu den Estern und Acetaten verestert werden (Echeverría, Graell, u. a., 2004). Die gesamten Aldehyde nehmen mit späterem Erntezeitpunkt hin ab, da durch stattfindende Oxidationsreaktionen diese zu den korrespondierenden Alkoholen, Estern und Säuren umgewandelt werden (Mehinagic u. a., 2006). Die detektierten Ketone und Terpene verringern sich in ihren relativen Konzentrationen.

Durch die Berechnung der OAV-Werte, siehe Tabellen 13 und 15, kann bestimmt werden, welche von den detektierten Verbindungen zum Gesamtaroma der Ilzer Rose beitragen. Das sind Hexylacetat, Methyl-2-methylbutanoat, (E)-2-Butenal, 2-Methylbutylacetat, Hexanal, (E)-2-Octenal, (E)-2-Heptenal, 2-Methyl-1-butanol und 3-Pentanon und für den dritten Erntetermin überdies noch (E)-2-Hexenal, da diese Verbindungen einen OAV-Wert von über eins besitzen (Echeverría, Fuentes, u. a., 2004), (López u. a., 2007).

Der Vergleich der Messungen nach den Probenahmen und der Lagerung der Äpfel in Diagramm 10 zeigt eine Erhöhung der relativen Konzentrationen der Alkohole im Laufe der Lagerung bei 5 bis 7 °C in einem gut durchlüfteten Kühlraum. Diese Zunahme der Alkoholkonzentrationen kann durch den LOX-Reaktionsweg erklärt werden, da dieser bevorzugt in reiferen Früchten stattfindet und dadurch Aldehyde zu den Alkoholen abgebaut werden. Das kann in der Abnahme der relativen Konzentrationen der Aldehyde in der Messung nach der Lagerung der Äpfel beobachtet werden (Echeverría, Graell, u. a., 2004). Die Ester nehmen mit längerer Lagerung zu, das ist ebenfalls das Ergebnis des Fettsäureabbaus. Zudem können nach der Lagerung bei den Alkoholen und Estern mehr flüchtige Verbindungen detektiert werden. Bei den Terpenen kommt es genauso zu einer Steigerung der relativen Konzentrationen und bei den Ketonen erfolgt wie bei den Aldehyden eine Abnahme mit fortdauernder Lagerung. Andere Arbeiten (López, Lavitta, Recasens, Riba, & Vendrell, 1998) und (Echeverría, Fuentes, u. a., 2004) zeigen ebenfalls, dass die Konzentrationen der flüchtigen Verbindungen nach der Lagerung der Äpfel zunehmen.

Tabelle 12: Relative Konzentrationen der Aromastoffe der Fruchtfleischproben der Ilzer Rose Krispel 1 (03.10.2017), Krispel 2 (09.10.2017), Krispel 3 (18.10.2017), Krispel 4 (23.10.2017), Silberberg (05.10.2017), Haidegg (03.10.2017), Wagersbach 28 (28.09.2017) und Wagersbach 04 (04.10.2017); die Bestimmung erfolgte mittels GC-MS unter Verwendung einer unpolaren analytischen Säule und die relativen Konzentrationen beziehen sich auf den internen Standard 2-Octanol; (TIC, n=3)

Verbindungen	RI [HP-5]	RI _{Lit.} [HP-5]	Geruchsbeschreibung	Krispel 1 [µg/kg]	Krispel 2 [µg/kg]	Krispel 3 [µg/kg]	Krispel 4 [µg/kg]	Silber- berg [µg/kg]	Haidegg [µg/kg]	Wagers- bach 28 [µg/kg]	Wagers- bach 04 [µg/kg]
Alkohole											
2-Butanol	604,7	600 ²	Wein ^b ; süß, Aprikose ^d	0,79	0,52	0,38	0,41	0,87	3,76	0,60	1,24
2-Methyl-3-buten-2-ol	614,7	614 ¹	Kräuter, erdig, ölig ^d	1,68	1,56	1,27	1,11	1,93	1,86	1,56	1,40
2-Methyl-1-propanol	631,2	621,4 ²	Wein, Lösungsmittel, bitter ^b ; süß, Karamell, leichte Röstnote ^e ; ätherisch ^d	1,91	1,95	2,17	1,89	1,56	5,26	1,79	3,71
1-Butanol	665,4	660 ¹	medizinisch ^b ; Öl, süß, Whiskey ^d	15,72	26,27	29,75	22,22	9,90	75,15	21,34	34,94
2-Methyl-1-butanol	738,8	733,1 ²	Malz, Zwiebel ^b ; fruchtig, Wein ^d	25,94	46,23	58,54	37,56	28,09	316,13	30,10	224,65
1-Pentanol	766,4	762,5 ²	fruchtig, Balsamico ^b ; scharf, Öl ^d	4,95	3,75	3,92	4,84	6,14	10,97	3,14	4,48
2-Methyl-2-hexanol ^t	785,3	n.a.	-	2,36	2,27	2,13	2,11	2,43	2,18	2,30	2,12
1-Hexanol	866,8	866,5 ²	Harz, grün ^b ; ätherisch, süß, fruchtig ^d	27,64	36,11	32,00	40,11	21,12	147,57	25,78	47,80
6-Methyl-5-hepten-2-ol	992,7	995 ¹	süß, ölig, grün, Koriander ^d	2,22	2,27	2,30	2,44	2,13	28,12	1,65	7,00
Ester											
Methylpropanoat	634,4	625,7 ²	frisch, herb, Rum, fruchtig, Erdbeere, Apfel ^d	5,12	5,06	4,66	4,54	5,30	4,61	5,21	4,58
Methylbutanoat	723	719,7 ²	Äther, süß ^b ; fruchtig, Apfel, Banane, Ananas, scharf, cremige Unternote ^d	21,25	21,17	20,32	20,38	23,57	20,56	22,32	20,32
2-Methylpropyl- ethanoat	773,3	771,2 ²	fruchtig, Apfel, Banane ^b ; süß, ätherisch, tropisch ^d	5,50	4,45	5,38	5,15	2,13	3,80	5,45	7,15
Methyl-2-methyl- butanoat	778,3	775,2 ²	Apfel ^b ; süß, fruchtig, Tutti-Frutti, grün ^d	9,28	9,14	8,66	8,67	9,81	8,78	9,34	8,61
Butyl-2-methyl- butanoat	1041,6	1041 ¹	grün, fruchtig, Kakao ^d	0,76	2,83	4,57	1,95	0,68	9,32	0,55	8,38
Hexylbutanoat	1190,4	1192,7 ²	Apfelschale ^b ; grün, süß, fruchtig, Apfel, wachsigt, seiftig ^d	1,31	0,91	0,77	0,86	0,65	5,61	1,00	1,08
Hexyl-2-methyl- butanoat	1238,2	1239 ¹	Erdbeere ^b ; grün, wachsigt, fruchtig, Apfel, würzig, tropisch, Banane, holzig ^d	2,61	4,47	5,28	2,83	2,11	23,78	1,65	15,30
Hexylhexanoat	1386,6	1385 ¹	Apfelschale, Pfirsich ^b ; Kräuter, frisch geschnit- tenes Gras, Gemüse, fruchtig, wachsigt, süß ^d	4,90	3,05	2,16	1,77	0,93	1,92	1,55	1,28
n-Butylacetat	812,2	814,1 ²	Birne ^b ; ätherisch, Lösungsmittel, fruchtig, Banane, scharf ^d	38,24	54,54	65,41	50,78	11,20	37,85	49,90	65,74
2-Methylbutylacetat	877,8	878,5 ²	überreife Frucht, süß, Banane, saftig, Frucht ^d	94,90	131,50	168,54	112,93	56,73	266,86	99,80	393,93
Pentylacetat	910,8	916 ¹	ätherisch, fruchtig, Banane, Birne, Apfel ^d	10,22	10,04	9,35	6,90	5,67	6,85	8,40	11,22
Hexylacetat	1009,6	1014,1 ²	fruchtig, Kraut ^b ; grün, Banane, Apfel, süß, fettig, frisch, Birne ^d	95,85	63,86	62,58	59,19	52,44	77,61	77,17	92,30

5 Ergebnisse – 5.2 Das Fruchtfleisch und die Schale

Verbindungen	RI [HP-5]	RI _{Lit.} [HP-5]	Geruchsbeschreibung	Krispel 1 [µg/kg]	Krispel 2 [µg/kg]	Krispel 3 [µg/kg]	Krispel 4 [µg/kg]	Silber- berg [µg/kg]	Haidegg [µg/kg]	Wagers- bach 28 [µg/kg]	Wagers- bach 04 [µg/kg]
Aldehyde											
(E)-2-Butenal	652,8	648 ¹	-	6,05	1,85	2,18	3,36	5,56	4,10	1,70	0,73
(E)-2-Pentenal	757	754 ¹	Apfel, Orange, Tomate, scharf ^a ; Erdbeere ^b ; säuerlich, fruchtig ^c ; grün ^d	3,66	1,03	1,25	2,78	3,54	2,40	1,08	0,53
Hexanal	800,3	800 ²	fruchtig ^a ; Gras, Talg, Fett ^b ; grün, Apfel ^c ; frisch, blättrig ^d	34,90	17,92	16,29	24,34	19,93	16,32	14,98	12,04
(E)-2-Hexenal	855,7	850 ¹	grün, Blatt, Apfel ^a ; Fett, ranzig ^b ; fruchtig, süßlich ^c ; Banane, käsig, Kräuter ^d	6,24	6,27	21,86	37,79	8,90	8,65	8,04	39,14
(E)-2-Heptenal ^t	960,8	954,9 ²	grün, mandelartig ^a ; Seife, Fett ^b ; fruchtig, Orange, süß ^c ; scharf, frisch ^d	32,58	10,75	12,38	30,20	25,94	26,72	10,75	4,60
(E)-2-Octenal	1063,8	1057,7 ²	grünblättrig, fettig, nussig ^a ; fleischig ^b ; gebacken, gebraten, fruchtig ^c ; Gurke ^d	17,06	5,21	5,77	15,28	12,95	12,26	5,37	2,13
Ketone											
2-Butanon ^t	-	597 ¹	-	41,78	41,81	39,37	38,92	44,85	39,31	43,59	39,48
2-Pentanon	687,2	684,5 ²	Wein, Aceton ähnlich ^a ; süß, fruchtig, ätherisch, Banane, holzig ^d	24,32	16,41	18,81	16,93	13,17	14,77	14,36	13,01
3-Pentanon	697,5	700 ¹	ätherisch, Aceton ^d	41,53	38,95	37,30	37,89	42,57	36,84	40,41	35,74
2-Methyl-3-pentanon	752,9	752 ¹	Minze ^d	6,17	6,13	5,91	5,91	6,68	6,14	6,32	5,93
6-Methyl-5-hepten-2-on	98	986,8 ²	Birne, Rhabarber ^a ; Zitrus, grün, muffig, Apfel, fruchtig, Zitronengras ^d	15,06	7,36	7,00	10,70	14,02	9,42	7,46	5,61
Terpene											
Geranylaceton	1463,8	1456 ¹	frisch, Rose, Blatt, Blume, grün, Magnolie, aldehydisch, fruchtig ^d	3,11	1,24	1,28	2,34	3,27	1,53	1,29	0,59
α-Curcumen ^t	1507,6	1485 ¹	Kräuter ^d	1,10	0,67	0,45	0,37	0,29	0,40	0,33	0,29
α-Farnesen	1518	1512 ¹	Holz, süß ^b ; Zitrus, Kräuter, Lavendel, Bergamotte, Myrrhe, Neroli, grün ^d	0,32	0,22	0,20	0,23	0,09	5,75	0,34	1,32
2-Octanol	998,7	1000 ²	-	240,65	240,61	240,80	240,62	240,35	240,60	241,14	240,65

RI_{Lit} RI stammt aus einer Datenbank ¹ der Literaturwert des RIs kommt von <https://webbook.nist.gov/chemistry/> (letzter Zugriff am 27.8.2018)
² der Literaturwert des RIs kommt aus der Datenbank der TU Graz des Institutes „RI-Datenbank 190702 Ultra 2“

Geruchsbeschreibung ^a Literaturstelle der Geruchsbeschreibung aus der Datenbank der TU Graz des Institutes „RI-Datenbank 190702 Ultra 2“
^b Literaturstelle der Geruchsbeschreibung <http://www.flavornet.org/flavornet.html> (letzter Zugriff am 27.8.2018)
^c Literaturstelle der Geruchsbeschreibung aus der Datenbank der TU Graz des Institutes „Standard“
^d Literaturstelle der Geruchsbeschreibung <http://thegoodscentscompany.com/> (letzter Zugriff am 27.8.2018)

^t „tentatively identified“, die Identifizierung erfolgte nur anhand des Massenspektrums, da es eine Abweichung des RI's mit dem der Literatur gibt

Tabelle 13: OAV-Werte der Aromastoffe der Fruchtfleischproben der Ilzer Rose Krispel 1 (03.10.2017), Krispel 2 (09.10.2017), Krispel 3 (18.10.2017), Krispel 4 (23.10.2017), Silberberg (05.10.2017), Haidegg (03.10.2017), Wagersbach 28 (28.09.2017) und Wagersbach 04 (04.10.2017); interner Standard 2-Octanol; (TIC, n=3)

Verbindungen	RI [HP-5]	RI _{Lit.} [HP-5]	Geruchs- schwellenwert [mg/kg]	Krispel 1 OAV	Krispel 2 OAV	Krispel 3 OAV	Krispel 4 OAV	Silberberg OAV	Haidegg OAV	Wagers- bach 28 OAV	Wagers- bach 04 OAV
Alkohole											
2-Butanol	604,7	600 ²	3,3**	0,00024	0,00016	0,00012	0,00012	0,00026	0,0012	0,00018	0,00036
2-Methyl-3-buten-2-ol	614,7	614 ¹	1,14**	0,0015	0,0014	0,0011	0,0010	0,0017	0,0017	0,0014	0,0012
2-Methyl-1-propanol	631,2	621,4 ²	6,5052**	0,00029	0,00031	0,00034	0,00029	0,00025	0,00081	0,00028	0,00057
1-Butanol	665,4	660 ¹	0,5**	0,032	0,052	0,060	0,044	0,020	0,150	0,042	0,070
2-Methyl-1-butanol	738,8	733,1 ²	0,0159**	1,64	2,89	3,71	2,39	1,76	20,13	1,89	13,84
1-Pentanol	766,4	762,5 ²	4**	0,0013	0,0010	0,0010	0,0012	0,0015	0,0028	0,00078	0,0011
2-Methyl-2-hexanol ¹	785,3	n.a.	1,6**	0,0015	0,0014	0,0013	0,0013	0,0015	0,0014	0,0014	0,0013
1-Hexanol	866,8	866,5 ²	2,5**	0,011	0,014	0,013	0,016	0,0084	0,060	0,010	0,019
6-Methyl-5-hepten-2-ol	992,7	995 ¹	2**	0,0011	0,0012	0,0012	0,0012	0,0011	0,0140	0,00085	0,0035
Ester											
Methylpropanoat	634,4	625,7 ²	4,6**	0,0011	0,0011	0,00102	0,00098	0,0012	0,0010	0,0011	0,0010
Methylbutanoat	723	719,7 ²	0,06**	0,35	0,35	0,33	0,33	0,40	0,35	0,37	0,33
2-Methylpropylethanoat	773,3	771,2 ²	0,081**	0,068	0,054	0,067	0,063	0,026	0,047	0,068	0,089
Methyl-2-methylbutanoat	778,3	775,2 ²	0,00025**	37,20	36,40	34,80	34,80	39,20	35,20	37,20	34,40
Butyl-2-methylbutanoat	1041,6	1041 ¹	0,017**	0,045	0,16	0,27	0,11	0,04	0,55	0,032	0,49
Hexylbutanoat	1190,4	1192,7 ²	0,25**	0,0052	0,004	0,003	0,003	0,0026	0,022	0,0040	0,0044
Hexyl-2-methylbutanoat	1238,2	1239 ¹	0,022**	0,12	0,20	0,24	0,13	0,095	1,09	0,077	0,68
Hexylhexanoat	1386,6	1385 ¹	6,4**	0,00077	0,00047	0,00034	0,00028	0,00015	0,00030	0,00025	0,00020
n-Butylacetat	812,2	814,1 ²	0,066**	0,58	0,83	0,98	0,77	0,17	0,58	0,76	1,00
2-Methylbutylacetat	877,8	878,5 ²	0,005**	19,00	26,00	34,00	22,00	11,40	54,00	20,00	78,00
Pentylacetat	910,8	916 ¹	0,043**	0,23	0,23	0,22	0,16	0,13	0,16	0,20	0,26
Hexylacetat	1009,6	1014,1 ²	0,002**	48,00	32,00	31,50	29,50	26,00	39,00	38,50	46,00
Aldehyde											
(E)-2-Butenal	652,8	648 ¹	0,0003**	20,00	6,33	7,33	11,33	18,67	13,67	5,67	2,43
(E)-2-Pentenal	757	754 ¹	0,98**	0,0038	0,0010	0,0013	0,0029	0,0036	0,0024	0,0011	0,00054
Hexanal	800,3	800 ²	0,0045**	7,78	4,00	3,56	5,33	4,44	3,56	3,33	2,67
(E)-2-Hexenal	855,7	850 ¹	0,017**	0,36	0,37	1,29	2,24	0,52	0,51	0,47	2,29
(E)-2-Heptenal ¹	960,8	954,9 ²	0,013**	2,54	0,85	0,92	2,31	2,00	2,08	0,85	0,35
(E)-2-Octenal	1063,8	1057,7 ²	0,003**	5,67	1,73	1,93	5,00	4,33	4,00	1,80	0,70
Ketone											
2-Butanon ¹	-	597 ¹	35,4002**	0,0012	0,0012	0,0011	0,0011	0,0013	0,0011	0,0012	0,0011
2-Pentanon	687,2	684,5 ²	1,38**	0,017	0,012	0,014	0,012	0,0094	0,011	0,010	0,0094
3-Pentanon	697,5	700 ¹	0,04**	1,05	0,98	0,93	0,95	1,08	0,93	1,00	0,90
2-Methyl-3-pentanon	752,9	752 ¹	0,04**	0,16	0,15	0,15	0,15	0,17	0,15	0,16	0,15

Verbindungen	RI [HP-5]	RI _{Lit.} [HP-5]	Geruchsschwellenwert [mg/kg]	Krispel 1 OAV	Krispel 2 OAV	Krispel 3 OAV	Krispel 4 OAV	Silberberg OAV	Haidegg OAV	Wagersbach 28 OAV	Wagersbach 04 OAV
6-Methyl-5-hepten-2-on	988	986,8 ²	0,068**	0,22	0,11	0,10	0,16	0,21	0,14	0,11	0,082
Terpene											
Geranylaceton	1463,8	1456 ¹	0,060**	0,052	0,020	0,022	0,038	0,055	0,025	0,022	0,0098
α-Curcumen ^t	1507,6	1485 ¹	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
α-Farnesen	1518	1512 ¹	0,087**	0,0037	0,0025	0,0023	0,0026	0,0010	0,066	0,0039	0,015

RI_{Lit} RI stammt aus einer Datenbank ¹ der Literaturwert des RIs kommt von <https://webbook.nist.gov/chemistry/> (letzter Zugriff am 27.8.2018)
² der Literaturwert des RIs kommt aus der Datenbank der TU Graz des Institutes „RI-Datenbank 190702 Ultra 2“

^t „tentatively identified“, die Identifizierung erfolgte nur anhand des Massenspektrums, da es eine Abweichung des RI's mit dem der Literatur gibt

* Die ermittelten Geruchsschwellenwerten wurden mit selbst experimentell mit einem Expertenpanel bestimmt

** Die Geruchsschwellenwerten aus ODOUR THRESHOLDS Compilations of odour thresholds values in air, water and other media von L.J. van Gemert (van Gemert, 2011)

Tabelle 14: Relative Konzentrationen der Aromastoffe der Fruchtfleischproben der Ilzer Rose Kripel 1 (14.11.2017, 41 Tage Lagerung), Kripel 2 (14.11.2017, 36 Tage Lagerung), Kripel 3 (15.11.2017, 28 Tage Lagerung) und Kripel 4 (15.11.2017, 23 Tage Lagerung); die Bestimmung erfolgte mittels GC-MS unter Verwendung einer unpolaren analytischen Säule und die relativen Konzentrationen beziehen sich auf den internen Standard 2-Octanol; (TIC, n=3)

Verbindungen	RI [HP-5]	RI _{Lit.} [HP-5]	Geruchsbeschreibung	Kripel 1 [µg/kg]	Kripel 2 [µg/kg]	Kripel 3 [µg/kg]	Kripel 4 [µg/kg]
Alkohole							
2-Butanol ^l	-	600 ²	Wein ^b ; süß, Aprikose ^d	2,02	1,26	0,75	0,51
2-Methyl-3-buten-2-ol	607,3	614 ¹	Kräuter, erdig, ölig ^d	1,35	1,18	1,13	0,81
2-Methyl-1-propanol	625	621,4 ²	Wein, Lösungsmittel, bitter ^b ; süß, Karamell, leichte Röstnote ^c ; ätherisch ^d	6,76	6,51	6,32	4,94
1-Butanol	662,9	660 ¹	medizinisch ^b ; Öl, süß, Whiskey ^d	237,01	227,84	356,56	228,61
2-Methyl-1-butanol	738,9	733,1 ²	Malz, Zwiebel ^b ; fruchtig, Wein ^d	244,47	213,34	237,04	194,21
1-Pentanol	766,4	762,5 ²	fruchtig, Balsamico ^b ; scharf, Öl ^d	25,07	18,50	29,03	14,82
2-Methyl-2-hexanol ^l	785,6	n.a.	-	2,06	2,09	2,37	2,27
5-Hexen-1-ol ^l	860,3	n.a.	grün ^d	4,98	2,45	3,10	2,05
1-Hexanol	867,6	866,5 ²	Harz, grün ^b ; ätherisch, süß, fruchtig ^d	504,82	415,67	702,82	362,55
1-Heptanol	968,3	969,1 ²	Johannisbeerblätter ^a ; chemisch, grün ^b ; Herrenpilze, erdig, Schwammerl, Wald ^c ; muffig, krautig, süß ^d	3,66	3,52	5,75	4,12
6-Methyl-5-hepten-2-ol	993	995 ¹	süß, ölig, grün, Koriander ^d	30,41	11,27	4,06	3,11
3-Octanol	995,5	996 ¹	Moos, Nuss, grün ^b ; erdig, Pilz, Kräuter, Melone, Zitrus, holzig, würzig, minzig, milchig ^d	22,20	16,03	9,66	5,78
1-Octanol	1070,1	1070,7 ²	chemisch, metallisch, verbrannt ^b ; fruchtig, Orange, Nüsse, ranzig ^c ; wachsig, grün, Rose, Pilz, Zitrus ^d	3,88	3,69	8,47	5,79
Linalool	1104,6	1100 ²	Blume, Lavendel ^b ; Zitrus, mentholartig ^c ; süß, holzig, bois de rose, Blaubeere, grün, Orange, Rose ^d	5,55	3,98	3,23	2,19
Ester							
Methylpropanoat	628,5	625,7 ²	frisch, herb, Rum, fruchtig, Erdbeere, Apfel ^d	3,72	3,78	4,16	4,06
Methylbutanoat	723,5	719,7 ²	Äther, fruchtig, süß ^b ; Apfel, Banane, Ananas, scharf ^d	18,23	18,35	20,38	20,07
2-Methylpropylethanoat	773,6	771,2 ²	fruchtig, Apfel, Banane ^b ; süß, ätherisch, tropisch ^d	7,89	10,52	7,28	6,21
Methyl-2-methylbutanoat	778,4	775,2 ²	Apfel ^b ; süß, fruchtig, Tutti-Frutti, grün ^d	9,03	9,22	10,38	10,04
Propylbutanoat	895,6	900 ²	fruchtig, süß, ranzig, Aprikose, Ananas ^d	0,94	1,83	2,50	1,97
Butylpropanoat	905,3	909,2 ²	erdig, süß, Rose, Banane, reif, Kirsche ^d	2,02	3,93	5,88	2,72
Butylbutanoat	993	996,4 ²	fruchtig, Banane, süß, Ananas, frisch, reif ^d	14,33	22,30	36,20	18,46
Butyl-2-methylbutanoat	1042	1041 ¹	grün, fruchtig, Kakao ^d	7,22	11,22	21,62	10,07
Pentylbutanoat	1091,3	1094,2 ²	Banane ^b ; süß, fruchtig, Ananas, Kirsche, tropisch ^d	1,29	1,50	2,43	0,84
Hexyl-2-methylpropanoat	1147	1150 ¹	süß, grün, fruchtig, Apfel, Birne, Weintraube ^d	1,04	1,14	2,47	0,97
Hexylbutanoat	1190,4	1192,7 ²	Apfelschale ^b ; grün, süß, fruchtig, Apfel, wachsig, seifig ^d	46,84	54,33	71,08	30,45
Hexyl-2-methylbutanoat	1238,6	1239 ¹	Erdbeere ^b ; grün, wachsig, fruchtig, Apfel, würzig, tropisch, Banane, holzig ^d	82,74	72,81	221,93	88,32
Pentylhexanoat	1287,9	1287 ¹	süß, grün, fruchtig, Ananas, Apfel, Birne, fettig, wachsig ^d	1,04	0,78	1,12	0,71
Hexylhexanoat	1386,3	1385 ¹	Apfelschale, Pfirsich ^b ; Kräuter, frisch geschnittenes Gras, Gemüse, fruchtig, wachsig, süß ^d	10,16	8,19	8,52	6,04
n-Butylacetat	812,5	814,1 ²	Birne ^b ; ätherisch, Lösungsmittel, fruchtig, Banane, scharf ^d	470,38	573,29	674,31	469,53

5 Ergebnisse – 5.2 Das Fruchtfleisch und die Schale

Verbindungen	RI [HP-5]	RI _{Lit.} [HP-5]	Geruchsbeschreibung	Krispel 1 [µg/kg]	Krispel 2 [µg/kg]	Krispel 3 [µg/kg]	Krispel 4 [µg/kg]
2-Methylbutylacetat	878,1	878,5 ²	überreife Frucht, süß, Banane, saftig, Frucht ^d	494,21	517,70	471,03	392,24
Pentylacetat	911	916 ¹	ätherisch, fruchtig, Banane, Birne, Apfel ^d	60,31	58,62	80,94	39,17
Hexylacetat	1010,2	1014,1 ²	fruchtig, Kraut ^b ; grün, Banane, Apfel, süß, fettig, frisch, Birne ^d	784,06	782,30	1363,31	712,50
Octylacetat	1208,3	1212,3 ²	grün, erdig, Pilz, Kraut, wachsig ^d	2,24	1,94	4,56	3,15
Aldehyde							
Hexanal	800,3	800 ²	fruchtig ^a ; Gras, Talg, Fett ^b ; grün, Apfel ^c ; frisch, blättrig ^d	13,42	10,82	13,05	10,02
(E)-2-Hexenal	855,9	850 ¹	grün, Blatt, Apfel ^a ; Fett, ranzig ^b ; fruchtig, süßlich ^c ; Banane, käsig, Kräuter ^d	14,50	31,98	16,03	14,04
(E)-2-Heptenal ^t	960,7	954,9 ²	grün, mandelartig ^a ; Seife, Fett ^b ; fruchtig, Orange, süß ^c ; scharf, frisch ^d	7,17	2,27	2,04	1,36
(E)-2-Octenal	1063,9	1057,7 ²	grünblättrig, fettig, nussig ^a ; fleischig, gebacken, gebraten, fruchtig ^c ; Gurke ^d	3,97	2,04	2,32	1,67
Ketone							
2-Butanon ^t	-	597 ¹	-	35,75	35,34	38,21	37,10
2-Pentanon	687,1	684,5 ²	Wein, Aceton ähnlich ^a ; süß, fruchtig, ätherisch, Banane, holzig ^d	14,90	10,89	15,94	15,77
3-Pentanon	697,6	700 ¹	ätherisch, Aceton ^d	23,95	24,10	26,70	26,67
2-Methyl-3-pentanon	753,3	752 ¹	Minze ^d	5,70	5,76	6,36	6,23
6-Methyl-5-hepten-2-on	988,2	986,8 ²	Birne, Rhabarber ^a ; Zitrus, grün, muffig, Apfel, fruchtig, Zitronengras ^d	16,91	8,75	9,27	5,73
Terpene							
Geranylaceton	1464,2	1456 ¹	frisch, Rose, Blatt, Blume, grün, Magnolie, aldehydisch, fruchtig ^d	2,39	1,06	0,90	0,63
α-Curcumen ^t	1508,1	1485 ¹	Kräuter ^d	2,27	2,02	3,06	2,14
α-Farnesen	1518,5	1512 ¹	Holz, süß ^b ; Zitrus, Kräuter, Lavendel, Bergamotte, Myrrhe, Neroli, grün ^d	58,51	75,03	141,15	82,71
(E)-γ-Bisabolen ^t	1605,5	1535 ¹	-	2,64	2,38	4,01	2,33
2-Octanol	999	1000 ²	-	240,65	241,12	240,72	240,62

RI_{Lit.} RI stammt aus einer Datenbank ¹ der Literaturwert des RIs kommt von <https://webbook.nist.gov/chemistry/> (letzter Zugriff am 27.8.2018)
² der Literaturwert des RIs kommt aus der Datenbank der TU Graz des Institutes „RI-Datenbank 190702 Ultra 2“

Geruchsbeschreibung ^a Literaturstelle der Geruchsbeschreibung aus der Datenbank der TU Graz des Institutes „RI-Datenbank 190702 Ultra 2“
^b Literaturstelle der Geruchsbeschreibung <http://www.flavornet.org/flavornet.html> (letzter Zugriff am 27.8.2018)
^c Literaturstelle der Geruchsbeschreibung aus der Datenbank der TU Graz des Institutes „Standard“
^d Literaturstelle der Geruchsbeschreibung <http://thegoodscentscompany.com/> (letzter Zugriff am 27.8.2018)

^t „tentatively identified“, die Identifizierung erfolgte nur anhand des Massenspektrums, da es eine Abweichung des RI's mit dem der Literatur gibt

Tabelle 15: OAV-Werte der Aromastoffe der Fruchtfleischproben der Ilzer Rose Krispel 1 (14.11.2017, 41 Tage Lagerung), Krispel 2 (14.11.2017, 36 Tage Lagerung), Krispel 3 (15.11.2017, 28 Tage Lagerung) und Krispel 4 (15.11.2017, 23 Tage Lagerung); interner Standard 2-Octanol; (TIC, n=3)

Verbindungen	RI [HP-5]	RI _{Lit.} [HP-5]	Geruchsschwellenwert [mg/kg]	Krispel 1 OAV	Krispel 2 OAV	Krispel 3 OAV	Krispel 4 OAV
Alkohole							
2-Butanol ¹	-	600 ²	3,3**	0,00061	0,00039	0,00023	0,00015
2-Methyl-3-buten-2-ol	607,3	614 ¹	1,14**	0,0011	0,0011	0,00096	0,00071
2-Methyl-1-propanol	625	621,4 ²	6,5052**	0,0010	0,0010	0,00097	0,00075
1-Butanol	662,9	660 ¹	0,5**	0,48	0,46	0,72	0,46
2-Methyl-1-butanol	738,9	733,1 ²	0,0159**	15,09	13,21	15,09	11,95
1-Pentanol	766,4	762,5 ²	4**	0,0063	0,0048	0,0073	0,0038
2-Methyl-2-hexanol ¹	785,6	n.a.	1,6**	0,0013	0,0013	0,0015	0,0014
5-Hexen-1-ol ¹	860,3	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
1-Hexanol	867,6	866,5 ²	2,5**	0,20	0,17	0,28	0,14
1-Heptanol	968,3	969,1 ²	0,0054**	0,69	0,65	1,06	0,76
6-Methyl-5-hepten-2-ol	993	995 ¹	2**	0,015	0,0055	0,0021	0,0016
3-Octanol	995,5	996 ¹	0,078**	0,28	0,21	0,12	0,074
1-Octanol	1070,1	1070,7 ²	0,1258**	0,031	0,029	0,068	0,046
Linalool	1104,6	1100 ²	0,006**	0,92	0,67	0,53	0,37
Ester							
Methylpropanoat	628,5	625,7 ²	4,6**	0,00080	0,00083	0,00091	0,00089
Methylbutanoat	723,5	719,7 ²	0,06**	0,30	0,30	0,33	0,33
2-Methylpropylethanoat	773,6	771,2 ²	0,081**	0,098	0,14	0,090	0,077
Methyl-2-methylbutanoat	778,4	775,2 ²	0,00025**	36,00	36,80	40,00	40,00
Propylbutanoat	895,6	900 ²	0,018**	0,052	0,10	0,14	0,11
Butylpropanoat	905,3	909,2 ²	0,025**	0,080	0,16	0,24	0,11
Butylbutanoat	993	996,4 ²	0,1**	0,14	0,22	0,36	0,18
Butyl-2-methylbutanoat	1042	1041 ¹	0,017**	0,42	0,65	1,29	0,59
Pentylbutanoat	1091,3	1094,2 ²	0,21**	0,0062	0,0071	0,011	0,0040
Hexyl-2-methylpropanoat	1147	1150 ¹	0,006**	0,17	0,18	0,42	0,17
Hexylbutanoat	1190,4	1192,7 ²	0,25**	0,19	0,22	0,28	0,12
Hexyl-2-methylbutanoat	1238,6	1239 ¹	0,022**	3,77	3,32	10,00	4,00
Pentylhexanoat	1287,9	1287 ¹	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Hexylhexanoat	1386,3	1385 ¹	6,4**	0,0016	0,0013	0,0013	0,00094
n-Butylacetat	812,5	814,1 ²	0,066**	7,12	8,64	10,15	7,12
2-Methylbutylacetat	878,1	878,5 ²	0,005**	98,00	104,00	94,00	78,00
Pentylacetat	911	916 ¹	0,043**	1,40	1,37	1,88	0,91
Hexylacetat	1010,2	1014,1 ²	0,002**	390,00	390,00	680,00	355,00
Octylacetat	1208,3	1212,3 ²	0,012**	0,18	0,16	0,38	0,26
Aldehyde							
Hexanal	800,3	800 ²	0,0045**	2,89	2,44	2,89	2,22

5 Ergebnisse – 5.2 Das Fruchtfleisch und die Schale

Verbindungen	RI [HP-5]	RI _{Lit.} [HP-5]	Geruchsschwellenwert [mg/kg]	Krispel 1 OAV	Krispel 2 OAV	Krispel 3 OAV	Krispel 4 OAV
(E)-2-Hexenal	855,9	850 ¹	0,017**	0,88	1,88	0,94	0,82
(E)-2-Heptenal ^t	960,7	954,9 ²	0,013**	0,55	0,18	0,15	0,11
(E)-2-Octenal	1063,9	1057,7 ²	0,003**	1,33	0,67	0,77	0,57
Ketone							
2-Butanon ^t	-	597 ¹	35,4002**	0,0010	0,00099	0,0011	0,0010
2-Pentanon	687,1	684,5 ²	1,38**	0,011	0,0080	0,012	0,012
3-Pentanon	697,6	700 ¹	0,04**	0,60	0,60	0,68	0,68
2-Methyl-3-pentanon	753,3	752 ¹	0,04**	0,14	0,15	0,16	0,16
6-Methyl-5-hepten-2-on	988,2	986,8 ²	0,068**	0,25	0,13	0,14	0,08
Terpene							
Geranylaceton	1464,2	1456 ¹	0,06**	0,040	0,018	0,015	0,011
α-Curcumen ^t	1508,1	1485 ¹	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
α-Farnesen	1518,5	1512 ¹	0,087**	0,68	0,86	1,62	0,95
(E)-γ-Bisabolen ^t	1605,5	1535 ¹	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.

RI_{Lit} RI stammt aus einer Datenbank ¹ der Literaturwert des RIs kommt von <https://webbook.nist.gov/chemistry/> (letzter Zugriff am 27.8.2018)

² der Literaturwert des RIs kommt aus der Datenbank der TU Graz des Institutes „RI-Datenbank 190702 Ultra 2“

^t „tentatively identified“, die Identifizierung erfolgte nur anhand des Massenspektrums, da es eine Abweichung des RI's mit dem der Literatur gibt

^{*} Die ermittelten Geruchsschwellenwerten wurden mit selbst experimentell mit einem Expertenpanel bestimmt

^{**} Die Geruchsschwellenwerten aus ODOUR THRESHOLDS Compilations of odour thresholds values in air, water and other media von L.J. van Gemert (van Gemert, 2011)

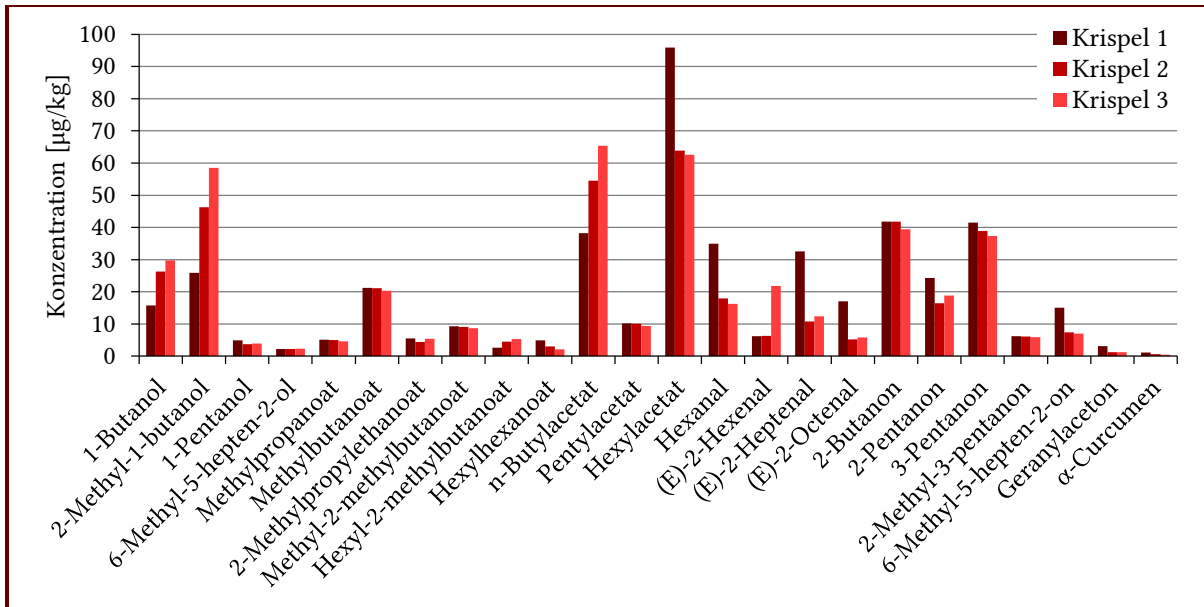


Diagramm 9: Vergleich der ermittelten relativen Konzentrationen ausgewählter Verbindungen vom Fruchtfleisch der ersten, zweiten und dritten Ernte der Äpfel aus Markt Hartmannsdorf; die Bestimmung erfolgte mittels GC-MS unter Verwendung einer unpolaren analytischen Säule und die relativen Konzentrationen beziehen sich auf den internen Standard 2-Octanol; (TIC, n=3)

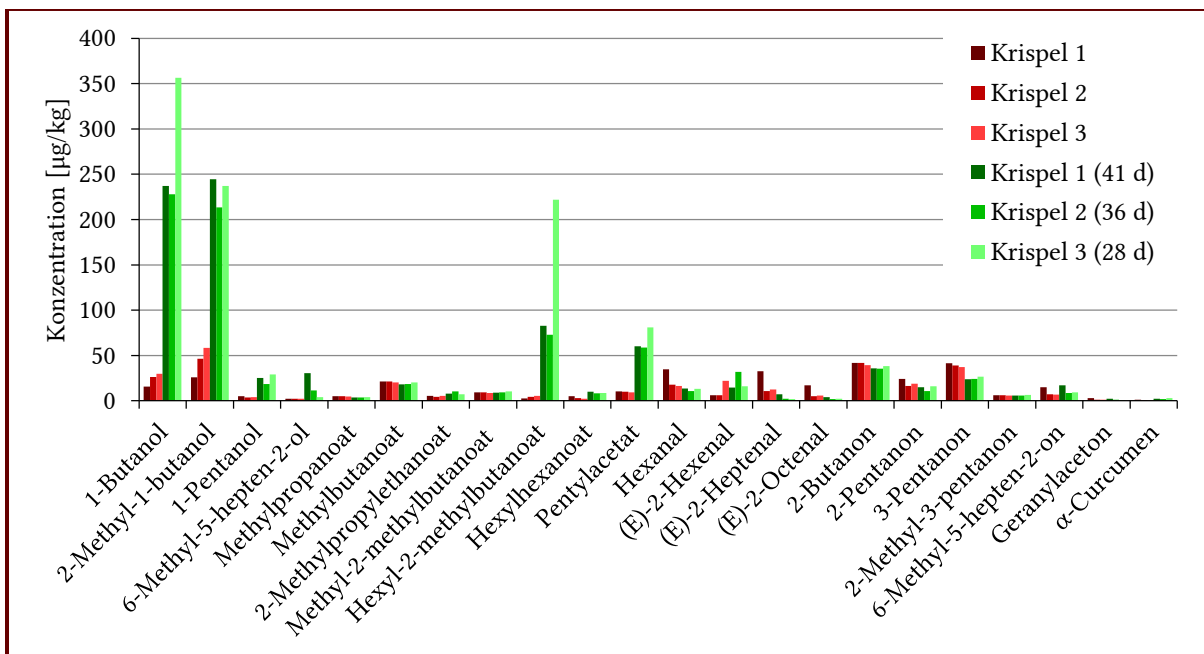


Diagramm 10: Vergleich der ermittelten relativen Konzentrationen ausgewählter Verbindungen vom Fruchtfleisch der Äpfel aus Markt Hartmannsdorf Krispel 1 (03.10.2017), Krispel 2 (09.10.2017), Krispel 3 (18.10.2017), Krispel 1 41 d (Lagerung), Krispel 2 36 d (Lagerung) und Krispel 3 28 d (Lagerung); die Bestimmung erfolgte mittels GC-MS unter Verwendung einer unpolaren analytischen Säule und die relativen Konzentrationen beziehen sich auf den internen Standard 2-Octanol; (TIC, n=3)

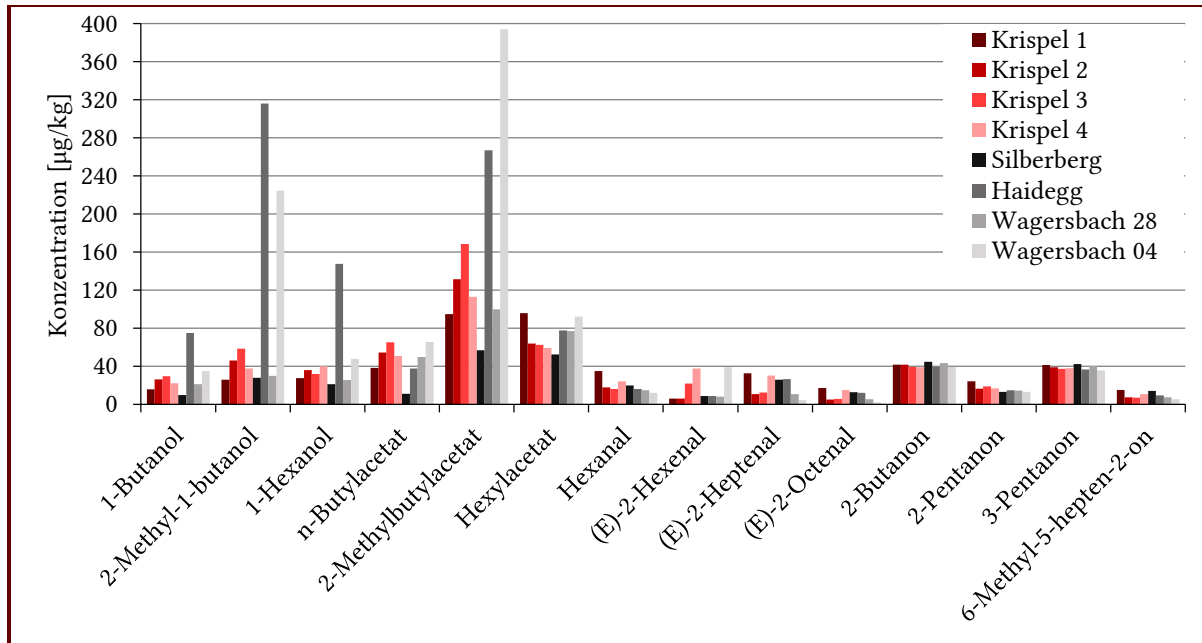


Diagramm 11: Vergleich der ermittelten relativen Konzentrationen ausgewählter Verbindungen vom Fruchtfleisch der Äpfel aus Markt Hartmannsdorf, Silberberg, Haidegg und Wagersbach; die Bestimmung erfolgte mittels GC-MS unter Verwendung einer unpolaren analytischen Säule und die relativen Konzentrationen beziehen sich auf den internen Standard 2-Octanol; (TIC, n=3)

Der statistische Vergleich durch die HKA der Fruchtfleischproben erfolgte mit den Krispelproben 1 bis 4 für die Betrachtung des Einflusses des Reifeverlaufes und der Lagerung, da diese Proben nach einer 23 bis 41 tägigen Lagerung erneut analysiert wurden. Zusätzlich wird wieder ein Plot mit den Äpfeln aus dem Plantagen- und Streuobstanbau in Diagramm 14 gezeigt.

Das Diagramm 12 veranschaulicht die in den Äpfeln aus Markt Hartmannsdorf detektierten flüchtigen Verbindungen. Der Reifeverlauf und die somit veränderte Zusammensetzung der Konzentrationen kann deutlich gezeigt werden. Der erste Erntetermin liegt auf der entgegenliegenden Seite im Vergleich zu den anderen drei Ernteterminen. Der vierte Erntetermin liegt ebenfalls weiter weg von den anderen beiden Terminen, die sich im gleichen Quadranten befinden. Das ist auf den Kälteeinbruch, der zwischen der dritten und vierten Ernte stattgefunden hat, zurückzuführen. Bei der Untersuchung des Einflusses der Dauer der Lagerung auf die Äpfel ist im Diagramm 13 eine deutliche Veränderung zu erkennen. Die Äpfel, die nach der Ernte gemessen wurden, liegen auf der linken Seite des HKA-Plots und die Äpfel nach einer Lagerung von 23 Tagen bis 41 Tagen auf der rechten Seite. Konzentrationszunahmen, vor allem der Alkohole und der Ester, sind zu erkennen, da diese durch Reaktionen gebildet werden, die verstärkt bei reiferen Äpfeln ablaufen.

Der Vergleich der Äpfel aus Plantagen- zu Streuobstanbau in Diagramm 14 zeigt einen geringeren Unterschied zwischen diesen Anbauarten als zuvor bei den unversehrten Äpfeln. Deutlich ersichtlich ist der Unterschied zwischen den relativen Konzentrationen der flüchtigen Verbindungen im Diagramm 11, in dem die Messdaten in einem Säulendiagramm visualisiert werden. Der frühere Erntetermin von den Äpfeln von Wagersbach, bei dem es sich um Streuobst handelt, liegt in der Nähe der Messpunkte der Äpfel vom zweiten und vierten Erntezeitpunkt aus Markt Hartmannsdorf. Aber im Gegensatz dazu liegt der spätere Erntezeitpunkt der Äpfel aus Wagersbach abseits von den anderen Plantagenanbauäpfeln. Zudem sind die Äpfel aus Haidegg aus Plantagenanbau in einem anderen Quadrant als alle anderen untersuchten Äpfel. Dieser Unterschied zwischen den Äpfeln aus Plantagenanbau ist eventuell auf die unterschiedlichen Standorte der Obstbäume zurückzuführen.

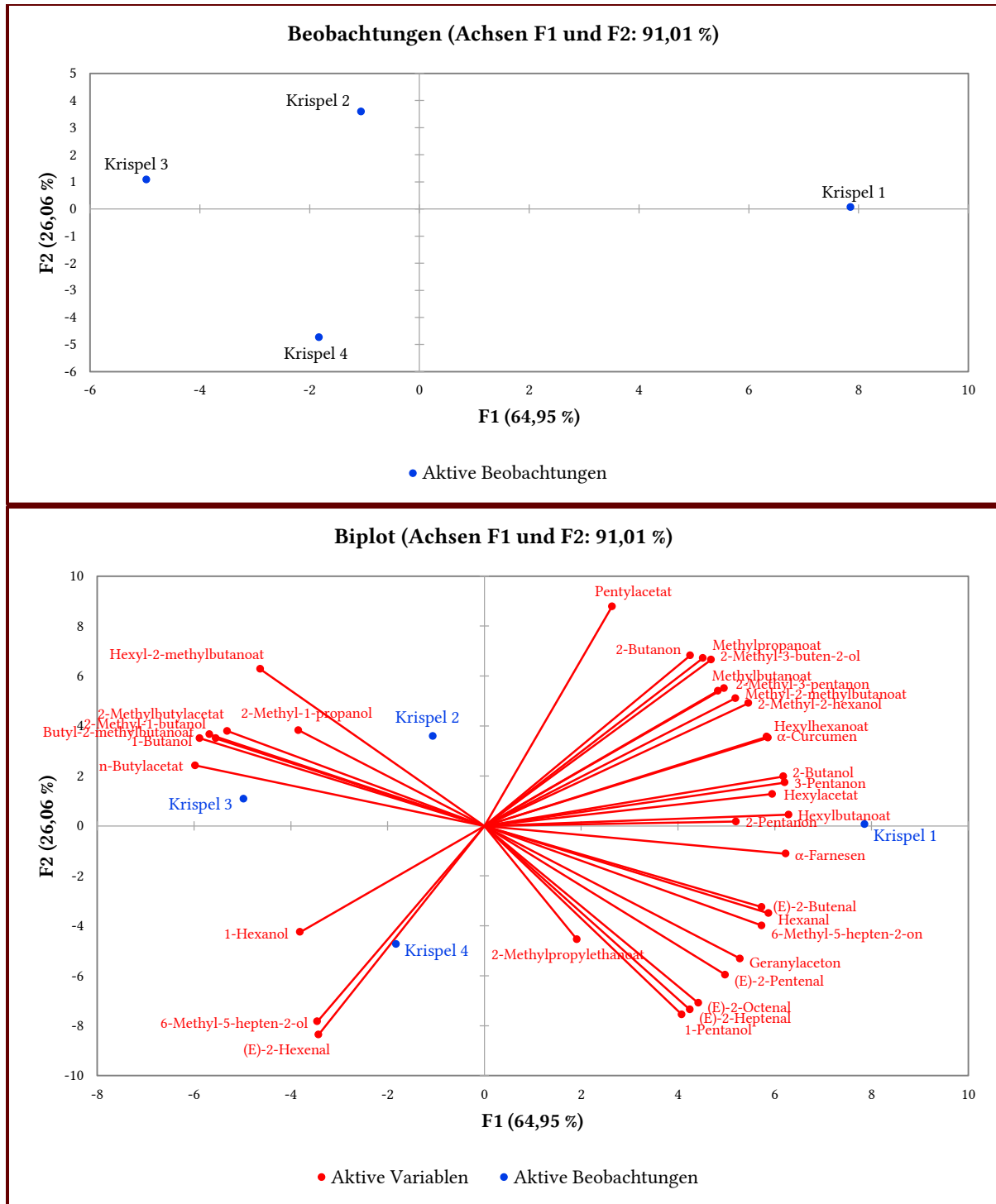


Diagramm 12: HKA mit XLSTAT der Fruchtfleischproben der Ilzer Rose Krispel 1 (03.10.2017), Krispel 2 (09.10.2017), Krispel 3 (18.10.2017) und Krispel 4 (23.10.2017); die Bestimmung erfolgte mittels GC-MS unter Verwendung einer unpolaren analytischen Säule (TIC, n=3)

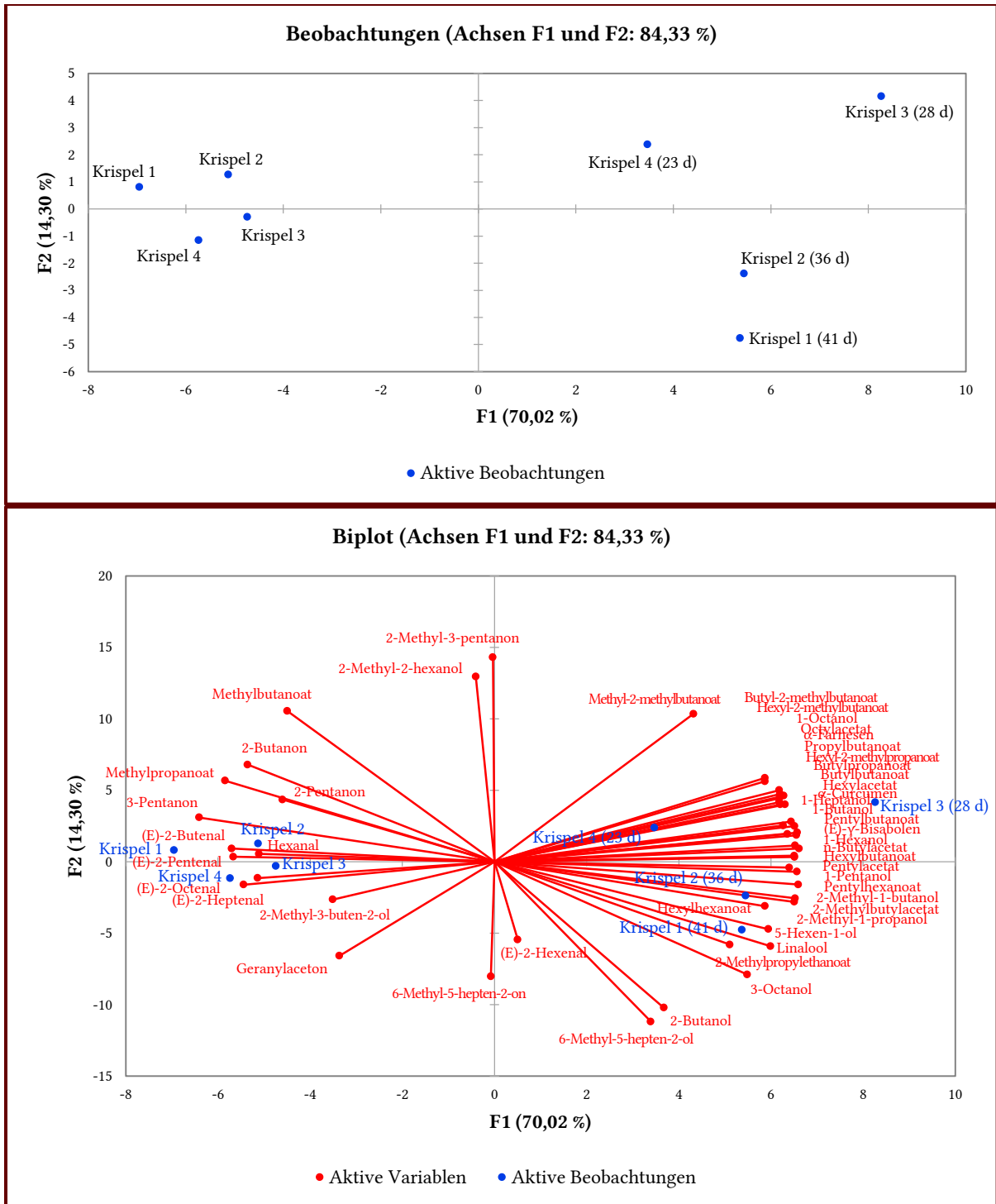


Diagramm 13: HKA mit XLSTAT der Fruchtfleischproben der Ilzer Rose Krispel 1 (03.10.2017), Krispel 2 (09.10.2017), Krispel 3 (18.10.2017), Krispel 4 (23.10.2017), Krispel 1 41 d (Lagerung), Krispel 2 36 d (Lagerung), Krispel 3 28 d (Lagerung) und Krispel 4 23 d (Lagerung); die Bestimmung erfolgte mittels GC-MS unter Verwendung einer unpolaren analytischen Säule (TIC, n=3)

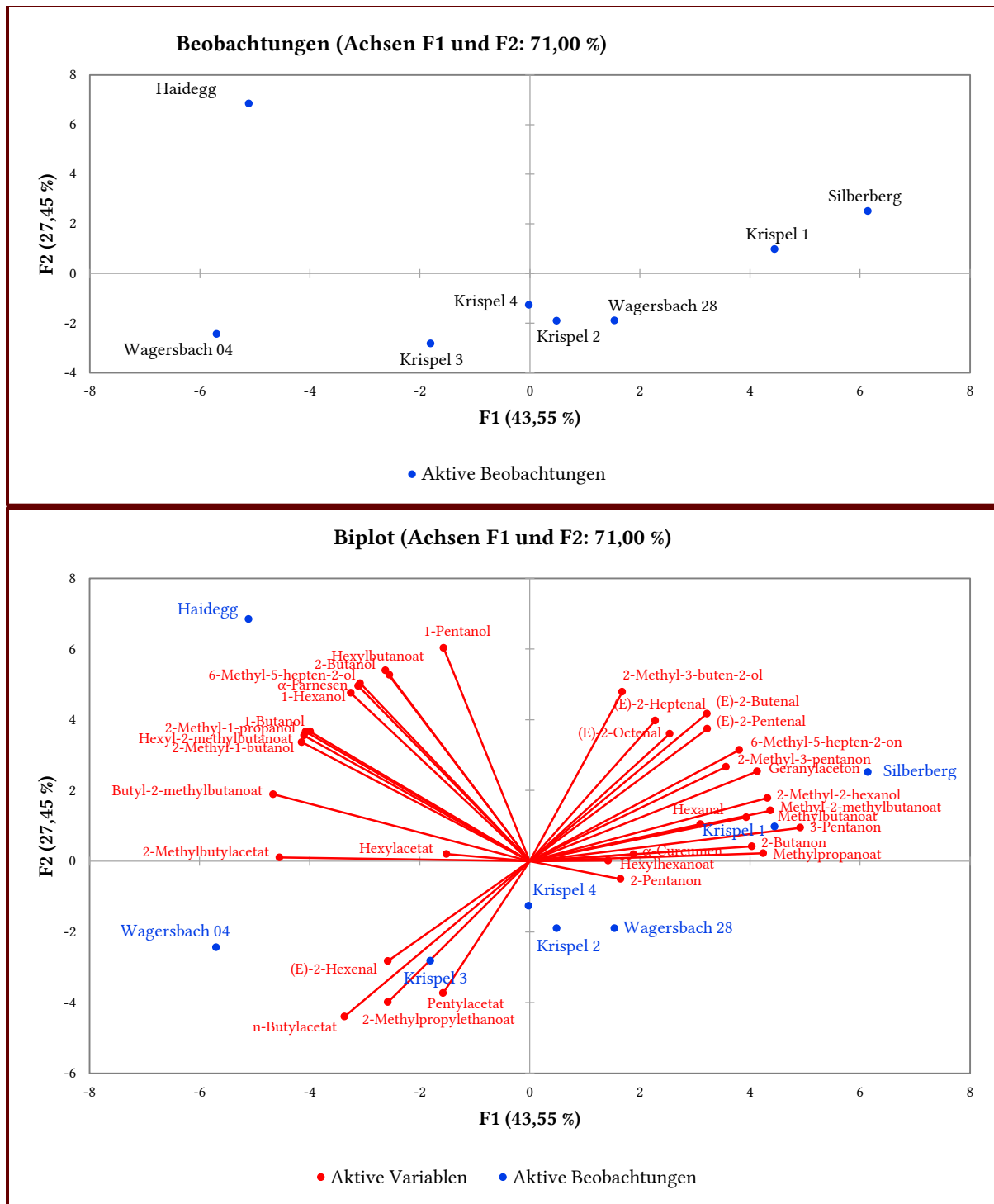


Diagramm 14: HKA mit XLSTAT der Fruchtfleischproben der Ilzer Rose Krispel 1 (03.10.2017), Krispel 2 (09.10.2017), Krispel 3 (18.10.2017), Krispel 4 (23.10.2017), Silberberg (05.10.2017), Haidegg (03.10.2017), Wagersbach 28 (28.09.2017) und Wagersbach 04 (04.10.2017); die Bestimmung erfolgte mittels GC-MS unter Verwendung einer unpolaren analytischen Säule (TIC, n=3)

5.2.2 Abhängigkeit der Ausbildung von flüchtigen Verbindungen der Schale in Bezug auf Erntezeitpunkt und Lagerung

Bei den Analysen der Schale wurden ebenso, wie bei den Fruchtfleischproben, Probenahmen der unterschiedlichen Äpfel gleich nach der Ernte und nachdem eine Lagerung, in einem durchlüfteten Kühlraum bei 5 bis 7 °C von 23 bis 41 Tagen erfolgte, durchgeführt. Mit diesen Probenahmen konnten die Einflüsse von der Reife der Äpfel und der Dauer der Lagerung auf die Ausprägung der Aromastoffe, die sich in der Schale bilden, gemessen und verfolgt werden. In den Tabellen 16 bis 19 sind die ermittelten Ergebnisse der relativen Konzentrationen und OAV-Werte aufgelistet. Die Berechnung der relativen Konzentrationen erfolgte wieder mit den Formeln 5.1 und 5.2 auf Seite 74 und 75 im Unterkapitel 5.2.1 Veränderung der Aromastoffzusammensetzung des Fruchtfleisches in Abhängigkeit von Erntezeitpunkt und Dauer der Lagerung. Die Ergebnisse der Messungen der Schalenproben, sowohl von den nicht gelagerten als auch von den gelagerten Äpfeln, zeigen eine wesentlich größere Vielfalt an detektierten flüchtigen Verbindungen im Vergleich zu den Messungen der Fruchtfleischproben. Das ist vor allem bei der Klasse der Ester zu sehen.

Im Zuge der Betrachtung der Aromastoffausbildung in Abhängigkeit vom Erntezeitpunkt, siehe Diagramm 15, wird eine Abnahme in den relativen Konzentrationen von vielen detektierten Alkoholen mit späterem Erntetermin beobachtet. Die Äpfel werden mit höherem Reifegrad in Bezug auf ihre Festigkeit weicher und die Schale spröder, daher kann Sauerstoff leichter durch die Zellmembrane dringen und die Alkohole abgebaut beziehungsweise zu anderen Verbindungen umgewandelt werden. Sie sind Vorstufen von Estern, Aldehyden und Ketonen (Echeverría, Graell, u. a., 2004). Gleichfalls kommt es bei den Estern mit späterem Ernteverlauf teilweise zu einer Konzentrationsabnahme, andere hingegen nehmen in ihren relativen Konzentrationen zu. Zudem ist zu erkennen, dass einige Ester bei der Analyse des zweiten Erntetermines die höchsten Konzentrationen aufweisen und anschließend wieder in ihren Konzentrationen abnehmen, das gilt zum Beispiel für Butylbutanoat, Hexylbutanoat, Hexyl-2-methylbutanoat und Hexylhexanoat. Das gleiche ist bei den Acetaten, den Aldehyden und Ketonen erkennbar, denn hier nehmen die relativen Konzentrationen entweder mit späterem Erntedatum ab oder steigen bis zur zweiten Ernte und werden anschließend wieder geringer. Dieser Anstieg der Konzentrationen bis zum zweiten Erntezeitpunkt und der darauffolgenden Abnahme ist ebenso bei den detektierten Terpenen beobachtbar. Bei den detektierten Säuren sind eine Abnahme der relativen Konzentration bei der Essigsäure und eine Zunahme der relativen Konzentration bei 2-Methylbutansäure nachweisbar.

Des Weiteren wurden die OAV-Werte der ermittelten Verbindungen berechnet, um diejenigen Verbindungen zu erhalten, die einen Wert über eins haben. Wieder ist eine viel größere Anzahl an Verbindungen am Gesamtaroma beteiligt als im Fruchtfleisch. Die Verbindungen mit den größten OAV-Werten sind beispielsweise Hexylacetat, (E)-2-Butenal, Ethylhexanoat, 2-Methylbutylacetat, (E)-2-Hexenal, Methyl-2-methylbutanoat, Ethyl-2-methylbutanoat, Hexanal, Hexyl-2-methylbutanoat und noch weitere, die in den Tabellen 17 und 19 angeführt sind (Echeverría, Fuentes, u. a., 2004).

Im Bezug auf den Einfluss der Lagerung auf die Ausbildung von flüchtigen Aromastoffen (Diagramm 16) ist zu erkennen, dass bis auf wenige Verbindungen eine Konzentrationszunahme nach Lagerung der Äpfel erfolgte. Zu den Verbindungen, die eine Abnahme der relativen Konzentrationen aufweisen, zählen unter anderem 2-Butanol, (E)-2-Hexen-1-ol, Methyl-2-methylbutanoat, Pentylpropanoat, 2-Methylbutyl-2-methylbutyrat, (Z)-2-Hexen-1-ol-acetat, (E)-2-Pentenal, 2-Pentanon, 3-Pentanon, Geranylaceton und α -Curcumen. Dieser Verlauf der Konzentrationen, nämlich die Erhöhung, entspricht auch den Beobachtungen aus anderen Arbeiten wie (Echeverría, Fuentes, u. a., 2004) über „Fuji“ und (López, Lavitta, u. a., 1998) über „Starking Delicious“.

Tabelle 16: Relative Konzentrationen der Aromastoffe der Apfelschalenproben der Ilzer Rose Krispel 1 (03.10.2017), Krispel 2 (09.10.2017), Krispel 3 (18.10.2017), Krispel 4 (23.10.2017), Silberberg (05.10.2017), Haidegg (03.10.2017), Wagersbach 28 (28.09.2017) und Wagersbach 04 (04.10.2017); die Bestimmung erfolgte mittels GC-MS unter Verwendung einer unpolaren analytischen Säule und die relativen Konzentrationen beziehen sich auf den internen Standard 2-Octanol; (TIC, n=3)

Verbindungen	RI [HP-5]	RI _{Lit.} [HP-5]	Geruchsbeschreibung	Krispel 1 [µg/kg]	Krispel 2 [µg/kg]	Krispel 3 [µg/kg]	Krispel 4 [µg/kg]	Silber- berg [µg/kg]	Haidegg [µg/kg]	Wagers- bach 28 [µg/kg]	Wagers- bach 04 [µg/kg]
Alkohole											
2-Butanol	604,9	600 ²	Wein ^b ; süß, Aprikose ^d	5,03	3,73	1,84	4,07	4,02	15,12	0,91	1,13
2-Methyl-3-buten-2-ol	615	614 ¹	Kräuter, erdig, ölig ^d	22,11	10,61	7,75	15,88	11,44	9,18	5,95	6,95
2-Methyl-1-propanol	631,2	621,4 ²	Wein, Lösungsmittel, bitter ^b ; süß, Karamell, leichte Rösnote ^c ; ätherisch ^d	1,30	3,39	2,27	3,60	3,99	12,45	2,39	7,17
1-Butanol	665,4	660 ¹	medizinisch ^b ; Öl, süß, Whiskey ^d	54,87	143,61	96,62	117,07	93,56	351,07	69,98	103,91
1-Penten-3-ol	683,8	677,9 ²	Butter, scharf ^c ; Meerrettich, grün, tropisch, fruchtig ^d	62,39	73,15	47,89	78,28	50,44	55,35	37,12	53,94
2-Methyl-1-butanol	738,8	733,1 ²	Malz, Zwiebel ^b ; fruchtig, Wein ^d	96,12	230,67	246,45	131,73	276,16	787,26	70,67	478,15
1-Pentanol	766,3	762,5 ²	fruchtig, Balsamico ^b ; scharf, Öl ^d	219,18	153,53	87,29	120,07	171,68	161,26	77,16	94,06
(Z)-2-Penten-1-ol	770,1	769 ¹	grün, Kunststoff, Gummi ^b ; ätherisch, fruchtig ^d	106,57	103,01	67,96	140,47	63,05	92,32	60,48	86,25
(E)-2-Hexen-1-ol	865,6	863,9 ²	grün, Blatt, Walnuss ^b ; frisch, fruchtig, unreif, Banane, belaubt ^d	898,27	543,13	228,23	315,84	562,61	518,48	295,16	510,14
1-Hexanol	867,9	866,5 ²	Harz, grün ^b ; ätherisch, süß, fruchtig ^d	772,15	864,96	427,38	1033,75	932,51	2157,12	479,54	820,87
(E)-Linalool oxid (furanoid) ^b	1087,4	1086 ¹	Blume ^b ; Zitrus, mentholartig ^c	13,49	15,34	12,39	23,76	12,82	101,63	4,16	12,33
Ester											
Ethylpropanoat	711,5	710,8 ²	fruchtig ^b ; süß, Rum, saftig, Traube, Ananas, ätherisch ^d	1,29	5,56	12,48	3,65	4,53	0,39	0,27	0,53
Ethyl-2-methylutanoat	850,4	848,4 ²	Apfel ^b ; fruchtig, süß, Ananaskompott, Drageezuckerl ^c	18,91	47,61	63,33	52,27	56,48	4,86	2,66	4,53
Ethylhexanoat	996,2	1000 ²	fruchtig, frisch, süß ^a ; Apfelschale ^b ; Ananas, wachsig, grüne Banane ^d	370,97	505,89	379,82	694,88	466,02	81,82	94,00	86,72
Methylpropanoat	634,2	625,7 ²	frisch, herb, Rum, fruchtig, Erdbeere, Apfel ^d	23,17	22,93	17,11	19,46	24,46	17,65	17,96	20,23
Methylbutanoat	723,3	719,7 ²	Äther, süß ^b ; fruchtig, Apfel, Banane, Ananas, scharf, cremige Unternote ^d	87,28	85,71	64,84	74,81	88,78	67,79	71,63	81,36
Methyl-2-methyl-butanoat	778,3	775,2 ²	Apfel ^b ; süß, fruchtig, Tutti-Frutti, grün ^d	50,71	49,70	38,74	46,65	56,86	40,42	39,60	45,59
Propylbutanoat	895,9	900 ²	fruchtig, süß, ranzig, Aprikose, Ananas ^d	22,48	53,08	88,69	59,61	41,27	50,97	9,08	60,26
Butylpropanoat	905,7	909,2 ²	erdig, süß, Rose, Banane, reif, Kirsche ^d	25,42	76,91	94,18	44,93	34,04	56,74	5,83	30,35
Methylhexanoat	923,7	924,6 ²	fruchtig ^a ; frisch, süß ^b ; Ananas, Äther ^d	37,20	52,52	44,75	81,39	32,66	26,74	38,13	91,05
Propyl-2-methyl-butanoat	946,5	944,3 ¹	weinartig ^d	4,83	31,62	97,21	18,10	24,29	40,26	1,19	30,50

5 Ergebnisse – 5.2 Das Fruchtfleisch und die Schale

Verbindungen	RI [HP-5]	RI _{Lit.} [HP-5]	Geruchsbeschreibung	Krispel 1 [µg/kg]	Krispel 2 [µg/kg]	Krispel 3 [µg/kg]	Krispel 4 [µg/kg]	Silber- berg [µg/kg]	Haidegg [µg/kg]	Wagers- bach 28 [µg/kg]	Wagers- bach 04 [µg/kg]
Pentylpropanoat	970,9	972 ¹	süß, fruchtig, Aprikose, Ananas ^d	17,84	37,63	61,12	23,71	50,93	29,81	3,58	36,70
Butylbutanoat	993,7	996,4 ²	fruchtig, Banane, süß, Ananas, frisch, reif ^d	275,71	600,45	422,08	662,49	353,49	867,81	282,70	500,12
Butyl-2-methyl- butanoat	1042,7	1041 ¹	grün, fruchtig, Kakao ^d	132,05	628,32	814,16	318,45	208,30	1021,79	25,44	319,61
2-Methylbutyl- butanoat	1058,7	1059,1 ²	fruchtig, Apfel, würzig, buttrig ^d	76,72	138,98	114,97	114,68	175,06	136,87	30,14	170,85
Pentylbutanoat	1091,8	1094,2 ²	Banane ^b ; süß, fruchtig, Ananas, Kirsche, tropisch ^d	74,41	76,67	44,15	65,86	75,86	125,79	32,13	63,03
n-Propylhexanoat	1092,8	1093 ¹	fruchtig ^b ; süß, Ananas, saftig, grün, tropisch ^d	12,35	55,85	106,98	105,49	74,56	119,11	6,09	86,58
Hexylpropanoat	1102,6	1108 ¹	Birne, grün, fruchtig, muffig, modrig ^d	137,23	161,42	137,94	120,16	123,88	193,45	12,77	79,42
2-Methylbutyl-2- methylbutanoat	1106,3	1107 ¹	süß, fruchtig, Ester, grün, Beere, wachsig, Apfel ^d	83,78	230,37	351,28	138,36	249,55	440,41	13,29	234,77
Methyloctanoat	1123,6	1126 ¹	Orange ^b ; wachsig, grün, süß, Kräuter ^d	16,67	18,69	14,91	30,06	13,87	5,90	12,69	31,91
Pentyl-2-methyl- butanoat	1139,9	1139,7 ²	Apfel, fruchtig, tropisch ^d	73,83	223,84	210,31	82,68	112,97	326,66	8,96	142,02
Hexyl-2-methyl- propanoat	1147,6	1150 ¹	süß, grün, fruchtig, Apfel, Birne, Weintraube ^d	58,53	51,35	32,03	64,42	54,34	85,78	10,91	50,01
2-Methylpropyl- hexanoat	1150,6	1150 ¹	süß, fruchtig, Ananas, grün, Pfirsich, tropisch, saftig, grüner Apfel ^d	8,73	19,32	13,94	35,77	19,41	26,57	7,70	30,72
Butylhexanoat	1190	1191,6 ²	fruchtig ^b ; Beere, Ananas, Wein, wachsig, grün, saftig, Apfel ^d	229,35	1147,67	1012,16	2003,17	688,35	2186,65	387,14	1329,46
Hexylbutanoat	1191,5	1192,7 ²	Apfelschale ^b ; grün, süß, fruchtig, Apfel, wachsig, seifig ^d	575,96	655,03	347,97	902,85	608,53	2226,59	325,78	516,41
Hexyl-2-methyl- butanoat	1240,9	1239 ¹	Erdbeere ^b ; grün, wachsig, fruchtig, Apfel, würzig, tropisch, Banane, holzig ^d	3328,03	6845,09	5053,37	4046,36	3863,62	8645,51	490,88	6138,01
Isopentylhexanoat	1254,7	1250 ¹	fruchtig, Banane, Apfel, Ananas, grün ^d	89,64	345,18	313,47	315,76	395,66	526,78	35,63	560,08
Pentylhexanoat	1288,2	1287 ¹	süß, grün, fruchtig, Ananas, Apfel, Birne, fettig, wachsig ^d	69,27	166,65	98,80	163,22	134,56	396,82	57,69	212,21
Butylheptanoat	1289	1289,9 ²	Schnittgras, Ringelblume, Kräuter, fruchtig, Apfel ^d	29,55	61,49	48,75	79,17	53,86	217,98	16,11	55,72
Propyloctanoat	1291,3	1292 ¹	Kokosnuss, Gin ^d	9,20	29,56	39,11	55,09	27,05	26,35	5,22	49,62
Heptyl-2-methyl- butanoat	1337,8	1333 ¹	fruchtig, Apfel ^d	11,26	51,97	38,85	20,22	19,82	62,84	1,82	55,98
Hexylhexanoat	1387,8	1385 ¹	Apfelschale, Pfirsich ^b ; Kräuter, frisch geschnittenes Gras, Gemüse, fruchtig, wachsig, süß ^d	1109,34	2479,38	1368,99	3326,23	1669,40	5911,49	1027,48	3260,13
2-Methylbutyloctanoat	1452,7	1453,3 ¹	-	27,19	110,73	65,80	97,77	69,62	149,85	11,70	235,12
Hexyloctanoat	1584,8	1584 ¹	Kraut, grün, Öl ^b ; fruchtig, wachsig, Beere, Apfel, Ester ^d	44,92	82,45	35,32	100,03	51,45	159,29	36,21	99,05
n-Butylacetat	812,2	814,1 ²	Birne ^b ; ätherisch, Lösungsmittel, fruchtig, Banane, scharf ^d	227,95	713,10	512,58	577,49	264,60	488,90	194,23	277,96

Verbindungen	RI [HP-5]	RI _{Lit.} [HP-5]	Geruchsbeschreibung	Krispel 1 [µg/kg]	Krispel 2 [µg/kg]	Krispel 3 [µg/kg]	Krispel 4 [µg/kg]	Silber- berg [µg/kg]	Haidegg [µg/kg]	Wagers- bach 28 [µg/kg]	Wagers- bach 04 [µg/kg]
2-Methylbutylacetat	878,4	878,5 ²	überreife Frucht, süß, Banane, saftig, Frucht ^d	1504,73	2701,63	2192,87	1968,44	2203,95	2265,14	738,79	2631,87
Pentylacetat	910,8	916 ¹	ätherisch, fruchtig, Banane, Birne, Apfel ^d	290,69	364,82	194,07	190,84	277,19	239,95	90,67	145,40
Hexylacetat	1009,9	1014,1 ²	fruchtig, Kraut ^b ; grün, Banane, Apfel, süß, fettig, frisch, Birne ^d	4975,48	4743,82	2433,59	3731,47	3617,61	3736,82	1728,69	2468,44
(Z)-2-Hexen-1-ol-acetat	1011,9	1014 ¹	süß, Liguster, grün, frisch, Apfelschale, Bananenschale, wachsig, Apfel ^d	5384,13	4205,74	1594,91	2162,85	3137,45	2184,48	1566,76	1990,82
Aldehyde											
(E)-2-Butenal	652,6	648 ¹	-	176,51	95,76	44,40	51,68	82,93	47,02	34,65	33,30
n-Pentanal	697,3	697,2 ²	leicht fruchtig, nussartig, stechend, mandelartig ^a ; Malz ^b ; frisch, grün ^c ; brotartig, beerig, fermentiert ^d	419,39	266,79	159,95	180,15	327,43	163,37	126,25	118,95
(E)-2-Pentenal	756,7	754 ¹	Apfel, Orange, Tomate, scharf ^a ; Erdbeere ^b ; säuerlich, fruchtig ^c ; grün ^d	234,22	124,88	83,52	116,98	91,27	53,65	40,59	37,20
3-Methyl-2-butenal	785,3	783,3 ¹	süß, fruchtig, scharf, gebraten, nussig, Mandel, Kirsche ^d	54,10	24,54	16,01	31,16	22,50	22,03	9,45	12,93
Hexanal	800,9	800 ²	fruchtig ^a ; Gras, Talg, Fett ^b ; grün, Apfel ^c ; frisch, blättrig ^d	764,39	1360,36	1021,87	3250,37	468,54	1073,67	826,82	1213,96
(E)-2-Hexenal	857,1	850 ¹	grün, Blatt, Apfel ^a ; Fett, ranzig ^b ; fruchtig, süßlich ^c ; Banane, käsige, Kräuter ^d	3868,39	5146,80	3558,01	5344,73	2687,35	4022,76	3961,40	4399,17
(E,E)-2,4-Hexadienal	913,3	908,5 ²	frisch, grün, blumig, Zitrus ^a ; zerriebene Blätter ^c ; würzig, wachsig ^d	81,22	105,28	69,66	91,61	51,78	67,05	75,54	74,34
(E)-2-Heptenal ^t	960,8	954,9 ²	grün, mandelartig ^a ; Seife, Fett ^b ; fruchtig, Orange, süß ^c ; scharf, frisch ^d	1139,76	672,53	425,21	588,20	571,63	370,26	293,98	393,32
(E)-2-Octenal	1063,8	1057,7 ²	grünblättrig, fettig, nussig ^a ; fleischig, gebacken, gebraten, fruchtig ^c ; Gurke ^d	222,79	133,35	108,57	163,60	109,27	79,44	57,42	71,44
2(E)-Decenal	1271,3	1262,4 ²	Orange ^a ; medizinisch, Menthol, trocken, stickig ^c ; wachsig, fettig, erdig, grün ^d	38,75	26,47	20,26	26,80	27,91	26,99	14,10	19,39
Ketone											
2-Butanon ^t	-	597 ¹	-	205,33	196,55	140,86	169,19	204,24	155,57	153,44	178,36
2-Pentanon	687,7	684,5 ²	Wein, Aceton ähnlich ^a ; süß, fruchtig, ätherisch, Banane, holzig ^d	55,49	44,67	35,21	46,29	42,24	32,24	45,73	29,99
3-Pentanon	697,5	700 ¹	ätherisch, Aceton ^d	165,70	169,25	126,78	164,14	167,03	141,52	145,41	167,26
Acetoin	715,5	715 ¹	buttrig ^a ; Sahne ^b ; süß, milchig, fettig ^d	10,45	14,74	10,30	21,61	31,85	16,50	11,66	9,52
2-Methyl-3-pentanon	753,5	752 ¹	Minze ^d	34,88	35,02	31,54	42,18	36,15	33,98	30,63	36,87
6-Methyl-5-hepten-2-on	988,9	986,8 ²	Birne, Rhabarber ^a ; Zitrus, grün, muffig, Apfel, fruchtig, Zitronengras ^d	1229,34	735,38	687,78	1538,78	693,19	1775,83	460,00	755,63

5 Ergebnisse – 5.2 Das Fruchtfleisch und die Schale

Verbindungen	RI [HP-5]	RI _{Lit.} [HP-5]	Geruchsbeschreibung	Krispel 1 [µg/kg]	Krispel 2 [µg/kg]	Krispel 3 [µg/kg]	Krispel 4 [µg/kg]	Silber- berg [µg/kg]	Haidegg [µg/kg]	Wagers- bach 28 [µg/kg]	Wagers- bach 04 [µg/kg]
Terpene											
α-Citral	1282,7	1277 ¹	Zitrone, Minze ^b	28,58	19,25	17,30	35,69	20,11	27,75	11,68	17,64
Geranylaceton	1464,7	1456 ¹	frisch, Rose, Blatt, Blume, grün, Magnolie, aldehydisch, fruchtig ^d	44,16	26,41	15,13	24,76	22,74	35,47	13,02	16,21
(E,E)-α-Farnesen ^t	1471,4	1512 ¹	Holz, süß ^b ; Zitrus, Kräuter, Lavendel, Bergamotte, Myrrhe, Neroli, grün ^d	21,10	35,42	24,19	116,54	41,13	101,00	54,70	145,78
(E,E)-α-Farnesen ^t / (E)- α-Bergamoten ^t	1501,9	1512 ¹ /1436 ¹	Holz, süß ^b ; Zitrus, Kräuter, Lavendel, Bergamotte, Myrrhe, Neroli, grün ^d / - Kräuter ^d	21,97	41,37	31,02	122,76	48,67	105,77	50,19	162,19
α-Curcumen ^t	1508,5	1485 ¹	Kräuter ^d	19,23	39,96	30,49	81,28	52,53	77,28	55,99	89,59
α-Farnesen	1519,9	1512 ¹	Holz, süß ^b ; Zitrus, Kräuter, Lavendel, Bergamotte, Myrrhe, Neroli, grün ^d	2313,18	3396,34	2227,69	8233,19	3546,27	6971,15	4538,40	8774,62
Säuren											
Essigsäure	606,4	600 ¹	sauer ^b ; scharf, Essig, stechend ^d	62,24	39,31	18,56	27,32	35,79	22,54	14,33	20,06
2-Methylbutansäure	842	847,2 ²	süß, Erdbeere ^a ; scharf, sauer, Roquefort Käse, fruchtig, schmutzig ^d	11,05	17,23	37,23	215,17	415,19	12,92	4,16	8,99
2-Octanol	998,7	1000 ²	-	240,74	241,00	240,82	240,54	240,46	240,61	240,72	240,42

RI_{Lit.} RI stammt aus einer Datenbank ¹ der Literaturwert des RIs kommt von <https://webbook.nist.gov/chemistry/> (letzter Zugriff am 27.8.2018)
² der Literaturwert des RIs kommt aus der Datenbank der TU Graz des Institutes „RI-Datenbank 190702 Ultra 2“
Geruchsbeschreibung ^a Literaturstelle der Geruchsbeschreibung aus der Datenbank der TU Graz des Institutes „RI-Datenbank 190702 Ultra 2“
^b Literaturstelle der Geruchsbeschreibung <http://www.flavornet.org/flavornet.html> (letzter Zugriff am 27.8.2018)
^c Literaturstelle der Geruchsbeschreibung aus der Datenbank der TU Graz des Institutes „Standard“
^d Literaturstelle der Geruchsbeschreibung <http://thegoodscentcompany.com/> (letzter Zugriff am 27.8.2018)
^t „tentatively identified“, die Identifizierung erfolgte nur anhand des Massenspektrums, da es eine Abweichung des RI's mit dem der Literatur gibt

Tabelle 17: OAV-Werte der Aromastoffe der Apfelschalenproben der Ilzer Rose Krispel 1 (03.10.2017), Krispel 2 (09.10.2017), Krispel 3 (18.10.2017), Krispel 4 (23.10.2017), Silberberg (05.10.2017), Haidegg (03.10.2017), Wagersbach 28 (28.09.2017) und Wagersbach 04 (04.10.2017); interner Standard 2-Octanol; (TIC, n=3)

Verbindungen	RI [HP-5]	RI _{Lit.} [HP-5]	Geruchs- schwellenwert [mg/kg]	Krispel 1 OAV	Krispel 2 OAV	Krispel 3 OAV	Krispel 4 OAV	Silberberg OAV	Haidegg OAV	Wagers- bach 28 OAV	Wagers- bach 04 OAV
Alkohole											
2-Butanol	604,9	600 ²	3,3**	0,0015	0,0011	0,00055	0,0012	0,0012	0,0045	0,00028	0,00033
2-Methyl-3-buten-2-ol	615	614 ¹	1,14**	0,019	0,0096	0,0068	0,014	0,0096	0,0081	0,0053	0,0061
2-Methyl-1-propanol	631,2	621,4 ²	6,5052**	0,00020	0,00052	0,00035	0,00055	0,00061	0,00184	0,00037	0,0011
1-Butanol	665,4	660 ¹	0,5**	0,11	0,28	0,194	0,24	0,188	0,7	0,14	0,2
1-Penten-3-ol	683,8	677,9 ²	0,3581**	0,17	0,20	0,13	0,22	0,14	0,15	0,10	0,15
2-Methyl-1-butanol	738,8	733,1 ²	0,0159**	6,04	14,47	15,72	8,18	17,61	49,69	4,47	30,19
1-Pentanol	766,3	762,5 ²	4**	0,055	0,038	0,022	0,030	0,043	0,040	0,019	0,024
(Z)-2-Penten-1-ol	770,1	769 ¹	0,72**	0,15	0,14	0,09	0,19	0,09	0,13	0,08	0,12
(E)-2-Hexen-1-ol	865,6	863,9 ²	0,2319**	3,88	2,33	0,99	1,38	2,41	2,24	1,29	2,20
1-Hexanol	867,9	866,5 ²	2,5**	0,31	0,34	0,17	0,41	0,37	0,86	0,19	0,33
(E)-Linalool oxid (furanoid) [†]	1087,4	1086 ¹	0,19**	0,068	0,079	0,063	0,13	0,068	0,53	0,022	0,063
Ester											
Ethylpropanoat	711,5	710,8 ²	0,01**	0,13	0,56	1,20	0,36	0,45	0,039	0,027	0,053
Ethyl-2-methylbutanoat	850,4	848,4 ²	0,0001**	190,00	480,00	630,00	520,00	560,00	49,00	27,00	45,00
Ethylhexanoat	996,2	1000 ²	0,001**	370,00	510,00	380,00	700,00	470,00	82,00	94,00	87,00
Methylpropanoat	634,2	625,7 ²	4,6**	0,0050	0,0050	0,0037	0,0041	0,0052	0,0039	0,0039	0,0043
Methylbutanoat	723,3	719,7 ²	0,06**	1,45	1,43	1,08	1,25	1,48	1,13	1,20	1,35
Methyl-2-methylbutanoat	778,3	775,2 ²	0,00025**	204,00	200,00	156,00	188,00	228,00	160,00	160,00	184,00
Propylbutanoat	895,9	900 ²	0,018**	1,22	2,94	4,94	3,33	2,28	2,83	0,51	3,33
Butylpropanoat	905,7	909,2 ²	0,025**	1,00	3,08	3,76	1,80	1,36	2,28	0,23	1,20
Methylhexanoat	923,7	924,6 ²	0,07**	0,53	0,76	0,64	1,16	0,47	0,39	0,54	1,30
Propyl-2-methylbutanoat	946,5	944,3 ¹	0,0002**	24,00	160,00	485,00	90,00	120,00	200,00	6,00	150,00
Pentylpropanoat	970,9	972 ¹	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Butylbutanoat	993,7	996,4 ²	0,1**	2,80	6,00	4,20	6,60	3,50	8,70	2,80	5,00
Butyl-2-methylbutanoat	1042,7	1041 ¹	0,017**	7,65	37,06	47,65	18,82	12,35	60,00	1,47	18,82
2-Methylbutylbutanoat	1058,7	1059,1 ²	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Pentylbutanoat	1091,8	1094,2 ²	0,21**	0,35	0,37	0,21	0,31	0,36	0,62	0,15	0,30
n-Propylhexanoat	1092,8	1093 ¹	0,0055*	2,18	10,18	20,00	20,00	13,64	21,82	1,11	15,82
Hexylpropanoat	1102,6	1108 ¹	0,008**	17,50	20,00	17,50	15,00	15,00	23,75	1,63	9,88
2-Methylbutyl-2-methylbutanoat	1106,3	1107 ¹	0,075**	1,12	3,07	4,67	1,87	3,33	5,87	0,17	3,07
Methyloctanoat	1123,6	1126 ¹	0,2**	0,085	0,095	0,075	0,15	0,070	0,030	0,065	0,16
Pentyl-2-methylbutanoat	1139,9	1139,7 ²	0,0086**	8,60	25,58	24,42	9,65	12,79	38,37	1,05	16,28
Hexyl-2-methylpropanoat	1147,6	1150 ¹	0,006**	9,83	8,50	5,33	10,67	9,00	14,33	1,83	8,33
2-Methylpropylhexanoat	1150,6	1150 ¹	n.a.								
Butylhexanoat	1190	1191,6 ²	0,7**	0,33	1,64	1,44	2,86	0,99	3,13	0,56	1,90
Hexylbutanoat	1191,5	1192,7 ²	0,25**	2,32	2,64	1,40	3,60	2,44	8,92	1,32	2,08

5 Ergebnisse – 5.2 Das Fruchtfleisch und die Schale

Verbindungen	RI [HP-5]	RI _{Lit.} [HP-5]	Geruchs- schwelle [mg/kg]	Krispel 1 OAV	Krispel 2 OAV	Krispel 3 OAV	Krispel 4 OAV	Silberberg OAV	Haidegg OAV	Wagers- bach 28 OAV	Wagers- bach 04 OAV
Hexyl-2-methylbutanoat	1240,9	1239 ¹	0,022**	151,36	311,36	229,55	184,09	175,45	393,18	22,27	279,09
Isopentylhexanoat	1254,7	1250 ¹	0,32**	0,28	1,09	0,97	1,00	1,25	1,66	0,11	1,75
Pentylhexanoat	1288,2	1287 ¹	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Butylheptanoat	1289	1289,9 ²	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Propyloctanoat	1291,3	1292 ¹	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Heptyl-2-methylbutanoat	1337,8	1333 ¹	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Hexylhexanoat	1387,8	1385 ¹	6,4**	0,17	0,39	0,21	0,52	0,26	0,92	0,16	0,51
2-Methylbutyloctanoat	1452,7	1453,3 ¹	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Hexyloctanoat	1584,8	1584 ¹	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
n-Butylacetat	812,2	814,1 ²	0,066**	3,48	10,76	7,73	8,79	3,94	7,42	2,88	4,24
2-Methylbutylacetat	878,4	878,5 ²	0,005**	300,00	540,00	438,00	394,00	440,00	454,00	148,00	526,00
Pentylacetat	910,8	916 ¹	0,043**	6,74	8,37	4,42	4,42	6,51	5,58	2,12	3,49
Hexylacetat	1009,9	1014,1 ²	0,002**	2490,00	2370,00	1215,00	1865,00	1810,00	1870,00	865,00	1235,00
(Z)-2-Hexen-1-ol-acetat	1011,9	1014 ¹	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Aldehyde											
(E)-2-Butenal	652,6	648 ¹	0,0003**	600,00	320,00	146,67	173,33	276,67	156,67	116,67	110,00
n-Pentanal	697,3	697,2 ²	0,012**	35,00	22,50	13,33	15,00	27,50	13,33	10,83	10,00
(E)-2-Pentenal	756,7	754 ¹	0,98**	0,23	0,12	0,086	0,12	0,093	0,055	0,042	0,038
3-Methyl-2-butenal	785,3	783,3 ¹	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Hexanal	800,9	800 ²	0,0045**	168,89	302,22	226,67	722,22	104,44	237,78	184,44	268,89
(E)-2-Hexenal	857,1	850 ¹	0,017**	227,65	302,94	209,41	314,12	158,24	236,47	232,94	258,82
(E,E)-2,4-Hexadienal	913,3	908,5 ²	0,06**	1,35	1,83	1,17	1,53	0,87	1,12	1,27	1,23
(E)-2-Heptenal [†]	960,8	954,9 ²	0,013**	87,69	51,54	33,08	45,38	43,85	28,46	22,31	30,00
(E)-2-Octenal	1063,8	1057,7 ²	0,003**	73,33	43,33	36,67	53,33	36,67	26,33	19,00	23,67
2(E)-Decenal	1271,3	1262,4 ²	0,0003**	130,00	86,67	66,67	90,00	93,33	90,00	46,67	63,33
Ketone											
2-Butanon [†]	-	597 ¹	35,4002**	0,0059	0,0056	0,0040	0,0048	0,0056	0,0045	0,0042	0,0051
2-Pentanon	687,7	684,5 ²	1,38**	0,040	0,033	0,025	0,033	0,030	0,023	0,033	0,022
3-Pentanon	697,5	700 ¹	0,04**	4,25	4,25	3,25	4,00	4,25	3,50	3,75	4,25
Acetoin	715,5	715 ¹	0,014**	0,71	1,07	0,71	1,57	2,29	0,71	0,86	1,14
2-Methyl-3-pentanon	753,5	752 ¹	0,04**	0,88	0,88	0,80	1,05	0,90	0,85	0,78	0,93
6-Methyl-5-hepten-2-on	988,9	986,8 ²	0,068**	18,09	10,88	10,15	22,65	10,15	26,18	6,76	11,18
Terpene											
α-Citral	1282,7	1277 ¹	0,032**	0,91	0,59	0,53	1,13	0,63	0,88	0,38	0,56
Geranylaceton	1464,7	1456 ¹	0,06**	0,73	0,43	0,25	0,42	0,38	0,58	0,22	0,27
(E,E)-α-Farnesen [†]	1471,4	1512 ¹	0,087**	0,24	0,40	0,28	1,38	0,47	1,15	0,63	1,72
(E,E)-α-Farnesen [†] / (E)-α-Bergamoten [†]	1501,9	1512 ¹ / 1436 ¹	0,087** / n.a.	0,25 / n.a.	0,47 / n.a.	0,36 / n.a.	1,38 / n.a.	0,56 / n.a.	1,26 / n.a.	0,57 / n.a.	1,84 / n.a.
α-Curcumen [†]	1508,5	1485 ¹	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
α-Farnesen	1519,9	1512 ¹	0,087**	26,55	39,08	25,63	94,60	40,80	80,11	52,18	100,80

Verbindungen	RI [HP-5]	RI _{Lit.} [HP-5]	Geruchs- schwellenwert [mg/kg]	Krispel 1 OAV	Krispel 2 OAV	Krispel 3 OAV	Krispel 4 OAV	Silberberg OAV	Haidegg OAV	Wagers- bach 28 OAV	Wagers- bach 04 OAV
Säuren											
Essigsäure	606,4	600 ¹	99**	0,00063	0,00039	0,00019	0,00027	0,00036	0,00023	0,00014	0,00020
2-Methylbutansäure	842	847,2 ²	2,2**	0,0050	0,0077	0,017	0,10	0,19	0,0059	0,0019	0,0041

RI_{Lit} RI stammt aus einer Datenbank ¹ der Literaturwert des RIs kommt von <https://webbook.nist.gov/chemistry/> (letzter Zugriff am 27.8.2018)
² der Literaturwert des RIs kommt aus der Datenbank der TU Graz des Institutes „RI-Datenbank 190702 Ultra 2“

^t „tentatively identified“, die Identifizierung erfolgte nur anhand des Massenspektrums, da es eine Abweichung des RI's mit dem der Literatur gibt

^{*} Die ermittelten Geruchsschwellenwerten wurden mit selbst experimentell mit einem Expertenpanel bestimmt

^{**} Die Geruchsschwellenwerten aus ODOUR THRESHOLDS Compilations of odour thresholds values in air, water and other media von L.J. van Gemert (van Gemert, 2011)

Tabelle 18: Relative Konzentrationen der Aromastoffe der Apfelschalenproben der Ilzer Rose Kripel 1 (14.11.2017, 41 Tage Lagerung), Kripel 2 (14.11.2017, 36 Tage Lagerung), Kripel 3 (15.11.2017, 28 Tage Lagerung), Kripel 4 (15.11.2017, 23 Tage Lagerung); die Bestimmung erfolgte mittels GC-MS unter Verwendung einer unpolaren analytischen Säule und die relativen Konzentrationen beziehen sich auf den internen Standard 2-Octanol; (TIC, n=3)

Verbindungen	RI [HP-5]	RI _{Lit.} [HP-5]	Geruchsbeschreibung	Kripel 1 [µg/kg]	Kripel 2 [µg/kg]	Kripel 3 [µg/kg]	Kripel 4 [µg/kg]
Alkohole							
2-Methyl-3-buten-2-ol	607,5	614 ¹	Kräuter, erdig, ölig ^d	65,94	45,14	43,65	33,83
2-Methyl-1-propanol	625,8	621,4 ²	Wein, Lösungsmittel, bitter ^b ; süß, Karamell, leichte Röstnote ^c ; ätherisch ^d	4,51	10,20	7,55	8,25
1-Butanol	662,6	660 ¹	medizinisch ^b ; Öl, süß, Whiskey ^d	355,80	504,43	381,14	332,30
1-Penten-3-ol	682,5	677,9 ²	Butter, scharf ^b ; Meerrettich, grün, tropisch, fruchtig ^d	62,52	57,29	57,74	50,19
2-Methyl-1-butanol	738,9	733,1 ²	Malz, Zwiebel ^b ; fruchtig, Wein ^d	180,03	339,73	238,87	206,22
1-Pentanol	766,4	762,5 ²	fruchtig, Balsamico ^b ; scharf, Öl ^d	267,68	193,11	183,08	133,66
(Z)-2-Penten-1-ol	770,7	769 ¹	grün, Kunststoff, Gummi ^b ; ätherisch, fruchtig ^d	136,23	96,16	118,89	81,45
(E)-2-Hexen-1-ol	866,1	863,9 ²	grün, Blatt, Walnuss ^b ; frisch, fruchtig, unreif, Banane, belaubt ^d	298,79	264,44	285,01	229,00
1-Hexanol	867,9	866,5 ²	Harz, grün ^b ; ätherisch, süß, fruchtig ^d	5360,29	4861,08	4101,58	3237,16
1-Octanol	1069,7	1070,7 ²	chemisch, metallisch, verbrannt ^b ; fruchtig, Orange, Nüsse, ranzig ^c ; wachsig, grün, Rose, Pilz, Zitrus ^d	242,24	190,83	167,57	158,36
(E)-Linalool oxid (furanoid) ^t	1086,9	1086 ¹	Blume ^b ; Zitrus, mentholartig ^c	130,26	133,11	79,72	66,23
Linalool	1105	1100 ²	Blume, Lavendel ^b ; Zitrus, mentholartig ^c ; süß, holzig, bois de rose, Blaubeere, grün, Orange, Rose ^d	477,91	440,02	337,99	327,57
Ester							
Ethylpropanoat	712	710,8 ²	fruchtig ^b ; süß, Rum, saftig, Traube, Ananas, ätherisch ^d	18,09	9,14	1,78	9,51
Ethyl-2-methylbutanoat	850,4	848,4 ²	Apfel ^b ; fruchtig, süß, Ananaskompott, Drageezuckerl ^c	124,93	49,22	33,77	67,98
Ethylhexanoat	996,1	1000 ²	fruchtig, frisch, süß ^a ; Apfelschale ^b ; Ananas, wachsig, grüne Banane ^d	2872,70	1360,05	1231,50	1493,31
Ethylheptanoat	1094,7	1098,9 ²	fruchtig, Ananas, Cognac, Rum, Wein, süß, Banane, Beere ^d	75,77	37,80	35,25	34,35
Methylpropanoat	628,8	625,7 ²	frisch, herb, Rum, fruchtig, Erdbeere, Apfel ^d	22,81	14,10	13,75	11,57
Methylbutanoat	723,7	719,7 ²	Äther, süß ^b ; fruchtig, Apfel, Banane, Ananas, scharf, cremige Unternote ^d	88,91	59,56	59,19	54,04
Propylbutanoat	895,6	900 ²	fruchtig, süß, ranzig, Aprikose, Ananas ^d	215,05	163,66	79,36	131,90
Butylpropanoat	905,3	909,2 ²	erdig, süß, Rose, Banane, reif, Kirsche ^d	232,07	216,70	77,01	102,83
Methylhexanoat	923,4	924,6 ²	fruchtig ^a ; frisch, süß ^b ; Ananas, Äther ^d	825,67	311,50	406,15	399,12
Propyl-2-methylbutanoat	946,1	944,3 ¹	weinartig ^d	33,49	34,68	24,55	19,76
Butylbutanoat	993,3	996,4 ²	fruchtig, Banane, süß, Ananas, frisch, reif ^d	2418,57	2194,13	1544,33	1825,97
Butyl-2-methylbutanoat	1042,4	1041 ¹	grün, fruchtig, Kakao ^d	801,60	763,77	724,01	464,98
2-Methylbutylbutanoat	1058,5	1059,1 ²	fruchtig, Apfel, würzig, buttrig ^d	132,92	130,75	101,64	109,05
Pentylbutanoat	1091,3	1094,2 ²	Banane ^b ; süß, fruchtig, Ananas, Kirsche, tropisch ^d	382,03	337,48	219,22	186,15
n-Propylhexanoat	1092,7	1093 ¹	fruchtig ^b ; süß, Ananas, saftig, grün, tropisch ^d	407,99	292,56	274,66	272,15
Hexylpropanoat	1102,4	1108 ¹	Birne, grün, fruchtig, muffig, modrig ^d	1358,80	1141,06	550,07	360,86
2-Methylbutyl-2-methylbutanoat	1106,5	1107 ¹	süß, fruchtig, Ester, grün, Beere, wachsig, Apfel ^d	60,41	73,12	86,67	64,73
Methyloctanoat	1123,4	1126 ¹	Orange ^b ; wachsig, grün, süß, Kräuter ^d	205,25	93,10	126,49	117,89
Pentyl-2-methylbutanoat	1139,6	1139,7 ²	Apfel, fruchtig, tropisch ^d	150,00	146,74	126,82	77,23
Hexyl-2-methylpropanoat	1147	1150 ¹	süß, grün, fruchtig, Apfel, Birne, Weintraube ^d	111,60	113,96	100,26	72,05
2-Methylpropylhexanoat	1149,9	1150 ¹	süß, fruchtig, Ananas, grün, Pflirsich, tropisch, saftig, grüner Apfel ^d	57,41	37,25	47,67	44,36

Verbindungen	RI [HP-5]	RI _{Lit.} [HP-5]	Geruchsbeschreibung	Krispel 1 [µg/kg]	Krispel 2 [µg/kg]	Krispel 3 [µg/kg]	Krispel 4 [µg/kg]
5-Hexenylbutanoat	1181,6	1183 ¹	-	100,63	61,62	40,78	37,80
Butylhexanoat	1190,4	1191,6 ²	fruchtig ^b ; Beere, Ananas, Wein, wachsig, grün, saftig, Apfel ^d	5625,30	4141,00	5501,06	4602,73
Hexylbutanoat	1191,2	1192,7 ²	Apfelschale ^b ; grün, süß, fruchtig, Apfel, wachsig, seifig ^d	8577,74	6696,24	4743,57	3938,46
Hexyl-2-methylbutanoat	1239,8	1239 ¹	Erdbeere ^b ; grün, wachsig, fruchtig, Apfel, würzig, tropisch, Banane, holzig ^d	13900,97	13164,98	11534,31	7826,79
Isopentylhexanoat	1254	1250 ¹	fruchtig, Banane, Apfel, Ananas, grün ^d	439,35	439,78	449,40	426,37
Pentylhexanoat	1287,9	1287 ¹	süß, grün, fruchtig, Ananas, Apfel, Birne, fettig, wachsig ^d	539,80	407,41	369,75	317,66
Butylheptanoat	1288,7	1289,9 ²	Schnittgras, Ringelblume, Kräuter, fruchtig, Apfel ^d	38,64	36,39	70,01	37,37
Propyloctanoat	1291	1292 ¹	Kokosnuss, Gin ^d	120,02	91,22	93,27	75,11
Heptyl-2-methylbutanoat	1337,1	1333 ¹	fruchtig, Apfel ^d	77,53	93,70	75,36	50,08
Hexylhexanoat	1387,6	1385 ¹	Apfelschale, Pfirsich ^b ; Kräuter, frisch geschnittenes Gras, Gemüse, fruchtig, wachsig, süß ^d	12416,84	8715,86	8432,61	7018,38
Butyloctanoat	1388,8	1388,7 ²	fruchtig ^b ; Butter, Äther, Kräuter, feucht ^d	2189,00	1476,90	1912,63	1423,75
2-Methylbutyloctanoat	1453	1453,3 ¹	-	52,79	64,57	80,10	76,17
Hexyloctanoat	1584,4	1584 ¹	Kraut, grün, Öl ^b ; fruchtig, wachsig, Beere, Apfel, Ester ^d	558,23	376,88	400,64	292,44
Methylpalmitat	1927,6	1927 ¹	ölig, wachsig, fettig ^d	9,45	7,68	7,99	7,55
n-Butylacetat	812,2	814,1 ²	Birne ^b ; ätherisch, Lösungsmittel, fruchtig, Banane, scharf ^d	1551,60	1669,97	674,17	1528,87
2-Methylbutylacetat	878,4	878,5 ²	überreife Frucht, süß, Banane, saftig, Frucht ^d	2843,13	3066,39	1534,88	2251,23
Pentylacetat	910,7	916 ¹	ätherisch, fruchtig, Banane, Birne, Apfel ^d	610,34	599,76	221,05	296,97
Hexylacetat	1010,5	1014,1 ²	fruchtig, Kraut ^b ; grün, Banane, Apfel, süß, fettig, frisch, Birne ^d	15614,36	13417,69	9482,48	9080,35
Octylacetat	1208,3	1212,3 ²	grün, erdig, Pilz, Kraut, wachsig ^d	124,34	97,04	97,84	88,99
Aldehyde							
(E)-2-Butenal	648,9	648 ¹	-	97,27	85,96	70,27	58,88
2-Methylbutanal	664,2	661 ¹	grün, mandelartig, Kaffee ^a ; Kakao ^b ; muffig, schokoladig ^d	22,83	41,96	30,55	34,33
n-Pentanal	697,6	697,2 ²	leicht fruchtig, nussartig, stechend, mandelartig ^a ; Malz ^b ; frisch, grün ^c ; brotartig, beerig, fermentiert ^d	172,88	153,86	191,09	139,38
(E)-2-Pentenal	757,3	754 ¹	Apfel, Orange, Tomate, scharf ^a ; Erdbeere ^b ; säuerlich, fruchtig ^c ; grün ^d	81,27	86,22	49,00	51,87
3-Methyl-2-butenal	785,9	783,3 ¹	süß, fruchtig, scharf, gebraten, nussig, Mandel, Kirsche ^d	151,26	119,37	106,41	86,61
Hexanal	800,6	800 ²	fruchtig ^a ; Gras, Talg, Fett ^b ; grün, Apfel ^c ; frisch, blättrig ^d	6836,33	5537,75	6245,34	6257,82
(E)-2-Hexenal	857,1	850 ¹	grün, Blatt, Apfel ^a ; Fett, ranzig ^b ; fruchtig, süßlich ^c ; Banane, käsig, Kräuter ^d	7377,47	8162,56	5484,66	6491,07
(E,E)-2,4-Hexadienal	913,5	908,5 ²	frisch, grün, blumig, Zitrus ^a ; zerriebene Blätter ^c ; würzig, wachsig ^d	84,41	89,24	66,57	71,63
(E)-2-Heptenal ¹	961,3	954,9 ²	grün, mandelartig ^a ; Seife, Fett ^b ; fruchtig, Orange, süß ^c ; scharf, frisch ^d	834,25	715,91	616,39	562,23
n-Octanal	1006,1	1002,9 ²	fettig ^a ; Seife, Zitrone, grün ^b ; Backwaren im Plastiksack, fruchtig, Orange, Orangenschale ^c	106,95	82,52	106,38	95,68
(E)-2-Octenal	1064,6	1057,7 ²	grünblättrig, fettig, nussig ^a ; fleischig, gebacken, gebraten, fruchtig ^c ; Gurke ^d	232,22	203,55	212,70	200,17
Nonanal	1108,7	1104,5 ²	starker fettiger Geruch mit einer Orangen- und Rosennote, fruchtig ^a ; Zitrusfrüchte, grün ^b ; wachsig, aldehydisch, Rose, frisch, Orangenschale ^d	164,18	136,97	109,44	103,37
2(E)-Decenal	1271,7	1262,4 ²	Orange ^a ; medizinisch, Menthol, trocken, stickig ^c ; wachsig, fettig, erdig, grün ^d	29,29	27,27	21,05	18,66
Ketone							
2-Butanon ¹	-	597 ¹	-	205,03	158,64	159,07	140,82
Acetoin	715,7	715 ¹	buttrig ^a ; Sahne ^b ; süß, milchig, fettig ^d	26,88	47,82	63,88	36,87
2-Methyl-3-pentanone	753,3	752 ¹	Minze ^d	168,56	119,57	85,45	84,05
6-Methyl-5-hepten-2-on	989,2	986,8 ²	Birne, Rhabarber ^a ; Zitrus, grün, muffig, Apfel, fruchtig, Zitronengras ^d	12384,82	11348,30	8393,73	8270,30
6-Methyl-3,5,-heptadien-2-on	1113,1	1107 ¹	Zimt, Kokosnuss, Gewürze, holzig, süß, krautig, grün ^d	91,42	88,52	69,03	64,17

5 Ergebnisse – 5.2 Das Fruchtfleisch und die Schale

Verbindungen	RI [HP-5]	RI _{Lit.} [HP-5]	Geruchsbeschreibung	Krispel 1 [µg/kg]	Krispel 2 [µg/kg]	Krispel 3 [µg/kg]	Krispel 4 [µg/kg]
Terpene							
α-Citral	1282,3	1277 ¹	Zitrone, Minze ^b	194,22	180,78	145,71	134,64
(Z)-β-Farnesen ^t	1467,3	1460 ¹	Zitrus, grün ^b	261,23	154,33	184,68	164,35
(E,E)-α-Farnesen ^t	1470,9	1512 ¹	Holz, süß ^b ; Zitrus, Kräuter, Lavendel, Bergamotte, Myrrhe, Neroli, grün ^d	552,57	312,62	357,13	313,49
(E,E)-α-Farnesen ^t / (E)-α-Bergamoten ^t	1502,4	1512 ¹ / 1436 ¹	Holz, süß ^b ; Zitrus, Kräuter, Lavendel, Bergamotte, Myrrhe, Neroli, grün ^d / -	812,31	459,88	527,41	465,17
α-Farnesen	1521,8	1512 ¹	Holz, süß ^b ; Zitrus, Kräuter, Lavendel, Bergamotte, Myrrhe, Neroli, grün ^d	33017,41	20886,24	23233,77	20755,73
Säuren							
Essigsäure	-	600 ¹	sauer ^b ; scharf, Essig, stechend ^d	76,60	71,67	67,06	49,31
2-Methylbutansäure	836,4	847,2 ²	süß, Erdbeere ^a ; scharf, sauer, Roquefort Käse, fruchtig, schmutzig ^d	12,84	23,55	38,86	40,15
Hexansäure	963,2	964 ¹	stickig ^a ; Schweiß ^b ; sauer, fettig, Käse ^d	224,29	128,56	212,76	243,94
2-Octanol	999	1000 ²	-	240,91	241,02	241,02	240,75

RI_{Lit.} RI stammt aus einer Datenbank ¹ der Literaturwert des RIs kommt von <https://webbook.nist.gov/chemistry/> (letzter Zugriff am 27.8.2018)
² der Literaturwert des RIs kommt aus der Datenbank der TU Graz des Institutes „RI-Datenbank 190702 Ultra 2“

Geruchsbeschreibung ^a Literaturstelle der Geruchsbeschreibung aus der Datenbank der TU Graz des Institutes „RI-Datenbank 190702 Ultra 2“
^b Literaturstelle der Geruchsbeschreibung <http://www.flavornet.org/flavornet.html> (letzter Zugriff am 27.8.2018)
^c Literaturstelle der Geruchsbeschreibung aus der Datenbank der TU Graz des Institutes „Standard“
^d Literaturstelle der Geruchsbeschreibung <http://thegoodscentcompany.com/> (letzter Zugriff am 27.8.2018)

^t „tentatively identified“, die Identifizierung erfolgte nur anhand des Massenspektrums, da es eine Abweichung des RI's mit dem der Literatur gibt

Tabelle 19: OAV-Werte der Aromastoffe der Apfelschalenproben der Ilzer Rose Kripel 1 (14.11.2017, 41 Tage Lagerung), Kripel 2 (14.11.2017, 36 Tage Lagerung), Kripel 3 (15.11.2017, 28 Tage Lagerung), Kripel 4 (15.11.2017, 23 Tage Lagerung); interner Standard 2-Octanol; (TIC, n=3)

Verbindungen	RI [HP-5]	RI _{Lit.} [HP-5]	Geruchsschwellenwert [mg/kg]	Kripel 1 OAV	Kripel 2 OAV	Kripel 3 OAV	Kripel 4 OAV
Alkohole							
2-Methyl-3-buten-2-ol	607,5	614 ¹	1,14**	0,058	0,039	0,039	0,030
2-Methyl-1-propanol	625,8	621,4 ²	6,5052**	0,0007	0,0015	0,0012	0,0013
1-Butanol	662,6	660 ¹	0,5**	0,72	1,00	0,76	0,66
1-Penten-3-ol	682,5	677,9 ²	0,3581**	0,18	0,16	0,16	0,14
2-Methyl-1-butanol	738,9	733,1 ²	0,0159**	11,32	21,38	15,09	13,21
1-Pentanol	766,4	762,5 ²	4**	0,068	0,048	0,045	0,033
(Z)-2-Penten-1-ol	770,7	769 ¹	0,72**	0,19	0,13	0,17	0,11
(E)-2-Hexen-1-ol	866,1	863,9 ²	0,2319**	1,29	1,12	1,25	0,99
1-Hexanol	867,9	866,5 ²	2,5**	2,14	1,94	1,64	1,30
1-Octanol	1069,7	1070,7 ²	0,1258**	1,91	1,51	1,35	1,27
(E)-Linalool oxid (furanoid) [†]	1086,9	1086 ¹	0,19**	0,68	0,68	0,42	0,35
Linalool	1105	1100 ²	0,006**	80,00	73,33	56,67	55,00
Ester							
Ethylpropanoat	712	710,8 ²	0,01**	1,80	0,91	0,18	1,00
Ethyl-2-methylbutanoat	850,4	848,4 ²	0,0001**	1200,00	490,00	340,00	680,00
Ethylhexanoat	996,1	1000 ²	0,001**	2870,00	1360,00	1230,00	1490,00
Ethylheptanoat	1094,7	1098,9 ²	0,0019**	40,00	20,00	18,42	17,89
Methylpropanoat	628,8	625,7 ²	4,6**	0,0050	0,0030	0,0030	0,0026
Methylbutanoat	723,7	719,7 ²	0,06**	1,48	1,00	0,98	0,90
Propylbutanoat	895,6	900 ²	0,018**	12,22	8,89	4,39	7,22
Butylpropanoat	905,3	909,2 ²	0,025**	9,20	8,80	3,08	4,00
Methylhexanoat	923,4	924,6 ²	0,07**	11,86	4,43	5,86	5,71
Propyl-2-methylbutanoat	946,1	944,3 ¹	0,0002**	165,00	175,00	125,00	100,00
Butylbutanoat	993,3	996,4 ²	0,1**	24,20	21,90	15,40	18,30
Butyl-2-methylbutanoat	1042,4	1041 ¹	0,017**	47,06	44,71	42,35	27,06
2-Methylbutylbutanoat	1058,5	1059,1 ²	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Pentylbutanoat	1091,3	1094,2 ²	0,21**	1,81	1,62	1,05	0,90
n-Propylhexanoat	1092,7	1093 ¹	0,0055*	74,55	52,73	49,09	49,09
Hexylpropanoat	1102,4	1108 ¹	0,008**	170,00	142,50	68,75	45,00
2-Methylbutyl-2-methylbutanoat	1106,5	1107 ¹	0,075**	0,80	0,97	1,16	0,87
Methyloctanoat	1123,4	1126 ¹	0,2**	1,05	0,47	0,65	0,60
Pentyl-2-methylbutanoat	1139,6	1139,7 ²	0,0086**	17,44	17,44	15,12	8,95
Hexyl-2-methylpropanoat	1147	1150 ¹	0,006**	18,33	18,33	16,67	12,00
2-Methylpropylhexanoat	1149,9	1150 ¹	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
5-Hexenylbutanoat	1181,6	1183 ¹	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Butylhexanoat	1190,4	1191,6 ²	0,7**	8,04	5,91	7,86	6,57
Hexylbutanoat	1191,2	1192,7 ²	0,25**	34,32	26,80	18,96	15,76

5 Ergebnisse – 5.2 Das Fruchtfleisch und die Schale

Verbindungen	RI [HP-5]	RI _{Lit.} [HP-5]	Geruchsschwellenwert [mg/kg]	Krispel 1 OAV	Krispel 2 OAV	Krispel 3 OAV	Krispel 4 OAV
Hexyl-2-methylbutanoat	1239,8	1239 ¹	0,022**	631,82	598,18	524,09	355,91
Isopentylhexanoat	1254	1250 ¹	0,32**	1,38	1,38	1,41	1,34
Pentylhexanoat	1287,9	1287 ¹	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Butylheptanoat	1288,7	1289,9 ²	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Propyloctanoat	1291	1292 ¹	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Heptyl-2-methylbutanoat	1337,1	1333 ¹	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Hexylhexanoat	1387,6	1385 ¹	6,4**	1,94	1,36	1,32	1,10
Butyloctanoat	1388,8	1388,7 ²	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
2-Methylbutyloctanoat	1453	1453,3 ¹	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Hexyloctanoat	1584,4	1584 ¹	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Methylpalmitat	1927,6	1927 ¹	>2**	0,0048	0,0039	0,0040	0,0038
n-Butylacetat	812,2	814,1 ²	0,066**	23,48	25,30	10,15	23,18
2-Methylbutylacetat	878,4	878,5 ²	0,005**	568,00	614,00	306,00	450,00
Pentylacetat	910,7	916 ¹	0,043**	14,19	13,95	5,12	6,98
Hexylacetat	1010,5	1014,1 ²	0,002**	7805,00	6710,00	4740,00	4540,00
Octylacetat	1208,3	1212,3 ²	0,012**	10,00	8,08	8,17	7,42
Aldehyde							
(E)-2-Butenal	648,9	648 ¹	0,0003**	323,33	286,67	233,33	196,67
2-Methylbutanal	664,2	661 ¹	0,001**	23,00	42,00	31,00	34,00
n-Pentanal	697,6	697,2 ²	0,012**	14,17	12,50	15,83	11,67
(E)-2-Pentenal	757,3	754 ¹	0,98**	0,083	0,088	0,050	0,053
3-Methyl-2-butenal	785,9	783,3 ¹	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Hexanal	800,6	800 ²	0,0045**	1520,00	1231,11	1388,89	1391,11
(E)-2-Hexenal	857,1	850 ¹	0,017**	434,12	480,00	322,35	381,76
(E,E)-2,4-Hexadienal	913,5	908,5 ²	0,06**	1,40	1,48	1,12	1,20
(E)-2-Heptenal [†]	961,3	954,9 ²	0,013**	63,85	55,38	47,69	43,08
n-Octanal	1006,1	1002,9 ²	0,000587**	187,39	141,40	187,39	163,54
(E)-2-Octenal	1064,6	1057,7 ²	0,003**	76,67	66,67	70,00	66,67
Nonanal	1108,7	1104,5 ²	0,0011**	145,45	127,27	100,00	90,91
2(E)-Decenal	1271,7	1262,4 ²	0,0003**	96,67	90,00	70,00	63,33
Ketone							
2-Butanon [†]	-	597 ¹	35,4002**	0,0059	0,0045	0,0045	0,0040
Acetoin	715,7	715 ¹	0,014**	1,93	3,43	4,57	2,64
2-Methyl-3-pentanon	753,3	752 ¹	0,04**	4,25	3,00	2,13	2,10
6-Methyl-5-hepten-2-on	989,2	986,8 ²	0,068**	182,06	166,91	123,38	121,62
6-Methyl-3,5,-heptadien-2-on	1113,1	1107 ¹	0,375**	0,24	0,24	0,18	0,17
Terpene							
α-Citral	1282,3	1277 ¹	0,032**	5,94	5,63	4,69	4,06
(Z)-β-Farnesen [†]	1467,3	1460 ¹	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
(E,E)-α-Farnesen [†]	1470,9	1512 ¹	0,087**	6,32	3,56	4,14	3,56
(E,E)-α-Farnesen [†] / (E)-α-Bergamoten [†]	1502,4	1512 ¹ / 1436 ¹	0,087** / n.a.	9,31** / n.a.	5,29** / n.a.	6,09** / n.a.	5,40** / n.a.

Verbindungen	RI [HP-5]	RI _{Lit.} [HP-5]	Geruchsschwellenwert [mg/kg]	Krispel 1 OAV	Krispel 2 OAV	Krispel 3 OAV	Krispel 4 OAV
α-Farnesen	1521,8	1512 ¹	0,087**	379,54	240,11	267,01	238,62
Säuren							
Essigsäure	-	600 ¹	99**	0,00078	0,00073	0,00068	0,00049
2-Methylbutansäure	836,4	847,2 ²	2,2**	0,0059	0,011	0,018	0,018
Hexansäure	963,2	964 ¹	3**	0,073	0,043	0,070	0,080

RI_{Lit.} RI stammt aus einer Datenbank ¹ der Literaturwert des RIs kommt von <https://webbook.nist.gov/chemistry/> (letzter Zugriff am 27.8.2018)

² der Literaturwert des RIs kommt aus der Datenbank der TU Graz des Institutes „RI-Datenbank 190702 Ultra 2“

^t „tentatively identified“, die Identifizierung erfolgte nur anhand des Massenspektrums, da es eine Abweichung des RI's mit dem der Literatur gibt

* Die ermittelten Geruchsschwellenwerten wurden mit selbst experimentell mit einem Expertenpanel bestimmt

** Die Geruchsschwellenwerten aus ODOUR THRESHOLDS Compilations of odour thresholds values in air, water and other media von L.J. van Gemert (van Gemert, 2011)

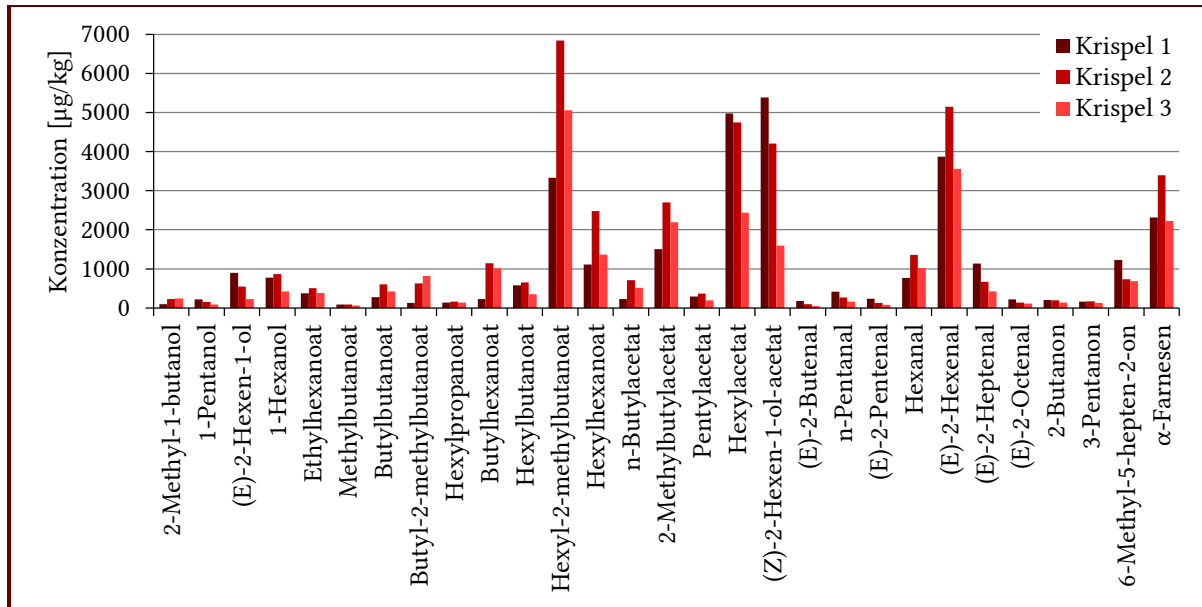


Diagramm 15: Vergleich der ermittelten relativen Konzentrationen ausgewählter Verbindungen von der Schale der ersten, zweiten und dritten Ernte der Äpfel aus Markt Hartmannsdorf; die Bestimmung erfolgte mittels GC-MS unter Verwendung einer unpolaren analytischen Säule und die relativen Konzentrationen beziehen sich auf den internen Standard 2-Octanol; (TIC, n=3)

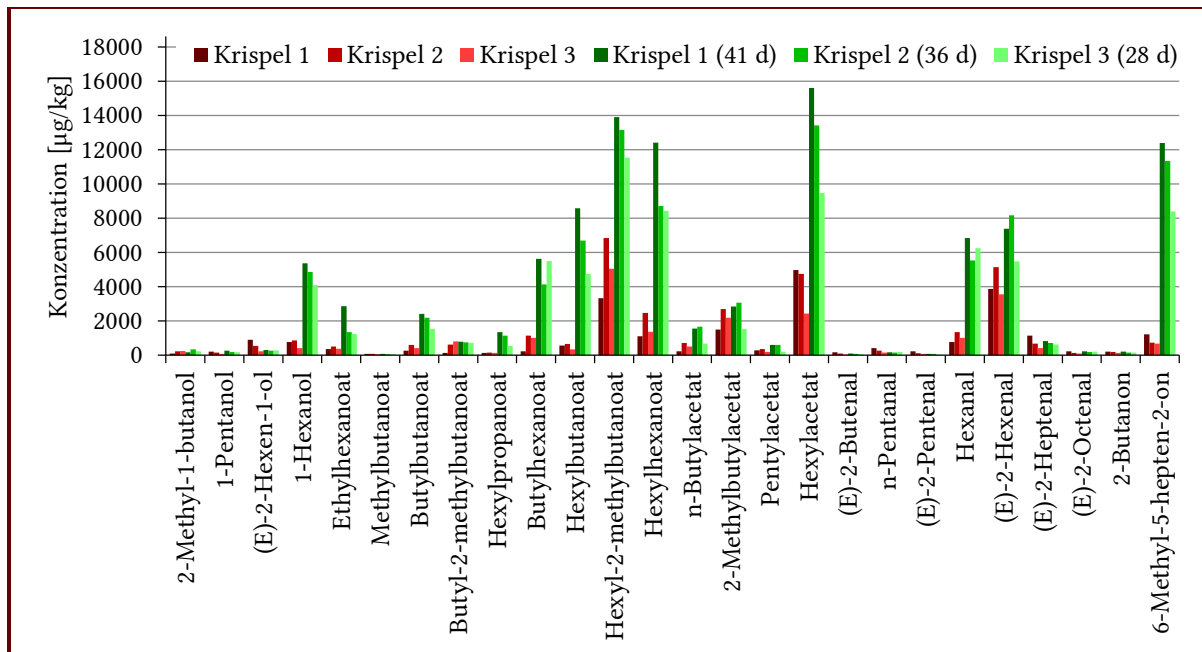


Diagramm 16: Vergleich der ermittelten relativen Konzentrationen ausgewählter Verbindungen von der Schale der Äpfel aus Markt Hartmannsdorf Krispel 1 (03.10.2017), Krispel 2 (09.10.2017), Krispel 3 (18.10.2017), Krispel 1 41 d (Lagerung), Krispel 2 36 d (Lagerung) und Krispel 3 28 d (Lagerung); die Bestimmung erfolgte mittels GC-MS unter Verwendung einer unpolaren analytischen Säule und die relativen Konzentrationen beziehen sich auf den internen Standard 2-Octanol; (TIC, n=3)

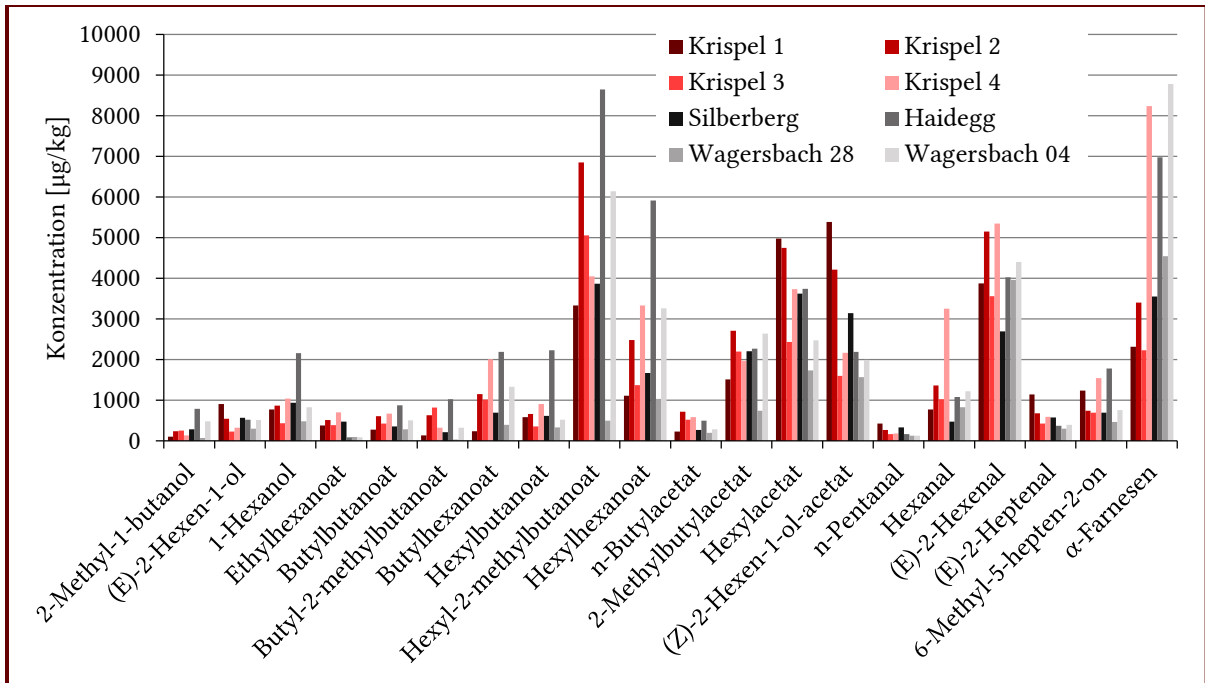


Diagramm 17: Vergleich der ermittelten relativen Konzentrationen ausgewählter Verbindungen vom Fruchtfleisch der Äpfel aus Markt Hartmannsdorf, Silberberg, Haidegg und Wagersbach; die Bestimmung erfolgte mittels GC-MS unter Verwendung einer unpolaren analytischen Säule und die relativen Konzentrationen beziehen sich auf den internen Standard 2-Octanol; (TIC, n=3)

Anhand der statistischen Auswertung der Ilzer Rose Äpfel aus Markt Hartmannsdorf direkt nach der Probenahme (Diagramm 18) ist zu erkennen, dass der Erntezeitpunkt bei der Ausbildung der Aromastoffe in der Schale eine sehr wichtige Rolle spielt. Die erste Ernte Krispel 1 liegt auf der Seite des HKA-Plots mit den Verbindungen, die bevorzugt mit grün, frisch und unreif beschrieben werden. Hingegen befindet sich der Erntetermin Krispel 3 in dem Quadranten, in dem die Verbindungen mit fruchtig und süß assoziiert werden. Analog zum Fruchtfleisch befinden sich bei dem Vergleich der Proben direkt nach dem Ernten und der Lagerung die unterschiedlichen Apfelproben auf gegenüberliegenden Seiten. Jene nach Lagerung weisen eine deutlich höhere Anzahl an Verbindungen auf, mit denen sie korrelieren (Diagramm 19).

Bei der Untersuchung, ob Plantagenanbau oder Streuobstanbau große Auswirkungen auf die detektierbaren Aromastoffe hat, konnte kein eindeutiger Einfluss der Anbaumethode, wie zuvor bei dem Vergleich des Fruchtfleisches, ermittelt werden. Die graphische Darstellung erfolgt als HKA im Diagramm 20 und als Säulendiagramm im Diagramm 17. Die Äpfel aus Wagersbach, die am 28.9.2017 geerntet wurden, liegen in einem anderen Quadranten und zeigen somit eine Varianz zu den anderen Äpfeln auf. Dies ist ein Unterschied zu den Fruchtfleischergebnissen, bei denen der spätere Erntetermin jener war, der sich von dem Plantagenanbau unterscheidet. Zudem liegen bei der Schale die Äpfel aus Haidegg ebenso ein wenig abseits von den anderen.

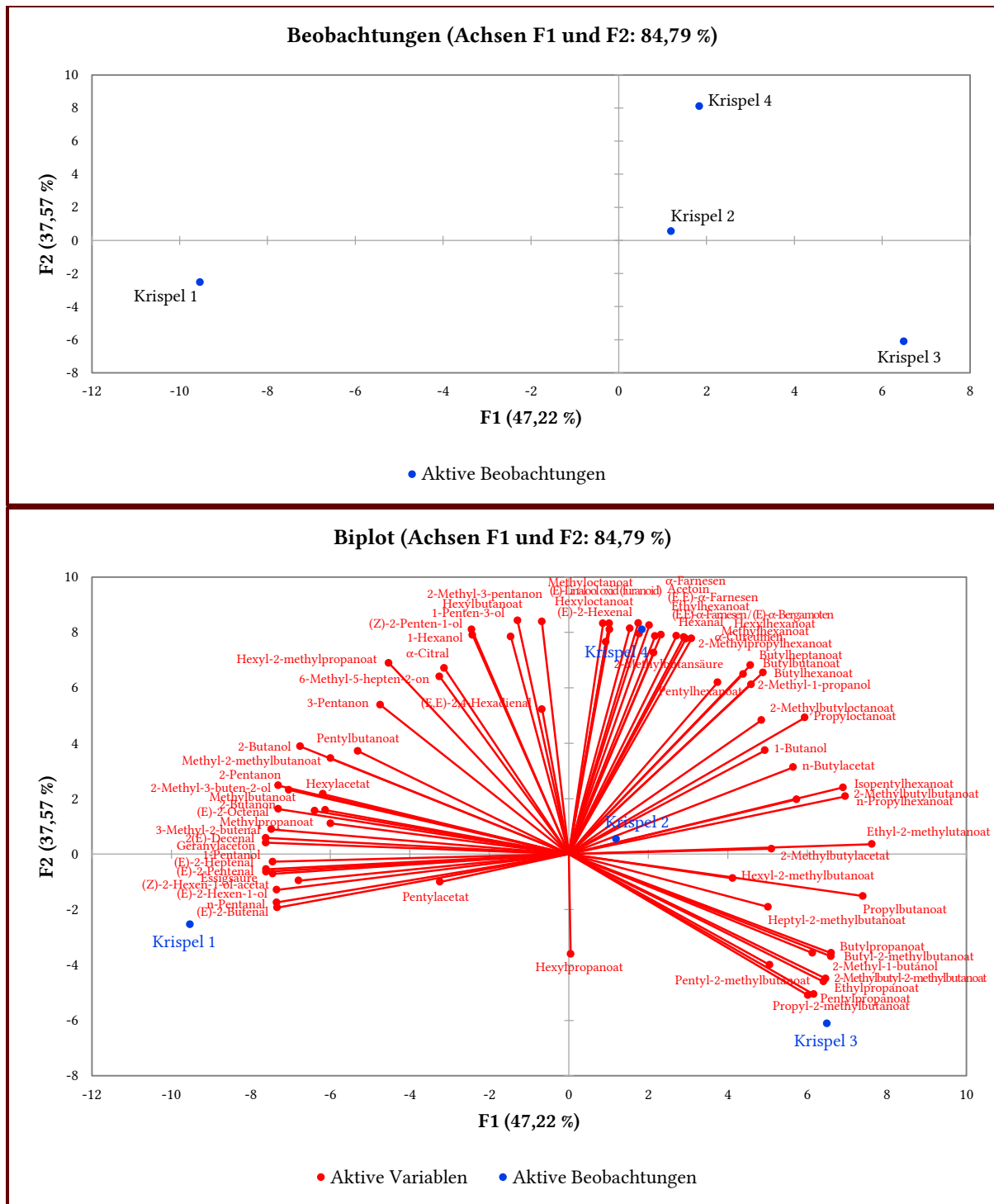


Diagramm 18: HKA mit XLSTAT der Apfelschalenproben der Ilzer Rose Krispel 1 (03.10.2017), Krispel 2 (09.10.2017), Krispel 3 (18.10.2017) und Krispel 4 (23.10.2017); die Bestimmung erfolgte mittels GC-MS unter Verwendung einer unpolaren analytischen Säule (TIC, n=3)

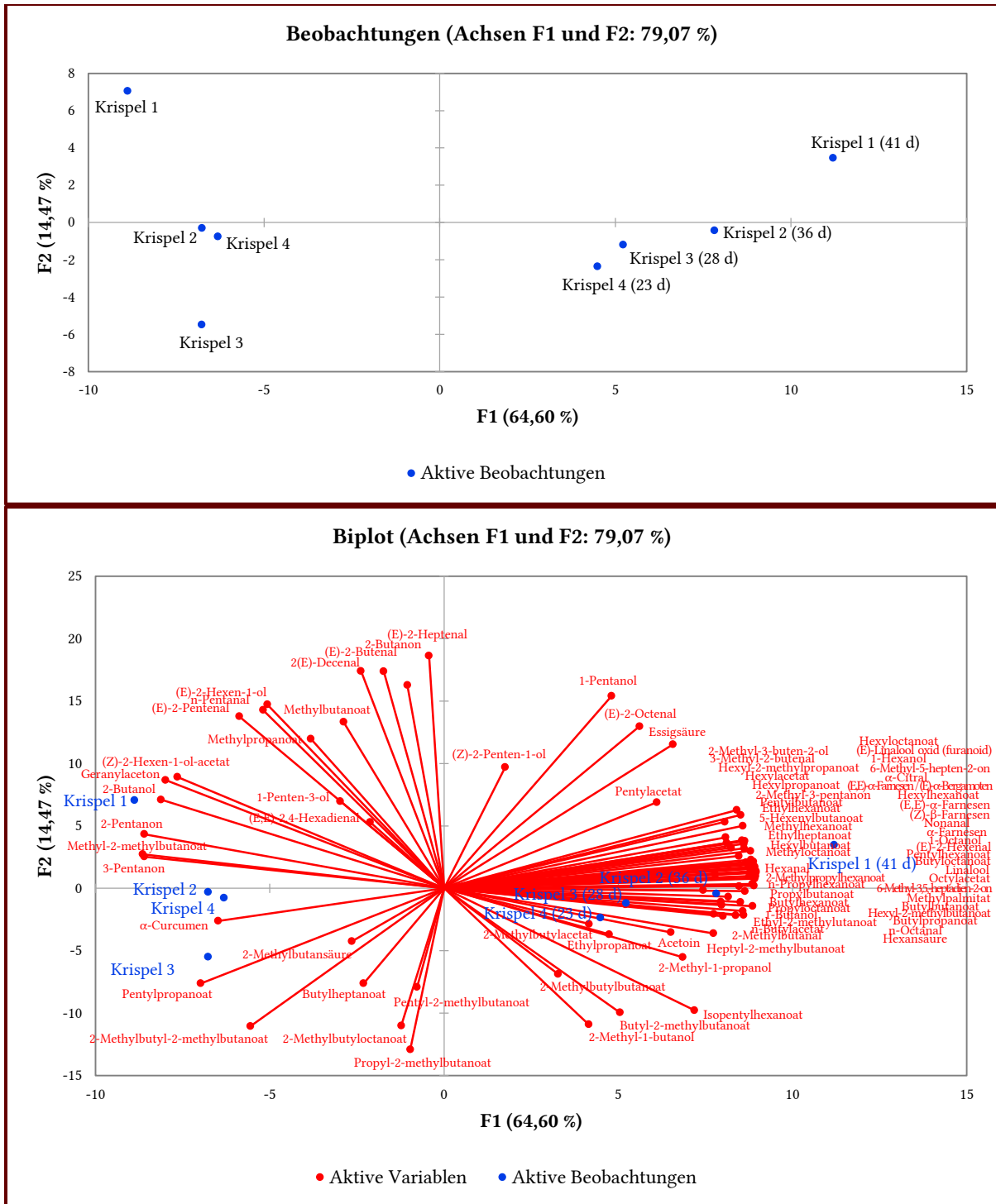


Diagramm 19: HKA mit XLSTAT der Apfelschalenproben der Ilzer Rose Krispel 1 (03.10.2017), Krispel 2 (09.10.2017), Krispel 3 (18.10.2017), Krispel 4 (23.10.2017), Krispel 1 41 d (Lagerung), Krispel 2 36 d (Lagerung), Krispel 3 28 d (Lagerung) und Krispel 4 23 d (Lagerung); die Bestimmung erfolgte mittels GC-MS unter Verwendung einer unpolaren analytischen Säule (TIC, n=3)

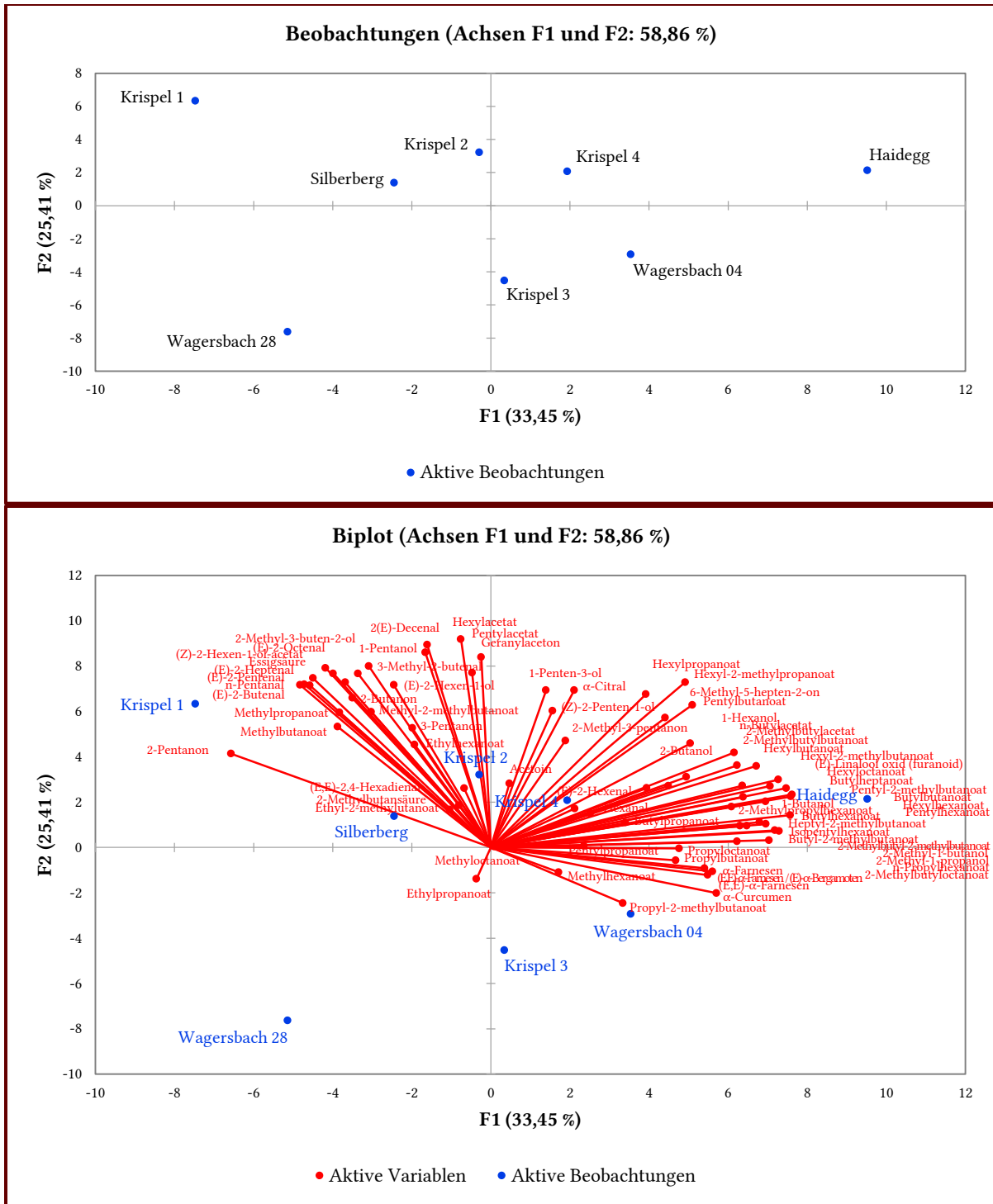


Diagramm 20: HKA mit XLSTAT der Apfelschalenproben der Ilzer Rose Krispel 1 (03.10.2017), Krispel 2 (09.10.2017), Krispel 3 (18.10.2017), Krispel 4 (23.10.2017), Silberberg (05.10.2017), Haidegg (03.10.2017), Wagersbach 28 (28.09.2017) und Wagersbach 04 (04.10.2017); die Bestimmung erfolgte mittels GC-MS unter Verwendung einer unpolaren analytischen Säule (TIC, n=3)

5.3 Einfluss von Erntezeitpunkt und Lagerung hinsichtlich der Basisparameter

5.3.1 Zuckergehalt

Das Probenmaterial wurde, wie schon im Unterkapitel 4.1.4 Apfelsaft angeführt, für jede Probe vor der jeweiligen Messung frisch gepresst. Aus diesem Saft wurde eine kleine Probe vom klaren Rückstand für die Zuckergehaltsbestimmung entnommen und mit dem Refraktometer, das in Kapitel 3.4 Bestimmung von Säure- und Zuckergehalt gezeigt ist, vermessen. In den nachkommenden Tabellen 20, 21 und 22 auf dieser und nachfolgenden Seiten sind die ermittelten Ergebnisse der Zuckergehaltsmessung aufgelistet.

Tabelle 20: Auflistung des Zuckergehaltes aller acht Ilzer Rose Proben vom 7.11.2017

Proben	Messung	Lagerung [Tage]	°Brix	Zuckergehalt [g/L Zucker]
Krispel 1	07.11.2017	35	14,4	144
Krispel 2	07.11.2017	29	14,5	145
Krispel 3	07.11.2017	20	14,7	147
Krispel 4	07.11.2017	15	13,9	139
Silberberg	07.11.2017	33	15,5	155
Haidegg	07.11.2017	35	14,8	148
Wagersbach 28	07.11.2017	40	13,2	132
Wagersbach 04	07.11.2017	34	15,2	152

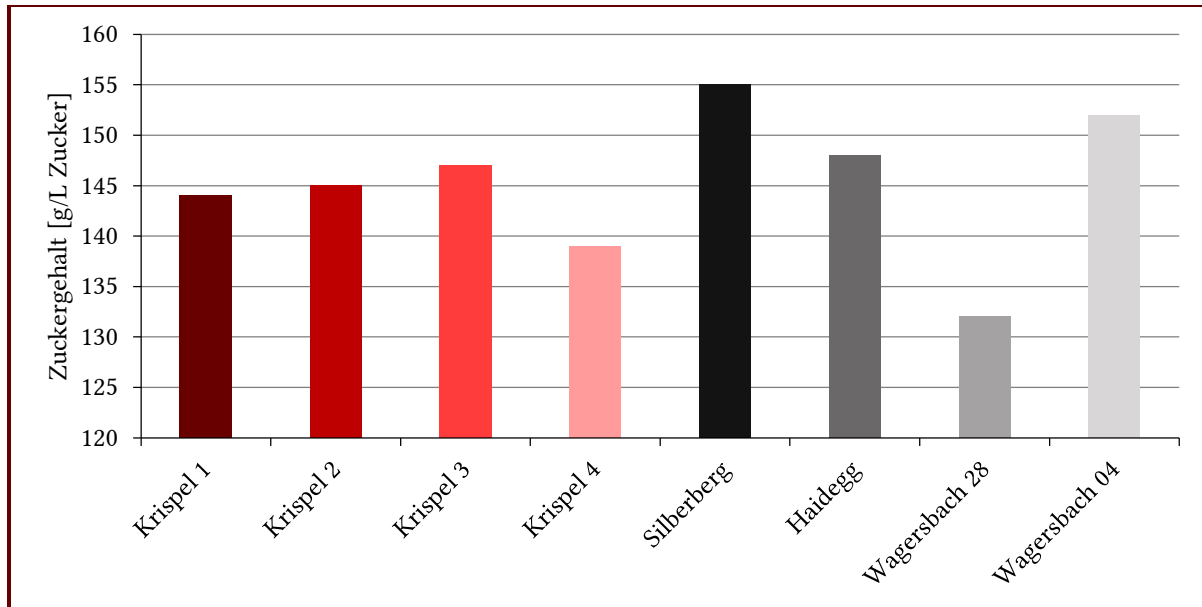


Diagramm 21: Graphische Darstellung der Tabelle 20

Die Tabelle 20 und das Diagramm 21 zeigen einen höheren Zuckergehalt bei den Proben von dem Standort Markt Hartmannsdorf mit einem späteren Erntetermin, als jene, die früher geerntet wurden. Derselbe Verlauf des Zuckergehaltes, nämlich ein Anstieg, ist bei den Proben vom Standort Wagersbach zu sehen. Somit kann daraus geschlossen werden, dass der Zuckergehalt mit der längeren Reifung des Apfels am Baum zunimmt, wobei die Probe Krispel 4 mit Vorsicht zu betrachten ist, da vor diesem Erntetermin ein Kälteeinbruch¹⁷ stattgefunden hat. Weitere Messungen des Zuckergehaltes nach einer bestimmten Zeit, wo die Äpfel in einem Kühlraum bei 5 bis 7 °C gelagert wurden, ergaben im generellen eine Abnahme des Zuckergehaltes je länger die Lagerung dauerte, in Tabelle 21, Tabelle 22 und Diagramm 22 auf Seite 113 gezeigt. Beim Interpretieren der Ergebnisse müssen Schwankungen der Daten mitberücksichtigt werden, da es sich bei den Äpfeln um ein Naturprodukt handelt und jeder Apfel dadurch individuell ist.

Tabelle 21: Zuckergehalt von der Analyse am 16.11.2017 der Ilzer Rose Äpfel vom Standort Krispel nach der Lagerung der Äpfel bei 5 bis 7°C

Proben	Messung	Lagerung [Tage]	°Brix	Zuckergehalt [g/L Zucker]
Krispel 1	16.11.2017	44	14,0	140
Krispel 2	16.11.2017	38	14,2	142
Krispel 3	16.11.2017	29	13,6	136
Krispel 4	16.11.2017	24	13,7	137

¹⁷ ZAMG; Zentralanstalt für Meteorologie und Geodynamik; letzter Zugriff am 9.10.2018; <https://www.zamg.ac.at/cms/de/klima/klimauebersichten/jahrbuch>

Tabelle 22: Zuckergehalt von der Analyse am 12.12.2017 der Ilzer Rose Äpfel vom Standort Kripel nach der Lagerung der Äpfel bei 5 bis 7 °C

Proben	Messung	Lagerung [Tage]	°Brix	Zuckergehalt [g/L Zucker]
Kripel 1	12.12.2017	70	14,0	140
Kripel 2	12.12.2017	64	13,9	139
Kripel 3	12.12.2017	55	14,3	143
Kripel 4	12.12.2017	50	14,3	143

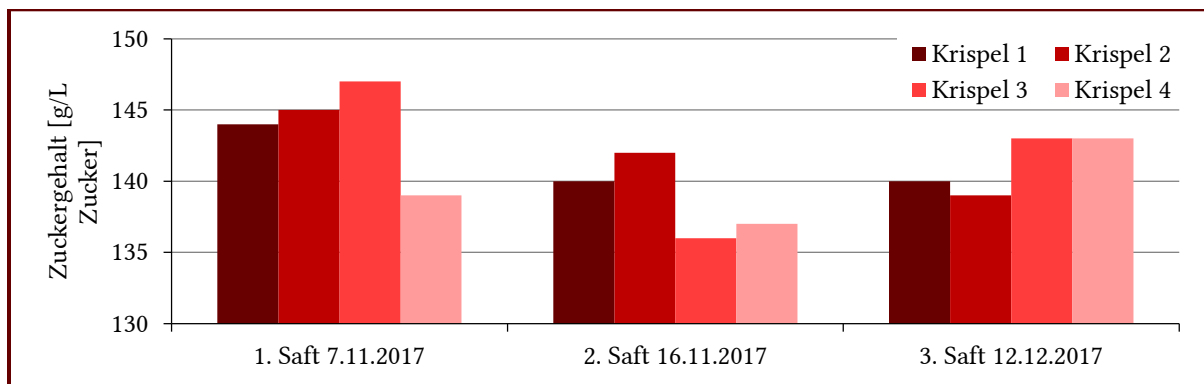


Diagramm 22: Grafische Darstellung des Zuckergehaltsverlaufs einerseits von den einzelnen Ernteterminen und andererseits von den unterschiedlichen Saftproduktionen der Kripel Äpfel

Die Zunahme des Zuckergehaltes während der Reifung der Äpfel am Baum wurde bereits in anderen Arbeiten (Mehinagic u. a., 2006) beobachtet. Hingegen kommt es im Laufe der Lagerung der Äpfel zu einer stetigen Abnahme des Zuckergehaltes. Das ist darauf zurückzuführen, dass Äpfel klimakterische Früchte sind und somit während der Lagerung nachreifen. Im Falle einer Überreife wird der Zucker im Apfelmelanismus veratmet oder abgebaut.

5.3.2 Titrierbare Gesamtsäure

Um die titrierbare Gesamtsäure bestimmen zu können, wurden 25 mL aus dem zentrifugierten Apfelsaft entnommen und mit einer 0,1 molaren Natronlauge bis auf einen pH-Wert von 9,6, wie bereits im Unterkapitel 3.4 Bestimmung von Säure- und Zuckergehalt genauer beschrieben, mit einem Autotitrator 785 DMP Titrimo von Metrohm (siehe Abbildung 33 auf Seite 114) titriert, um zum Auswerten eine aussagekräftige Titrationskurve zu erhalten.



Abbildung 33: Autotitrator 785 DMP Titrino von Metrohm, zur Bestimmung des Säuregehaltes des Apfelsaftes verwendet

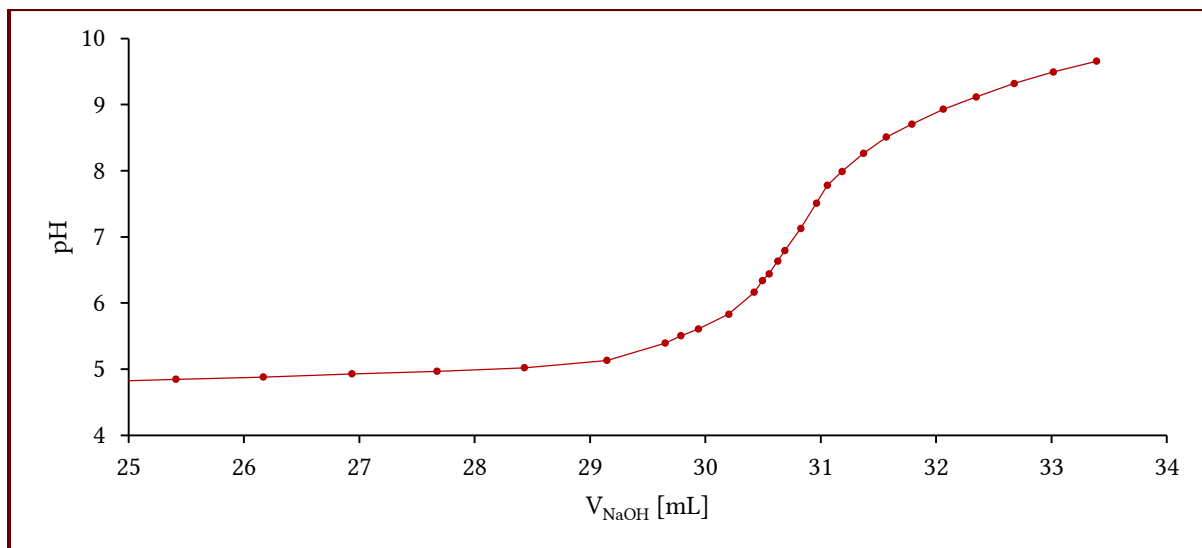


Diagramm 23: Titrationskurve von Ilzer Rose Kripel 2 Saft 7.11.2017

Auf Basis der erhaltenen Titrationskurve (Beispiel einer solchen Kurve siehe Diagramm 23) konnte durch die Ermittlung der ersten und zweiten Ableitung der Wendepunkt berechnet werden und mit diesem die entsprechenden Milliliter an verwendeter NaOH. Mit der nachstehenden Formel 5.3 konnte aus der Menge an eingesetzter NaOH bis zum Wendepunkt der Titrationskurve die Konzentration der Gesamtsäure in g pro L Apfelsäureäquivalente berechnet werden. In den Tabellen 23, 24 und 25 auf nachfolgender Seite werden die Ergebnisse dieser Messungen angeführt.

Formel 5.3: Berechnung der Konzentration der Gesamtsäure in g/L Apfelsäureäquivalente

$$x \quad [g/L \text{ Apfelsäureäquivalente}] = \frac{0,1 \times x \text{ mL} \times 40 \times 134,09}{1000 \times 2}$$

Menge an verbrauchter Natronlauge am Äquivalenzpunkt

Tabelle 23: Auflistung des Gesamtsäuregehaltes aller acht Ilzer Rose Proben

Proben	Messung	Lagerung [Tage]	Gesamtsäure [g/L Apfelsäureäquivalente]
Krispel 1	07.11.2017	35	9,64
Krispel 2	07.11.2017	29	8,27
Krispel 3	07.11.2017	20	9,47
Krispel 4	07.11.2017	15	7,72
Silberberg	07.11.2017	33	10,53
Haidegg	07.11.2017	35	9,29
Wagersbach 28	07.11.2017	40	6,35
Wagersbach 04	07.11.2017	34	7,77

Tabelle 24: Gesamtsäuregehalt von der Analyse am 16.11.2017 der Ilzer Rose Äpfel vom Standort Krispel nach der Lagerung der Äpfel bei 5 bis 7°C

Proben	Messung	Lagerung [Tage]	Gesamtsäure [g/L Apfelsäureäquivalente]
Krispel 1	16.11.2017	44	7,83
Krispel 2	16.11.2017	38	6,71
Krispel 3	16.11.2017	29	7,21
Krispel 4	16.11.2017	24	5,68

Tabelle 25: Gesamtsäuregehalt von der Analyse am 12.12.2017 der Ilzer Rose Äpfel vom Standort Krispel nach der Lagerung der Äpfel bei 5 bis 7°C

Proben	Messung	Lagerung [Tage]	Gesamtsäure [g/L Apfelsäureäquivalente]
Krispel 1	12.12.2017	70	7,30
Krispel 2	12.12.2017	64	6,51
Krispel 3	12.12.2017	55	6,57
Krispel 4	12.12.2017	50	5,32

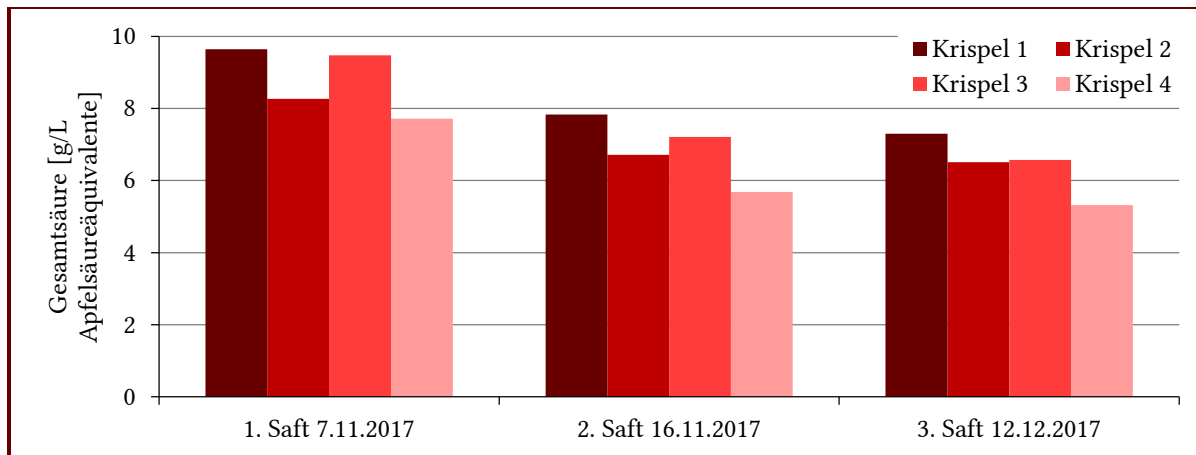


Diagramm 24: Grafische Darstellung des Gesamtsäureverlaufs einerseits von den einzelnen Ernteterminen und andererseits von den unterschiedlichen Saftproduktionen der Krispel Äpfel

Im Gegensatz zur Zuckerkonzentration nimmt der Gesamtsäuregehalt mit längerer Reifung am Baum und mit längerer Lagerung im Kühlraum ab. Dieser Verlauf der Abnahme ist im Diagramm 24 zu sehen. Die Zitronensäure wird über den Citratzyklus zu Malat (Apfelsäure) abgebaut und die Apfelsäure wird je länger die Reifung und die Lagerung dauert weiter abgebaut. So kommt es zu einer kontinuierlichen Abnahme des Gesamtsäuregehaltes (Mehinagic u. a., 2006).

5.4 Auswirkung des Erntedatums und der Lagerung auf sekundäre Aromastoffe des Apfelsafts

Um den Einfluss des Erntetermines und der Dauer der Lagerung auf die sekundären Aromastoffe zu ermitteln, wurde ein Apfelsaft gepresst. An drei unterschiedlichen Tagen 07.11., 16.11. und 12.12.2017 wurde aus den Proben aus Markt Hartmannsdorf ein Saft hergestellt, da jene Proben für die Beobachtung des Einflusses der Lagerung herangezogen wurden. Am 07.11.2017 wurde überdies von den Äpfeln aus Silberberg, Haidegg und Wagersbach ein Saft gepresst, damit wieder ein Vergleich der Anbauart (Plantagen- oder Streuobstanbau) durchgeführt werden kann.

Der Einfluss des Erntezeitpunkts in Hinblick auf die sekundären Aromastoffen zeigt sich dadurch, dass die flüchtigen Alkohole größtenteils eine Zunahme in ihren relativen Konzentrationen aufweisen und einige Ester und Acetate zeigen ebenso eine tendenzielle Erhöhung der relativen Konzentrationen. Jedoch gibt es bei diesen Verbindungsklassen Verbindungen, zum Beispiel Methyl-2-methylbutanoat, Hexylbutanoat und Hexylacetate, die mit längerer Reifung in den relativen Konzentrationen geringer werden. Die Konzentrationszunahme kann durch den Fettsäureabbau, die β -Oxidation und den Aminosäureabbau

begründet werden, wobei letzteres vor allem methylverzweigte Alkohole betrifft (Echeverría, Graell, u. a., 2004). Aufgrund des Abbaus von Kohlenwasserstoffen und Fettsäuren werden zunächst Alkohole gebildet und anschließend können die Alkohole durch die Reaktion mit Acetyl-CoA zu den entsprechenden Acetaten werden. Eine Veresterung der Alkohole führt hingegen zu den korrespondierenden Estern. Ferner ist bei der Klasse der Aldehyde ebenso eine Konzentrationszunahme zu bemerken, das wiederum über den LOX-Reaktionsweg erklärbar ist, da jene Reaktion besonders bei der Verarbeitung von Früchten vonstattengeht (Echeverría, Graell, u. a., 2004). Im Diagramm 25 sind einige aufgrund des beschränkten Platzes ausgewählte Verbindungen graphisch dargestellt.

In den Tabellen 27, 29 und 31 sind die entsprechenden OAV-Werte der detektierten Verbindungen aufgezeigt. Für das Gesamtaroma des Apfelsaftes ausschlaggebende Verbindungen sind (Z)-3-Hexenal, Hexylacetat, (E)-2-Hexenal, Hexanal, 2-Methyl-butylacetat, Methyl-2-methylbutanoat, n-Butylacetat, 2-Methyl-1-butanol und Pentylacetat, da sie einen Wert größer eins besitzen.

Des Weiteren wird im Diagramm 26 anhand einiger ausgewählter Verbindungen die Abhängigkeit der flüchtigen Verbindungen von der Lagerung und anschließenden Saftpressung graphisch dargestellt. Sowohl die Verbindungsklasse der Alkohole, einiger Ester, der Acetate und des Ketons (6-Methyl-5-hepten-2-on) zeigen eine relative Konzentrationszunahme. Dagegen nehmen die restlichen Ester, die Aldehyde und die Säure (Hexansäure) in ihren relativen Konzentrationen ab. Die Abnahme der Aldehydkonzentrationen ist dadurch gegeben, dass Aldehyde wichtige Vorläufer für Alkohole und Ester sind. Zunächst werden die Aldehyde zu den korrespondierenden Alkoholen reduziert und anschließend werden durch Veresterung der Alkohole Ester beziehungsweise Acetate gebildet (Mehinagic u. a., 2006), (Echeverría, Graell, u. a., 2004). Das detektierte Terpen α -Farnesen weist beim relativen Konzentrationsverlauf bei dem ersten Erntetermin 03.10.2017 mit längerer Lagerung eine Abnahme und bei den anderen drei Ernteterminen am 09.10., 18.10. und 23.10.2017 eine Zunahme auf. Bei den Messergebnissen der Säfte des zweiten Erntetermines vom 09.10.2017 korrelieren die ermittelten Ergebnisse nur teilweise mit den anderen Messungen, daher ist die Aussage über den Verlauf der relativen Konzentrationen nur bedingt möglich.

5 Ergebnisse – 5.4 Auswirkung des Erntedatums und der Lagerung auf sekundäre Aromastoffe des Apfelsafts

Tabelle 26: Relative Konzentrationen der Aromastoffe der Apfelsaftproben, hergestellt am 07.11.2017, der Ilzer Rose Krispel 1 (03.10.2017, 35 Tage Lagerung), Krispel 2 (09.10.2017, 29 Tage Lagerung), Krispel 3 (18.10.2017, 20 Tage Lagerung), Krispel 4 (23.10.2017, 15 Tage Lagerung), Silberberg (05.10.2017, 33 Tage Lagerung), Haidegg (03.10.2017, 35 Tage Lagerung), Wagersbach 28 (28.09.2017, 40 Tage Lagerung) und Wagersbach 04 (04.10.2017, 34 Tage Lagerung); die Bestimmung erfolgte mittels GC-MS unter Verwendung einer unpolaren analytischen Säule und die relativen Konzentrationen beziehen sich auf den internen Standard 2-Octanol; (TIC, n=3)

Verbindungen	RI [HP-5]	RI _{Lit.} [HP-5]	Geruchsbeschreibung	Krispel 1 [µg/L]	Krispel 2 [µg/L]	Krispel 3 [µg/L]	Krispel 4 [µg/L]	Silber- berg [µg/L]	Haidegg [µg/L]	Wagers- bach 28 [µg/L]	Wagers- bach 04 [µg/L]
Alkohole											
2-Butanol	606,1	600,0 ²	Wein ^b ; süß, Aprikose ^d	4,70	4,02	6,70	6,73	5,74	5,79	6,61	6,64
1-Butanol	666,9	660,0 ¹	medizinisch ^b ; Öl, süß, Whiskey ^d	85,47	111,25	150,50	71,04	100,30	76,04	137,60	77,75
3-Methyl-2-butanol	683,5	675,9 ²	muffig, alkoholisch, Apfelwein, Kakao, Käse ^d	0,72	0,54	0,75	0,81	0,84	0,86	0,85	0,87
2-Methyl-1-butanol	739,7	733,1 ²	Malz, Zwiebel ^b ; fruchtig, Wein ^d	39,89	119,04	253,61	191,90	42,63	186,98	78,34	63,71
1-Pentanol	767,2	762,5 ²	fruchtig, Balsamico ^b ; scharf, Öl ^d	9,40	11,25	12,18	6,83	9,21	10,30	11,68	7,75
1-Hexanol	868,2	866,5 ²	Harz, grün ^b ; ätherisch, süß, fruchtig ^d	356,85	480,22	429,34	229,10	314,63	266,54	590,40	300,46
1-Heptanol	968,5	969,1 ²	Johannisbeerblätter ^a ; chemisch, grün ^b ; Herrenpilze, erdig, Schwammerl, Wald ^c ; muffig, krautig, süß ^d	2,57	3,14	2,92	2,13	2,27	2,10	5,50	2,36
6-Methyl-5-hepten-2-ol	992,1	995 ¹	süß, ölig, grün, Koriander ^d	18,70	18,13	23,11	13,15	25,45	24,48	77,76	81,25
1-Octanol	1069,8	1070,7 ²	chemisch, metallisch, verbrannt ^b ; fruchtig, Orange, Nüsse, ranzig ^c ; wachsig, grün, Rose, Pilz, Zitrus ^d	5,60	6,08	5,64	4,43	4,20	3,54	11,41	4,67
1-Decanol	1272,1	1272,2 ²	fettig ^b ; wachsig, blumig, Orange, süß, sauber, wässrig ^d	1,42	1,17	0,99	1,51	2,21	1,20	2,32	1,91
1-Dodecanol	1475,3	1474,3 ²	erdig, seifig, wachsig, fettig, Honig, Kokosnuss ^d	1,87	1,48	1,40	2,45	4,23	2,17	3,11	2,41
Ester											
Methylbutanoat	724,4	719,7 ²	Äther, süß ^b ; fruchtig, Apfel, Banane, Ananas, scharf, cremige Unternote ^d	7,03	6,80	6,60	6,82	6,92	7,19	7,33	7,37
2-Methylpropyl-ethanoat	774,7	771,2 ²	fruchtig, Apfel, Banane ^b ; süß, ätherisch, tropisch ^d	8,60	7,63	5,90	7,56	16,86	7,90	9,84	11,75
Methyl-2-methyl-butanoat	779,1	775,2 ²	Apfel ^b ; süß, fruchtig, Tutti-Frutti, grün ^d	4,56	4,56	4,38	4,50	4,35	4,51	4,07	4,49
Propylbutanoat	896,3	900,0 ²	fruchtig, süß, ranzig, Aprikose, Ananas ^d	1,95	3,76	6,09	4,56	2,69	2,33	1,86	1,71
Butylpropanoat	906,4	909,2 ²	erdig, süß, Rose, Banane, reif, Kirsche ^d	3,52	5,17	5,07	2,41	6,28	3,22	2,67	2,62
Methylhexanoat	923,3	924,6 ²	fruchtig ^a ; frisch, süß ^b ; Ananas, Äther ^d	4,40	4,68	6,34	5,49	3,51	3,40	1,43	1,34
Butylbutanoat	993,6	996,4 ²	fruchtig, Banane, süß, Ananas, frisch, reif ^d	26,76	28,70	31,65	22,97	29,44	16,85	19,22	19,64
Butyl-2-methyl-butanoat	1042	1041 ¹	grün, fruchtig, Kakao ^d	2,96	6,78	13,50	8,85	6,07	8,70	3,89	3,51
Methyloctanoat	1123,5	1126 ¹	Orange ^b ; wachsig, grün, süß, Kräuter ^d	0,47	0,38	0,72	0,55	1,30	0,50	0,46	0,57
Butylhexanoat	1188,9	1191,6 ²	fruchtig ^b ; Beere, Ananas, Wein, wachsig, grün, saftig, Apfel ^d	1,89	2,32	2,80	2,47	2,15	2,01	3,32	1,61
Hexylbutanoat	1189,9	1192,7 ²	Apfelschale ^b ; grün, süß, fruchtig, Apfel, wachsig, seifig ^d	5,65	4,75	3,29	1,85	4,26	2,39	4,46	3,16
Hexyl-2-methyl-butanoat	1237,1	1239 ¹	Erdbeere ^b ; grün, wachsig, fruchtig, Apfel, würzig, tropisch, Banane, holzig ^d	3,08	5,31	6,14	4,14	4,08	8,83	12,15	3,89

5 Ergebnisse – 5.4 Auswirkung des Erntedatums und der Lagerung auf sekundäre Aromastoffe des Apfelsafts

Verbindungen	RI [HP-5]	RI _{Lit.} [HP-5]	Geruchsbeschreibung	Krispel 1 [µg/L]	Krispel 2 [µg/L]	Krispel 3 [µg/L]	Krispel 4 [µg/L]	Silber- berg [µg/L]	Haidegg [µg/L]	Wagers- bach 28 [µg/L]	Wagers- bach 04 [µg/L]
Methylpalmitat	1926,7	1927 ¹	ölig, wachsig, fettig ^d	1,63	3,17	2,19	1,60	4,24	2,80	2,75	3,09
Propylacetat	715,8	712,7 ²	Lösungsmittel, Sellerie, fruchtig, Himbeere, Birne, scharfe, süß ^d	6,96	14,77	11,65	7,12	15,20	12,77	7,88	6,73
n-Butylacetat	813,8	814,1 ²	Birne ^b ; ätherisch, Lösungsmittel, fruchtig, Banane, scharf ^d	386,71	407,83	345,74	296,44	537,92	363,68	475,53	377,82
2-Methylbutylacetat	878,3	878,5 ²	überreife Frucht, süß, Banane, saftig, Frucht ^d	204,96	407,86	410,64	380,35	332,26	462,69	319,81	332,45
Pentylacetat	911,3	916 ¹	ätherisch, fruchtig, Banane, Birne, Apfel ^d	50,92	56,93	33,00	30,35	82,50	55,53	59,62	49,80
Hexylacetat	1010,6	1014,1 ²	fruchtig, Kraut ^b ; grün, Banane, Apfel, süß, fettig, frisch, Birne ^d	442,44	482,82	305,16	292,15	539,24	341,54	606,13	459,87
Aldehyde											
(Z)-3-Hexenal	798,9	798,5 ²	blattartig ^a ; grün ^b ; fettig, grasig, fruchtig, Apfel ^d	30,47	26,03	37,72	34,17	22,80	20,27	5,59	9,93
Hexanal	800,2	800 ²	fruchtig ^a ; Gras, Talg, Fett ^b ; grün, Apfel ^c ; frisch, blättrig ^d	297,72	306,40	446,83	348,97	278,92	224,80	66,18	76,56
(E)-2-Hexenal	856	850 ¹	grün, Blatt, Apfel ^a ; Fett, ranzig ^b ; fruchtig, süßlich ^c ; Banane, käsige, Kräuter ^d	1297,39	1148,05	1454,13	1364,47	952,96	889,49	235,33	463,36
Keton											
6-Methyl-5-hepten-2-on	987,4	986,8 ²	Birne, Rhabarber ^a ; Zitrus, grün, muffig, Apfel, fruchtig, Zitronengras ^d	4,72	4,84	4,50	2,82	7,41	9,33	18,05	19,42
Terpen											
(E)-Linalool oxid (furanoid) ^t	1084,1	1086 ¹	Blume ^b ; Zitrus, mentholartig ^c	1,77	3,47	12,21	5,99	2,54	2,80	11,89	10,29
α-Farnesen	1515,6	1512 ¹	Holz, süß ^b ; Zitrus, Kräuter, Lavendel, Bergamotte, Myrrhe, Neroli, grün ^d	8,23	3,48	6,74	0,67	7,54	7,90	3,17	0,80
Säure											
Hexansäure	963	964 ¹	stickig ^a ; Schweiß ^b ; sauer, fettig, Käse ^d	3,15	3,19	4,07	3,92	5,55	3,12	3,64	2,63
2-Octanol	999,1	1000 ²	-	200,00	200,00	200,00	200,00	200,00	200,00	200,00	200,00

RI_{Lit} RI stammt aus einer Datenbank ¹ der Literaturwert des RIs kommt von <https://webbook.nist.gov/chemistry/> (letzter Zugriff am 27.8.2018)
² der Literaturwert des RIs kommt aus der Datenbank der TU Graz des Institutes „RI-Datenbank 190702 Ultra 2“

Geruchsbeschreibung ^a Literaturstelle der Geruchsbeschreibung aus der Datenbank der TU Graz des Institutes „RI-Datenbank 190702 Ultra 2“
^b Literaturstelle der Geruchsbeschreibung <http://www.flavornet.org/flavornet.html> (letzter Zugriff am 27.8.2018)
^c Literaturstelle der Geruchsbeschreibung aus der Datenbank der TU Graz des Institutes „Standard“
^d Literaturstelle der Geruchsbeschreibung <http://thegoodscentcompany.com/> (letzter Zugriff am 27.8.2018)

^t „tentatively identified“, die Identifizierung erfolgte nur anhand des Massenspektrums, da es eine Abweichung des RI's mit dem der Literatur gibt

Tabelle 27: OAV-Werte der Aromastoffe der Apfelsaftproben, hergestellt am 07.11.2017, der Ilzer Rose Kripel 1 (03.10.2017, 35 Tage Lagerung), Kripel 2 (09.10.2017, 29 Tage Lagerung), Kripel 3 (18.10.2017, 20 Tage Lagerung), Kripel 4 (23.10.2017, 15 Tage Lagerung), Silberberg (05.10.2017, 33 Tage Lagerung), Haidegg (03.10.2017, 35 Tage Lagerung), Wagersbach 28 (28.09.2017, 40 Tage Lagerung) und Wagersbach 04 (04.10.2017, 34 Tage Lagerung); interner Standard 2-Octanol; (TIC, n=3)

Verbindungen	RI [HP-5]	RI _{Lit.} [HP-5]	Geruchs- schwellewert [mg/kg]	Kripel 1 OAV	Kripel 2 OAV	Kripel 3 OAV	Kripel 4 OAV	Silberberg OAV	Haidegg OAV	Wagers- bach 28 OAV	Wagers- bach 04 OAV
Alkohole											
2-Butanol	606,1	600,0 ²	3,3**	0,0014	0,0012	0,0020	0,0020	0,0017	0,0018	0,0020	0,0020
1-Butanol	666,9	660,0 ¹	0,5**	0,17	0,22	0,30	0,14	0,20	0,15	0,28	0,16
3-Methyl-2-butanol	683,5	675,9 ²	0,41**	0,0018	0,0013	0,0018	0,0020	0,0020	0,0021	0,0021	0,0021
2-Methyl-1-butanol	739,7	733,1 ²	0,0159**	2,52	7,55	15,72	11,95	2,70	11,95	4,91	4,03
1-Pentanol	767,2	762,5 ²	4**	0,0024	0,0028	0,0030	0,0017	0,0023	0,0025	0,0030	0,0019
1-Hexanol	868,2	866,5 ²	2,5**	0,14	0,19	0,17	0,092	0,12	0,11	0,24	0,12
1-Heptanol	968,5	969,1 ²	0,0054**	0,48	0,57	0,54	0,39	0,43	0,39	1,02	0,44
6-Methyl-5-hepten-2-ol	992,1	995 ¹	2**	0,0095	0,0090	0,012	0,0065	0,013	0,012	0,039	0,041
1-Octanol	1069,8	1070,7 ²	0,1258**	0,045	0,048	0,045	0,035	0,033	0,028	0,087	0,037
1-Decanol	1272,1	1272,2 ²	0,775**	0,0018	0,0015	0,0013	0,0019	0,0028	0,0015	0,0030	0,0025
1-Dodecanol	1475,3	1474,3 ²	0,016**	0,12	0,094	0,088	0,15	0,26	0,14	0,19	0,15
Ester											
Methylbutanoat	724,4	719,7 ²	0,06**	0,12	0,11	0,11	0,11	0,12	0,12	0,12	0,12
2-Methylpropylethanoat	774,7	771,2 ²	0,081**	0,11	0,094	0,073	0,094	0,21	0,098	0,12	0,15
Methyl-2-methylbutanoat	779,1	775,2 ²	0,00025**	18,40	18,40	17,60	18,00	17,60	18,00	16,40	18,00
Propylbutanoat	896,3	900,0 ²	0,018**	0,11	0,21	0,34	0,26	0,15	0,13	0,11	0,094
Butylpropanoat	906,4	909,2 ²	0,025**	0,14	0,21	0,20	0,096	0,25	0,13	0,11	0,10
Methylhexanoat	923,3	924,6 ²	0,07**	0,063	0,067	0,090	0,079	0,050	0,049	0,020	0,019
Butylbutanoat	993,6	996,4 ²	0,1**	0,27	0,29	0,32	0,23	0,29	0,17	0,19	0,20
Butyl-2-methylbutanoat	1042	1041 ¹	0,017**	0,18	0,40	0,76	0,52	0,36	0,51	0,23	0,21
Methyloctanoat	1123,5	1126 ¹	0,2**	0,0024	0,0019	0,0036	0,0028	0,0065	0,0025	0,0025	0,0030
Butylhexanoat	1188,9	1191,6 ²	0,7**	0,0027	0,0033	0,0040	0,0036	0,0030	0,0029	0,0047	0,0023
Hexylbutanoat	1189,9	1192,7 ²	0,25**	0,023	0,019	0,013	0,0072	0,017	0,0096	0,018	0,013
Hexyl-2-methylbutanoat	1237,1	1239 ¹	0,022**	0,14	0,24	0,28	0,19	0,19	0,40	0,55	0,18
Methylpalmitat	1926,7	1927 ¹	>2**	0,00080	0,0016	0,0011	0,00080	0,0021	0,0014	0,0014	0,0016
Propylacetat	715,8	712,7 ²	2**	0,0035	0,0075	0,0060	0,0036	0,0075	0,0065	0,0040	0,0034
n-Butylacetat	813,8	814,1 ²	0,066**	5,91	6,21	5,30	4,55	8,18	5,45	7,27	5,76
2-Methylbutylacetat	878,3	878,5 ²	0,005**	40,00	82,00	82,00	76,00	66,00	92,00	64,00	66,00
Pentylacetat	911,3	916 ¹	0,043**	1,19	1,33	0,77	0,70	1,91	1,30	1,40	1,16
Hexylacetat	1010,6	1014,1 ²	0,002**	220,00	240,00	155,00	145,00	270,00	170,00	305,00	230,00
Aldehyde											
(Z)-3-Hexenal	798,9	798,5 ²	0,00012**	250,00	216,67	316,67	283,33	191,67	166,67	46,67	83,33
Hexanal	800,2	800 ²	0,0045**	66,67	68,89	100,00	77,78	62,22	48,89	14,67	17,11

5 Ergebnisse – 5.4 Auswirkung des Erntedatums und der Lagerung auf sekundäre Aromastoffe des Apfelsafts

Verbindungen	RI [HP-5]	RI _{Lit.} [HP-5]	Geruchsschwellenwert [mg/kg]	Krispel 1 OAV	Krispel 2 OAV	Krispel 3 OAV	Krispel 4 OAV	Silberberg OAV	Haidegg OAV	Wagers- bach 28 OAV	Wagers- bach 04 OAV
(E)-2-Hexenal	856	850 ¹	0,017**	76,47	67,65	85,29	80,00	55,88	52,35	14,12	27,06
Keton											
6-Methyl-5-hepten-2-on	987,4	986,8 ²	0,068**	0,069	0,071	0,066	0,041	0,11	0,14	0,26	0,28
Terpen											
(E)-Linalool oxid (furanoid) ^t	1084,1	1086 ¹	0,19**	0,0095	0,018	0,063	0,032	0,013	0,015	0,063	0,053
α-Farnesen	1515,6	1512 ¹	0,087**	0,094	0,040	0,077	0,0077	0,086	0,091	0,037	0,0092
Säure											
Hexansäure	963	964 ¹	3**	0,0011	0,0011	0,0014	0,0013	0,0018	0,0010	0,0012	0,00087

- RI_{Lit} RI stammt aus einer Datenbank ¹ der Literaturwert des RIs kommt von <https://webbook.nist.gov/chemistry/> (letzter Zugriff am 27.8.2018)
- ² der Literaturwert des RIs kommt aus der Datenbank der TU Graz des Institutes „RI-Datenbank 190702 Ultra 2“
- ^t „tentatively identified“, die Identifizierung erfolgte nur anhand des Massenspektrums, da es eine Abweichung des RI's mit dem der Literatur gibt
- * Die ermittelten Geruchsschwellenwerten wurden mit selbst experimentell mit einem Expertenpanel bestimmt
- ** Die Geruchsschwellenwerten aus ODOUR THRESHOLDS Compilations of odour thresholds values in air, water and other media von L.J. van Gemert (van Gemert, 2011)

5 Ergebnisse – 5.4 Auswirkung des Erntedatums und der Lagerung auf sekundäre Aromastoffe des Apfelsafts

Tabelle 28: Relative Konzentrationen der Aromastoffe der Apfelsaftproben, hergestellt am 16.11.2017, der Ilzer Rose Krispel 1 (03.10.2017, 44 Tage Lagerung), Krispel 2 (09.10.2017, 38 Tage Lagerung), Krispel 3 (18.10.2017, 29 Tage Lagerung) und Krispel 4 (23.10.2017, 24 Tage Lagerung); die Bestimmung erfolgte mittels GC-MS unter Verwendung einer unpolaren analytischen Säule und die relativen Konzentrationen beziehen sich auf den internen Standard 2-Octanol; (TIC, n=3)

Verbindungen	RI [HP-5]	RI _{Lit.} [HP-5]	Geruchsbeschreibung	Krispel 1 [µg/L]	Krispel 2 [µg/L]	Krispel 3 [µg/L]	Krispel 4 [µg/L]
Alkohole							
2-Butanol	605,6	600,0 ²	Wein ^b ; süß, Aprikose ^d	6,67	5,89	0,41	1,59
2-Methyl-3-buten-2-ol	615,3	614 ¹	Kräuter, erdig, ölig ^d	0,57	0,46	0,44	0,59
1-Butanol	666,3	660,0 ¹	medizinisch ^b ; Öl, süß, Whiskey ^d	200,32	185,46	167,88	157,04
3-Methyl-2-butanol	682,5	675,9 ²	muffig, alkoholisch, Apfelwein, Kakao, Käse ^d	1,21	1,20	0,10	0,13
2-Methyl-1-butanol	739	733,1 ²	Malz, Zwiebel ^b ; fruchtig, Wein ^d	98,43	96,14	96,56	126,19
1-Pentanol	766,7	762,5 ²	fruchtig, Balsamico ^b ; scharf, Öl ^d	18,78	12,82	12,23	10,76
5-Hexen-1-ol ^t	860,3	n.a.	grün ^d	4,48	3,91	3,05	1,81
1-Hexanol	867,4	866,5 ²	Harz, grün ^b ; ätherisch, süß, fruchtig ^d	449,03	436,72	366,46	317,98
1-Heptanol	967,7	969,1 ²	Johannisbeerblätter ^a ; chemisch, grün ^b ; Herrenpilze, erdig, Schwammerl, Wald ^c ; muffig, krautig, süß ^d	3,25	3,67	2,48	2,02
6-Methyl-5-hepten-2-ol	992,1	995 ¹	süß, ölig, grün, Koriander ^d	52,12	13,50	9,01	11,84
3-Octanol	994,6	996 ¹	Moos, Nuss, grün ^b ; erdig, Pilz, Kräuter, Melone, Zitrus, holzig, würzig, minzig, milchig ^d	12,40	6,43	3,94	7,76
1-Octanol	1069,1	1070,7 ²	chemisch, metallisch, verbrannt ^b ; fruchtig, Orange, Nüsse, ranzig ^c ; wachsig, grün, Rose, Pilz, Zitrus ^d	3,83	6,66	3,31	3,42
Linalool	1103,2	1100 ²	Blume, Lavendel ^b ; Zitrus, mentholartig ^c ; süß, holzig, bois de rose, Blaubeere, grün, Orange, Rose ^d	6,78	1,41	0,48	0,79
Ester							
Methylbutanoat	723,7	719,7 ²	Äther, süß ^b ; fruchtig, Apfel, Banane, Ananas, scharf, cremige Unternote ^d	9,31	9,31	10,37	10,39
2-Methylpropylethanoat	774	771,2 ²	fruchtig, Apfel, Banane ^b ; süß, ätherisch, tropisch ^d	8,18	10,59	8,23	9,61
Methyl-2-methylbutanoat	778,5	775,2 ²	Apfel ^b ; süß, fruchtig, Tutti-Frutti, grün ^d	2,25	2,29	3,62	3,53
Propylpropanoat	808,3	811 ¹	Ananas ^b ; scharf, chemisch, süß, fruchtig, Wein ^d	1,08	0,81	0,36	0,26
Propylbutanoat	895,7	900,0 ²	fruchtig, süß, ranzig, Aprikose, Ananas ^d	2,68	2,57	1,36	1,90
Butylpropanoat	905,6	909,2 ²	erdig, süß, Rose, Banane, reif, Kirsche ^d	5,58	3,64	2,04	1,48
Methylhexanoat	923,1	924,6 ²	fruchtig ^b ; frisch, süß ^b ; Ananas, Äther ^d	0,69	0,79	0,52	0,82
Butylbutanoat	992,9	996,4 ²	fruchtig, Banane, süß, Ananas, frisch, reif ^d	18,93	16,06	10,34	14,34
Butyl-2-methylbutanoat	1041,5	1041 ¹	grün, fruchtig, Kakao ^d	4,32	4,56	3,36	2,44
Methyloctanoat	1123,3	1126 ¹	Orange ^b ; wachsig, grün, süß, Kräuter ^d	1,01	1,07	0,23	0,34
Butylhexanoat	1189,3	1191,6 ²	fruchtig ^b ; Beere, Ananas, Wein, wachsig, grün, saftig, Apfel ^d	2,90	2,63	2,34	2,78
Hexylbutanoat	1189,9	1192,7 ²	Apfelschale ^b ; grün, süß, fruchtig, Apfel, wachsig, seifig ^d	5,62	2,58	1,66	2,37
Hexyl-2-methylbutanoat	1237,9	1239 ¹	Erdbeere ^b ; grün, wachsig, fruchtig, Apfel, würzig, tropisch, Banane, holzig ^d	4,28	2,15	1,70	0,96
Methylpalmitat	1927,8	1927 ¹	ölig, wachsig, fettig ^d	3,52	3,39	3,05	3,22
Propylacetat ^t	715,1	712,7 ²	Lösungsmittel, Sellerie, fruchtig, Himbeere, Birne, schärfe, süß ^d	17,06	25,45	17,48	8,82
n-Butylacetat	813,2	814,1 ²	Birne ^b ; ätherisch, Lösungsmittel, fruchtig, Banane, scharf ^d	497,76	638,30	491,82	400,79
2-Methylbutylacetat	878,1	878,5 ²	überreife Frucht, süß, Banane, saftig, Frucht ^d	320,40	432,55	373,74	311,42

5 Ergebnisse – 5.4 Auswirkung des Erntedatums und der Lagerung auf sekundäre Aromastoffe des Apfelsafts

Verbindungen	RI [HP-5]	RI _{Lit.} [HP-5]	Geruchsbeschreibung	Krispel 1 [µg/L]	Krispel 2 [µg/L]	Krispel 3 [µg/L]	Krispel 4 [µg/L]
Pentylacetat	911,1	916 ¹	ätherisch, fruchtig, Banane, Birne, Apfel ^d	47,42	58,25	42,86	17,42
Hexylacetat	1010	1014,1 ²	fruchtig, Kraut ^b ; grün, Banane, Apfel, süß, fettig, frisch, Birne ^d	380,47	556,58	347,47	227,49
Aldehyde							
(Z)-3-Hexenal	798,2	798,5 ²	blattartig ^a ; grün ^b ; fettig, grasig, fruchtig, Apfel ^d	10,58	10,93	4,51	7,93
Hexanal	799,8	800 ²	fruchtig ^a ; Gras, Talg, Fett ^b ; grün, Apfel ^c ; frisch, blättrig ^d	189,51	163,24	134,40	248,86
(E)-2-Hexenal	854,7	850 ¹	grün, Blatt, Apfel ^a ; Fett, ranzig ^b ; fruchtig, süßlich ^c ; Banane, käsig, Kräuter ^d	354,42	370,75	134,03	254,88
Ketone							
2-Pentanon	688	684,5 ²	Wein, Aceton ähnlich ^a ; süß, fruchtig, ätherisch, Banane, holzig ^d	27,65	27,08	28,80	29,40
3-Pentanon	697,6	700,0 ¹	ätherisch, Aceton ^d	7,71	9,33	16,05	16,24
2-Methyl-3-pentanon	752,6	752,0 ¹	Minze ^d	0,66	0,64	2,83	2,86
6-Methyl-5-hepten-2-on	986,9	986,8 ²	Birne, Rhabarber ^a ; Zitrus, grün, muffig, Apfel, fruchtig, Zitronengras ^d	15,52	3,34	3,18	2,76
Terpen							
(E)-Linalool oxid (furanoid) ^t	1083,8	1086 ¹	Blume ^b ; Zitrus, mentholartig ^c	10,44	2,52	1,23	3,28
α-Farnesen	1516,6	1512 ¹	Holz, süß ^b ; Zitrus, Kräuter, Lavendel, Bergamotte, Myrrhe, Neroli, grün ^d	4,21	1,10	1,94	1,99
Säure							
Hexansäure	962,7	964 ¹	stickig ^a ; Schweiß ^b ; sauer, fettig, Käse ^d	0,34	0,25	0,54	0,70
2-Octanol	998,5	1000 ²	-	200,00	200,00	200,00	200,00

RI_{Lit} RI stammt aus einer Datenbank ¹ der Literaturwert des RIs kommt von <https://webbook.nist.gov/chemistry/> (letzter Zugriff am 27.8.2018)
² der Literaturwert des RIs kommt aus der Datenbank der TU Graz des Institutes „RI-Datenbank 190702 Ultra 2“
Geruchsbeschreibung ^a Literaturstelle der Geruchsbeschreibung aus der Datenbank der TU Graz des Institutes „RI-Datenbank 190702 Ultra 2“
^b Literaturstelle der Geruchsbeschreibung <http://www.flavornet.org/flavornet.html> (letzter Zugriff am 27.8.2018)
^c Literaturstelle der Geruchsbeschreibung aus der Datenbank der TU Graz des Institutes „Standard“
^d Literaturstelle der Geruchsbeschreibung <http://thegoodscentcompany.com/> (letzter Zugriff am 27.8.2018)
^t „tentatively identified“, die Identifizierung erfolgte nur anhand des Massenspektrums, da es eine Abweichung des RI's mit dem der Literatur gibt

5 Ergebnisse – 5.4 Auswirkung des Erntedatums und der Lagerung auf sekundäre Aromastoffe des Apfelsafts

Tabelle 29: OAV-Werte der Aromastoffe der Apfelsaftproben, hergestellt am 16.11.2017, der Ilzer Rose Kripel 1 (03.10.2017, 44 Tage Lagerung), Kripel 2 (09.10.2017, 38 Tage Lagerung), Kripel 3 (18.10.2017, 29 Tage Lagerung) und Kripel 4 (23.10.2017, 24 Tage Lagerung); interner Standard 2-Octanol; (TIC, n=3)

Verbindungen	RI [HP-5]	RI _{Lit.} [HP-5]	Geruchsschwellenwert [mg/kg]	Kripel 1 OAV	Kripel 2 OAV	Kripel 3 OAV	Kripel 4 OAV
Alkohole							
2-Butanol	605,6	600,0 ²	3,3**	0,0020	0,0018	0,00012	0,00048
2-Methyl-3-buten-2-ol	615,3	614 ¹	1,14**	0,00050	0,00040	0,00039	0,00052
1-Butanol	666,3	660,0 ¹	0,5**	0,40	0,38	0,34	0,32
3-Methyl-2-butanol	682,5	675,9 ²	0,41**	0,0029	0,0029	0,00024	0,00032
2-Methyl-1-butanol	739	733,1 ²	0,0159**	6,16	6,04	6,10	7,92
1-Pentanol	766,7	762,5 ²	4**	0,0048	0,0033	0,0030	0,0028
5-Hexen-1-ol ^l	860,3	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
1-Hexanol	867,4	866,5 ²	2,5**	0,18	0,18	0,15	0,13
1-Heptanol	967,7	969,1 ²	0,0054**	0,59	0,69	0,46	0,37
6-Methyl-5-hepten-2-ol	992,1	995 ¹	2**	0,026	0,0065	0,0045	0,0060
3-Octanol	994,6	996 ¹	0,078**	0,15	0,082	0,050	0,10
1-Octanol	1069,1	1070,7 ²	0,1258**	0,030	0,053	0,026	0,027
Linalool	1103,2	1100 ²	0,006**	1,13	0,23	0,080	0,13
Ester							
Methylbutanoat	723,7	719,7 ²	0,06**	0,16	0,16	0,17	0,17
2-Methylpropylethanoat	774	771,2 ²	0,081**	0,10	0,14	0,10	0,12
Methyl-2-methylbutanoat	778,5	775,2 ²	0,00025**	8,80	9,20	14,40	14,00
Propylpropanoat	808,3	811 ¹	0,057**	0,019	0,014	0,0063	0,0046
Propylbutanoat	895,7	900,0 ²	0,018**	0,15	0,14	0,078	0,11
Butylpropanoat	905,6	909,2 ²	0,025**	0,22	0,14	0,080	0,060
Methylhexanoat	923,1	924,6 ²	0,07**	0,0099	0,011	0,0074	0,012
Butylbutanoat	992,9	996,4 ²	0,1**	0,19	0,16	0,10	0,14
Butyl-2-methylbutanoat	1041,5	1041 ¹	0,017**	0,25	0,27	0,20	0,14
Methyloctanoat	1123,3	1126 ¹	0,2**	0,0050	0,0055	0,0012	0,0017
Butylhexanoat	1189,3	1191,6 ²	0,7**	0,0041	0,0037	0,0033	0,0040
Hexylbutanoat	1189,9	1192,7 ²	0,25**	0,022	0,010	0,0068	0,0096
Hexyl-2-methylbutanoat	1237,9	1239 ¹	0,022**	0,20	0,095	0,077	0,045
Methylpalmitat	1927,8	1927 ¹	>2**	0,0018	0,0017	0,0015	0,0016
Propylacetat ^l	715,1	712,7 ²	2**	0,0085	0,013	0,0085	0,0044
n-Butylacetat	813,2	814,1 ²	0,066**	7,58	9,70	7,42	6,06
2-Methylbutylacetat	878,1	878,5 ²	0,005**	64,00	86,00	74,00	62,00
Pentylacetat	911,1	916 ¹	0,043**	1,09	1,35	1,00	0,40
Hexylacetat	1010	1014,1 ²	0,002**	190,00	280,00	175,00	115,00
Aldehyde							
(Z)-3-Hexenal	798,2	798,5 ²	0,00012**	91,67	91,67	37,50	65,83
Hexanal	799,8	800 ²	0,0045**	42,22	35,56	28,89	55,56

5 Ergebnisse – 5.4 Auswirkung des Erntedatums und der Lagerung auf sekundäre Aromastoffe des Apfelsafts

Verbindungen	RI [HP-5]	RI _{Lit.} [HP-5]	Geruchsschwellenwert [mg/kg]	Krispel 1 OAV	Krispel 2 OAV	Krispel 3 OAV	Krispel 4 OAV
(E)-2-Hexenal	854,7	850 ¹	0,017**	20,59	21,76	7,65	14,71
Ketone							
2-Pentanon	688	684,5 ²	1,38**	0,020	0,020	0,021	0,021
3-Pentanon	697,6	700,0 ¹	0,04**	0,19	0,23	0,40	0,40
2-Methyl-3-pentanon	752,6	752,0 ¹	0,04**	0,017	0,016	0,070	0,073
6-Methyl-5-hepten-2-on	986,9	986,8 ²	0,068**	0,24	0,049	0,047	0,041
Terpen							
(E)-Linalool oxid (furanoid) ^t	1083,8	1086 ¹	0,19**	0,053	0,013	0,0063	0,017
α-Farnesen	1516,6	1512 ¹	0,087**	0,048	0,013	0,022	0,023
Säure							
Hexansäure	962,7	964 ¹	3**	0,00011	0,000083	0,00018	0,00023

- RI_{Lit} RI stammt aus einer Datenbank ¹ der Literaturwert des RIs kommt von <https://webbook.nist.gov/chemistry/> (letzter Zugriff am 27.8.2018)
² der Literaturwert des RIs kommt aus der Datenbank der TU Graz des Institutes „RI-Datenbank 190702 Ultra 2“
- ^t „tentatively identified“, die Identifizierung erfolgte nur anhand des Massenspektrums, da es eine Abweichung des RI's mit dem der Literatur gibt
- * Die ermittelten Geruchsschwellenwerten wurden mit selbst experimentell mit einem Expertenpanel bestimmt
- ** Die Geruchsschwellenwerten aus ODOUR THRESHOLDS Compilations of odour thresholds values in air, water and other media von L.J. van Gemert (van Gemert, 2011)

5 Ergebnisse – 5.4 Auswirkung des Erntedatums und der Lagerung auf sekundäre Aromastoffe des Apfelsafts

Tabelle 30: Relative Konzentrationen der Aromastoffe der Apfelsaftproben, hergestellt am 12.12.2017, der Ilzer Rose Krispel 1 (03.10.2017, 70 Tage Lagerung), Krispel 2 (09.10.2017, 64 Tage Lagerung), Krispel 3 (18.10.2017, 55 Tage Lagerung) und Krispel 4 (23.10.2017, 50 Tage Lagerung); die Bestimmung erfolgte mittels GC-MS unter Verwendung einer unpolaren analytischen Säule und die relativen Konzentrationen beziehen sich auf den internen Standard 2-Octanol; (TIC, n=3)

Verbindungen	RI [HP-5]	RI _{Lit.} [HP-5]	Geruchsbeschreibung	Krispel 1 [µg/L]	Krispel 2 [µg/L]	Krispel 3 [µg/L]	Krispel 4 [µg/L]
Alkohole							
2-Butanol	605,9	600,0 ²	Wein ^b ; süß, Aprikose ^d	1,51	1,69	1,88	4,22
2-Methyl-3-buten-2-ol	615,4	614 ¹	Kräuter, erdig, ölig ^d	0,59	0,60	0,67	1,00
1-Butanol	666,9	660,0 ¹	medizinisch ^b ; Öl, süß, Whiskey ^d	321,95	430,52	377,66	344,15
2-Methyl-1-butanol	739,5	733,1 ²	Malz, Zwiebel ^b ; fruchtig, Wein ^d	134,81	277,51	389,43	592,78
1-Pentanol	766,5	762,5 ²	fruchtig, Balsamico ^b ; scharf, Öl ^d	34,27	45,00	32,60	42,31
5-Hexen-1-ol ^t	860,5	n.a.	grün ^d	6,67	7,54	6,67	10,23
1-Hexanol	868,2	866,5 ²	Harz, grün ^b ; ätherisch, süß, fruchtig ^d	785,99	968,67	764,30	814,66
2-Heptanol	897,8	900,0 ²	frisch, Zitronengras, Kräuter, süß, blumig, fruchtig, grün ^d	1,32	0,88	2,88	0,49
1-Heptanol	967,9	969,1 ²	Johannisbeerblätter ^a ; chemisch, grün ^b ; Herrenpilze, erdig, Schwammerl, Wald ^c ; muffig, krautig, süß ^d	6,64	9,22	6,32	5,26
1-Octen-3-ol ^t / 1-Octen-3-on ^t	978,6	978,8 ² / 978,1 ²	Waldboden, Eierschwammerl, Pilze ^c ; erdig, ölig, grün ^d / pilzartig, metallisch ^a ; erdig, scharf, Waldboden ^c ; muffig, dreckig ^d	1,12	1,26	1,43	3,30
6-Methyl-5-hepten-2-ol	991,9	995 ¹	süß, ölig, grün, Koriander ^d	64,68	69,70	60,51	137,07
3-Octanol	994,9	996 ¹	Moos, Nuss, grün ^b ; erdig, Pilz, Kräuter, Melone, Zitrus, holzig, würzig, minzig, milchig ^d	33,61	18,91	17,60	13,98
(Z)-3-Octen-1-ol ^t	1050,6	1054,3 ²	frisch, fettig, Melone, grün, erdig ^d	0,70	1,21	1,14	0,90
1-Octanol	1069,4	1070,7 ²	chemisch, metallisch, verbrannt ^b ; fruchtig, Orange, Nüsse, ranzig ^c ; wachsig, grün, Rose, Pilz, Zitrus ^d	7,36	11,13	7,12	3,96
Linalool	1103	1100 ²	Blume, Lavendel ^b ; Zitrus, mentholartig ^c ; süß, holzig, bois de rose, Blaubeere, grün, Orange, Rose ^d	5,54	6,65	4,86	12,17
Ester							
Methylbutanoat	723,9	719,7 ²	Äther, süß ^b ; fruchtig, Apfel, Banane, Ananas, scharf, cremige Unternote ^d	8,93	9,03	9,12	8,89
2-Methylpropylethanoat	774,1	771,2 ²	fruchtig, Apfel, Banane ^b ; süß, ätherisch, tropisch ^d	9,37	8,63	8,12	8,29
Methyl-2-methylbutanoat	778,5	775,2 ²	Apfel ^b ; süß, fruchtig, Tutti-Frutti, grün ^d	4,58	4,62	4,70	4,68
Propylpropanoat	808,1	811 ¹	Ananas ^b ; scharf, chemisch, süß, fruchtig, Wein ^d	0,57	1,08	1,26	2,23
Propylbutanoat	895,7	900,0 ²	fruchtig, süß, ranzig, Aprikose, Ananas ^d	1,28	3,07	3,72	5,04
Butylpropanoat	905,6	909,2 ²	erdig, süß, Rose, Banane, reif, Kirsche ^d	3,49	5,09	3,94	5,91
Methylhexanoat	922,9	924,6 ²	fruchtig ^a ; frisch, süß ^b ; Ananas, Äther ^d	0,71	0,68	0,74	0,58
Butylbutanoat	993,1	996,4 ²	fruchtig, Banane, süß, Ananas, frisch, reif ^d	17,93	31,03	26,15	23,61
Butyl-2-methylbutanoat	1041,5	1041 ¹	grün, fruchtig, Kakao ^d	1,90	6,70	9,75	14,58
Methyloctanoat	1122,8	1126 ¹	Orange ^b ; wachsig, grün, süß, Kräuter ^d	0,73	0,60	0,41	0,26
Butylhexanoat	1189,3	1191,6 ²	fruchtig ^b ; Beere, Ananas, Wein, wachsig, grün, saftig, Apfel ^d	2,32	5,47	6,74	3,62
Hexylbutanoat	1190,3	1192,7 ²	Apfelschale ^b ; grün, süß, fruchtig, Apfel, wachsig, seifig ^d	4,09	9,47	7,07	6,55
Hexyl-2-methylbutanoat	1237,9	1239 ¹	Erdbeere ^b ; grün, wachsig, fruchtig, Apfel, würzig, tropisch, Banane, holzig ^d	3,17	10,55	17,61	28,43

5 Ergebnisse – 5.4 Auswirkung des Erntedatums und der Lagerung auf sekundäre Aromastoffe des Apfelsafts

Verbindungen	RI [HP-5]	RI _{Lit.} [HP-5]	Geruchsbeschreibung	Krispel 1 [µg/L]	Krispel 2 [µg/L]	Krispel 3 [µg/L]	Krispel 4 [µg/L]
Hexylhexanoat	1385,6	1385 ¹	Apfelschale, Pfirsich ^b ; Kräuter, frisch geschnittenes Gras, Gemüse, fruchtig, wachsig, süß ^d	4,49	3,01	4,76	2,77
Methylpalmitat	1927,8	1927 ¹	öligen, wachsig, fettig ^d	3,63	3,88	3,87	3,70
Propylacetat ^t	715,1	712,7 ²	Lösungsmittel, Sellerie, Himbeere, Birne, scharfe, süß ^d	16,10	21,86	20,21	19,39
n-Butylacetat	813	814,1 ²	Birne ^b ; ätherisch, Lösungsmittel, fruchtig, Banane, scharf ^d	428,62	475,31	387,10	366,71
2-Methylbutylacetat	878,1	878,5 ²	überreife Frucht, süß, Banane, saftig, Frucht ^d	258,15	410,65	459,12	577,92
Pentylacetat	911,1	916 ¹	ätherisch, fruchtig, Banane, Birne, Apfel ^d	69,63	84,41	51,44	67,51
Hexylacetat	1010	1014,1 ²	fruchtig, Kraut ^b ; grün, Banane, Apfel, süß, fettig, frisch, Birne ^d	393,46	529,37	335,68	395,05
Aldehyde							
(Z)-3-Hexenal	798	798,5 ²	blattartig ^a ; grün ^b ; fettig, grasig, fruchtig, Apfel ^d	7,84	9,67	10,00	7,96
Hexanal	799,5	800 ²	fruchtig ^a ; Gras, Talg, Fett ^b ; grün, Apfel ^c ; frisch, blättrig ^d	171,38	192,35	228,28	135,57
(E)-2-Hexenal	854,7	850 ¹	grün, Blatt, Apfel ^a ; Fett, ranzig ^b ; fruchtig, süßlich ^c ; Banane, käsig, Kräuter ^d	258,46	326,96	310,30	260,30
Ketone							
2-Pentanon	687,8	684,5 ²	Wein, Aceton ähnlich ^a ; süß, fruchtig, ätherisch, Banane, holzig ^d	22,23	22,08	22,31	21,74
3-Pentanon	697,6	700,0 ¹	ätherisch, Aceton ^d	13,84	13,94	14,18	13,18
2-Methyl-3-pentanon	752,8	752,0 ¹	Minze ^d	2,77	2,78	2,84	2,81
6-Methyl-5-hepten-2-on	986,9	986,8 ²	Birne, Rhabarber ^a ; Zitrus, grün, muffig, Apfel, fruchtig, Zitronengras ^d	13,59	17,31	14,80	28,12
Terpen							
(E)-Linalool oxid (furanoid) ^t	1083,3	1086 ¹	Blume ^b ; Zitrus, mentholartig ^c	7,42	9,04	8,79	26,83
α-Farnesen	1516,3	1512 ¹	Holz, süß ^b ; Zitrus, Kräuter, Lavendel, Bergamotte, Myrrhe, Neroli, grün ^d	4,95	4,05	18,22	5,14
Säure							
Hexansäure	962,5	964 ¹	stickig ^a ; Schweiß ^b ; sauer, fettig, Käse ^d	1,12	1,61	1,33	1,09
2-Octanol	998,1	1000 ²	-	200,00	200,00	200,00	200,00

RI_{Lit} RI stammt aus einer Datenbank ¹ der Literaturwert des RIs kommt von <https://webbook.nist.gov/chemistry/> (letzter Zugriff am 27.8.2018)
² der Literaturwert des RIs kommt aus der Datenbank der TU Graz des Institutes „RI-Datenbank 190702 Ultra 2“
Geruchsbeschreibung ^a Literaturstelle der Geruchsbeschreibung aus der Datenbank der TU Graz des Institutes „RI-Datenbank 190702 Ultra 2“
^b Literaturstelle der Geruchsbeschreibung <http://www.flavornet.org/flavornet.html> (letzter Zugriff am 27.8.2018)
^c Literaturstelle der Geruchsbeschreibung aus der Datenbank der TU Graz des Institutes „Standard“
^d Literaturstelle der Geruchsbeschreibung <http://thegoodscentscompany.com/> (letzter Zugriff am 27.8.2018)
^t „tentatively identified“, die Identifizierung erfolgte nur anhand des Massenspektrums, da es eine Abweichung des RI's mit dem der Literatur gibt

5 Ergebnisse – 5.4 Auswirkung des Erntedatums und der Lagerung auf sekundäre Aromastoffe des Apfelsafts

Tabelle 31: OAV-Werte der Aromastoffe der Apfelsaftproben, hergestellt am 12.12.2017, der Ilzer Rose Kripel 1 (03.10.2017, 70 Tage Lagerung), Kripel 2 (09.10.2017, 64 Tage Lagerung), Kripel 3 (18.10.2017, 55 Tage Lagerung) und Kripel 4 (23.10.2017, 50 Tage Lagerung); interner Standard 2-Octanol; (TIC, n=3)

Verbindungen	RI [HP-5]	RI _{Lit.} [HP-5]	Geruchsschwellenwert [mg/kg]	Kripel 1 OAV	Kripel 2 OAV	Kripel 3 OAV	Kripel 4 OAV
Alkohole							
2-Butanol	605,9	600,0 ²	3,3**	0,00045	0,00052	0,00058	0,0013
2-Methyl-3-buten-2-ol	615,4	614 ¹	1,14**	0,00052	0,00053	0,00059	0,00088
1-Butanol	666,9	660,0 ¹	0,5**	0,64	0,86	0,76	0,68
2-Methyl-1-butanol	739,5	733,1 ²	0,0159**	8,18	17,61	24,53	37,11
1-Pentanol	766,5	762,5 ²	4**	0,0085	0,011	0,0083	0,011
5-Hexen-1-ol ¹	860,5	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
1-Hexanol	868,2	866,5 ²	2,5**	0,32	0,39	0,30	0,32
2-Heptanol	897,8	900,0 ²	0,065235**	0,020	0,013	0,044	0,0075
1-Heptanol	967,9	969,1 ²	0,0054**	1,22	1,70	1,17	0,98
1-Octen-3-ol ¹ / 1-Octen-3-on ¹	978,6	978,8 ² / 978,1 ²	0,0015** / 0,000003**	0,73 / 366,67	0,87 / 433,33	0,93 / 466,67	2,20 / 1100,00
6-Methyl-5-hepten-2-ol	991,9	995 ¹	2**	0,033	0,035	0,031	0,069
3-Octanol	994,9	996 ¹	0,078**	0,44	0,24	0,23	0,18
(Z)-3-Octen-1-ol ¹	1050,6	1054,3 ²	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
1-Octanol	1069,4	1070,7 ²	0,1258**	0,059	0,087	0,056	0,032
Linalool	1103	1100 ²	0,006**	0,92	1,10	0,82	2,00
Ester							
Methylbutanoat	723,9	719,7 ²	0,06**	0,15	0,15	0,15	0,15
2-Methylpropylethanoat	774,1	771,2 ²	0,081**	0,12	0,11	0,10	0,10
Methyl-2-methylbutanoat	778,5	775,2 ²	0,00025**	18,40	18,40	18,80	18,80
Propylpropanoat	808,1	811 ¹	0,057**	0,010	0,019	0,023	0,039
Propylbutanoat	895,7	900,0 ²	0,018**	0,072	0,17	0,21	0,28
Butylpropanoat	905,6	909,2 ²	0,025**	0,14	0,20	0,16	0,24
Methylhexanoat	922,9	924,6 ²	0,07**	0,010	0,0097	0,011	0,0083
Butylbutanoat	993,1	996,4 ²	0,1**	0,18	0,31	0,26	0,24
Butyl-2-methylbutanoat	1041,5	1041 ¹	0,017**	0,11	0,39	0,58	0,88
Methyloctanoat	1122,8	1126 ¹	0,2**	0,0037	0,0030	0,0021	0,0013
Butylhexanoat	1189,3	1191,6 ²	0,7**	0,0033	0,0079	0,0096	0,0051
Hexylbutanoat	1190,3	1192,7 ²	0,25**	0,016	0,038	0,028	0,026
Hexyl-2-methylbutanoat	1237,9	1239 ¹	0,022**	0,15	0,50	0,82	1,27
Hexylhexanoat	1385,6	1385 ¹	6,4**	0,00070	0,00047	0,00075	0,00044
Methylpalmitat	1927,8	1927 ¹	>2**	0,0018	0,0020	0,0020	0,0019
Propylacetat ¹	715,1	712,7 ²	2**	0,0080	0,011	0,010	0,0095
n-Butylacetat	813	814,1 ²	0,066**	6,52	7,27	5,91	5,61
2-Methylbutylacetat	878,1	878,5 ²	0,005**	52,00	82,00	92,00	116,00
Pentylacetat	911,1	916 ¹	0,043**	1,63	1,95	1,19	1,58
Hexylacetat	1010	1014,1 ²	0,002**	195,00	265,00	170,00	200,00

5 Ergebnisse – 5.4 Auswirkung des Erntedatums und der Lagerung auf sekundäre Aromastoffe des Apfelsafts

Verbindungen	RI [HP-5]	RI _{Lit.} [HP-5]	Geruchsschwellenwert [mg/kg]	Krispel 1 OAV	Krispel 2 OAV	Krispel 3 OAV	Krispel 4 OAV
Aldehyde							
(Z)-3-Hexenal	798	798,5 ²	0,00012**	65,00	83,33	83,33	66,67
Hexanal	799,5	800 ²	0,0045**	37,78	42,22	51,11	31,11
(E)-2-Hexenal	854,7	850 ¹	0,017**	15,29	19,41	18,24	15,29
Ketone							
2-Pentanon	687,8	684,5 ²	1,38**	0,016	0,016	0,016	0,016
3-Pentanon	697,6	700,0 ¹	0,04**	0,35	0,35	0,35	0,33
2-Methyl-3-pentanon	752,8	752,0 ¹	0,04**	0,070	0,070	0,070	0,070
6-Methyl-5-hepten-2-on	986,9	986,8 ²	0,068**	0,21	0,25	0,22	0,41
Terpen							
(E)-Linalool oxid (furanoid) ^t	1083,3	1086 ¹	0,19**	0,039	0,047	0,046	0,14
α-Farnesen	1516,3	1512 ¹	0,087**	0,057	0,046	0,21	0,059
Säure							
Hexansäure	962,5	964 ¹	3**	0,00037	0,00053	0,00043	0,00037

RI_{Lit} RI stammt aus einer Datenbank ¹ der Literaturwert des RIs kommt von <https://webbook.nist.gov/chemistry/> (letzter Zugriff am 27.8.2018)
² der Literaturwert des RIs kommt aus der Datenbank der TU Graz des Institutes „RI-Datenbank 190702 Ultra 2“

^t „tentatively identified“, die Identifizierung erfolgte nur anhand des Massenspektrums, da es eine Abweichung des RI's mit dem der Literatur gibt

* Die ermittelten Geruchsschwellenwerten wurden mit selbst experimentell mit einem Expertenpanel bestimmt

** Die Geruchsschwellenwerten aus ODOUR THRESHOLDS Compilations of odour thresholds values in air, water and other media von L.J. van Gemert (van Gemert, 2011)

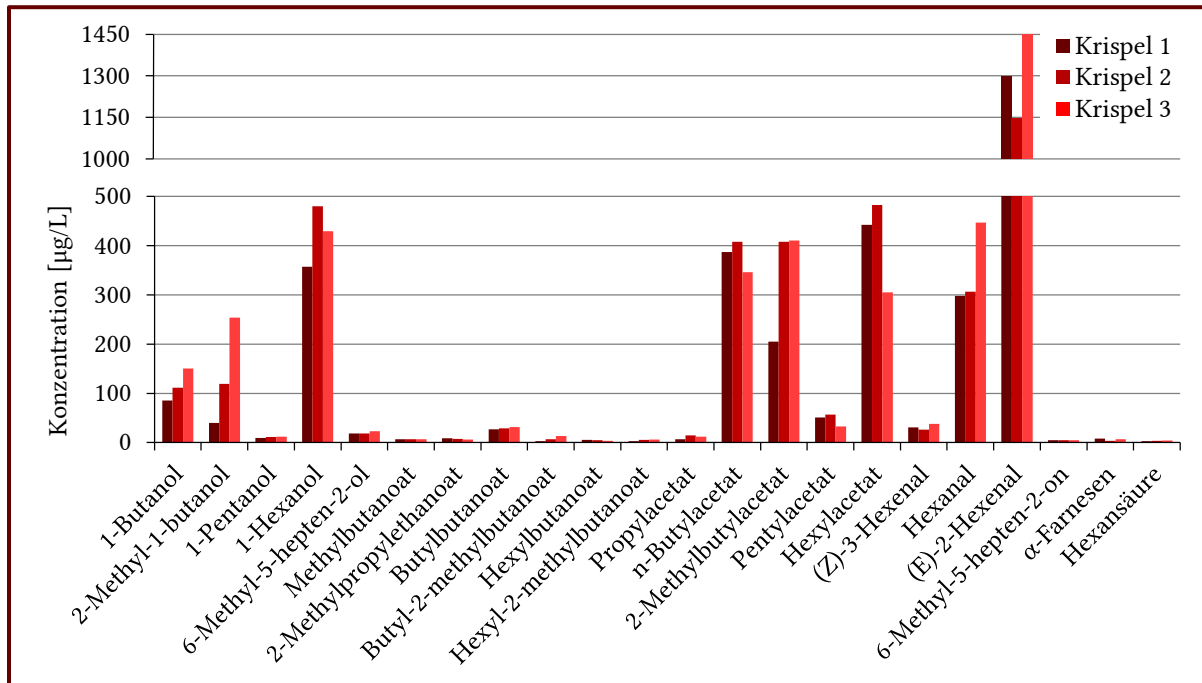


Diagramm 25: Vergleich der ermittelten relativen Konzentrationen ausgewählter Verbindungen des Apfelsaftes vom 07.11.2017 der ersten, zweiten und dritten Ernte der Äpfel aus Markt Hartmannsdorf; die Bestimmung erfolgte mittels GC-MS unter Verwendung einer unpolaren analytischen Säule und die relativen Konzentrationen beziehen sich auf den internen Standard 2-Octanol; (TIC, n=3)

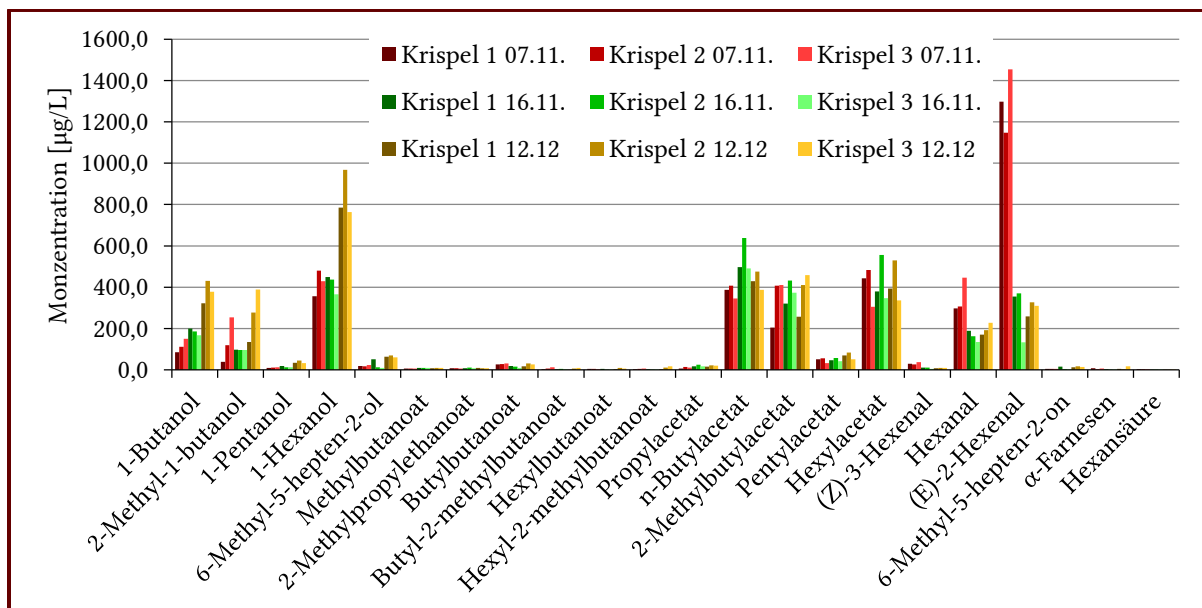


Diagramm 26: Vergleich der ermittelten relativen Konzentrationen ausgewählter Verbindungen des Apfelsaftes der Äpfel aus Markt Hartmannsdorf Krispel 1 bis 3 vom 17.11., 16.11. und 12.12.; die Bestimmung erfolgte mittels GC-MS unter Verwendung einer unpolaren analytischen Säule und die relativen Konzentrationen beziehen sich auf den internen Standard 2-Octanol; (TIC, n=3)

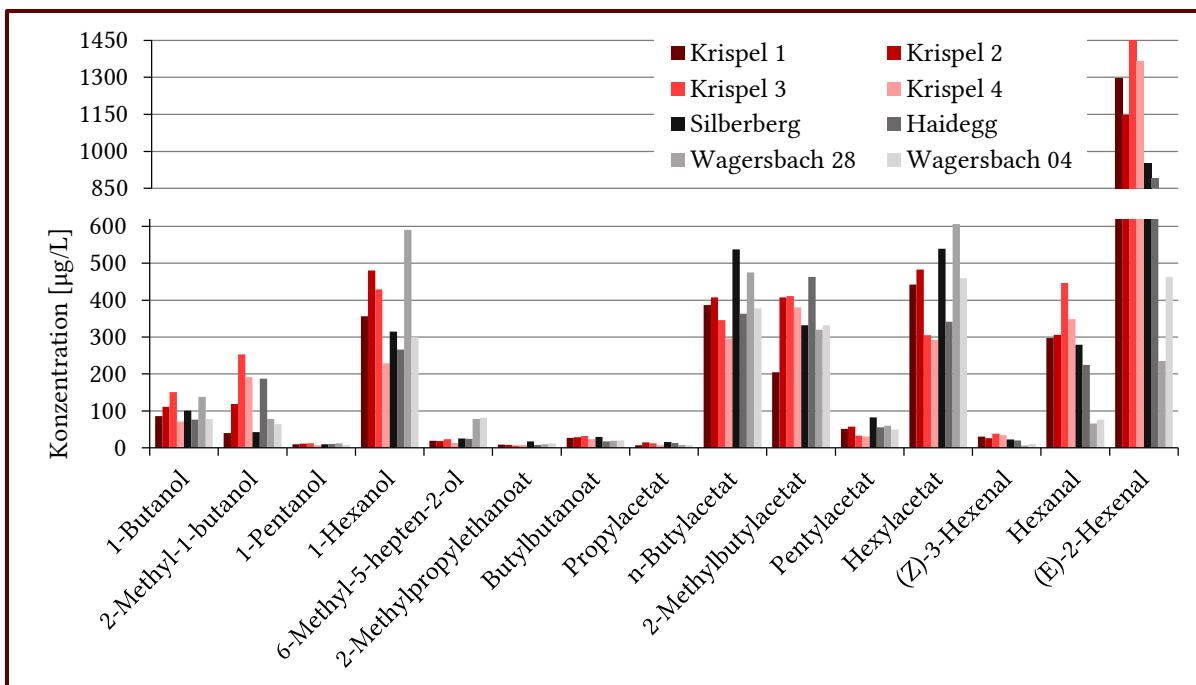


Diagramm 27: Vergleich der ermittelten relativen Konzentrationen ausgewählter Verbindungen des Apfelsaftes vom 07.11.2017 aus Markt Hartmannsdorf, Silberberg, Haidegg und Wagersbach; die Bestimmung erfolgte mittels GC-MS unter Verwendung einer unpolaren analytischen Säule und die relativen Konzentrationen beziehen sich auf den internen Standard 2-Octanol; (TIC, n=3)

In den nachstehenden drei Diagrammen (28, 29 und 30) wird die statistische Auswertung der Saftproben gezeigt. Zunächst wird wieder auf den Einfluss des Erntetermines anhand der Äpfel aus Markt Hartmannsdorf eingegangen. Analog zu den Ergebnissen von den unversehrten Äpfeln, dem Fruchtfleisch und der Schale ist hier die Auswirkung des Reifens erkennbar. Jeder der Erntetermine befindet sich in einem anderen Quadranten und die flüchtigen Verbindungen, die mit dem jeweiligen Erntetermin besser korrelieren, nehmen vom ersten zum dritten zu. Hingegen nehmen sie bei der vierten Ernte wieder ab, dass aufgrund des Kälteeinbruchs und der somit verbundene Veränderung der Äpfel erklärbar ist. Die flüchtigen Verbindungen, die eine blumige, florale Geruchsbeschreibung aufweisen, sind einerseits 1-Octanol im Quadranten des zweiten Erntetermines und andererseits (E)-Linalool oxid (furanoid) im Quadranten des dritten Erntetermines.

Anschließend erfolgt der Vergleich der verschiedenen Saftproduktionen, bei denen ein deutlicher Unterschied zwischen den Herstellungsterminen zu erkennen ist, außer für den Saft vom 12.12.2017 aus der ersten Ernte, der sich in der Nähe der Säfte vom 16.11.2017 befindet. Die Säfte vom 07.11.2017 korrelieren mit Verbindungen, die eine grüne, grasige, frische Note aufweisen. Im Gegensatz dazu zeigen Säfte vom 16.11.2017 bessere Korrelationen mit süßen und fruchtigen Verbindungen und Säfte des 12.12.2017 mit Verbindungen, die mit blumig, rosig und zudem fruchtig und süß beschrieben werden.

Die Säfte aus Streuobst zeigen ebenfalls einen deutlichen Unterschied zu den Säften aus Plantagenanbau, wie im Diagramm 30 und im Diagramm 27 (Säulendiagramm) veranschaulicht ist. Analog zu den unversehrten Äpfeln liegen beide Säfte aus den Äpfeln von Wagersbach in einem anderen Quadranten als die aus Plantagenanbau. Die Varianz zwischen den Apfelsäften aus Plantagenanbau ist wieder zu erkennen. Das beruht auf der Tatsache der unterschiedlichen Standorte von den Äpfeln außer den Krispeln Äpfeln und den daraus resultierenden unterschiedliche Bedingungen während der Reifung.

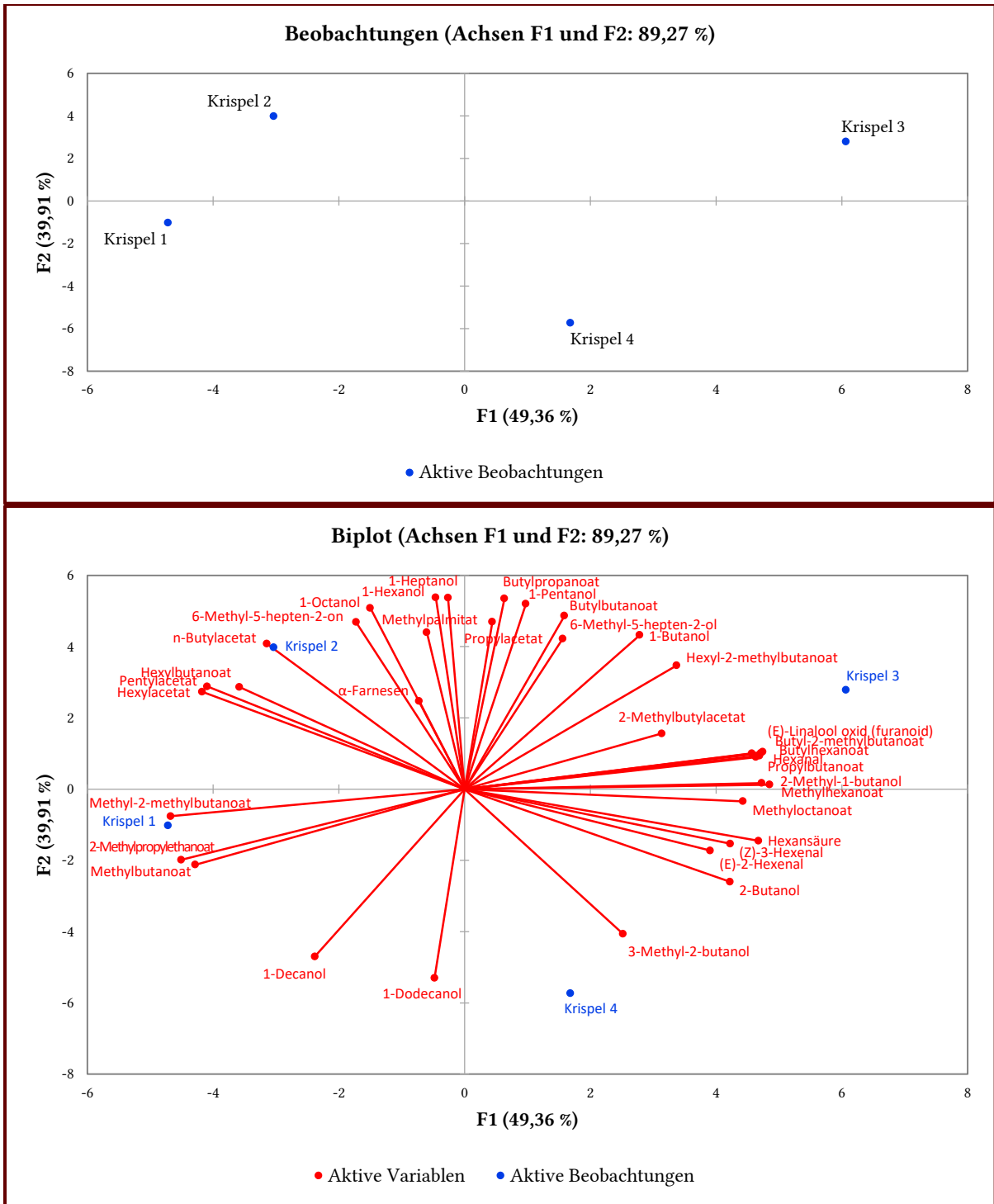


Diagramm 28: HKA mit XLSTAT der Apfelsaftproben, hergestellt am 07.11.2017, der Ilzer Rose Krispel 1 (03.10.2017), Krispel 2 (09.10.2017), Krispel 3 (18.10.2017) und Krispel 4 (23.10.2017); die Bestimmung erfolgte mittels GC-MS unter Verwendung einer unpolaren analytischen Säule (TIC, n=3)

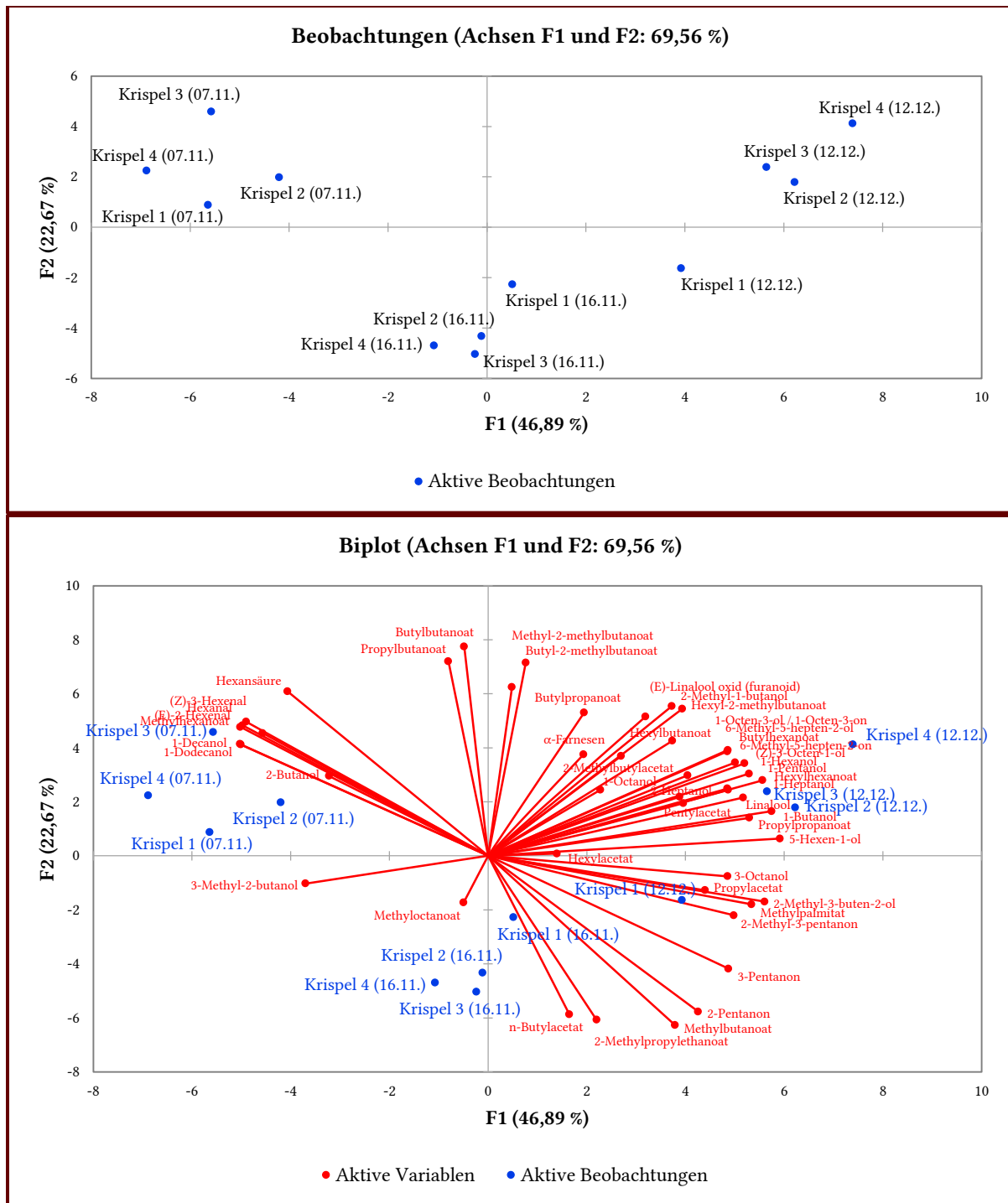


Diagramm 29: HKA mit XLSTAT der Apfelsaftproben der Ilzer Rose Kripel 1 07.11., Kripel 2 07.11., Kripel 3 07.11., Kripel 4 07.11., Kripel 1 16.11., Kripel 2 16.11., Kripel 3 16.11., Kripel 4 16.11., Kripel 1 12.12., Kripel 2 12.12., Kripel 3 12.12. und Kripel 4 12.12.; die Bestimmung erfolgte mittels GC-MS unter Verwendung einer unpolaren analytischen Säule (TIC, n=3)

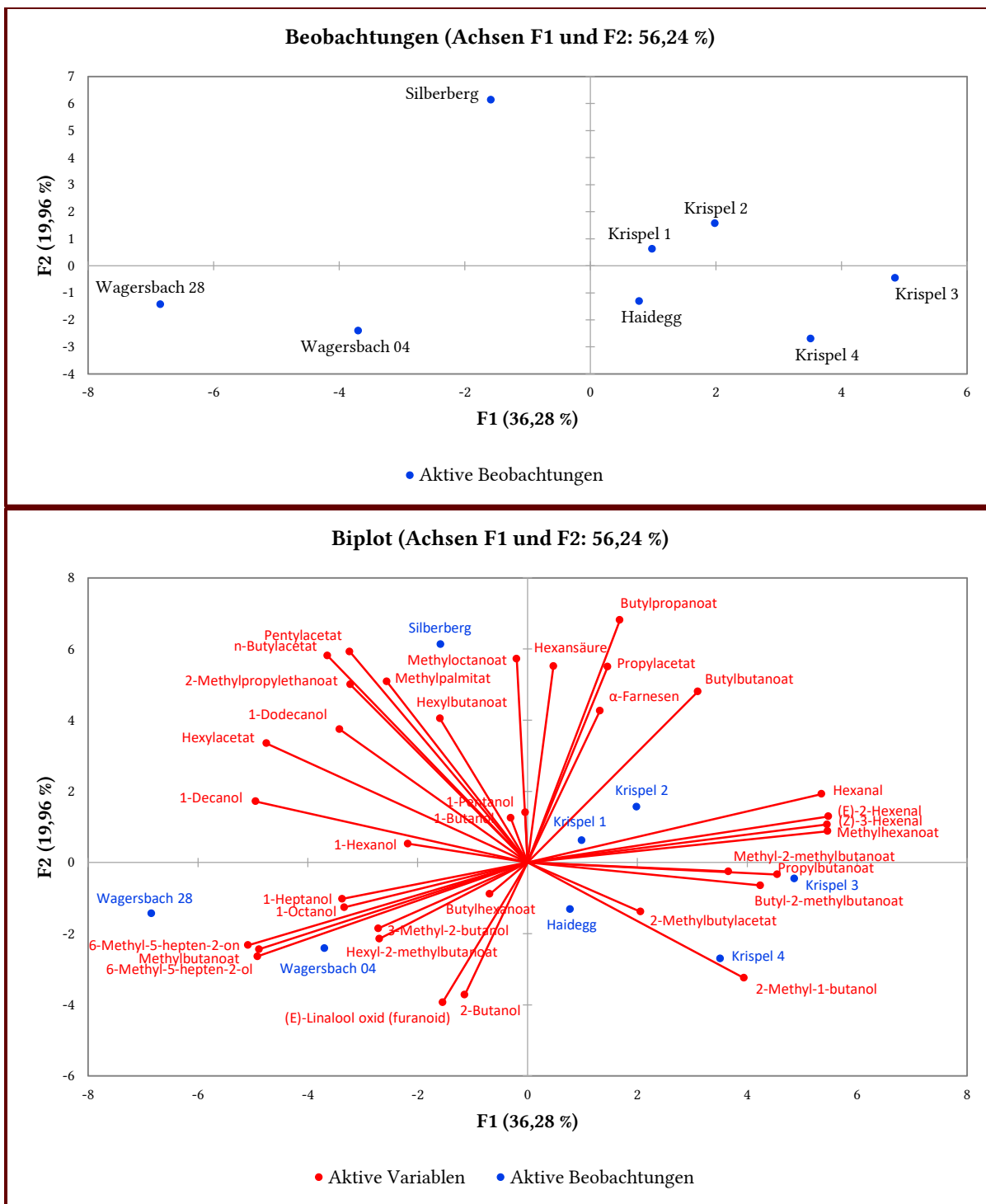
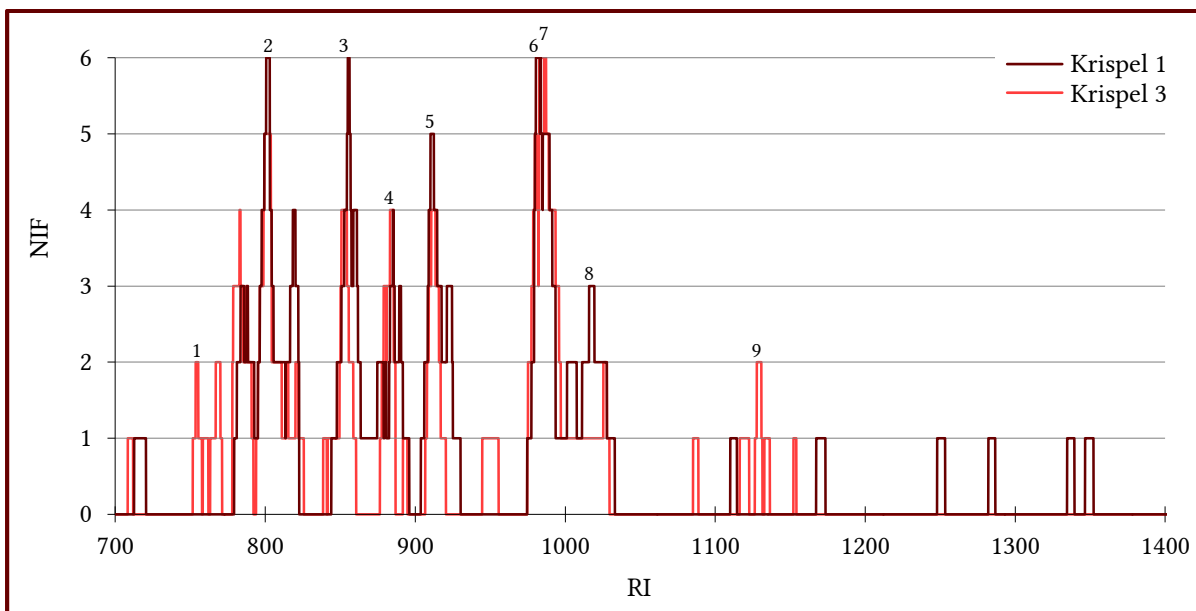


Diagramm 30: HKA mit XLSTAT der Apfelsaftproben, hergestellt am 07.11.2017, der Ilzer Rose Krispel 1 (03.10.2017), Krispel 2 (09.10.2017), Krispel 3 (18.10.2017), Krispel 4 (23.10.2017), Silberberg (05.10.2017), Haidegg (03.10.2017), Wagersbach 28 (28.09.2017) und Wagersbach 04 (04.10.2017); die Bestimmung erfolgte mittels GC-MS unter Verwendung einer unpolaren analytischen Säule (TIC, n=3)

Die Geruchsprofile des Saftes vom 12.12.2017 von der ersten und dritten Ernte der Äpfel aus Markt Hartmannsdorf sind in den Diagrammen 31 und 32 graphisch dargestellt und die ermittelten Daten sind in der darauffolgenden Tabelle 32 aufgelistet. Analog zu den Ergebnissen der unversehrten Äpfel variiert die Anzahl der wahrgenommenen Verbindungen. Bei dem Saft der ersten Ernte sind Hexanal, (E)-2-Hexenal, Methional und Hexylacetat häufiger von den Prüfpersonen wahrgenommen worden als bei dem Saft der dritten Ernte. Diese Verbindungen werden mit Gerüchen wie grün, grasig, grüner Apfel, leicht säuerlich und fruchtig beschrieben. Das zeigt, dass dieser Saft hinsichtlich der Gerucheindrücke von früher geernteten Äpfeln, die ihre Süße noch nicht erreicht haben, stammt. Hingegen nahm die Wahrnehmung von 1-Pentanol und 6-Methyl-5-hepten-2-on beim dritten Saft zu. 1-Pentanol wird mit einer fruchtigen Note beschrieben. Flüchtige Verbindungen, die nur in einer der Proben wahrgenommen wurden, waren n-Hexylacetat (apfelig und fruchtig) im ersten und 1-Pentanol (fruchtig) und Methyloctanoat (fruchtig, Apfelschale) im dritten Erntetermin. Die Abnahme der Aldehyde kann aufgrund der Reduktion zu Alkoholen und einer anschließenden Veresterung zu den Estern erklärt werden (Mehinagic u. a., 2006), (Echeverría, Graell, u. a., 2004).



- 1: 1-Pentanol (leicht fruchtig, unangenehmer Geruch)
 2: n-Hexanal (grün, grasig, frisch gemähtes Gras, zitrusartig, nach grüner Apfel, natürlich, fruchtig)
 3: (E)-2-Hexenal (süß, alkoholisch, Mon Cherie, fruchtig, künstlich, grüner Apfel, grün, Marzipan, Mandel)
 4: 2-Methyl-1-butylacetat (Nagellackentferner, modrig, pilzartig, schlagartig zu Nagellackentferner, fruchtig, leicht lösungsmittelartig, leicht Apfelsaft, künstlich, wachstartig, künstliche Süße, Joghurt, Plastiknote)
 5: Methional^t (modrig, leicht nach Pilzen, grüner Apfel, leicht säuerlich, gekochter Apfel, gärig, gekochte Kartoffeln)
 6: 1-Octen-3-ol^t / 1-Octen-3-on^t (Pilze, Schwammerl, wird zusätzlich modrig, metallisch, Waldboden)
 7: 6-Methyl-5-hepten-2-on^t (metallisch, verbrannter Elektromotor, Pilze, Plastik; Waldboden, leicht verbrannt)
 8: n-Hexylacetat (apfelig, fruchtig)
 9: Methyl-octanoat^t (leicht fruchtig, Apfelschale)

^t „tentatively identified“, die Identifizierung erfolgte nur anhand des Massenspektrums, da es eine Abweichung des RI's mit dem der Literatur gibt

Diagramm 31: Olfaktogramm der Ilzer Rose Krispel 1 Saft 12.12.2017 und Krispel 3 Saft 12.12.2017 in Bezug auf den RI mit Verbindungsnamen (Detection frequency, n=6)

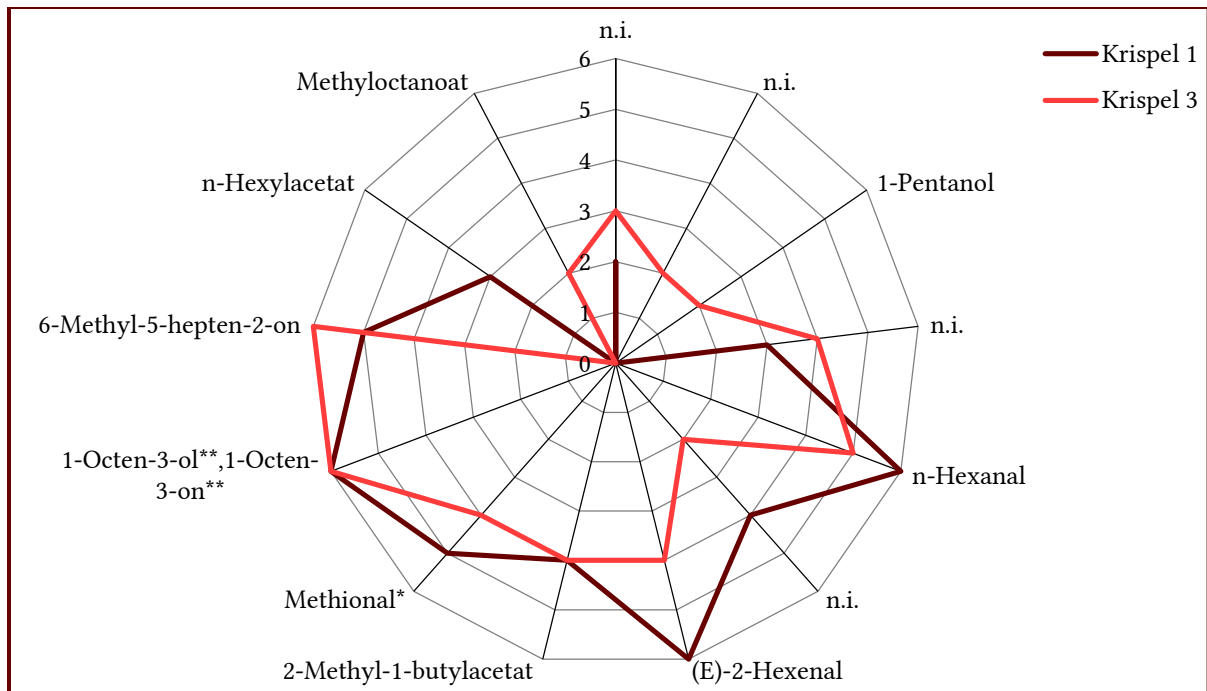


Diagramm 32: Spinnendiagramm von der GC-O Messung des Apfelsaftes (Detection frequency, n=6)

* Methional wurde anhand des RI-Wertes und des Geruchindrucks identifiziert.

** Die Verbindungen 1-Octen-3-ol und 1-Octen-3-on konnten auf der verwendeten unpolaren Säule nicht getrennt werden.

Tabelle 32: Dazugehörige Daten der GC-O Analyse des Saftes des Standortes Krispel (Detection frequency, n=6)

Verbindungen	RI [HP-5]	RI _{Lit.} [HP-5]	Krispel 1	Krispel 3	Geruchsbeschreibung	Geruchsbeschreibung _{Lit.}
n.i.	-		2	3	leicht fruchtig, leicht Fruchtjoghurt	
n.i.	754		0	2	leicht fruchtig, Apfel, künstlich, grüner Apfel	
1-Pentanol	769	762,5 ²	0	2	leicht fruchtig, unangenehmer Geruch	fruchtig, Balsamico ^b ; scharf, Öl ^d
n.i.	782		3	4	lösungsmittelartig, leicht modrig, unangenehm, faulig, Klebstoff, UHU, leicht nach Plastik	
n-Hexanal	802	800 ²	6	5	grün, grasig, frisch gemähtes Gras, zitrusartig, nach grüner Apfel, natürlich, fruchtig	fruchtig ^a ; grün, frisch geschnittenes Gras, Apfel, grasig ^c ; fettig ^d
n.i.	821		4	2	stechend, süßlich, alkoholisch, grüner Apfel; fruchtig, zuckerartig, künstlich, blumig, fruchtig, leicht nach Nagellack	
(E)-2-Hexenal	853	850 ¹	6	4	süß, alkoholisch, Mon Cherie, fruchtig, künstlich, grüner Apfel, grün, Marzipan, Mandel	grün, apfelartig ^a ; Apfel, Fett, ranzig ^b ; fruchtig, süßlich ^c ; Banane, käsig ^d
2-Methyl-1-butylacetat	882	878,5 ²	4	4	Nagellackentferner, modrig, pilzartig, schlagartig zu Nagellackentferner, fruchtig, leicht lösungsmittelartig, leicht Apfelsaft, künstlich, wachsartig, künstliche Süße, Joghurt, Plastiknote	fruchtig ^b ; überreife Frucht, süße Banane, saftige Früchte ^d
Methional ^t	912	914 ¹	5	4	modrig, leicht nach Pilzen, grüner Apfel, leicht säuerlich, gekochter Apfel, gärig, gekochte Kartoffeln	muffig, Kartoffel, Tomate, erdig, pflanzlich, cremig ^d
1-Octen-3-ol ^t / 1-Octen-3-on ^t	982	978,8 ² / 978,1 ²	6	6	Pilze, Schwammerl, wird zusätzlich modrig, metallisch, Waldboden	Waldboden, Pilze, Eierschwammerl ^c ; erdig, ölig, grün ^d / pilzig, metallisch ^a ; Waldboden ^c ; krautig, erdig, muffig ^d
6-Methyl-5-hepten-2-on ^t	987	986 ²	5	6	metallisch, verbrannter Elektromotor, Pilze, Plastik; Waldboden, leicht verbrannt	Birne, Rhabarber ^a ; Pfeffer, Pilze, Gummi ^b ; Zitrus, grün, Zitronengras, muffig, Apfel ^d
n-Hexylacetat	1018	1014,1 ²	3	0	apfelig, fruchtig	fruchtig, Kraut ^b ; grün, Apfel, Banane, süß ^d
Methyloctanoat ^t	1129	1126 ¹	0	2	leicht fruchtig, Apfelschale	Orange ^b ; wachsig, grün, süß ^d

RI_{Lit.} RI stammt aus einer Datenbank ¹ der Literaturwert des RIs kommt von <https://webbook.nist.gov/chemistry/> (letzter Zugriff am 27.8.2018)

² der Literaturwert des RIs kommt aus der Datenbank der TU Graz des Institutes „RI-Datenbank 190702 Ultra 2“

Geruchsbeschreibung ^a Literaturstelle der Geruchsbeschreibung aus der Datenbank der TU Graz des Institutes „RI-Datenbank 190702 Ultra 2“

^b Literaturstelle der Geruchsbeschreibung <http://www.flavornet.org/flavornet.html> (letzter Zugriff am 27.8.2018)

^c Literaturstelle der Geruchsbeschreibung aus der Datenbank der TU Graz des Institutes „Standard“

^d Literaturstelle der Geruchsbeschreibung <http://thegoodscentscompany.com/> (letzter Zugriff am 27.8.2018)

^t „tentatively identified“, die Identifizierung erfolgte nur anhand des Massenspektrums, da es eine Abweichung des RI's mit dem der Literatur gibt

5.5 Einfluss der enzymatischen Behandlung der Apfel mit pectolytischen Enzymen mit ausgeprägter β -Glucosidase-Aktivität

5.5.1 Einsatz von unterschiedlichen pectolytischen Enzymen mit ausgeprägter β -Glucosidase-Aktivität

Der Einsatz einer enzymatischen Behandlung der zerkleinerten Äpfel soll Ausschlag geben, ob eventuell noch vorhandene, gebundene Terpene zusätzlich zu den bereits freien Terpenen freigesetzt werden oder nicht. Durch die Zugabe dieser Enzyme, die eine β -Glucosidase-Aktivität aufweisen, werden die glycosidischen Bindungen, falls vorhanden, gespalten und somit für die verwendete Messmethode analysierbar. Wie im Unterkapitel 4.1.5 Enzymatisch behandelte Äpfel bereits erwähnt, wurden drei unterschiedliche Enzyme für diesen Versuch eingesetzt. Der vierte Ansatz wurde ohne Enzym (als Blank bezeichnet) durchgeführt und diente als Referenz, um einen Unterschied der verschiedenen Ansätze im Laufe dieses Versuches, dessen Dauer 24 h lang war, zu erkennen. Mittels GC-MS wurden vorerst nur die Proben Krispel 1 und 3 mit allen drei Enzymen und dem Blank bei 0 h und nach 6 h gemessen.

Aus dieser durchgeführten Untersuchung kann geschlossen werden, dass die enzymatische Behandlung der Proben nur bedingt auf die Konzentrationen der detektierten flüchtigen Verbindungen einen Einfluss hat. In den Diagrammen 33 und 34 werden einige ausgewählte Verbindungen aus der Tabelle 33 graphisch dargestellt. Zu erkennen sind unterschiedliche Auswirkungen der eingesetzten Enzyme auf die jeweiligen Aromastoffe. In den einzelnen Verbindungsklassen kann nicht eindeutig eine Zu- beziehungsweise Abnahme der Verbindungen in ihren relativen Konzentrationen gezeigt werden. Die unterschiedlichen eingesetzten Enzyme beeinflussen die Ergebnisse verschiedenst und teilweise werden beim Blank eine höhere relative Konzentration der Verbindung nachgewiesen. Einige Beispiele dafür sind 1-Hexanol, 6-Methyl-5-hepten-2-on, (Z)-Linalool oxid (furanoid), Hexylbutanoat, Butylhexanoat, 2-Methylbutansäure und Hexansäure. Jedenfalls hat die Dauer der Mazeration einen großen Einfluss auf die relativen Konzentrationen, wobei oftmals die apfeleigenen Enzyme dafür verantwortlich sind, da der Blankansatz einen ähnlichen Verlauf zeigt. Die relativen Konzentrationen der flüchtigen Verbindungen nehmen bei dieser Untersuchung für die meisten Verbindungen, dazu gehören die Ester, die Acetate, die Aldehyde, die Ketone und die Terpene, ab. Ein Grund dafür liegt bei der Lagerung der Proben bei Raumtemperatur, wodurch die zugegebenen und die apfeleigenen Enzyme aktiv sind.

Die berechneten OAV-Werte in Tabelle 34 zeigen, dass (Z)-3-Hexenal, Hexanal, Methyl-2-methylbutanoat, 2-Methyl-1-butanol, (E)-2-Hexenal, 2-Methyl-butylacetat, Hexyl-2-methylbutanoat, Hexylacetat, Propyl-2-methylbutanoat, (E)-2-Octenal, Linalool, 6-Methyl-5-hepten-2-on und Butyl-2-methylbutanoat in den enzymatisch behandelten Proben zu jenen zählen, die den größten Einfluss auf das Gesamtaroma besitzen.

5 Ergebnisse – 5.5 Einfluss der enzymatischen Behandlung der Apfel mit pectolytischen Enzymen mit ausgeprägter β -Glucosidase-Aktivität

Tabelle 33: Relative Konzentrationen der Aromastoffe der enzymatisch behandelten Apfelproben der Ilzer Rose Krispel 1 (03.10.2018) und Krispel 3 (18.10.2018) mit A (Enzym Trenolin Bouquet), B (Enzym MS flüssig), C (β -Glucosidase) und D (Blank, ohne Enzym) und einer Mazerationszeit von 30 min oder 6:30 h; die Bestimmung erfolgte mittels GC-MS unter Verwendung einer unpolaren analytischen Säule und die relativen Konzentrationen beziehen sich auf den internen Standard 2-Octanol; (TIC, n=3)

Verbindungen	RI [HP-5]	RI _{Lit.} [HP-5]	Geruchsbeschreibung	Krispel 1 A 30 min [μ g/kg]	Krispel 1 B 30 min [μ g/kg]	Krispel 1 C 30 min [μ g/kg]	Krispel 1 D 30 min [μ g/kg]	Krispel 1 A 6:30 h [μ g/kg]	Krispel 1 B 6:30 h [μ g/kg]	Krispel 1 C 6:30 h [μ g/kg]	Krispel 1 D 6:30 h [μ g/kg]
Alkohole											
2-Methyl-3-buten-2-ol	615,5	614 ¹	Kräuter, erdig, ölig ^d	0,95	0,92	0,75	0,99	0,77	0,93	0,90	0,88
2-Methyl-1-propanol	631,4	621,4 ²	Wein, Lösungsmittel, bitter ^b ; süß, Karamell, leichte Röstnote ^c ; ätherisch ^d	6,08	6,14	4,85	5,77	5,98	4,59	5,21	4,55
1-Butanol	667,3	660,0 ¹	medizinisch ^b ; Öl, süß, Whiskey ^d	396,61	420,54	357,84	440,43	464,18	403,32	443,57	437,14
1-Penten-3-ol	684,3	677,9 ²	Butter, scharf ^b ; Meerrettich, grün, tropisch, fruchtig ^d	1,31	1,07	0,90	1,47	1,62	1,09	1,59	1,09
2-Methyl-1-penten-3-ol ^t	724,3	n.a.	-	1,63	1,58	1,31	1,49	1,34	0,66	0,87	0,84
2-Methyl-1-butanol	740	733,1 ²	Malz, Zwiebel ^b ; fruchtig, Wein ^d	387,25	363,73	313,34	341,61	440,58	347,58	376,63	348,33
1-Pentanol	766,7	762,5 ²	fruchtig, Balsamico ^b ; scharf, Öl ^d	38,27	41,14	34,43	39,91	41,94	38,94	41,30	41,30
2-Methyl-2-hexanol ^t	785,3	n.a.	-	0,70	0,72	0,70	0,76	0,67	0,63	0,65	0,68
5-Hexen-1-ol ^t	861,2	n.a.	grün ^d	12,04	12,25	9,28	10,19	14,90	13,84	11,91	14,93
1-Hexanol	869,1	866,5 ²	Harz, grün ^b ; ätherisch, süß, fruchtig ^d	919,16	871,26	805,46	1032,10	1008,85	895,60	916,35	1109,39
2-Methyl-2-heptanol ^t	930,4	n.a.	-	1,32	1,36	1,16	1,27	1,28	0,92	0,94	1,03
6-Methyl-5-hepten-2-ol	993	995 ¹	süß, ölig, grün, Koriander ^d	56,30	48,18	41,93	63,55	27,26	57,09	48,32	62,85
3-Octanol	995,3	996 ¹	Moos, Nuss, grün ^b ; erdig, Pilz, Kräuter, Melone, Zitrus, holzig, würzig, minzig, milchig ^d	22,91	18,05	16,07	20,89	23,47	15,14	15,71	21,51
2-Ethyl-1-hexanol	1029,8	1028,8 ²	Rose, grün ^b ; Zitrus, frisch, blumig, süß ^d	4,63	3,73	4,30	4,96	3,25	3,55	3,95	5,11
1-Octanol	1069,9	1070,7 ²	chemisch, metallisch, verbrannt ^b ; fruchtig, Orange, Nüsse, ranzig ^c ; wachsig, grün, Rose, Pilz, Zitrus ^d	12,99	9,79	10,07	13,48	10,74	11,33	12,16	13,99
Linalool	1104,8	1100 ²	Blume, Lavendel ^b ; Zitrus, mentholartig ^c ; süß, holzig, bois de rose, Blaubeere, grün, Orange, Rose ^d	7,36	6,59	5,60	8,21	4,99	6,54	6,00	7,34
Ester											
Ethylpropanoat	711,7	710,8 ²	fruchtig ^b ; süß, Rum, saftig, Traube, Ananas, ätherisch ^d	0,48	0,58	0,48	0,36	0,33	0,27	0,23	0,26
Methylpropanoat	634,4	625,7 ²	frisch, herb, Rum, fruchtig, Erdbeere, Apfel ^d	2,89	2,94	2,87	3,31	3,05	2,76	2,86	3,05
Methylbutanoat	723,2	719,7 ²	Äther, süß ^b ; fruchtig, Apfel, Banane, Ananas, scharf, cremige Unternote ^d	7,51	7,62	7,63	8,73	8,00	7,54	7,65	8,14
Methyl-2-methylbutanoat	778,1	775,2 ²	Apfel ^b ; süß, fruchtig, Tutti-Frutti, grün ^d	7,04	7,17	7,17	8,31	8,44	7,43	7,80	8,24
Propylpropanoat	807,3	811 ¹	Ananas ^b ; scharf, chemisch, süß, fruchtig, Wein ^d	1,00	1,17	1,04	0,99	0,65	0,56	0,49	0,83
Propylbutanoat	895,3	900,0 ²	fruchtig, süß, ranzig, Aprikose, Ananas ^d	2,12	1,97	2,09	2,15	1,01	0,75	0,78	1,38
Butylpropanoat	905,1	909,2 ²	erdig, süß, Rose, Banane, reif, Kirsche ^d	3,72	4,70	4,79	4,11	1,37	1,17	1,08	2,45
Methylhexanoat	922,5	924,6 ²	fruchtig ^a ; frisch, süß ^b ; Ananas, Äther ^d	1,48	1,11	1,09	1,43	2,30	1,52	1,81	1,91

5 Ergebnisse – 5.5 Einfluss der enzymatischen Behandlung der Apfel mit pectolytischen Enzymen mit ausgeprägter β -Glucosidase-Aktivität

Verbindungen	RI [HP-5]	RI _{Lit.} [HP-5]	Geruchsbeschreibung	Krispel	Krispel	Krispel	Krispel	Krispel	Krispel	Krispel	Krispel
				1 A 30 min [$\mu\text{g}/\text{kg}$]	1 B 30 min [$\mu\text{g}/\text{kg}$]	1 C 30 min [$\mu\text{g}/\text{kg}$]	1 D 30 min [$\mu\text{g}/\text{kg}$]	1 A 6:30 h [$\mu\text{g}/\text{kg}$]	1 B 6:30 h [$\mu\text{g}/\text{kg}$]	1 C 6:30 h [$\mu\text{g}/\text{kg}$]	1 D 6:30 h [$\mu\text{g}/\text{kg}$]
Propyl-2-methylbutanoat	945,9	944,3 ¹	weinartig ^d	1,18	0,91	0,90	1,24	0,76	0,47	0,44	0,97
Butyl-2-methylbutanoat	1041,8	1041 ¹	grün, fruchtig, Kakao ^d	17,86	13,91	14,76	19,41	14,24	10,87	9,64	17,20
Pentylbutanoat	1091,4	1094,2 ²	Banane ^b ; süß, fruchtig, Ananas, Kirsche, tropisch ^d	5,09	4,21	5,28	5,80	3,58	2,84	2,53	4,16
Hexylpropanoat	1102,2	1108,0 ¹	Birne, grün, fruchtig, muffig, modrig ^d	7,28	7,68	11,46	8,76	3,11	2,64	2,67	4,15
Pentyl-2-methylbutanoat	1139,3	1139,7 ²	Apfel, fruchtig, tropisch ^d	3,72	2,96	3,57	4,64	2,99	2,86	2,39	3,74
Hexyl-2-methylpropanoat	1146,7	1150,0 ¹	süß, grün, fruchtig, Apfel, Birne, Weintraube ^d	2,02	1,75	2,11	2,31	1,44	1,51	1,23	1,63
Butylhexanoat	1189,3	1191,6 ²	fruchtig ^b ; Beere, Ananas, Wein, wachsig, grün, saftig, Apfel ^d	88,97	57,96	80,03	106,90	63,37	52,23	45,81	75,78
Hexylbutanoat	1190,4	1192,7 ²	Apfelschale ^b ; grün, süß, fruchtig, Apfel, wachsig, seifig ^d	91,93	76,65	94,54	107,67	72,43	69,25	57,62	80,15
Hexyl-2-methylbutanoat	1238,6	1239 ¹	Erdbeere ^b ; grün, wachsig, fruchtig, Apfel, würzig, tropisch, Banane, holzig ^d	224,63	163,09	196,16	280,05	214,37	210,89	178,62	234,92
Isopentylhexanoat	1253,5	1250 ¹	fruchtig, Banane, Apfel, Ananas, grün ^d	5,05	2,60	3,81	6,34	4,33	3,27	2,85	4,31
Pentylhexanoat	1287,4	1287,0 ¹	süß, grün, fruchtig, Ananas, Apfel, Birne, fettig, wachsig ^d	7,87	5,56	7,16	11,55	6,70	6,53	5,23	7,95
Butylheptanoat	1288,2	1289,9 ²	Schnittgras, Ringelblume, Kräuter, fruchtig, Apfel ^d	4,27	2,86	3,78	5,51	3,53	3,04	2,76	4,01
Hexylhexanoat	1386,5	1385 ¹	Apfelschale, Pfirsich ^b ; Kräuter, frisch geschnittenes Gras, Gemüse, fruchtig, wachsig, süß ^a	87,42	68,56	79,19	125,90	87,13	92,80	77,10	99,25
Butyloctanoat	1387,8	1388,7 ²	fruchtig ^b ; Butter, Äther, Kräuter, feucht ^d	16,83	11,88	14,71	21,71	16,04	14,44	13,14	17,41
2-Methylbutyloctanoat	1452,2	1453,3 ¹	-	0,58	0,33	0,52	0,81	0,56	0,52	0,42	0,59
Hexyloctanoat	1583,9	1584 ¹	Kraut, grün, Öl ^b ; fruchtig, wachsig, Beere, Apfel, Ester ^d	1,32	0,88	1,13	2,07	1,25	1,22	0,92	1,36
Propylacetat ^t	714,4	712,7 ²	Lösungsmittel, Sellerie, fruchtig, Himbeere, Birne, schärfe, süß ^d	3,01	6,97	4,21	2,87	3,38	4,03	3,27	4,20
n-Butylacetat	812,2	814,1 ²	Birne ^b ; ätherisch, Lösungsmittel, fruchtig, Banane, scharf ^d	33,43	88,15	61,10	33,41	27,79	35,16	28,36	42,61
2-Methylbutylacetat	877,8	878,5 ²	überreife Frucht, süß, Banane, saftig, Frucht ^d	53,96	100,31	84,76	45,07	29,59	32,05	26,13	39,02
Pentylacetat	910,8	916 ¹	ätherisch, fruchtig, Banane, Birne, Apfel ^d	2,46	7,26	5,95	2,36	0,80	0,91	0,83	1,29
Hexylacetat	1009,2	1014,1 ²	fruchtig, Kraut ^b ; grün, Banane, Apfel, süß, fettig, frisch, Birne ^d	18,71	38,64	37,82	21,86	5,21	4,60	4,43	5,74
Aldehyde											
(Z)-3-Hexenal	798,7	798,5 ²	blattartig ^a ; grün ^b ; fettig, grasig, fruchtig, Apfel ^d	15,07	15,40	14,35	13,75	12,67	13,89	14,23	11,13
Hexanal	800,3	800 ²	fruchtig ^a ; Gras, Talg, Fett ^b ; grün, Apfel ^c ; frisch, blättrig ^d	200,60	168,97	140,31	166,41	112,36	129,62	121,79	98,95
(E)-2-Hexenal	856,3	850 ¹	grün, Blatt, Apfel ^b , Fett, ranzig ^b ; fruchtig, süßlich ^c ; Banane, käsig, Kräuter ^d	307,92	363,47	340,84	294,44	265,84	263,40	282,48	207,48
(E,E)-2,4-Hexadienal	913,6	908,5 ²	frisch, grün, blumig, Zitrus ^a ; zerriebene Blätter ^c ; würzig, wachsig ^d	4,78	5,33	4,96	4,32	4,02	4,14	4,31	3,23
(E)-2-Octenal	1064	1057,7 ²	grünblättrig, fettig, nussig ^a ; fleischig, gebacken, gebraten, fruchtig ^c ; Gurke ^d	8,60	6,87	5,39	9,19	6,44	4,94	7,00	4,76

5 Ergebnisse – 5.5 Einfluss der enzymatischen Behandlung der Apfel mit pectolytischen Enzymen mit ausgeprägter β -Glucosidase-Aktivität

Verbindungen	RI [HP-5]	RI _{Lit.} [HP-5]	Geruchsbeschreibung	Krispel 1 A 30 min [$\mu\text{g}/\text{kg}$]	Krispel 1 B 30 min [$\mu\text{g}/\text{kg}$]	Krispel 1 C 30 min [$\mu\text{g}/\text{kg}$]	Krispel 1 D 30 min [$\mu\text{g}/\text{kg}$]	Krispel 1 A 6:30 h [$\mu\text{g}/\text{kg}$]	Krispel 1 B 6:30 h [$\mu\text{g}/\text{kg}$]	Krispel 1 C 6:30 h [$\mu\text{g}/\text{kg}$]	Krispel 1 D 6:30 h [$\mu\text{g}/\text{kg}$]
Ketone											
2-Butanon ¹	-	597 ¹	-	19,21	19,89	19,43	22,36	19,46	17,89	18,73	19,55
2-Pentanon	688,2	684,5 ²	Wein, Aceton ähnlich ^a ; süß, fruchtig, ätherisch, Banane, holzig ^d	21,10	21,68	21,58	24,22	21,92	20,14	20,99	21,98
3-Pentanon	697,8	700,0 ¹	ätherisch, Aceton ^d	15,72	15,63	15,14	17,35	16,14	14,32	14,97	15,79
2-Methyl-3-pentanon	753,3	752,0 ¹	Minze ^d	3,06	3,12	3,09	3,46	2,84	2,81	2,91	3,04
6-Methyl-5-hepten-2-on	988	986,8 ²	Birne, Rhabarber ^a ; Zitrus, grün, muffig, Apfel, fruchtig, Zitronengras ^d	78,74	46,71	75,19	100,80	31,15	37,21	41,71	41,20
Terpene											
(E)-Linalool oxid (furanoid) ¹	1087	1086 ¹	Blume ^b ; Zitrus, mentholartig ^c	39,20	34,78	29,43	43,16	45,30	33,32	32,48	50,55
Geranylaceton	1463,8	1456 ¹	frisch, Rose, Blatt, Blume, grün, Magnolie, aldehydisch, fruchtig ^d	3,02	2,66	2,73	4,28	3,07	3,19	2,70	3,20
α -Farnesen	1518,5	1512 ¹	Holz, süß ^b ; Zitrus, Kräuter, Lavendel, Bergamotte, Myrrhe, Neroli, grün ^d	14,48	8,49	27,82	21,39	11,27	13,31	11,40	16,27
Säuren											
2-Methylbutansäure	844,3	847,2 ²	süß, Erdbeere ^a ; scharf, sauer, Roquefort Käse, fruchtig, schmutzig ^d	31,37	30,07	31,63	35,83	38,89	32,65	35,29	43,58
Hexansäure	963,9	964 ¹	stickig ^a ; Schweiß ^b ; sauer, fettig, Käse ^d	6,06	3,10	3,43	13,77	16,52	13,41	12,18	21,23
Octansäure ^t	1155,9	1192,7 ²	Apfelschale ^b ; grün, süß, fruchtig, Apfel, wachsrig, seifig ^d	2,18	2,15	2,92	2,95	1,87	1,02	1,34	1,58
2-Octanol	999,1	1000 ²	-	100,10	100,16	100,30	100,06	100,13	99,97	99,96	100,00

Verbindungen	RI [HP-5]	RI _{Lit.} [HP-5]	Geruchsbeschreibung	Krispel 3 A 30 min [$\mu\text{g}/\text{kg}$]	Krispel 3 B 30 min [$\mu\text{g}/\text{kg}$]	Krispel 3 C 30 min [$\mu\text{g}/\text{kg}$]	Krispel 3 D 30 min [$\mu\text{g}/\text{kg}$]	Krispel 3 A 6:30 h [$\mu\text{g}/\text{kg}$]	Krispel 3 B 6:30 h [$\mu\text{g}/\text{kg}$]	Krispel 3 C 6:30 h [$\mu\text{g}/\text{kg}$]	Krispel 3 D 6:30 h [$\mu\text{g}/\text{kg}$]
Alkohole											
2-Methyl-3-buten-2-ol	615,5	614 ¹	Kräuter, erdig, ölig ^d	1,57	0,87	1,76	1,60	1,55	1,08	1,23	1,57
2-Methyl-1-propanol	631,4	621,4 ²	Wein, Lösungsmittel, bitter ^b ; süß, Karamell, leichte Röstnote ^c ; ätherisch ^d	9,20	6,29	10,20	10,10	8,94	9,69	7,91	12,50
1-Butanol	667,3	660,0 ¹	medizinisch ^b ; Öl, süß, Whiskey ^d	455,28	371,35	481,98	475,78	498,66	590,08	452,96	682,28
1-Penten-3-ol	684,3	677,9 ²	Butter, scharf ^b ; Meerrettich, grün, tropisch, fruchtig ^d	1,73	0,97	1,62	0,97	2,02	1,51	1,86	1,68
2-Methyl-1-penten-3-ol ¹	724,3	n.a.	-	1,84	1,08	0,87	0,81	1,14	0,98	0,78	1,37
2-Methyl-1-butanol	740	733,1 ²	Malz, Zwiebel ^b ; fruchtig, Wein ^d	566,97	353,45	557,30	515,47	607,41	566,83	502,74	690,71
1-Pentanol	766,7	762,5 ²	fruchtig, Balsamico ^b ; scharf, Öl ^d	27,78	21,54	31,10	35,65	29,83	36,97	28,92	48,07

5 Ergebnisse – 5.5 Einfluss der enzymatischen Behandlung der Apfel mit pectolytischen Enzymen mit ausgeprägter β -Glucosidase-Aktivität

Verbindungen	RI [HP-5]	RI _{Lit.} [HP-5]	Geruchsbeschreibung	Krispel	Krispel	Krispel	Krispel	Krispel	Krispel	Krispel	Krispel
				3 A 30 min [$\mu\text{g}/\text{kg}$]	3 B 30 min [$\mu\text{g}/\text{kg}$]	3 C 30 min [$\mu\text{g}/\text{kg}$]	3 D 30 min [$\mu\text{g}/\text{kg}$]	3 A 6:30 h [$\mu\text{g}/\text{kg}$]	3 B 6:30 h [$\mu\text{g}/\text{kg}$]	3 C 6:30 h [$\mu\text{g}/\text{kg}$]	3 D 6:30 h [$\mu\text{g}/\text{kg}$]
2-Methyl-2-hexanol ¹	785,3	n.a.	-	0,66	0,76	0,74	0,73	0,60	0,58	0,62	0,68
5-Hexen-1-ol ¹	861,2	n.a.	grün ^d	7,66	6,53	9,73	9,71	10,51	13,79	10,82	14,69
1-Hexanol	869,1	866,5 ²	Harz, grün ^b ; ätherisch, süß, fruchtig ^d	876,93	848,75	1148,52	922,45	1002,59	1418,39	1167,20	1252,00
2-Methyl-2-heptanol ¹	930,4	n.a.	-	1,14	1,09	1,02	1,16	0,73	0,88	0,81	1,52
6-Methyl-5-hepten-2-ol	993	995 ¹	süß, ölig, grün, Koriander ^d	61,88	32,32	82,85	93,11	55,08	33,13	47,27	78,24
3-Octanol	995,3	996 ¹	Moos, Nuss, grün ^c ; erdig, Pilz, Kräuter, Melone, Zitrus, holzig, würzig, minzig, milchig ^d	27,59	18,14	25,43	29,12	27,30	27,52	25,40	36,51
2-Ethyl-1-hexanol	1029,8	1028,8 ²	Rose, grün ^b ; Zitrus, frisch, blumig, süß ^d	4,86	5,06	5,65	6,36	5,35	7,18	5,46	5,70
1-Octanol	1069,9	1070,7 ²	chemisch, metallisch, verbrannt ^c ; fruchtig, Orange, Nüsse, ranzig ^c ; wachsig, grün, Rose, Pilz, Zitrus ^d	12,82	12,27	14,08	12,03	11,72	16,02	13,03	10,91
Linalool	1104,8	1100 ²	Blume, Lavendel ^b ; Zitrus, mentholartig ^c ; süß, holzig, bois de rose, Blaubeere, grün, Orange, Rose ^d	8,21	4,66	7,86	8,52	7,96	5,50	6,42	8,68
Ester											
Ethylpropanoat	711,7	710,8 ²	fruchtig ^b ; süß, Rum, saftig, Traube, Ananas, ätherisch ^d	0,27	0,25	0,28	0,34	0,11	0,14	0,12	0,50
Methylpropanoat	634,4	625,7 ²	frisch, herb, Rum, fruchtig, Erdbeere, Apfel ^d	2,93	3,02	2,97	2,92	2,76	2,83	2,70	3,18
Methylbutanoat	723,2	719,7 ²	Äther, süß ^b ; fruchtig, Apfel, Banane, Ananas, scharf, cremige Unternote ^d	7,65	8,27	8,21	8,11	7,20	7,29	7,27	8,39
Methyl-2-methylbutanoat	778,1	775,2 ²	Apfel ^b ; süß, fruchtig, Tutti-Frutti, grün ^d	8,06	7,54	8,17	7,64	8,15	8,28	7,67	9,50
Propylpropanoat	807,3	811 ¹	Ananas ^b ; scharf, chemisch, süß, fruchtig, Wein ^d	1,56	1,13	2,15	1,67	1,53	1,20	0,99	1,18
Propylbutanoat	895,3	900,0 ²	fruchtig, süß, ranzig, Aprikose, Ananas ^d	3,18	2,63	4,20	3,66	2,54	2,40	1,64	2,18
Butylpropanoat	905,1	909,2 ²	erdig, süß, Rose, Banane, reif, Kirsche ^d	5,44	4,47	7,71	5,82	4,25	3,78	2,69	2,58
Methylhexanoat	922,5	924,6 ²	fruchtig ^b ; frisch, süß ^b ; Ananas, Äther ^d	1,58	1,37	1,98	0,85	3,40	4,33	3,37	2,04
Propyl-2-methylbutanoat	945,9	944,3 ¹	weinartig ^d	3,01	1,39	2,90	2,47	2,56	1,68	1,74	2,03
Butyl-2-methylbutanoat	1041,8	1041 ¹	grün, fruchtig, Kakao ^d	27,43	17,01	27,35	28,80	24,23	18,80	20,02	23,15
Pentylbutanoat	1091,4	1094,2 ²	Banane ^b ; süß, fruchtig, Ananas, Kirsche, tropisch ^d	4,12	3,82	4,84	5,59	2,75	2,47	2,73	3,29
Hexylpropanoat	1102,2	1108,0 ¹	Birne, grün, fruchtig, muffig, modrig ^d	6,89	7,73	9,84	6,81	3,07	3,52	3,18	2,30
Pentyl-2-methylbutanoat	1139,3	1139,7 ²	Apfel, fruchtig, tropisch ^d	3,52	2,55	4,25	4,90	3,04	2,14	2,95	3,42
Hexyl-2-methylpropanoat	1146,7	1150,0 ¹	süß, grün, fruchtig, Apfel, Birne, Weintraube ^d	1,19	1,23	1,66	2,70	0,92	0,79	1,08	1,78
Butylhexanoat	1189,3	1191,6 ²	fruchtig ^b ; Beere, Ananas, Wein, wachsig, grün, saftig, Apfel ^d	107,04	107,34	119,84	124,09	82,30	68,24	73,07	71,28
Hexylbutanoat	1190,4	1192,7 ²	Apfelschale ^b ; grün, süß, fruchtig, Apfel, wachsig, seifig ^d	53,82	56,09	69,70	85,22	43,95	39,17	45,38	53,51
Hexyl-2-methylbutanoat	1238,6	1239 ¹	Erdbeere ^b ; grün, wachsig, fruchtig, Apfel, würzig, tropisch, Banane, holzig ^d	201,01	153,08	249,75	260,27	202,14	140,69	200,90	217,46
Isopentylhexanoat	1253,5	1250 ¹	fruchtig, Banane, Apfel, Ananas, grün ^d	9,40	6,13	9,49	7,98	7,40	4,10	6,28	5,02
Pentylhexanoat	1287,4	1287,0 ¹	süß, grün, fruchtig, Ananas, Apfel, Birne, fettig, wachsig ^d	5,89	6,07	7,03	7,89	4,92	3,65	4,61	5,14
Butylheptanoat	1288,2	1289,9 ²	Schnittgras, Ringelblume, Kräuter, fruchtig, Apfel ^d	5,72	5,40	5,90	5,28	4,80	3,74	3,99	3,94

5 Ergebnisse – 5.5 Einfluss der enzymatischen Behandlung der Apfel mit pectolytischen Enzymen mit ausgeprägter β -Glucosidase-Aktivität

Verbindungen	RI [HP-5]	RI _{Lit.} [HP-5]	Geruchsbeschreibung	Krispel 3 A 30 min [$\mu\text{g}/\text{kg}$]	Krispel 3 B 30 min [$\mu\text{g}/\text{kg}$]	Krispel 3 C 30 min [$\mu\text{g}/\text{kg}$]	Krispel 3 D 30 min [$\mu\text{g}/\text{kg}$]	Krispel 3 A 6:30 h [$\mu\text{g}/\text{kg}$]	Krispel 3 B 6:30 h [$\mu\text{g}/\text{kg}$]	Krispel 3 C 6:30 h [$\mu\text{g}/\text{kg}$]	Krispel 3 D 6:30 h [$\mu\text{g}/\text{kg}$]
Hexylhexanoat	1386,5	1385 ¹	Apfelschale, Pfirsich ^b ; Kräuter, frisch geschnittenes Gras, Gemüse, fruchtig, wachsig, süß ^b	79,66	90,12	94,59	92,17	79,94	62,80	71,05	82,21
Butyloctanoat	1387,8	1388,7 ²	fruchtig ^b ; Butter, Äther, Kräuter, feucht ^d	24,66	26,23	25,88	21,05	22,61	18,50	18,83	19,85
2-Methylbutyloctanoat	1452,2	1453,3 ¹	-	1,41	1,28	1,59	0,97	1,31	0,79	0,99	0,92
Hexyloctanoat	1583,9	1584 ¹	Kraut, grün, Öl ^b ; fruchtig, wachsig, Beere, Apfel, Ester ^d	1,50	3,28	2,37	1,60	1,41	1,26	1,22	1,46
Propylacetat ^t	714,4	712,7 ²	Lösungsmittel, Sellerie, fruchtig, Himbeere, Birne, scharf, süß ^d	3,15	3,20	3,89	3,69	4,59	5,86	3,44	3,99
n-Butylacetat	812,2	814,1 ²	Birne ^b ; ätherisch, Lösungsmittel, fruchtig, Banane, scharf ^t	26,69	46,80	45,38	41,44	33,25	55,18	27,08	32,41
2-Methylbutylacetat	877,8	878,5 ²	überreife Frucht, süß, Banane, saftig, Frucht ^d	75,12	77,69	94,01	83,26	56,23	66,07	35,07	49,63
Pentylacetat	910,8	916 ¹	ätherisch, fruchtig, Banane, Birne, Apfel ^d	1,92	3,32	3,17	2,66	0,78	1,36	0,60	0,72
Hexylacetat	1009,2	1014,1 ²	fruchtig, Kraut ^b ; grün, Banane, Apfel, süß, fettig, frisch, Birne ^d	18,27	37,35	32,12	18,96	6,26	10,49	7,21	5,68
Aldehyde											
(Z)-3-Hexenal	798,7	798,5 ²	blattartig ^a ; grün ^b ; fettig, grasig, fruchtig, Apfel ^d	15,92	14,16	16,70	16,25	16,82	13,28	10,29	13,24
Hexanal	800,3	800 ²	fruchtig ^a ; Gras, Talg, Fett ^b ; grün, Apfel ^c ; frisch, blättrig ^d	250,94	198,59	255,29	215,34	200,01	135,60	115,78	149,18
(E)-2-Hexenal	856,3	850 ¹	grün, Blatt, Apfel ^a ; Fett, ranzig ^b ; fruchtig, süßlich ^c ; Banane, käsige, Kräuter ^d	352,83	289,87	317,04	316,22	341,35	281,49	180,98	244,36
(E,E)-2,4-Hexadienal	913,6	908,5 ²	frisch, grün, blumig, Zitrus ^a ; zerriebene Blätter ^c ; würzig, wachsig ^d	5,45	4,19	4,58	4,47	5,11	4,11	2,82	3,75
(E)-2-Octenal	1064	1057,7 ²	grünblättrig, fettig, nussig ^a ; fleischig, gebacken, gebraten, fruchtig ^c ; Gurke ^d	7,07	5,79	6,29	4,38	6,18	4,80	6,76	6,81
Ketone											
2-Butanon ^t	-	597 ¹	-	19,88	20,64	19,89	19,75	17,99	18,00	17,63	21,15
2-Pentanon	688,2	684,5 ²	Wein, Aceton ähnlich ^a ; süß, fruchtig, ätherisch, Banane, holzig ^d	21,78	22,52	21,61	20,43	19,61	19,86	19,67	23,14
3-Pentanon	697,8	700,0 ¹	ätherisch, Aceton ^d	16,10	15,88	15,50	15,33	14,85	14,63	14,44	17,14
2-Methyl-3-pentanon	753,3	752,0 ¹	Minze ^d	3,07	3,30	3,15	3,08	2,61	2,84	2,71	2,96
6-Methyl-5-hepten-2-on	988	986,8 ²	Birne, Rhabarber ^a ; Zitrus, grün, muffig, Apfel, fruchtig, Zitronengras ^d	86,13	66,94	74,12	60,69	40,68	36,43	34,05	52,76
Terpene											
(E)-Linalool oxid (furanoid) ^t	1087	1086 ¹	Blume ^b ; Zitrus, mentholartig ^c	59,59	21,42	43,00	38,47	63,04	32,47	45,19	60,50
Geranylaceton	1463,8	1456 ¹	frisch, Rose, Blatt, Blume, grün, Magnolie, aldehydisch, fruchtig ^d	2,84	3,06	2,90	2,89	3,03	3,48	3,00	3,43
α -Farnesen	1518,5	1512 ¹	Holz, süß ^b ; Zitrus, Kräuter, Lavendel, Bergamotte, Myrrhe, Neroli, grün ^d	38,79	35,28	50,76	34,54	16,08	20,89	12,82	22,32

5 Ergebnisse – 5.5 Einfluss der enzymatischen Behandlung der Apfel mit pectolytischen Enzymen mit ausgeprägter β -Glucosidase-Aktivität

Verbindungen	RI [HP-5]	RI _{Lit.} [HP-5]	Geruchsbeschreibung	Krispel	Krispel	Krispel	Krispel	Krispel	Krispel	Krispel	Krispel	
				3 A 30 min [$\mu\text{g}/\text{kg}$]	3 B 30 min [$\mu\text{g}/\text{kg}$]	3 C 30 min [$\mu\text{g}/\text{kg}$]	3 D 30 min [$\mu\text{g}/\text{kg}$]	3 A 6:30 h [$\mu\text{g}/\text{kg}$]	3 B 6:30 h [$\mu\text{g}/\text{kg}$]	3 C 6:30 h [$\mu\text{g}/\text{kg}$]	3 D 6:30 h [$\mu\text{g}/\text{kg}$]	
Säuren												
2-Methylbutansäure	844,3	847,2 ²	süß, Erdbeere ^a ; scharf, sauer, Roquefort Käse, fruchtig, schmutzig ^d	62,19	36,83	59,15	55,51	73,66	52,53	62,56	88,10	
Hexansäure	963,9	964 ¹	stickig ^a ; Schweiß ^b ; sauer, fettig, Käse ^d	13,14	10,49	14,56	5,73	27,36	41,37	40,18	32,48	
Octansäure ^t	1155,9	1192,7 ²	Apfelschale ^b ; grün, süß, fruchtig, Apfel, wachsig, seifig ^d	1,73	0,95	0,65	0,77	2,70	4,44	2,76	3,45	
2-Octanol	999,1	1000 ²	-	100,09	100,06	100,01	100,24	99,85	100,11	99,83	100,23	

RI_{Lit} RI stammt aus einer Datenbank ¹ der Literaturwert des RIs kommt von <https://webbook.nist.gov/chemistry/> (letzter Zugriff am 27.8.2018)
² der Literaturwert des RIs kommt aus der Datenbank der TU Graz des Institutes „RI-Datenbank 190702 Ultra 2“

Geruchsbeschreibung ^a Literaturstelle der Geruchsbeschreibung aus der Datenbank der TU Graz des Institutes „RI-Datenbank 190702 Ultra 2“
^b Literaturstelle der Geruchsbeschreibung <http://www.flavornet.org/flavornet.html> (letzter Zugriff am 27.8.2018)
^c Literaturstelle der Geruchsbeschreibung aus der Datenbank der TU Graz des Institutes „Standard“
^d Literaturstelle der Geruchsbeschreibung <http://thegoodscentcompany.com/> (letzter Zugriff am 27.8.2018)

^t „tentatively identified“, die Identifizierung erfolgte nur anhand des Massenspektrums, da es eine Abweichung des RI's mit dem der Literatur gibt

5 Ergebnisse – 5.5 Einfluss der enzymatischen Behandlung der Apfel mit pectolytischen Enzymen mit ausgeprägter β -Glucosidase-Aktivität

Tabelle 34: OAV-Werte der Aromastoffe der enzymatisch behandelten Apfelproben der Ilzer Rose Krispel 1 (03.10.2018) und Krispel 3 (18.10.2018) mit A (Enzym Trenolin Bouquet), B (Enzym MS flüssig), C (β -Glucosidase) und D (Blank, ohne Enzym) und einer Mazerationszeit von 30 min oder 6:30 h; interner Standard 2-Octanol; (TIC, n=3)

Verbindungen	RI [HP-5]	RI _{Lit.} [HP-5]	Geruchsschwellenwert [mg/kg]	Krispel 1 A 30 min OAV	Krispel 1 B 30 min OAV	Krispel 1 C 30 min OAV	Krispel 1 D 30 min OAV	Krispel 1 A 6:30 h OAV	Krispel 1 B 6:30 h OAV	Krispel 1 C 6:30 h OAV	Krispel 1 D 6:30 h OAV
Alkohole											
2-Methyl-3-buten-2-ol	615,5	614 ¹	1,14**	0,00083	0,00081	0,00066	0,00087	0,00068	0,00082	0,00079	0,00077
2-Methyl-1-propanol	631,4	621,4 ²	6,5052**	0,00094	0,00094	0,00075	0,00089	0,00092	0,00071	0,00080	0,00071
1-Butanol	667,3	660,0 ¹	0,5**	0,80	0,84	0,72	0,88	0,92	0,80	0,88	0,88
1-Penten-3-ol	684,3	677,9 ²	0,3581**	0,0036	0,0031	0,0025	0,0042	0,0045	0,0031	0,0045	0,0031
2-Methyl-1-penten-3-ol ^l	724,3	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
2-Methyl-1-butanol	740	733,1 ²	0,0159**	24,53	22,64	19,50	21,38	27,67	22,01	23,90	22,01
1-Pentanol	766,7	762,5 ²	4**	0,0095	0,010	0,0085	0,010	0,011	0,0098	0,010	0,010
2-Methyl-2-hexanol ^l	785,3	n.a.	1,6**	0,00044	0,00045	0,00044	0,00048	0,00042	0,00039	0,00041	0,00043
5-Hexen-1-ol ^l	861,2	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
1-Hexanol	869,1	866,5 ²	2,5**	0,37	0,35	0,32	0,41	0,40	0,36	0,37	0,44
2-Methyl-2-heptanol ^l	930,4	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
6-Methyl-5-hepten-2-ol	993	995 ¹	2**	0,028	0,024	0,021	0,032	0,014	0,029	0,024	0,032
3-Octanol	995,3	996 ¹	0,078**	0,29	0,23	0,21	0,27	0,29	0,19	0,21	0,28
2-Ethyl-1-hexanol	1029,8	1028,8 ²	0,27**	0,017	0,014	0,016	0,019	0,012	0,013	0,015	0,019
1-Octanol	1069,9	1070,7 ²	0,1258**	0,10	0,078	0,079	0,10	0,087	0,087	0,095	0,11
Linalool	1104,8	1100 ²	0,006**	1,23	1,10	0,93	1,37	0,83	1,08	1,00	1,22
Ester											
Ethylpropanoat	711,7	710,8 ²	0,01**	0,048	0,058	0,048	0,036	0,033	0,027	0,023	0,026
Methylpropanoat	634,4	625,7 ²	4,6**	0,00063	0,00063	0,00063	0,00072	0,00065	0,00061	0,00063	0,00065
Methylbutanoat	723,2	719,7 ²	0,06**	0,13	0,13	0,13	0,15	0,13	0,13	0,13	0,14
Methyl-2-methylbutanoat	778,1	775,2 ²	0,00025**	28,00	28,80	28,80	33,20	33,60	29,60	31,20	32,80
Propylpropanoat	807,3	811 ¹	0,057**	0,018	0,021	0,018	0,018	0,011	0,0098	0,0086	0,015
Propylbutanoat	895,3	900,0 ²	0,018**	0,12	0,11	0,12	0,12	0,056	0,042	0,043	0,078
Butylpropanoat	905,1	909,2 ²	0,025**	0,15	0,19	0,19	0,16	0,056	0,048	0,044	0,096
Methylhexanoat	922,5	924,6 ²	0,07**	0,021	0,016	0,016	0,020	0,033	0,021	0,026	0,027
Propyl-2-methylbutanoat	945,9	944,3 ¹	0,0002**	6,00	4,55	4,50	6,00	3,80	2,35	2,20	5,00
Butyl-2-methylbutanoat	1041,8	1041 ¹	0,017**	1,06	0,82	0,88	1,12	0,82	0,65	0,56	1,00
Pentylbutanoat	1091,4	1094,2 ²	0,21**	0,024	0,020	0,025	0,028	0,017	0,013	0,012	0,020
Hexylpropanoat	1102,2	1108,0 ¹	0,008**	0,91	0,96	1,38	1,10	0,39	0,33	0,34	0,51
Pentyl-2-methylbutanoat	1139,3	1139,7 ²	0,0086**	0,43	0,35	0,42	0,53	0,35	0,34	0,28	0,43
Hexyl-2-methylpropanoat	1146,7	1150,0 ¹	0,006**	0,33	0,30	0,35	0,38	0,23	0,25	0,20	0,27
Butylhexanoat	1189,3	1191,6 ²	0,7**	0,13	0,083	0,11	0,16	0,090	0,074	0,066	0,11
Hexylbutanoat	1190,4	1192,7 ²	0,25**	0,37	0,31	0,38	0,44	0,29	0,28	0,23	0,32
Hexyl-2-methylbutanoat	1238,6	1239 ¹	0,022**	10,00	7,27	8,91	12,73	9,55	9,55	8,18	10,45

5 Ergebnisse – 5.5 Einfluss der enzymatischen Behandlung der Apfel mit pectolytischen Enzymen mit ausgeprägter β -Glucosidase-Aktivität

Verbindungen	RI [HP-5]	RI _{Lit.} [HP-5]	Geruchsschwellenwert [mg/kg]	Krispel 1 A 30 min OAV	Krispel 1 B 30 min OAV	Krispel 1 C 30 min OAV	Krispel 1 D 30 min OAV	Krispel 1 A 6:30 h OAV	Krispel 1 B 6:30 h OAV	Krispel 1 C 6:30 h OAV	Krispel 1 D 6:30 h OAV
Isopentylhexanoat	1253,5	1250 ¹	0,32**	0,016	0,008	0,012	0,020	0,013	0,010	0,0088	0,013
Pentylhexanoat	1287,4	1287,0 ¹	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Butylheptanoat	1288,2	1289,9 ²	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Hexylhexanoat	1386,5	1385 ¹	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Butyloctanoat	1387,8	1388,7 ²	6,4**	0,0027	0,0019	0,0023	0,0034	0,0025	0,0022	0,0020	0,0027
2-Methylbutyloctanoat	1452,2	1453,3 ¹	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Hexyloctanoat	1583,9	1584 ¹	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Propylacetat ¹	714,4	712,7 ²	2**	0,0015	0,0035	0,0021	0,0015	0,0017	0,0020	0,0017	0,0021
n-Butylacetat	812,2	814,1 ²	0,066**	0,50	1,33	0,92	0,50	0,42	0,53	0,42	0,65
2-Methylbutylacetat	877,8	878,5 ²	0,005**	10,80	20,00	17,00	9,00	6,00	6,40	5,20	7,80
Pentylacetat	910,8	916 ¹	0,043**	0,058	0,17	0,14	0,056	0,019	0,021	0,019	0,030
Hexylacetat	1009,2	1014,1 ²	0,002**	9,50	19,50	19,00	11,00	2,50	2,30	2,20	2,85
Aldehyde											
(Z)-3-Hexenal	798,7	798,5 ²	0,00012**	125,00	125,00	116,67	116,67	108,33	116,67	116,67	91,67
Hexanal	800,3	800 ²	0,0045**	44,44	37,78	31,11	37,78	24,89	28,89	26,67	22,00
(E)-2-Hexenal	856,3	850 ¹	0,017**	18,24	21,18	20,00	17,06	15,88	15,29	16,47	12,35
(E,E)-2,4-Hexadienal	913,6	908,5 ²	0,06**	0,080	0,088	0,083	0,072	0,067	0,068	0,072	0,053
(E)-2-Octenal	1064	1057,7 ²	0,003**	2,87	2,30	1,80	3,07	2,13	1,63	2,33	1,60
Ketone											
2-Butanon ¹	-	597 ¹	35,4002**	0,00054	0,00056	0,00054	0,00062	0,00054	0,00051	0,00054	0,00056
2-Pentanon	688,2	684,5 ²	1,38**	0,015	0,016	0,016	0,017	0,016	0,014	0,015	0,016
3-Pentanon	697,8	700,0 ¹	0,04**	0,40	0,40	0,38	0,43	0,40	0,35	0,38	0,40
2-Methyl-3-pentanon	753,3	752,0 ¹	0,04**	0,078	0,078	0,078	0,088	0,070	0,070	0,073	0,075
6-Methyl-5-hepten-2-on	988	986,8 ²	0,068**	1,16	0,69	1,10	1,47	0,46	0,54	0,62	0,60
Terpene											
(E)-Linalool oxid (furanoid) ¹	1087	1086 ¹	0,19**	0,21	0,18	0,15	0,23	0,24	0,17	0,17	0,27
Geranylaceton	1463,8	1456 ¹	0,06**	0,050	0,045	0,045	0,072	0,052	0,053	0,045	0,053
α -Farnesen	1518,5	1512 ¹	0,087**	0,17	0,10	0,32	0,24	0,13	0,15	0,13	0,18
Säuren											
2-Methylbutansäure	844,3	847,2 ²	2,2**	0,014	0,014	0,015	0,016	0,018	0,015	0,016	0,020
Hexansäure	963,9	964 ¹	3**	0,0020	0,0010	0,0011	0,0047	0,0057	0,0043	0,0040	0,0070
Octansäure ¹	1155,9	1192,7 ²	3**	0,00073	0,00073	0,00097	0,0010	0,00063	0,00033	0,00043	0,00053

5 Ergebnisse – 5.5 Einfluss der enzymatischen Behandlung der Apfel mit pectolytischen Enzymen mit ausgeprägter β -Glucosidase-Aktivität

Verbindungen	RI [HP-5]	RI _{Lit.} [HP-5]	Geruchsschwellenwert [mg/kg]	Krispel 3 A 30 min OAV	Krispel 3 B 30 min OAV	Krispel 3 C 30 min OAV	Krispel 3 D 30 min OAV	Krispel 3 A 6:30 h OAV	Krispel 3 B 6:30 h OAV	Krispel 3 C 6:30 h OAV	Krispel 3 D 6:30 h OAV
Alkohole											
2-Methyl-3-buten-2-ol	615,5	614 ¹	1,14**	0,0014	0,00076	0,0016	0,0014	0,0013	0,00096	0,0011	0,0014
2-Methyl-1-propanol	631,4	621,4 ²	6,5052**	0,0014	0,0010	0,0015	0,0015	0,0014	0,0015	0,0012	0,0018
1-Butanol	667,3	660,0 ¹	0,5**	0,92	0,74	0,96	0,96	1,00	1,18	0,90	1,36
1-Penten-3-ol	684,3	677,9 ²	0,3581**	0,0047	0,0028	0,0045	0,0028	0,0056	0,0042	0,0053	0,0047
2-Methyl-1-penten-3-ol ¹	724,3	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
2-Methyl-1-butanol	740	733,1 ²	0,0159**	35,85	22,01	35,22	32,70	38,36	35,85	31,45	43,40
1-Pentanol	766,7	762,5 ²	4**	0,0070	0,0055	0,0078	0,0090	0,0075	0,0093	0,0073	0,012
2-Methyl-2-hexanol ¹	785,3	n.a.	1,6**	0,00041	0,00048	0,00044	0,00046	0,00038	0,00036	0,00039	0,00043
5-Hexen-1-ol ¹	861,2	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
1-Hexanol	869,1	866,5 ²	2,5**	0,35	0,34	0,46	0,37	0,40	0,57	0,47	0,50
2-Methyl-2-heptanol ¹	930,4	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
6-Methyl-5-hepten-2-ol	993	995 ¹	2**	0,031	0,016	0,042	0,047	0,028	0,017	0,024	0,039
3-Octanol	995,3	996 ¹	0,078**	0,36	0,23	0,32	0,37	0,35	0,36	0,32	0,47
2-Ethyl-1-hexanol	1029,8	1028,8 ²	0,27**	0,018	0,019	0,021	0,024	0,020	0,027	0,020	0,021
1-Octanol	1069,9	1070,7 ²	0,1258**	0,10	0,095	0,11	0,095	0,095	0,13	0,10	0,087
Linalool	1104,8	1100 ²	0,006**	1,37	0,78	1,32	1,42	1,33	0,92	1,07	1,45
Ester											
Ethylpropanoat	711,7	710,8 ²	0,01**	0,027	0,025	0,028	0,034	0,011	0,014	0,012	0,050
Methylpropanoat	634,4	625,7 ²	4,6**	0,00063	0,00065	0,00065	0,00063	0,00061	0,00061	0,00059	0,00070
Methylbutanoat	723,2	719,7 ²	0,06**	0,13	0,14	0,14	0,14	0,12	0,12	0,12	0,14
Methyl-2-methylbutanoat	778,1	775,2 ²	0,00025**	32,40	30,00	32,80	30,40	32,40	33,20	30,80	38,00
Propylpropanoat	807,3	811 ¹	0,057**	0,028	0,019	0,039	0,030	0,026	0,021	0,017	0,021
Propylbutanoat	895,3	900,0 ²	0,018**	0,18	0,14	0,23	0,21	0,14	0,13	0,089	0,12
Butylpropanoat	905,1	909,2 ²	0,025**	0,22	0,18	0,31	0,23	0,17	0,15	0,11	0,10
Methylhexanoat	922,5	924,6 ²	0,07**	0,023	0,020	0,029	0,012	0,049	0,061	0,049	0,029
Propyl-2-methylbutanoat	945,9	944,3 ¹	0,0002**	15,00	7,00	14,50	12,50	13,00	8,50	8,50	10,00
Butyl-2-methylbutanoat	1041,8	1041 ¹	0,017**	1,59	1,00	1,59	1,71	1,41	1,12	1,18	1,35
Pentylbutanoat	1091,4	1094,2 ²	0,21**	0,020	0,018	0,023	0,027	0,013	0,012	0,013	0,016
Hexylpropanoat	1102,2	1108,0 ¹	0,008**	0,86	0,96	1,23	0,85	0,39	0,44	0,40	0,29
Pentyl-2-methylbutanoat	1139,3	1139,7 ²	0,0086**	0,41	0,29	0,50	0,57	0,35	0,24	0,34	0,40
Hexyl-2-methylpropanoat	1146,7	1150,0 ¹	0,006**	0,20	0,20	0,28	0,45	0,15	0,13	0,18	0,30
Butylhexanoat	1189,3	1191,6 ²	0,7**	0,077	0,080	0,10	0,12	0,063	0,056	0,064	0,077
Hexylbutanoat	1190,4	1192,7 ²	0,25**	0,44	0,44	0,48	0,48	0,33	0,27	0,29	0,28
Hexyl-2-methylbutanoat	1238,6	1239 ¹	0,022**	9,09	6,82	11,36	11,82	9,09	6,36	9,09	10,00
Isopentylhexanoat	1253,5	1250 ¹	0,32**	0,029	0,019	0,030	0,025	0,023	0,013	0,020	0,016
Pentylhexanoat	1287,4	1287,0 ¹	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Butylheptanoat	1288,2	1289,9 ²	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Hexylhexanoat	1386,5	1385 ¹	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Butyloctanoat	1387,8	1388,7 ²	6,4**	0,0039	0,0041	0,0041	0,0033	0,0036	0,0028	0,0030	0,0031

5 Ergebnisse – 5.5 Einfluss der enzymatischen Behandlung der Apfel mit pectolytischen Enzymen mit ausgeprägter β -Glucosidase-Aktivität

Verbindungen	RI [HP-5]	RI _{Lit.} [HP-5]	Geruchsschwellenwert [mg/kg]	Krispel	Krispel	Krispel	Krispel	Krispel	Krispel	Krispel	Krispel	
				3 A 30 min OAV	3 B 30 min OAV	3 C 30 min OAV	3 D 30 min OAV	3 A 6:30 h OAV	3 B 6:30 h OAV	3 C 6:30 h OAV	3 D 6:30 h OAV	
2-Methylbutyloctanoat	1452,2	1453,3 ¹	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	
Hexyloctanoat	1583,9	1584 ¹	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	
Propylacetat ^t	714,4	712,7 ²	2**	0,0016	0,0016	0,0020	0,0019	0,0023	0,0030	0,0017	0,0020	
n-Butylacetat	812,2	814,1 ²	0,066**	0,41	0,71	0,68	0,62	0,50	0,83	0,41	0,48	
2-Methylbutylacetat	877,8	878,5 ²	0,005**	15,00	15,60	18,80	16,60	11,20	13,20	7,00	10,00	
Pentylacetat	910,8	916 ¹	0,043**	0,044	0,077	0,074	0,063	0,018	0,033	0,014	0,017	
Hexylacetat	1009,2	1014,1 ²	0,002**	9,00	18,50	16,00	9,50	3,15	5,50	3,60	2,85	
Aldehyde												
(Z)-3-Hexenal	798,7	798,5 ²	0,00012**	133,33	116,67	141,67	133,33	141,67	108,33	83,33	108,33	
Hexanal	800,3	800 ²	0,0045**	55,56	44,44	57,78	48,89	44,44	31,11	26,67	33,33	
(E)-2-Hexenal	856,3	850 ¹	0,017**	20,59	17,06	18,82	18,82	20,00	16,47	10,59	14,12	
(E,E)-2,4-Hexadienal	913,6	908,5 ²	0,06**	0,092	0,070	0,077	0,075	0,085	0,068	0,047	0,063	
(E)-2-Octenal	1064	1057,7 ²	0,003**	2,37	1,93	2,10	1,47	2,07	1,60	2,27	2,27	
Ketone												
2-Butanon ^t	-	597 ¹	35,4002**	0,00056	0,00059	0,00056	0,00056	0,00051	0,00051	0,00051	0,00059	
2-Pentanon	688,2	684,5 ²	1,38**	0,016	0,017	0,016	0,014	0,014	0,014	0,014	0,017	
3-Pentanon	697,8	700,0 ¹	0,04**	0,40	0,40	0,40	0,38	0,38	0,38	0,35	0,43	
2-Methyl-3-pentanon	753,3	752,0 ¹	0,04**	0,078	0,083	0,078	0,078	0,065	0,070	0,068	0,075	
6-Methyl-5-hepten-2-on	988	986,8 ²	0,068**	1,26	0,99	1,09	0,90	0,60	0,53	0,50	0,78	
Terpene												
(E)-Linalool oxid (furanoid) ^t	1087	1086 ¹	0,19**	0,32	0,11	0,23	0,20	0,33	0,17	0,24	0,32	
Geranylaceton	1463,8	1456 ¹	0,06**	0,047	0,052	0,048	0,048	0,050	0,058	0,050	0,057	
α -Farnesen	1518,5	1512 ¹	0,087**	0,45	0,40	0,59	0,40	0,18	0,24	0,15	0,25	
Säuren												
2-Methylbutansäure	844,3	847,2 ²	2,2**	0,028	0,017	0,027	0,025	0,034	0,024	0,029	0,040	
Hexansäure	963,9	964 ¹	3**	0,0043	0,0033	0,0050	0,0020	0,0090	0,014	0,013	0,011	
Octansäure ^t	1155,9	1192,7 ²	3**	0,00057	0,00032	0,00022	0,00026	0,00090	0,0015	0,00093	0,0012	

RI_{Lit.} RI stammt aus einer Datenbank ¹ der Literaturwert des RIs kommt von <https://webbook.nist.gov/chemistry/> (letzter Zugriff am 27.8.2018)
² der Literaturwert des RIs kommt aus der Datenbank der TU Graz des Institutes „RI-Datenbank 190702 Ultra“

^t „tentatively identified“, die Identifizierung erfolgte nur anhand des Massenspektrums, da es eine Abweichung des RI's mit dem der Literatur gibt

* Die ermittelten Geruchsschwellenwerten wurden mit selbst experimentell mit einem Expertenpanel bestimmt

** Die Geruchsschwellenwerten aus ODOUR THRESHOLDS Compilations of odour thresholds values in air, water and other media von L.J. van Gemert (van Gemert, 2011)

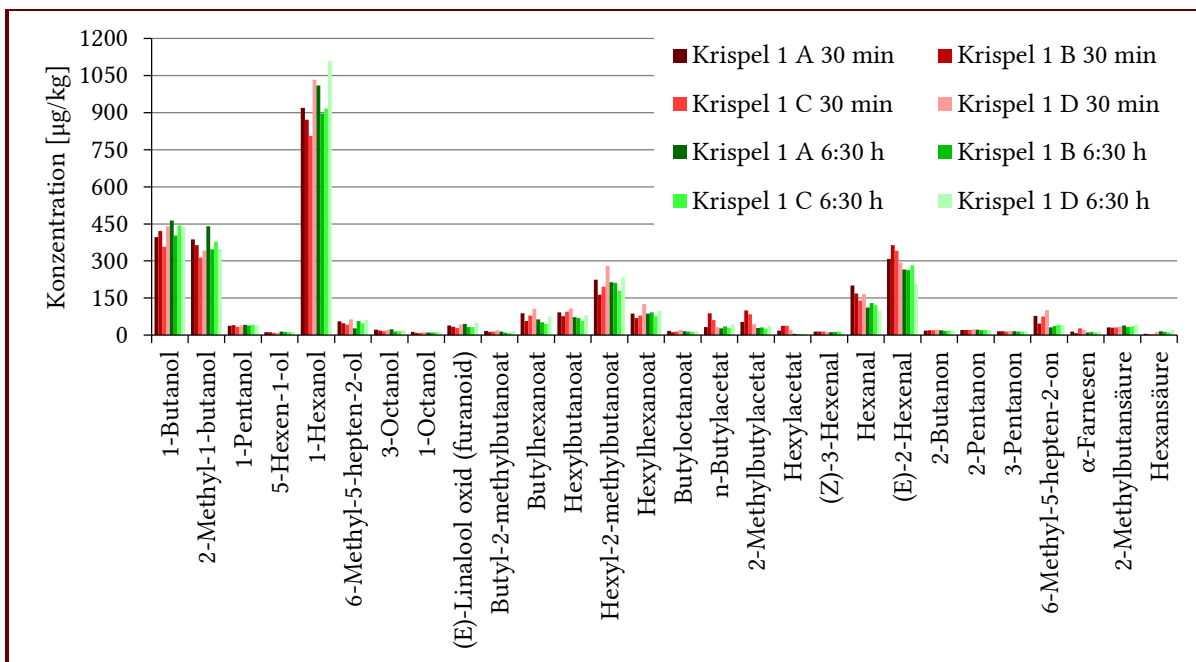


Diagramm 33: Vergleich der ermittelten relativen Konzentrationen ausgewählter Verbindungen der enzymatisch behandelten Apfelproben der Ilzer Rose Krispel 1 mit A (Enzym Trenolin Bouquet), B (Enzym MS flüssig), C (β -Glucosidase) und D (Blank, ohne Enzym) und einer Mazerationszeit von 30 min oder 6:30 h; die Bestimmung erfolgte mittels GC-MS unter Verwendung einer unpolaren analytischen Säule und die relativen Konzentrationen beziehen sich auf den internen Standard 2-Octanol; (TIC, n=3)

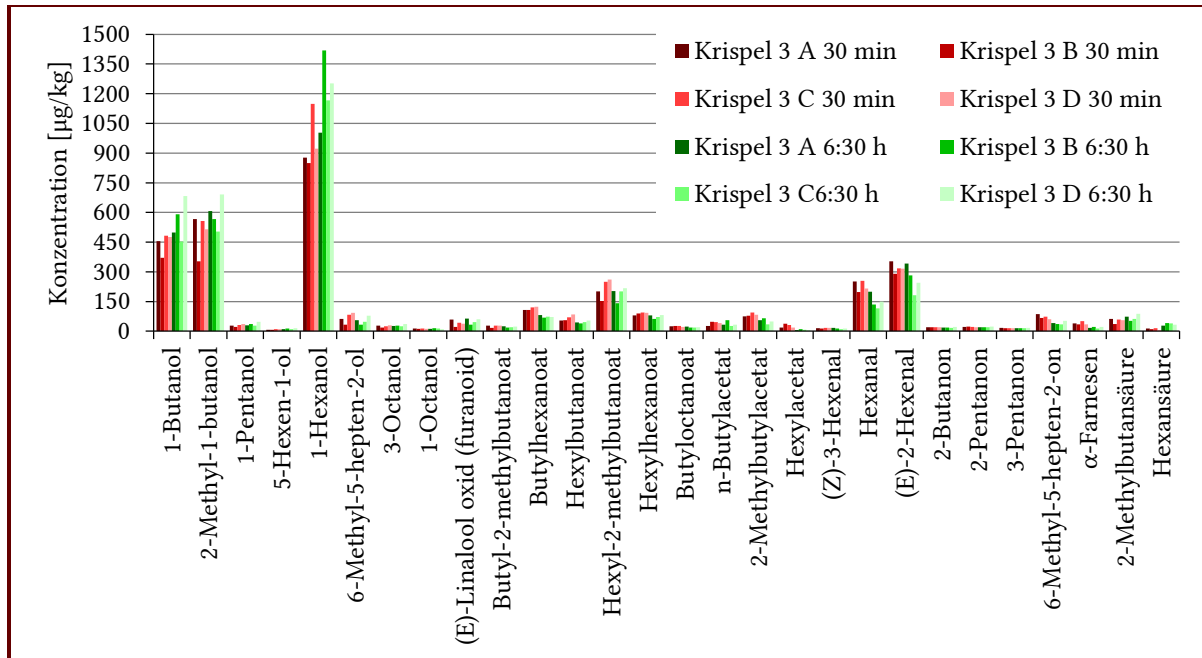


Diagramm 34: Vergleich der ermittelten relativen Konzentrationen ausgewählter Verbindungen der enzymatisch behandelten Apfelproben der Ilzer Rose Krispel 3 mit A (Enzym Trenolin Bouquet), B (Enzym MS flüssig), C (β -Glucosidase) und D (Blank, ohne Enzym) und einer Mazerationszeit von 30 min oder 6:30 h; die Bestimmung erfolgte mittels GC-MS unter Verwendung einer unpolaren analytischen Säule und die relativen Konzentrationen beziehen sich auf den internen Standard 2-Octanol; (TIC, n=3)

Die folgende statistische Auswertung in Diagramm 35 zeigt, dass jene Proben, die länger bei Raumtemperatur gelagert wurden, auf der negativen Seite der F1-Achse liegen und die anderen auf der positiven. Zusätzlich befinden sich noch die gleichen Ernten mit der gleichen Mazerationsdauer im selben Quadranten. Die größere Anzahl an Verbindungen korreliert mit den Proben mit einer Mazerationszeit von 30 min und spiegelt das Ergebnis der flüchtigen Verbindungen wider, bei dem ja die relativen Konzentrationen häufig mit längerer Dauer abnehmen.

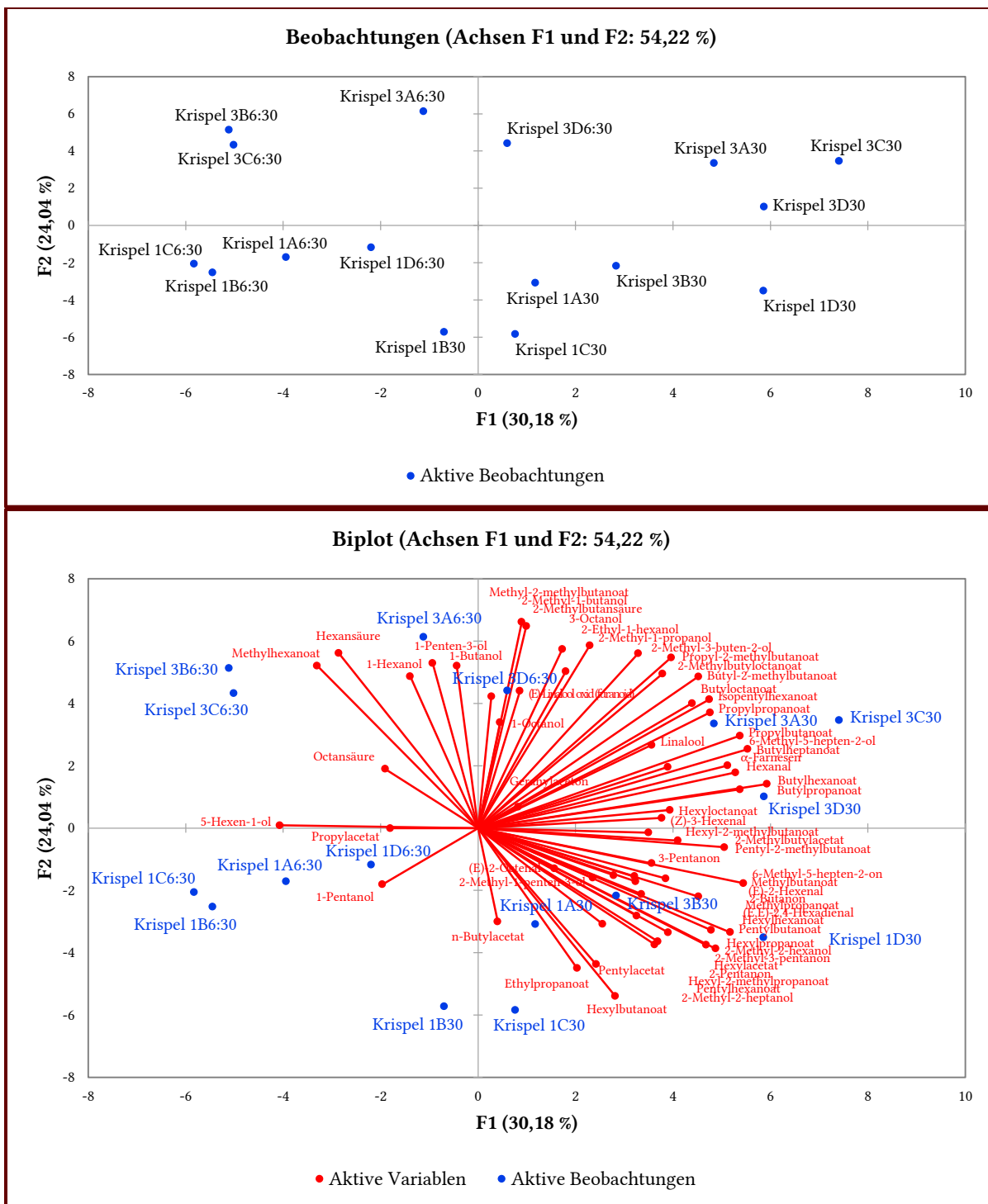


Diagramm 35: HKA mit XLSTAT der enzymatisch behandelten Apfelproben der Ilzer Rose Krispel 1 (03.10.2018) und Krispel 3 (18.10.2018) mit A (Enzym Trenolin Bouquet), B (Enzym MS flüssig), C (β -Glucosidase) und D (Blank, ohne Enzym) und einer Mazerationszeit von 30 min oder 6:30 h; die Bestimmung erfolgte mittels GC-MS unter Verwendung einer unpolaren analytischen Säule (TIC, n=3)

5.5.2 Einfluss der Mazerationdauer auf die relativen Konzentrationen der freien Terpene

Eine weitere Analyse der Proben, die mit dem pectolytischen Enzym Trenolin Bouquet behandelt wurden, zeigt einen Einfluss auf die Freisetzung von glycosidisch gebundenen Terpenen. Ausschlaggebend ist vor allem die Mazerationzeit, die das Enzym zum Reagieren hat. Daher wurden alle durchgeführten Probenahmen von den unterschiedlichen langen Reaktionsdauern (30 min, 1:30 h, 2:30 h, 4:30 h, 6:30 h und 24:30 h) analysiert und miteinander verglichen. Da das Augenmerk besonders auf die Terpene gelegt wurde, wurde eine SIM/SCAN-Methode verwendet und die Masse-zu-Ladungsverhältnisse wurden spezifisch für die in den zuvor durchgeführten Messungen detektierten Terpenen eingestellt.

In der Tabelle 35 sind die gemessenen relativen Peakflächen der Terpene (Z)-Linalool oxid (furanoid), Linalool, Geranylaceton und (E,E)- α -Farnesen aufgelistet und im Diagramm 36 graphisch dargestellt. Die Ergebnisse zeigen eine Zunahme der relativen Peakflächen von (Z)-Linalool oxid und Linalool durch das Einsetzen des Enzyms Trenolin Bouquet mit β -Glucosidase-Aktivität, abhängig von der Dauer der Mazerationzeit. Das Maximum hierbei zeigt sich bei einer ungefähren Dauer von eineinhalb Stunden, nachdem das Enzym zugegeben wurde. Auch bei der Probe ohne Enzym liegt eine Steigerung der relativen Peakflächen vor, die unter Umständen durch die apfeleigenen Enzyme verursacht wird. Zusätzlich ist die Abnahme der Konzentrationen der flüchtigen Verbindungen mit längerem Reaktionsfortschritt festzustellen und das kann auf weitergehende Reaktionen, wie zum Beispiel säurekatalysierte Umlagerungsreaktionen, herrühren. Aus dieser Analyse ist zu schließen, dass durch die Zugabe vom pectolytischen Enzym Trenolin Bouquet mit β -Glucosidase-Aktivität die blumige Note des Apfels Ilzer Rose in der Verarbeitung zu Apfelsaft und Apfelwein hervorgehoben werden kann, aber um genauere Aussagen darüber treffen zu können, sind noch weitere Messungen und Untersuchungen in diesem Gebiet erforderlich.

5 Ergebnisse – 5.5 Einfluss der enzymatischen Behandlung der Apfel mit pectolytischen Enzymen mit ausgeprägter β -Glucosidase-Aktivität

Tabelle 35: relative Peakflächen der Aromastoffe der enzymatisch behandelten Apfelproben der Ilzer Rose Krispel 3 (18.10.2018) mit A (Enzym Trenolin Bouquet) und D (Blank, ohne Enzym) und einer Mazerationszeit von 30 min, 1:30 h, 2:30 h, 4:30 h, 6:30 h und 24:30 h; die Bestimmung erfolgte mittels GC-MS unter Verwendung einer unpolaren analytischen Säule; (TIC, n=2); das Augenmerk lag bei den Terpenen

Verbindungen	RI [HP-5]	RI _{Lit.} [HP-5]	Geruchsbeschreibung	Krispel	Krispel	Krispel	Krispel	Krispel	Krispel
				3 A 30 min	3 A 1:30 h	3 A 2:30 h	3 A 4:30 h	3 A 6:30 h	3 A 24:30 h
Alkohole									
Linalool	1103	1100 ²	Blume, Lavendel ^b ; Zitrus, mentholartig ^c ; süß, holzig, bois de rose, Blaubeere, grün, Orange, Rose ^d	521739	985385	764579	589077	576638	676663
Terpene									
(Z)-Linalool oxid (furanoid) ^t	1087	1087 ¹	Blume ^b ; Zitrus, mentholartig ^c ; erdig, süß, holzig ^d	1304680	2291563	1813670	1452952	1390683	1627031
Geranylaceton	1464	1456 ¹	frisch, Rose, Blatt, Blume, grün, Magnolie, aldehydisch, fruchtig ^d	121206	138664	69767	94594	81995	89088
(E,E)- α -Farnesen	1518	1512 ¹	Holz, süß ^b ; Zitrus, Kräuter, Lavendel, Bergamotte, Myrrhe, Neroli, grün ^d	1015538	332474	407406	1213909	306036	372475

Verbindungen	RI [HP-5]	RI _{Lit.} [HP-5]	Geruchsbeschreibung	Krispel	Krispel	Krispel	Krispel	Krispel	Krispel
				3 D 0:30 h	3 D 1:30 h	3 D 2:30 h	3 D 4:30 h	3 D 6:30 h	3 D 24:30 h
Alkohole									
Linalool	1103	1100 ²	Blume, Lavendel ^b ; Zitrus, mentholartig ^c ; süß, holzig, bois de rose, Blaubeere, grün, Orange, Rose ^d	321169	525176	404299	418172	318445	401666
Terpene									
(Z)-Linalool oxid (furanoid) ^t	1087	1087 ¹	Blume ^b ; Zitrus, mentholartig ^c ; erdig, süß, holzig ^d	846162	1357100	1027005	1082756	821063	1034342
Geranylaceton	1464	1456 ¹	frisch, Rose, Blatt, Blume, grün, Magnolie, aldehydisch, fruchtig ^d	122471	121018	105911	97776	121591	114156
(E,E)- α -Farnesen	1518	1512 ¹	Holz, süß ^b ; Zitrus, Kräuter, Lavendel, Bergamotte, Myrrhe, Neroli, grün ^d	1306707	307648	332804	517629	473407	484670

RI_{Lit.} RI stammt aus einer Datenbank ¹ der Literaturwert des RIs kommt von <https://webbook.nist.gov/chemistry/> (letzter Zugriff am 27.8.2018)
² der Literaturwert des RIs kommt aus der Datenbank der TU Graz des Institutes „RI-Datenbank 190702 Ultra 2“
Geruchsbeschreibung ^a Literaturstelle der Geruchsbeschreibung aus der Datenbank der TU Graz des Institutes „RI-Datenbank 190702 Ultra 2“
^b Literaturstelle der Geruchsbeschreibung <http://www.flavornet.org/flavornet.html> (letzter Zugriff am 27.8.2018)
^c Literaturstelle der Geruchsbeschreibung aus der Datenbank der TU Graz des Institutes „Standard“
^d Literaturstelle der Geruchsbeschreibung <http://thegoodscentscompany.com/> (letzter Zugriff am 27.8.2018)
^t „tentatively identified“, die Identifizierung erfolgte nur anhand des Massenspektrums, da es eine Abweichung des RI's mit dem der Literatur gibt

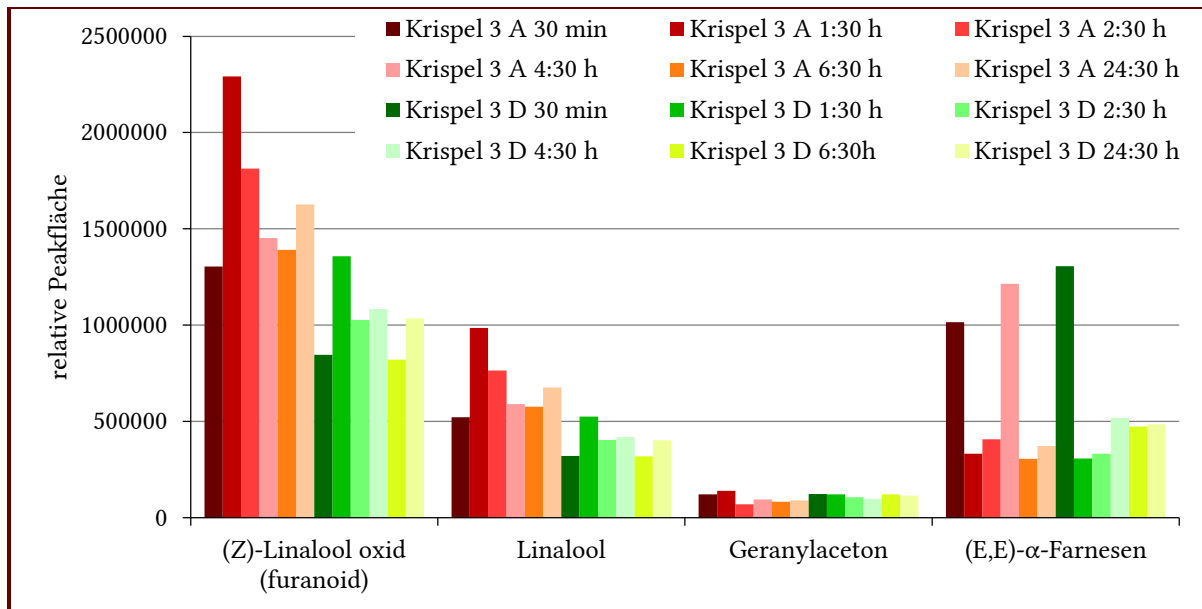


Diagramm 36: Vergleich der ermittelten relativen Peakflächen der Verbindungen der enzymatisch behandelten Apfelproben der Ilzer Rose Krispel 3 mit A (Enzym Trenolin Bouquet) und D (Blank, ohne Enzym) und einer Mazerationszeit von 30 min , 1:30 h, 2:30 h, 4:30 h, 6:30 oder 24:30 h; die Bestimmung erfolgte mittels GC-MS unter Verwendung einer unpolaren analytischen Säule und die relativen Konzentrationen beziehen sich auf den internen Standard 2-Octanol; (SIM, n=2, (Z)-Linalool oxid (furanoid) m/z=59, Linalool m/z=59, Geranylacetone m/z=43, (E,E)- α -Farnesene m/z=93)

5.6 Sensorische Untersuchungen

5.6.1 Auswirkungen der unterschiedlichen Ernten und Dauer der Lagerung auf sensorische Eigenschaften der Äpfel

Für die sensorische Untersuchung der Äpfel wurde die quantitative deskriptive Analyse (QDA) herangezogen, wie bereits im Unterkapitel 4.3.1 Verkostung der Äpfel genauer beschrieben.

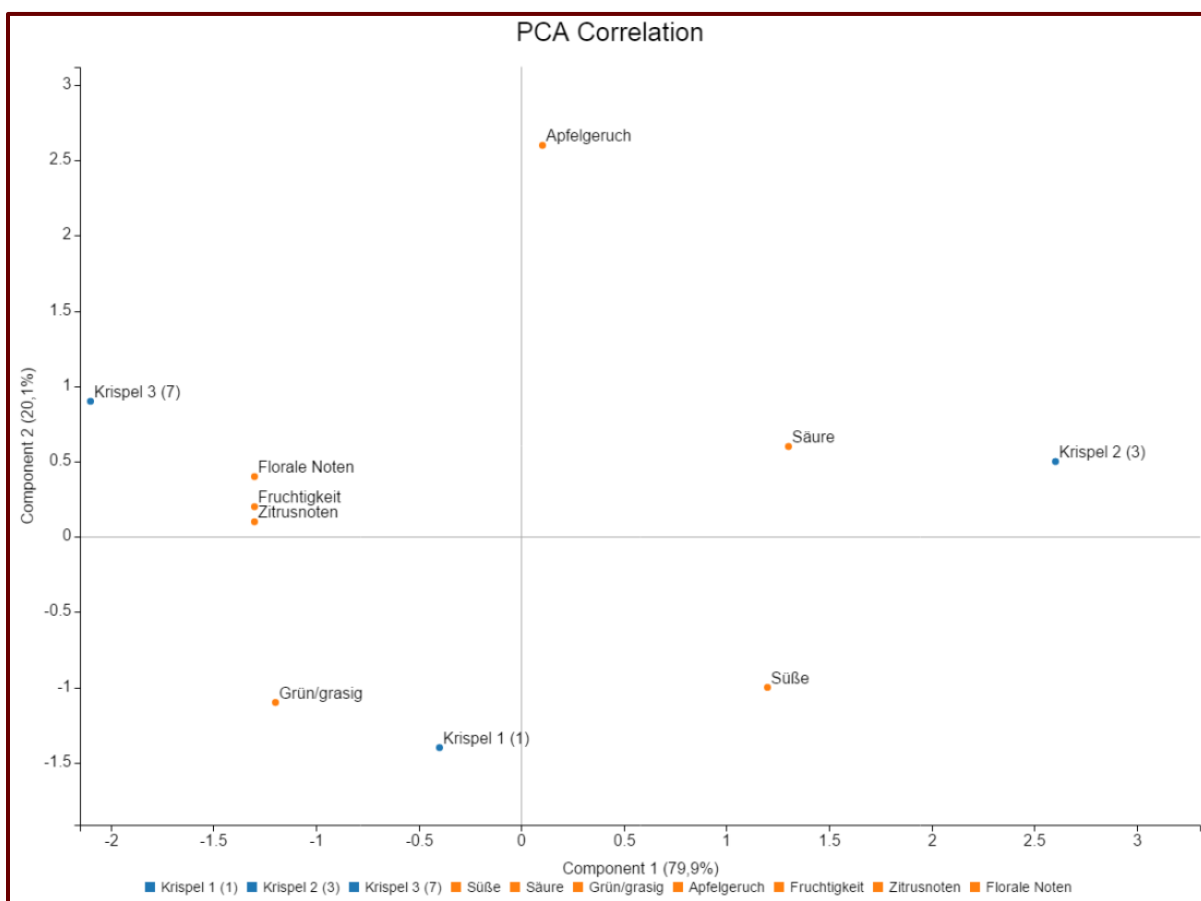


Diagramm 37: HKA-Korrelation basierend auf den Ergebnissen der Verkostung der unversehrten Äpfel von Markt Hartmannsdorf Krispel 1 (03.10.2017), Krispel 2 (09.10.2017) und Krispel 3 (18.10.2017) vom 25.10.2017

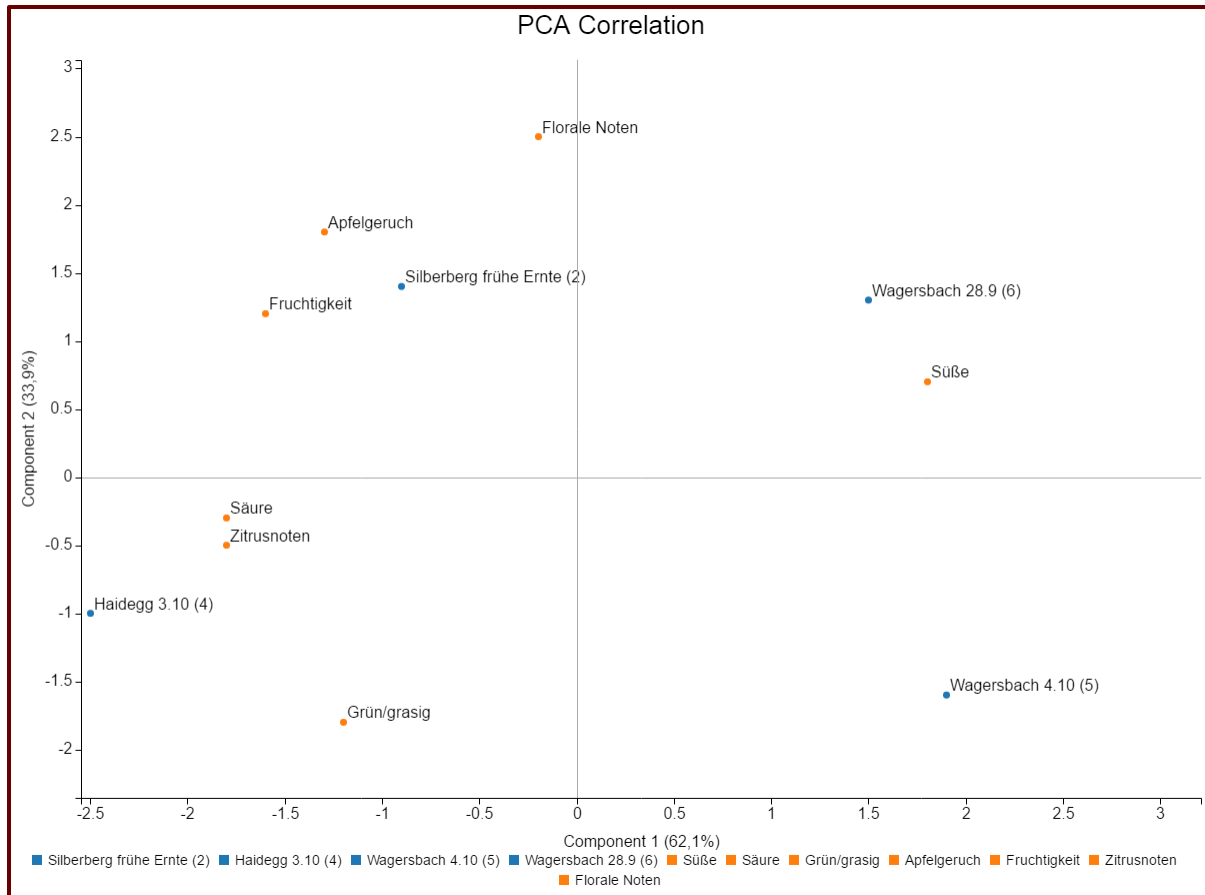


Diagramm 38: HKA-Korrelation basierend auf den Ergebnissen der Verkostung der unversehrten Äpfel der anderen Standorte Silberberg (05.10.2017), Haidegg (03.10.2017), Wagersbach 28 (28.09.2017) und Wagersbach 04 (04.10.2017) vom 25.10.2017

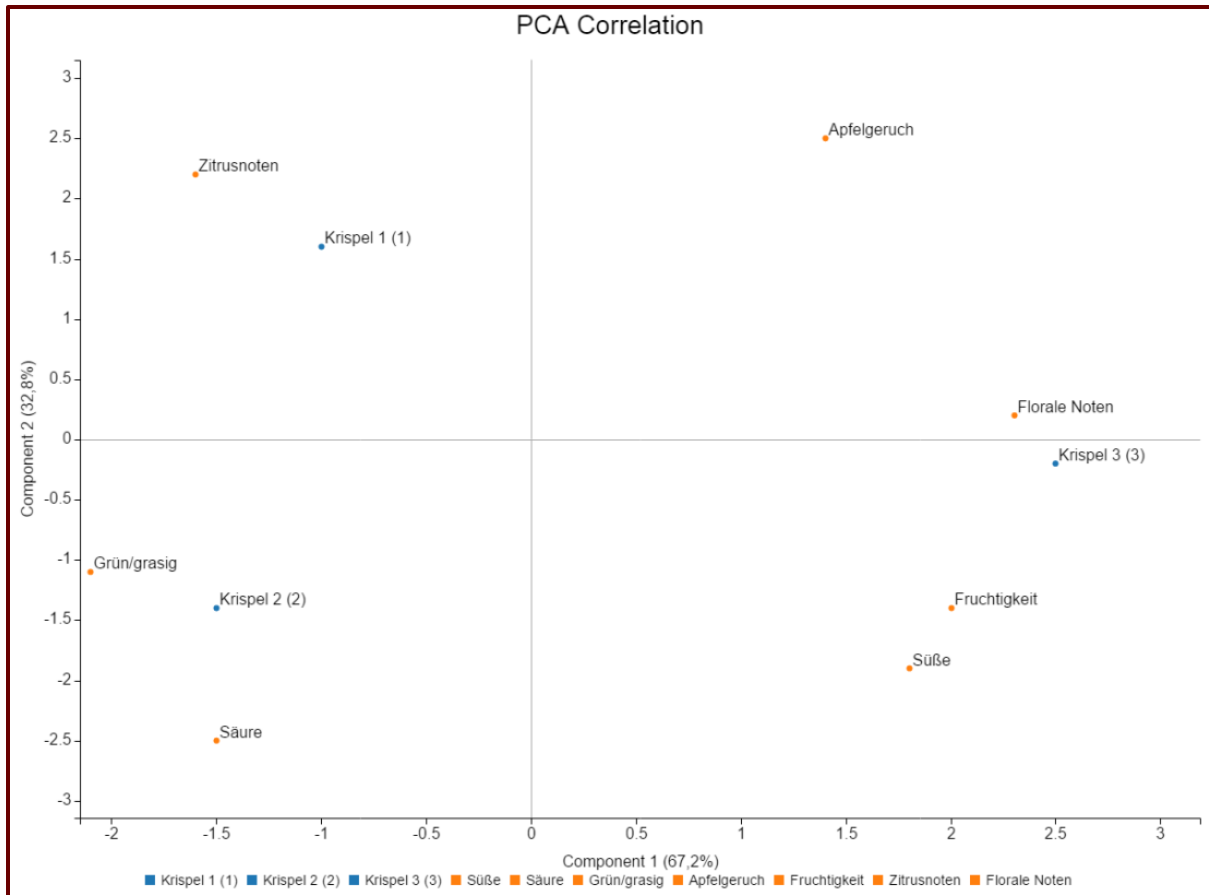


Diagramm 39: HKA-Korrelation basierend auf den Ergebnissen der Verkostung der unversehrten Äpfel von Markt Hartmannsdorf Krispel 1 (03.10.2017), Krispel 2 (09.10.2017) und Krispel 3 (18.10.2017) vom 14.11.2017

Aus den HKA-Plots, dargestellt in den Diagrammen 37 und 39, ist sehr gut die unterschiedliche Wahrnehmung des Panels der drei Erntetermine der Ilzer Rose vom Standort Markt Hartmannsdorf zu erkennen. Der vierte Erntetermin wurde entfernt, da dieser nach einem Kälteeinbruch erfolgte und somit die Reifung der Äpfel am Baum merklich beeinflusst hat. Die Ergebnisse der Verkostung vom 25.10.2017 deuten darauf hin, dass der gewünschte Geschmack nach floralen Noten beim dritten Erntetermin am deutlichsten vorhanden und somit der optimale Erntezeitpunkt für die Ausprägung dieses gewünschten Aromas war. Zudem gibt es keine maßgebliche Veränderung in der Korrelation der Proben mit den Variablen (Attributen) in den HKA-Korrelationen der Äpfel aus Markt Hartmannsdorf.

Die Attribute Apfelgeruch, Süße, florale Note und Fruchtigkeit nehmen mit späteren Erntezeitpunkt zu, hingegen werden Säure, grün/grasig und Zitrusnote weniger wahrgenommen. Die dritte Ernte vom Standort Markt Hartmannsdorf hat bei beiden Verkostungen die ausgeprägteste florale Note gezeigt und ist somit der optimalste Erntezeitpunkt für die Ilzer Rose.

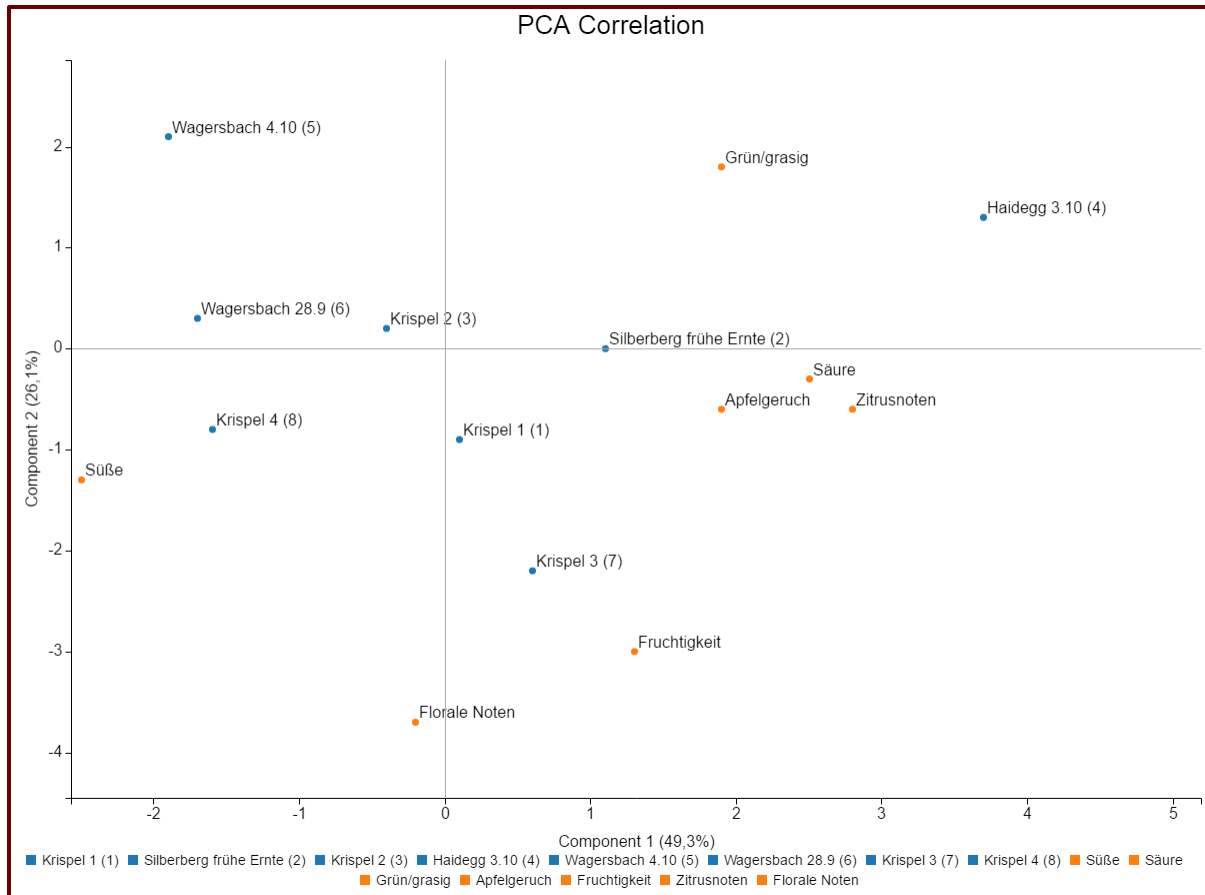


Diagramm 40: HKA-Korrelation basierend auf den Ergebnissen der Verkostung der unversehrten Äpfel Krispel 1 (03.10.2017), Krispel 2 (09.10.2017), Krispel 3 (18.10.2017), Krispel 4 (23.10.2017), Silberberg (05.10.2017), Haidegg (03.10.2017), Wagersbach 28 (28.09.2017) und Wagersbach 04 (04.10.2017) vom 25.10.2017

Das oben angeführte Diagramm zeigt den Vergleich aller geernteten Äpfel in der Profilprüfung. Auffallend sind die unterschiedlichen Aromaprofile der Äpfel vom Standort Markt Hartmannsdorf im Vergleich zu den anderen Standorten. Ebenfalls bemerkenswert ist die Ähnlichkeit der Äpfel vom Standort Wagersbach mit den frühen Ernteterminen der Äpfel vom Standort Markt Hartmannsdorf.

5.6.2 Ermittelte Schwellenwerte

In der Literatur gibt es nicht für alle gefundenen flüchtigen Verbindungen in den durchgeführten Messungen einen Geruchsschwellenwert im Medium Wasser und somit wurden diese Geruchsschwellenwerte selbst mit einem Expertenpanel ermittelt. Bereits im Unterkapitel 4.3.2 Schwellenwertbestimmung wurde der verwendete 3-ACF-Test genauer erläutert. Für die Auswertung der erhaltenen Daten aus den einzelnen 3-ACF-Tests wurden zuerst die einzelnen Geruchsschwellenwerte der Prüfpersonen mit dem geometrischen Mittel ermittelt und danach wurde wieder mit Hilfe des geometrischen Mittels der Gruppenschwellenwert berechnet.

Das geometrische Mittel berücksichtigt im Gegensatz zum arithmetischen Mittel die sehr hohen Werte mit geringerer Gewichtung (Meilgaard u. a., 2016). Die dafür herangezogene Formel wird nachfolgend dargestellt.

Formel 5.4: Formel zur Berechnung des geometrischen Mittels

$$\text{Geometrische Mittel} = \sqrt[n]{x_1 \times x_2 \times \dots \times x_n}$$

n Anzahl der Werte
 x_1, x_2, \dots, x_n Werte

In der nachfolgenden Tabelle werden die experimentell ermittelten Schwellenwerte aufgelistet und im Anhang in Abbildung 35 auf Seite 188 ist ein Beispiel für ein Prüfprotokoll dargestellt.

Tabelle 36: Ermittelte Geruchsschwellenwerte im Medium Wasser in [$\mu\text{g/L}$]

Verbindungen	Experimentell ermittelter Geruchsschwellenwert [$\mu\text{g/L}$]
Hexyltriglat	4,2
Butylisovalerat	11
Isobutylpropanoat	9,3
Propylhexanoat	5,5
Ethyl-trans-2-butenoat	46
Isobutyloctanoat	50
5-Hexenylacetat	7,9
Isobutylbutanoat	15
Isoamylpropanoat	2,1
Octyl-2-methylbutanoat	5,1

6 Diskussion der Ergebnisse

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse aus dem vorherigem Kapitel überblicksmäßig zusammengefasst. Zum einen werden die Ergebnisse der einzelnen Messungen untereinander verglichen und erläutert, zum anderen werden die Daten der Äpfel, die zu unterschiedlichen Zeitpunkten geerntet oder unterschiedlich lang gelagert wurden, miteinander betrachtet, um Auswirkungen der Reifung am Baum und der Nachreifung im Kühlraum zu untersuchen.

Die erfolgten Messungen der unversehrten Äpfel aus Markt Hartmannsdorf zeigen, dass die gefundenen Alkohole in der Größe ihrer relativen Peakflächen tendenziell zunahmen. Dieser Verlauf der Flächen bei den späteren Ernteterminen ist auf den Fettsäureabbau und der β -Oxidation in den unversehrten Früchten zurückzuführen, die zu einer Konzentrationszunahme der Alkohole führt. Außerdem werden methylverzweigte Alkohole bei höheren Reifungsgrad durch den Aminosäureabbau, der vorrangig bei fortschreitender Reifung beziehungsweise Überreife auftritt, verstärkt gebildet. Bei den flüchtigen Verbindungen der Ester wurden mit späterem Erntetermin die ermittelten relativen Peakflächen größer. Begründet ist dies durch die Estersynthese, die in den unversehrten Früchten stattfindet, und die Veresterung der Alkohole zu den entsprechenden Estern (Echeverría, Graell, u. a., 2004), (Song & Bangerth, 2003). 6-Methyl-5-hepten-2-on nahm im Gegensatz dazu in seiner relativen Konzentration ab und das traf genauso für Hexanal zu. Hexanal wird zuerst zum entsprechenden Alkohol reduziert und dann weiter zu den korrespondierenden Estern verestert. Bei den anderen Verbindungen konnte mit den durchgeführten Messungen kein eindeutiger Verlauf der relativen Peakflächen nachgewiesen werden.

Aus den erhaltenen Daten der Fruchtfleischmessungen konnte bei der ersten Probenvorbereitung wie zuvor bei den unversehrten Äpfeln eine Erhöhung der relativen Konzentrationen einiger Alkohole und der Ester mit längerer Reifung des Apfels am Baum nachgewiesen werden, aber auch Abnahmen. Zudem führt der Abbau der Kohlenwasserstoffe und der Fettsäuren in der Frucht zu einer Erhöhung der Acetatkonzentrationen. Die Kohlenwasserstoffe und die Fettsäuren werden zunächst zu den resultierenden Alkoholen umgewandelt und anschließend entstehen durch Veresterung dieser Alkohole die dazugehörigen Acetate (Song & Bangerth, 2003), (Echeverría, Graell, u. a., 2004). Die anderen Verbindungsklassen, wie die Aldehyde, die Terpene und die Ketone, nahmen innerhalb dieser Messung mit späterer Ernte der Äpfel ab. Die Untersuchung der Lagerauswirkung ergab hingegen eine Zunahme der Alkohol-, der Ester-, der Acetat- und der Terpen- und eine Abnahme der Aldehyd- und der Ketonkonzentrationen. Der Alkohol- und der Aldehydkonzentrationsverlauf können durch den LOX-Reaktionsweg erklärt werden, der vor allem in den beschädigten Früchten erfolgt, bei dem die Fettsäuren zunächst zu den Aldehyden abgebaut werden und anschließend zu den jeweiligen Alkoholen reduziert werden (Echeverría, Graell, u. a., 2004).

Anschließend werden die Ergebnisse der Schalenmessungen erläutert. Bei der Beobachtung des Erntetermines stellte sich heraus, dass die relativen Konzentrationen vieler gefundenen Alkohole, Ester, Acetate, Aldehyde, Ketone und Terpene geringer wurden. Bei manch anderen Estern nahmen die relativen Konzentrationen bis zum dritten Erntetermin zu oder wie bei einigen Acetaten, Aldehyden, Ketonen und Terpenen nur bis zum zweiten Erntetermin und dann folgte eine Abnahme der Konzentrationen. 2-Methylbutansäure nahm in ihrer relativen Konzentration zu und Essigsäure hingegen ab. Wie zuvor bei dem Fruchtfleisch wurde hier ebenso der Einfluss der Lagerung beobachtet und es ergab sich eine Steigerung der relativen Konzentrationen mit längerer Lagerung der meisten gefundenen Verbindungen außer einigen wenigen, wie zum Beispiel 2-Butanol, (E)-2-Hexen-1-ol, Methyl-2-methylbutanoat, Pentylpropanoat, 2-Methylbutyl-2-methylbutyrat, (Z)-2-Hexen-1-ol-acetat, (E)-2-Pentalen, 2-Pentanon, 3-Pentanon, Geranylaceton und α -Curcumen.

Hinsichtlich des Zucker- und Gesamtsäuregehaltes wurden bei Äpfeln mit späterer Ernte einerseits ein höherer Zuckergehalt und andererseits ein geringerer Gesamtsäuregehalt festgestellt. Auffallend war die Abnahme des Zuckergehaltes des vierten Erntetermines. Dies ist unter Umständen auf einen Kälteeinbruch¹⁸ im Zeitraum vom 18.10.2017 und 23.10.2017 zurückzuführen und hatte einen großen Einfluss auf die Äpfel. Eine der Ursachen für die Abnahme des Gesamtsäuregehaltes ist im Abbau der Zitronensäure im Zuge des Citratzyklus zu Malat (die Apfelsäure) begründet. Diese wird mit zunehmender Reife weiter abgebaut und der Säuregehalt nimmt stetig ab. Die Betrachtung dieser Ergebnisse in Abhängigkeit zur Lagerung im Kühlraum zeigte eine Reduktion sowohl des Zucker- als auch des Gesamtsäuregehaltes mit längerer Dauer. Die Äpfel sind klimakterische Früchte und reifen somit in der Lagerung nach, was zu einer Überreife der Äpfel führt. Im Falle einer Überreife wird der Zucker im Apfelmetabolismus veratmet oder abgebaut. Die GC-MS Messungen zeigten im Zuge der Auswirkung des Erntezeitpunktes eine Zunahme der Alkohole, der meisten Ester, mancher Acetate, der Aldehyden und der Säure und eine Abnahme der übrigen Ester und Acetate, des Ketons und des Terpens. Eine Erklärung für die Zunahme der Aldehyde ist die LOX-Reaktion, die bevorzugt während der Verarbeitung von Früchten vonstattengeht, da diese Reaktion Sauerstoff benötigt. Der Verlauf der drei Säfte eines Erntetermines zeigte hingegen eine Erhöhung der Konzentrationen der Alkohole, einiger Ester, der Acetate und des detektierten Ketons (6-Methyl-5-hepten-2-on) und eine Verringerung der Konzentrationen der restlichen Ester, der Aldehyde und der Säure. Das Terpen α -Farnesen zeigte eine Abnahme in der relativen Konzentration bei den Säften der ersten Ernte und bei den anderen Säften aus den drei späteren Ernteterminen (Krispel 2, Krispel 3 und Krispel 4) eine Zunahme.

Die Aussagen über die gewonnenen Daten der Enzymversuche sind mit Vorsicht zu treffen, da das Verwenden von pectolytischen Enzymen mit β -Glucosidase-Aktivität zum Auftrennen der glycosidischen Bindungen, bevorzugt von den gebundenen Terpenen, vom Einsatzbereich in der Weinindustrie abgeleitet wurde. Bei der ersten Untersuchung der Enzymsätze ergab der Vergleich der Proben, bei denen das Enzym kurz davor zugesetzt wurde und nach ungefähr 6:30 h Reaktionszeit keine eindeutige Aussage, ob die Zugabe des Enzymes den gewünschten Effekt, die Freisetzung von glycosidisch gebundenen flüchtigen

¹⁸ ZAMG; Zentralanstalt für Meteorologie und Geodynamik; letzter Zugriff am 9.10.2018; <https://www.zamg.ac.at/cms/de/klima/klimauebersichten/jahrbuch>

Verbindungen, lieferte. Die Ergebnisse zeigten sowohl bei den unterschiedlichen Enzymansätzen mit drei unterschiedlichen Enzymen und dem Blank, bei dieser Probe wurde kein Enzym zugegeben, ein ähnliches Verhalten bei der Konzentrationszunahme und -abnahme der Aromastoffe. Der Blank diente hierbei um unterscheiden zu können, ob der Konzentrationsverlauf der Verbindungen von der Enzymreaktion herstammte oder von Reaktionen, die durch die Lagerung bei Raumtemperatur sowieso im Apfelstumpf abliefen. In den erfolgten Messungen nahmen die Konzentrationen der Alkohole und der Säuren nach 6:30 h zu und die der Ester, der Acetate, der Aldehyde, der Ketone und der Terpene ab. Das bezog sich ebenfalls auf die Probe, der kein Enzym zugesetzt wurde. Eine weitere Untersuchung dieses Versuchansatzes, bei dem nur eines der angewandten Enzyme (Trenolin Bouquet) herangezogen wurde, aber dafür über den gesamten Zeitraum (30 min bis 24:30 h), ergab sehr wohl eine Auswirkung auf die Freisetzung der Terpene. In diesem Falle betraf es das (Z)-Linalool oxid und das Linalool, welche ein Maximum in ihren relativen Konzentrationen, bezogen auf ihre Peakflächengröße nach einer Mazeration von 1:30 h bei Raumtemperatur, aufwiesen. Mit fortlaufender Dauer der Mazeration nahmen jedoch die relativen Konzentrationen wieder ab, dass durch andere Reaktionen, wie die säurekatalysierten Umlagerungsreaktionen, verursacht wurden.

Betrachtet man die Ergebnisse aus den durchgeführten Verkostungen ist zu erkennen, dass die Attribute der Apfelgeruch, die Süße, die florale Note und die Fruchtigkeit mit späterem Erntezeitpunkt zunahm, hingegen die Säure, grün/grasig und die Zitrusnote weniger wahrgenommen wurden. Die dritte Ernte der Äpfel vom Standort Markt Hartmannsdorf zeigte bei beiden Verkostungen die ausgeprägteste florale Note und ist somit der optimalste Erntezeitpunkt, wenn dieser Eindruck des Apfels optimiert werden sollte.

Ferner lässt sich aus den Ergebnissen der gesamten Analyse mit Steigerung der Esterkonzentrationen eine Intensivierung des Apfelgeruches, der Süße und der Fruchtigkeit in der Wahrnehmung ableiten. Das typische Rosenaroma, das den Apfel Ilzer Rose in seinem Geschmack ausmacht, wurde bei einer späteren Ernte, die vor dem ersten Frost lag, am stärksten nachgewiesen und die Lagerung der Äpfel in Kühlräumen bei 5 bis 7 °C von früheren Erntezeitpunkten ergab durch die Nachreifung auch eine gewünschte Zunahme des Geschmackeindrucks floraler Noten des Apfels. Die Balance zwischen dem Zeitpunkt, wann der Apfel geerntet wird und der Dauer der Lagerung im Kühlraum ist ein entscheidender Faktor, der sich in den Ergebnissen dieser Untersuchungen widerspiegelt. Wenn die Äpfel früher geerntet werden, kann durch die Lagerung und der somit einhergehenden Nachreife der Äpfel ähnliche Eigenschaften erzielt werden, als wenn diese später gepflückt werden. Bei später gepflückten Äpfeln kann jedoch die Lagerung eine Verringerung der flüchtigen Aromastoffe bewirken und die gewollten Eigenschaften des Apfels nachteilig beeinflussen. Aus den Daten konnte nicht eindeutig ermittelt werden, von welchen Aromastoffen dieser typische Rosenduft der Ilzer Rose kommt. Es wurden viele geruchsaktive Verbindungen detektiert, die einen hohen OAV-Wert besitzen, aber mit keiner dieser Verbindungen konnte der typische Rosenduft erklärt werden. Somit sind noch weitere Untersuchungen vonnöten.

7 Zusammenfassung

Die Ergebnisse aus dieser Masterarbeit geben Rückschlüsse auf Einflussfaktoren für die Ausbildung von flüchtigen Verbindungen in Äpfel. Das Augenmerk liegt hierbei auf der Apfelsorte Ilzer Rose, die zu den alt steirischen Apfelsorten gehört. Das besondere dieser Apfelsorte ist neben der Ausbildung eines typischen Apfelaromas ein Rosenaroma, das laut heimischen Obstbauern von der Reife und der Lagerung abhängig ist. Aus diesem Grund ist das Ziel dieser Arbeit die Auswirkung von Erntezeitpunkt und Dauer der Lagerung, in einem gut durchlüfteten Kühlraum, auf die Ausbildung von Aromastoffen aufzuzeigen.

Analysen erfolgten von unversehrten Äpfeln, dem Fruchtfleisch, der Schale, eines Apfelsaftes und eines Apfelstampfes, der mit einem pectolytischen Enzym mit ausgeprägter β -Glucosidase-Aktivität versetzt wurde. Die Ergebnisse aus allen Messungen zeigen, dass flüchtige Verbindungen der Klassen der Alkohole, der Ester, der Acetate, der Aldehyde, der Ketone und der Terpene für das Aroma der Äpfel ausschlaggebend sind. Den größten Prozentsatz aus diesen bilden aber die Alkohole und die Ester. Auf Basis der Vergleiche der Messungen von den Äpfeln aus Markt Hartmannsdorf mittels gaschromatographischen Methoden ist ein Zusammenhang zwischen der gemessenen Konzentrationen der flüchtigen Verbindungen und dem Zeitpunkt der Ernte und der Dauer der Lagerung zu sehen. Des Weiteren wurden Unterschiede zwischen Plantagenanbau und Streuobstanbau untersucht.

Zudem haben die beiden Faktoren, Erntetermin und Lagerdauer, zusätzlich einen Einfluss auf die sensorische Wahrnehmung der Äpfel, die mittels Expertenpanel untersucht wurden. Äpfel, die kurz nach der Ernte konsumiert werden, sollten erst später geerntet werden, damit sie die gewollten Eigenschaften des Apfels Ilzer Rose, nämlich ein ausgeprägtes Rosenaroma, aufweisen. Durch eine dementsprechende Lagerung der Äpfel kann ein Aromaverlust minimiert werden, da die Äpfel nachreifen und somit die gewünschten Aromen bilden. Außerdem ist es wichtig, die Äpfel nicht zu lange zu lagern, weil sie so in eine Überreife analog zu einer späten Ernte gelangen können und sich somit gewollte und erwünschte Eigenschaften wieder abbauen. Es konnte mit den Datensätzen nicht ermittelt werden, durch welche geruchsaktiven Verbindungen dieser Rosenduft erklärbar ist und so sind in Hinblick auf diese Fragestellung noch weitere Untersuchungen notwendig.

8 Abkürzungsverzeichnis

°C	Grad Celsius
3-AFC-Test	"3-Alternative-Force-Choice"-Test
AAT	Alkoholacyltransferase
Acyl-CoA	Acyl-Coenzym-A
ADH	Alkoholdehydrogenase
AED	Atomemmissionsdetektor
AEVA	Aromaextraktverdünnungsanalyse
BET	„Best Estimate Threshold“
CA	„controlled atmosphere“, kontrollierte Atmosphäre
CaCl ₂	Calciumchlorid
CharmAnalyse™	“Combined Hedonic Aroma Response Measurement”
CI	chemische Ionisation
CWX	Carbowax
DCA	dynamische kontrollierte Atmosphäre
DMAPP	Dimethylallylpyrophosphat
DVB	Divinylbenzol
ECD	Elektroneneinfangdetektor
EI	Elektronenstoßionisation
ELD	elektrolytischer Leitfähigkeitsdetektor
ESI	Elektronensprayionisation
ETR	Ethylenrezeptor
FD	Felddesorption
FI	Feldionisation
FID	Flammenionisationsdetektor
FPD	flammenphotometrischer Detektor
GC	Gaschromatographie
GC-MS	Gaschromatographie-Massenspektrometrie
GC-O	Gaschromatographie-Olfaktometrie
GC-Ofen	Gaschromatographie-Ofen
GC-Säule	Gaschromatographie-Säule
GVO	gentechnisch veränderter Organismus, GMO, „genetically modified Organism“
HETP	„height equivalent to a theoretical plate“, Höhenäquivalent eines theoretischen Bodens
HKA	Hauptkomponentenanalyse, PCA „Principal Component Analysis“,
ICR-MS	Ionenzyklotronresonanz-Massenspektrometer
IPP	Isopentylpyrophosphat
Jhd.	Jahrhundert

KEV	„Channeltron“, Kanalelektronenvervielfacher
KMW	Klosterneuburger Mostwaage
LOX	Lipoxygenase
MALDI	Matrix-unterstützte Laserdesorption/-ionisation
MCP	1-Methylcyclopropan
MS	massenselektive Detektor
MS-MS-Technik	mehrdimensionale Massenspektrometrie
MVA	Mevalonatweg
n.a.	„not available“, nicht verfügbar
n.d.	„not detectable“, nicht nachweisbar
NaCl	Natriumchlorid, Kochsalz
NaOH	Natronlauge
NIF	„Nasal Impact Frequency“
NPD	Stickstoff-Phosphor-Detektor
OAV	„odour activity value“
OCI	On-Column-Injektor
PA	Polyacrylat
PDMS	Polydimethylsiloxan
PFS	„Portable Field Sampler“
PID	Photoionisationsdetektor
QDA	quantitative deskriptive Analyse
RI	Retentionsindex
RT	Retentionszeit
SIM	„Selected Ion Monitoring“, Einzelmassen-Registrierung
SIMS	Sekundärionen-Massenspektrometrie
SNIP	„sequential non-denaturing immunoprecipitation“
SPME	„solid phase microextraction“, Festphasenmikroextraktion
SSL	Split-Splitless-Injektor
TOF-MS	Flugzeitmassenspektrometer
ULO	„ultra low oxygen“
v. Chr.	vor Christus
WLD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor

9 Literaturverzeichnis

- Albrecht, J., & Wiesmann, M. (2006). Das olfaktorische System des menschen: Anatomie und physiologie. *Nervenarzt*, 77(8), 931–939. <https://doi.org/https://doi.org/10.1007/s00115-006-2121-z>
- Aprèa, E., Corollaro, M. L., Betta, E., Endrizzi, I., Demattè, M. L., Biasioli, F., & Gasperi, F. (2012). Sensory and instrumental profiling of 18 apple cultivars to investigate the relation between perceived quality and odour and flavour. *Food Research International*, 49(2), 677–686. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2012.09.023>
- Arthur, C. L., & Pawliszyn, J. (1990). Solid Phase Microextraction with Thermal Desorption Using Fused Silica Optical Fibers. *Analytical Chemistry*, 62(19), 2145–2148. <https://doi.org/10.1021/ac00218a019>
- ASTM E679-04. (2011). Standard Practice for Determination of Odor and Taste Threshold By a Forced-Choice Ascending Concentration Series Method of Limits. ASTM International, West Conshohocken, PA. <https://doi.org/10.1520/E0679-04R11>
- Bartha-Pichler, B., Brunner, F., Gersbach, K., & Zuber, M. (2005). *Rosenapfel und Goldparmäne: 365 Apfelsorten - Botanik, Geschichte und Verwendung*. AT Verlag.
- Becker, K., & John, S. (2000). *Farbatlas: Nutzpflanzen in Mitteleuropa*. Verlag Eugen Ulmer.
- Belitz, H.-D., Grosch, W., & Schieberle, P. (2008). *Lehrbuch der Lebensmittelchemie* (6. Auflage). Springer-Verlag. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>
- Bloder, M., Tauber, I., Innerhofer, G., & Siegmund, B. (2018). Enzymatic release of flavour compounds from an old domestic rose apple variety (*Malus domestica* 'Ilzer Rose'). In *Bioflavour 2018 - Biotechnology of Flavours, Fragrances and Functional Ingredients*. DECHEMA Gesellschaft für Chemische Technik und Biotechnologie e.V.
- Bloder, M., Tauber, I., & Siegmund, B. (2018). Das Aroma der Apfelsorte Ilzer Rose in Abhängigkeit des Reifegrads. In M. Murkovic (Hrsg.), *Österreichische Lebensmittelchemiker Tage - Zusatzstoffe* (S. 69). Gesellschaft Österreichischer Chemiker, 1010 Wien, ISBN 978-3-900554-77-4
- Buchter-Weisbrodt, H. (2007). *Handbuch Obstgarten* (1. Auflage). Österreichischer Agrarverlag.
- Busch-Stockfisch, M. (2015). *Sensorik kompakt* (1. Auflage). B. Behr's Verlag GmbH & Co. KG.
- Cafferty, S. (2008). *Kosmos-Atlas: Bäume der Welt* (1. Auflage). Franckh-Kosmos Verlags-GmbH & Co.KG.

- Chandrashekar, J., Hoon, M. A., Ryba, N. J. P., & Zuker, C. S. (2006). The receptors and cells for mammalian taste. *Nature*, *444*(7117), 288–294. <https://doi.org/10.1038/nature05401>
- Davis, M. A., Bynum, J. P. W., & Sirovich, B. E. (2015). Association Between Apple Consumption and Physician Visits: Appealing the Conventional Wisdom That an Apple a Day Keeps the Doctor Away. *JAMA Internal Medicine*, *175*(5), 777–783. <https://doi.org/10.1001/jamainternmed.2014.5466>
- Delahunty, C. M., Eyres, G., & Dufour, J. P. (2006). Gas chromatography-olfactometry. *Journal of Separation Science*, *29*(14), 2107–2125. <https://doi.org/10.1002/jssc.200500509>
- Diaconu, M., Buchbauer, G., Skone, J. G., Bernhardt, K.-G., & Menasse-Wiesbauer, E. (2011). *Sensorisches Labor Wien: Urbane Haptik- und Geruchsforschung*. LIT Verlag.
- Dunkel, A., Steinhaus, M., Kotthoff, M., Nowak, B., Krautwurst, D., Schieberle, P., & Hofmann, T. (2014). Nature's chemical signatures in human olfaction: A foodborne perspective for future biotechnology. *Angewandte Chemie - International Edition*, *53*(28), 7124–7143. <https://doi.org/10.1002/anie.201309508>
- Echeverría, G., Fuentes, T., Graell, J., Lara, I., & López, M. L. (2004). Aroma volatile compounds of „Fuji“ apples in relation to harvest date and cold storage technology: A comparison of two seasons. *Postharvest Biology and Technology*, *32*(1), 29–44. <https://doi.org/10.1016/j.postharvbio.2003.09.017>
- Echeverría, G., Graell, J., López, M. L., & Lara, I. (2004). Volatile production, quality and aroma-related enzyme activities during maturation of „Fuji“ apples. *Postharvest Biology and Technology*, *31*(3), 217–227. <https://doi.org/10.1016/j.postharvbio.2003.09.003>
- Elmore, J. S. (2015a). Aroma extract analysis. In *Flavour Development, Analysis and Perception in Food and Beverages* (S. 47–61). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/B978-1-78242-103-0.00003-5>
- Elmore, J. S. (2015b). Extraction techniques for analysis of aroma compounds. In *Flavour Development, Analysis and Perception in Food and Beverages* (S. 31–46). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/B978-1-78242-103-0.00002-3>
- Eiß, S. (2007). *Studien über technologiebedingte Veränderungen der Aromaprofile von Fruchtsäften*. Julius-Maximilians-Universität Würzburg. Abgerufen von <https://opus.bibliothek.uni-wuerzburg.de/frontdoor/index/index/year/2007/docId/1975>
- Erlach, A. (1994). 3. Ökologie des Streuobstbaues. In *Grüne Reihe des Lebensministerium - 7* (S. 57–102). Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft. Abgerufen von https://www.zobodat.at/publikation_volumes.php?id=41422
- Farkas, P., Le Quere, J.-L., Maarse, H., & Kovac, M. (1994). The standard GC retention index library of flavour compounds. *Trends in Flavour Research - Proceedings of the 7th Weurman Flavour Research Symposium*, *35*, 145–149. Abgerufen von <https://www.researchgate.net/publication/235338887>
- Fischer, M. (2007). Streuobst - Betreiberkonzepte und Sortenempfehlung. *Erwerbs-Obstbau*, *49*(4), 141–147. <https://doi.org/10.1007/s10341-007-0049-5>

- Freiherr, J., & Büttner, A. (2018). Die Sprache der Gerüche: Linguistik und Geruchswahrnehmung. In R. Freiburg (Hrsg.), *Sprachwelten: Erlanger Universitätstage (2017); FAU Forschungen, Reihe A, Geisteswissenschaften (11)* (S. 190). FAU University Press. <https://doi.org/10.25593/978-3-96147-110-2>
- Gerhards, P., Bons, U., Sawazki, J., Szigan, J., & Wertmann, A. (1997). *GC/MS in der klinischen Chemie*. VCH Verlagsgesellschaft mbH. <https://doi.org/10.1002/9783527624348>
- Gey, M. H. (2015). *Instrumentelle Analytik und Bioanalytik: Biosubstanzen, Trennmethoden, Strukturanalytik, Applikation* (3. Auflage). Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- Goetz, R. (1991). *Naturkost - ein praktischer Warenführer Band 1* (7. Auflage). Pala-Verlag GmbH.
- Grosch, W. (1993). Detection of potent odorants in food by aroma extract dilution analysis. *Trends in Food Science & Technology*, 4(3), 68–73. [https://doi.org/10.1016/0924-2244\(93\)90187-F](https://doi.org/10.1016/0924-2244(93)90187-F)
- Hartmann, W. (2015). *Farbatlas: Alte Obstsorten*. (W. Hartmann & E. Fritz, Hrsg.) (5. Auflage). Verlag Eugen Ulmer.
- Hatt, H. (2007). Geschmack und Geruch. In R. F. Schmidt & F. Lange (Hrsg.), *Physiologie des Menschen mit Pathophysiologie* (30. Auflage, S. 1039). Springer Medizin Verlag.
- Hübschmann, H.-J. (1996). *Handbuch der GC/MS: Grundlagen und Anwendung*. VCH Verlagsgesellschaft mbH.
- Jeleń, H. H. (2006). Solid-phase microextraction in the analysis of food taints and off-flavors. *Journal of Chromatographic Science*, 44(7), 399–415. <https://doi.org/10.1093/chromsci/44.7.399>
- Jeleń, H. H., Majcher, M., & Dziadas, M. (2012). Microextraction techniques in the analysis of food flavor compounds: A review. *Analytica Chimica Acta*, 738, 13–26. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2012.06.006>
- Kern, R. (2006). *Bedeutung und Wirtschaftlichkeit des Streuobstbaus in Österreich*. Universität für Bodenkultur Wien.
- Koch, J., & Schiffner, G. (1957). Die Bestimmung der Gesamtsäure in Fruchtsäften und -weinen. *Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und Forschung*, 106(2), 119–120. <https://doi.org/10.1007/BF01815877>
- Kurihara, K. (2009). Glutamate: From discovery as a food flavor to role as a basic taste (umami). *American Journal of Clinical Nutrition*, 90(3), 1–3. <https://doi.org/10.3945/ajcn.2009.27462D>
- Kuroda, M., Kato, Y., Yamazaki, J., Kai, Y., Mizukoshi, T., Miyano, H., & Eto, Y. (2013). Determination and quantification of the kokumi peptide, γ -glutamyl-valyl-glycine, in commercial soy sauces. *Food Chemistry*, 141(2), 823–828. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2013.03.070>

- Laugerette, F., Passilly-Degrace, P., Patris, B., Niot, I., Febbraio, M., Montmayeur, J. P., & Besnard, P. (2005). CD36 involvement in orosensory detection of dietary lipids, spontaneous fat preference, and digestive secretions. *Journal of Clinical Investigation*, 115(11), 3177–3184. <https://doi.org/10.1172/JCI25299>
- Lawless, H. T., & Heymann, H. (2010). *Sensory Evaluation of Food: Principles and Practices* (2. Auflage). Springer Science+Business Media.
- Leon, M., & Johnson, B. A. (2003). Olfactory coding in the mammalian olfactory bulb. *Brain Research Reviews*, 42(1), 23–32. [https://doi.org/10.1016/S0165-0173\(03\)00142-5](https://doi.org/10.1016/S0165-0173(03)00142-5)
- Liebster, G., & Levin, H.-G. (2002). *Warenkunde Obst Band 1* (2. Auflage). Walter Hädecke Verlag, Weil der Stadt.
- López, M. L., Lavilla, M. T., Riba, M., & Vendrell, M. (1998). Comparison of volatile compounds in two seasons in apples: Golden Delicious and Dranny Smith. *Journal of Food Quality*, 21(2), 155–166. <https://doi.org/10.1111/j.1745-4557.1998.tb00512.x>
- López, M. L., Lavitta, T., Recasens, I., Riba, M., & Vendrell, M. (1998). Influence of Different Oxygen and Carbon Dioxide Concentrations during Storage on Production of Volatile Compounds by Starking Delicious Apples. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 46(2), 634–643. <https://doi.org/10.1021/jf9608938>
- López, M. L., Villatoro, C., Fuentes, T., Graell, J., Lara, I., & Echeverría, G. (2007). Volatile compounds, quality parameters and consumer acceptance of „Pink Lady®“ apples stored in different conditions. *Postharvest Biology and Technology*, 43(1), 55–66. <https://doi.org/10.1016/j.postharvbio.2006.07.009>
- Lucke, R., Silbereisen, R., & Herzberger, E. (1992). *Obstbäume in der Landwirtschaft*. Verlag Eugen Ulmer.
- Malnic, B., Hirono, J., Sato, T., & Buck, L. B. (1999). Combinatorial Receptor Codes for Odors. *Cell*, 96(5), 713–723. [https://doi.org/10.1016/S0092-8674\(00\)80581-4](https://doi.org/10.1016/S0092-8674(00)80581-4)
- Maruyama, Y., Yasuda, R., Kuroda, M., & Eto, Y. (2012). Kokumi Substances, Enhancers of Basic Tastes, Induce Responses in Calcium-Sensing Receptor Expressing Taste Cells. *PLoS ONE*, 7(4), 1–8. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0034489>
- März, L. (2011). *Das Apfelhandbuch: Wissenswertes rund um den Apfel* (1. Auflage). Diplomica Verlag GmbH.
- Maurer, J., Kajtna, B., Heisteringer, A., & Arche Noah, V. (2016). *Handbuch Bio-Obst: Sortenvielfalt erhalten. Ertragreich ernten. Natürlich genießen*. Löwenzahn in der Studienverlag Ges.m.b.H.
- McNair, H. M., & Miller, J. M. (2009). *Basic Gas Chromatography* (2. Auflage). John Wiley & Sons.
- Mehinagic, E., Royer, G., Symoneaux, R., Jourjon, F., & Prost, C. (2006). Characterization of Odor-Active Volatiles in Apples: Influence of Cultivars and Maturity Stage. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54(7), 2678–2687. <https://doi.org/10.1021/jf052288n>

- Meilgaard, M., Civille, G. V., & Carr, B. T. (2016). *Sensory Evaluation Techniques* (5. Auflage). Taylor & Francis Group.
- Mengler, H., & Kraus, S. (2017). *Weine verkosten*. Eugen Ulmer KG.
- Mücke, W., & Lemmen, C. (2010). *Duft und Geruch: Wirkungen und gesundheitliche Bedeutung von Geruchsstoffen* (1. Auflage). ecomed MEDIZIN.
- Ohloff, G. (1990). *Riechstoffe und Geruchssinn: Die molekulare Welt der Düfte* (1. Auflage). Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- Parker, J. K. (2015). Introduction to aroma compounds in foods. In *Flavour Development, Analysis and Perception in Food and Beverages* (S. 3–30). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/B978-1-78242-103-0.00001-1>
- Pawliszyn, J. (2012). *Handbook of Solid Phase Microextraction* (1. Auflage). Elsevier Inc.
- Pérez, A. G., & Sanz, C. (2008). Formation of fruit flavour. In B. Brückner & S. G. Wyllie (Hrsg.), *Fruit and Vegetable Flavour: Recent Advances and Future Prospects* (S. 317). Woodhead Publishing Limited and CRC Press LLC.
- Rauh, W. (1950). *Morphologie der Nutzpflanzen* (2. Auflage). Quelle & Meyer Verlag.
- Rowan, D. D., Lane, H. P., Allen, J. M., Fielder, S., & Hunt, M. B. (1996). 2-Methylbutanoate Esters in Red Delicious and Granny Smith apples using deuterium-labeled substrates. *J. Agric. Food Chem.*, 44, 3276–3285. <https://doi.org/10.1021/jf9508209>
- Running, C. A., Craig, B. A., & Mattes, R. D. (2015). Oleogustus: The unique taste of fat. *Chemical Senses*, 40(7), 507–516. <https://doi.org/10.1093/chemse/bjv036>
- Samandari, F. (1994). *Funktionelle Anatomie der Hirnnerven und des vegetativen Nervensystems für Mediziner und Zahnmediziner* (2. Auflage). Walter de Gruyter & Co.
- Schmiedeberg, K., Shirokova, E., Weber, H. P., Schilling, B., Meyerhof, W., & Krautwurst, D. (2007). Structural determinants of odorant recognition by the human olfactory receptors OR1A1 and OR1A2. *Journal of Structural Biology*, 159(3), 400–412. <https://doi.org/10.1016/j.jsb.2007.04.013>
- Schobinger, U. (2001). *Frucht- und Gemüsesäfte* (3. Auflage). Verlag Eugen Ulmer.
- Siegmund, B. (2008). *Die sensorische Qualität von Fruchtsäften und -nektaren*. Technische Universität Graz.
- Siegmund, B. (2015). Biogenesis of aroma compounds: flavour formation in fruits and vegetables. In *Flavour Development, Analysis and Perception in Food and Beverages* (S. 127–149). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/B978-1-78242-103-0.00007-2>
- Song, J., & Bangerth, F. (2003). Fatty acids as precursors for aroma volatile biosynthesis in pre-climacteric and climacteric apple fruit. *Postharvest Biology and Technology*, 30(2), 113–121. [https://doi.org/10.1016/S0925-5214\(03\)00098-X](https://doi.org/10.1016/S0925-5214(03)00098-X)
- Stallmann, J., & Jahner, W. (2003). *Geräte für die Qualitätskontrolle bei Obst, Gemüse und Speisekartoffeln*.

- van Den Dool, H., & Dec. Kratz, P. (1963). A generalization of the retention index system including linear temperature programmed gas–liquid partition chromatography. *Journal of Chromatography A*, 11(3), 463–471. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(01\)80947-X](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(01)80947-X)
- van Gemert, L. J. (2011). *ODOUR THRESHOLDS: Compilations of odour thresholds values in air, water and other media* (2. Auflage). Olieman Punter & Partners BV.
- Wilkes, J. G., Conte, E. D., Kim, Y., Holcomb, M., Sutherland, J. B., & Miller, D. W. (2000). Sample preparation for the analysis of flavors and off-flavors in foods. *Journal of Chromatography A*, 880(1–2), 3–33. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(00\)00318-6](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(00)00318-6)
- Woidich, K., Schmid, L., Gnauer, H., & Woidich, H. (1958). Bestimmung der Gesamtsäure und flüchtigen Säure in Fruchtsäften und Weinen. *Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und Forschung*, 108(4), 363–365. <https://doi.org/10.1007/BF01149698>
- Yang, K.-W., Eisert, R., Lord, H., & Pawliszyn, J. (1999). Determination of Pesticides in Foods by Automated SPME-GC-MS. In J. Pawliszyn (Hrsg.), *Applications of Solid Phase Microextraction* (S. 435–447). The Royal Society of Chemistry.

10 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Darstellung der Bestandteile einer Apfelblüte.....	3
Abbildung 2:	Rolle des Ethylens und des 1-Methylcyclopropen (1-MCP) im Reifungsprozesses (selbst erstellte Abbildung in Anlehnung an (B. Siegmund, 2015)).....	8
Abbildung 3:	Äpfel von der Sorte Ilzer Rose	11
Abbildung 4:	Geschmacksknospen, mit den Geschmackspapillen, die Pilz-, Blätter- und Wallpapillen (Hatt, 2007)	12
Abbildung 5:	Wahrnehmungsbereiche der fünf Grundgeschmacksarten auf der Zunge (Chandrashekar u. a., 2006)	12
Abbildung 6:	Übersicht von der Riechschleimhaut (Regio olfactoria) mit ihren drei Zelltypen, den Riechzellen, den Stützzellen und den Basalzellen und den Zilien an den Riechzellen (Hatt, 2007)	14
Abbildung 7:	Darstellung der orthonasalen und retronasalen Wahrnehmung (Busch-Stockfisch, 2015).....	16
Abbildung 8:	Die Entstehung einiger Fruchtinhaltsstoffe (selbst erstellte Abbildung in Anlehnung an Spektrum).....	18
Abbildung 9:	β -Oxidation von gesättigten Fettsäuren.....	19
Abbildung 10:	Flüchtige Verbindungen als Abbauprodukt der Linolensäure über den LOX-Reaktionsweg (selbst erstellte Abbildung in Anlehnung an (Pérez & Sanz, 2008))	20
Abbildung 11:	Darstellung des Aminosäureabbaus anhand von Leucin (selbst erstellte Abbildung in Anlehnung an (B. Siegmund, 2015)).....	21
Abbildung 12:	Terpenbiosynthese über den MVA-Weg (selbst erstellte Abbildung in Anlehnung an (Pérez & Sanz, 2008)).....	23
Abbildung 13:	Auflistung einiger Gründe, wodurch Fehler im Aroma eines Lebensmittel entstehen können (selbst erstellte Abbildung in Anlehnung an (Belitz u. a., 2008))	24
Abbildung 14:	Darstellung einer SPME – Vorrichtung mit Faser (Gey, 2015)	26
Abbildung 15:	Darstellung eines SPME Portable Field Samplers (selbst erstellte Abbildung in Anlehnung an einem SPME Portable Field Samplers).....	27
Abbildung 16:	Aufbau eines Gaschromatographen	29
Abbildung 17:	Aufbau eines Split-Splitless-Injektors (Hübschmann, 1996).....	31
Abbildung 18:	Darstellung eines Quadrupol-Massenspektrometers (Hübschmann, 1996).....	35
Abbildung 19:	Abbildung eines Gaschromatographen mit dem Anschluss für die Olfaktometrie, dem Glaskonus	38
Abbildung 20:	In dieser Abbildung wird das für diese Arbeit verwendete Refraktometer von Hanna Instruments gezeigt	41

Abbildung 21: Prüflabor unter der Norm DIN EN ISO 8589:2010 und auf dem zweiten Bild eine Kostkoje	42
Abbildung 22: Verwendete Apfelproben für diese Masterarbeit (Ilzer Rose Markt Hartmannsdorf 4. Ernte 23.10.2017 ist nicht abgebildet).....	46
Abbildung 23: Gemixtes Fruchtfleisch mit Antioxidanslösung.....	47
Abbildung 24: Schale nach dem Schälen des Apfels und nach dem Entfernen des restlichen Fruchtfleisches mit dem Skalpell	47
Abbildung 25: In dieser Abbildung wird die für diese Arbeit verwendete Saftpresse von Philips gezeigt.....	48
Abbildung 26: Apfelsaft nach dem Pressen und nach dem Zentrifugieren.....	49
Abbildung 27: Probenmaterial des Enzymversuches.....	50
Abbildung 28: Der Exponiervorgang (1 h bei Raumtemperatur) für die unversehrten Äpfel.....	51
Abbildung 29: Der Exponiervorgang (5 min Temperierung bei 40 °C und dann exponieren 20 min bei 40 °C) für den Apfelsaft.....	51
Abbildung 30: Eine Schwellenwertbestimmung mit einem 3-AFC-Test mit 5 verschiedenen Konzentrationen.....	59
Abbildung 31: Darstellung der Chromatogramme der GC-MS Messungen der unversehrten Äpfel aller Proben (von unten nach oben: Krispel 1, Krispel 2, Krispel 3, Krispel 4, Haidegg, Wagersbach 28, Silberberg und Wagersbach 4)	61
Abbildung 32: Darstellung der Chromatogramme der GC-MS Messungen der unversehrten Äpfel Krispel 1 bis 4 (von unten nach oben Krispel 1, Krispel 2, Krispel 3 und Krispel 4).....	61
Abbildung 33: Autotitrator 785 DMP Titrino von Metrohm, zur Bestimmung des Säuregehaltes des Apfelsaftes verwendet	114
Abbildung 34: Beispiel eines Prüfprotokolls der Riechstreifenverkostungen.....	187
Abbildung 35: Beispiel eines Prüfprotokolls der Schwellenwertbestimmung.....	188
Abbildung 36: Abstract des LMC-Posters.....	189
Abbildung 37: LMC-Poster.....	190
Abbildung 38: Abstract des Bioflavour-Posters	191
Abbildung 39: Bioflavour-Poster	192

11 Diagrammverzeichnis

Diagramm 1:	Ein Beispiel für ein Olfaktogramm in Bezug auf die RT (n=6).....	37
Diagramm 2:	Ein Beispiel für ein Olfaktogramm in Bezug auf den RI (n=6).....	38
Diagramm 3:	Vergleich der ermittelten relativen Peakflächen ausgewählter Verbindungen der 1., 2. und 3. Ernte der Äpfel aus Markt Hartmannsdorf; die Bestimmung erfolgte mittels GC-MS unter Verwendung einer unpolaren analytischen Säule (TIC, n=3)	65
Diagramm 4:	Vergleich der ermittelten relativen Peakflächen ausgewählter Verbindungen der Äpfel aus Markt Hartmannsdorf (1 bis 4), Silberberg, Haidegg und Wagersbach; die Bestimmung erfolgte mittels GC-MS unter Verwendung einer unpolaren analytischen Säule (TIC, n=3)	65
Diagramm 5:	HKA mit XLSTAT der unversehrten Apfel der Ilzer Rose Krispel 1 (03.10.2017), Krispel 2 (09.10.2017), Krispel 3 (18.10.2017) und Krispel 4 (23.10.2017); die Bestimmung erfolgte mittels GC-MS unter Verwendung einer unpolaren analytischen Säule (TIC, n=3)	67
Diagramm 6:	HKA mit XLSTAT der unversehrten Apfel der Ilzer Rose Krispel 1 (03.10.2017), Krispel 2 (09.10.2017), Krispel 3 (18.10.2017), Krispel 4 (23.10.2017), Silberberg (05.10.2017), Haidegg (03.10.2017), Wagersbach 28 (28.09.2017) und Wagersbach 04 (04.10.2017); die Bestimmung erfolgte mittels GC-MS unter Verwendung einer unpolaren analytischen Säule (TIC, n=3)	68
Diagramm 7:	Olfaktogramm der Ilzer Rose Krispel 1 (03.10.2017) und Krispel 3 (18.10.2017) in Bezug auf den RI mit Verbindungsnamen (Detection frequency, n=6).....	70
Diagramm 8:	Spinnendiagramm von der GC-O Messung der unversehrten Äpfel (Detection frequency, n=6)	71
Diagramm 9:	Vergleich der ermittelten relativen Konzentrationen ausgewählter Verbindungen vom Fruchtfleisch der ersten, zweiten und dritte Ernte der Äpfel aus Markt Hartmannsdorf; die Bestimmung erfolgte mittels GC-MS unter Verwendung einer unpolaren analytischen Säule und die relativen Konzentrationen beziehen sich auf den internen Standard 2-Octanol; (TIC, n=3)	85
Diagramm 10:	Vergleich der ermittelten relativen Konzentrationen ausgewählter Verbindungen vom Fruchtfleisch der Äpfel aus Markt Hartmannsdorf Krispel 1 (03.10.2017), Krispel 2 (09.10.2017), Krispel 3 (18.10.2017), Krispel 1 41 d (Lagerung), Krispel 2 36 d (Lagerung) und Krispel 3 28 d (Lagerung); die Bestimmung erfolgte mittels GC-MS unter Verwendung einer unpolaren analytischen Säule und die relativen Konzentrationen beziehen sich auf den internen Standard 2-Octanol; (TIC, n=3).....	85

Diagramm 11: Vergleich der ermittelten relativen Konzentrationen ausgewählter Verbindungen vom Fruchtfleisch der Äpfel aus Markt Hartmannsdorf, Silberberg, Haidegg und Wagersbach; die Bestimmung erfolgte mittels GC-MS unter Verwendung einer unpolaren analytischen Säule und die relativen Konzentrationen beziehen sich auf den internen Standard 2-Octanol; (TIC, n=3)	86
Diagramm 12: HKA mit XLSTAT der Fruchtfleischproben der Ilzer Rose Krispel 1 (03.10.2017), Krispel 2 (09.10.2017), Krispel 3 (18.10.2017) und Krispel 4 (23.10.2017); die Bestimmung erfolgte mittels GC-MS unter Verwendung einer unpolaren analytischen Säule (TIC, n=3)	88
Diagramm 13: HKA mit XLSTAT der Fruchtfleischproben der Ilzer Rose Krispel 1 (03.10.2017), Krispel 2 (09.10.2017), Krispel 3 (18.10.2017), Krispel 4 (23.10.2017), Krispel 1 41 d (Lagerung), Krispel 2 36 d (Lagerung), Krispel 3 28 d (Lagerung) und Krispel 4 23 d (Lagerung); die Bestimmung erfolgte mittels GC-MS unter Verwendung einer unpolaren analytischen Säule (TIC, n=3)	89
Diagramm 14: HKA mit XLSTAT der Fruchtfleischproben der Ilzer Rose Krispel 1 (03.10.2017), Krispel 2 (09.10.2017), Krispel 3 (18.10.2017), Krispel 4 (23.10.2017), Silberberg (05.10.2017), Haidegg (03.10.2017), Wagersbach 28 (28.09.2017) und Wagersbach 04 (04.10.2017); die Bestimmung erfolgte mittels GC-MS unter Verwendung einer unpolaren analytischen Säule (TIC, n=3)	90
Diagramm 15: Vergleich der ermittelten relativen Konzentrationen ausgewählter Verbindungen von der Schale der ersten, zweiten und dritte Ernte der Äpfel aus Markt Hartmannsdorf; die Bestimmung erfolgte mittels GC-MS unter Verwendung einer unpolaren analytischen Säule und die relativen Konzentrationen beziehen sich auf den internen Standard 2-Octanol; (TIC, n=3)	106
Diagramm 16: Vergleich der ermittelten relativen Konzentrationen ausgewählter Verbindungen von der Schale der Äpfel aus Markt Hartmannsdorf Krispel 1 (03.10.2017), Krispel 2 (09.10.2017), Krispel 3 (18.10.2017), Krispel 1 41 d (Lagerung), Krispel 2 36 d (Lagerung) und Krispel 3 28 d (Lagerung); die Bestimmung erfolgte mittels GC-MS unter Verwendung einer unpolaren analytischen Säule und die relativen Konzentrationen beziehen sich auf den internen Standard 2-Octanol; (TIC, n=3).....	106
Diagramm 17: Vergleich der ermittelten relativen Konzentrationen ausgewählter Verbindungen vom Fruchtfleisch der Äpfel aus Markt Hartmannsdorf, Silberberg, Haidegg und Wagersbach; die Bestimmung erfolgte mittels GC-MS unter Verwendung einer unpolaren analytischen Säule und die relativen Konzentrationen beziehen sich auf den internen Standard 2-Octanol; (TIC, n=3)	107
Diagramm 18: HKA mit XLSTAT der Apfelschalenproben der Ilzer Rose Krispel 1 (03.10.2017), Krispel 2 (09.10.2017), Krispel 3 (18.10.2017) und Krispel 4 (23.10.2017); die Bestimmung erfolgte mittels GC-MS unter Verwendung einer unpolaren analytischen Säule (TIC, n=3)	108

Diagramm 19:	HKA mit XLSTAT der Apfelschalenproben der Ilzer Rose Krispel 1 (03.10.2017), Krispel 2 (09.10.2017), Krispel 3 (18.10.2017), Krispel 4 (23.10.2017), Krispel 1 41 d (Lagerung), Krispel 2 36 d (Lagerung), Krispel 3 28 d (Lagerung) und Krispel 4 23 d (Lagerung); die Bestimmung erfolgte mittels GC-MS unter Verwendung einer unpolaren analytischen Säule (TIC, n=3).....	109
Diagramm 20:	HKA mit XLSTAT der Apfelschalenproben der Ilzer Rose Krispel 1 (03.10.2017), Krispel 2 (09.10.2017), Krispel 3 (18.10.2017), Krispel 4 (23.10.2017), Silberberg (05.10.2017), Haidegg (03.10.2017), Wagersbach 28 (28.09.2017) und Wagersbach 04 (04.10.2017); die Bestimmung erfolgte mittels GC-MS unter Verwendung einer unpolaren analytischen Säule (TIC, n=3).....	110
Diagramm 21:	Graphische Darstellung der Tabelle 20.....	112
Diagramm 22:	Grafische Darstellung des Zuckergehaltsverlaufs einerseits von den einzelnen Ernteterminen und andererseits von den unterschiedlichen Saftproduktionen der Krispel Äpfel.....	113
Diagramm 23:	Titrationkurve von Ilzer Rose Krispel 2 Saft 7.11.2017.....	114
Diagramm 24:	Grafische Darstellung des Gesamtsäureverlaufs einerseits von den einzelnen Ernteterminen und andererseits von den unterschiedlichen Saftproduktionen der Krispel Äpfel.....	116
Diagramm 25:	Vergleich der ermittelten relativen Konzentrationen ausgewählter Verbindungen des Apfelsaftes vom 07.11.2017 der ersten, zweiten und dritte Ernte der Äpfel aus Markt Hartmannsdorf; die Bestimmung erfolgte mittels GC-MS unter Verwendung einer unpolaren analytischen Säule und die relativen Konzentrationen beziehen sich auf den internen Standard 2-Octanol; (TIC, n=3).....	130
Diagramm 26:	Vergleich der ermittelten relativen Konzentrationen ausgewählter Verbindungen des Apfelsaftes der Äpfel aus Markt Hartmannsdorf Krispel 1 bis 3 vom 17.11., 16.11. und 12.12.; die Bestimmung erfolgte mittels GC-MS unter Verwendung einer unpolaren analytischen Säule und die relativen Konzentrationen beziehen sich auf den internen Standard 2-Octanol; (TIC, n=3).....	130
Diagramm 27:	Vergleich der ermittelten relativen Konzentrationen ausgewählter Verbindungen des Apfelsaftes vom 07.11.2017 aus Markt Hartmannsdorf, Silberberg, Haidegg und Wagersbach; die Bestimmung erfolgte mittels GC-MS unter Verwendung einer unpolaren analytischen Säule und die relativen Konzentrationen beziehen sich auf den internen Standard 2-Octanol; (TIC, n=3).....	131
Diagramm 28:	HKA mit XLSTAT der Apfelsaftproben, hergestellt am 07.11.2017, der Ilzer Rose Krispel 1 (03.10.2017), Krispel 2 (09.10.2017), Krispel 3 (18.10.2017) und Krispel 4 (23.10.2017); die Bestimmung erfolgte mittels GC-MS unter Verwendung einer unpolaren analytischen Säule (TIC, n=3).....	133

Diagramm 29: HKA mit XLSTAT der Apfelsaftproben der Ilzer Rose Krispel 1 07.11., Krispel 2 07.11., Krispel 3 07.11., Krispel 4 07.11., Krispel 1 16.11., Krispel 2 16.11., Krispel 3 16.11., Krispel 4 16.11, Krispel 1 12.12., Krispel 2 12.12., Krispel 3 12.12. und Krispel 4 12.12.; die Bestimmung erfolgte mittels GC-MS unter Verwendung einer unpolaren analytischen Säule (TIC, n=3).....	134
Diagramm 30: HKA mit XLSTAT der Apfelsaftproben, hergestellt am 07.11.2017, der Ilzer Rose Krispel 1 (03.10.2017), Krispel 2 (09.10.2017), Krispel 3 (18.10.2017), Krispel 4 (23.10.2017), Silberberg (05.10.2017), Haidegg (03.10.2017), Wagersbach 28 (28.09.2017) und Wagersbach 04 (04.10.2017); die Bestimmung erfolgte mittels GC-MS unter Verwendung einer unpolaren analytischen Säule (TIC, n=3)	135
Diagramm 31: Olfaktogramm der Ilzer Rose Krispel 1 Saft 12.12.2017 und Krispel 3 Saft 12.12.2017 in Bezug auf den RI mit Verbindungsnamen (Detection frequency, n=6).....	137
Diagramm 32: Spinnendiagramm von der GC-O Messung des Apfelsaftes (Detection frequency, n=6).....	138
Diagramm 33: Vergleich der ermittelten relativen Konzentrationen ausgewählter Verbindungen der enzymatisch behandelten Apfelproben der Ilzer Rose Krispel 1 mit A (Enzym Trenolin Bouquet), B (Enzym MS flüssig), C (β -Glucosidase) und D (Blank, ohne Enzym) und einer Mazerationszeit von 30 min oder 6:30 h; die Bestimmung erfolgte mittels GC-MS unter Verwendung einer unpolaren analytischen Säule und die relativen Konzentrationen beziehen sich auf den internen Standard 2-Octanol; (TIC, n=3).....	151
Diagramm 34: Vergleich der ermittelten relativen Konzentrationen ausgewählter Verbindungen der enzymatisch behandelten Apfelproben der Ilzer Rose Krispel 3 mit A (Enzym Trenolin Bouquet), B (Enzym MS flüssig), C (β -Glucosidase) und D (Blank, ohne Enzym) und einer Mazerationszeit von 30 min oder 6:30 h; die Bestimmung erfolgte mittels GC-MS unter Verwendung einer unpolaren analytischen Säule und die relativen Konzentrationen beziehen sich auf den internen Standard 2-Octanol; (TIC, n=3).....	152
Diagramm 35: HKA mit XLSTAT der enzymatisch behandelten Apfelproben der Ilzer Rose Krispel 1 (03.10.2018) und Krispel 3 (18.10.2018) mit A (Enzym Trenolin Bouquet), B (Enzym MS flüssig), C (β -Glucosidase) und D (Blank, ohne Enzym) und einer Mazerationszeit von 30 min oder 6:30 h; die Bestimmung erfolgte mittels GC-MS unter Verwendung einer unpolaren analytischen Säule (TIC, n=3)	153

Diagramm 36: Vergleich der ermittelten relativen Peakflächen der Verbindungen der enzymatisch behandelten Apfelproben der Ilzer Rose Krispel 3 mit A (Enzym Trenolin Bouquet) und D (Blank, ohne Enzym) und einer Mazerationszeit von 30 min , 1:30 h, 2:30 h, 4:30 h, 6:30 oder 24:30 h; die Bestimmung erfolgte mittels GC-MS unter Verwendung einer unpolaren analytischen Säule und die relativen Konzentrationen beziehen sich auf den internen Standard 2-Octanol; (SIM, n=2, (Z)-Linalool oxid (furanoid) m/z=59, Linalool m/z=59, Geranylaceton m/z=43, (E,E)- α -Farnesen m/z=93)..... 156

Diagramm 37: HKA-Korrelation basierend auf den Ergebnissen der Verkostung der unversehrten Äpfel von Markt Hartmannsdorf Krispel 1 (03.10.2017), Krispel 2 (09.10.2017) und Krispel 3 (18.10.2017) vom 25.10.2017..... 157

Diagramm 38: HKA-Korrelation basierend auf den Ergebnissen der Verkostung der unversehrten Äpfel der anderen Standorte Silberberg (05.10.2017), Haidegg (03.10.2017), Wagersbach 28 (28.09.2017) und Wagersbach 04 (04.10.2017) vom 25.10.2017 158

Diagramm 39: HKA-Korrelation basierend auf den Ergebnissen der Verkostung der unversehrten Äpfel von Markt Hartmannsdorf Krispel 1 (03.10.2017), Krispel 2 (09.10.2017) und Krispel 3 (18.10.2017) vom 14.11.2017..... 159

Diagramm 40: HKA-Korrelation basierend auf den Ergebnissen der Verkostung der unversehrten Äpfel Krispel 1 (03.10.2017), Krispel 2 (09.10.2017), Krispel 3 (18.10.2017), Krispel 4 (23.10.2017), Silberberg (05.10.2017), Haidegg (03.10.2017), Wagersbach 28 (28.09.2017) und Wagersbach 04 (04.10.2017) vom 25.10.2017 160

12 Formelverzeichnis

Formel 2.1: Gleichung für die Berechnung des Reifeindex nach Streif (März, 2011)	7
Formel 3.1: Berechnung des Wertes für HETP (Hübschmann, 1996)	32
Formel 3.2: Berechnung der Trennstufenzahl (Hübschmann, 1996)	32
Formel 3.3: Berechnung für den Retentionsindex (Farkas, Le Quere, Maarse, & Kovac, 1994)	39
Formel 3.4: Umrechnung von °Brix zu g/L Zucker	40
Formel 5.1: Berechnung des Apfelanteiles der Proben	74
Formel 5.2: Berechnung der relativen Konzentrationen der flüchtigen Verbindungen bezogen auf den internen Standard 2-Octanol	75
Formel 5.3: Berechnung der Konzentration der Gesamtsäure in g/L Apfelsäureäquivalente	115
Formel 5.4: Formel zur Berechnung des geometrischen Mittels	161

13 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Auflistung einiger Apfelunterlagen (selbst erstellte Tabelle in Anlehnung an (Buchter-Weisbrodt, 2007)).....	4
Tabelle 2:	Auflistung der Proben, die für diese Masterarbeit verwendet wurden	45
Tabelle 3:	Zusammensetzung des jeweiligen Antioxidansmixes	48
Tabelle 4:	Parameter für die Messungen mittels GC-O für die unversehrten Äpfel und dem Apfelsaft	52
Tabelle 5:	Parameter für die Messungen mittels GC-MS für die unversehrten Äpfel.....	53
Tabelle 6:	Parameter für die Messungen mittels GC-MS für die Fruchtfleisch- und Schalenproben.....	54
Tabelle 7:	Parameter für die Messungen mittels GC-MS für die Apfelsaftproben.....	55
Tabelle 8:	Parameter für die Messungen mittels GC-MS für die enzymatisch behandelten Apfelproben	56
Tabelle 9:	Zusammensetzung des Antioxidansmixes für die Verkostungen der Äpfel ..	57
Tabelle 10:	Relative Peakflächen in [%] der unversehrten Äpfel der Ilzer Rose Krispel 1 (03.10.2017), Krispel 2 (09.10.2017), Krispel 3 (18.10.2017), Krispel 4 (23.10.2017), Silberberg (05.10.2017), Haidegg (03.10.2017), Wagersbach 28 (28.09.2017) und Wagersbach 04 (04.10.2017); die Bestimmung erfolgte mittels GC-MS unter Verwendung einer unpolaren analytischen Säule (TIC, n=3)	62
Tabelle 11:	Dazugehörige Daten der GC-O Analyse der unversehrten Äpfel aus Markt Hartmannsdorf (Detection frequency, n=6)	72
Tabelle 12:	Relative Konzentrationen der Aromastoffe der Fruchtfleischproben der Ilzer Rose Krispel 1 (03.10.2017), Krispel 2 (09.10.2017), Krispel 3 (18.10.2017), Krispel 4 (23.10.2017), Silberberg (05.10.2017), Haidegg (03.10.2017), Wagersbach 28 (28.09.2017) und Wagersbach 04 (04.10.2017); die Bestimmung erfolgte mittels GC-MS unter Verwendung einer unpolaren analytischen Säule und die relativen Konzentrationen beziehen sich auf den internen Standard 2-Octanol; (TIC, n=3)	77
Tabelle 13:	OAV-Werte der Aromastoffe der Fruchtfleischproben der Ilzer Rose Krispel 1 (03.10.2017), Krispel 2 (09.10.2017), Krispel 3 (18.10.2017), Krispel 4 (23.10.2017), Silberberg (05.10.2017), Haidegg (03.10.2017), Wagersbach 28 (28.09.2017) und Wagersbach 04 (04.10.2017); interner Standard 2-Octanol; (TIC, n=3)	79

Tabelle 14:	Relative Konzentrationen der Aromastoffe der Fruchtfleischproben der Ilzer Rose Kripfel 1 (14.11.2017, 41 Tage Lagerung), Kripfel 2 (14.11.2017, 36 Tage Lagerung), Kripfel 3 (15.11.2017, 28 Tage Lagerung) und Kripfel 4 (15.11.2017, 23 Tage Lagerung); die Bestimmung erfolgte mittels GC-MS unter Verwendung einer unpolaren analytischen Säule und die relativen Konzentrationen beziehen sich auf den internen Standard 2-Octanol; (TIC, n=3).....	81
Tabelle 15:	OAV-Werte der Aromastoffe der Fruchtfleischproben der Ilzer Rose Kripfel 1 (14.11.2017, 41 Tage Lagerung), Kripfel 2 (14.11.2017, 36 Tage Lagerung), Kripfel 3 (15.11.2017, 28 Tage Lagerung) und Kripfel 4 (15.11.2017, 23 Tage Lagerung); interner Standard 2-Octanol; (TIC, n=3).....	83
Tabelle 16:	Relative Konzentrationen der Aromastoffe der Apfelschalenproben der Ilzer Rose Kripfel 1 (03.10.2017), Kripfel 2 (09.10.2017), Kripfel 3 (18.10.2017), Kripfel 4 (23.10.2017), Silberberg (05.10.2017), Haidegg (03.10.2017), Wagersbach 28 (28.09.2017) und Wagersbach 04 (04.10.2017); die Bestimmung erfolgte mittels GC-MS unter Verwendung einer unpolaren analytischen Säule und die relativen Konzentrationen beziehen sich auf den internen Standard 2-Octanol; (TIC, n=3).....	93
Tabelle 17:	OAV-Werte der Aromastoffe der Apfelschalenproben der Ilzer Rose Kripfel 1 (03.10.2017), Kripfel 2 (09.10.2017), Kripfel 3 (18.10.2017), Kripfel 4 (23.10.2017), Silberberg (05.10.2017), Haidegg (03.10.2017), Wagersbach 28 (28.09.2017) und Wagersbach 04 (04.10.2017); interner Standard 2-Octanol; (TIC, n=3).....	97
Tabelle 18:	Relative Konzentrationen der Aromastoffe der Apfelschalenproben der Ilzer Rose Kripfel 1 (14.11.2017, 41 Tage Lagerung), Kripfel 2 (14.11.2017, 36 Tage Lagerung), Kripfel 3 (15.11.2017, 28 Tage Lagerung), Kripfel 4 (15.11.2017, 23 Tage Lagerung); die Bestimmung erfolgte mittels GC-MS unter Verwendung einer unpolaren analytischen Säule und die relativen Konzentrationen beziehen sich auf den internen Standard 2-Octanol; (TIC, n=3).....	100
Tabelle 19:	OAV-Werte der Aromastoffe der Apfelschalenproben der Ilzer Rose Kripfel 1 (14.11.2017, 41 Tage Lagerung), Kripfel 2 (14.11.2017, 36 Tage Lagerung), Kripfel 3 (15.11.2017, 28 Tage Lagerung), Kripfel 4 (15.11.2017, 23 Tage Lagerung); interner Standard 2-Octanol; (TIC, n=3).....	103
Tabelle 20:	Auflistung des Zuckergehaltes aller acht Ilzer Rose Proben vom 7.11.2017.	111
Tabelle 21:	Zuckergehalt von der Analyse am 16.11.2017 der Ilzer Rose Äpfel vom Standort Kripfel nach der Lagerung der Äpfel bei 5 bis 7°C	112
Tabelle 22:	Zuckergehalt von der Analyse am 12.12.2017 der Ilzer Rose Äpfel vom Standort Kripfel nach der Lagerung der Äpfel bei 5 bis 7 °C	113
Tabelle 23:	Auflistung des Gesamtsäuregehaltes aller acht Ilzer Rose Proben	115
Tabelle 24:	Gesamtsäuregehalt von der Analyse am 16.11.2017 der Ilzer Rose Äpfel vom Standort Kripfel nach der Lagerung der Äpfel bei 5 bis 7°C	115
Tabelle 25:	Gesamtsäuregehalt von der Analyse am 12.12.2017 der Ilzer Rose Äpfel vom Standort Kripfel nach der Lagerung der Äpfel bei 5 bis 7°C	115

Tabelle 26:	Relative Konzentrationen der Aromastoffe der Apfelsaftproben, hergestellt am 07.11.2017, der Ilzer Rose Krispel 1 (03.10.2017, 35 Tage Lagerung), Krispel 2 (09.10.2017, 29 Tage Lagerung), Krispel 3 (18.10.2017, 20 Tage Lagerung), Krispel 4 (23.10.2017, 15 Tage Lagerung), Silberberg (05.10.2017, 33 Tage Lagerung), Haidegg (03.10.2017, 35 Tage Lagerung), Wagersbach 28 (28.09.2017, 40 Tage Lagerung) und Wagersbach 04 (04.10.2017, 34 Tage Lagerung); die Bestimmung erfolgte mittels GC-MS unter Verwendung einer unpolaren analytischen Säule und die relativen Konzentrationen beziehen sich auf den internen Standard 2-Octanol; (TIC, n=3) 118
Tabelle 27:	OAV-Werte der Aromastoffe der Apfelsaftproben, hergestellt am 07.11.2017, der Ilzer Rose Krispel 1 (03.10.2017, 35 Tage Lagerung), Krispel 2 (09.10.2017, 29 Tage Lagerung), Krispel 3 (18.10.2017, 20 Tage Lagerung), Krispel 4 (23.10.2017, 15 Tage Lagerung), Silberberg (05.10.2017, 33 Tage Lagerung), Haidegg (03.10.2017, 35 Tage Lagerung), Wagersbach 28 (28.09.2017, 40 Tage Lagerung) und Wagersbach 04 (04.10.2017, 34 Tage Lagerung); interner Standard 2-Octanol; (TIC, n=3) 120
Tabelle 28:	Relative Konzentrationen der Aromastoffe der Apfelsaftproben, hergestellt am 16.11.2017, der Ilzer Rose Krispel 1 (03.10.2017, 44 Tage Lagerung), Krispel 2 (09.10.2017, 38 Tage Lagerung), Krispel 3 (18.10.2017, 29 Tage Lagerung) und Krispel 4 (23.10.2017, 24 Tage Lagerung); die Bestimmung erfolgte mittels GC-MS unter Verwendung einer unpolaren analytischen Säule und die relativen Konzentrationen beziehen sich auf den internen Standard 2-Octanol; (TIC, n=3) 122
Tabelle 29:	OAV-Werte der Aromastoffe der Apfelsaftproben, hergestellt am 16.11.2017, der Ilzer Rose Krispel 1 (03.10.2017, 44 Tage Lagerung), Krispel 2 (09.10.2017, 38 Tage Lagerung), Krispel 3 (18.10.2017, 29 Tage Lagerung) und Krispel 4 (23.10.2017, 24 Tage Lagerung); interner Standard 2-Octanol; (TIC, n=3) 124
Tabelle 30:	Relative Konzentrationen der Aromastoffe der Apfelsaftproben, hergestellt am 12.12.2017, der Ilzer Rose Krispel 1 (03.10.2017, 70 Tage Lagerung), Krispel 2 (09.10.2017, 64 Tage Lagerung), Krispel 3 (18.10.2017, 55 Tage Lagerung) und Krispel 4 (23.10.2017, 50 Tage Lagerung); die Bestimmung erfolgte mittels GC-MS unter Verwendung einer unpolaren analytischen Säule und die relativen Konzentrationen beziehen sich auf den internen Standard 2-Octanol; (TIC, n=3) 126
Tabelle 31:	OAV-Werte der Aromastoffe der Apfelsaftproben, hergestellt am 12.12.2017, der Ilzer Rose Krispel 1 (03.10.2017, 70 Tage Lagerung), Krispel 2 (09.10.2017, 64 Tage Lagerung), Krispel 3 (18.10.2017, 55 Tage Lagerung) und Krispel 4 (23.10.2017, 50 Tage Lagerung); interner Standard 2-Octanol; (TIC, n=3) 128
Tabelle 32:	Dazugehörige Daten der GC-O Analyse des Saftes des Standortes Krispel (Detection frequency, n=6)..... 139

Tabelle 33:	Relative Konzentrationen der Aromastoffe der enzymatisch behandelten Apfelproben der Ilzer Rose Krispel 1 (03.10.2018) und Krispel 3 (18.10.2018) mit A (Enzym Trenolin Bouquet), B (Enzym MS flüssig), C (β -Glucosidase) und D (Blank, ohne Enzym) und einer Mazerationszeit von 30 min oder 6:30 h; die Bestimmung erfolgte mittels GC-MS unter Verwendung einer unpolaren analytischen Säule und die relativen Konzentrationen beziehen sich auf den internen Standard 2-Octanol; (TIC, n=3).....	141
Tabelle 34:	OAV-Werte der Aromastoffe der enzymatisch behandelten Apfelproben der Ilzer Rose Krispel 1 (03.10.2018) und Krispel 3 (18.10.2018) mit A (Enzym Trenolin Bouquet), B (Enzym MS flüssig), C (β -Glucosidase) und D (Blank, ohne Enzym) und einer Mazerationszeit von 30 min oder 6:30 h; interner Standard 2-Octanol; (TIC, n=3).....	147
Tabelle 35:	relative Peakflächen der Aromastoffe der enzymatisch behandelten Apfelproben der Ilzer Rose Krispel 3 (18.10.2018) mit A (Enzym Trenolin Bouquet) und D (Blank, ohne Enzym) und einer Mazerationszeit von 30 min, 1:30 h, 2:30 h, 4:30 h, 6:30 h und 24:30 h; die Bestimmung erfolgte mittels GC-MS unter Verwendung einer unpolaren analytischen Säule; (TIC, n=2); das Augenmerk lag bei den Terpenen.....	155
Tabelle 36:	Ermittelte Geruchsschwellenwerte im Medium Wasser in [$\mu\text{g/L}$].....	161
Tabelle 37:	Angaben über die verwendeten Chemikalien.....	186

14 Anhang

Chemikalien

Tabelle 37: Angaben über die verwendeten Chemikalien

Chemikalie	Hersteller	CAS-Nummer	Artikelnummer
Antioxidansmix FF und Schale			
Natriumchlorid	Fluka	7647-14-5	71381
Ascorbinsäure	Sigma	50-81-7	255564
Zitronensäure	Sigma-Aldrich	5949-29-1	27102
Antioxidansmix Sensorik			
Calciumchlorid	VWR	10043-52-4	22328,364
andere			
Methanol	Chem-Lab	67-56-1	CL00.1377.2500
Ethanol (Plastikflasche)	Sigma-Aldrich	64-17-5	32294
Ethanol (Glasflasche)	Chem-Lab	64-17-5	CL00.0529
1 mol/L NaOH	Roth	1310-73-2	CN56.1
n-Hexan	Promochem®	110-54-3	SO-1244-B040

Prüfprotokolle

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>
1	
2	
3	
4	
5	
6	
7	
8	
9	
10	

Abbildung 34: Beispiel eines Prüfprotokolls der Riechstreifenverkostungen

Bestimmung des Schwellenwerts von VERBINDUNG in MEDIUM

Name	
Prüfer-Nr.	
Datum	

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

Die Probenmatrix ist MEDIUM. In der jeweils abweichenden Probe wurde **VERBINDUNG (GERUCHSEINDRÜCKE)** zugesetzt; VERBINDUNG Konzentrationen steigen von Triangeltest zu Triangeltest.

Die Proben sollen in erster Linie durch RIECHEN beurteilt werden, sie können aber auch verkostet werden.

Prüffrage: Welches ist die abweichende Probe?

<i>Probennr.</i>	<i>Nummer der abweichenden Probe</i>	<i>Worin besteht der Unterschied?</i>	<i>Auswertung richtig / falsch</i>
139 994 641			
203 725 364			
884 560 245			
701 420 661			
185 600 931			

Abbildung 35: Beispiel eines Prüfprotokolls der Schwellenwertbestimmung

Lebensmittelchemiker Tage-Poster

Die Daten der Messergebnisse wurden auf den Österreichischen Lebensmittelchemiker Tage von 25.4. bis 27.4.2018 in Seggau als Posters präsentiert. Im Anschluss werden der Abstract und das Poster angeführt (Bloder, Tauber, & Siegmund, 2018).

DAS AROMA DER APFELSORTE ILZER ROSE IN ABHÄNGIGKEIT DES REIFEGRADES

Martina Bloder, Iris Tauber, Barbara Siegmund

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

Die Apfelsorte Ilzer Rose ist eine alte steirische Apfelsorte und stammt aus den Ilzer Bergen, denen sie auch ihren Namen zu verdanken hat. Die Ilzer Rose gehört zur Familie der Rosenäpfel und wird auch noch Ilzer Weinler oder nur Weinler genannt. Der Erntezeitpunkt ist im Oktober, wodurch sie zu den spät reifenden Apfelsorten zählt. Die Äpfel sind mittelgroß und haben eine intensive rote bis dunkelrote Schalenfarbe, wobei die Grundfarbe goldgelb ist. An der Sonnenseite geht die Farbe der Schale in ein stärkeres Rot über. Das Fruchtfleisch ist hingegen weiß und weist in Abhängigkeit des Reifegrades eine hohe Festigkeit auf. Das Spezielle an dieser Apfelsorte ist das Aroma, das neben Apfelaroma ein deutliches Rosenaroma aufweist. Die Ausprägung dieses Aromas hängt laut Aussagen der heimischen Obstbauern vom Erntezeitpunkt und der Lagerung des Apfels ab. Gemäß unseres Kenntnisstands gibt es keine systematischen Untersuchungen zum Aroma von Ilzer Rose bzw. zu Rosenäpfeln im Allgemeinen.

Es ist Ziel dieser Studie, die flüchtigen Verbindungen/Aromastoffe der Ilzer Rose zu identifizieren und deren Bildungsverlauf im Zuge des Reifeprozesses sowie des nachgelagerten Lagerprozesses bei 5 °C zu verfolgen. Dazu wurden Ilzer Rose Äpfel aus Plantagenanbau zu vier unterschiedlichen Erntezeitpunkten geerntet und der Verlauf der Aromastoffe verfolgt. Dabei wurden einerseits die primären Aromastoffe, die von der unversehrten Frucht abgegeben werden, als auch die Summe aus primären und sekundären Aromastoffen aus den zugehörigen Säften untersucht. Für die Analyse der flüchtigen Verbindungen wurden Techniken der Aromastoffanalytik eingesetzt - vorrangig Gaschromatographie-Massenspektrometrie nach Anreicherung der Aromastoffe mittels Head-space Solid Phase Microextraction (HS-SPME). Zur Bewertung der sensorischen Relevanz einzelner Verbindungen wurde zusätzlich Gaschromatographie-Olfaktometrie eingesetzt.

Die Ergebnisse dieser Studie sollen zu einem besseren Verständnis des Reifeprozesses von Rosenäpfeln führen und soll in weiterer Folge die lokalen Produzenten dabei unterstützen, Produkte zu produzieren, die die herausragenden floralen Noten dieser alten Apfelsorte tragen.

Abbildung 36: Abstract des LMC-Posters

Das Aroma der Apfelsorte Ilzer Rose in Abhängigkeit des Reifegrades

TU
Graz

Martina Bloder, Iris Tauber, Barbara Siegmund

Technische Universität Graz, Institut für Analytische Chemie und Lebensmittelchemie
Stremayrgasse 9/II, 8010 Graz, barbara.siegmund@tugraz.at

Einleitung

Die Apfelsorte Ilzer Rose ist eine alte steirische Apfelsorte (erstmalig beschrieben um 1900), die aus der Gegend um Ilz in der Oststeiermark stammt – ihrer Herkunft verdankt sie auch ihren Namen. Die Ilzer Rose gehört zur Familie der Rosenäpfel und wird auch noch Ilzer Weinler oder nur Weinler genannt [1,2]. Der Erntezeitpunkt ist im Oktober, wodurch sie zu den spät reifenden Apfelsorten zählt. Die Äpfel sind mittelgroß und haben eine intensive rote bis dunkelrote Schalenfarbe, wobei die Grundfarbe goldgelb ist. An der Sonnenseite geht die Farbe der Schale in ein stärkeres Rot über. Das Fruchtfleisch ist weiß und weist in Abhängigkeit des Reifegrades eine hohe Festigkeit auf [1,2].

Die Ilzer Rose zeichnet sich durch das Vorliegen eines deutlichen Rosenaromas aus, dessen Intensität nach Aussage von heimischen Obstbauern vom Erntezeitpunkt und der Lagerung des Apfels abhängt. Ziel dieser Studie ist es, diese Aromastoffe zu identifizieren und deren Bildungsverlauf in Abhängigkeit des Erntezeitpunkts und der nachfolgenden Lagerung zu verfolgen.

Abb. 1: Ilzer Rose - Apfel

Material

Äpfel

Ilzer Rose Äpfel aus einer Plantage in Markt Hartmannsdorf wurden zu verschiedenen Erntezeitpunkten geerntet und über ca. 2 Monate bei 5°C gelagert.

- = 4 Erntetermine zw. 3.10.2018 und 23.10.2018
- = Lagerung bei 5°C bis 12.12.2018

Saft

Um die 1° und 2° Aromastoffe erfassen zu können, wurde zu unterschiedlichen Zeitpunkten Saft mit einem Haushaltsensaft hergestellt. Nach vollständiger Oxidation wurde der Trub durch Filtration und Zentrifugation abgetrennt.

Analytische Methoden

Die **Extraktion und Anreicherung** der flüchtigen Verbindungen aus dem Saft erfolgte mittels Headspace Solid Phase Microextraction (HS-SPME).

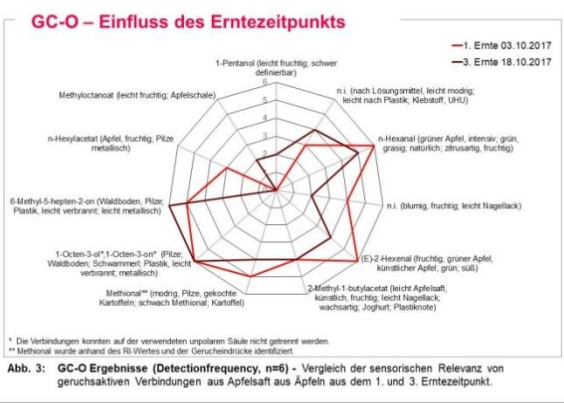
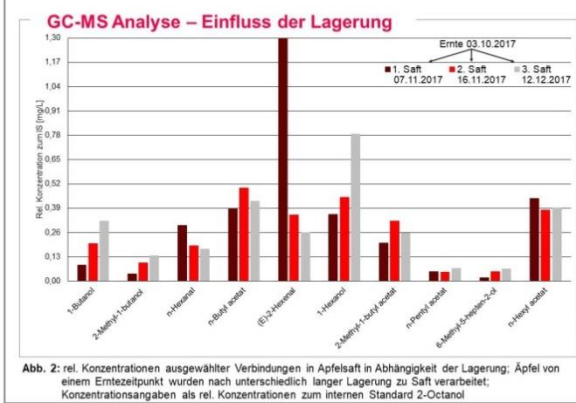
Die **Trennung und Identifizierung** der flüchtigen Verbindungen erfolgte mittels gaschromatographischen Methoden:

- (1) Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS)
- (2) Gaschromatographie-Olfaktometrie (GC-O) unter Einsatz der menschlichen Nase als Detektor für geruchsaktive Substanzen.
- (3) Ermittlung der linear temperaturprogrammierten Retentionsindizes (RI) und Vergleich der RIs mit dokumentierten Werten.

Ergebnisse

Die Ergebnisse dieser Studie zeigen, dass sowohl der Erntezeitpunkt, als auch die Dauer der Lagerung für die Ausbildung der Aromastoffe eine wichtige Rolle spielen. Abb. 2 zeigt die Konzentrationsverläufe ausgewählter Verbindungen im Saft, der von Äpfeln aus einem Erntezeitpunkt zu unterschiedlichen Zeitpunkten hergestellt wurde. Die Konzentrationen von gesättigten und ungesättigten Aldehyden nehmen im Zuge der Lagerung ab, wobei bei Alkoholen zunehmende Konzentrationen festgestellt wurden. Ester zeigen keinen eindeutigen Trend. Abb. 3 zeigt einen Vergleich der GC-O Ergebnisse von Äpfeln aus unterschiedlichen Erntezeitpunkten. Auch hier wurden abnehmende Intensitäten der C6-Aldehyde mit zunehmender Reife festgestellt. Methional (Strecker Abbauprodukt aus Methionin) sowie einige weitere Verbindungen, die eher zu dumpfen, leicht modrigen Noten im Saft beitragen, sind in leicht erhöhter Intensität im Saft der reiferen Äpfel festzustellen.

Interessanterweise wurden mit den eingesetzten Methoden keine eindeutig rosenartigen Aromen festgestellt. Untersuchungen unter Einsatz von hochempfindlichen mehrdimensionalen GC-Methoden sowie andere Techniken in Hinblick auf Probenvorbereitung sind daher Gegenstand von weiterführenden Untersuchungen.



Referenzen
[1] <http://www.naturparke.steiermark.at/medien/ilzer%20rosenapfel.pdf> 13.1.2018, [2] https://www.arche-noah.at/files/obstsortenblatt_2016_ilzer_rosenapfel_web.pdf 14.4.2018

Abbildung 37: LMC-Poster

Bioflavour-Poster

Die Ergebnisse der Enzymversuche wurden auf der Bioflavour 2018 Biotechnology of Flavours, Fragrances and Functional Ingredients von 18.9. bis 21.9.2018 in Frankfurt am Main, Deutschland, in Form eines Posters präsentiert. Der Abstract und das Poster werden nachstehend gezeigt (Bloder, Tauber, Innerhofer, & Siegmund, 2018).

Enzymatic release of flavour compounds from an old domestic rose apple variety (*Malus domestica* 'Ilzer Rose')

Martina Bloder¹, Iris Tauber¹, Georg Innerhofer², Barbara Siegmund¹

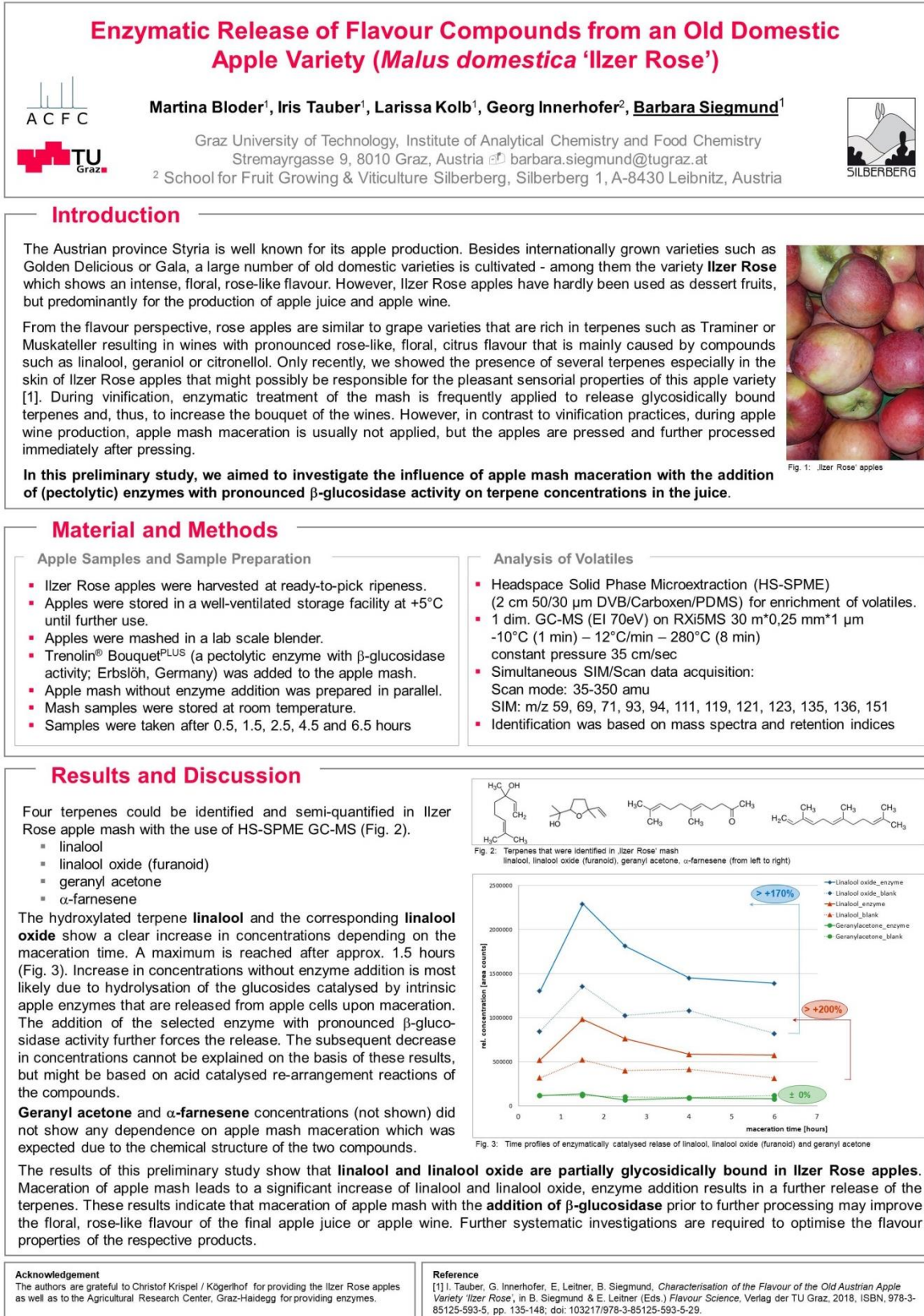
¹Graz University of Technology, Institute of Analytical Chemistry and Food Chemistry
Graz, Austria

²School for Fruit Growing & Viticulture Silberberg, Silberberg 1, A-8430 Leibnitz,
Austria

The flavour of apples (*Malus domestica*) has been topic of many investigations over the last decades. Several hundreds of flavour compounds have been identified in apples, apple juice and apple wine, respectively. The flavour of apples and apple products is depending on several factors such as apple variety, ripeness/maturation, geographic origin, climate conditions as well as processing parameters. Most compounds belong to the chemical classes of esters, alcohols and aldehydes. In addition, β -damascenone as norisoprenoid and carotenoid degradation product plays an important role in processed apple products. In contrast to other fruits, terpenes have not been regarded to be relevant for apple flavour. Only recently, we described the presence of several terpenes especially in the skin of an old domestic rose apple variety ('Ilzer Rose'). This is of special interest for this apple variety as it shows pronounced floral/rose-like flavour which is not characteristic for most other domestic apple varieties.

From the flavour perspective, the so-called rose apples are somehow comparable to varietal wine cultivars such as Traminer or Muskateller resulting in wines with pronounced rose like, floral, slightly citrus flavour mainly caused by terpenes such as linalool, geraniol or citronellol. During vinification, enzymatic treatment of the mash is frequently applied to release glycosidically bound terpenes and, thus, to increase the bouquet of the wines. However, in contrast to vinification practices, during apple wine production, apple mash maceration is usually not applied, but immediate pressing and further processing of the juices. In this study, we aimed to investigate the influence of apple mash maceration under the addition of (pectolytic) enzymes with pronounced β -glycosidase activity on terpene concentrations in the juice. Different enzyme systems with different maceration times were investigated. An enzymatically catalyzed increased release of terpenes in rose apple juice would offer new perspectives for the processing of 'Ilzer Rose' apples and would make this old domestic variety even more attractive for apple wine production.

Abbildung 38: Abstract des Bioflavour-Posters



Acknowledgement

The authors are grateful to Christof Krispel / Kögerhof for providing the Ilzer Rose apples as well as to the Agricultural Research Center, Graz-Haidlegg for providing enzymes.

Reference

[1] I. Tauber, G. Innerhofer, E. Leitner, B. Siegmund, *Characterisation of the Flavour of the Old Austrian Apple Variety 'Ilzer Rose'*, in B. Siegmund & E. Leitner (Eds.) *Flavour Science*, Verlag der TU Graz, 2018, ISBN 978-3-85125-593-5, pp. 135-148; doi: 10.3217/978-3-85125-593-5-29.

Abbildung 39: Bioflavour-Poster