

TECHNISCHE UNIVERSITÄT MÜNCHEN

Lehrstuhl für Chemisch-Technische Analyse und Chemische
Lebensmitteltechnologie

Inhaltsstoffzusammensetzung und sensorische Qualität von 20 Kultivaren verschiedener Capsicum-Arten

Hubert Kollmannsberger

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät Wissenschaftszentrum Weihenstephan
für Ernährung, Landnutzung und Umwelt der Technischen Universität München zur
Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr. Dr. h.c. (Zonguldak Univ./Türkei) Harun Parlar

Prüfer der Dissertation: 1. apl. Prof. Dr. Siegfried Nitz
2. Univ. Prof. Dr. Wilfried H. Schnitzler, i. R.

Die Dissertation wurde am 26.06.2007 bei der Technischen Universität München
eingereicht und durch die Fakultät Wissenschaftszentrum Weihenstephan für
Ernährung, Landwirtschaft und Umwelt am 17.09.2007 angenommen.

Danksagung:

Aber rühmen wir nicht nur den Weisen
dessen Name auf dem Buche prangt
denn man muss dem Weisen
seine Weisheit erst entreißen
darum sei denen auch gedankt
welche sie ihm abverlangt

(frei nach Bertold Brecht)

Mein besonderer Dank gilt an dieser Stelle:

Herrn Professor H. Parlar, dass er mich ermuntert hat die Promotion in Angriff zu nehmen und mir die Möglichkeit gegeben hat die umfangreichen Untersuchungen durchzuführen.

Herrn Professor S. Nitz, mit dem ich 20 Jahre zusammenarbeiten durfte und von dem ich viel über die Analytik von Aromastoffen gelernt habe, für seinen wesentlichen Beitrag am Gelingen dieser Arbeit.

Herrn Adrian Rodriguez Burruezo, Universidad Politécnica de Valencia/Spanien für das Probenmaterial und die taxonomische Einordnung der Kultivare

Frau Maria Schuhladen, Frau Christine Frank, Frau Christa Lachermaier und meinem Sohn Simon Kollmannsberger für ihre Teilnahme an den Sniffing-Analysen und sonstige Mitwirkung bei den Analysen, meinem Sohn Raphael Kollmannsberger für seine Unterstützung am Computer, sowie den studentischen Teilnehmern der Vorlesung Sensorische Analyse der Lebensmittel (WS 2005/06, SS 2006) für ihre Beteiligung an den humansensorischen Verkostungen.

Meiner Mutter Elisabeth Kollmannsberger, die mir durch ihr familiäres Engagement die Möglichkeit gegeben hat, die Zeit für die Fertigstellung dieser Arbeit aufzuwenden.

sowie

all jenen, die mich gelehrt haben Wesentliches zu erkennen
all jenen, die dazu beigetragen haben Wesentliches zu finden
all jenen, die mich ermuntert haben, das gesteckte Ziel zu erreichen
und all jenen, die mir dabei mit Rat und Tat hilfreich zur Seite standen und mich
dabei unterstützten das Ganze zu Papier zu bringen.

Danke

1	Einleitung.....	1
1.1	Zielsetzung.....	3
2	Stand des Wissens.....	4
2.1	Taxonomische Unterscheidung.....	4
2.2	Anatomie der Capsicum pflanze.....	5
2.3	Wertgebende Inhaltstoffe von Capsicumfrüchten.....	6
2.4	Scharfstoffe.....	8
2.5	Geruchsstoffe.....	15
3	Ergebnisse.....	20
3.1	Paprikakultivare.....	20
3.1.1	C. baccatum cv. ECU 1058.....	20
3.1.2	C. baccatum cv. ECU 1226.....	20
3.1.3	C. pubescens cv. ECU 1225.....	21
3.1.4	C. pubescens cv. CGN 22796.....	21
3.1.5	C. chinense cv. ECU 994.....	22
3.1.6	C. frutescens cv. Tabasco.....	22
3.1.7	C. frutescens cv. Laotian.....	23
3.1.8	C. frutescens cv. Cayena „Carmencita“.....	23
3.1.9	C. annuum cv. Aci Sivri.....	24
3.1.10	C. annuum cv. Arbol.....	24
3.1.11	C. annuum cv. Serrano.....	25
3.1.12	C. annuum cv. Jalapeno.....	25
3.1.13	C. annuum cv. Poblano (Ancho 101).....	26
3.1.14	C. annuum cv. NuMex Big Jim.....	26
3.1.15	C. annuum cv. Senize.....	27
3.1.16	C. annuum cv. Doux d´Alger.....	27
3.1.17	C. annuum cv. Piquillo.....	28
3.1.18	C. annuum cv. Bierzo.....	28
3.1.19	C. annuum cv. V109.....	29
3.1.20	C. annuum cv. Zamora.....	29
3.2	Scharfstoffe in Capsicumfrüchten.....	30
3.2.1	Optimierung der Capsaicinoidextraktion.....	30
3.2.2	Identifizierung der Capsaicinoide.....	31
3.2.3	Homocapsaicin.....	33
3.2.4	Capsaicinoidgehalte der verschiedenen Kultivare.....	35
3.2.5	Capsaicinoidmuster der verschiedenen Kultivare.....	38
3.2.6	Humansensorische Beurteilung von Capsaicin.....	39
3.2.7	Theoretische Überlegungen.....	45
3.3	Sonstige hochsiedende Capsaicinoid-Begleitstoffe.....	47
3.3.1	N-Methylamide.....	47
3.3.2	Sonstige Amide.....	51
3.3.3	Capsinoide.....	51
3.3.4	Freie Fettsäuren.....	53
3.3.5	Nor-Carotinoide.....	55
3.3.6	sonstige Bestandteile.....	55

3.4	Aromastoffe	56
3.4.1	Stickstoff- und Schwefelverbindungen	63
3.4.2	Phenolderivate	70
3.4.3	Furane, Carbonyle und Alkohole	74
3.4.4	Ester	83
3.4.5	Aliphatische Kohlenwasserstoffe	105
3.4.6	Aromatische Kohlenwasserstoffe	109
3.4.7	Ectocarpin	113
3.4.8	Monoterpene	116
3.4.9	Sesquiterpene	123
3.4.10	Nor-Carotinoide	141
3.4.11	Nicht identifizierte Geruchsstoffe	145
3.5	Sensorischer Beitrag wertgebender Aromastoffe	149
3.5.1	Ethyl-4-Methylpentanoat	154
3.5.2	β -Ionon	155
3.5.3	3-Isobutyl-2-Methoxypyrazin	158
3.5.4	2-Heptanthiol	159
3.5.5	Methylsalicylat	159
3.5.6	Ectocarpin	160
3.6	Methodenvergleich	161
3.6.1	Lösungsmittelextraktion	161
3.6.2	Simultane-Destillation-Extraktion	163
3.6.3	Glykoside in Capsicumfrüchten	165
4	Diskussion	167
4.1	Eignung der SPME zur Aromastoffanalyse	167
4.2	Hochsiedende Bestandteile	168
4.2.1	N-Methylamide	168
4.2.2	Capsinoide	169
4.3	Flüchtige Bestandteile	170
4.3.1	Pyrazine	170
4.3.2	2-Heptanthiol	173
4.3.3	Methylsalicylat	174
4.3.4	Lipoxygenaseprodukte	175
4.3.5	Ectocarpin	177
4.3.6	Monoterpene	179
4.3.7	Sesquiterpene	180
4.3.8	Ionone	183
4.3.9	Sonstige nor-Carotinoide und Aromaten	184
4.3.10	Ester und aliphatische Kohlenwasserstoffe	185
4.4	Aromastoffe in verschiedenen Fruchtkompartimenten	191
4.5	Aromastoffzusammensetzung der einzelnen Kultivare	191
4.6	Chemotaxonomische Unterscheidung	193

5	Zusammenfassung	194
6	Material und Methoden	196
6.1	Pflanzenmaterial.....	196
6.2	Capsaicinbestimmung	197
6.3	Untersuchungen mit getrockneten Capsicumfrüchten.....	199
6.4	Analyse mittels SPME (Solid Phase Micro Extraction)	200
6.5	Instrumentelle Analytik	201
6.6	Synthese von Referenzsubstanzen	202
6.7	Humansensorische Beurteilung von Referenzsubstanzen	206
6.8	Extraktion mit Pentan-Dichlormethan (2:1, v/v)	207
6.9	Simultane Destillation-Extraktion (SDE)	207
6.10	Analyse glykosidisch gebundener Aromastoffe	207
7	Literaturverzeichnis.....	208

1 Einleitung

Der Paprika (Gattung *Capsicum*) zählt ebenso wie Tomate, Aubergine und Kartoffel (Gattung *Solanum*), Kapstachelbeere (Gattung *Physalis*), Tabak (Gattung *Nicotina*) und einige Giftpflanzen (Tollkirsche, Stechapfel, Bilsenkraut) zu den Nachtschattengewächsen (Familie *Solanaceae*). Die in Europa meist einjährig angebaute Pflanze kann in den Tropen bis zu 15 Jahre alt werden. Der oft buschige Halbstrauch wird ca. 30-180 cm hoch und hat langstielige, oval-lanzettliche zugespitzte Blätter. Die nickenden, sternförmigen, fünfblättrigen, gelblich-weißen bis violetten Blüten sitzen in den Verzweigungen der Triebe und bilden zur Reife meist rot-glänzende, konische bis kegelförmige, hohle, fleischig-dickwandige, unvollständig gefächerte, nicht aufplatzende Blähfrüchte aus. Diese oft als Paprikaschoten bezeichneten Früchte sind botanisch gesehen eigentlich Beeren [1-8].

Der Name *Capsicum* leitet sich entweder aus dem lateinischen „capsa“ (= Schachtel [9-10]) oder vom griechisch/lateinischen Wort „kapto“ (= beißen [1,11]) ab, was auf den botanischen Aufbau der Früchte bzw. deren sensorische Eigenschaften zurückgeht. Mittlerweile sind etwa 30 Arten (Spezies) der Gattung (Genus) *Capsicum* beschrieben, wobei nur 5 domestizierte Arten (*C. annuum*, *C. frutescens*, *C. chinense*, *C. baccatum*, *C. pubescens*) von praktischer Bedeutung sind [7,8,11-14]. Die anderen Arten sind meist in Lateinamerika beheimatete Wildformen, deren taxonomische Einordnung noch recht umstritten ist. Selbst bei den domestizierten Arten wird bezweifelt, ob *C. annuum*, *C. frutescens* und *C. chinense* als eigenständige Arten aufzufassen oder als nur eine Spezies anzusehen sind [11,15].

Die heute bekannten und beschriebenen Paprikasorten sind vermutlich kultivierte Variationen einer ursprünglich im tropischen Mittel- bzw. Südamerika heimischen kleinfruchtigen Wildform. Die erbsengroße Früchte liefernden Varietäten *C. glabriusculum* (Chiltepin) und *C. annuum* var. *aviculare* werden dabei häufig als Urpflanzen diskutiert [1,7,11,16]. Wie archäologische Befunde (datiert auf ca. 5000-7000 v. Chr.) bestätigen, wurden zahlreiche *Capsicum*-Arten von den Eingeborenen in Mexiko (Mayas und Azteken), auf den karibischen Inseln und im Hochland von Peru (Inkas) seit Jahrtausenden kultiviert und schon lange vor der Ankunft der Europäer zum Färben und Würzen [4], als Medizin, als Zahlungsmittel für Tributabgaben [11] und als regelmäßiger Nahrungsbestandteil verwendet. Der in Mittelamerika für *Capsicum*-Früchte gebräuchliche Name „Chile“ (span. „chile“, engl. „chili“) leitet sich von „chil“ aus dem aztekischen Nahuatl-Dialekt her, während die besonders im nördlichen Südamerika verwendete Bezeichnung „Aji“ auf „axi“ aus dem karibischen Arawak-Dialekt zurückgeht. Die Inkas bezeichneten Chilis in ihrer Quechua-Sprache als „uchu“ und sollen bereits 3 *Capsicum*-Arten unterschieden haben: „kellu uchu“, „rocot ucho“ und „chinchu ucho“ (vermutlich *C. baccatum*, *C. pubescens* und *C. chinense*) [1-13].

Dr. Chanca, ein Arzt aus Sevilla, der 1493 an der zweiten Entdeckungsreise des Kolumbus teilnahm, brachte die Kenntnis dieser Pflanze mit nach Spanien. Obwohl wesentlich schärfer als der botanisch nicht verwandte echte kaukasische Pfeffer (*Piper nigrum*) wurde der so genannte „spanische Pfeffer“ in Europa zunächst nur als Ziergewächs oder allenfalls als Gewürz für das einfache Volk angebaut. Der gärtnerische Anbau zu Würzzwecken ist in den Schriften des Clusinus seit 1585/1593 in Kastilien und Mähren belegt [4,5]. In seinem 1542 erschienenen

Kräuterbuch weist Leonhard Fuchs darauf hin, dass die Samen des indianischen Pfeffers „fast alle würckung und tugendt des rechten Pfeffers“ haben. Trotzdem konnte sich dieses „frembd gewechß“ in Deutschland lange nicht etablieren. Die Skepsis der Mitteleuropäer gegenüber der Reizwirkung des neuen Gewürzes drückt Tabernaemontanus in seinem Kräuterbuch von 1731 so aus: „Diejenige so mit diesem Pfeffer umgehen, die sollen sich wol fürsehen, denn es brennt dieser Pfeffer gar sehr, und so er in die Augen kommt, macht er große Schmerzen...“ [5].

Von Spanien und Portugal aus verbreitete sich der Anbau bald im ganzen Mittelmeerraum und besonders in den afrikanischen, indischen und ostasiatischen Kolonien der Portugiesen, wo die scharfen Früchte rasch fester Bestandteil der Küche wurden [5,11,16]. Besondere Beliebtheit erlangte der Capsicum-anbau im Osmanischen Reich. Türkische Eroberer und bulgarische Bauern brachten diesen „türkischen Pfeffer“ dann bis Mitte des 17. Jahrhunderts auch nach Ungarn, wo er sich zum Nationalgewürz der Magyaren etablierte [4,5]. Aus der griechischen Bezeichnung „Piperi/Peperi“, die sowohl für echten Pfeffer als auch für Capsicumarten verwendet wurde, entwickelte sich auf der Balkanhalbinsel der Name „Peperke/Paparka“ woraus die heute noch geläufige Bezeichnung „Paprika“ hervorging. Graf Hoffmannsegg, der 1793/94 Ungarn bereiste, schrieb über den „türkischen Pfeffer, den man hier Paprika nennt“: „er beißt, doch nicht lange, und verbreitet Wärme im Magen“, weiterhin betonte er, dass dieses hierorts sehr beliebte Gewürz Fleischspeisen bekömmlicher mache [5].

Eine systematische Sortenpflege wird in Ungarn seit 1918 betrieben, wo durch Veredelung und Kreuzung neben scharfen Sorten auch schärfefreie Sorten gezüchtet wurden. Die meisten der heute im Handel zu findenden Capsicumfrüchte (engl. red peppers) sind in Größe, Form, Farbe und Geschmack sehr unterschiedlich. Es gibt sowohl große, milde, schärfearme, fleischige Gemüsepaprika (engl. sweet oder bell peppers) als auch die meist kleineren und schärferen Gewürzpaprika (Chili, Cayennepfeffer, Peperone, engl. hot peppers). Wobei unter Cayennepfeffer eine Mischung aus verschiedenen scharfen tropischen Capsicumarten zu verstehen ist, die nichts mit der gleichnamigen französischen Sträflingsinsel Cayenne vor der Guayanaküste zu tun hat [4,5].

Wegen ihren qualitätsbestimmenden Inhaltsstoffen (Farb-, Scharf- und Aromastoffe) zählen Capsicumfrüchte heute zu den weltweit bedeutendsten Würzpflanzen. Sie werden frisch, getrocknet, pulverisiert und in den verschiedensten Zubereitungen zur Speisebereitung verwendet [10]. Bekannte Chilipasten sind z.B. das asiatische Sambal Öle und das nordafrikanische Harissa. Darüber hinaus gibt es auch zahlreiche Würzsaucen, wie die amerikanische Tabascosauce, bei der scharfe Tabasco-Chilis einer Milchsäuregärung unterzogen und mit Essig versetzt werden. Die Black Mountain Brewing Corporation in Arizona hat für ein örtliches mexikanisches Restaurant sogar ein Chili-Bier entwickelt, das recht erfolgreich vertrieben wird [17]. Heutzutage kommen für den industriellen Einsatz auch auf Farbe oder Schärfe standardisierte Paprikaextrakte zum Einsatz. Diese Oleoresine werden in Ausbeuten von 10-12% [18] entweder durch Extraktion mit organischen Lösungsmitteln oder mit überkritischem Kohlendioxid gewonnen.

Neben den färbenden und kulinarischen Eigenschaften haben Capsicumfrüchte auch eine medizinische Bedeutung [1,2,9]. Schon die Mayas sollen Zubereitungen aus Capsicumfrüchten bei Asthma, Husten, Halsweh und Erkältungen verwendet haben.

Die Azteken verabreichten die scharfen Früchte gegen Zahnweh. Als weitere Applikationsmöglichkeiten werden genannt: Reduzierung der Schwellung von Bienen- und Skorpionstichen, sowie Spinnen- und Schlangenbissen, gegen den Kater nach durchzechten Nächten und als sexuelles Stimulans. Unbestritten sind neben der durchblutungsfördernden, besonders die verdauungsfördernde Wirkung (Erhöhung von Speichelfluss und Magensaftsekretion) und die mit dem Genuss einhergehende Erhöhung der Körpertemperatur. Letztere Eigenschaft macht Capsicumfrüchte besonders in heißen Tropenländern beliebt, da dadurch die Schweißbildung angeregt wird, was den Körper vor Überhitzung schützt. Weiterhin wird durch Chili-Genuss die Schlagleistung des Herzens vergrößert und damit die Herzleistung gesteigert. Äußerlich angewandt lindern entsprechende Präparate Muskelschmerzen und finden als Einreibemittel bei Neuralgien (Nervenschmerz), Hexenschuss, Zerrungen, Rheumatismus und Arthritis Verwendung. Aufgrund neuerer Untersuchungen werden auch blutgerinnungshemmende und anticarcinogene Eigenschaften diskutiert. Sogar in der Verbrechensbekämpfung hat Capsicum in Form von „Selbstverteidigungs-Sprays“ seinen Platz gefunden [10,19].

1.1 Zielsetzung

Obwohl bereits zahlreiche Untersuchungen über die Inhaltsstoffzusammensetzung von Capsicumfrüchten vorliegen (siehe Kapitel 2), sind die dabei gewonnenen Erkenntnisse nicht unbedingt vergleichbar. Dies liegt vor allem daran, dass dabei unterschiedliche Analysemethoden angewandt wurden. Desweiteren sind bisher nur wenige verschiedene Kultivare hinreichend charakterisiert worden. Ein umfassender Vergleich einer größeren Anzahl von Kultivaren unterschiedlicher Sorten mit denselben Analysemethoden wäre deshalb wünschenswert.

In der vorliegenden Arbeit sollte daher versucht werden, die Unterschiede und die Gemeinsamkeiten reifer Früchte von 20 verschiedenen Kultivaren 5 unterschiedlicher Capsicum-Arten hinsichtlich ihrer sensorischen Qualität aufzuzeigen.

Neben visuellen Merkmalen (Größe, Form, Farbe) und dem Scharfstoffgehalt, sollten schwerpunktmäßig die flüchtigen Komponenten gaschromatographisch-massenspektrometrisch untersucht und hinsichtlich ihres geruchlichen Beitrages mittels Sniffing-Gaschromatographie beurteilt werden. Dazu sollte die neue Technik der Headspace-SPME eingesetzt und ihre Eignung zur Analyse des Paprikaaromas überprüft werden.

Durch möglichst vollständige Erfassung aller in den 20 Kultivaren vorliegenden flüchtigen Inhaltsstoffe, deren qualitative und quantitative Verteilung in den einzelnen Kultivaren und Kompartimenten einzelner Früchte sollten sich Grundlagen für biogenetische und chemotaxonomische Zusammenhänge ableiten und vor allem der Beitrag einzelner Komponenten zur typischen Aromausprägung einzelner Kultivare beurteilen lassen.

Im Mittelpunkt steht dabei vor allem der Vergleich der Zusammensetzung der einzelnen Proben und nicht eine absolute Quantifizierung aller Inhaltsstoffe, die sich wegen der Fülle der zu erwartenden Inhaltsstoffe im Rahmen dieser Arbeit nicht realisieren lässt.

2 Stand des Wissens

2.1 Taxonomische Unterscheidung

Die wichtigsten Charakteristika der fünf bekanntesten Capsicumarten sind im Folgenden zusammengestellt [7,8,10,11-14,20-24]:

Die meisten bekannten Paprikasorten gehören zur Art *Capsicum annuum* Linn., deren Name darauf zurückgeht, dass sie meist einjährig kultiviert werden, obwohl sie in ihrer lateinamerikanischen Heimat auch mehrjährig gedeihen können. Die Früchte des bis zu 1 m hohen Strauches weisen starke Variabilität in Größe, Form und Schärfe auf. Hierzu zählen sowohl die großen schärfearmen vierkantigen bis kegelförmigen spanischen und ungarischen Gemüsepaprika, als auch kleinere, schärfere mexikanischen Sorten, wie die länglich-eiförmigen „Jalapenos“ und die schmalen spitzen „Chile de Arbol“. Charakteristisch für diese Art sind die einzeln in den Blattachsen sitzenden weißen Blüten.

Besonders in tropischen Gebieten Amerikas, Afrikas und Asiens weit verbreitet ist die Art *C. frutescens* Linn., die meist kleine (1-3 cm lang), relativ scharfe Früchte mit charakteristischem Geruch liefert. Die Pflanzen dieser Art sind in der Regel mehrjährige, 1-2 m hohe buschige Sträucher und weisen 2-5 grünlich-weiße Blüten in den Blattachsen auf. Die Blüten und Früchte finden sich oft, statt in nickender, in aufrechter Stellung. Bekanntester Vertreter ist, neben den kleinen scharfen portugiesisch-afrikanischen Piri-Piri-Chilis, die Sorte Tabasco, die ursprünglich aus der gleichnamigen süd-mexikanischen Provinz stammt, heute aber vorwiegend in Louisiana/USA zur Gewinnung der gleichnamigen Würzsoße angebaut wird.

C. chinense Jacq. gilt als naher Verwandter zu *C. frutescens* L. und ist ebenfalls durch 2-5 weiße oder grünlich-weiße Blüten in den Blattachsen gekennzeichnet. Der Name geht darauf zurück, dass Nikolaus von Jacquin, der dieser Spezies 1776 ihren Namen gab, irrtümlich einen chinesischen Ursprung annahm, obwohl die Samen der Pflanze aus der Karibik stammten. Zu dieser Art gehören die schärfsten bekannten Sorten, wie Habaneros und Scotch Bonnet. Typisch für diese Art ist neben der Schärfe auch das charakteristische Aroma der Früchte. Verbreitungsgebiet ist das tropische Tiefland Südamerikas vom Amazonasbecken bis Bolivien sowie die mexikanische Yucatan-Halbinsel und die Karibik.

Bereits Linne beschrieb 1753 als dritte Art *C. baccatum* Linn., welche durch 1-3 oft gelb- oder braunfleckige weiße Blüten in den Blattachsen charakterisiert wird. Der Name „baccatum“ bedeutet „beerenartig“, weil die Wildform *C. baccatum* var. *baccatum* kleine, runde, beerenartige Früchte aufweist. Die großfruchtigen, eher länglich bis kegelförmigen kultivierten Früchte können relativ scharf sein und haben oft ein recht angenehmes Bouquet. Ihr Verbreitungsgebiet reicht von Ecuador, Peru, Bolivien bis Brasilien und Nordargentinien. Die kultivierte Varietät *C. baccatum* var. *pendulum* wird in Südamerika als „Aji“ bezeichnet und war bereits den Inkas bekannt. Da diese Art gegen zahlreiche Pflanzenkrankheiten gute Resistenz aufweist, wird sie oft zum Einkreuzen in andere Sorten verwendet.

Eindeutig genetisch unterscheidbar zu den vorherigen ist *C. pubescens* Ruiz et Pavon, welche erstmals 1794 als eigene Art definiert wurde und nicht mit den anderen Spezies gekreuzt werden kann. Der Name bedeutet „behaart“, was auf die behaarten Blätter zurückgeht. Sie wird vor allem in höheren Andenregionen von Kolumbien bis Bolivien, sowie in Guatemala und der süd-mexikanischen Chiapas-Region angebaut. Sie bevorzugt kühles Klima und ist mehr oder weniger frostresistent ($> -5^{\circ}\text{C}$). Die strauchförmigen bis 2 m hohen Pflanzen verholzen rasch und können bis zu 15 Jahre alt werden. Ihre Blüten (1-4 in den Blattachseln) sind purpurfarben und im Gegensatz zu allen anderen Arten hat sie braune bis schwarze Samen. Die Früchte sind sehr fleischig und leicht verderblich, was ein Grund dafür sein könnte, dass diese Art keine weitere Verbreitung und Bekanntheit erlangte. Typischer Vertreter ist der schon den Inkas bekannte Rocoto (in Bolivien auch Locoto genannt), der wegen der runden, apfelförmigen Früchte in Mexiko auch als „Chile Manzano“ bezeichnet wird.

2.2 Anatomie der Capsicum-pflanze

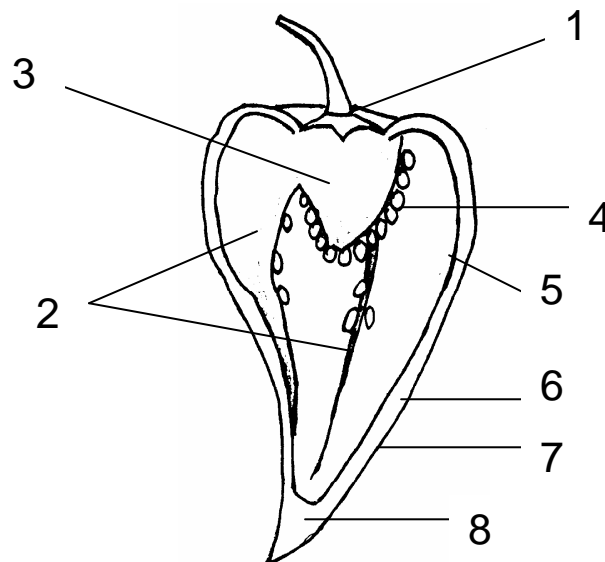


Abbildung 1: Querschnitt einer Capsicumfrucht (Nummerierung siehe Text)

Aus der befruchteten fünfblättrigen Blüte entwickelt sich die meist länglich-kegelförmige Frucht. Diese ist mit der Pflanzenbasis verbunden über den Stiel mit seinem aus der Blüte hervorgegangenen fünfzipfeligen Kelch (1). Die Frucht ist innen hohl und hat zwei, drei oder mehr Scheidewände (2), welche die Frucht in Kammern unterteilen und stabilisieren. Diese Scheidewände sind im Basalteil der Frucht (vom Kelch ausgehend) meist durchgehend zu einer Zentralplazenta (3) vereint. An dieser haften bei den meisten Kultivaren die scheibenförmigen Samen (4). Zur Spitze der Frucht hin sind die Scheidewände meist nur ansatzweise vorhanden und liegen leistenförmig auf der Innenhaut (Endokarp) der Frucht (5). Auch ihnen können mehr oder weniger Samen anhaften. Die je nach Sorte unterschiedlich dicke, fleischige Zwischenschicht, das Mesokarp (6) wird durch eine derb-ledrige, glänzende Außenhaut, das Exokarp (7) begrenzt und damit vor Austrocknung und Beschädigung geschützt. Die Schichten (5-7) bilden das Perikarp (Fruchtwand). Die

bei einigen Sorten eher abgerundete Spitze (8) kann auch ausgesprochen fleischig und spitzig ausfallen. Mikroskopisch lassen sich in der Epidermis (Grenzschicht) der Plazenta (3) und der Scheidewände (2) Drüsenzellen erkennen, welche die Scharfstoffe (Capsaicinoide) als gelbliches oft kristallin vorliegendes Öl enthalten. Durch Aufplatzen der Kutikula kann der Inhalt dieser Zellen austreten und das ganze Innere samt der Samen benetzen [6,14,16].

2.3 Wertgebende Inhaltsstoffe von Capsicumfrüchten

Reife Paprikafrüchte enthalten etwa 1 % Protein, 0,3 % Fett, 4-6 % Kohlenhydrate und sind eine reiche Vitaminquelle, besonders für die antioxidativ wirkenden Vitamine C (Ascorbinsäure) und E (α -Tocopherol), sowie Provitamin A (β -, α -Carotin, Cryptoxanthin). Weiterhin enthalten Capsicumfrüchte zahlreiche phenolische Komponenten, wie Flavonoide (besonders Glykoside von Quercetin und Luteolin) und Hydroxyzimtsäurederivate. Epidemiologische Studien zeigen, dass über die Nahrung zugeführte antioxidativ wirksame Verbindungen wie besagte Vitamine und Phenole vorbeugend gegen Krebs, Schlaganfall und Herz-Erkrankungen, sowie stärkend auf das Immunsystem wirken können [25,26]. Der ungarische Biochemiker Albert von Szent-Györgyi, der 1928 erstmals Ascorbinsäure aus Paprikafrüchten isolierte und seine Bedeutung als Vitamin erkannte, erhielt dafür 1937 sogar den Nobelpreis [10].

Ein, vor allem technologisch, wichtiges Qualitätsmerkmal von Capsicumfrüchten und daraus hergestellten Produkten ist die Farbe. Als farbgebende Substanzen sind mittlerweile etwa 20-30 verschiedene Carotinoide (aus 8 Isopreneinheiten aufgebaute Tetraterpene) identifiziert worden. Ihr Gesamtgehalt (ca. 0,4-1,6 g/kg Frischgewicht [27]) sowie die prozentuale Verteilung der einzelnen Pigmente ist stark von Sorte und Reifung abhängig [25]. Neben frei vorliegenden gelbfarbigen Polyenkohlenwasserstoffen wie β -Carotin (5-19%) dominieren mengenmäßig besonders sauerstoffhaltige Carotinoide (Abb. 2). Letztere liegen meist mit Fettsäuren (besonders Dodecan- und Tetradecansäure) verestert vor, was ihre Fettlöslichkeit deutlich verbessert. Unter den sauerstoffhaltigen Carotinoiden (Xanthophyllen) finden sich gelbfarbige Pigmente wie Zeaxanthin (2-15%), β -Cryptoxanthin (2-12%), Cucurbitaxanthin A („Capsolutein“, 6-7%), Violaxanthin (2-10%) und Antheraxanthin (1-9%), wie auch die rotfarbigen paprikatypischen Pigmente Capsanthin (28-54%), Capsorubin (3-10%) und Capsanthin-5,6-epoxid (1-4%) [10,28-31].

Die Biosynthese der Carotinoide geht vom Isopentenylpyrophosphat aus und führt über Geranyl-Geranyl-Diphosphat und das farblose Phytoen zum noch acyclischen rotfarbigen Lycopon (dem Hauptfarbstoff reifer roter Tomaten). Die Chromoplasten von Paprikafrüchten und den dazu verwandten Tomaten enthalten eine membrangebundene Cyclase, die aus Lycopon β -Carotin bilden kann. Chromoplasten entstehen beim Reifen der Frucht aus den in grünen Pflanzenteilen für die Photosynthese verantwortlichen Chlorophyll-haltigen Chloroplasten. In ihnen reichern sich dann mit zunehmender Reife die für die Farbe der reifen Frucht verantwortlichen Farbstoffe an. Durch Hydroxylierung des Cyclohexenringes entsteht aus β -Carotin als zentrales Intermediat zunächst das Zeaxanthin und daraus durch Epoxidierung Violaxanthin und Antheraxanthin. Die Bildung von Capsanthin und Capsorubin aus diesen 5,6-Epoxid-Vorstufen erfolgt durch ein, der Lycopon-Cyclase

aufgrund seiner Aminosäuresequenz evolutionär eng verwandtes, paprikaspezifisches Enzym [32,33]. Einigen gelbfarbigen Capsicumsorten fehlt die genetische Ausstattung zur Synthese der roten Farbstoffe [10].

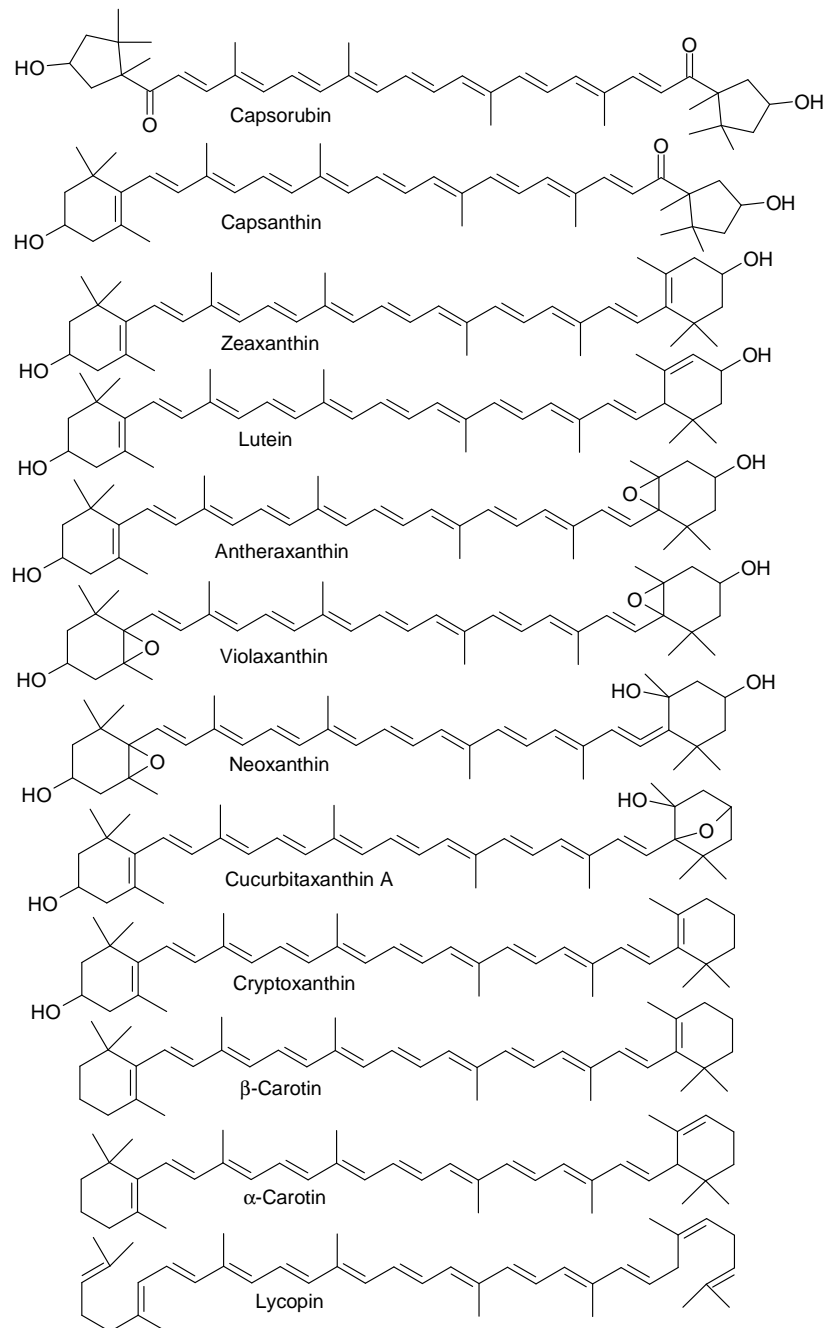


Abbildung 2: Carotinoidverbindungen in Capsicumfrüchten

Die Carotinoide (besonders die roten Farbstoffe Capsorubin und Capsanthin) zeigen eine beachtliche antioxidative Wirkung und unterdrücken als Radikalfänger die Bildung von Linolsäure-Hydroperoxiden in Modellösungen. Capsanthin ist dabei wesentlich stabiler als andere Pigmente (wie z.B. Zeaxanthin, β -Carotin, Lutein). Der Veresterungsgrad ist ohne nennenswerten Einfluss auf die antioxidative Wirksamkeit [34-36].

Die Konzentration an α -Tocopherol, Ascorbinsäure, Provitamin A und an Carotinoiden (besonders der roten Farbstoffe) steigt mit zunehmender Reife der Früchte deutlich an, während das grüne Chlorophyll und andere an der Photosynthese in den Chloroplasten beteiligte Carotinoide wie Lutein und Neoxanthin meist deutlich abnehmen [25,26,37]. Die beim Reifen ebenfalls beobachtete Abnahme phenolischer Komponenten, wie Flavonoide und Hydroxyzimtsäurederivate, geht einher mit einer Akkumulation ligninartiger Substanzen und Glykosiden der Vanillinsäure, sowie dem Einsetzen der Scharfstoffbiosynthese [26,38].

Während Vitamine und Farbstoffe vorwiegend im Fruchtfleisch angereichert werden, enthalten Paprikasamen einen beachtlichen Gehalt (> 8%) fettes Öl, das in erster Linie aus Triglyceriden von Linol-, Öl- und Palmitinsäure besteht. Das entsprechende Fettsäuremuster im Fruchtfleisch weist prozentual etwas weniger Linolsäure und dafür mehr an gesättigte Säuren und Linolensäure auf. Besonders die, in den photosynthetisch aktiven Chloroplasten vorliegenden Glycolipide des Capsicum-Perikarps (Fruchtfleisch) enthalten einen ungewöhnlich hohen Anteil an Linolensäure [39-43].

2.4 Scharfstoffe

„The easiest explanation for why people like pain from their food is simply that it adds a whole new dimension to flavor“

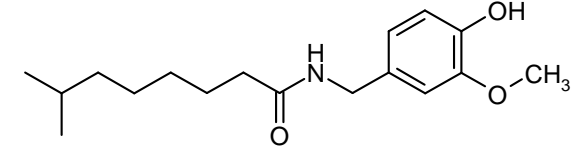
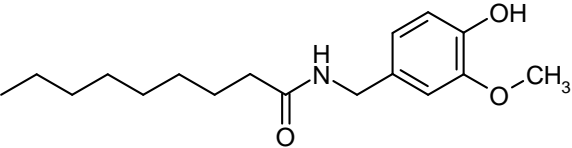
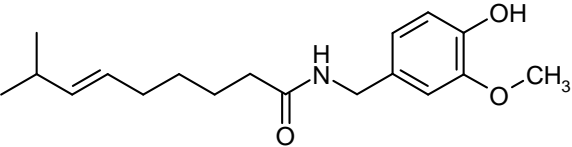
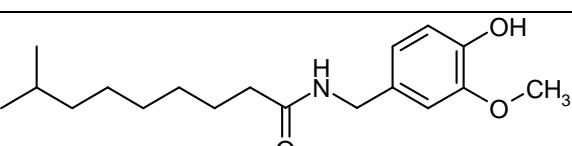
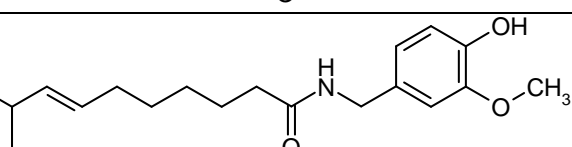
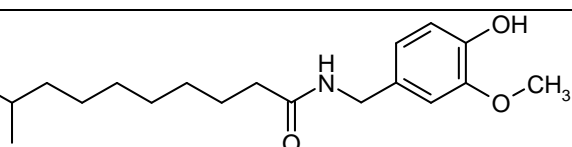
Dr. Barry Green

Die meisten Vertreter der Nachtschattengewächse enthalten Alkaloide, die auf Säugetiere oft toxisch, oder wie bei den Capsicumarten durch ihre Schärfe zumindest abschreckend wirken. Lediglich der Mensch scheint diese Schärfe in seiner Nahrung zu tolerieren und eine regelrechte Vorliebe dafür zu entwickeln. Vögel nehmen übrigens diese Scharfstoffe gar nicht wahr und sind damit prädestiniert für die Verbreitung der Samen zu sorgen [16].

Im Jahr 1876 gelang Tresh [44] erstmals die Isolierung der Scharfstoffe aus Capsicumfrüchten, er gab der Schärfefraktion den Namen Capsaicin. 1898 erkannte Micko [45] die phenolischen Eigenschaften der für die Schärfe verantwortlichen Substanz. Aufgrund des typischen Vanillingeruches nach Säurebehandlung des kristallinen Scharfstoffes postulierte er die Anwesenheit eines Vanillinrestes. Nelson [46] wies 1919 nach, dass Capsaicin ein Vanillylamid (4-Hydroxy-3-Methoxy-Benzylamid) einer Decensäure ist und postulierte die Summenformel $C_{18}H_{27}NO_3$. 1923 identifizierten Nelson und Dawson [47] den Acylrest als 8-Methyl-6-Nonensäure und stellten fest, dass die Hydrierung des Acylrestes zu keinem nennenswerten Verlust der Schärfe führt. 1955 konnte Crombie [48] mittels Infrarotspektrometrie zeigen, dass die Doppelbindung von natürlichem Capsaicin in der trans-Form vorliegt. Seit Beginn der 70er Jahre setzte sich schließlich die Erkenntnis durch, dass es sich beim Capsicum-Scharfstoff um ein Gemisch von mindestens 5 Substanzen handelt [49-53], wobei die mengenmäßig dominierenden Hauptkomponenten Capsaicin (C) und Dihydro-Capsaicin (DC) fast doppelt so scharf empfunden werden wie die Minorcomponenten Nordihydro- (NDC), Homo- (HC) und Homodihydro-Capsaicin (HDC) [54,55]. Bereits Jurenitsch [56,57] und Müller-Stock et al. [58], schlussfolgerten aus ihren experimentellen Daten, dass neben diesen Vanillylamiden

methylverzweigten Fettsäuren, auch entsprechende Amide mit nicht verzweigten Säuren (Octansäure, Nonansäure, Decansäure) zu den natürlichen Inhaltsstoffen von Capsicumfrüchten zählen. Trotzdem galt das N-Vanillyl-Nonanamid (Nonivamid) noch lange als nicht natürlicher synthetischer Ersatz für Capsaicin, bis Constant et al. [59] das natürliche Vorkommen des N-Vanillyl-Nonanamides in Capsicumfrüchten zweifelsfrei bestätigen konnte. Mittlerweile kennt man über 20 verschiedene Capsaicinoide mit gesättigten unverzweigten (C-8 bis C-13), methylverzweigten (C-7 bis C-14) und methylverzweigten ungesättigten (C-8 bis C-14) Acylresten [16,60,61].

Tabelle 1: Strukturformeln, Scoville-Werte (SHU) und Schwellenwerte (R = Reiz-, E = Erkennungsschwelle) der wichtigsten Capsaicinoide [16,54,62,63,64].

Struktur	Name	SHU pro 1ppm	Schwelle (ppb)
	7-Methyloctansäure-Vanillylamid (Nordihydrocapsaicin) NDH	9,1-9,6	R 51 E 107
	Nonansäure-Vanillylamid (Nonivamid) NV	8,8-9,3	R 54 E 107
	8-Methyl-6-Nonensäure-Vanillylamid (Capsaicin) C	9,2-17,0	R 38 E 61
	8-Methylnonansäure-Vanillylamid (Dihydrocapsaicin) DC	6,1-16,3	R 39 E 61
	9-Methyl-7-decensäure-Vanillylamid (Homocapsaicin) HC	6,9-13,1	E 116
	9-Methyldecansäure-Vanillylamid (Homodihydrocapsaicin) HDC	8,1-14,0	R 41 E 71

Für das Auftreten des Schärfeeindrucks müssen bestimmte Strukturanforderungen erfüllt sein: das Vorliegen einer Säureamidbindung, das Vorliegen eines Vanillyl-Restes (Methoxygruppierung in ortho-Stellung zur phenolischen Hydroxygruppe) und die Länge des Fettsäure-Restes mit 8-11 C-Atomen (Vanillylamide mit kürzeren bzw. längeren Fettsäuren werden nicht als scharf empfunden). Eine endständige Methylverzweigung steigert offenbar den Eindruck, während die Anwesenheit einer Doppelbindung nicht zwingend eine Intensivierung des Eindruckes bewirkt [16,62,65].

Einzelne Capsaicinoide unterscheiden sich nicht nur in der Intensität sondern auch hinsichtlich Ort und Zeitdauer der Wahrnehmung. Während Capsaicin und Dihydrocapsaicin im mittleren und hinteren Teil von Zunge und Gaumen einen rasch ansteigenden und länger anhaltenden scharf-brennenden Eindruck verursachen, ist der Anstieg der Schärfe beim Homodihydrocapsaicin langsamer und vor allem im hinteren Mundraum lokalisierbar. Der mildere erwärmende Eindruck von Nordihydrocapsaicin und N-Vanillyl-Nonanamid wird vor allem im vorderen Bereich der Zunge wahrgenommen und klingt schneller wieder ab [62,64].

Schärfe ist keine Grundgeschmacksart wie süß, sauer, salzig, bitter, umami und fettig. Der Scharfstoff Capsaicin wird an den Thermo-Schmerz-Rezeptoren (Nozizeptoren) wahrgenommen. Solche Nozizeptoren finden sich in einer Vielzahl menschlicher Gewebe, besonders in der Haut, in der Hornhaut des Auges (Cornea) und in den Schleimhäuten des Mundraums. Sie reagieren auf gesundheitsschädliche Stimuli wie z.B. große Hitze und Kälte sowie bestimmte chemische Reize wie Säuren, Tannine und Scharfstoffe. Man spricht dabei auch von trigeminalen Reizen, da neben den pilzartigen (fungiformen) Geschmackspapillen der Zunge besonders die freien Endigungen des für die Sensibilität des Gesichtes zuständigen 5. Hirnnerves (Nervus trigeminus) mit diesen Rezeptoren ausgestattet sind. Der Rezeptortyp, an den Capsaicin bindet, ist ein nicht-selektiver Kationenkanal, der auch durch hohe Temperaturen (43-52°C) aktiviert wird. Dieser Rezeptor (Vanilloid-Rezeptor VR1) gehört zur TRP-Familie („transient receptor potential“) und wird auch TRPV1 genannt. Durch Capsaicin wird der gleiche Transduktions-Mechanismus aktiviert wie bei einer Verbrennung: TRPV1-assoziierte Membrankanäle öffnen sich und erlauben den Eintritt eines die Nervenzelle depolarisierenden Stroms, wodurch ein elektrisches Signal generiert und ins Gehirn weitergeleitet wird. Dies ist verbunden mit einer durch Calcium-Ionen induzierten Freisetzung von Neurotransmittern. Einer dieser Botenstoffe, die dem Gehirn den Schmerz mitteilen, ist das Neuropeptid Substanz P (von engl. Pain = Schmerz). Substanz P bewirkt auch eine stärkere Durchblutung des betroffenen Gewebes. Die Tatsache, dass durch Capsaicin viel Substanz P freigesetzt und durch wiederholte Applikation von Capsaicin die Substanz P aufgebraucht wird und damit die Weiterleitung des Schmerzreizes eine zeitlang unterbunden ist, macht die Capsicumscharfstoffe für die medizinische Behandlung von Schmerzen interessant. Weiterhin stimuliert Capsaicin die verstärkte Ausschüttung von Endorphinen an den Nervenendigungen, die dem Schmerz auf natürliche Weise entgegenwirken und das Wohlbefinden steigern. Dies dürfte mit dazu beitragen, dass man mit der Zeit eine gewisse Toleranz gegenüber Capsaicinoiden entwickeln und sich an den Genuss scharfer Speisen gewöhnen (adaptieren) kann [16,66-71].

Um die brennende Schärfe des Capsaicins zu mildern werden zahlreiche Möglichkeiten diskutiert: Wasser scheidet aus, da Capsaicin kaum wasserlöslich ist; Alkohol und Öl lösen das Capsaicin sehr gut und bringen es auch an Nozizeptoren, die noch nicht davon stimuliert waren; Brot könnte die Scharfstoffe absorbieren; Zucker ist eventuell in der Lage die Schärfe von Speisen zu mindern; die beste Wirkung zeigt allerdings Milch. Das Milcheiweiß (Kasein) soll dabei wie ein Detergenz wirken und Capsaicin von den Bindungsstellen der Rezeptoren lösen [70].

Viele der in gesundheitlicher Hinsicht positiven Wirkungen von Capsicumfrüchten gehen auf das Capsaicin zurück. Dazu zählen Steigerung der Durchblutung, Erhöhung des Herzschlagvolumens, Vermehrung von Speichelfluß und

Magensaftsekretion, Senkung von Blutfett- und Cholesterinwerten, sowie antimikrobielle (bakteriostatische) Wirkung gegen bestimmte Bazillen, Clostridien und Streptokokken [72,73]. In jüngster Zeit wird vor allem der Einsatz von Capsaicin zur Schmerzlinderung näher untersucht. Jedoch limitiert der scharfe Geschmack die therapeutische Anwendung höherer Dosen dieses bemerkenswerten Naturstoffes [74,75].

Auf der Haut verursacht Capsaicin ein starkes Brennen, das wegen der verstärkten Durchblutung (Hyperämie) mit einer entzündlichen Rötung (Erythem), meist ohne Bläschenbildung (Vesiculation) oder Schwellung (Ödem), verbunden sein kann. Besonders empfindlich reagieren die Augen auf Capsaicin, z.B. durch Brennen, Tränenfluss und Lidkrampf (Blepharospasmen). Die Reizung der Schleimhäute im Nasen- und Rachenraum kann zu Niesen und Husten führen. Extreme Schärfe kann Kurzatmigkeit, Ohnmacht, Übelkeit und Erbrechen hervorrufen. Darüber hinaus kann exzessiver Chilikonsum zu Schleimhautentzündungen im Magen-Darm-Bereich (Gastroenteritis), Nierenschäden und Magengeschwüren führen. Als letale Dosen wurden im Tierversuch 0,56 mg/kg intravenös, 190 mg/kg bei oralem Verzehr und 512 mg/kg bei Aufnahme über die Haut ermittelt. Haupttodesursache war dabei vermutlich Atemlähmung (respiratory paralysis). Für die menschliche Ernährung ist dies vernachlässigbar, da die tödliche Dosis, umgerechnet auf einen erwachsenen Menschen, dem Verzehr von mehr als 10 kg scharfen Chilis pro Mahlzeit entsprechen würde [28,74].

Zur Quantifizierung der Schärfe entwickelte Scoville 1912 ein sensorisches Testverfahren, das darauf basiert, dass ethanolische Capsaicin-Lösungen solange mit 5-%iger Saccharose-Lösung verdünnt werden, bis keine Schärfe mehr wahrnehmbar ist [76,77]. Der Verdünnungsfaktor wird Scoville-Wert (Scoville Heat Units, SHU) genannt und liegt bei reinem Capsaicin bei ca. 16 Millionen SHU. Dies bedeutet, dass man pures Capsaicin bereits ab einer Konzentration von 0,061 ppm als scharf empfindet (Tab. 1). Da sensorische Tests sehr subjektiv sind und nur mit einem entsprechend großen und hinreichend geschulten Panel brauchbare und reproduzierbare Resultate liefern, wurden in jüngerer Zeit zahlreiche gaschromatographische (GC) und flüssigchromatographische (HPLC) Methoden zur Quantifizierung der Capsaicinoide und damit zur objektiven Schärfestimmung entwickelt [55,73,76]. Durch Multiplikation der Konzentrationen der einzelnen Capsaicinoide mit den entsprechenden SHU-Werten der Reinsubstanzen lässt sich die theoretische Gesamtschärfe einer Probe somit rasch aus den analytischen Daten berechnen [54]. Für eine grobe Abschätzung des SHU-Wertes wird meist der Gesamt-Capsaicinoid-Gehalt mit 15 multipliziert [12]. Tab. 2 zeigt einige Beispiele für die Klassifizierung der Schärfe verschiedener Capsicumkultivare [16,22,54].

Tabelle 2: Capsaicinoidgehalt und Schärfe verschiedener Capsicumkultivaren

Capsaicinoidgehalt ppm	Scoville-Werte SHU	Schärfegrad	Scharfempfinden	Kultivar
0-30	0-500	0-1	mild	Gemüsepaprika
30-100	500-1500	2-3	leicht scharf	Anaheim, Ancho
100-300	1500-5000	3-4	mäßig scharf	Jalapeno
300-1000	5000-15000	5-6	scharf	Serrano
1000-3000	15000-50000	7-8	sehr scharf	Chile de Arbol
3000-6000	50000-100000	9	extrem scharf	Tabasco
>6000	>100000	10	gnadenlos scharf	Habanero

Der Capsaicinoidgehalt von Capsicumfrüchten variiert je nach Sorte, Reifegrad und Wachstumsbedingungen. Unter Stress wie Trockenheit und hohen Temperaturen können ansonsten unscharfe Früchte auch Capsaicin bilden [61]. Obwohl bei Früchten gleicher Sorte und Herkunft unabhängig vom Alter zumindest eine Übereinstimmung im Capsaicinoidmuster feststellbar ist [73], erscheint dieses Merkmal nach Untersuchung von 191 Varietäten aus 6 Arten für die chemotaxonomische Sortendifferenzierung nicht geeignet zu sein [16,60]. Nichtsdestotrotz bestätigen diese Messungen [18] die Dominanz von Capsaicin in *C. frutescens* und *C. chinense* und ein von den anderen Sorten verschiedenes Muster in *C. pubescens* (Tab. 3).

Tabelle 3: Schwankungsbreite der prozentualen Anteile einzelner Capsaicinoide [60]

Spezies	Capsaicin (%)	Dihydro-capsaicin (%)	Nordihydro-capsaicin (%)	Homodihydro-capsaicin (%)
<i>C. chinense</i>	44-78	21-46	0-11	0-3
<i>C. frutescens</i>	53-73	20-39	0-6	0-1
<i>C. annuum</i>	24-68	25-60	0-12	0-4
<i>C. baccatum</i>	30-76	23-52	0-20	0-3
<i>C. pubescens</i>	12-40	9-49	13-24	1-23
<i>C. chacoense</i>	24-44	36-66	0-30	0-3

Capsaicinoide werden exklusiv in der reifenden Frucht gebildet und zwar in Drüsenzellen der inneren Epidermis, der Scheidewände und der Plazenta, nicht in den Samen und nicht im Fruchtfleisch. Die Akkumulation der zunächst eher ölig vorliegenden Scharfstoffe erfolgt in isolierten Vakuolen zwischen äußerer Wand und Cuticularschicht epidermaler Zellen besonders von Plazenta und Septa (Scheidewand). Wenn die Frucht mit zunehmender Reife eintrocknet fallen die Scharfstoffe dort als tetra- und hexagonale Kristalle aus. Wenn hohe Gehalte vorliegen kann auch eine Migration der Scharfstoffe in benachbartes Fruchtgewebe (Perikarp) erfolgen. Wurzeln, Blätter und der Stamm der Capsicumpflanzen enthalten praktisch kein Capsaicin [10,28,61,74,78-84]. Die oft widersprüchlichen Angaben über hohe Capsaicinergehalte von Chilisaamen dürften meist auf anhaftende Plazentabestandteile und oberflächliche Verunreinigungen beim Zerkleinern der Früchte bzw. beim Entfernen der Samen zurückgehen [77,85].

Die Bildung der Capsaicinoide setzt etwa 1-2 Wochen nach der Blüte ein. Der Capsaicinoidgehalt steigt bis zur 4. Woche nach der Blüte zunächst langsam, dann stärker an. Ein Konzentrationsmaximum wird erreicht, wenn die Frucht etwa 6-8 Wochen nach der Blüte ihre maximale Größe erreicht hat. Bis zur vollständigen Reife bleibt der Gehalt dann konstant oder nimmt leicht ab. Dieser Abbau wird mit basischen Peroxidasen in Verbindung gebracht, die ebenfalls in der Epidermis der Plazenta und in den Vakuolen lokalisiert sind [16,25,60,74,82,86-91].

Die Biosynthese der Capsaicinoide ist eng an den Phenylpropanoidstoffwechsel und den Fettsäuremetabolismus gekoppelt [50,51,83,92-97]. Wie Untersuchungen mit radioaktiv markierten Ausgangsmaterialien gezeigt haben, stammt der Vanillylanteil des Capsaicins von der Aminosäure Phenylalanin [50,51], welche über verschiedene Derivate der Zimtsäure zu Vanillylamid umgewandelt wird, wobei die letzten Schritte

von der Ferulasäure zum Vanillylamid noch nicht völlig geklärt sind (Abb. 3). In scharfen *C. frutescens* Früchten verläuft die Capsaicinakkumulation parallel zur Abnahme von Zimtsäureglykosiden und konkurriert mit der Akkumulation ligninartiger Substanzen in den Zellwänden [61,87].

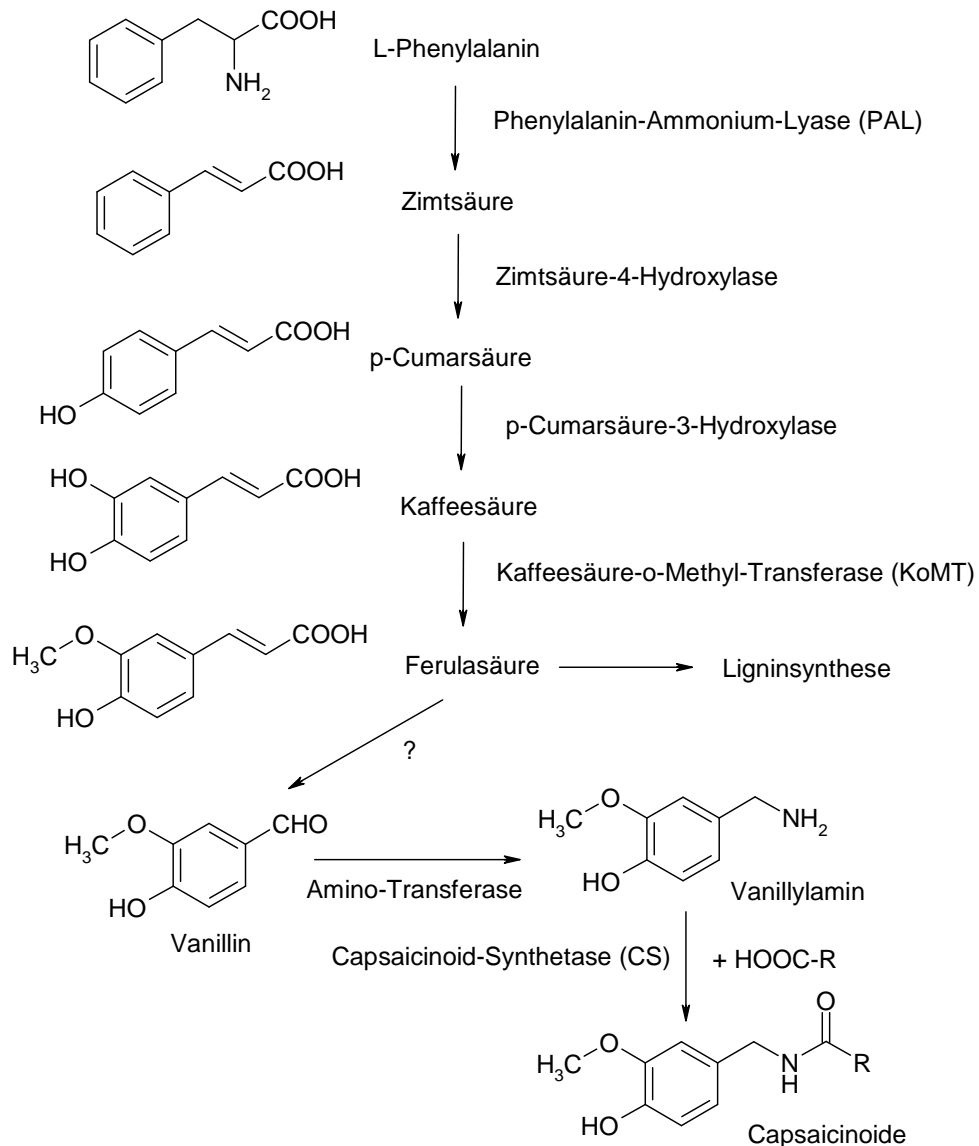


Abbildung 3: Biosynthese des Vanillylamin-Restes von Capsaicinoiden

Die Bildung der mit dem Vanillylamid durch das Enzym Capsaicinoid Synthase verknüpften methylverzweigten Fettsäuren erfolgt bei Capsaicin aus L-Valin über 2-Ketoisopentansäure (2-Keto-3-Methylbutansäure) und Isobutyryl-Coenzym A [83]. Man geht davon aus, dass die Kettenverlängerung dann durch den Multienzymkomplex der pflanzlichen Fettsäure Synthase Typ 2 (fatty acid synthase FAS) erfolgt. Hierbei katalysiert eine β -Keto-Acyl-Synthase (KAS) die Kondensation von Keto-Acyl-Coenzym A-Gruppen mit Malonyl-Acyl-Carrier-Protein (ACL) unter Abspaltung von CO_2 . Die Freisetzung der in die entsprechenden Capsaicinoide inkorporierten Fettsäuren erfolgt schließlich durch eine Fettsäurethioesterase (fatty acid thioesterase FAT) [94,96]. Neben der gesättigten 8-Methylnonansäure wird aus

Valin auch die ungesättigte 8-Methyl-6E-Nonensäure gebildet, wobei noch nicht endgültig geklärt ist, wie es zur Ausbildung der Doppelbindung kommt.

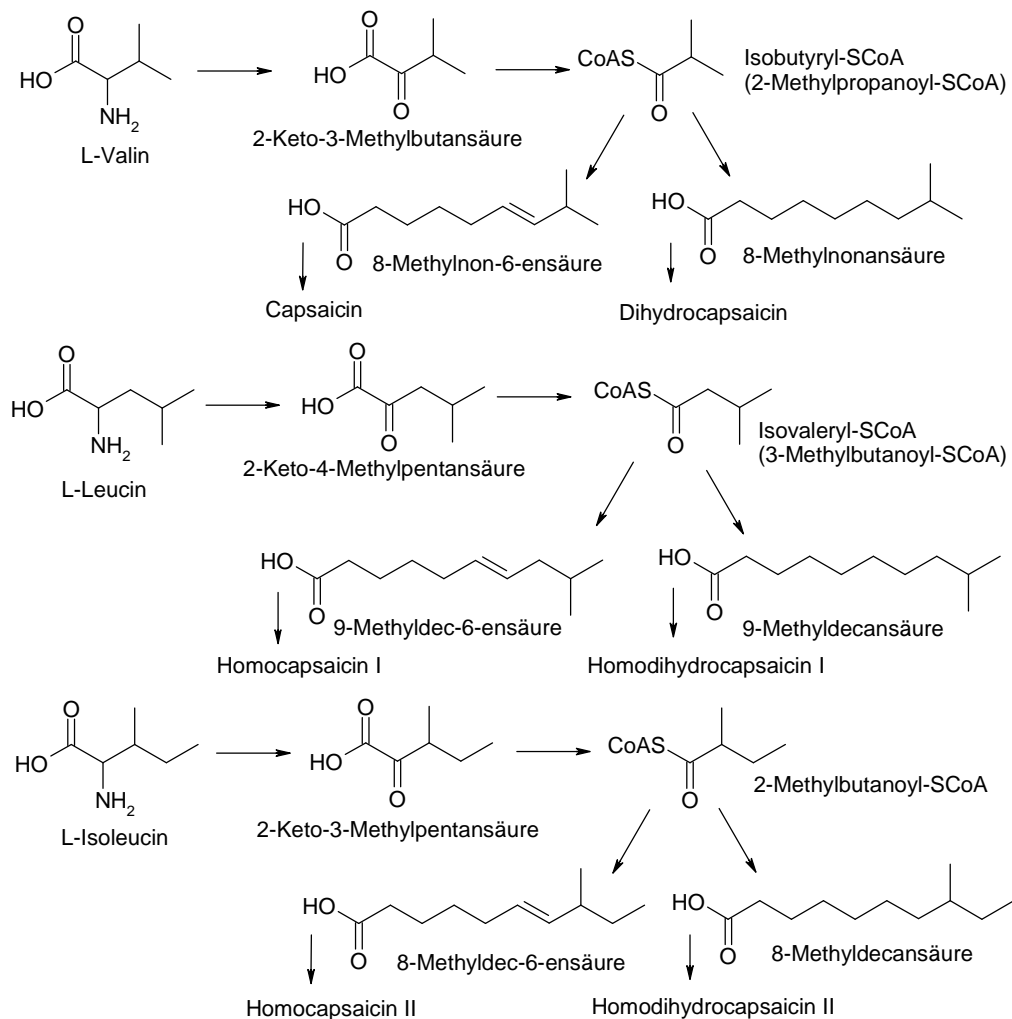


Abbildung 4: Bildung der methylverzweigten Acylreste von Capsaicinoiden

Während die geradzahigen Acylreste (wie z.B. in Capsaicin und Dihydrocapsaicin) aus Valin entstehen, erfolgt die Bildung ungeradzahiger Acylreste (z.B. in Nor- und Homocapsaicin I, Nor- und Homodihydrocapsaicin I) in selber Weise aus Leucin und die Bildung der nicht endständig methylverzweigten ungeradzahigen Acylreste (z.B. in Homocapsaicin II und Homodihydrocapsaicin II, vgl. Abb. 4) aus Isoleucin [51,83,93]. Hierbei muss bemerkt werden, dass die Lage der Doppelbindung in Homocapsaicin I und II noch umstritten ist [98,99]. Diskutiert werden dabei für den Acylrest die Strukturen 9-Methyl-7-Decensäure, 9-Methyl-6-Decensäure und 8-Methyl-6-Decensäure [99].

Jüngste Untersuchungen lassen vermuten, dass die genetischen Voraussetzungen zur Bildung methylverzweigter Fettsäuren die Biosynthese der Capsaicinoide weit mehr beeinflusst, als die Bereitstellung der phenolischen Vorstufen [96]. Die Verfügbarkeit der entsprechenden Fettsäuren dürfte zumindest für das erhaltene Capsaicinoidmuster verantwortlich sein [16].

Kürzlich konnten auch Glykoside (β -D-Glucopyranoside) von Capsaicin und Dihydrocapsaicin in scharf schmeckenden Kultivaren von *C. annuum*, *C. frutescens* und *C. chinense* nachgewiesen werden, während in nicht scharf empfundenen Kultivaren weder freie noch glykosidisch gebundene Capsaicinoide vorliegen.

2.5 Geruchsstoffe

*„Bewusst oder unbewusst werden wir täglich
von unserem Geruchssinn geleitet.
Er kontrolliert die Nahrungsaufnahme,
steuert unser Gefühlsleben und hilft uns
bei der Suche nach der verlorenen Zeit“
Prof. Dr. Günther Ohloff*

Mit der Entwicklung der Kapillar-Gaschromatographie und der Kopplung dieser vielseitig nutzbaren Technik mit leistungsfähigen spektroskopischen Methoden, wie der Massenspektrometrie, steht seit nunmehr über 40 Jahren der Erforschung von Aromastoffen ein gewaltiges Hilfsmittel zur Verfügung. Durch simultanes Abriechen der gaschromatographisch aufgetrennten flüchtiger Verbindungen konnten mittlerweile zahllose aromapragende Geruchsstoffe in den verschiedensten Lebensmitteln identifiziert werden [100]. So war auch das Aroma von Paprikafrüchten in den letzten Jahrzehnten Gegenstand vieler Untersuchungen.

Die ersten grundlegenden Arbeiten über die Aromastoffzusammensetzung von frischen Capsicumfrüchten wurden im Jahr 1969 von der Arbeitsgruppe um Buttery und Seifert [101,102] durchgeführt. Durch Vakuum-Dampf-Destillation mit simultaner Hexanextraktion erhielten sie 1-2 ppm Aromaöl aus frischen grünen kalifornischen Paprikafrüchten (bell peppers, *C. annuum* var. *grossum*). Als geruchliche Leitsubstanz konnten sie 3-Isobutyl-2-Methoxypyrazin (Geruch nach frisch gehackten grünen Gemüsepaprika) identifizieren. Neben dem „Wintergreen“-Duftstoff Methylsalicylat, Monoterpenen (wie Limonen, E- β -Ocimen, Linalool) und einigen aromatischen Benzol- und Naphthalinderivaten, konnten im Paprikaaroma vor allem Aldehyde und Ketone (wie der Gurkenaldehyd 2,6-E,Z-Nonadienal, die Lipoxygenasespaltprodukte Hexanal und 2-E-Hexenal, die isomeren 2,4-Decadienale, Nonen- und Nonadien-4-one, der Streckeraldehyd Phenylacetaldehyd) sowie der Blätteralkohol 3-Z-Hexenol nachgewiesen werden. Aus ihren experimentellen Daten (Vergleich von Destillation im Vakuum und bei Atmosphärendruck) schlossen sie, dass die meisten Carbonylverbindungen und das Linalool verstärkt beim Erhitzen gebildet werden [101,102].

Die Bedeutung des 3-Isobutyl-2-Methoxypyrazins und seiner erbsenartig-erdig riechenden Homologen (3-Isopropyl- und 3-sec. Butyl-2-Methoxypyrazin) für das Aroma von Capsicumfrüchten (*C. annuum*, *C. frutescens*) bestätigten auch Murray und Whitfield [103]. Sie stellten weiterhin fest, dass *C. annuum* Früchte mehr Pyrazine enthalten, als *C. frutescens* Früchte. Durch Etherextraktion verschiedener Kompartimente von Jalapeno Früchten konnten Huffmann et al [104] nachweisen, dass das „Paprika-Pyrazin“ (3-Isobutyl-2-Methoxypyrazin) überwiegend im äußeren Fruchtfleisch vorkommt, während die Scharfstoffe in den Scheidewänden und der Plazenta vorliegen. Seitdem geht man davon aus, dass eine Anreicherung der geruchlich relevanten Aromastoffe von Capsicumfrüchten im Fruchtfleisch erfolgt.

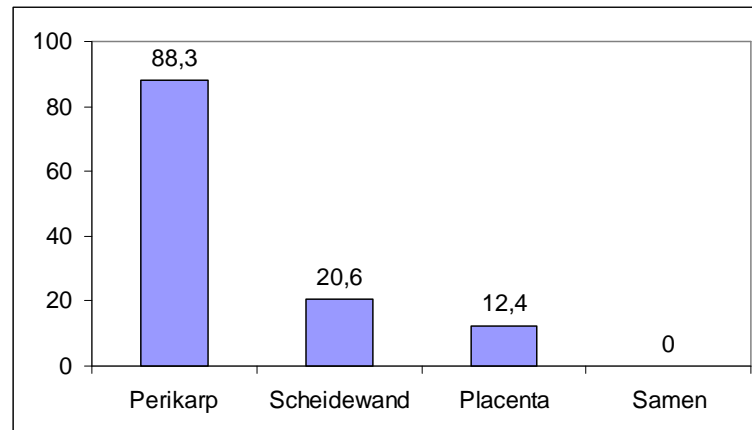


Abbildung 5: Gehalt an Pyrazinen (ppb) in Kompartimenten von *C. annuum* cv. Jalapeno [104]

Als die wertgebenden Aromastoffe in frischen Früchten von *C. frutescens* cv. Tabasco erkannten Haymon & Aurand: Methyl- (stechend süß) und Ethylsalicylat (blumig fruchtig), Hexanal (nußig), 3-Z-Hexenol (grün, süß) und Benzaldehyd (süß, aromatisch). Sie konnten in der untersuchten neutralen Fraktion keine Pyrazine nachweisen, fanden jedoch dass hier beachtliche Gehalte an Estern, vor allem von methylverzweigten Fettsäuren und Alkoholen (z.B. 4-Methyl-1-pentyl-2-Methylpropanoat, 4-Methyl-1-pentyl-2-Methylbutanoat und Isohexyl-Isocaproat) zum süßlichen, grün-fruchtigen Aroma dieser Sorte entscheidend beitragen [105].

Die Arbeitsgruppe um Teranishi und Keller untersuchte dann ab 1980 Oleoresine, Hexanextrakte und frische Jalapeno-Früchte mittels simultaner Destillation-Extraktion (SDE). Neben freien aliphatischen und methylverzweigten Säuren und zahlreichen Estern (darunter 4-Methylpentyl-2- und -3-Methylbutanoat, Methyl-8-Methyl-6-Nonenoat und einige längerkettige Fettsäuremethylester), fanden sie ebenfalls diverse kurzkettige Alkohole und Carbonylverbindungen, Pyrazine, aromatische und aliphatische Kohlenwasserstoffe, Monoterpene und Sesquiterpene. Unter den über 100 aufgeführten Inhaltsstoffen befinden sich einige geruchlich sehr interessante Komponenten wie das Paprika-Pyrazin, Ethyl-3-Methylbutanoat, Linalool, Eucalyptol (1,8-Cineol), Eugenol und β -Ionon [106,107].

Ebenfalls mittels SDE isolierten Chitwood et al die flüchtige Verbindung aus den *C. annuum* Kultivaren Jalapeno, Anaheim und Fresno. Sie identifizierten u.a. 3-Z-Hexenol, Linalool, 3-sec. Butyl- und 3-Isobutyl-2-Methoxy-Pyrazin, Methylsalicylat, Benzaldehyd, 3-Z-Hexenyl-Isopentanoat, Hexyl-Isopentanoat und zwei Alkane (Hexadecan, Heptadecan). Der Veilchenduftstoff β -Ionon war nur im Kultivar Jalapeno nachweisbar. Die spektralen Daten weisen weiterhin auf das Vorkommen zahlreicher nicht näher charakterisierter Hexylester, Mono- und Sesquiterpene in den Aromaextrakten hin [108].

Govindarajan [109] und später Whitfield und Last [110] geben in ihren Übersichtsartikeln einen detaillierten Überblick über die älteren Arbeiten zum Aroma von Capsicumfrüchten.

Wu et al [111] und Luning et al [112] bestätigten durch Anreicherung der flüchtigen Verbindungen mittels SDE bzw. dynamischer Headspaceanalyse, dass in Gemüsepaprika neben den geruchlich interessanten Pyrazinen, dem gurkenartigen 2,6-Nonadienal und dem blumigen Linalool vor allem zahlreiche beim Zerkleinern durch Lipoxygenase [113] gebildete Carbonyle und Alkohole (z. B. Hexenale, Hexenole, Pentenale, Pentenole, 1-Penten-3-on, sowie 1-Penten-3-ol, 1-Octen-3-ol) zum Aroma beitragen. Daneben fanden auch sie Kohlenwasserstoffe, wie die Monoterpene Limonen und Ocimen und Aromaten wie Toluol, die Xylole und Naphthalin. Als bislang nicht beschriebene Paprikageruchsstoffe wurden u.a. das butterartig riechende Diacetyl und einige Schwefelverbindungen (Dimethylsulfid, Dimethyltrisulfid, 2-Pentylthiophen) nachgewiesen [112]. Ein mittels Sniffing-GC beim Monoterpenkohlenwasserstoff 3-Caren wahrgenommener gemüsepaprikagummiartiger Geruch [107, 112] wurde später von Simian et al [114] auf das 2-Heptanthiol zurückgeführt.

Guadayol et al [115] untersuchten ein spanisches Paprikaoleoresin mittels verschiedener SDE- und Headspace-Techniken. Neben Methylsalicylat, einigen Aldehyden, aromatischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen, Monoterpenen und Sesquiterpenen (besonders β -Elemen), konnten auch bekannte und bislang noch nicht beschriebene nor-Carotinoide (wie 6-Methyl-5-hepten-2-on, 2,2,6-Trimethylcyclohexanon, β -Cyclocitral, Safranal, α -Ionon, β -Ionon, Dihydro- β -Ionon, Geranylaceton und Dihydroactinidiolid identifiziert werden.

Eine umfangreiche Bestandsaufnahme der Aromastoffzusammensetzung eines Dichlormethanextraktes aus frischen koreanischen Capsicumfrüchten (*C. annuum*) durch Jun et al [116] bestätigte die Dominanz von Methylsalicylat, gesättigten und ungesättigten aliphatischen, sowie aromatischen Kohlenwasserstoffen und Terpenen. Die Jonone und einige Sesquiterpene (z.B. β -Elemen und die isomeren Himachalene), Vinylguajacol, Methylpyrrol und 9-Octadecenamid waren nur in getrockneten Produkten nachweisbar.

Pino et al identifizierten kürzlich in Destillaten (SDE) von frischen mexikanischen Habanero-Chilis (*C. chinense*) mehr als 100 flüchtige Bestandteile. Neben den meist schon bekannten Alkoholen, Aldehyden, Terpenen und nor-Carotinoiden, sowie dem Paprika-Pyrazin und dem Salicylat, dominieren mengenmäßig vor allem verzweigte und unverzweigte Ester, deren Gehalt mit zunehmender Reife deutlich ansteigt [117]. Zu den Hauptkomponenten zählt hier auch eine über ihr Massenspektrum als 3,3-Dimethylcyclohexanol identifizierte Verbindung, deren gemessener Retentionsindex jedoch mit der angegebenen Struktur nicht vereinbar ist.

In den jüngsten Untersuchungen [118,119] zum Paprikaaroma bedient man sich nun statt der, oft artefaktbegleiteten Destillation oder der, nur für sehr flüchtige Verbindungen empfindlichen klassischen Dampfphaseanalyse (Headspace) einer neuen Anreicherungstechnik: der SPME (solid phase micro extraktion). Hierbei werden die sich bei einer vorgegebenen Temperatur im Dampfphase befindlichen flüchtigen Bestandteile ohne aufwändige Probenvorbereitung auf bestimmten Adsorptionsmaterialien angereichert und können in dieser Form direkt und ohne großen zeitlichen und apparativen Aufwand in den GC überführt werden.

Die Ergebnisse dieser Studien belegen klar das große Potential dieser neuen Technik. Leider haben sich Mazida und Mitarbeiter [118] darauf beschränkt nur 6

Markersubstanzen zu messen und haben aus der Fülle von Inhaltsstoffen lediglich Diacetyl, Hexanal, 2E-Hexenal, Linalool, das Paprika-Pyrazin und das fälschlich für aromawirksam angenommene 3-Caren bestimmt. In der ebenfalls mittels SPME durchgeführten Studie von Sousa [119] wurden zwar 34 Komponenten gefunden, doch erfolgte deren Identifizierung nur „tentativ“ anhand der Libraryvorschläge des Computers ohne gesicherte Absicherung der erhaltenen Strukturvorschläge.

Ergänzt wird die Kenntnis des Aromas frischer Paprikafrüchte durch zahlreiche Studien an getrockneten und anderweitig verarbeiteten Früchten, wobei vor allem Arbeiten von Dirscherl [120], Wue et al [121], Wilkins [122], Luning [123], Ruth et al [124,125], Mateo [126], Oruna-Concha [127], Cremer [128], Kocsis [129], Jun [130], Lee [131], Vidal-Aragón [132] sowie die sehr detaillierte und durch Aromaextrakt-Verdünnungsanalysen die Relevanz der geruchsbestimmenden Komponenten hervorhebende Arbeit von Zimmermann [133,134] zu nennen sind. Wie auch eigene, frühere Untersuchungen zum Aroma von Paprikapulvern und -extrakten [135,136] gezeigt haben, sind es neben Carotinoidabbauprodukten (β -Ionon, α -Ionon, β -Damascenon) und Phenolen (Eugenol, Vinylguajacol, Guajacol) besonders kurzkettige Fettsäuren (2-Methylpropan-, 2- und 3-Methylbutansäure), geruchsaktive Streckeraldehyde (2-Methylpropanal, 2- und 3-Methylbutanal, Methional, 2-Phenylacetaldehyd) und aus der Fettsäureoxidation stammende Carbonyl-Verbindungen (1-Octen-3-on, 1,5-Z-Octadien-3-on, 2,6-E,Z-Nonadienal, 2,4-Nonadienal, 2,4-Decadienal, 2-E-Nonenal, 2-E-Octenal, 4-Z-Heptenal) die in verarbeiteten Paprikaprodukten einen zusätzlichen Aromabeitrag leisten. Zimmermann konnte darüber hinaus auch die äußerst geruchsaktiven Furanderivate Furaneol (4-Hydroxy-2,5-Dimethyl-3(2H)-Furanon, „karamellartig“) und Sotolon (3-Hydroxy-4,5-dimethyl-2(5H)-Furanon, „würzig“) als geruchsprägende Komponenten in ungarischem und marokkanischem Paprikapulver identifizieren [133].

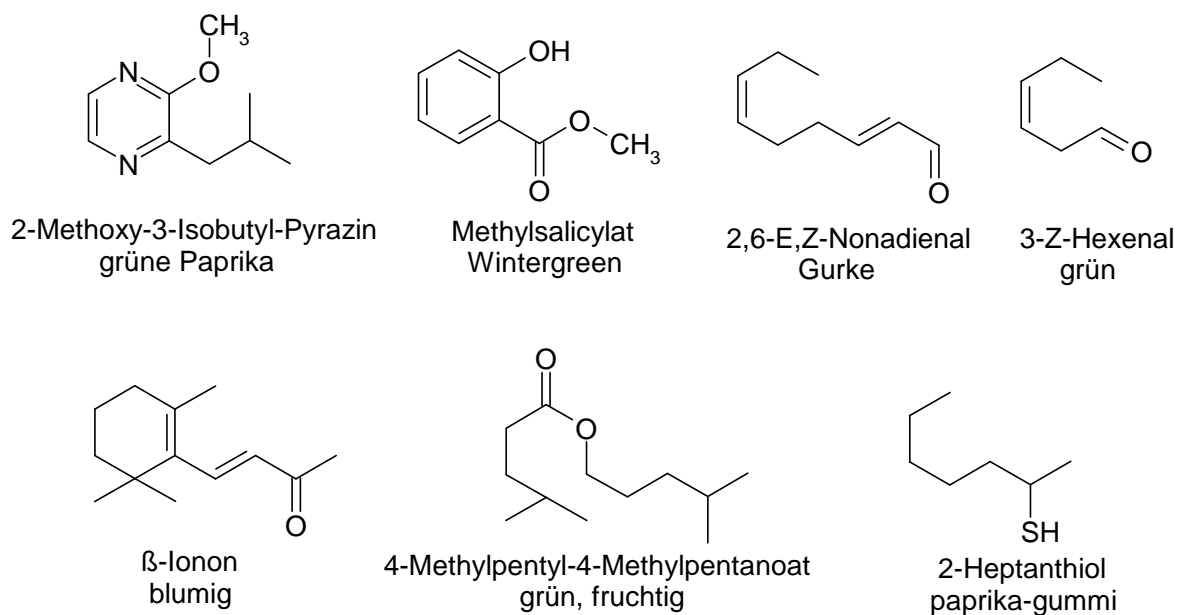


Abbildung 6: Wertgebende Geruchstoffe in frischen Paprikafrüchten

Ergänzend sei hier vermerkt, dass Paprikafrüchte auch antimikrobiell wirkende Sesquiterpenalkohole enthalten. Die Produktion so genannter Phytoalexine unter Stressbedingungen, wie z. B. Schimmelpilzinfektionen, ist bei Vertretern der Solanaceae-Familie gut untersucht. So schützen sich beispielsweise besonders widerstandsfähige Capsicum- und Tabaksorten nach entsprechender Infektion durch das gegenüber verschiedenen Pilzen fungistatisch bzw. fungitoxisch wirkende bicyclische Sesquiterpenoid Capsidiol. Betroffene Pflanzen stellen dabei die Produktion von Steroiden aus Farnesylpyrophosphat ein und bilden stattdessen über Germacren A das 5-epi-Aristolochen, welches dann zunächst in Position 1 und schließlich in Position 3 hydroxyliert wird (Abb. 7). Das resultierende Capsidiol wird innerhalb weniger Tage in der Nähe der Infektionsstelle akkumuliert und dient der Pflanze zur Abwehr der Schadorganismen [137-144]. Darüber hinaus weist Capsidiol auch bakteriostatische Wirkung z.B. gegen das mit der Ausbildung von Magengeschwüren in Verbindung gebrachte Bakterium *Helicobacter pylori* auf [145].

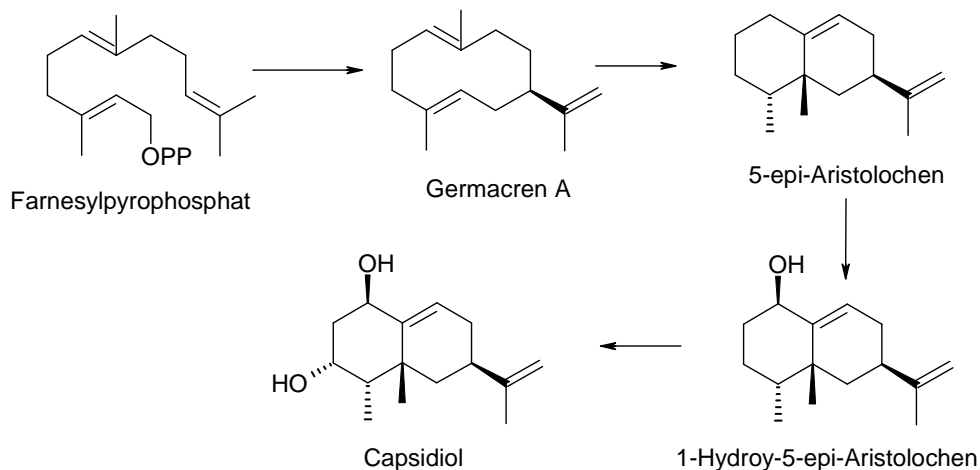


Abbildung 7: Biosynthese des Phytoalexins Capsidiol in Capsicumfrüchten

Bei den bislang identifizierten flüchtigen Inhaltsstoffen frischer Capsicumfrüchte handelt es sich somit im wesentlichen um geruchsaktive Stickstoff- und Schwefelverbindungen, Phenole, Alkohole und Carbonyle, Ester, aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe, Mono- und Sesquiterpene sowie nor-Carotinoide. Viele dieser Strukturen sind zweifelsfrei geklärt, andere jedoch nur anhand von MS-Library-Vorschlägen angenommen. Besonders bei Estern und Sesquiterpenen besteht hier noch ein großer Klärungsbedarf. Weiterhin gibt es auch Anzeichen für Unterschiede in der Aromastoffzusammensetzung verschiedener Kultivare, z. B. ein höherer Pyrazingehalt in *C. annuum* und hohe Estergehalte in Früchten von *C. frutescens* und *C. chinense*. Weiterhin wird über die bevorzugte Akkumulation von Aromastoffen im Fruchtfleisch berichtet, was allerdings nur mit Pyrazinen im Kultivar Jalapeno abgesichert wurde.

3 Ergebnisse

3.1 Paprikakultivare

Alle Kultivare wurden an der Politechnischen Universität von Valencia/Spanien im Freiland angebaut. Die Früchte wurden vollreif geerntet und umgehend zur Analyse nach Weihenstephan versandt (siehe Material & Methoden). Hier wurden sie nach einer umfassenden Begutachtung (Farbe, Form, Abmessungen, Gewicht, Geruch, Geschmack) so rasch wie möglich auf Scharfstoffe und Aromastoffe untersucht. Für weiterführende Untersuchungen wurde das Probenmaterial dann eingefroren.

3.1.1 *C. baccatum* cv. ECU 1058

Heimat: Südamerika (Ecuador), dort „Aji“ genannt

Farbe: rot

Form: zylindrisch-konisch, spitz auslaufend

Länge: 8-12 cm

Durchmesser: 2-3 cm

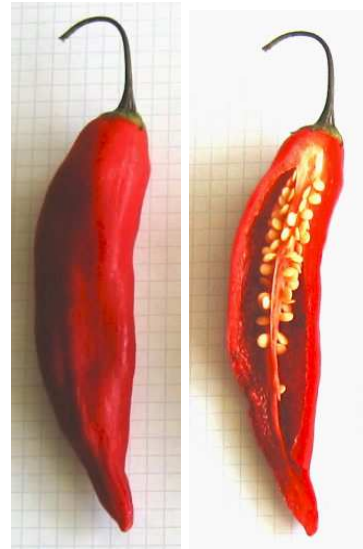
Gewicht: 17-25 g (MW 21,9 g +/- 3,8 g, n=5)

Schärfe: wenig ausgeprägt, eher bitter

Aroma: eher schwach

grün, erdig, gemüsepaprika-artig

Die Mittellamelle mit Plazenta und Samen macht etwa 8-12 % der Frucht aus und ist leicht zu entfernen.



3.1.2 *C. baccatum* cv. ECU 1226

Heimat: Südamerika (Ecuador), dort „Aji“ genannt

Farbe: rot

Form: zylindrisch-konisch, spitz auslaufend

Länge: 8-11 cm

Durchmesser: 2-3 cm

Gewicht: 15-28 g (MW 22,0 g +/- 4,9 g, n=5)

Schärfe: deutlich scharf (nicht in allen Früchten gleich stark ausgeprägt)

Aroma: deutlich vorhanden

gemüsepaprika-artig, grün, erdig, mit leicht süßlich-fruchtigem fast exotischem Unterton

Die Mittellamelle mit Plazenta und Samen macht etwa 9-16 % der fleischigen Frucht aus und ist leicht zu entfernen.



3.1.3 *C. pubescens* cv. ECU 1225

Heimat: Südamerika (Ecuador) wird dort „Rocoto“ genannt (in Bolivien auch „Locoto“)

Farbe: rot

Form: rund, tomaten-/apfelförmig

Höhe: 3,5-5,5 cm

Durchmesser: 4-5 cm

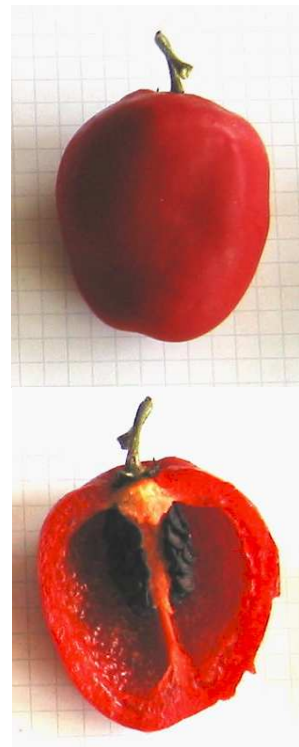
Gewicht: 23-38 g (MW 31,3 g +/- 7,0 g, n=5)

Schärfe: deutlich scharf, nachhängend

Aroma: deutlich vorhanden

erdig, gemüsepaprika-artig mit deutlich grüngerurkenartigem Unterton

Die Plazenta mit den schwarzen Samen macht etwa 7-11 % der vollfleischigen Frucht aus und ist leicht zu entfernen. Das Fruchtfleisch ist saftig und eher weich als fest.



3.1.4 *C. pubescens* cv. CGN 22796

Heimat: Mittelamerika (Guatemala) wird dort „Rocoto“ genannt (in Mexiko auch „Manzano“)

Farbe: rot

Form: rund, tomaten-/apfelförmig, gelegentlich auch etwas flachgedrückt

Höhe: 3,5-5,5 cm

Durchmesser/Breite: 3-5 cm

Gewicht: 26-32 g (MW 30,2 g +/- 3,0 g, n=5)

Schärfe: recht scharf

Aroma: deutlich vorhanden

erdig, gemüsepaprika-artig mit deutlich grüngerurkenartigem Unterton

Die Plazenta mit den schwarzen Samen macht etwa 6-13 % der vollfleischigen Frucht aus und ist leicht zu entfernen. Das Fruchtfleisch ist saftig und eher weich als fest. Die Haut kann leicht abgelöst werden.



3.1.5 *C. chinense* cv. ECU 994

Heimat: Südamerika (Ecuador), dort „Chile“ genannt

Farbe: rot

Form: spitzkegelig, leicht gekrümmt

Länge: 3,5-5 cm lang

Durchmesser: bis zu 2 cm Durchmesser

Gewicht: 4,5-7,5 g

(MW 6,1 g +/- 1,2 g, n=10)

Schärfe: sehr scharf

Aroma: sehr ausgeprägt

süß, fruchtig exotisch (maracujaartig) mit pikant-würziger Note,

etwas beißend (man meint fast die Schärfe zu riechen)

Die relativ wenigen kleinen Samen mit Plazenta- und Scheidewandansätzen machen ca. 9-15 % der Frucht aus und sind stark mit der inneren Epidermis (ca. 10% der Frucht) verbunden.



3.1.6 *C. frutescens* cv. Tabasco

Heimat: USA, ursprünglich Süd-Mexiko (die sumpfige Tiefebene der Provinz Tabasco), Anbau heute besonders in Louisiana/USA zur Produktion der McIlhenny Tabascosauce

Farbe: rot

Form: relativ klein, spitz

Länge: 2-2,5 cm

Durchmesser: 0,5-0,7 cm

Gewicht: 0,3-0,75 g

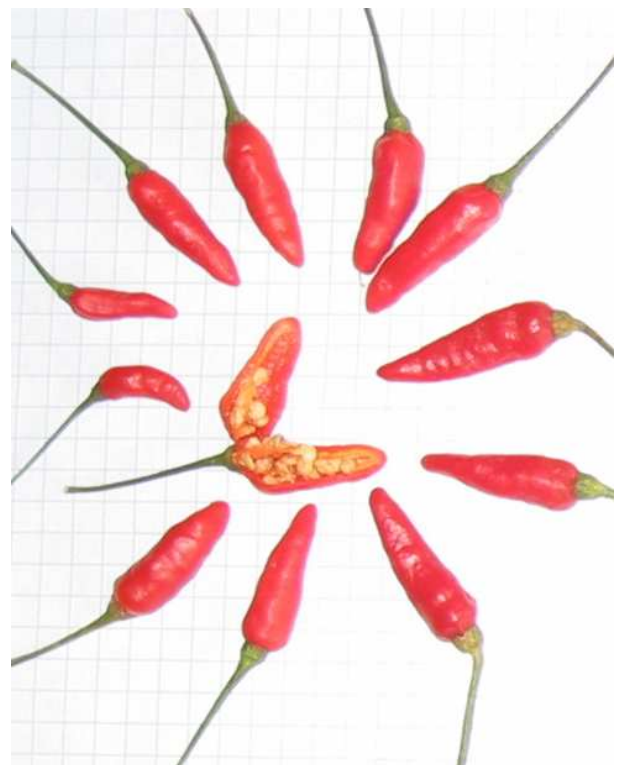
(MW 0,54 g +/- 0,13 g, n=15)

Schärfe: sehr scharf

Aroma: deutlich vorhanden

pikant-würzig, süßlich-aromatisch, fruchtig mit beißendem Unterton

Plazenta und Scheidewände mit den zahlreichen kleinen Samen (zusammen ca. 40 %) lassen sich nur schwer trennen



3.1.7 *C. frutescens* cv. **Laotian**

Heimat: Süd-Ost-Asien (Laos)

Farbe: rot

Form: relativ klein, spitz

Länge: 2,2-3,5 cm

Durchmesser: 0,6-1 cm

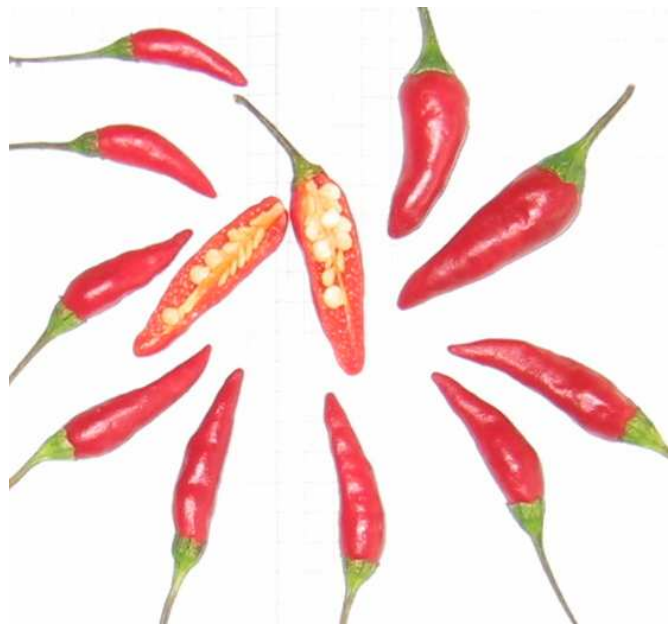
Gewicht: 0,6-2 g

(MW 1,05 g +/- 0,4 g, n=13)

Schärfe: recht scharf

Aroma: sehr ausgeprägt
fruchtig-süß, exotisch, pikant-würzig,
paprika-artig

Die Samen (ca. 30%) lassen sich
relativ gut von den, oben zur
Plazenta zusammengewachsenen
Scheidewänden (ca. 10%) trennen



3.1.8 *C. frutescens* cv. **Cayena „Carmencita“**

Heimat: Mittelamerika

Farbe: rot

Form: relativ klein, spitz

Länge: 1,5-2,2 cm

Durchmesser: 0,5-0,7 cm

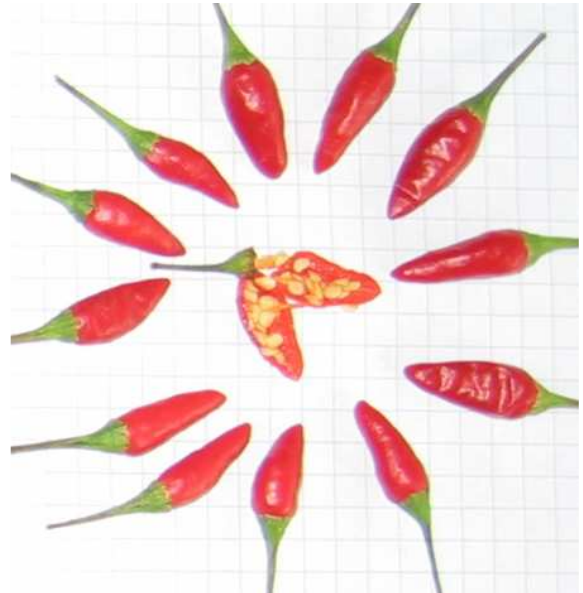
Gewicht: 0,25-0,5 g

(MW 0,35 g +/- 0,08 g, n=12)

Schärfe: sehr scharf

Aroma: etwas schwächer ausgeprägt
grün, paprika-artig mit exotischer
Fruchtnote

Plazenta und Scheidewände mit den
kleinen Samen lassen sich nur schwer
quantitativ vom Fruchtfleisch der ziemlich
kleinen Früchte trennen.



Anmerkung: da von den relativ kleinen Früchten der 3 durchwegs scharfen *C. frutescens* Kultivare eine größere Anzahl zur Verfügung stand, konnten jeweils repräsentative Muster dieser Früchte getrocknet werden und Extrakte dieser getrockneten Früchte zur Optimierung der Scharfstoffbestimmung bzw. zur Messung von Zeit-Intensität-Verlaufskurven des Schärfeempfindens eingesetzt werden.

3.1.9 *C. annuum* cv. **Aci Sivri**

Heimat: Türkei

Farbe: rot

Form: lang, dünn, spitz zulaufend, cayenne-förmig

Länge: 14-19 cm

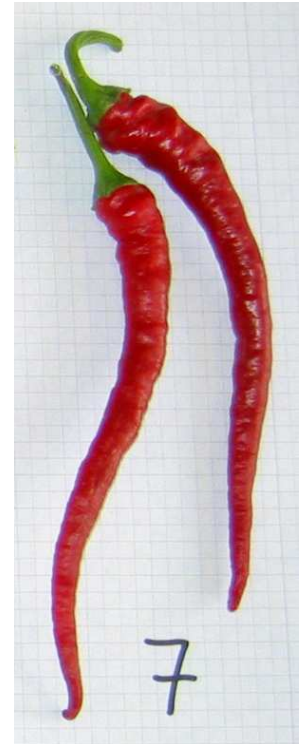
Durchmesser: 1-2 cm

Gewicht: 7,2-12,4 g (MW 10,3 g +/-2,3 g, n=10)

Schärfe: nicht in allen Früchten gleich ausgeprägt, schwankt von leicht scharf bis deutlich scharf

Aroma: nicht in allen Früchten gleich stark ausgeprägt, schwankt von schwach gemüsepaprika-artig bis angenehm aromatisch mit deutlich fruchtig-süßlicher Note (wobei schärfere Früchte eine ausgeprägtere Fruchtnote aufweisen)

Die Mittellamelle mit Plazenta und Samen ist relativ leicht zu entfernen, vereinzelt Samen haften auch an den Scheidewandansätzen der inneren Epidermis.



3.1.10 *C. annuum* cv. **Arbol**

Heimat: Mexiko („Chile de Arbol“)

Farbe: rot

Form: länglich, spitz zulaufend, cayenne-förmig

Länge: 6-8,5 cm

Durchmesser: 0,5-1,2 cm

Gewicht: 1,9-5,8 g (MW 3,2 g +/-1,0 g, n=30)

Schärfe: meist ziemlich scharf, es wurde aber auch eine relativ milde Frucht gefunden.

Aroma: nicht in allen Früchten gleich ausgeprägt deutliche süß-fruchtige (pfirsichartige) und würzig-rauchige Ausprägung. Die mildere Frucht weist eine schwächere, süßliche, grüne, an unreife Paprika erinnernde Note auf.

Die Samen hängen an Scheidewänden (zusammen ca. 30%), die mit der inneren Epidermis verbundenen sind und nur weitgehend entfernbar sind.



„Chile de Arbol“ bedeutet soviel wie „Chili vom Baum“, was auf die Form der ca. 90 cm hohen Pflanze mit ihrem verholzten Stamm zurückgeht. Die hängenden, wenig fleischigen Früchte eignen sich sehr gut zum Trocknen [22].

3.1.11 *C. annuum* cv. Serrano

Heimat: Mexiko

Farbe: rot

Form: länglich oval, mit stumpf zugespitzten Enden

Länge: 4-5 cm

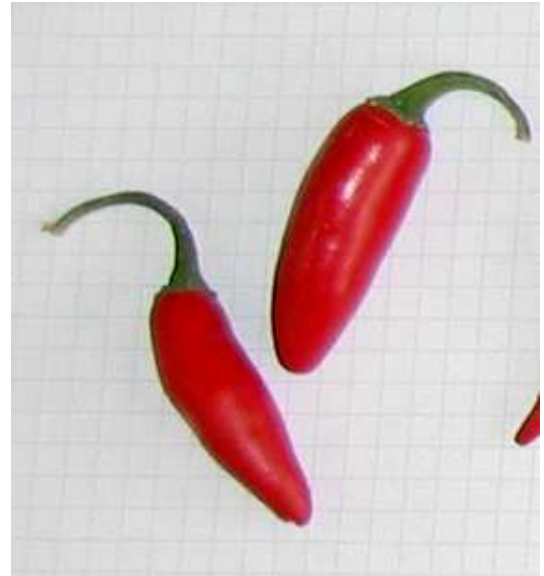
Durchmesser: 1-1,5 cm

Gewicht: 3,1-5,9 g (MW 4,5 g +/- 0,7 g, n=25)

Schärfe: scharf

Aroma: deutlich vorhanden

grün, erbsenartig, deutlich an grüne Paprika erinnernd, mit nachhängender süßlich-blumiger Fruchtnote



Samen und Samenwände machen zusammen ca. 20-25% aus

Der Name bedeutet soviel wie „vom Hochland“ [22] bzw. „von den Bergen“ [21]. Das Aroma dieser Sorte wird als süßlich [12] bzw. citrusartig beschrieben [20]. Serrano-Chilies sind unverzichtbarer Bestandteil des mexikanischen „pico de gallo“ (einer Würzsoße aus Tomaten und anderen Gemüsen, die auch als Salat zubereitet wird)

3.1.12 *C. annuum* cv. Jalapeno

Heimat: Mexiko (ursprünglich aus Jalapa bei Veracruz)

Farbe: rot

Form: zylindrisch-konisch mit abgerundeten Enden und typischer rissartiger Längs-Steifenbildung

Länge: 4,5-6,5 cm

Durchmesser: 1,5-2,7 cm

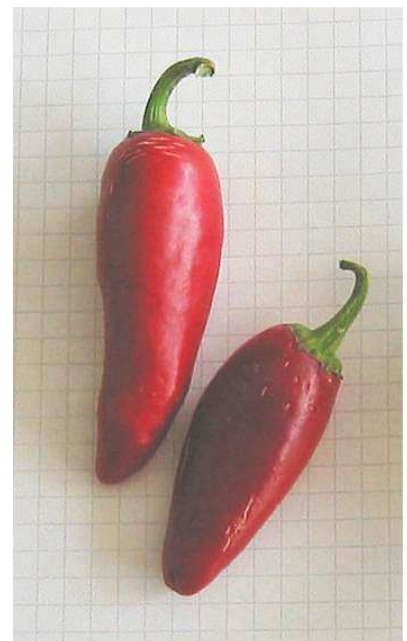
Gewicht: 6,4-16,6 g (MW 12,2 g +/- 3,1 g, n=25)

Schärfe: scharf

Aroma: deutlich vorhanden

grün, Gemüsepaprika, erdig, würzig

Die Samen (ca. 5-7%) sitzen entlang der Mittellamelle und den damit verbundenen 3 ausgeprägten Scheidewänden (ca. 9-14%) und sind gut zu entfernen



Sehr saftige fleischige Früchte mit kräftiger, noch erträglicher Schärfe und typisch mexikanischem Aroma. Wird in Mexiko meist grün gegessen. Reife Früchte werden in Mexiko geräuchert („Chipotle“) [22] und dann in Essig eingelegt („Adobado“) [20].

3.1.13 *C. annuum* cv. Poblano (Ancho 101)

Heimat: Mexiko (ursprünglich aus Puebla östlich Mexiko City)

Farbe: grünbraun-violett

Form: flachgedrückter kantiger Kegel

Länge: 6-8 cm

Breite: 4-5 cm

Gewicht: 30-51 g (MW 44,1 g +/- 6,9 g, n=8)

Schärfe: nicht scharf

Aroma: deutlich vorhanden

grün, erdig, Gemüsepaprika, leicht würzig mit muffig-süßlicher leicht schwefeliger Unternote (an Lauch erinnernd)

Die Früchte sind hohl, die kegelförmige Plazenta mit den Samen sitzt oben am Stengelansatz und ist gut zu entfernen



Meist grün geerntet und gekocht, geschmort oder gefüllt verzehrt, selten roh. Die getrockneten roten Früchte nennt man wegen der flachgedrückten Form Anchos (span. „breit“). Getrocknete braune Früchte heißen „Mulatos“ und erinnern im Aroma an Backpflaumen. Der türkische Dolmalik soll ein naher Verwandter sein [20, 22].

3.1.14 *C. annuum* cv. NuMex Big Jim

Heimat: 1975 von Dr. R.M. Nakayama an der New Mexiko State University/USA gezüchtet [146]

Farbe: rot

Form: lang, konisch, meist etwas flachgedrückt

Länge: 11-17 cm

Breite: 3-5,5 cm (Tiefe 2-3,5 cm)

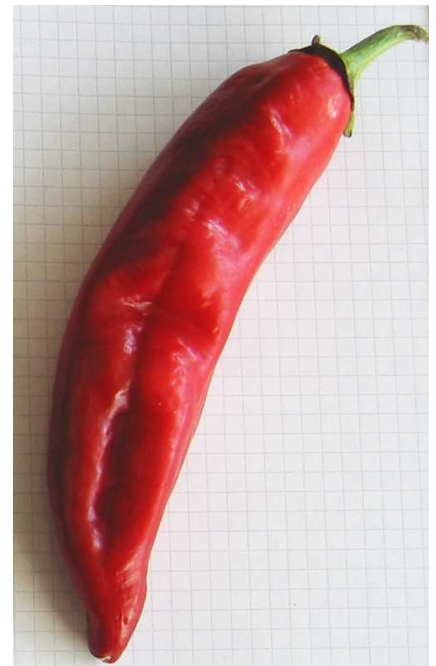
Gewicht: 27-71 g (MW 44,1 g +/- 13,1 g, n=12)

Schärfe: nicht in allen Früchten gleich ausgeprägt, schwankt von kaum bis deutlich scharf

Aroma: ebenfalls sehr variabel

Von schwach erdig, Gemüsepaprika bis deutlich Gemüsepaprika mit würzig-pikanter und süßlich-exotischer, an Mango erinnernder Fruchtnote; wobei große scharfe Früchte auch deutlich fruchtiger sind.

Die Samen der fleischigen Frucht sitzen an der kegeligen Plazenta und entlang der meist 2, innen verlaufenden Scheidewandansätze und sind relativ gut zu entfernen



Diese zur kalifornischen Sorte „Anaheim“ verwandte NuMex-Züchtung [12] kann über 30 cm lang werden [22] und eignet sich daher auch sehr gut zum Füllen („chile rellenos“). Es ist bekannt, dass Früchte, sogar derselben Pflanze [147], eine hohe Variabilität in der Schärfe aufweisen können [146].

3.1.15 *C. annuum* cv. **Senize**

Heimat: Süditalien, in der Basilikata bei der lukanischen Stadt Senize nahe Potenza („Di Senize“)

Farbe: rot

Form: lang, konisch-kegelig, gekrümmt

Länge: 12-16 cm

Durchmesser: 3,5-4,5 cm

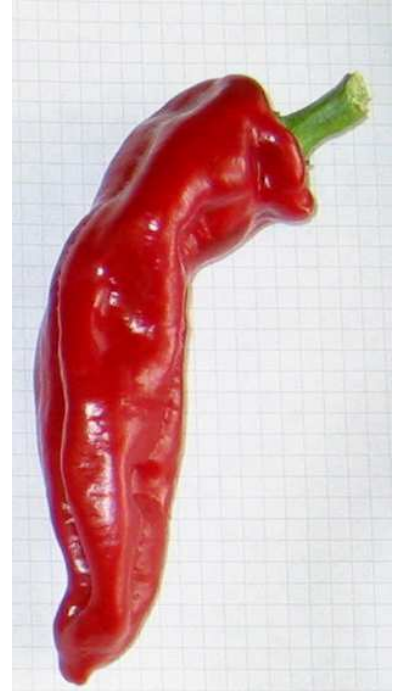
Gewicht: 28-49 g (MW 40,6 g +/-7,9 g, n=8)

Schärfe: nicht scharf

Aroma: ziemlich schwach

süßlich-aromatisch mit leichtem Gemüsepaprika-Ton, erinnert ein wenig an Heftpflaster

Die Samen der fleischigen Frucht sitzen gehäuft unterhalb des Stengelansatzes und entlang von 3, innen verlaufenden nicht sehr ausgeprägten Scheidewänden



3.1.16 *C. annuum* cv. **Doux d'Alger**

Heimat: Frankreich

Farbe: dunkelrot

Form: lang, konisch, flachgedrückt, gekrümmt

Länge: 16-20 cm

Breite: 4-5,5 cm (Tiefe 3-4,5 cm)

Gewicht: 83-132 g (MW 98,4 g +/-19,7 g, n=6)

Schärfe: nicht scharf (franz. doux = mild, süß, sanft)

Aroma: ziemlich schwach

leicht erdig, grün, Gemüsepaprika, wässrig

Die Samen der fleischigen Frucht sitzen gehäuft unterhalb des Stengelansatzes und sporadisch auch entlang von 3, innen verlaufenden nicht sehr ausgeprägten Scheidewänden



3.1.17 *C. annuum* cv. **Piquillo**

Heimat: Nordspanien (Region Navarra und Rioja)

Farbe: rot

Form: kegelförmig, ziemlich spitz auslaufend

Länge: 7-9 cm

Durchmesser: 3-4,5 cm

Gewicht: 20-33 g (MW 28 g +/-5,7 g, n=4)

Schärfe: nicht scharf

Aroma: eher schwach
erdig, Gemüsepaprika

Die Samen der fleischigen Frucht sitzen gehäuft unterhalb des Stengelansatzes und sporadisch auch entlang von 3, innen verlaufenden nicht sehr ausgeprägten Scheidewänden

Die Bezeichnung „Pimiento del Piquillo“ geht auf die Zipfelmützen-artige Form der Früchte zurück [148].



3.1.18 *C. annuum* cv. **Bierzo**

Heimat: Nord-Westspanien (Bezirk Bierzo in der Provinz Leon) („Del Bierzo“)

Farbe: rot

Form: kegelförmig, stumpf auslaufend

Länge: 7-12 cm

Durchmesser: 5-7 cm

Gewicht: 61-140 g (MW 96,9 g +/-18,7 g, n=12)

Schärfe: nicht scharf

Aroma: eher schwach
Gemüsepaprika, erdig, leicht süßlich

Die Samen der recht saftigen Frucht sitzen gehäuft an der eher rundlichen Plazenta unterhalb des Stengelansatzes und sind gut zu entfernen. Die Frucht wird durch 3 ausgeprägte Scheidewände in 3 Kammern unterteilt.



Von dieser Sorte wurden sowohl im August, als auch im September geerntete Früchte übersandt. Sofern sich wegen der unterschiedlichen Erntezeitpunkte Abweichungen in der Zusammensetzung ergeben, wird bei der Besprechung der Ergebnisse darauf hingewiesen.

3.1.19 *C. annuum* cv. V109

Heimat: Spanien (Valencia)

Farbe: rot

Form: walzenförmig, stumpf

Länge: 6-10 cm

Durchmesser: 6-8 cm

Gewicht: 83-203 g (MW 137,2 g +/-43 g, n=5)

Schärfe: nicht scharf

Aroma: eher schwach

leicht grün, Gemüsepaprika, etwas strenge Beinote, die an unreife Haselnüsse und verrottendes Herbstlaub erinnert

Die Samen der recht saftigen Frucht sitzen gehäuft an der Plazenta und sind gut zu entfernen



3.1.20 *C. annuum* cv. Zamora

Heimat: Spanien (Stadt und Provinz Zamora in Kastilien)

Farbe: gelb-orange

Form: rund, tomatenförmig

Durchmesser: 3-5 cm

Gewicht: 29-46 g (MW 38,1 g +/-8,4 g, n=3)

Schärfe: nur ganz leicht scharf

Aroma: erdig, Gemüsepaprika, leicht süßlich mit etwas stechender Beinote, die an Lack und Benzin erinnert

Die Samen (ca. 6%) sitzen gehäuft an der fast kugelförmigen Plazenta (ca. 8%) unterhalb des Stengelansatzes und sind gut zu entfernen.



3.2 Scharfstoffe in Capsicumfrüchten.

Zur Quantifizierung der Scharfstoffe in Capsicumfrüchten war es zunächst nötig eine Schnellmethode zu entwickeln. Extraktion mit organischen Lösungsmitteln und anschließende gaschromatographische Analyse der Capsaicinoide erschien dafür geeignet. Die Zuordnung erfolgte durch Vergleich mit kommerziell erhältlichen Referenzsubstanzen (Capsaicin 97%ig bzw. natürliches Capsaicinoidgemisch). Zur Quantifizierung wurde eine externe Eichgerade aufgestellt (vgl. Kapitel 6.2).

3.2.1 Optimierung der Capsaicinoidextraktion

Zur Bestimmung der nötigen Extraktionsdauer werden getrocknete Capsicumfrüchte (*C. frutescens*) 3 Wochen lang in Ethanol eingelegt. Die Abb. 8 veranschaulicht den Gehalt an Capsaicinoiden, der nach 1, 3, 7 und 20 Tagen ins Lösungsmittel übergegangen ist. Es zeigt sich, dass eine 3-tägige Extraktion zur weitgehenden Erfassung aller Capsaicinoide ausreichend sein müsste.

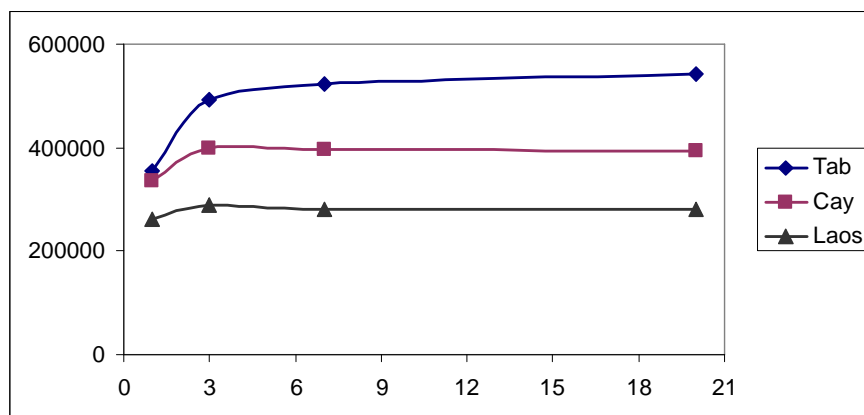


Abbildung 8: Capsaicinoidgehalt (Peakflächen) in ethanolischen Lösungen getrockneter Capsicumfrüchte (Tab = Tabasco 1,0g/10ml, Cay = Cayena 1,8g/10ml, Laos = Laotian 1,5g/10ml) während 3-wöchiger Lagerung.

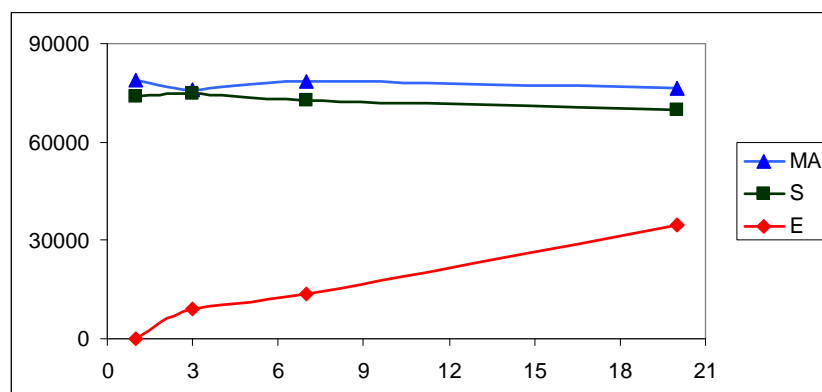


Abbildung 9: Gehalt (Peakflächen) eines N-Methylamids (MA) im cv. Laotian, eines Sesquiterpens (S) im cv. Cayena und von Ethylhexadecanoat (E) im cv. Tabasco in ethanolischer Lösung von Capsicumfrüchten während 3-wöchiger Lagerung.

In den Scharfstoffextrakten vorliegende Minorkomponenten, wie Methylamide und Sesquiterpene bleiben während des Extraktionszeitraumes von 3 Wochen meist relativ konstant (Abb. 9). Lediglich im Kultivar Tabasco treten einige neue Komponenten auf, die kontinuierlich zunehmen und nach 20 Tagen etwa 5% der Peakflächen ausmachen. Durch GC-MS-Analyse konnte geklärt werden, dass es sich dabei um Ethylester der Tetradecan- (RI 1796, m/e 88, 256), 13-Methyltetradecan- (RI 1863, m/e 88, 227, 270), Hexadecan- (RI 1998, m/e 88, 284), Öl- (RI 2173, m/e 55, 88, 264, 310) und Octadecansäure (RI 2198, m/e 88, 312) im Verhältnis 1:1:75:56:13 handelt. Auch im Kultivar Cayena lassen sich nach 3 Wochen Spuren (<1%) von Ethylhexadecanoat nachweisen.

Weiterhin wird die Eignung verschiedener Lösungsmittel überprüft. Die Befunde (Abb. 10) zeigen, dass die Capsaicinoide mit Aceton und Ethanol etwa gleich gut extrahierbar sind. Da mit Aceton keine Bildung von Artefakten (Ethylestern) stattfindet, wird zur Capsaicinoidbestimmung eine 3-tägige Extraktion des Fruchtmaterials mit Aceton für geeignet befunden. Für sensorische Verkostungen werden jedoch ethanolische Auszüge verwendet.

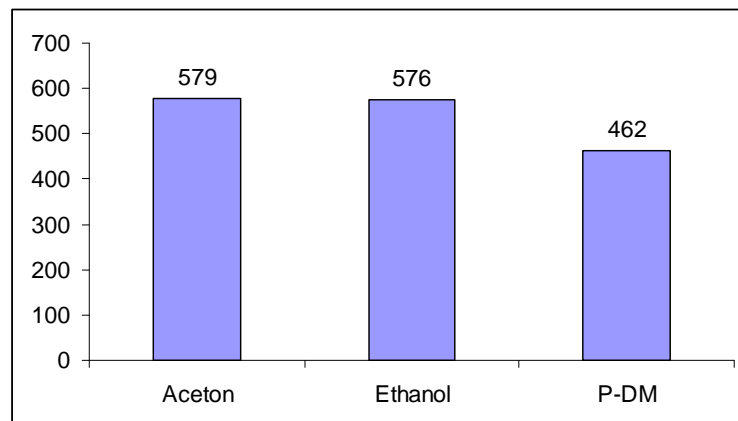


Abbildung 10: Extrahierbarkeit von Capsaicinoiden (Peakflächen x 10³) aus getrockneten Capsicumfrüchten (cv. Cayena) mit verschiedenen Lösungsmitteln. P-DM = Pentan-Dichlormethan

3.2.2 Identifizierung der Capsaicinoide

Hierzu wird zunächst ein kommerziell erhältliches Capsaicinoidgemisch zu Vergleichszwecken gaschromatographisch-massenspektrometrisch analysiert. Ein Totalionenstrom-Chromatogramm dieser Mischung ist in Abb. 11 wiedergegeben, die entsprechende Identifizierung der einzelnen Inhaltsstoffe in Tab. 4.

Die Zuordnung basiert dabei auf der typischen massenspektrometrischen Fragmentierung (Molekularion, für den Vanillylamid-Anteil typischen Bruchstücke bei m/e 137, 151 und 152 und McLafferty-Fragment m/e 195) im Vergleich zu publizierten Massenspektren bekannter Capsaicinoide [52,55,59,98,99,149,150]. Verzweigte und unverzweigte Homologe werden durch Retentionszeitvergleich unterschieden.

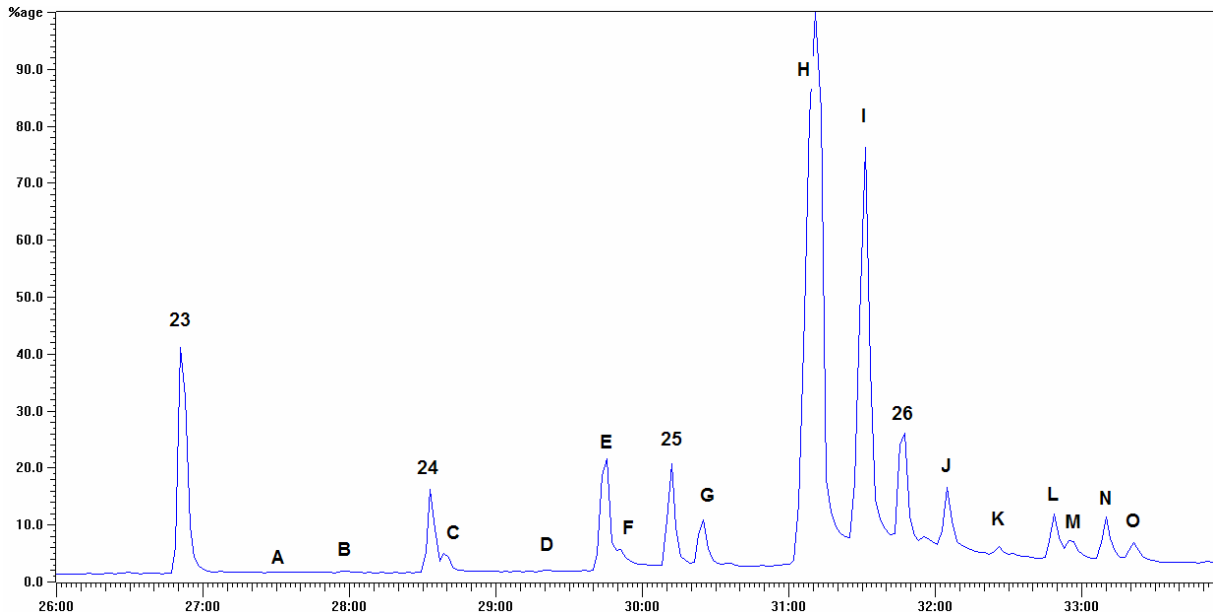


Abbildung 11: Totalionenstrom-Chromatogramm (100°C-5°C/min-260°C) einer kommerziell erhältlichen natürlichen Capsaicinoid-Mischung (A-O), versetzt mit Alkanen (23-26).

Tabelle 4: Zusammensetzung einer kommerziell erhältlichen natürlichen Capsaicinoid-Mischung (A-O, siehe Abb. 11)

	Capsaicinoid	Trivialname	MG	RI	m/e	%
A	N-Vanillyl-6-Methyl-4-Heptenamid	Dinor-Capsaicin	277	2338	137,152,151,277	<0,1
B	N-Vanillyl-6-Methyl-Heptanamid	Dinor-dihydro-Capsaicin	279	2365	137,279,195,151,152,138,122	<0,1
C	N-Vanillyl-Octanamid		279	2406	137,279,195,151,152,138,122	0,5
D	N-Vanillyl-7-Methyl-5-Octenamid	Nor-Capsaicin	291	2447	137,291,152,151,138,195	<0,1
E	N-Vanillyl-7-Methyl-Octanamid	Nor-dihydro-Capsaicin 1	293	2474	137,293,195,151,152,138,122,250	4,4
F	N-Vanillyl-6-Methyl-Octanamid	Nor-dihydro-Capsaicin 2	293	2479	137,293,195,151,152,138,122	<0,1
G	N-Vanillyl-Nonanamid	Nonivamid	293	2514	137,293,195,151,152,138,122	1,6
H	N-Vanillyl-8-Methyl-6-Nonenamid	Capsaicin	305	2562	137,305,152,151,138,195,122,262	63,5
I	N-Vanillyl-8-Methyl-Nonanamid	Dihydro-Capsaicin	307	2583	137,307,195,151,152,138,122,264	25,8
J	N-Vanillyl-Decanamid		307	2619	137,307,195,151,152,138,122	1,5
K	N-Vanillyl-Decadienamid ?		303	2641	137,152,303,195,260	<0,1
L	N-Vanillyl-8-Methyl-6-Decenamid	Homo-Capsaicin 2	319	2665	137,152,138,319,195,151,122,262,290	1,0
M	N-Vanillyl-9-Methyl-7-Decenamid	Homo-Capsaicin	319	2674	137,152,319,138,151,195,122,262,276	0,4
N	N-Vanillyl-9-Methyl-Decanamid	Homo-dihydro-Capsaicin 1	321	2687	137,321,195,151,152,138,122,278	0,9
O	N-Vanillyl-8-Methyl-Decanamid	Homo-dihydro-Capsaicin 2	321	2699	137,321,151,195,138,152,122,292,264	0,4

Innerhalb der homologen Reihe der ungesättigten Capsaicin-Homologen A, D, H und M, der zum Dihydrocapsaicin homologen Dihydroverbindungen B, E, I und N sowie innerhalb der Reihe der unverzweigten Amide C, G und J besteht jeweils ein linearer Zusammenhang zwischen Anzahl der Kohlenstoffe und Retentionsindices ($R^2 = 0,999$), was für die getroffenen Zuordnungen spricht.

Im Gegensatz zu den unverzweigten Amidinen C, G und J ist bei den endständig verzweigten Amidinen E, H, I, M und N das Massenfragment $M^+ - 43$ (Isopropylabspaltung) recht deutlich ausgeprägt. A, B und D liegen nur in Spuren vor, weshalb hier diese relativ intensitätsschwachen Fragmente nicht erfasst werden. Bei Verbindung O, L und F bestätigen die Fragmente $M^+ - 57$ und $M^+ - 29$ die postulierten Strukturen des Homodihydrocapsaicins II, des Homocapsaicins II und des Nordihydrocapsaicins II.

Bei Verbindung K könnte es sich aufgrund der Fragmentierung um ein bislang noch nicht in Capsicumfrüchten beschriebenes Decadienamid handeln. Alle anderen identifizierten Amide sind in der Literatur [16] hinreichend dokumentiert und ihr natürliches Vorkommen beschrieben. Umstritten ist lediglich die Lage der Doppelbindung beim Homocapsaicin (M).

3.2.3 Homocapsaicin

In Analogie zum Capsaicin (N-Vanillyl-8-Methyl-6E-Nonenamid, MG 305) bezeichnete man das Homologe mit dem MG 319 als Homocapsaicin (HC) und wies ihm zunächst die Struktur 9-Methyl-7-Decenamid zu [50,52,149]. Todd [54] synthetisierte diese Verbindung und bestimmte ihren Scoville-Wert zu 6,9 Millionen, also deutlich weniger scharf als Capsaicin (SHU 16,1).

Jurenitsch [56,57] erkannte, dass es sich beim HC um mindestens 2 Isomere handelt. Als Acylbestandteile identifizierte er nach der Hydrolyse die 9-Methyl-6-Decensäure (HC 1) und die 8-Methyl-6-Decensäure (HC 2). Daher wurden diese Strukturvorschläge und Bezeichnungen vielfach für die natürlichen HC isomeren übernommen und das 9-Methyl-7-Decenamid daraufhin als synthetisches HC bezeichnet [151]. Auch Thompson kam kürzlich bei der HPLC-Analyse einer kommerziell erhältlichen Capsaicinoid-Mischung (Sigma-Aldrich) durch Retentionszeitvergleich mit authentischen Referenzsubstanzen zu der Erkenntnis, dass es sich bei den beiden natürlichen Homocapsaicinen um die 8- bzw. 9-Methyl-6-Decensäurederivate handeln dürfte [99]. Das konzentrationsstärkere Isomer wird dabei allgemein als HC 2 bezeichnet.

Maillard [152] isolierte mittels präparativer HPLC die einzelnen Capsaicinoide aus einem natürlichen Capsaicin-Extrakt (Fluka) und ordnete ebenfalls den beiden dort nachweisbaren Homocapsaicinen die Strukturen 8-Methyl-6-Decenamid (HC 2) und 9-Methyl-6-Decenamid (HC 1) anhand von NMR-Analysen zu. Jedoch zeigt der Vergleich mit den von Kaga et al [150] für die 3 möglichen isomeren Homocapsaicine und deren Homologen publizierten $^1\text{H-NMR}$ -Daten, dass Maillards Zuordnung von HC 1 einer kritischen Überprüfung bedarf.

Betrachtet man die umfangreichen NMR-Daten von Kaga für 16 Vanillylamide ungesättigter methylverzweigter Fettsäuren (isomere Methylheptenamide bis Methyldecenenamide), so lassen sich entsprechende Signale δ (ppm) bei 5,65 (1 H, s, phenolische OH), 3,88 (3 H, s, phenolische O-CH₃), 6,76, 6,81 und 6,86 (je 1 H, am Benzolring), 4,35 (2 H, Benzyl-CH₂), 5,67 (1 H, NH-Gruppe) in allen Homologen mit dem Vanillylrest bzw. der Aminogruppe in Verbindung bringen.

Alle dem Capsaicin ähnlichen Acylreste (CH₃)₂CH-CH=CH-CH₂- weisen ein Signal bei 2,21 (1 H, teilweise verborgenes Octet) auf, das Kaga dem Verzweigungs-Proton der in Allylstellung befindlichen Isopropylgruppe zuordnet (siehe Abb. 12). Wenn die Doppelbindung eine Position in Richtung Amidbindung vorrutscht (CH₃)₂-CH-CH₂-CH=CH-, ergibt sich für das entsprechende Verzweigungs-Proton ein Signal bei 1,56 (1H Nonet) und für die nicht endständig verzweigten Isomeren CH₃-CH₂-CH(CH₃)-CH=CH- findet sich ein Signal bei 1,94 (1H Septet) an der Verzweigungsstelle [150].

Vergleicht man nun die von Maillard für die beiden natürlichen Homocapsaicine ermittelten Messdaten mit den entsprechenden Daten der Isomeren von Kaga, bestätigt sich zwar die Zuordnung HC 2 = 8-Methyl-6-Decenamid, jedoch erscheint für HC 1 das 9-Methyl-7-Decenamid wahrscheinlicher (Abb. 12).

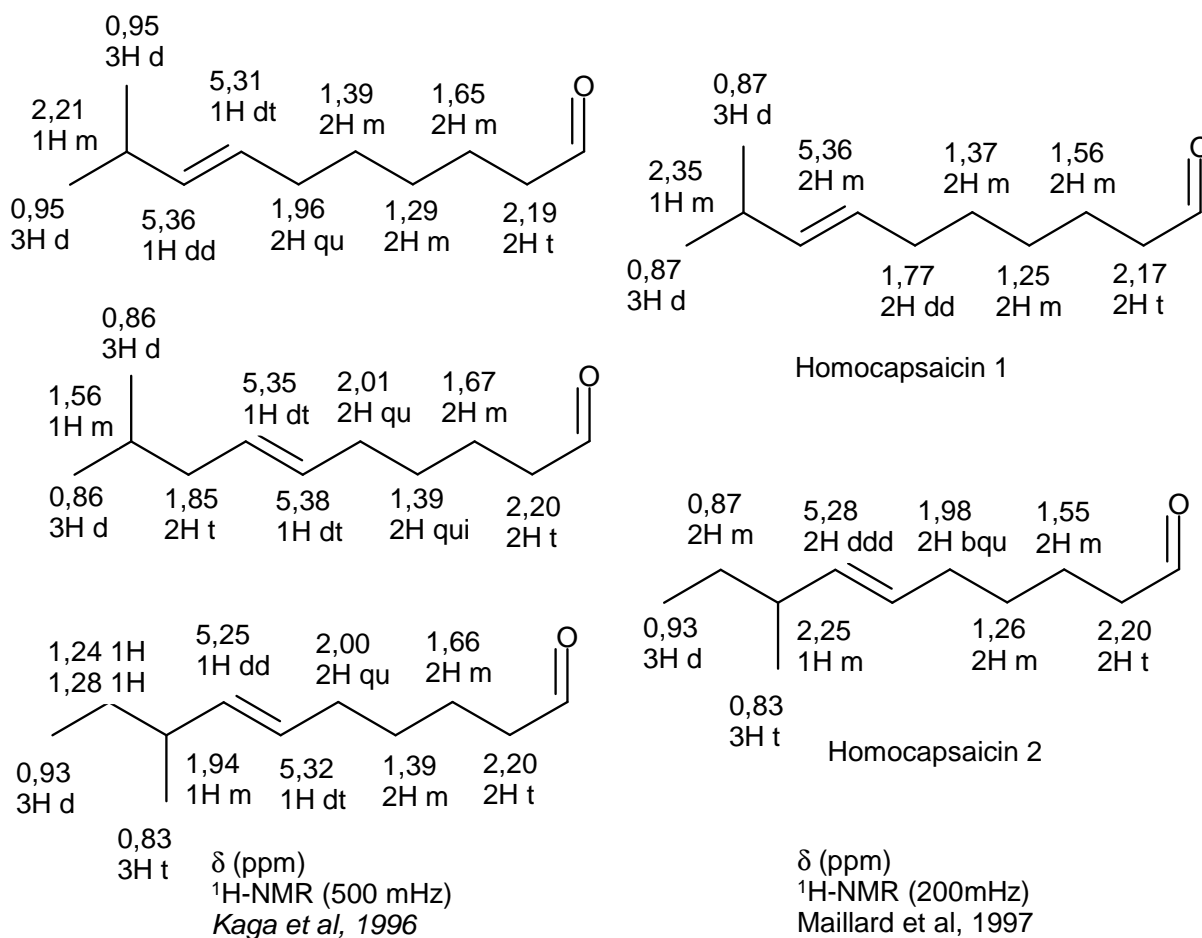


Abbildung 12: ¹H-NMR-Spektren möglicher Homocapsaicin-Strukturen, links die Daten aller 3 Isomeren nach Kaga [150], rechts die für die beiden natürlichen Homocapsaicine gemessenen Daten von Maillard [152].

3.2.4 Capsaicinoidgehalte der verschiedenen Kultivare

Um das subjektive Schärfeempfinden auch quantitativ auszudrücken, wird stichprobenartig der Capsaicinoidgehalt der Proben gemessen (Material & Methoden). Aufgrund der dabei beobachteten Schwankungen der Messwerte von Früchten desselben Kultivars können diese Werte nur als Anhaltspunkte für eine grobe Einteilung dienen. Zum Vergleich sind in der Abb. 13 für die einzelnen Kultivare die Mittelwerte des Gesamt-Capsaicinoidgehaltes wiedergegeben.

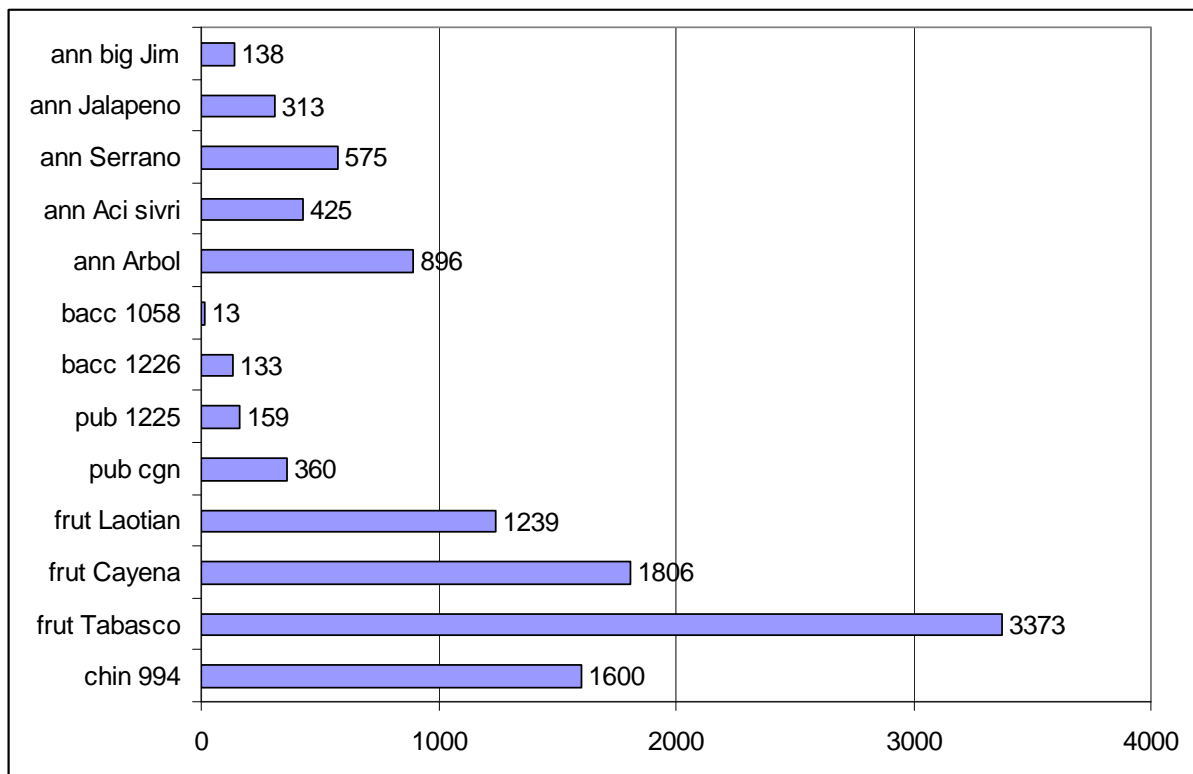


Abbildung 13: Mittlere Capsaicinoid-Gehalte (ppm) in verschiedenen Kultivaren von Capsicumarten (chin = *C. chinense*, frut = *C. frutescens*, pub = *C. pubescens*, bacc = *C. baccatum*, ann = *C. annuum*)

Um repräsentative Querschnitte der ganzen Früchte zu erhalten wurden bei den sehr kleinen *C. frutescens* Varietäten mehrere Früchte verschiedener Chargen vereint. Größere Früchte (4-32 g) wurden entweder ganz verwendet oder der Länge nach halbiert bzw. geviertelt oder geachtelt und ein möglichst repräsentatives Teilstück (mit Scheidewand und Samenanteilen) durch optische Begutachtung ausgewählt. Bei den ganz großen Gemüsepaprikas (> 60 g) wurde meist nur das Fruchtfleisch mit anhaftenden Scheidewandresten untersucht, da die gut entfernbare Mittelplazenta mit den Samen bei einer küchentechnischen Verarbeitung üblicherweise auch nicht verwendet wird.

Die besonders bei kleineren, schlecht in Kompartimente aufzuteilenden Früchten, gemessenen Capsaicinoidkonzentrationen in den Samen dürften auf anhaftende Epidermisreste oder Benetzten der Samen durch Capsaicin aus den, beim Sezieren aufgeplatzten Plazenta- und Scheidewandvakuolen zurückgehen [16].

C. chinense cv. ECU 994

Mit Messwerten von 1355 und 1845 ppm ist diese Varietät als „sehr scharf“ einzustufen (20.000-27.000 SHU). Die differenzierte Untersuchung von äußerem Fruchtfleisch und dem Fruchttinneren (Endokarp mit anhaftenden Scheidewand-Ansätzen, Plazenta und den relativ wenigen Samen) zeigt, dass nur etwa 5% der Scharfstoffe im Fleisch, jedoch etwa 95% im Fruchttinneren lokalisiert sind.

C. frutescens cv. Tabasco

Die Messwerte für ganze Früchte schwanken von 2211 bis 4534 ppm (MW 3373, n = 5). Diese Varietät kann daher als „extrem scharf“ (33.000-68.000 SHU) gelten. Die zahlreichen kleinen Samen enthalten etwa 18% der Scharfstoffe. Auch hier finden sich in den grob abgetrennten äußeren Anteilen des Fruchtfleisches nur etwa 5% der Scharfstoffe, während 77% im Endokarp mit den Scheidewänden vorliegen.

C. frutescens cv. Cayena

Dieses Kultivar, mit Capsaicinoidgehalten von 1741 bzw. 1871 ppm, ist ebenfalls als „sehr scharf“ (26.000 - 28.000 SHU) einzustufen. Da die Früchte dieser Varietät extrem klein sind, war hier keine vernünftige Trennung in Kompartimente möglich.

C. frutescens cv. Laotian

Wiederum ein „sehr scharfes“ (15.500 – 21.500 SHU) Kultivar. Die Messung ergibt 1444 ppm (1 Extrakt aus 10 Früchten) bzw. 1034 ppm (Mittelwert aus 4 Portionen zu 0,5 g (1387 ppm), 1 g (667 ppm), 2 g (834 ppm) und 3 g (895 ppm) von 10 zerkleinerten Früchten). Die Portionierung zeigt, dass aufgrund der Inhomogenität des Fruchtmaterials (die Samen enthalten 20 % der Scharfstoffe, die Scheidewände 61 % und das Perikarp 19 %) besonders bei relativ kleinen Einwaagen die Abweichungen vom Mittelwert recht beachtlich sein können.

C. pubescens cv. ECU 1225

Der Mittelwert einer Doppelbestimmung ergibt 159 ± 5 ppm für diese „mäßig scharfe“ (2.400 SHU) Varietät. 1,8 g Samen (mit 21 % der Scharfstoffe) hängen hier an 2,4 g der zentralen Plazenta (41 % der Scharfstoffe) der tomatenförmigen hohlen Frucht. Im saftigen Fruchtfleisch (33g) mit den recht fleischigen Scheidewänden finden sich 38 % der Scharfstoffe, wobei kein signifikanter Unterschied zwischen oberen und unteren Teilen der Frucht zu erkennen ist.

C. pubescens cv. CGN 22796

Die Messwerte schwanken zwischen 314 und 389 ppm (MW 360 ppm, n = 3), was als „scharf“ (4.700-5.800 SHU) anzusprechen ist. 71% der Scharfstoffe finden sich im inneren Teil des Fruchtfleisches, 28 % in der am Stengelansatz sitzenden Plazenta (welche bei der untersuchten Frucht wegen eines „Babypaprika“-artigen Auswuchses leicht vergrößert war). Im äußeren Fruchtfleisch liegt nur etwa 1% vor. Keine Capsaicinoide sind in der recht gut abziehbaren Außenhaut und den gut zu entfernenden schwarzen Samen nachweisbar.

C. baccatum cv. ECU 1058

In einer Gesamtprobe sind zunächst keine Capsaicinoide nachweisbar. Erst bei der Untersuchung einzelner Kompartimente (äußeres Fruchtfleisch, inneres Fruchtfleisch, Samenwände und Samen) können geringe Mengen ausschließlich in den Samenwänden gefunden werden. Die gaschromatographische Analyse eines aufkonzentrierten Pentan-Dichlormethan-Extraktes ergibt einen Capsaicinoidgehalt von ca. 13 ppm (200 SHU). Die Früchte sind daher insgesamt als „mild“ einzustufen. Verkostet man jedoch die Samenwände alleine, ist eine gewisse Schärfe unverkennbar.

C. baccatum cv. ECU 1226

Der gemessene Gehalt von 133 ppm im repräsentativen Querschnitt der ganzen Frucht ist als „mäßig scharf“ (2.000 SHU) zu werten. 82 % der Scharfstoffe sind in den Scheidewänden und 11 % in den Samen lokalisiert. Im Fruchtfleisch finden sich nur 7 %, wobei die Capsaicinoidkonzentration in der Spitze der Früchte nur halb so groß ist, wie in den, dem Stengel nahe liegenden Bereichen des Perikarps.

C. annum cv. Chile de Arbol

Mit 896 ppm Capsaicinoide eine „scharfe“ (13.400 SHU) Varietät. 82 % der Scharfstoffe sind in den Samenwänden und Samen lokalisiert. Das wenig fleischige Perikarp enthält ca. 18 %. Aufgrund der sensorischen Verkostungsbefunde liegen in diesem Kultivar auch weniger scharfe Früchte vor.

C. annum cv. Aci Sivri

Auch in dieser Sorte finden sich mildere und schärfere Früchte. Es wurden Scharfstoffgehalte von 184 und 666 ppm in 2 verschiedenen Früchten gemessen („mäßig scharf“ bis „scharf“, 2.800 -10.000 SHU). Interessanterweise unterschieden sich diese Früchte nicht nur hinsichtlich ihrer Schärfe sondern auch im Geruch recht deutlich. Die Verteilung der Scharfstoffe auf Samenwände mit Samen (83 %) und Perikarp (17 %) entspricht dem, vom Aussehen her recht ähnlichen, aber kleineren Kultivar Chile de Arbol.

C. annum cv. Serrano

Die Messung ergibt 509 bzw. 640 ppm Scharfstoffe („scharf“ 7.600 – 9.600 SHU). 9 % sind im Fruchtfleisch, 91 % in Samenwänden und Samen nachweisbar.

C. annum cv. Jalapeno

Auch hier zeigt sich eine beachtliche Schwankung zwischen Früchten verschiedener Chargen. Gehalte von 71 bzw. 242 ppm charakterisieren die Früchte als „leicht bis mäßig scharf“ (1.000 – 3.600 SHU). Während sich bei den milderen Früchten die ganze Schärfe auf die Scheidewände konzentriert und weder in den gut ablösbaren Samen, noch im Fruchtfleisch Capsaicinoide nachweisbar sind, können im Fruchtfleisch schärferer Früchte bis zu 25 % der Scharfstoffe nachgewiesen werden. Weiterhin zeigt sich bei letzteren Früchten, dass die ausgeprägte Mittellamelle

doppelt soviel Capsaicinoide enthält (49 %) wie die dünnen Scheidewände (26 %), welche Mittellamelle und Perikarp verbinden.

C. annum cv. NuMex Big Jim

Auch hier finden sich deutliche Unterschiede im Scharfstoffgehalt (31 bzw. 107 ppm, „leicht scharf“ 500-1.600 SHU), die mit einer unterschiedlichen Aromausprägung einhergehen. In einer aromastarken größeren Frucht (hochgerechneter Capsaicinoidgehalt 117 ppm) ergibt sich eine Verteilung der Scharfstoffe auf Scheidewände zu Samen und Fruchtfleisch von 98 : 2 : 0 %.

C. annum sonstige Kultivare

Im Kultivar Poblano sind mit der verwendeten Methode weder im Fruchtfleisch noch in der Plazenta Scharfstoffe nachweisbar, ebenso in cv. Piquillo und cv. Zamora. Die gaschromatographische Analyse aufkonzentrierter Pentan-Dichlormethan-Extrakte aus letzteren beiden Kultivaren zeigt jedoch, dass zumindest in der Sorte Zamora Spuren von Capsaicin (< 2ppm) enthalten sind. In Fruchtstücken der Varietäten V109, di Senize, del Bierzo und Doux d'Alger sind ebenfalls keine Scharfstoffe nachweisbar. Bei diesen Früchten wurde die gut entfernbare Plazenta mit dem Großteil der Samen nicht gesondert untersucht, da die humansensorische Verkostung hier auch nicht auf das Vorliegen von Scharfstoffen hinweist.

3.2.5 Capsaicinoidmuster der verschiedenen Kultivare

Durch Vergleich mit einer natürlichen Capsaicinoid-Mischung konnten mittels gaschromatographischer Analyse in den untersuchten Capsicumproben neben den Hauptkomponenten Capsaicin (Caps) und Dihydrocapsaicin (DC) auch Nordihydrocapsaicin (NDC) und die Minorcomponenten Normordihydrocapsaicin (NNDC), Homodihydrocapsaicin (HDC), Homocapsaicin (HC), sowie die unverzweigten Vanillylamide der Nonansäure (Non) und Decansäure (Dec) nachgewiesen werden. Die Zuordnung wurde bei einigen Proben mittels GC-MS abgesichert.

Die prozentuale Verteilung der Scharfstoffe (Capsaicinoidmuster) ist in der Tabelle 5 wiedergegeben. Es handelt sich dabei um Mittelwerte sowohl aus Mehrfachbestimmungen derselben Frucht als auch aus Bestimmungen verschiedener Früchte bzw. Fruchtkompartimente. Proben mit zu geringem Capsaicinoidgehalt blieben dabei unberücksichtigt, weil hier meist nur die beiden Hauptkomponenten erfasst wurden. Die Standardabweichung betrug bei Capsaicin 4-12%, bei Dihydrocapsaicin 5-16% und lag bei den Minorbestandteilen meist über 20%, da die Integration sehr kleiner Peaks naturgemäß mit einem entsprechend höheren Fehler behaftet ist. Die Isomeren von HC und HDC wurden in dieser Zusammenstellung summarisch aufgeführt, da sie am GC nicht vollständig getrennt werden und nicht zu jeder Probe eine GC-MS-Analyse durchgeführt wurde.

Tabelle 5: Prozentuale Verteilung (Mittelwerte, n = Anzahl der Messungen) einzelner Capsaicinoide in verschiedenen Capsicumkultivaren.

Capsicumart	Kultivar	n	NNDC 279	NDC 293	Non 293	Caps 305	DC 307	Dec 307	HC 319	HDC 321	MG
<i>chinense</i>	994	3	0,0	0,5	0,7	83,0	13,9	0,0	1,7	0,1	%
<i>frutescens</i>	Tabasco	11	0,1	2,2	1,3	67,0	27,8	0,2	1,4	0,1	%
<i>frutescens</i>	Cayena	2	0,0	3,2	0,0	66,2	29,7	0,9	0,0	0,0	%
<i>frutescens</i>	Laotian	8	0,0	0,7	0,0	54,4	44,9	0,0	0,0	0,0	%
<i>pubescens</i>	CGN	7	0,2	12,2	2,5	33,6	43,3	1,6	0,3	6,3	%
<i>pubescens</i>	1225	5	0,3	23,1	0,6	46,5	28,6	0,2	0,2	0,4	%
<i>baccatum</i>	1226	7	0,1	6,0	0,9	61,4	29,5	0,5	1,0	0,6	%
<i>baccatum</i>	1058	2	1,3	25,9	1,5	45,2	26,1	0,0	0,0	0,0	%
<i>annuum</i>	Arbol	2	0,0	4,7	1,0	47,3	46,9	0,0	0,0	0,0	%
<i>annuum</i>	Aci sivri	3	0,0	2,4	0,0	45,8	51,8	0,0	0,0	0,0	%
<i>annuum</i>	Serrano	2	0,0	7,1	0,0	50,7	42,2	0,0	0,0	0,0	%
<i>annuum</i>	Jalapeno	7	0,0	12,9	0,5	37,3	49,3	0,0	0,0	0,0	%
<i>annuum</i>	Big Jim	2	0,0	3,0	0,0	47,0	49,9	0,0	0,0	0,0	%

Es bestätigt sich, dass das Capsaicinoidmuster kein geeignetes Mittel zur eindeutigen Sortencharakterisierung ist. Die meisten Prozentzahlen liegen innerhalb der von Zewdie und Bosland [60] publizierten Schwankungsbereiche. Die Ergebnisse widersprechen jedoch nicht den Befunden, dass bei *C. chinense* und *C. frutescens* das Capsaicin meist recht deutlich überwiegt. In *C. annuum* sind die Unterschiede der Anteile von Capsaicin und DC nicht so ausgeprägt. In Arbol liegen sie in fast gleichen Proportionen vor, in Serrano findet sich etwas mehr Capsaicin, in den anderen *C. annuum* Proben überwiegt das DC. Auch höhere Gehalte an NDC in *C. baccatum* und *C. pubescens* Proben, sowie an HDC in einigen *C. pubescens* Kultivaren, decken sich mit den Ergebnissen der umfangreichen Studie von Zewdie und Bosland [60].

3.2.6 Humansensorische Beurteilung von Capsaicin

Im Folgenden soll geklärt werden, inwiefern die menschlichen Sinnesorgane in der Lage sind, Unterschiede im Gehalt bzw. der Zusammensetzung der Capsaicinoide von Testlösungen und Capsicumfrüchten reproduzierbar zu erkennen.

Durch zwei verschiedene Prüfergruppen (I: 21 Prüfer, II: 23 Prüfer) werden zunächst Zeit-Intensitätsprofile verschiedener Capsaicin-Lösungen aufgenommen. Die Prüfer werden dabei angehalten zu definierten Zeitpunkten ihr Schärfeempfinden auf einer 100 mm Skala zum Ausdruck zu bringen. Für den Zeit-Intensitätsverlauf werden aus diesen Skalenwerten zum jeweiligen Zeitpunkt die Mittelwerte berechnet und gegen die Analysenzeit (in Sekunden) aufgetragen.

Abb. 14 zeigt einen typischen Meßverlauf. Das stärkste Schärfeempfinden erfolgt dabei im Mittel zwischen 12 und 30 sec, um dann wieder abzunehmen. Die Schärfe wird nach ca. 5 min nur noch verhältnismäßig schwach wahrgenommen und ist nach etwa 10 min bei den meisten Prüfern weitgehend abgeklungen.

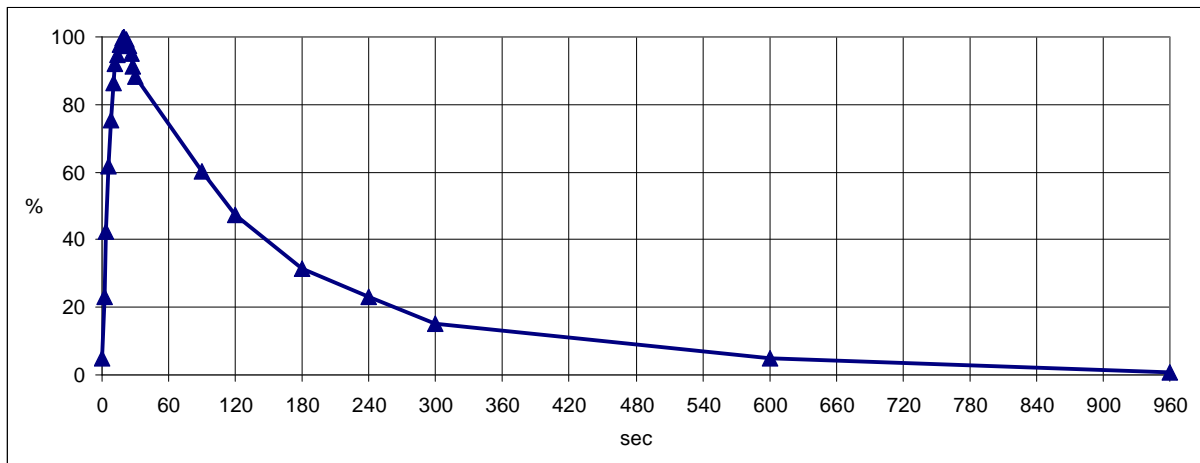


Abbildung 14: Typischer Zeit (sec) - Intensitäts (%) - Verlauf beim Verkosten einer Capsaicin-Lösung (3,5 ppm). (maximale Intensität = 100 %).

Da beim Scoville-Test [76,77] zur humansensorischen Schärfe-Klassifizierung von Capsicumfrüchten die Verkostung in Zuckerlösungen erfolgt, sollte Prüfergruppe I nun testen, ob ein Unterschied zwischen der Verkostung in Leitungswasser bzw. in 4-%iger Zuckerlösung besteht. Wie Vorversuche gezeigt haben, verursacht der Zusatz von bis zu 4% Saccharose zu einer wässrigen Lösung von Capsaicin (Reinheit 97 %, 3,5 ppm) keinen nennenswerten süßen Geschmackseindruck. Obwohl der Geschmacksschwellenwert von Saccharoselösungen mit ca. 0,4 % um den Faktor 10 niedriger liegt, überdeckt hier offenbar das Schärfeempfinden die Süße. In Abb. 15 ist der Zeit-Intensitäts-Verlauf in reinem Wasser und Saccharose-Lösung (4 %) gegenübergestellt.

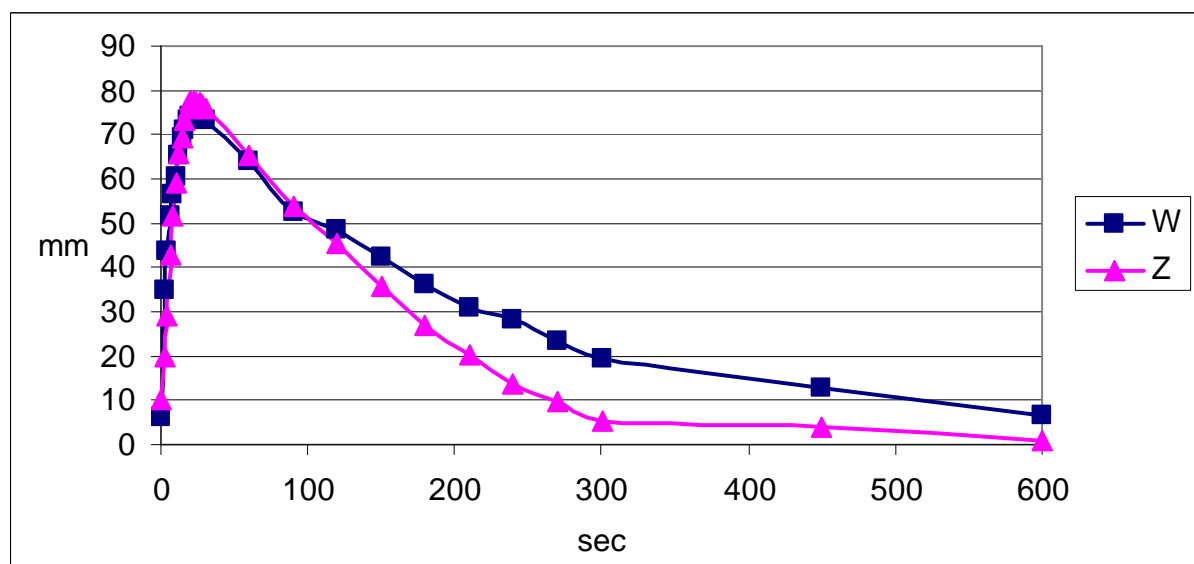


Abbildung 15: Zeit [sec] - Intensitäts [mm] - Verlauf von Capsaicin-Lösungen (3,5ppm, W: Wasser, Z: 4% Zuckerlösung) durch Prüfergruppe I.

Nach ihrer subjektiven Einschätzung der beiden Proben gefragt, empfinden 9 von den 21 Prüfern die wässrige Probe als unangenehmer scharf, 9 vermerken, dass in

der wässrigen Probe die Schärfe länger anhält und nur 3 Prüfer beurteilen die Zuckerlösung als unangenehm schärfer. Dass die Schärfe in der wässrigen Lösung länger anhält ergibt sich auch aus dem Zeit-Intensitäts-Verlauf in Abb. 15.

Weiterhin wird versucht zu lokalisieren wo die Schärfeempfindung am stärksten ist. Hierzu sollen die Prüfer nach 30 sec (im Maximum der Wahrnehmung) und nach 300 sec (im Ausklingen der Wahrnehmung) die Intensität (0= nicht wahrnehmbar, 5 = sehr stark) in verschiedenen Bereichen der Mundhöhle (Zu-Sp = Zungenspitze, Zu-Ra = Zungenrand, Zu-Mi = Zungenmitte, Zu-Gr = Zungengrund, Gau-o = Gaumen oben, Gau-s = Gaumen seitlich, Rach = Rachen) beurteilen. Die jeweiligen Mittelwerte sind in Abb. 16 dargestellt.

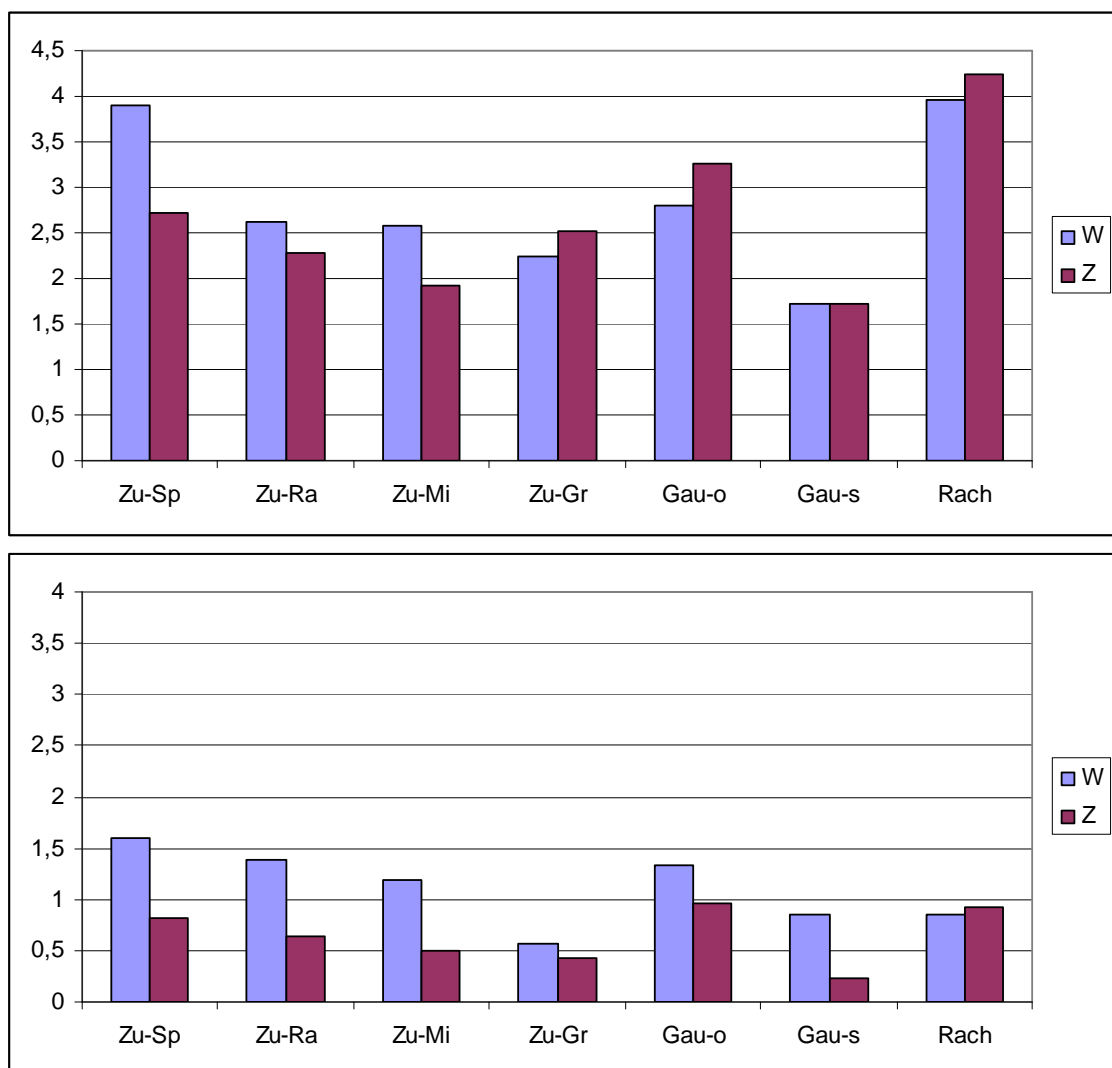


Abbildung 16: Intensität der Schärfe von Capsaicin-Lösungen (3,5 ppm W: Wasser, Z: 4%ige Zuckerlösung) in verschiedenen Bereichen der Mundhöhle nach 30 sec (oben) bzw. 300 sec (unten).

Nach 30 sec wird die Schärfe besonders im Rachen und am oberen Gaumen wahrgenommen. Der Zuckerzusatz mindert die Schärfe an der Zungenspitze, wo sich bekanntermaßen die meisten Süßrezeptoren befinden. Nach 300 sec zeigt sich im Wesentlichen das gleiche Bild, jedoch mit weitaus geringeren Intensitäten. Auch hier

mindert der Zuckerzusatz das Schärfeempfinden in den vorderen und seitlichen Bereichen der Zunge und des Gaumens.

Um die Reproduzierbarkeit solcher Messungen zu überprüfen, wird die zuckerhaltige Capsaicin-Lösung einer zweiten Prüfergruppe vorgesetzt, die ebenfalls den Zeit-Intensitätsverlauf aufzeichnen soll. Es ergibt sich dabei ein nicht wesentlich verschiedener Verlauf (Abb. 17).

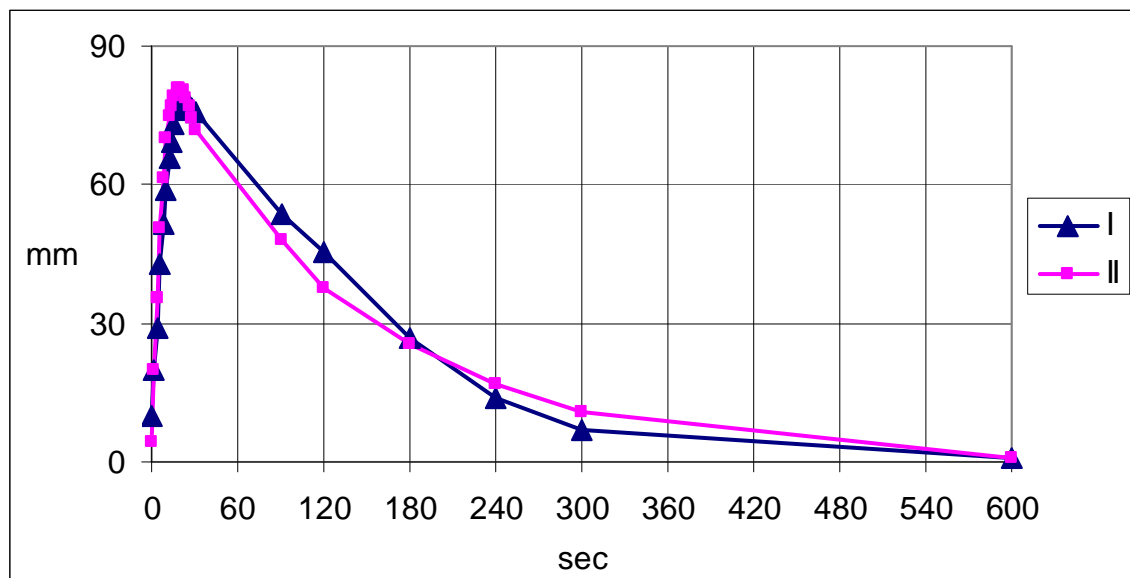


Abbildung 17: Zeit [sec] - Intensitäts [mm] - Verlauf einer Capsaicin-Lösung (97 %, 3,5ppm, 4% Zuckerlösung) durch die Prüfergruppen I und II.

Daneben wird mit dieser Prüfergruppe überprüft, ob ein Unterschied in der Schärfe zwischen einer natürlichen Capsaicinoid-Mischung und reinem Capsaicin (97%) besteht. Auch hier sind die Unterschiede nicht sehr gravierend, wenngleich die Schärfe des Gemisches als ein wenig nachhängender empfunden wird.

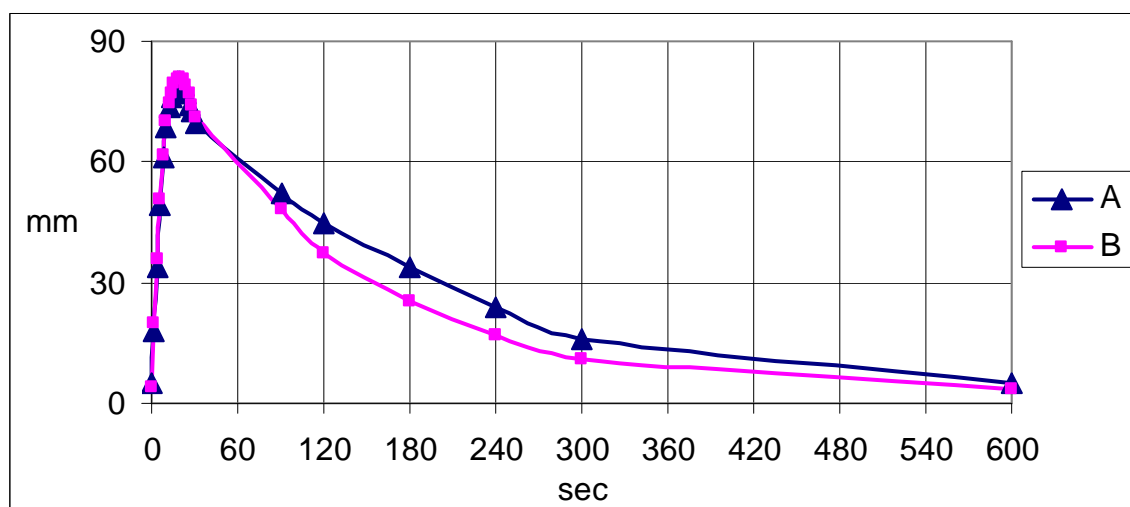


Abbildung 18: Zeit [sec] - Intensitäts [mm] - Verlauf von Capsaicin-Lösungen (je 3,5 ppm, A: natürliches Gemisch, B: Capsaicin 97%) durch die Prüfergruppe II.

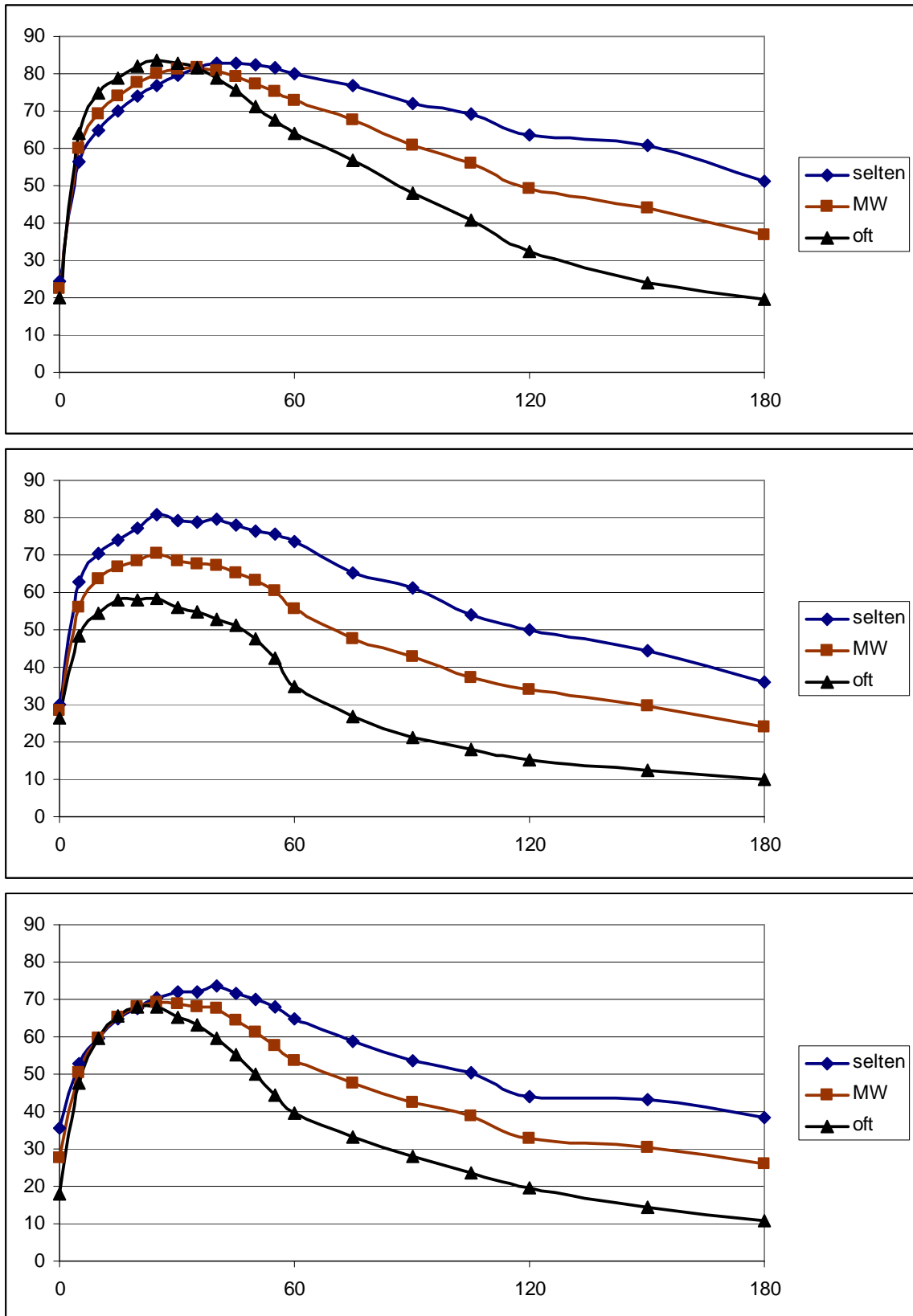


Abbildung 19: Zeit [sec] - Intensitäts [mm] - Verlauf bei verschiedenen Capsicumextrakten (oben: Tabasco, mitte: Laotian, unten: Cayena) durch die Prüfergruppe III (26 Prüfer), jeweils Mittelwerte der Intensitäten von Prüfern die selten bzw. oft scharf essen und Mittelwert (MW) aller Prüfer

Mit Prüfergruppe III (26 Prüfer) wird untersucht, ob zwischen verschiedenen scharfen Capsicumextrakten unterschieden werden kann. Dazu werden die Früchte der drei *C. frutescens* Varietäten getrocknet, mit Ethanol extrahiert und in wässrigen Lösungen zur Aufnahme des Zeit-Intensitäts-Verlaufes angeboten. Zur differenzierteren Betrachtung wird dabei nach der Häufigkeit des Konsums scharfer Speisen gefragt. Die angebotenen Lösungen enthalten 3,7 ppm (Tabasco), 1,2 ppm (Laotian) und 1,1 ppm (Cayena) an Gesamt-Capsaicinoiden.

Aus den Ergebnissen (Abb. 19) geht klar hervor, dass Personen, die über wenig Erfahrung im Konsum mit Capsicumfrüchten verfügen, die Schärfe als intensiver bzw. länger anhaltend empfinden, als solche die mit dieser Empfindung vertrauter sind. Vergleicht man die Mittelwerte aller Prüfer, ist eine Differenzierung zwischen dem schärferen Extrakt der Tabasco-Früchte und den weniger scharfen beiden anderen Extrakten möglich (Abb. 20), wobei eine humansensorische Feindifferenzierung zwischen den beiden Extrakten mit ähnlichen Capsaicinoidgehalten offensichtlich nicht eindeutig gelingt. Die im Capsaicinoidgehalt deutlich verschiedenen Proben unterscheiden sich nicht nur hinsichtlich der wahrgenommenen Intensität, sondern auch bezüglich der zeitlichen Wahrnehmung (Tab. 6).

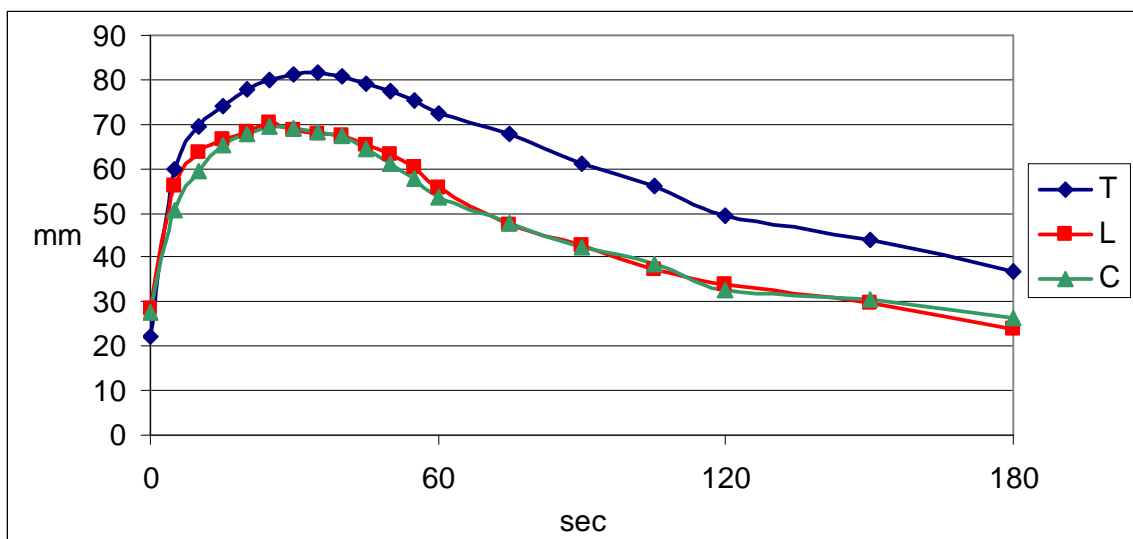


Abbildung 20: Zeit [sec] - Intensitäts [mm] - Verlauf verschiedener Capsicumextrakte mit unterschiedlichen Capsaicinoidgehalten (T: Tabasco 3,7 ppm, L: Laotian 1,2 ppm, C: Cayena, 1,1 ppm) durch die Prüfergruppe III (26 Prüfer, Mittelwerte).

Tabelle 6: Zeitraum (individuelle Mittelwerte in sec) des stärksten Schärfeempfindens (> 95 % vom Maximalwert), bei der Verkostung verschiedener Capsicumextrakte mit unterschiedlichen Capsaicinoidgehalten (vgl. Abb.)

	Tabasco, 3,7 ppm	Laotian, 1,2 ppm	Cayena, 1,1 ppm
Mittelwert	28-59	22-37	20-40
Prüfer die oft scharf essen	20-45	18-27	14-27
Prüfer die selten scharf essen	36-72	26-47	25-51

3.2.7 Theoretische Überlegungen

Nach dem Gesetz von Weber und Fechner (DIN 10966) besteht ein logarithmischer Zusammenhang zwischen dem Reiz ($R = \text{response}$, Intensität auf einer Zahlenskala, z.B. 0-10) und der Stoffkonzentration ($S = \text{stimulus}$) der den Reiz verursachenden Substanzen.

$R = k * \log (S/S_0) = k * (\log S - \log S_0)$, wobei S_0 die Reizschwelle darstellt.

Definiert man $R = 1$ bei der Erkennungsschwelle (S_E), ergibt sich

$$1 = k * (\log S_E - \log S_0) \quad \text{bzw.} \quad k = 1 / (\log S_E - \log S_0)$$

Mit den publizierten [62,64] Reiz- (0,038 ppm) und Erkennungsschwellenwerten (0,061 ppm) von Capsaicin ergibt sich: $k = 4,865$.

Definieren wir die vorgegebene 100 mm Skala als Intensitätsskala mit den Reizwerten 0-10 und bilden wir für die 3 Proben (T, L und C) jeweils den Mittelwert der in den Einzelprüfungen vergebenen maximalen Intensitäten, lassen sich daraus anhand der bekannten Capsaicinoidkonzentrationen ebenfalls k-Werte berechnen. Die entsprechenden Kurven sind in Abb. 21 wiedergegeben.

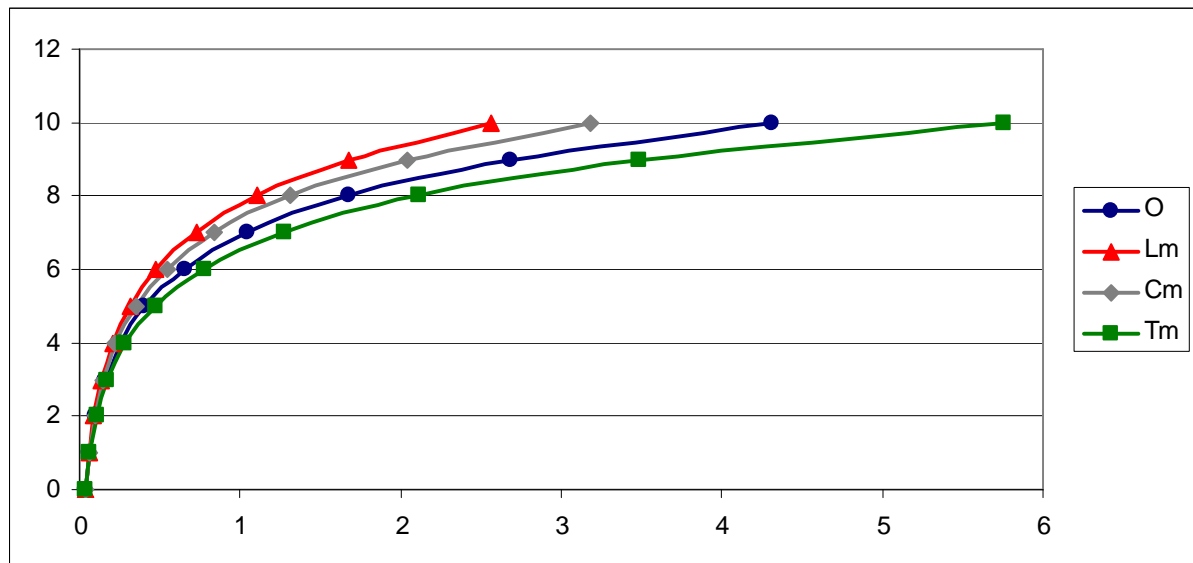


Abbildung 21: Theoretischer Zusammenhang zwischen Capsaicinoid-Konzentration (ppm) und Intensität der Schärfe (cm Skala) nach Weber-Fechner (DIN 10966), berechnet über die Mittelwerte der Intensitätsangaben aller Prüfer (Lm, Cm und Tm), verglichen zur Kurve aus den publizierten Schwellenwerten (O).

Die relativ breite Streuung dieser Kurven verdeutlicht die Problematik der Reproduzierbarkeit solcher humansensorischen Tests mit ungeübten Prüfern. Berücksichtigt man hingegen nur die Urteile der Prüfer, die ihren Angaben zufolge häufig scharf essen und mittelt deren maximalen Intensitätsurteile (L_o , C_o , T_o), berechnen sich die k-Werte zu 4,92 (L_o), 4,90 (C_o) und 4,61 (T_o) und besonders die Kurven für L_o und C_o nähern sich deutlich der aus den publizierten Schwellenwerten errechneten Kurve an (Abb. 22).

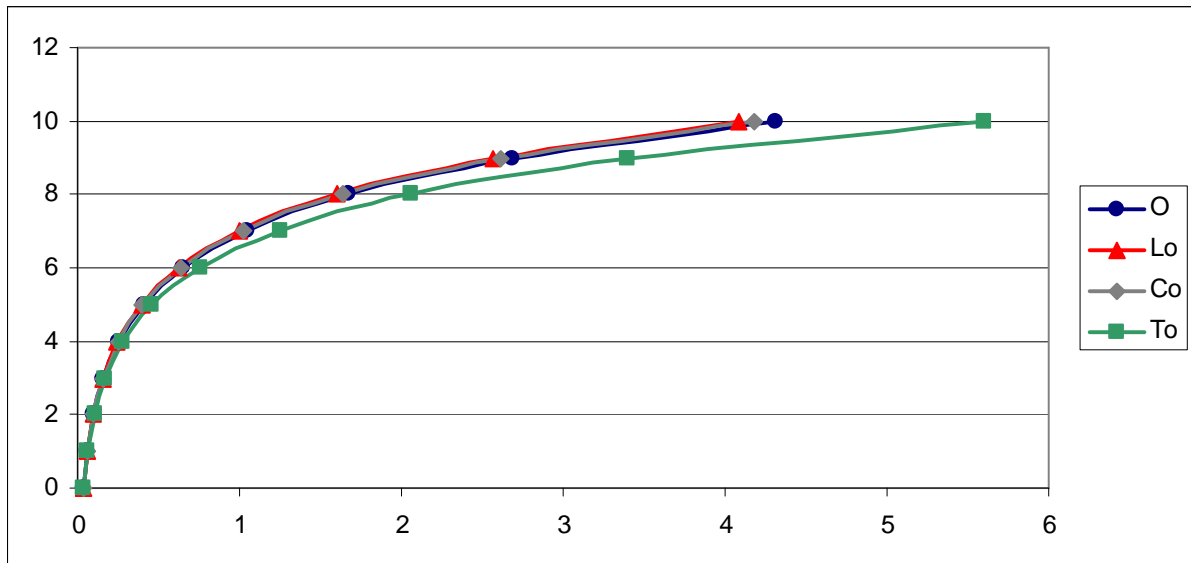


Abbildung 22: Theoretischer Zusammenhang zwischen Capsaicinoid-Konzentration (ppm) und Intensität der Schärfe (cm Skala) nach Weber-Fechner (DIN 10966), berechnet über die Mittelwerte der Intensitätsangaben von Prüfern, die oft scharf essen (Lo, Co und To), verglichen zur Kurve aus den publizierten Schwellenwerten (O).

Diese theoretischen Überlegungen können in der Praxis herangezogen werden, um z. B. ein Sensorik-Panel auf die Unterscheidung von Capsaicinkonzentrationen zu trainieren. Theoretisch müsste ein Panel in der Lage sein, bei einer Messreihe mit 0,06 (R=1), 0,1 (R=2), 0,16 (R=3), 0,25 (R=4), 0,4 (R=5), 0,65 (R=6), 1,04 (R=7), 1,7 (R=8), 2,7 (R=9) und 4,3 ppm (R=10) Capsaicin die Intensitätsunterschiede zu erkennen.

3.3 Sonstige hochsiedende Capsaicinoid-Begleitstoffe

3.3.1 N-Methylamide

Bei der gaschromatographischen Analyse der Capsaicinoide fällt in den meisten Proben eine früher eluierende Peakgruppierung (Nr.1-5 in Abb. 23) auf. Durch GC-MS-Analyse konnte geklärt werden, dass es sich dabei um N-Methylamide längerkettiger verzweigter und unverzweigter Fettsäuren handelt.

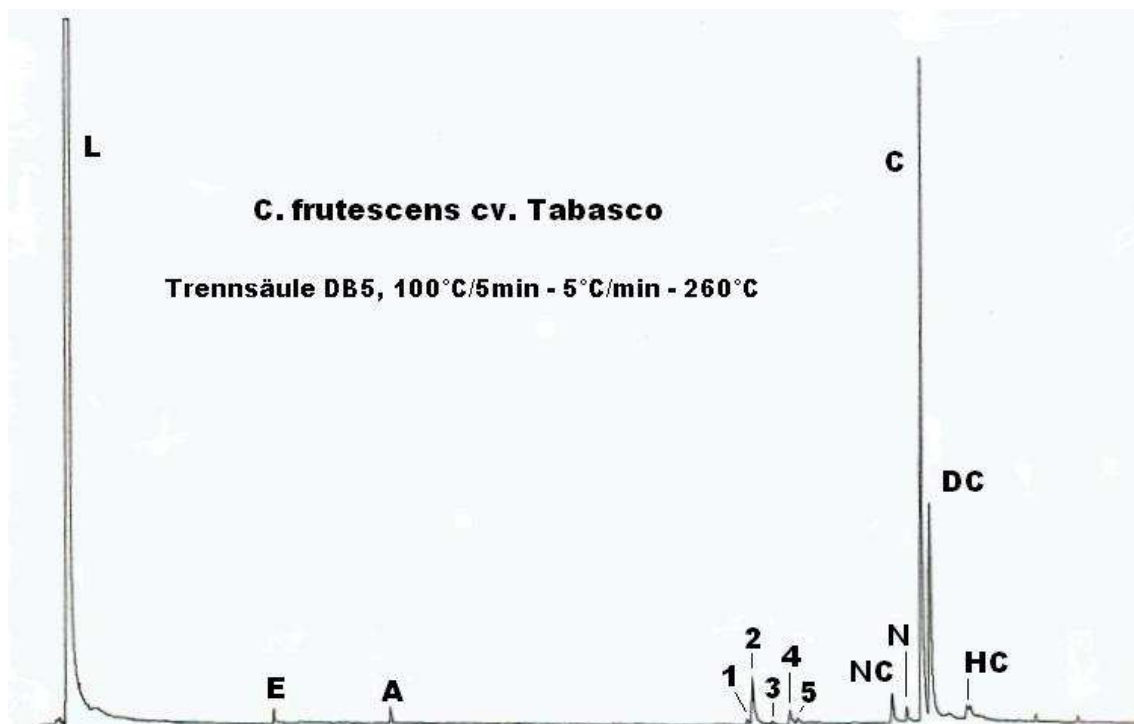


Abbildung 23: GC-Lauf zur Capsaicinoidbestimmung (L = Lösungsmittel Aceton, E = Ester, A = Amid, NC = Nordihydrocapsaicin, N = N-Vanillyl-Nonanamid, C = Capsaicin, DC = Dihydrocapsaicin, HC = Homocapsaicin)

Tabelle 7: In Capsicumextrakten identifizierte homologe N-Methylamide

Nr.	RI	N-Methyl- -amid	MG	m/e
	2101	-Pentadecan-	255	73,43,72,114,255,86 - 198,240
1	2151	-14-Methyl-12?-Pentadecen-	267	267,60,43,72,73,86 - 212,224,252
2	2165	-14-Methylpentadecan-	269	73,72,43,269,114,86,60 - 226,254
3	2203	-Hexadecan-	269	73,43,269,72,114,86 - 212,254
4	2246	-15-Methyl-13?-Hexadecen-	281	281,73,60,72,86,114 - 226,238,266
5	2266	-15-Methylhexadecan-	283	73,72,43,283,114,86,60 - 240,268

Neben charakteristischen Fragmenten bei m/e 73, 72, 60 und 43, weisen alle länger-kettigen gesättigten N-Methylamide die durch Abspaltung von unterschiedlich langen Alkylresten aus dem Säureanteil hervorgehenden Fragmente m/e 86, 100, 114, 128, 142, 156, 170, 184 etc. auf (vgl. Abb. 24). Die Kettenlänge des Acylrestes lässt sich aus den jeweils recht ausgeprägten Molekular-Peaks ableiten. Die endständig methylverzweigten Acylreste zeigen ein markantes Massenbruchstück bei $M^+ - 43$ (Isopropyl-Abspaltung), welches bei den nicht verzweigten Homologen weniger deutlich ausgeprägt ist.

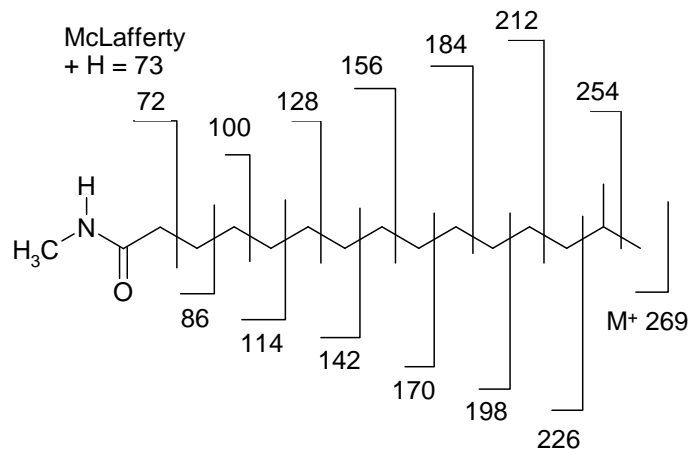


Abbildung 24: Fragmentierung von N-Methyl-14-Methylpentadecanamid

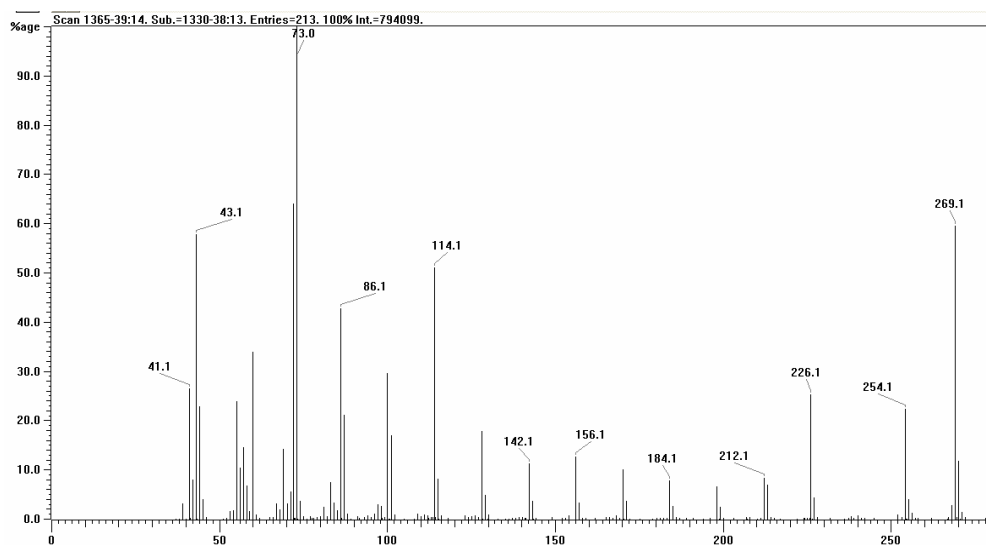


Abbildung 25: Massenspektrum des als N-Methyl-14-Methylpentadecanamid identifizierten Capsicum-Inhaltsstoffes

Die ungesättigten Homologen zeichnet neben der Methyl- ($M^+ - 15$) und Isopropylabspaltung ($M^+ - 43$) auch ein Fragment $M^+ - 55$ aus. Die Lage der Doppelbindung kann aus den Massenspektren nicht zweifelsfrei erschlossen werden. Das Fragmentierungsmuster deutet aber darauf hin, dass die Doppelbindung in der Nähe der Isopropylgruppe sitzt. Die für gesättigte Methylamide typischen Fragmente sind nämlich bis m/e 184 recht ausgeprägt vorhanden, was bei allylischer Spaltung bedeutet, dass die Position der Doppelbindung $> C12$ sein dürfte). In Analogie zu

den strukturell und vermutlich auch biosynthetisch verwandten Capsaicinoiden erscheinen 14-Methyl-12-Pentadecen- und 15-Methyl-13-Hexadecen-N-Methylamid als die wahrscheinlichsten Strukturvorschläge.

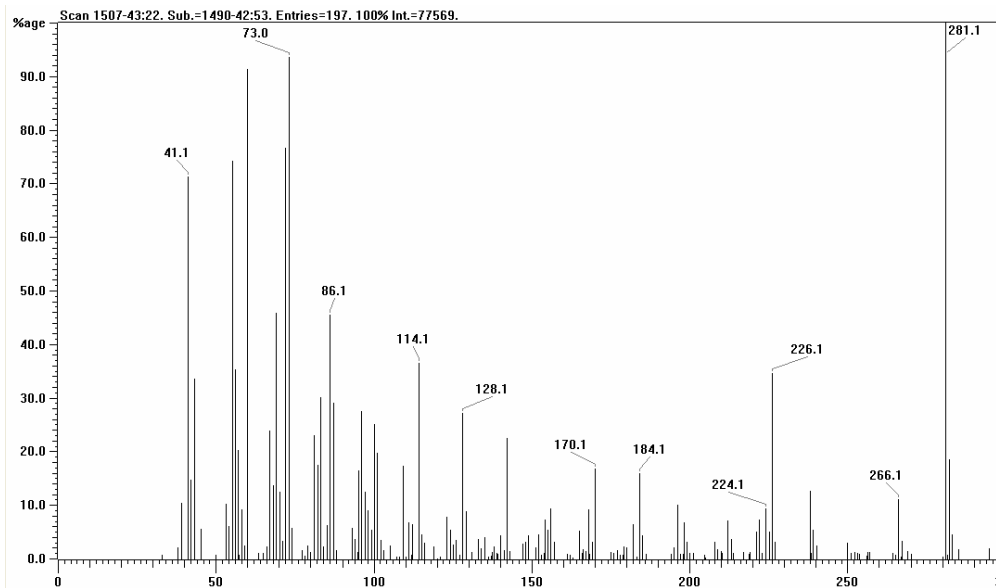


Abbildung 26: Massenspektrum des als N-Methyl-15-Methyl-13?-Hexadecenamid identifizierten Capsicum-Inhaltsstoffes.

Diese Methylamide treten besonders in Proben mit hohen Capsaicinoidgehalten auf. Auch in *C. annuum* cv. Zamora sind sie nachweisbar (Tab. 8). Sehr hohe Gehalte weisen die Vertreter von *C. frutescens* auf, während im *C. chinense* Kultivar trotz des sehr beachtlichen Capsaicinoidgehaltes allenfalls Spuren der N-Methylamide gefunden werden.

Tabelle 8: N-Methylamide in verschiedenen Capsicumproben (ppm).

Capsicumart	Kultivar	Proben- material	14-Me- C-15	14-Me- C15en	14-Me- C15	C-16	15-Me- C16-en	15-Me- C16
<i>chinense</i>	994	alles			1		2	
<i>frutescens</i>	Tabasco	alles		42	185		45	21
<i>frutescens</i>	Tabasco	SW/SA	33	47	427	30	183	100
<i>frutescens</i>	Cayena	alles		18	214		62	15
<i>frutescens</i>	Laotian	alles		3	167		3	
<i>pubescens</i>	CGN	alles	4	1	29	3	2	2
<i>pubescens</i>	1225	alles			2			
<i>baccatum</i>	1226	alles			2			
<i>baccatum</i>	1226	SW	1	2	55	2	5	2
<i>baccatum</i>	1058	alles			1			
<i>annuum</i>	Aci sivri	alles		1	45	1	3	2
<i>annuum</i>	Zamora	alles	1		5	1		1

SW = Scheidewand, SA = Samen, C-15 = N-Methyl-Pentadecanamid, 14-Me-C15en = N-Methyl-14-Methylpentadecanamid, 14-Me-C15 = N-Methyl-14-Methylpentadecanamid, C-16 = N-Methyl-Hexadecanamid, 15-Me-C16en = N-Methyl-15-Methylhexadecanamid, 15-Me-C16 = N-Methyl-15-Methylhexadecanamid.

In den milden *C. annuum* Kultivaren Poblano, Piquillo, V109, del Bierzo, de Senize und Doux d'Alger sind keine N-Methylamide nachweisbar. In den schärferen Sorten Chile de Arbol, Aci sivri und Serrano finden sich zwar im Fruchtfleisch keine N-Methylamide, jedoch beachtliche Konzentrationen in den Capsaicin-haltigen inneren Bereichen (Scheidewände mit Samen). Bei den Kultivaren Jalapeno und Big Jim, wo Scheidewände und Samen getrennt untersucht wurden, zeigt sich, dass die N-Methylamide hier ausschließlich in den Scheidewänden vorliegen (Abb. 27). Die Lokalisierung in den Scheidewänden verdeutlichen auch die Messwerte von *C. frutescens* cv. Laotian (Abb. 28).

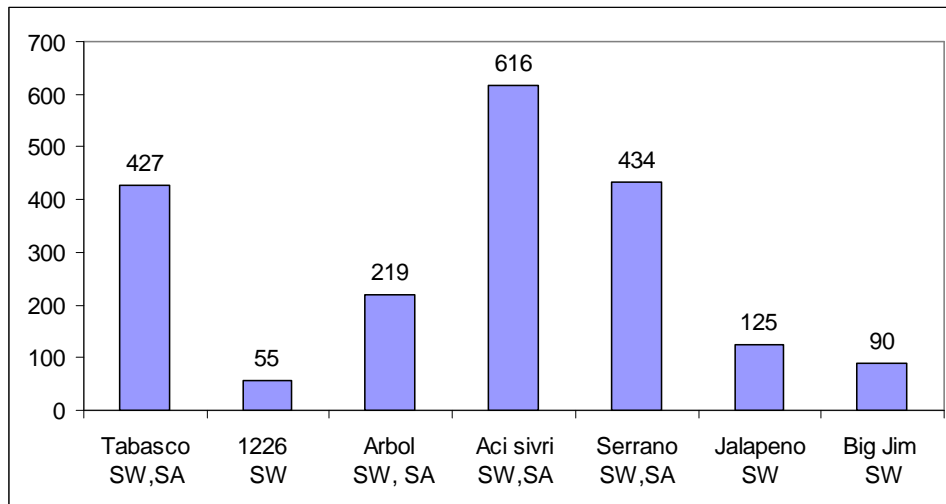


Abbildung 27: Gehalt (ppm) an N-Methyl-14-Methylpentadecanamid in Samen und Scheidewänden von Capsicum Kultivaren.

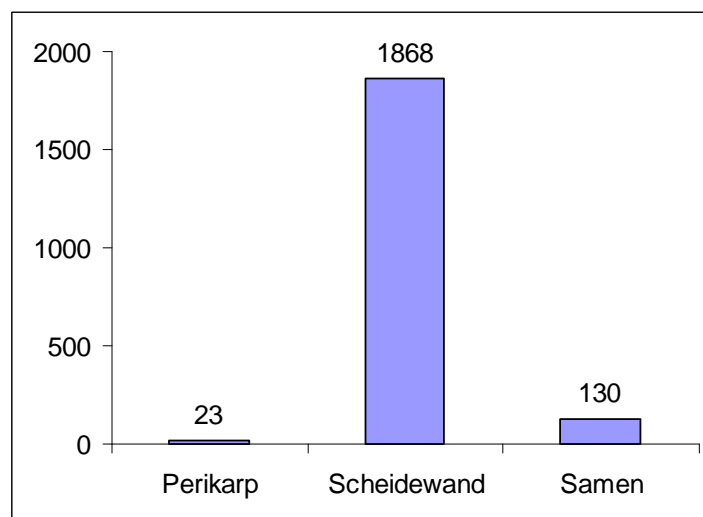


Abbildung 28: Gehalt (ppm) an N-Methyl-14-Methylpentadecanamid in Kompartimenten von *C. frutescens* cv. Laotian

3.3.2 Sonstige Amide

Besonders in Sorten mit sehr hohem Capsaicinoidgehalt (z.B. *C. chinense* cv. 994, *C. frutescens* cv. Tabasco) findet sich in Lösungsmittlextrakten 8-Methyl-6-Nonenamid (A in Abb. 23), meist von geringeren Mengen an 8-Methylnonanamid sowie anderen Homologen begleitet (Tab. 9). Diese Amide sind auch in der zu Referenzzwecken untersuchten kommerziell erhältlichen Capsaicin-Mischung in Spuren nachweisbar und entstehen in beachtlichen Mengen beim Kochen dieser Mischung in KOH (siehe Material & Methoden). *C. pubescens* cv. CGN enthält überwiegend das gesättigte 8-Methylnonanamid, während in Samen und Scheidewänden von *C. baccatum* cv. 1226 8-Methyl-6-Nonenamid und 8-Methylnonanamid in gleicher Konzentration vorliegen.

Tabelle 9: Säureamide in Samen und Scheidewänden von *C. frutescens* cv. Tabasco

	RI	m/e	Peakfläche m/e 59 (x 10 ⁶)
7-Methyloctanamid	1416	59,72-155	13
Nonanamid	1454	59,72-155	9
8-Methyl-6-Nonenamid	1503	59,72-169	394
8-Methylnonanamid	1519	59,72-171	275
Decanamid	1554	59,72-171	9
9-Methyl-7-Decenamid	1599	59,72-183	7
9-Methyldecanamid	1619	59,72-185	7

3.3.3 Capsinoide

Capsaicinoid-Analoga mit einer Estergruppierung statt der Amidbindung werden Capsinoide genannt. Bislang wurden in Capsicumfrüchten Capsiat, Dihydrocapsiat und Nordihydrocapsiat identifiziert [153,154].

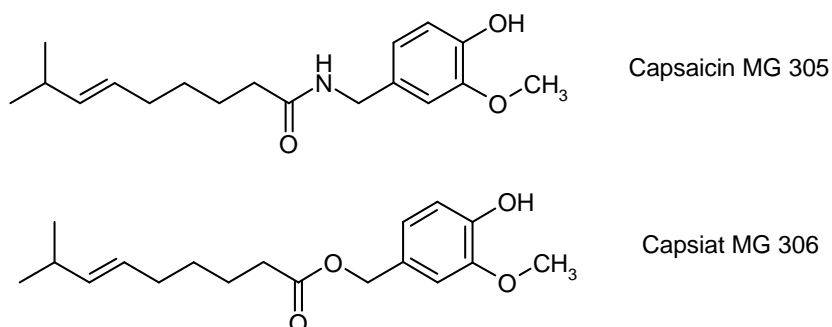


Abbildung 29: Vergleich der Strukturformeln von Capsaicin und Capsiat

Ester von Vanillylalkohol mit längerkettigen Fettsäuren sind massenspektrometrisch leicht an ihren Hauptfragmenten m/e 137 (4-Hydroxy-3-Methoxy-benzyl-Rest) und m/e 154 (Vanillylalkohol), sowie an dem recht ausgeprägten Molekularion zu erkennen [154]. Beim Capsiat mit seinem ungesättigten Acylrest ist m/e 154 weniger

deutlich ausgeprägt. Die bisher noch nicht als Naturstoffe beschriebenen kürzerkettigen Homologen können aufgrund ihrer Molekular-Peaks und ihrer Retentionsindizes als 2- und 3-Methylbutanoate und 4-Methylpentanoat charakterisiert werden. Die beiden Methylbutanoate lassen sich anhand der Minorfragmente m/e 60 (3-Methylbutanoat) und m/e 74 (2-Methylbutanoat) eindeutig differenzieren [155]. Analog zu den Capsaicinoiden, dürfte es sich bei den später eluierenden Homologen N und D mit gleichem Molekulargewicht wie 7MO und 8MN (Tab. 10) um die unverzweigten Vanillylester handeln.

Tabelle 10: in Capsicumarten nachgewiesenen Vanillylester

Ester	Vanillyl-	MG	RI	m/e (%)
2MB	-2-Methylbutanoat	238	1795	137 (100), 154 (36), 238 (30)
3MB	-3-Methylbutanoat	238	1803	137 (100), 154 (72), 238 (41)
4MP	-4-Methylpentanoat	252	1917	137 (100), 154 (60), 252 (29)
7MO	-7-Methyloctanoat	294	2216	137 (100), 154 (61), 294 (30)
8MNen	-8-Methyl-6-Nonenoat	306	2301	137 (100), 138 (10), 306 (7)
8MN	-8-Methylnonanoat	308	2318	137 (100), 154 (58), 308 (28)
9MD	-9-Methyldecanoat	322	2418	137 (100), 154 (49), 322 (15)
N	-Nonanoat	294	2254	137 (100), 154 (66), 294 (20)
D	-Decanoat	308	2355	137 (100), 154 (69), 308 (22)

Der Gehalt dieser Ester ist meist zu klein, um bei der gaschromatographischen Analyse der Acetonextrakte detektiert zu werden. Daher können die Vanillylester nur in einigen, mittels GC-MS untersuchten Proben nachgewiesen werden (siehe Tab. 11). Mengenmäßig dominiert in den meisten Vanillylester-haltigen Proben das Capsiat (Vanillyl-8-Methyl-6-Nonenoat), begleitet von Dihydrocapsiat (Vanillyl-8-Methylnonanoat) und Nordihydrocapsiat (Vanillyl-7-Methyloctanoat). Gesättigte unverzweigten Vanillylamide weist nur *C. pubescens* cv. CGN auf. In *C. chinense* cv. 994 waren auch die kürzerkettigen Homologen (2- und 3-Methylbutanoat, 4-Methylpentanoat) nachweisbar.

Tabelle 11: Gehalt (ppm) an Vanillylestern in einigen Capsicumkultivaren.

Capsicum	Kultivar	MG	2MB	3MB	4MP	7MO	8MNen	8MN	9MD	N	D
			238	238	252	294	306	308	322	294	308
<i>baccatum</i>	1226	F	0	0	0	0	<0,1	0	0	0	0
<i>baccatum</i>	1226	S	0	0	0	1	9	0,8	0	0	0
<i>baccatum</i>	1058	A	0	0	0	0	<0,1	0	0	0	0
<i>pubescens</i>	1225	A	0	0	0	<0,1	0,4	0,2	0	0	0
<i>pubescens</i>	CGN	A	0	0	0	0,2	2	2	0,4	0,1	<0,1
<i>chinense</i>	994	A	0,2	2	1	0,4	6	0,2	0	0	0
<i>frutescens</i>	Tabasco	S	0	0	<0,1	0	4	0	0	0	0
<i>annuum</i>	Aci sivri	A	0	0	0	<0,1	0,2	0	0	0	0
<i>annuum</i>	Zamora	A	0	0	0	0	0	0	0	0	0
<i>annuum</i>	Piquillo	A	0	0	0	0	0	0	0	0	0

F = Fruchtfleisch, S = Scheidewände und Samen, A = alles. Abkürzungen vgl. Tab.10

3.3.4 Freie Fettsäuren

Neben den strukturell mit den Capsaicinoiden nahe verwandten Säureamiden und Vanillylestern liegen in den Lösungsmittel-extrakten auch zahlreiche freie Fettsäuren vor. Bei der gaschromatographischen Analyse auf der Dünnschicht-Trennsäule (TS2) sind kurzkettige Säuren (RI < 900) unter den gewählten GC-Bedingungen nicht vom Lösungsmittel getrennt. Auf der Dickfilm-Trennsäule (TS1) wird nach 30 min (RI 1900) die Endtemperatur von 250°C erreicht. Die danach im isothermen Bereich eluierenden polaren Komponenten weisen Peakverbreiterung und ein deutliches Tailing auf und sind daher zumeist nicht mehr vernünftig auswertbar. Die Methylbuttersäuren, 4-Methylpentansäure, 8-Methyl-6-Nonensäure und die unverzweigten länger-kettigen Fettsäuren können durch Vergleich mit authentischen Referenzsubstanzen identifiziert werden. Bei den endständig-methylverzweigten Säuren geben Molekular-Peaks und ausgeprägte Isopropylabspaltung (MG - 43) sowie die Retentionsindizes hinreichende Bestätigung der postulierten Strukturen.

Tabelle 12: Freie Fettsäuren in einem Lösungsmittel-extrakt aus *C. chinense* cv. 994

Säuren		RI TS2	RI TS1	MG	m/e
3-Methylbuttersäure			802	102	60,43,87
2-Methylbuttersäure			811	102	74,57,41,87
4-Methylpentansäure		948	919	116	57,41,74,73,60
4-Methyl-2-Pentensäure		979	950	114	41,69,59,114,99,57
2-Methyl-2-Pentensäure ?		1002	969	114	69,41,114,96
2-Hexensäure ?		1025	991	114	73,41,99,55,114,69
8-Methyl-6-Nonensäure	i10=	1322	1307	170	69,55,41,170,137,152
8-Methylnonansäure	i10	1336	1323	172	57,41,60,73,129,172
Methyl-Tridecensäure ?		1709	1705	226	55,69,153,226
Tetradecansäure	14	1762	1762	228	73,60,57,43,129,228
13-Methyltetradecansäure	i15	1826	1824	242	43,57,73,60,129,199,242
Pentadecansäure	15	1864	1863	242	43,73,60,57,129,242
Methyl-Pentadecensäure ?	i16=	1913	1911	254	69,56,55,41,83,97,254,181
14-Methylpentadecansäure	i16	1929	1929	256	43,73,57,60,129,213,256
9-Hexadecensäure ?	16:1	1946	1951	254	55,69,41,83,97,236,254
Hexadecansäure	16	1969	1965	256	73,43,57,60,129,256
15-Methylhexadecansäure	i17	2029		270	57,43,60,73,129,270,227
Heptadecansäure	17	2068		270	43,73,57,60,129,270
Methyl-Heptadecensäure ?	i18=	2106		282	69,56,55,41,83,97,209,264
16-Methylheptadecansäure	i18	2130		284	43,57,73,60,129,241,284
Linolsäure	18:2	2136	2145	280	41,55,67,81,95,280
Linolensäure	18:3	2144	2152	278	55,41,79,95,67,108,278
Octadecansäure	18	2164		284	73,43,57,60,129,284

? = Position der Methylverzweigung und Lage der Doppelbindung nicht zweifelsfrei geklärt

Drei typische Beispiele für die quantitative Verteilung dieser Fettsäuren zeigt Abb. 30. Während in *C. pubescens* cv. 1225 vorwiegend unverzweigte Fettsäuren (besonders Palmitinsäure) vorliegen, weist *C. frutescens* cv. Tabasco auch hohe Anteile an methylverzweigten Säuren (besonders 13-Methyl-Tetradecansäure) auf. In *C. chinense* cv. 994 finden sich neben der in allen Proben deutlich vorhandenen Linolensäure beachtliche Gehalte an ungesättigten methylverzweigten Fettsäuren (Methylpentadecen- und Methylheptadecensäure).

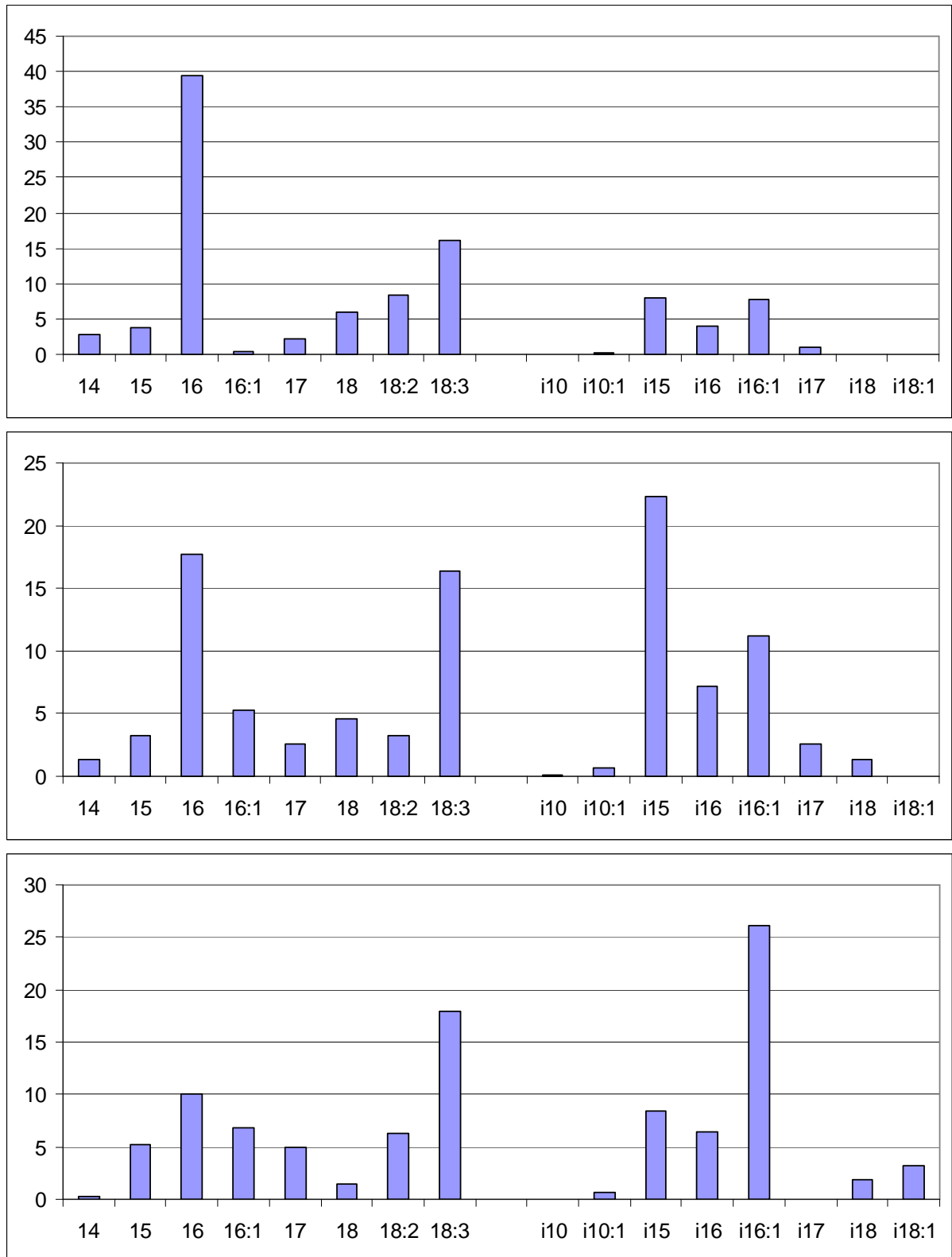


Abbildung 30: Prozentuale Verteilung freier Fettsäuren in Lösungsmittelextrakten aus *C. pubescens* cv. 1225 (oben), *C. frutescens* cv. Tabasco (mitte) und *C. chinense* cv. 994 (unten). Abkürzungen siehe Tab. 12.

3.3.5 Nor-Carotinoide

In den Lösungsmittelextrakten der untersuchten Capsicumproben finden sich auch einige im Dampfraum nicht nachweisbare Nor-Carotinoide. In den meisten Proben ist 3-Hydroxy- β -Damascon (RI 1630, m/e 69, 175, 208, 121, 193), aus dem das besonders in getrocknetem Paprikapulver sensorisch prägende β -Damascon hervorgehen kann (Abb. 31), enthalten. Daneben können 3-oxo-7,8-dihydro- α -Ionon (RI 1701, m/e 43, 135, 109, 151, 208) und 3-oxo-7,8-dihydro- α -Ionol (RI 1729, m/e 135, 108, 210) identifiziert werden. Weiterhin liegen in den mittels GC-MS untersuchten Capsicumextrakten einige Verbindungen vor (RI 1483, m/e 109, 82, 208; RI 1495, m/e 69, 124, 125, 208; RI 1517, m/e 43, 108, 150, 206; RI 1616, m/e 43, 125, 208, 109, 82, 152 und RI 1658, m/e 43, 125, 123, 224), bei denen es sich ebenfalls um nor-Carotinoide handeln dürfte, deren Strukturaufklärung aber im Rahmen dieser Arbeit nicht weiterverfolgt wurde.

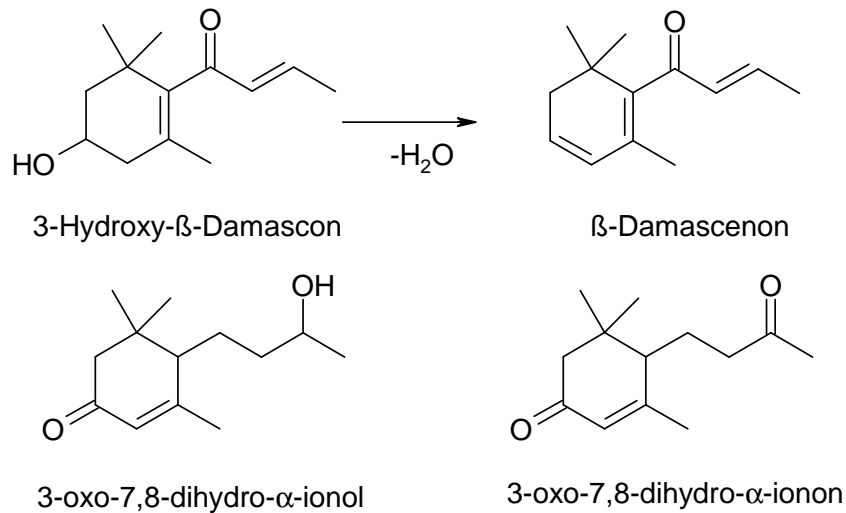


Abbildung 31: Nor-Carotinoide in Lösungsmittelextrakten aus Capsicumfrüchten

3.3.6 sonstige Bestandteile

Bei weiteren nicht näher identifizierten Verbindungen dürfte es sich um ω -Lactone, langkettige Aldehyde und Alkohole, sowie deren Acetate handeln. Im Lösungsmittelextrakt des Kultivars *C. baccatum* cv. 1058 war eine in keinem der anderen Kultivare beobachtete Verbindung enthalten (RI 2041, m/e 55, 91, 115, 117, 131, 159). Der Vergleich mit der institutseigenen Massenspektren- und Retentionsindex-Sammlung zeigte gute Übereinstimmung mit dem Polyacetylen Falcarinol (Heptadeca-1,9-dien-4,6-dien-3-ol). Ob es sich bei dieser ungewöhnlichen, bislang vor allem in Umbelliferenwurzeln (Karotte, Petersilie, Liebstöckel) beschriebenen Komponente [156] um einen originären Inhaltsstoff dieses Capsicumkultivars handelt, wurde jedoch nicht weiter verfolgt. In den *C. pubescens* Kultivaren findet sich darüber hinaus eine homologe Reihe nicht identifizierter Stoffe mit Fragmenten bei m/e 117, 130, 131 und Molekulargewichten bei 287 (RI 2279), 301 (RI 2341, RI 2380), 315 (RI 2441, RI 2482) und 329 (RI 2582).

3.4 Aromastoffe

Geruchstoffe sind meist leichtflüchtige Verbindungen, die entweder direkt mit der Atemluft (nasal) oder nach der Zerkleinerung im Mundraum über den Rachen (retronasal) unseren Riechschleimhäuten zugeführt werden und dort über entsprechende Rezeptoren die zum Riecherlebnis führenden Reize hervorrufen. Der Mensch verfügt über etwa 1000 Gene zur Expression von spezifischen Riechzellen, hat aber im Laufe der Evolution etwa 2/3 davon stillgelegt. Genetisch bedingt verfügt nicht jeder über dieselbe Rezeptorausstattung, das heißt, dass die gleichen, vom Probenmaterial emittierten Komponenten ganz unterschiedliche Reize auslösen können, was individuelle Unterschiede in der Beschreibung der Geruchsqualität und in der Empfindlichkeit der Geruchswahrnehmung bedingt [157,158].

Um die Aromastoffzusammensetzung der verschiedenen Capsicumkultivare möglichst frei von Artefakten (durch thermische Belastung, z.B. beim Destillieren) und ohne störende höhersiedende Bestandteile (wie die bei der Extraktion mit organischen Lösungsmitteln mit erfassten Scharfstoffe) zu untersuchen, bietet sich die Analyse aus dem Dampfraum (Headspace-Technik) an. Da durch die statische Headspace-Analyse in der Regel nur ganz leichtflüchtige Komponenten erfasst werden und diese Methode daher zu unempfindlich ist und dynamische (also anreichernde) Verfahren einen erhöhten technischen Aufwand erfordern, sollte das sich immer mehr etablierende junge Verfahren der SPME (Solid Phase Micro-Extraction [159]) zur Anwendung kommen. Hierbei werden die unter den gegebenen Verhältnissen im Dampfraum befindlichen Komponenten auf einer Adsorptionsschicht (Polydimethylsiloxan (PDMS), Divinylbenzol (DVB), Carboxen (CAR) oder Kombinationen davon) angereichert und können so ohne großen Aufwand (Probenvorbereitung, apparative Ausstattung) der gaschromatographischen Analyse relativ rasch zugeführt werden. Außerdem ist dieses Verfahren lösungsmittelfrei und erzielt mit geringen Probenmengen eine hohe Empfindlichkeit. Daneben hat dieser Anreicherungsprozeß eine gewisse Ähnlichkeit mit der Absorption von Geruchstoffen an der menschlichen Riechschleimhaut.

Es gibt unterschiedliche Ansätze die Bedingungen für die Probenahme zu optimieren. Meist geht man davon aus, eine möglichst hohe Gesamtpeakfläche zu erzielen. Berücksichtigt man die theoretischen Grundlagen, dann beeinflussen die Anreicherung vor allem die Temperatur und die Zeiten zur Einstellung der Gleichgewichte zwischen den verschiedenen Phasen [160].

Hierzu muss man sich vergegenwärtigen, dass das in ein geschlossenes System (abgedichtetes Headspace-Fläschchen) eingebrachte Probenmaterial zunächst durch Einstellung einer bestimmten Temperatur in Abhängigkeit von der Probenmatrix, vom Wassergehalt der Probe und vom Dampfdruck der flüchtigen Inhaltsstoffe einen Teil dieser Stoffe in den Gasraum des Probengefäßes abgibt. Nach dieser Equilibrierungsphase, wenn ein stabiles Gleichgewicht (Verteilung der flüchtigen Komponenten zwischen Fruchtmaterial und Gasphase) eingestellt ist, wird die Adsorptionsfaser eingeführt. Nun entzieht dieses Anreicherungssystem der Gasphase laufend flüchtige Komponenten, kann aber natürlich mit zunehmender Zeitdauer auch wieder leichtflüchtige Stoffe abgeben. Der Entzug an flüchtigen Komponenten aus der Gasphase bedingt natürlich, dass aus dem Probenmaterial neue Stoffe in den Dampfraum nachdiffundieren können, die dann wieder adsorbiert

werden. Wir haben es somit bei diesem Verfahren mit einem sehr dynamischen Prozess zu tun.

Zur Untersuchung von frischen Capsicumfrüchten wurde die SPME bereits erprobt und für geeignet erachtet [118,119]. Die Probenmenge betrug bei diesen Untersuchungen 3-5 g Frischmaterial. Als optimale Anreicherungsbedingungen wurden ermittelt: für eine 50/30 µm DVB/CAR/PDMS-Faser (Supelco) 30 min bei 60 °C [118] bzw. für eine 100 µm PDMS-Faser 44 min bei 64 °C [119]. Die Desorption erfolgte bei 250°C, 1-2 Minuten lang im splitlosen Modus. Auch zur Analyse von Paprikapulver wurde die SPME bereits eingesetzt. Hierbei wurde 1 g Trockenpulver 10 Minuten bei 50°C inkubiert und dann die flüchtigen Komponenten mit einer 75 µm CAR/PDMS-Faser 20 min bei 50 °C absorbiert [131].

Da die kombinierte DVB/CAR/PDMS-Faser einen weiten Polaritätsbereich abdeckt und bereits eigene, gute Erfahrungen mit dieser Faser zur Analyse von Aromastoffen vorliegen [161,162], wurde für die Untersuchung der Capsicumfrüchte diese Faser ausgewählt. Als Probenmenge wurden 3 g für ausreichend empfunden. Das Fruchtmaterial wurde zerkleinert in die Probengläser eingebracht und zunächst 30 Minuten im Wasserbad einer Gleichgewichtseinstellung überlassen. Da sich in Vorversuchen und bei der Untersuchung anderer Früchte gezeigt hat, dass bei Temperaturen über 50°C lediglich der Gehalt an höher siedenden, meist geruchslosen Komponenten gesteigert wird, aber gleichzeitig die Bildung von geruchsaktiven Artefakten (besonders Streckeraldehyden) einsetzt, erfolgte die Probenahme bei ca. 40°C (39-42 °C). Da eine Erhöhung der Adsorptionszeit (> 30 Minuten) noch eine geringfügige Ausbeutesteigerung bringt [118] wurde die Faser für 40 Minuten zur Adsorption eingeführt. Höhere Adsorptionszeiten (z. B. 60 min bei 40°C) rufen ebenfalls die Bildung von geruchlich wahrnehmbaren Artefakten hervor. Zur Desorption wurde 1 Minute für ausreichend befunden, wobei die Splitleitung dabei die ersten 30 Sekunden geschlossen blieb. Die Anreicherung bei 40°C entspricht darüber hinaus auch den Bedingungen, wie sie beim Riechprozeß herrschen. Ausgehend von einer Körpertemperatur von 37°C und einer potentiellen geringen Temperaturerhöhung beim Zerkauen der Nahrung dürfte die Freisetzung und retronasale Wahrnehmung der Geruchstoffe unter ähnlichen Konditionen erfolgen.

Bei der SPME-Untersuchung der Aromastoffzusammensetzung der frischen Früchte sollten identische Versuchsbedingungen für vergleichbare Resultate sorgen. Wegen der recht unterschiedlichen Größe der Früchte (0,3 - 203 g) verschiedener Kultivare und der zur Analyse benötigten geringen Probenmenge (3 g) musste auf die Probenahme ein besonderes Augenmerk gelegt werden um möglichst repräsentative Proben zu erhalten. Dies ist bei den relativ kleinen *C. frutescens* Früchten (0,3-1 g) kein Problem, hier ergeben mehrere ganze Früchte die Gesamtprobe. Bei *Chile de Arbol* (3 g) konnten ganze Früchte, bei *Serrano* (4,5 g) $\frac{3}{4}$ der Früchte und bei *C. chinense* cv. 994 (6 g) halbe Früchte verwendet werden. Die Teilung erfolgte dabei jeweils in Längsrichtung. Bei *Aci sivri* (10 g) und *Jalapeno* (12 g) wurde $\frac{1}{3}$ bzw. $\frac{1}{4}$ der ebenfalls in Längsrichtung geteilten Früchte verwendet, wobei darauf geachtet wurde, dass das verwendete Fruchtstück repräsentative Anteile an Fruchtfleisch, Scheidewand und Samen enthält. Bei den 20-40 g schweren Früchten der *C. baccatum* und *C. pubescens* Kultivare, sowie von *Big Jim*, *Piquillo*, *Ancho*, *Senize* und *Zamora* wurde ein in Längsrichtung herausgeschnittenes Fruchtfleischstück mit Scheidewand- bzw. Plazentabestandteilen und Samen, entsprechend der

gravimetrisch ermittelten Anteile an der Frucht, ergänzt. Bei den ganz großen Früchten von V109, Bierzo und Doux d'Alger wurde die meist gut abgesetzte, mit dem Großteil der Samen besetzte Mittelplazenta entfernt und lediglich das Fruchtfleisch mit Scheidewandresten und gegebenenfalls dort anhaftenden Samen untersucht. Dies entspricht der küchentechnischen Verwendung solcher Gemüsepaprika-Früchte.

Um einen Überblick über den Gehalt an flüchtigen Verbindungen in den einzelnen Kultivaren zu gewinnen wurden zunächst die Gesamt-Peakflächen aller am GC erfassten Komponenten ermittelt. In Tab. 13 sind jeweils Mittelwerte aus Mehrfachbestimmungen angegeben. Bei den Kultivaren Aci sivri, Arbol und Big Jim finden sich sehr große Schwankungen zwischen den Früchten desselben Kultivars, weshalb hier jeweils der höchste und niedrigste Wert angegeben ist. Bei den mit 1 gekennzeichneten Proben handelt es sich dabei um geruchsschwache Exemplare, während die mit 2 bezeichneten Proben eine ausgeprägtere Fruchtnote aufweisen und darüber hinaus auch deutlich schärfer empfunden werden. Beim Kultivar Bierzo wurden sowohl im August (BZA) als auch im September (BZS) geerntete Früchte untersucht.

Tabelle 13: Gesamt-Peakflächen ($\times 10^8$) aller flüchtigen Verbindungen der untersuchten Capsicum Kultivare.

Capsicumart	Kultivar	Abkürzung	Peakfläche
<i>C. chinense</i>	994	994	6879
<i>C. frutescens</i>	Tabasco	TAB	3525
<i>C. frutescens</i>	Laotian	LAO	4404
<i>C. frutescens</i>	Cayena	CAY	3392
<i>C. pubescens</i>	CGN	CGN	1026
<i>C. pubescens</i>	1225	1225	1636
<i>C. baccatum</i>	1058	1058	191
<i>C. baccatum</i>	1226	1226	357
<i>C. annuum</i>	Aci sivri	ACI 1	1192
		ACI 2	4332
<i>C. annuum</i>	Arbol	ARB 1	156
		ARB 2	1788
<i>C. annuum</i>	Serrano	SER	1640
<i>C. annuum</i>	Jalapeno	JAL	183
<i>C. annuum</i>	Ancho	ANC	40
<i>C. annuum</i>	Big Jim	BIG 1	131
		BIG 2	272
<i>C. annuum</i>	Zamora	ZAM	253
<i>C. annuum</i>	Bierzo	BZA	39
		BZS	37
<i>C. annuum</i>	Piquillo	PIQ	49
<i>C. annuum</i>	V109	V109	61
<i>C. annuum</i>	Senize	SEN	41
<i>C. annuum</i>	Doux	DOUX	32

Den höchsten Gehalt an flüchtigen Komponenten weist *C. chinense* cv. 994 auf, gefolgt von den *C. frutescens* Kultivaren und den *C. annuum* Varietäten Aci sivri, Arbol, Serrano und den *C. pubescens* Proben. *C. baccatum* und die meisten anderen *C. annuum* Kultivare weisen dagegen verhältnismäßig wenig flüchtige Substanzen auf (Abb. 32).

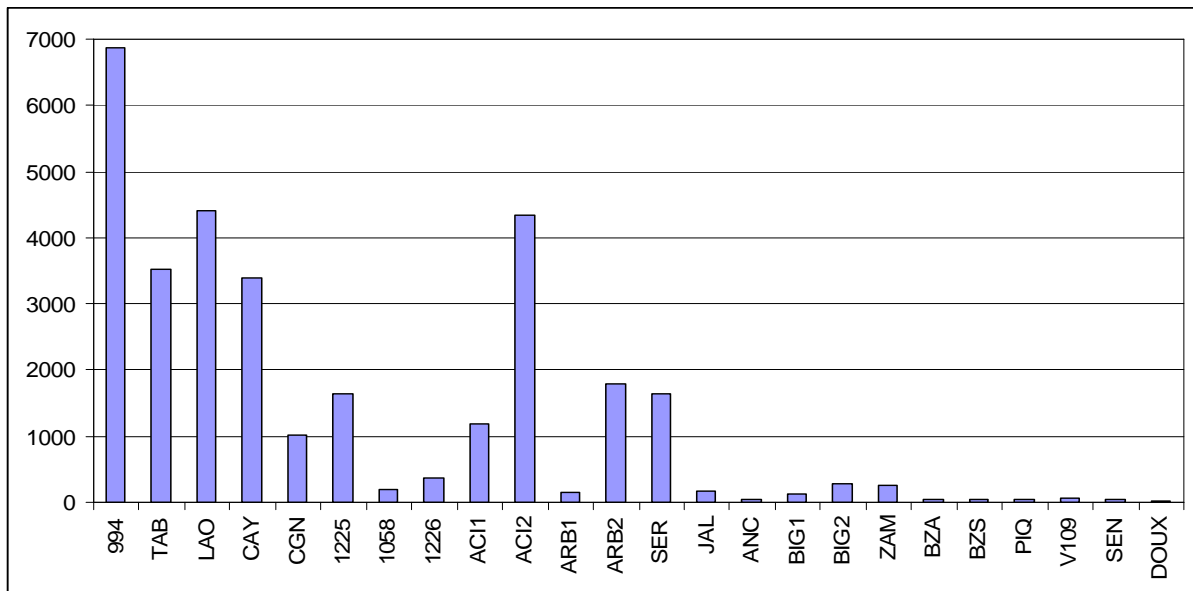


Abbildung 32: Gesamt-Peakflächen an flüchtigen Verbindungen der untersuchten Capsicum-Kultivare (Abkürzungen vgl. Tab. 13)

Etwas problematischer gestaltet sich die Untersuchung der einzelnen Fruchtkompartimente. Hier wurde darauf geachtet dass Scheidewände und Samen von denselben Früchten wie das Fruchtfleisch stammen, was für besagte Kompartimente zur Folge hat, dass oft nur geringere Probenmengen zur Verfügung stehen. Daher wurde exemplarisch mit Probenmaterial von Früchten des Kultivars *C. frutescens* cv. Laotian der Einfluss der Probenmenge überprüft (Abb. 33).

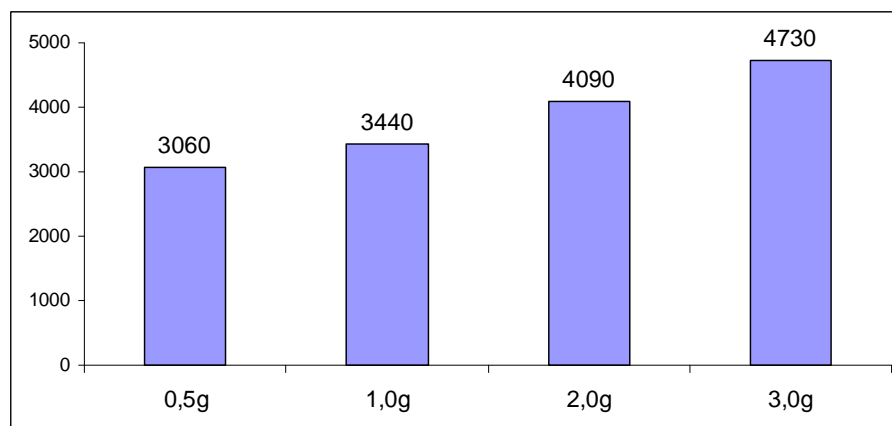


Abbildung 33: Gesamtpeakfläche ($\times 10^8$) flüchtiger Verbindungen in Abhängigkeit von der Einwaage

Es zeigt sich dabei bei Probenmengen von 0,5 g bis 3,0 g ein linearer Zusammenhang (Peakfläche ($\times 10^8$) = $2753 + 663 \times$ Einwaage [g], $R^2 = 0,999$, Abb. 34) zwischen Einwaage und Peakfläche. Zerlegt man das Fruchtmaterial von 7 Früchten in Fruchtfleisch (4 g, FL), Scheidewände (0,5 g, SW) und Samen (1,8 g, SA) ergibt sich die in Abb. 35 dargestellte Verteilung. Wie die Befunde mit homogenem Fruchtmaterial zeigen, ergibt die Analyse von 0,5 g nur 65% der Peakflächen, verglichen zu 3 g Probenmaterial, bei 1 g Einwaage sind es 73%, bei 2 g 87 %. Andererseits soll aber nicht unberücksichtigt bleiben, dass gewisse Kompartimente eben auch einen geringeren Teil der Frucht ausmachen und ihre unterschiedliche Beschaffenheit (Struktur, Wassergehalt, Fettgehalt, Samenschale) durchaus einen deutlichen Einfluß auf die Anreicherung der flüchtigen Bestandteile haben könnte. Die im Folgenden für die einzelnen Kompartimente wiedergegebenen Flächenwerte sind daher nur für eine grobe Einschätzung der Unterschiede geeignet.

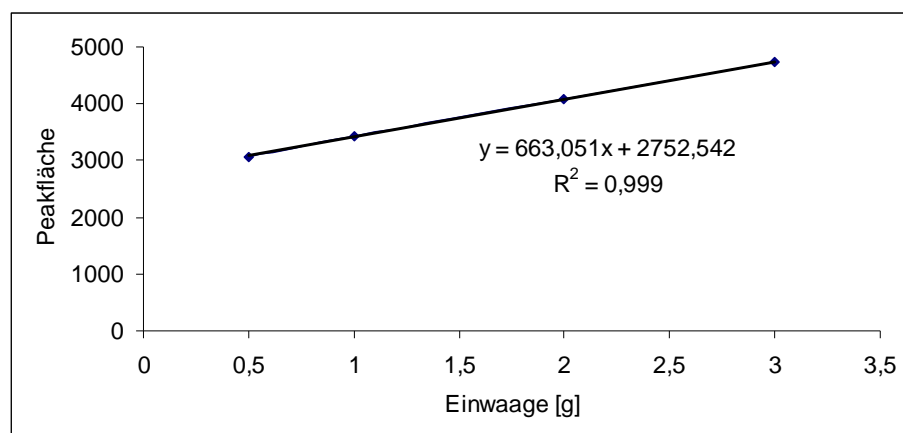


Abbildung 34: Mathematischer Zusammenhang zwischen der Probeneinwaage und der Gesamtpeakfläche flüchtiger Komponenten ($\times 10^8$)

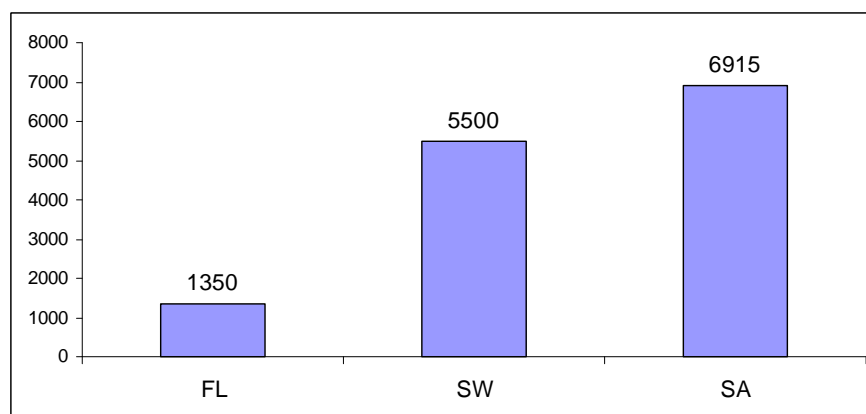


Abbildung 35: Gesamtpeakfläche ($\times 10^8$) flüchtiger Verbindungen in verschiedenen Kompartimenten von *C. frutescens* cv. Laotian

Bei einigen der Proben (994, TAB, 1225, 1058, 1226, ARB, SER) wurde nur das Fruchtfleisch vom Fruchttinneren (Scheidewand bzw. Plazenta mit Samen) getrennt und beides gesondert untersucht. In anderen Proben (994, LAO, CGN, 1225, 1226, JAL, ZAM) wurde feiner differenziert.

Es zeigt sich dabei, dass die meisten flüchtigen Verbindungen im Innern der Früchte, im Endokarp (innere Epidermis), den Scheidewänden und der Plazenta, sowie in den Samen vorliegen. Das äußere Fruchtfleisch (Mesokarp und Exokarp) ist dagegen vergleichsweise arm an flüchtigen Substanzen (Abb. 36). Auf die Identifizierung dieser Komponenten, ihr Vorkommen in den verschiedenen Kultivaren und Fruchtkompartimenten, sowie ihren sensorischer Beitrag soll nun im Folgenden näher eingegangen werden.

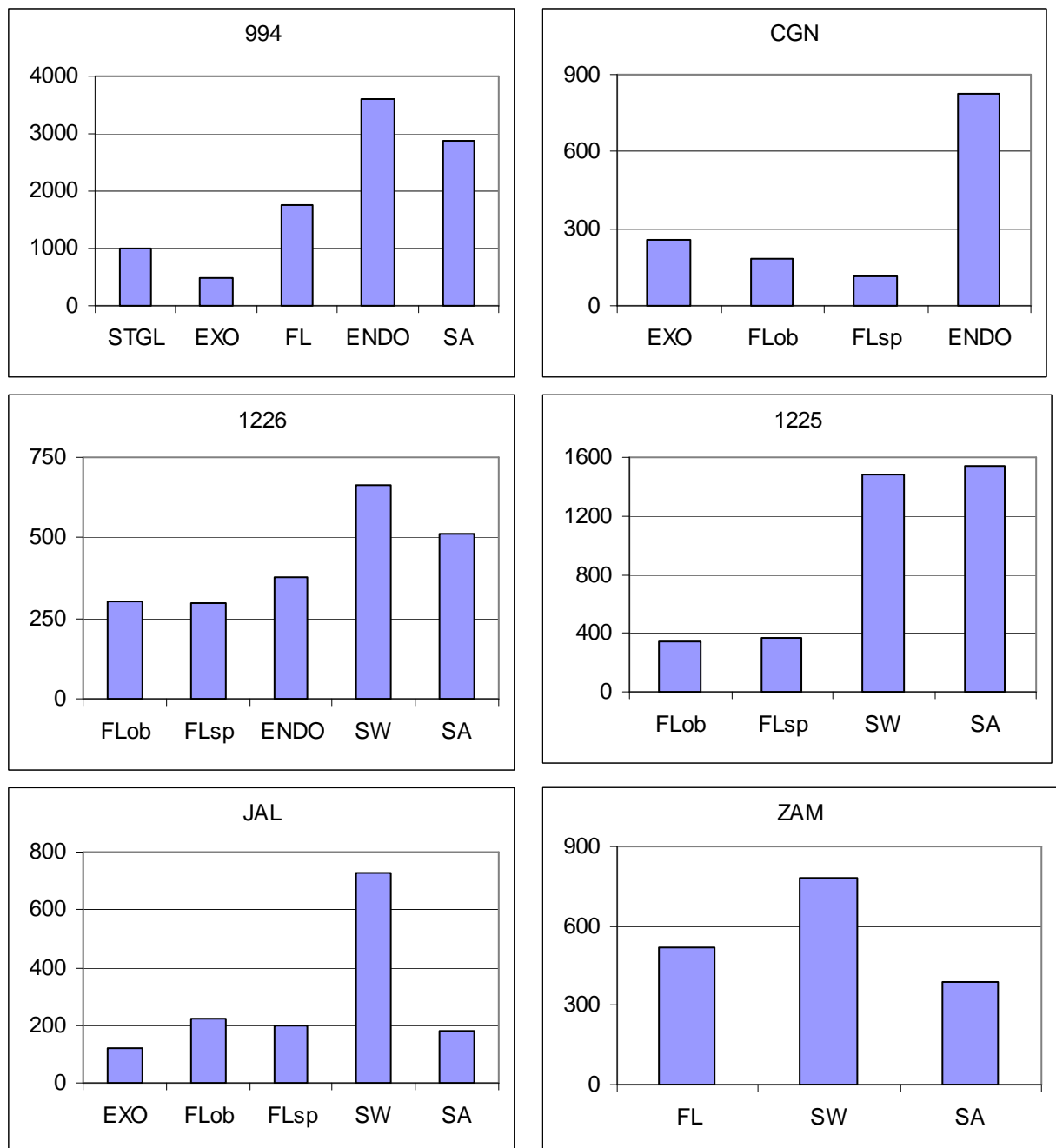


Abbildung 36: Gesamtpeakfläche ($\times 10^8$) flüchtiger Verbindungen in Kompartimenten (STGL = Stengel, EXO = Haut (Exokarp), FL = Fruchtfleisch (Mesokarp), Flob = Fleisch oben, FLsp = Fleisch Spitze, ENDO = Epidermis innen (Endokarp), SW = Scheidewand bzw. Plazenta, SA = Samen) verschiedener Capsicum-Kultivare.

Die mittels SPME erfassten flüchtigen Komponenten lassen sich in folgende Stoffgruppen einordnen: Stickstoff- und Schwefelkomponenten (N/S), Phenolische Verbindungen (PHE), Aldehyde (AL), Alkohole und Säuren (OL/S), Ester (EST), aliphatische Kohlenwasserstoffe (KW), aromatische Kohlenwasserstoffe (ARO), nor-Carotinoide (CAR), Monoterpene (MT) und Sesquiterpene (ST). Tab. 14 soll einen Überblick über die mittels SPME-Analyse erhaltenen Peakflächen der diesen Stoffgruppen zugeordneten Inhaltsstoffe in den einzelnen Kultivaren geben.

Tabelle 14: Gesamt-Peakflächen ($\times 10^8$) der flüchtigen Verbindungen verschiedener Stoffgruppen (siehe Text) in den untersuchten Capsicumkultivaren

	N/S	PHE	AL	OL/S	EST	KW	ARO	CAR	MT	ST	sonst	Summe
994	1	1		34	3763	1886	19	63	12	1079	20	6879
TAB	1	47		6	2304	558	5	2	1	544	57	3525
LAO	2	44		11	2444	1399	8	78	152	208	58	4404
CAY	2	40		21	1097	845	9	53	47	1263	14	3392
CGN	4	2	11	6		452	7	5	1	525	13	1026
1225	4	1	5	3	6	85	2		4	1481	45	1636
1058	5	2		3	72	21	36		31	18	3	191
1226	3	3	2	3	73	160	30		33	49	2	357
ACI1	2		2	16	97	773	63	1	22	207	10	1192
ACI2	2			18	820	2348	31	77	19	966	51	4332
ARB1	7	11		4	2	13	71		21	25	4	156
ARB2	4	4		6	359	471	19	8	10	888	20	1788
SER	9	6		6	226	856	151	1	10	368	8	1640
JAL	4	3		2	35	65	39	<1	5	22	8	183
ANC	2	1		2		2	13	<1	5	10	7	40
BIG1	4	1		5	2	5	17	<1	66	29	2	131
BIG2	6	6		2	41	60	21	3	50	78	6	272
ZAM	5	<1		1		96	24	<1	59	61	7	253
BZA	3	1		7		2	12		4	8	3	39
BZS	2	<1		1		1	17			17	0	37
PIQ	5	<1		2		3	23	1	12	3	1	49
V109	14	<1				6	19	2	1	15	4	61
SEN	3	<1		1		2	10		3	21	0	41
DOUX	2	<1				8	9	1	1	11	1	32

sonst = sonstigen Komponenten, einige nicht näher identifizierte meist längerkettige Inhaltsstoffe, deren geruchlicher Beitrag als unbedeutend eingestuft werden kann.

3.4.1 Stickstoff- und Schwefelverbindungen

Stickstoff- und Schwefelverbindungen entstehen vor allem bei Erhitzungsprozessen im Rahmen von Maillard-Reaktion und Streckerabbau. In Gemüse kommen solche Komponenten aber auch als primäre, biosynthetisch erzeugte Aromastoffe, mit zum Teil geruchsprägendem Charakter vor. Die mittels SPME in Capsicumfrüchten nachweisbaren flüchtigen Stickstoff- und Schwefelverbindungen sind in der Tab. 15 zusammengestellt.

Tabelle 15: Identifizierte Stickstoff- und Schwefelverbindungen in Capsicumfrüchten

	RI	m/e (%)	ID
N-Methylpyrrol	745	81 (100), 80 (85), 53 (41)	R
3-Isopropyl-2-Methoxypyrazin	1095	137 (100), 152 (43), 124 (26), 105 (18)	R
3-sec. Butyl-2-Methoxypyrazin	1177	138 (100), 124 (58), 151 (51), 137 (32)	L
3-Isobutyl-2-Methoxypyrazin	1187	124 (100), 94 (21), 151 (17), 166 (7)	R
Dimethylsulfid	560	62 (100), 47 (72), 45 (35), 46 (30)	R
2-Heptanthiol	970	57 (100), 56 (67), 132 (50), 61 (42)	L
2-Heptyl-Methylsulfid	1074	75 (100), 56 (41), 146 (37), 98 (34)	MS
2-Pentylthiophen	1170	97 (100), 98 (24), 154 (22), 111 (7)	MS

ID = Identifizierung; R = Referenzsubstanz, L = Literaturangaben, MS = Massenspektrum

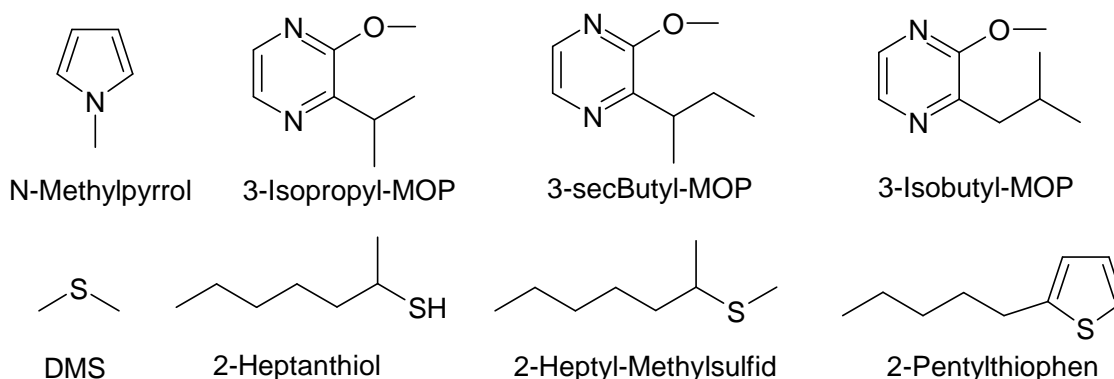


Abbildung 37: Stickstoff- und Schwefelverbindungen in Capsicumfrüchten (MOP = 2-Methoxypyrazin, DMS = Dimethylsulfid)

2-Pentylthiophen ist ein bekannter Inhaltsstoff von Capsicumfrüchten [112,125]. Die fragliche Substanz liegt in nennenswerten Mengen nur in den beiden *C. baccatum* Varietäten vor. Geringe Mengen finden sich auch in *C. frutescens* cv. Tabasco. Darüber hinaus sind Spuren dieser Verbindung in einigen Früchten (nicht in allen) von *C. chinense* cv. 994, *C. pubescens* cv. 1225 und cv. CGN nachweisbar, jedoch in keiner der untersuchten *C. annuum* Varietäten.

3-Alkyl-2-Methoxypyrazine sind als prägende Aromastoffe von Capsicumfrüchten bekannt [103]. 3-Isopropyl- und 3-Isobutyl-2-Methoxypyrazin lassen sich durch Vergleich von Massenspektren, Retentionsindices und Geruch mit authentischen Referenzsubstanzen identifizieren. Das 3-sec. Butylpyrazin kann anhand von

Literaturangaben [163,164] eindeutig zugeordnet werden. Auch N-Methylpyrrol [124,129,130] und Dimethylsulfid [124] sind als Inhaltsstoffe von getrockneten bzw. frischen Paprikafrüchten bereits beschrieben.

Das Massenspektrum der als 2-Heptanthiol identifizierten Verbindung zeigt sehr gute Übereinstimmung mit dem publizierten Spektrum [114]. Als Retentionsindex (RI) wird dabei auf einer unpolaren Methylsiloxanphase 953 angegeben, was für die Zuordnung spricht.

Weiterhin kann anhand seines charakteristischen Massenspektrums (Abb. 38) das korrespondierende 2-Heptyl-Methylsulfid (2-Methylthioheptan) in einigen Capsicumarten (besonders *C. annuum* cv. Jalapeno und *C. baccatum* cv. 1058) nachgewiesen werden. Durch Vergleich mit dem Massenspektrum des 2-Heptanthiols ist die Heptylkette durch Bruchstücke bei m/z 56, 57, 69, 70 und 98 ($M^+ - SH_2$ bzw. $M^+ - CH_3SH$) erkennbar und die Position der Substitution durch die Bruchstücke m/z 61 (CH_3-CH^+-SH) bzw. m/z 75 ($CH_3-CH^+-S-CH_3$) erschließbar.

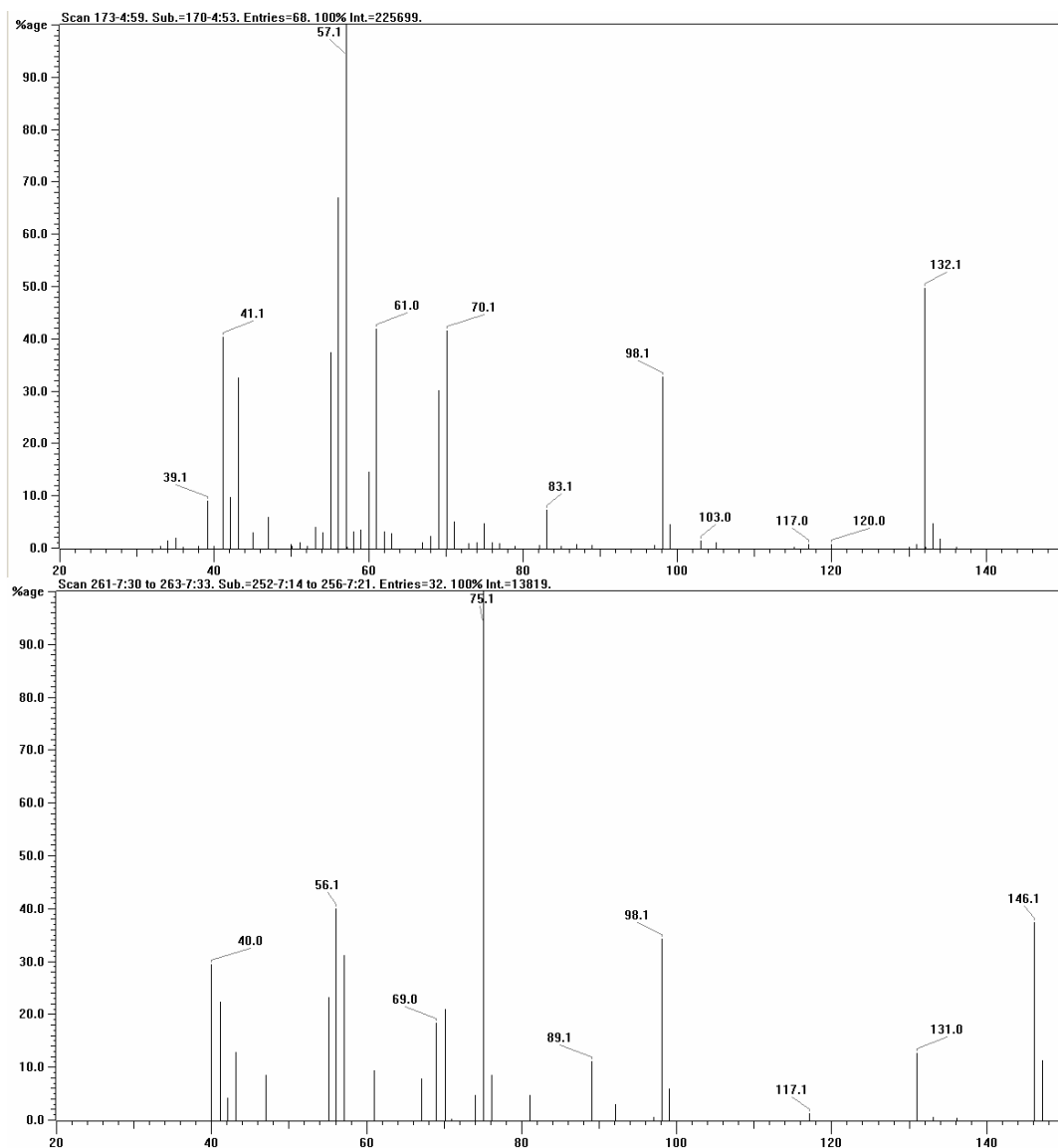


Abbildung 38: Massenspektren von 2-Heptanthiol (oben) und 2-Heptyl-Methylsulfid (unten)

Um den Gehalt an N- und S-Komponenten in den verschiedenen Kultivaren vergleichen zu können, sind in Tab. 16 die Peakflächen ausgewählter typischer Massenfragmente dieser Verbindungen wiedergegeben.

Tabelle 16: Flüchtige Stickstoff- und Schwefelverbindungen (Peakflächen ausgewählter Massenfragmente x 10⁶) in den untersuchten Capsicumkultivaren.

	m/e	iPr- MOP 137	sBu- MOP 138	iBu- MOP 124	Me- Pyrrol 81	MSM 62	HSH 132	HSM 146	PT 97
<i>C. chinense</i>	994				25	13	<1		2
<i>C. frutescens</i>	Tabasco		<1	12	19	5	<1	<1	3
<i>C. frutescens</i>	Laotian			11	20	7			
<i>C. frutescens</i>	Cayena			11	32	45			
<i>C. pubescens</i>	CGN	4	3	87	23	2			<1
<i>C. pubescens</i>	1225	2	1	101	24	1	<1		<1
<i>C. baccatum</i>	1058		<1	37	71	26	10	2	4
<i>C. baccatum</i>	1226			11	11	5	9		13
<i>C. annuum</i>	Aci sivri			33	20	22	5		
<i>C. annuum</i>	Arbol			50	118	7	1		
<i>C. annuum</i>	Serrano			288	23	5	<1		
<i>C. annuum</i>	Jalapeno			56	41	8	7	4	
<i>C. annuum</i>	Ancho			4	34	10	2		
<i>C. annuum</i>	Big Jim			2	102	43	4		
<i>C. annuum</i>	Zamora			13	75	6	13		
<i>C. annuum</i>	Bierzo A			29	10		9		
<i>C. annuum</i>	Bierzo S			2	24		5		
<i>C. annuum</i>	Piquillo			4	114	17	4		
<i>C. annuum</i>	V109			<1	224	47	34	<1	
<i>C. annuum</i>	Senize			<1	21	18	8		
<i>C. annuum</i>	Doux			<1	32	11	2		

iPr-, sBu-, iBu-MOP= Isopropyl-, sec. Butyl-, Isobutyl-2-Methoxy-Pyrazin, Me-Pyrrol = N-Methylpyrrol, MSM = Dimethylsulfid, HSH = 2-Heptanthiol, HSM = 2-Heptyl-Methylsulfid; PT = 2-Pentylthiophen.

Es zeigt sich, dass vor allem *C. pubescens* und die schärferen *C. annuum* Kultivare reich an 3-Isobutyl-2-Methoxypyrazin sind, wobei bei Aci sivri, Arbol und Big Jim hier keine großen Unterschiede zwischen milderer und schärferer Früchten bestehen. In *C. chinense* cv. 994 können Spuren des 3-Isobutyl-2-Methoxypyrazin lediglich in einer aufgetauten Probe nachgewiesen werden, nicht in den 3 untersuchten frischen Früchten. In den *C. annuum* Kultivaren V109, de Senize und Doux d'Alger sind ebenfalls nur Spuren dieses Pyrazins vorhanden (Abb. 39). Auffällig ist auch der geringere Gehalt in später geernteten Früchten des Kultivars Bierzo (BZS).

Was die Verteilungen des 3-Isobutyl-2-Methoxypyrazins auf verschiedene Kompartimente der Früchte anbelangt, zeigt sich in allen darauf untersuchten Kultivaren (Laotian, Tabasco, 1225, 1226, Arbol, Serrano, Jalapeno, Zamora) eine Anreicherung im Fruchtfleisch. Interessanterweise liegt dabei jeweils in der Spitze

der Frucht mehr Pyrazin vor wie im oberen (dem Stengelansatz näheren) Fruchtfleisch (vgl. Abb. 40). Die Samen enthalten jeweils am wenigsten Pyrazin.

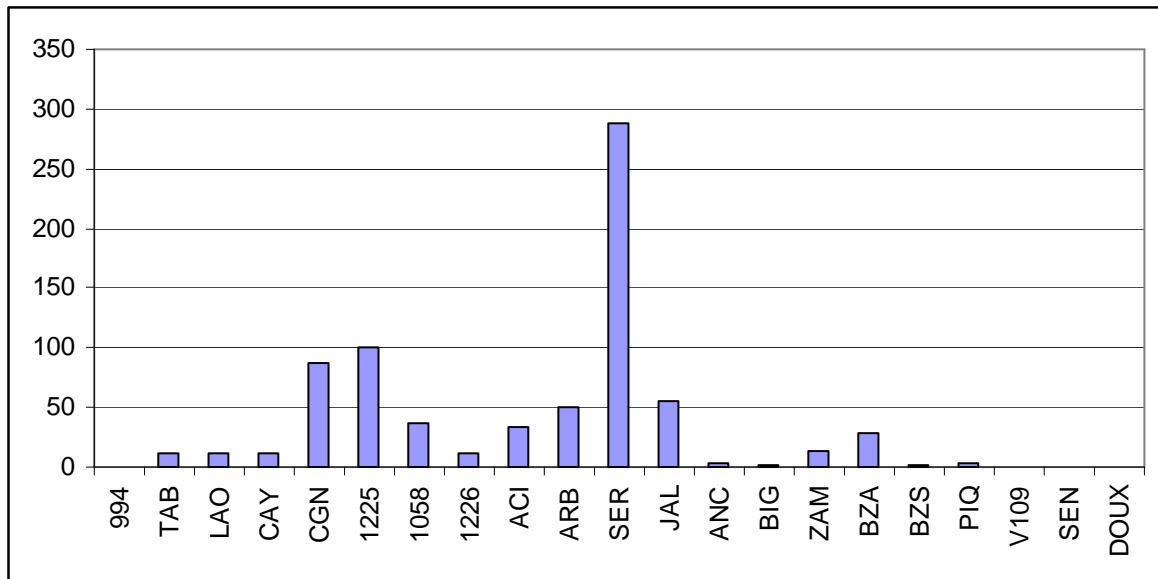


Abbildung 39: Gehalt an 3-Isobutyl-2-Methoxypyrazin in verschiedenen Capsicum-Kultivaren (Peakfläche m/e 124 x 10⁶).

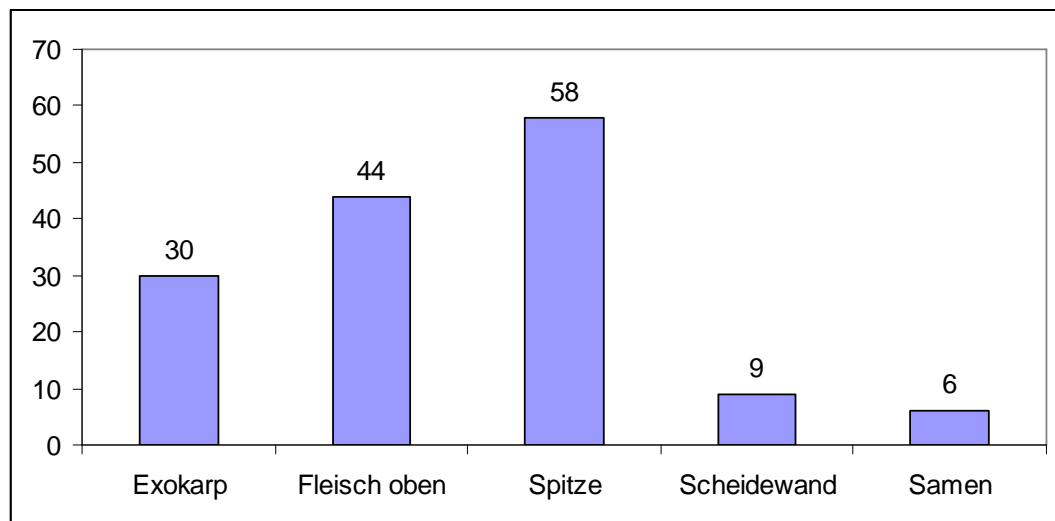


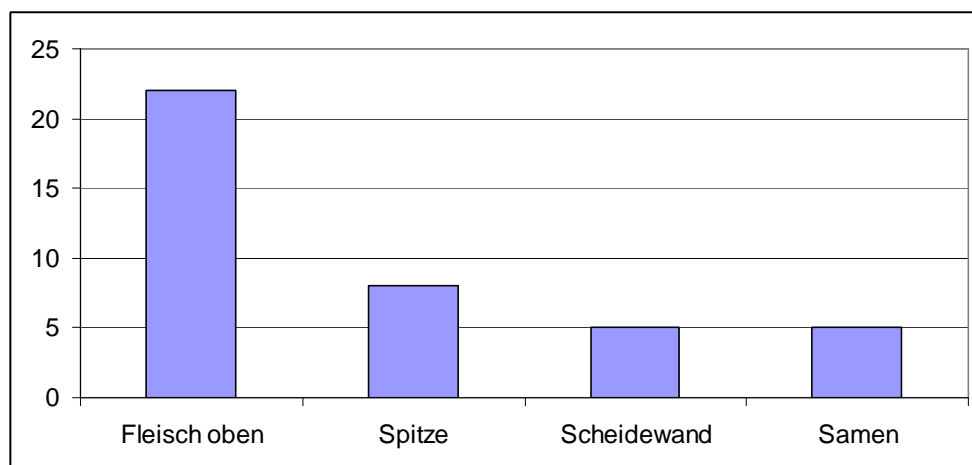
Abbildung 40: 3-Isobutyl-2-Methoxypyrazin in verschiedenen Kompartimenten von *C. annuum* cv. Jalapeno (Peakfläche m/e 124 x 10⁶).

Das 3-Isopropyl- und das 3-sec. Butyl-2-Methoxypyrazin liegen nur in den beiden *C. pubescens* Kultivaren in größeren Mengen vor. Dort treten sie auch geruchlich bei Sniffing-Analysen deutlich in Erscheinung. Ihr Gehalt in verschiedenen Früchten bzw. Fruchtkompartimenten von *C. pubescens* ist in Tab. 17 zusammengestellt. Auffällig ist dabei eine Anreicherung dieser beiden Pyrazine in den Scheidewänden, sowie der vergleichsweise geringe Gehalt des Isopropylpyrazins in der Spitze der Frucht des Kultivars 1225, was im Widerspruch zu den Befunden beim 3-Isobutyl-2-Methoxypyrazin steht.

Tabelle 17: Verteilung von Isopropyl- (iPr), sec. Butyl- (sBu-), und Isobutyl-2-Methoxypyrazin (iBu-MOP) in Früchten von *C. pubescens* (Peakflächen x 10⁶).

Capsicumart	Kultivar	Kompartiment m/e	iPr-MOP 137	sBu-MOP 138	iBu-MOP 124
<i>C. pubescens</i>	cv. 1225	Frucht 1	2,0	1,7	114
<i>C. pubescens</i>	cv. 1225	Frucht 2	2,0	1,3	89
<i>C. pubescens</i>	cv. 1225	Frucht 3	2,0	1,0	100
<i>C. pubescens</i>	cv. 1225	Fleisch oben	4,1	1,3	68
<i>C. pubescens</i>	cv. 1225	Spitze	1,7	2,0	95
<i>C. pubescens</i>	cv. 1225	Scheidewand	8,9	2,7	51
<i>C. pubescens</i>	cv. 1225	Samen	4,2	2,0	33
<i>C. pubescens</i>	cv. CGN	Frucht 1	3,7	2,8	84
<i>C. pubescens</i>	cv. CGN	Frucht 2	3,5	2,5	90
<i>C. pubescens</i>	cv. CGN	Fleisch oben	1,5	1,1	58
<i>C. pubescens</i>	cv. CGN	Spitze	2,3	1,3	71
<i>C. pubescens</i>	cv. CGN	Exokarp	2,4	1,3	54
<i>C. pubescens</i>	cv. CGN	Endokarp	1,0	1,0	31

N-Methylpyrrol liegt in allen Capsicumkultivaren vor. Sein Gehalt steigt in zerkleinertem Fruchtmaterial, das bei Raumtemperatur mehrere Stunden gelagert wird, deutlich an. Dies spricht dafür, dass diese Substanz aus alterungs- bzw. zerkleinerungsbedingten Abbaureaktionen hervorgeht und könnte ein Grund für die beobachteten Schwankungen bei Früchten desselben Kultivars sein. In den meisten Kultivaren findet sich mehr N-Methylpyrrol im Fruchtfleisch, vorwiegend im oberen Bereich der Frucht (vgl. Abb. 41). Der geringste Gehalt findet sich jeweils in den Samen.

**Abbildung 41:** N-Methylpyrrol in verschiedenen Kompartimenten von *C. pubescens* cv. 1225 (Peakfläche m/e 81 x 10⁶).

Dimethylsulfid ist in den meisten Kultivaren (Ausnahme Bierzo) enthalten. In einigen Kultivaren (*C. frutescens* cv. Tabasco und Laotian, *C. annuum* cv. Arbol und Serrano) finden sich im Fruchtfleisch die höchsten Gehalte, in anderen Kultivaren (*C. annuum* cv. Jalapeno und Zamora) scheint eine Anreicherung in den Scheidewänden vorzuliegen. Der Gehalt an Dimethylsulfid steigt erwartungsgemäß im zerkleinerten, bei Raumtemperatur über mehrere Stunden gelagerten Fruchtmaterial, verglichen zum frisch untersuchten Fruchtmaterial, deutlich an. Es hat den Anschein, dass der Gehalt dieses im übrigen extrem leichtflüchtigen Sulfides wohl mehr von zufälligen Parametern der Probenbereitung (Zeit bis zum Verschließen des Probenglases, Temperatur, Standzeit bis zur Analyse) abhängt als von biogenetischen Umständen. Es besteht auch keine offensichtliche Korrelation zu den beiden anderen Schwefelverbindungen.

2-Heptanthiol kommt in allen *C. baccatum* und *C. annuum* Kultivaren vor. *C. annuum* cv. V109 weist dabei den höchsten Gehalt auf. Auch in den Kultivaren Zamora, Bierzo, Senize, Jalapeno und in den beiden *C. baccatum* Kultivaren liegen beachtliche Mengen vor. Im Kultivar Bierzo zeigt sich, dass die im August geernteten Früchte (BZA), ebenso wie beim 3-Isobutyl-2-Methoxypyrazin, höhere Gehalte als die im September zugesandten Früchte (BZS) aufweisen.

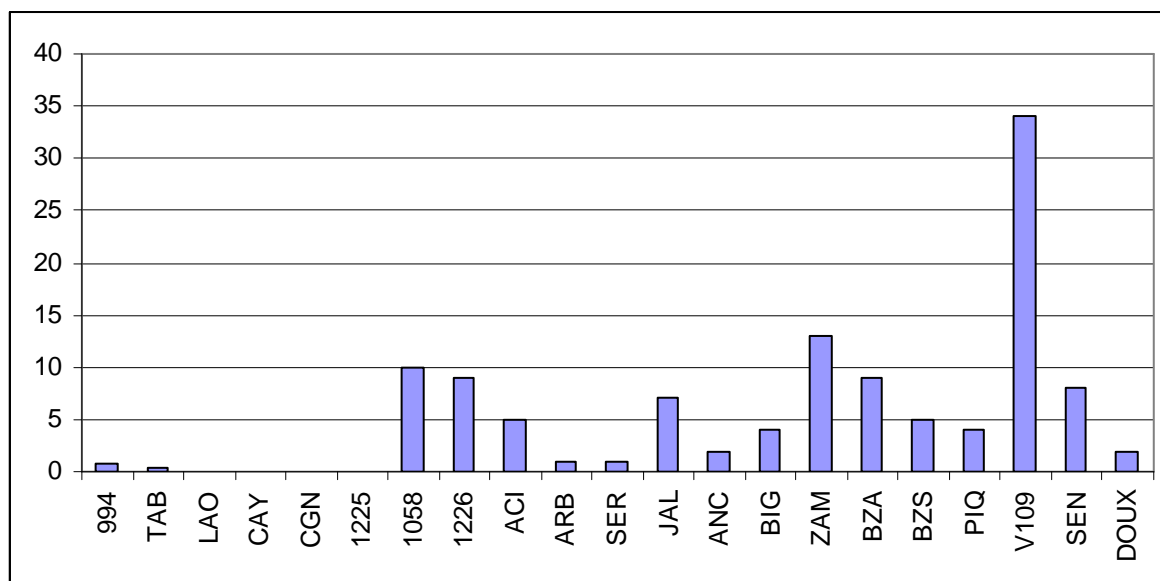


Abbildung 42: Gehalt an 2-Heptanthiol in verschiedenen Capsicumkultivaren (Peakfläche m/e 132 x 10⁶).

Eine Anreicherung des 2-Heptanthiols im Fruchtfleisch zeigt sich bei allen darauf untersuchten Kultivaren (Tabasco, 1226, Arbol, Serrano, Jalapeno, Zamora). Weiterhin ergibt sich aus den diesbezüglichen Messungen, dass das Thiol weniger in der Spitze, sondern eher in den oberen, dem Stengelansatz nahen Bereichen des Mesokarps vorliegt. Der Gehalt in den Samen ist unbedeutend (vgl. Abb. 43).

Das 2-Heptyl-Methylsulfid liegt nur in wenigen Kultivaren vor und dann zumeist im Fruchtfleisch. Wie die Abb. 44 zeigt besteht zumindest beim Kultivar Jalapeno ein direkter Zusammenhang zur 2-Heptanthiolkonzentration.

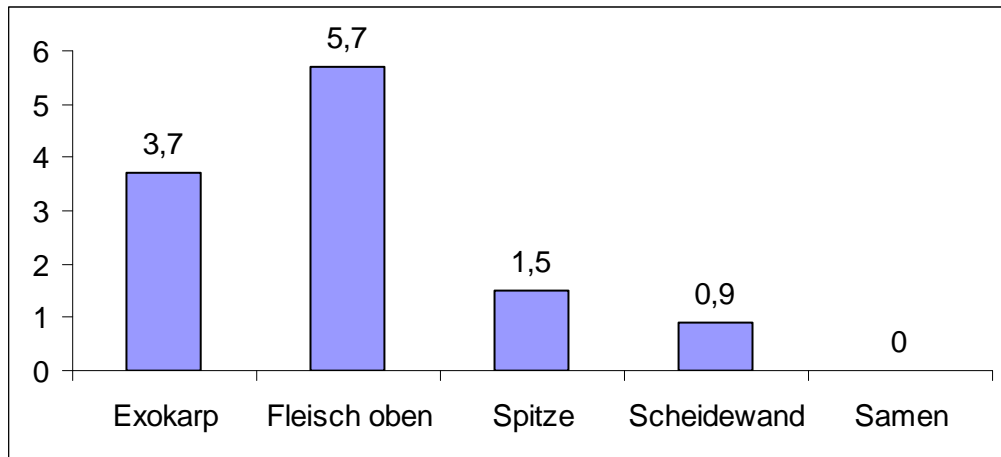


Abbildung 43: Peakflächen von 2-Heptanthiol in Fruchtkompartimenten von *C. annuum* cv. Jalapeno (m/e 132 x 10⁶)

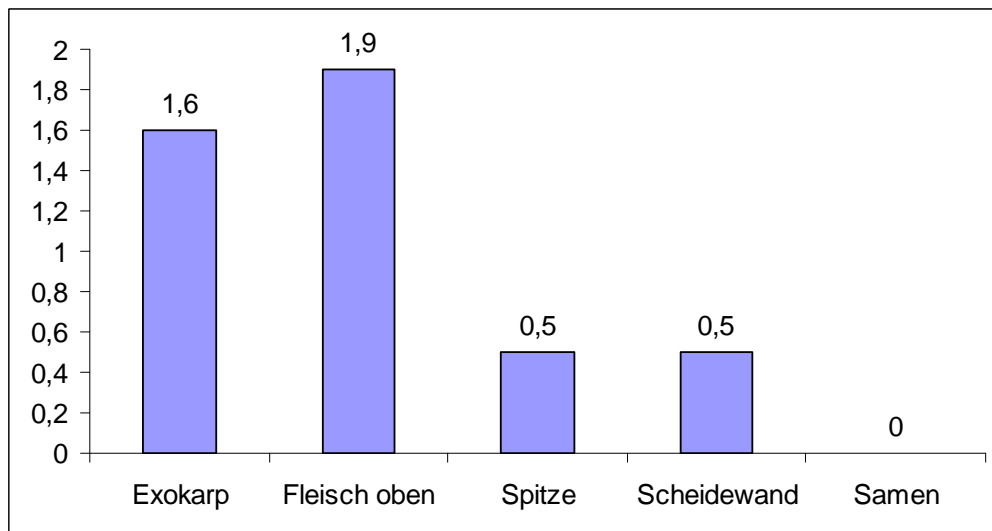


Abbildung 44: Peakflächen von 2-Heptyl-Methylsulfid in Fruchtkompartimenten von *C. annuum* cv. Jalapeno (m/e 146 x 10⁶)

3.4.2 Phenolderivate

In den meisten Proben kann Methylsalicylat nachgewiesen werden, in einigen Proben auch Guajacol. Gelegentlich findet sich auch Anisol (Methoxybenzol) und zwei methylsubstituierte Anisole (Tab.18). Aufgrund der Massenspektren dürfte es sich dabei um das 2-Methyl-1-Methoxybenzol und das 2,6-Dimethyl-1-Methoxybenzol handeln (Abb. 45).

Weder 4-Vinylguajacol (RI 1329, m/e 150, 135, 107, 77), welches lediglich in einigen der untersuchten Lösungsmittel-extrakten analytisch und geruchlich eindeutig fassbar ist, noch Eugenol, welches in früheren Untersuchungen zum Paprikaaroma als wichtiger Geruchstoff [107,133,136] erkannt wurde, konnten bei den SPME Analysen in den Capsicum-Proben nachgewiesen werden. Zwar tritt bei den Sniffing-Analysen der SPME-Proben zur Retentionszeit des 4-Vinyl-Guaiacol in einigen Proben ein entsprechend würzig-rauchiger Geruch auf, doch reicht hier offenbar seine Konzentration im Dampfraum nicht aus, um mittels SPME in Mengen angereichert zu werden, die ein aussagekräftiges Massenspektrum ergeben.

Tabelle 18: Identifizierte Phenolderivate in Capsicumfrüchten

	RI	m/e	ID
Anisol	933	108 (100), 78 (45), 65 (40), 39 (13), 51 (10)	R
Methylanisol	1020	122 (100), 107 (54), 91 (46), 77 (36), 79 (32), 65 (13)	MS
Dimethylanisol	1073	136 (100), 121 (96), 91 (50), 77 (27), 105 (16), 65 (16)	MS
Guajacol	1102	109 (100), 124 (86), 81 (58)	R
Methylsalicylat	1212	120 (100), 152 (49), 92 (36), 121 (34), 65 (14)	R
Ethylsalicylat	1285	120 (100), 166 (39), 121 (37), 92 (25), 65 (17)	R

ID = Identifizierung, R = Referenzsubstanz, MS = Massenspektrum.

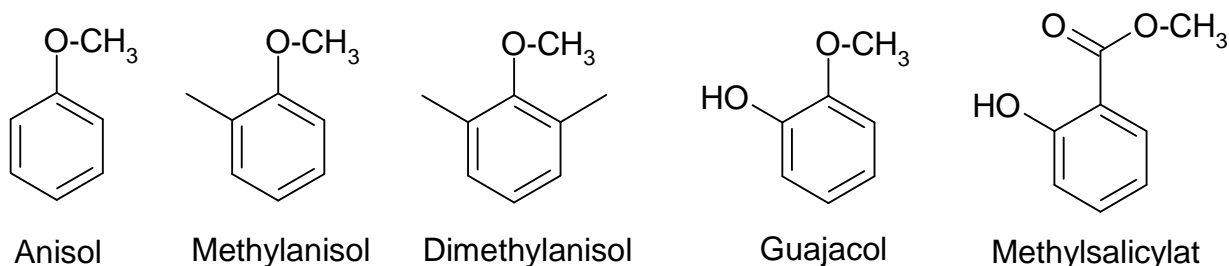


Abbildung 45: Phenolderivate in Capsicumfrüchten

Die höchsten Gehalte an Methylsalicylat weisen die *C. frutescens* Kultivare auf und nur bei diesen Kultivaren reicht die Konzentration aus, um bei Sniffing-Analysen den charakteristischen Geruch dieses Phenolesters wahrzunehmen. Die *C. baccatum* Kultivare sind besonders reich an Anisolderivaten (Tab. 18). Ethylsalicylat ist nur im Fruchtfleisch von *C. frutescens* cv. Tabasco in geringen Mengen nachweisbar.

Besonders der Gehalt an Methylsalicylat kann in Früchten desselben Kultivars größeren Schwankungen unterliegen (wie bei den *C. pubescens* Kultivaren und bei *C. annuum* cv. Ancho, vgl. Tab. 19), wobei die Abweichungen bei frischen Früchten meist weniger groß sind wie zwischen frischen und gefrorenen Früchten (z.B. bei *C. chinense* cv. 994 und *C. annuum* cv. Aci sivri, vgl. Tab. 19).

Tabelle 19: Gehalt (Peakflächen ausgewählter Massenfragmente $\times 10^6$) an Phenolderivaten in den untersuchten Capsicumkultivaren (m/e 108 = Anisol, 122 = Methylanisol, 136 = Dimethylanisol, 124 = Guajacol, 120 = Methylsalicylat)

Capsicumart	Kultivar		m/e 108	m/e 122	m/e 136	m/e 124	m/e 120
<i>chinense</i>	994	frisch	2	0	0	0	41
	994	frisch	7	0	0	0	48
	994	gefroren	1	0	0	1	968
<i>frutescens</i>	Tabasco		0	0	0	13	1570
<i>frutescens</i>	Laotian		0	0	0	7	1470
<i>frutescens</i>	Cayena		0	0	0	4	1290
<i>pubescens</i>	CGN	frisch	0	0	1	1	28
	CGN	frisch	0	0	1	3	171
<i>pubescens</i>	1225	frisch	0	0	0	0	19
	1225	frisch	0	0	0	1	55
<i>baccatum</i>	1058		8	8	19	9	7
<i>baccatum</i>	1226		28	15	17	4	8
<i>annuum</i>	Aci sivri 1	frisch	0	0	0	0	0
	Aci sivri 2	frisch	0	0	0	0	0
	Aci sivri	gefroren	0	0	0	1	57
<i>annuum</i>	Arbol 1		0	0	0	6	356
	Arbol 2		0	0	0	10	101
<i>annuum</i>	Serrano		0	0	0	2	181
<i>annuum</i>	Jalapeno		0	0	0	0	95
<i>annuum</i>	Ancho	frisch	0	0	1	1	2
	Ancho	frisch	0	0	2	3	23
<i>annuum</i>	Big Jim 1		0	0	0	1	39
<i>annuum</i>	Big Jim 2		0	0	0	3	186
<i>annuum</i>	Zamora		6	0	2	0	1
<i>annuum</i>	Bierzo A		5	1	10	0	0
<i>annuum</i>	Bierzo S		0	0	2	0	4
<i>annuum</i>	Piquillo		0	0	2	0	0
<i>annuum</i>	V109		0	0	0	0	10
<i>annuum</i>	Senize		0	0	1	0	4
<i>annuum</i>	Doux		0	0	2	0	5

Auch bei der Verteilung auf verschiedene Kompartimente zeigt sich kein einheitliches Bild. So beträgt für Methylsalicylat das Verhältnis des Gehaltes im Fruchtfleisch zum Gehalt in Scheidewänden mit Plazenta und Samen bei Tabasco 40 : 1, bei Arbol 4 : 1, bei Serrano 3 : 1 und bei cv. 994 2 : 1, während bei den *C. baccatum* Kultivaren 1058 und 1226 ein Verhältnis von 1 : 2 vorliegt. Eine differenziertere Betrachtung der Kompartimente ergeben die in Abb. 46 und Tab. 20 dargestellten Verteilungen.

Beachtlich ist der hohe Methylsalicylat-Gehalt der Stengel (Abb. 46). *C. chinense* weist ansonsten den höchsten Gehalt im Fruchtfleisch (Mesokarp) auf, *C. frutescens* in Fruchtfleisch und Scheidewänden, *C. pubescens* in der Spitze der Frucht, Jalapeno in den äußeren Fruchtfleischbereichen (Exokarp) und *C. baccatum* in den Samen, wo ansonsten meist recht niedrige Gehalte gefunden werden (Tab. 20).

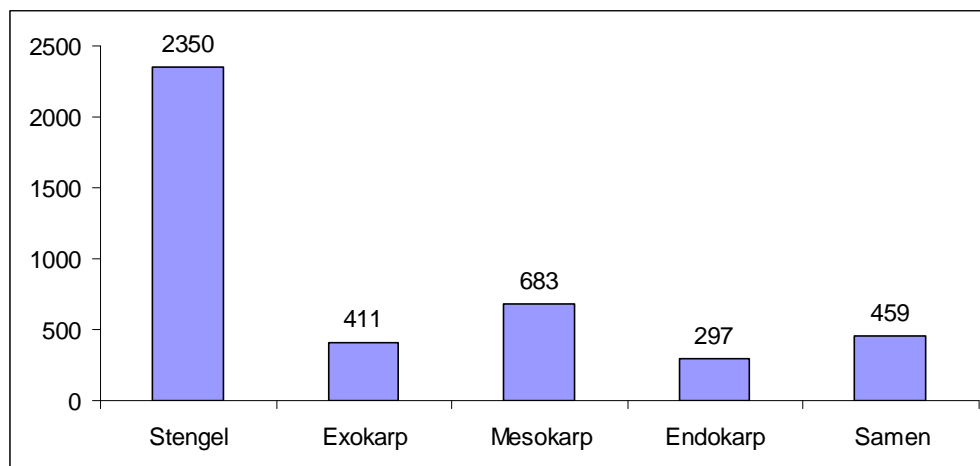


Abbildung 46: Peakflächen von Methylsalicylat in Kompartimenten von *C. chinense* cv. 994 (m/e 120 x 10⁶).

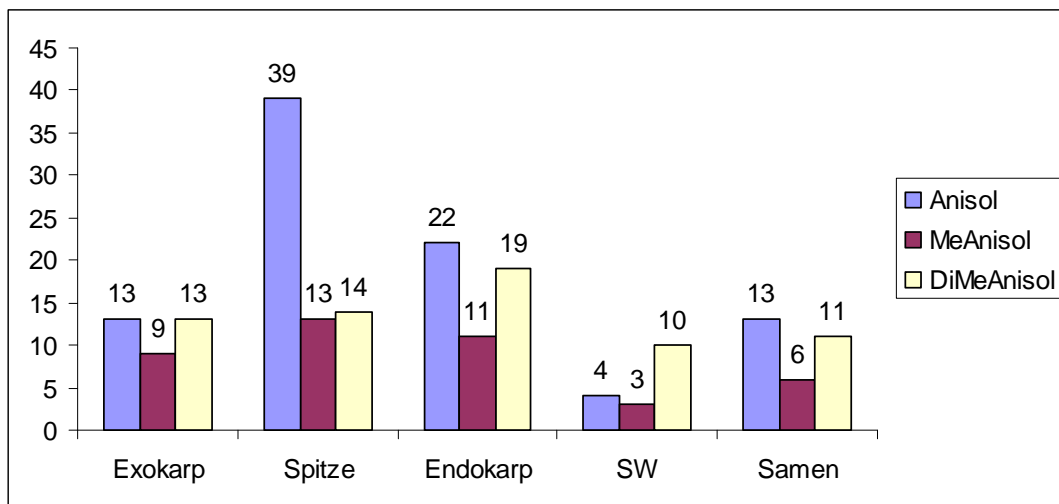
Tabelle 20: Peakflächen (m/e 120 x 10⁶) von Methylsalicylat in Kompartimenten verschiedener Capsicumarten.

Kultivar	<i>C. frutescens</i> Laotian	<i>C. baccatum</i> 1226	<i>C. pubescens</i> 1225	<i>C. annum</i> Jalapeno
EXOKARP		16		64
MESOKARP	1440		40	26
ENDOKARP		23		
FLEISCH spitze		23	365	4
SCHEIDEWÄNDE	1560	27	17	3
SAMEN	155	60	13	3

Guajacol findet sich in cv. 994 ebenfalls nur in den Stengeln, ansonsten liegen die höchsten Gehalte im Fruchtfleisch bzw. den Scheidewänden vor (Tab. 21). Die Verteilung der Anisolderivate in verschiedenen Kompartimenten von *C. baccatum* cv. 1226 ist in Abb. 47 dargestellt. Hier ist der hohe Anisolgehalt der Fruchtspitze zu erwähnen, während die Scheidewände die geringsten Gehalte aufweisen.

Tabelle 21: Peakflächen von Guajacol in Kompartimenten verschiedener Capsicum-Kultivare (m/e 124 x 10⁶)

	C. frut. TAB	C. frut. LAO	C. bacc. 1226	C. pub. 1225	C. ann. ARB	C. ann. SER
Fleisch	50	2	15	9	19	3
Scheidewände + Samen	1				1	1
Scheidewände		13	8	3		
Samen		1	1	1		

**Abbildung 47:** Peakflächen (x 10⁶) von Anisol (m/e 108), Methylanisol (m/e 122) und Dimethylanisol (m/e 136) in Kompartimenten von *C. baccatum* cv. 1226. SW = Scheidewände

3.4.3 Furane, Carbonyle und Alkohole

Die meisten der in Tab. 22 aufgeführten Furane und Ketone kommen nur in Spuren vor. Lediglich vom 2-Pentylfuran und vom Pentan-3-on finden sich nennenswerte Mengen (Abb. 48 und 49). Eine Konzentrierung in bestimmten Fruchtkompartimenten kann hier nicht beobachtet werden. Beim Aceton könnte es sich auch um eine Kontamination aus der Laborluft handeln.

Tabelle 22: Furane und Ketone in Capsicumfrüchten

	RI	m/e	ID
2-Methylfuran	613	82,81,53	R
2-Ethylfuran	708	81,96,	R
2-Pentylfuran	997	81,138,	R
Propan-2-on (Aceton)	543	43,58,	R
Pentan-3-on	693	57,86,	R
Heptan-2-on	894	43,58,71,114	R
Undecan-2-on	1294	43,58,71,170	R

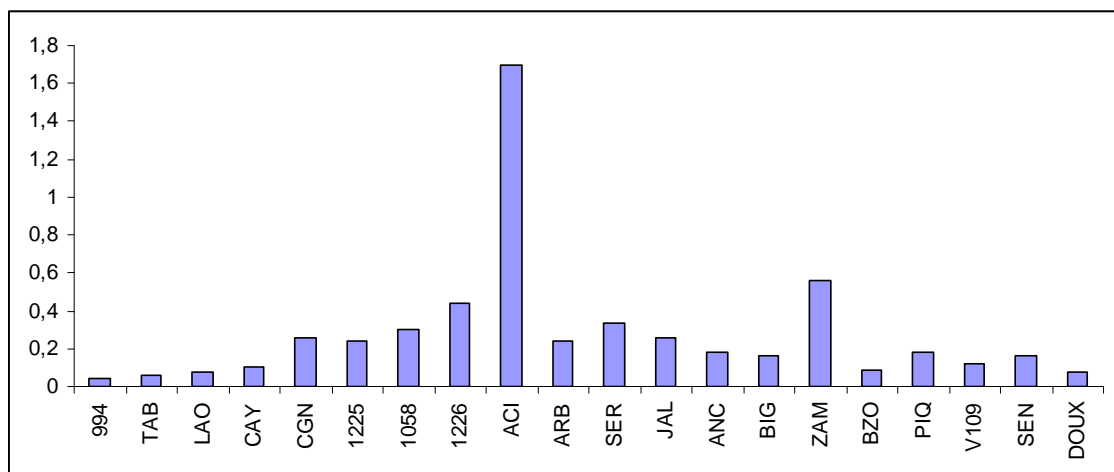


Abbildung 48: Peakflächen (x 10⁸) von 2-Pentylfuran in Capsicumkultivaren

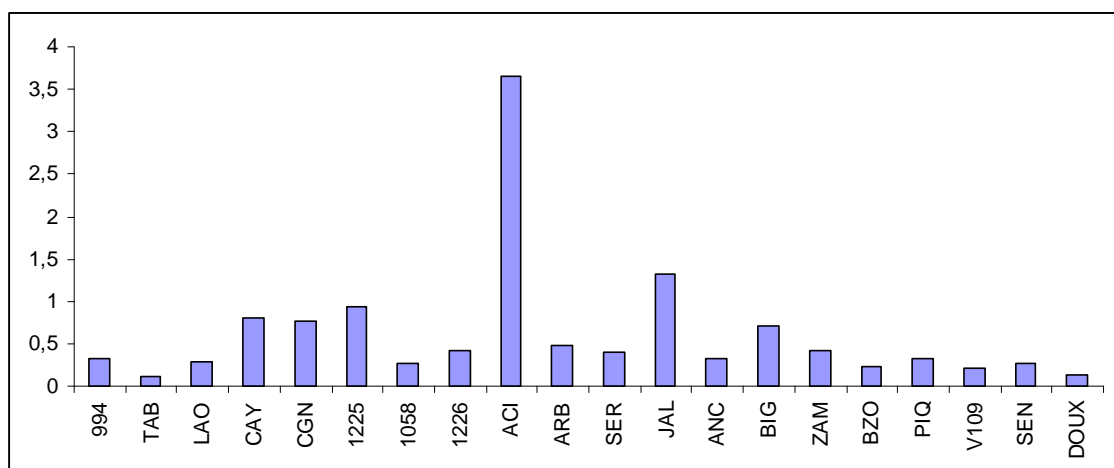


Abbildung 49: Peakflächen (x 10⁸) von Pentan-3-on in Capsicumkultivaren

Einige aufgrund ihrer Massenspektren und Retentionszeiten als methylverzweigte sekundären Alkohole und Ketone anzusprechende Verbindungen finden sich nur in einigen scharf schmeckenden Kultivaren (siehe Tab. 23). 3-Methylbutan-2-ol kann darüber hinaus auch in Spuren in *C. baccatum* cv. 1226 nachgewiesen werden. Hier sind besonders die Samen reich an diesem verzweigten Alkohol. Auch die längerkettigen Homologen werden bevorzugt im Fruchttinneren angereichert.

Tabelle 23: Methylverzweigte Methylketone und sekundäre Alkohole und ihr Gehalt (Peakfläche x 10⁸) in Capsicumkultivaren.

	RI	m/e	ID	TAB	ACI2	994
3-Methyl-Butan-2-on	653	43,86,71	R	1,3		
7?-Methyl-Octan-2-on	1054	58,43,71,142	MS	0,6		
8?-Methyl-Nonan-2-on	1156	58,43,71,156	MS	1,1	0,1	
9?-Methyl-Decan-2-on	1258	58,43,71,170	MS	2,3		
3-Methyl-Butan-2-ol	680	45,73,55,87	R	0,3		
7?-Methyl-Octan-2-ol	1061	45,69,55,98,111,126	MS	0,2	0,1	
?-Methyl-Nonan-2-ol	1141	45,69,83,112,140	MS		1,1	
8?-Methyl-Nonan-2-ol	1162	45,69,55,83,112,140	MS		1,2	
?-Methyl-Nonan-2-ol	1178	45,112,56,69,83,140	MS	0,9		9,2

Daneben finden sich in nahezu allen Capsicumproben geringe Mengen an typischen Lipoxidase-Spaltprodukten (Tab. 24). Diese aus dem Abbau ungesättigter Fettsäuren durch das im Pflanzenreich weit verbreitete Enzym Lipoxidase (Lipoxigenase) hervorgehenden Verbindungen tragen zu der als „grün“ bezeichneten Geruchsqualität frisch zerkleinerten Pflanzenmaterials bei. Während 1-Penten-3-ol in fast allen Proben aus Frischmaterial gefunden wird (vgl. Abb. 51), liegen das geruchsaktive 1-Penten-3-on und der Champignon-Impact 1-Octen-3-on erst in aufgetauten Proben in messbaren Mengen vor. Ihr Gehalt steigt bei mehrstündiger Lagerung von zerkleinertem Fruchtmaterials kontinuierlich an (Abb. 52).

Tabelle 24: Typische Lipoxidase-Spaltprodukte in Capsicumfrüchten:

	RI	m/e	ID
1-Penten-3-ol	677	57,86,	R
1-Penten-3-on	687	55,84,	R
1-Octen-3-on	979	55,70,126	R
Hexanal	802	44,56,41,72,82	R
2-E-Hexenal	844	41,69,83,98,55	R
Nonanal	1105	57,43,44,98,70,114	R
2-Z-Nonenal	1150	41,43,55,70,83,96	R
2,6-E,Z-Nonadienal	1155	41,69,70,	R
2-E-Nonenal	1162	41,43,55,70,83,96	R

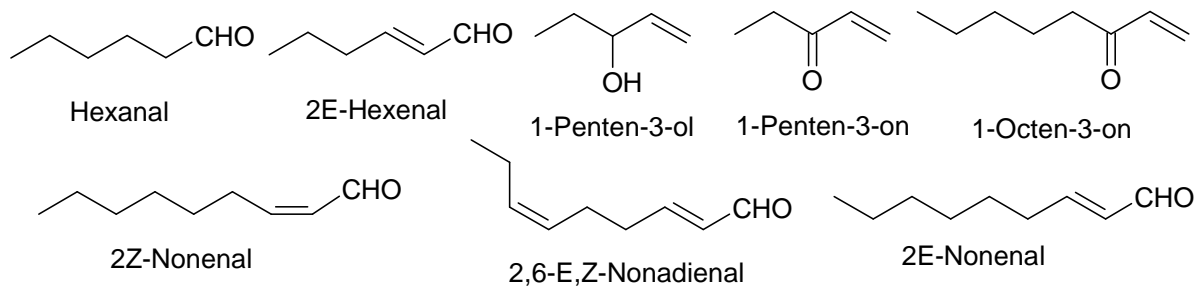


Abbildung 50: Strukturformeln typischer Lipoxidase-Spaltprodukte

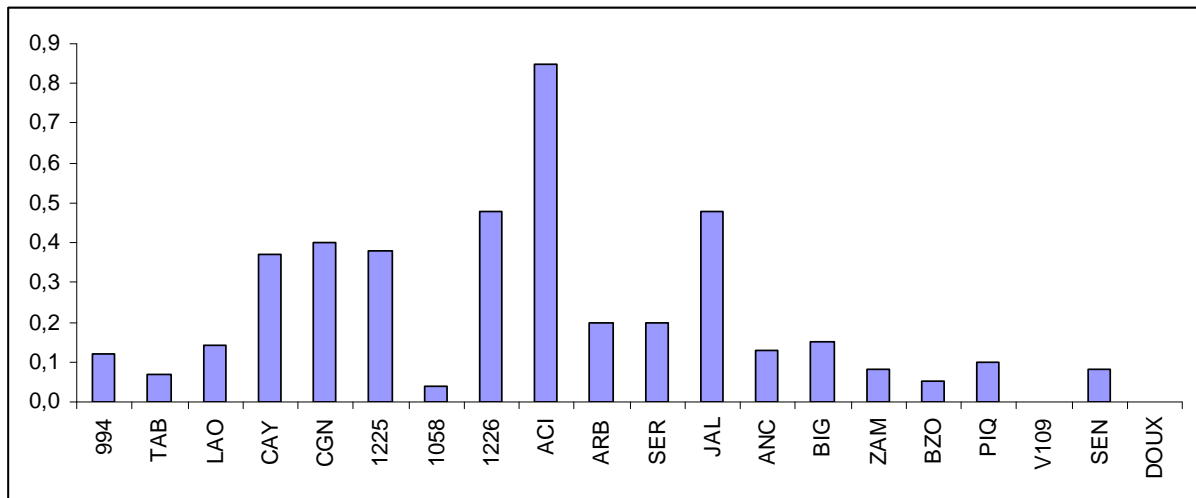


Abbildung 51: Peakflächen (x 10⁸) von 1-Penten-3-ol in den Capsicumkultivaren

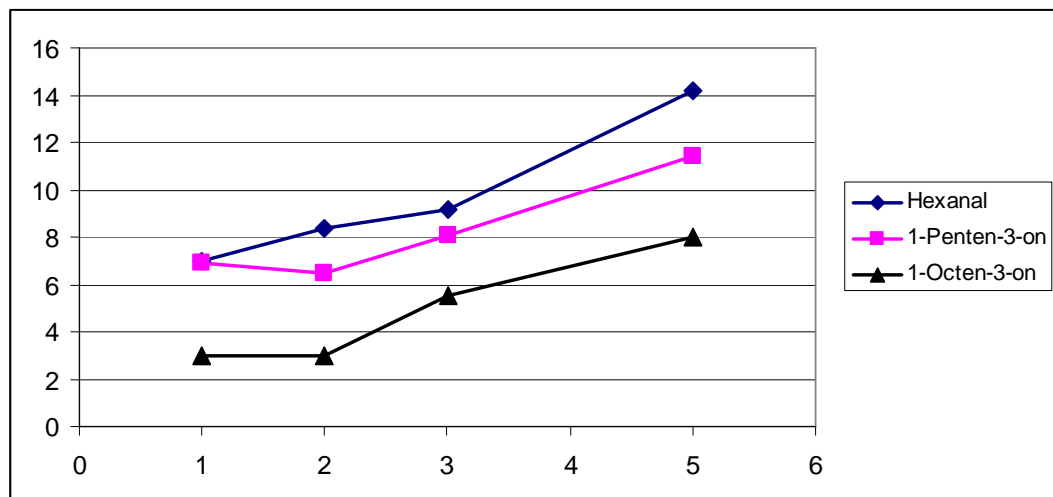


Abbildung 52: Peakflächen von Hexanal (m/e 56 x 10⁸), 1-Penten-3-on (m/e 55 x 10⁸) und 1-Octen-3-on (m/e 55 x 10⁶) in aufgetauten und zerkleinerten Fruchtstücken von *C. annuum* cv. Aci sivri nach 1, 2, 3 und 5 Stunden Lagerung im Headspaceglas.

Besonders hohe Gehalte an Hexanal, 2-E-Hexenal, 2-E-Nonenal und 2,6-E,Z-Nonadienal weisen die beiden *C. pubescens* Kultivare CGN und 1225 auf, (Abb. 53). Auch im Kultivar 1226 und in einem relativ geruchsschwachen und schärfearmen Kultivar von Aci sivri (ACI1) finden sich deutliche Mengen solcher Aldehyde (Abb. 53). In den anderen Proben treten diese Verbindungen allenfalls in Spuren auf.

Vor allem die ungesättigten C-9-Aldehyde sind in zahlreichen anderen Proben zumindest geruchlich eindeutig fassbar, wenngleich ihre Konzentrationen dort meist nicht für einen massenspektrometrischen Nachweis ausreichen. In eingefrorenen und wieder aufgetauten Früchten (zur Untersuchung der Verteilung der Aromastoffe auf Fruchtkompartimente) finden sich, verglichen zum frischen Probenmaterial, deutlich höhere Gehalte an Hexanal und 2E-Hexenal. Besonders reich an Lipoxidase-Produkten ist das Exokarp (äußere Fruchthaut) bzw. beim Kultivar 1226 die Spitze der Frucht (vgl. Tab. 25, Abb. 54, Abb. 55).

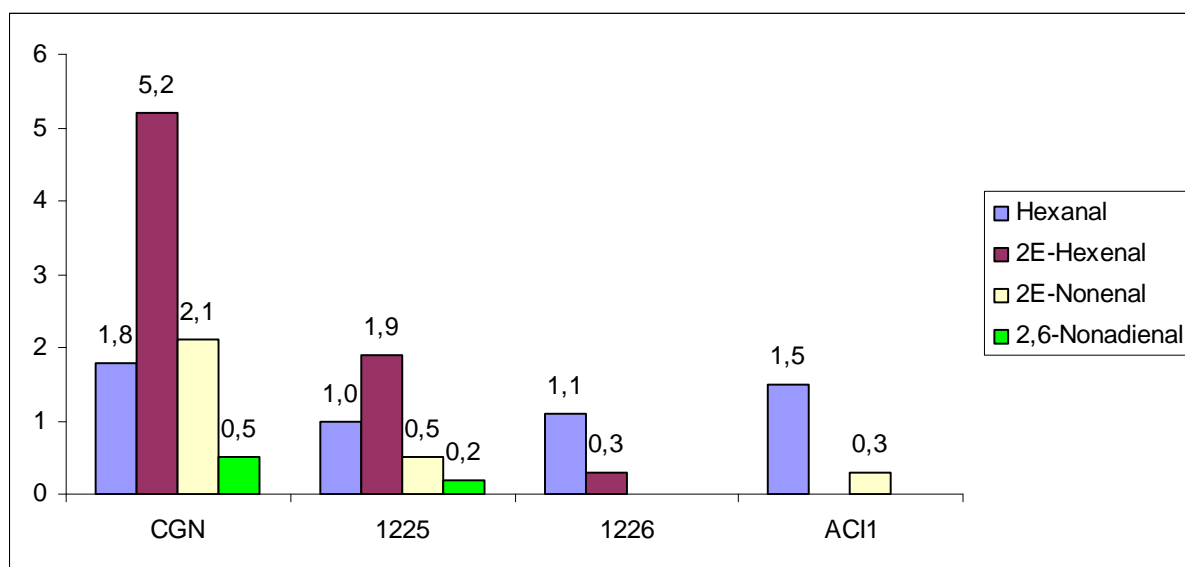


Abbildung 53: Gesamtpeakflächen (x 10⁸) von typischen Lipoxidase-Spaltprodukten in frischen Capsicumfrüchten

Tabelle 25: Peakflächen (x 10⁸) von Lipoxidase-Spaltprodukten im Fruchtfleisch von *C. pubescens* cv. CGN

	Exokarp	Fleisch oben	Spitze	Endokarp
1-Penten-3-ol	1,0	0,3	0,2	0,1
Hexanal	14,9	7,1	5,0	1,0
2E-Hexenal	34,1	10,3	6,9	0,8
2Z-Nonenal	0,1			
2,6-E,Z-Nonadienal	12,1	0,1	0,1	0,2
2E-Nonenal	6,8	1,2	1,4	0,9

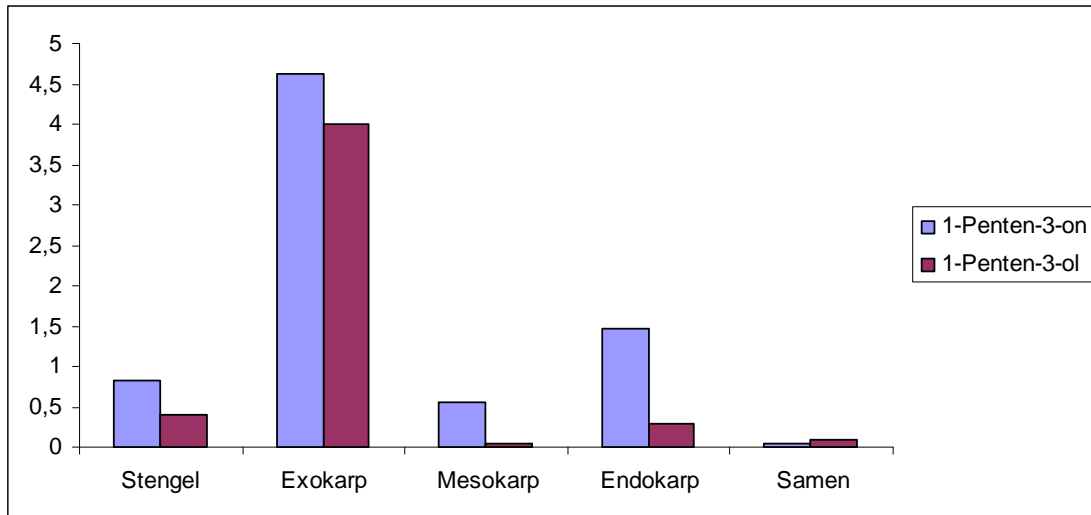


Abbildung 54: Peakflächen (x 10⁸) von 1- Penten-3-on und 1-Penten-3-ol in Kompartimenten von *C. chinense* cv. 994

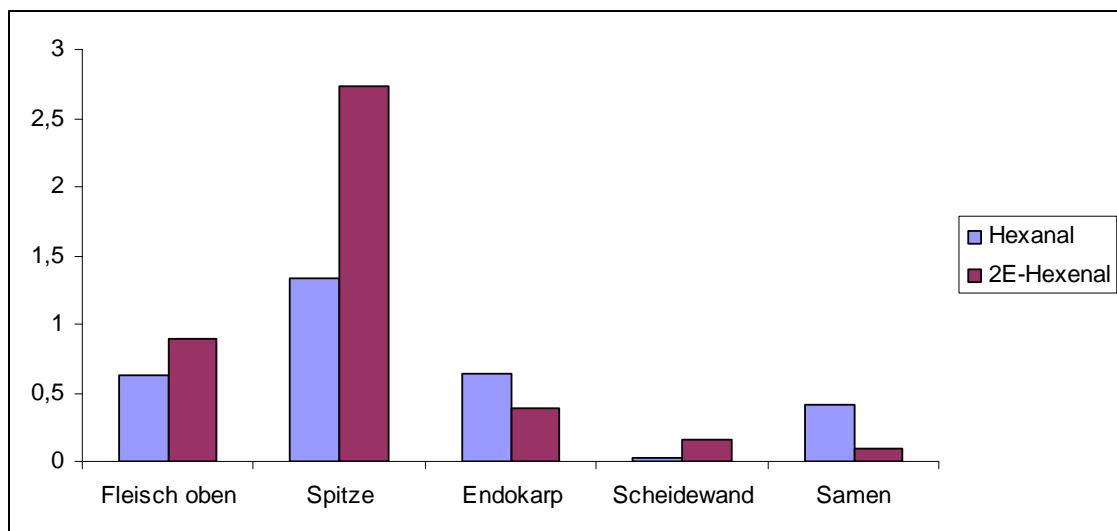


Abbildung 55: Peakflächen (x 10⁸) von Hexanal und 2E-Hexenal in Kompartimenten von *C. baccatum* cv. 1226

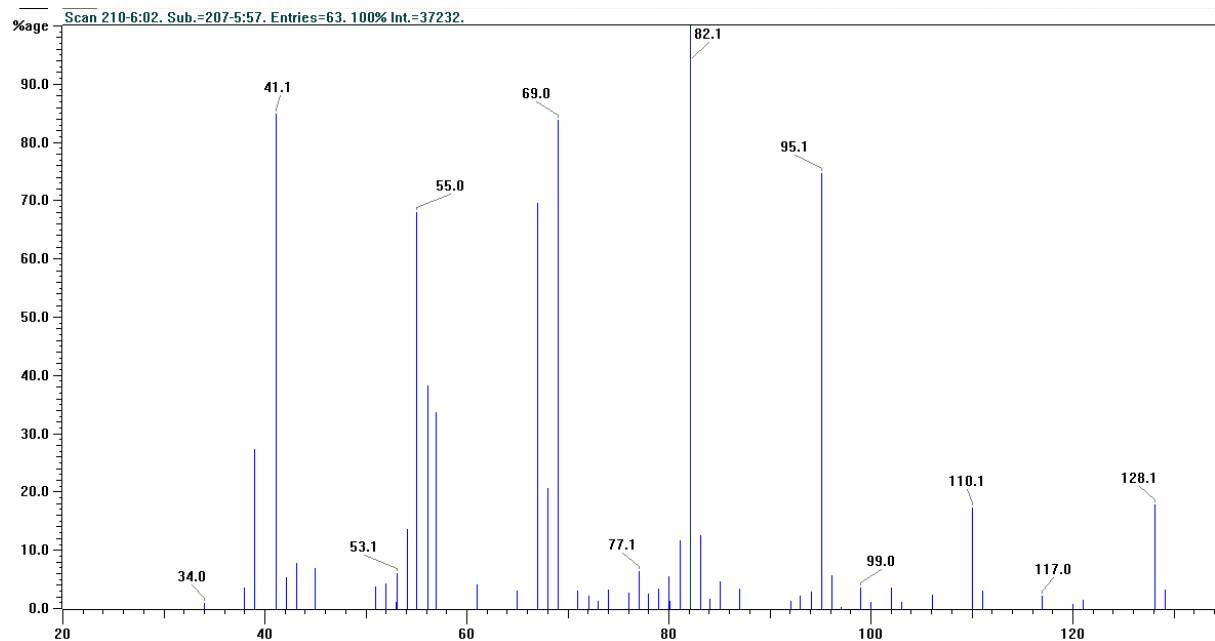
3.4.3.1 Kurzkettige primäre Alkohole

Die Strukturzuweisung erfolgte bei diesen Komponenten soweit möglich anhand authentischer Referenzsubstanzen (Tab. 26). 3-Methylpentan-1-ol (m/e 56, 55, 43, 41, 69) ist zwar in der Literatur als Inhaltsstoff von Capsicumfrüchten beschrieben [105], konnte jedoch in keiner der untersuchten Proben identifiziert werden. Beim 2-Penten-1-ol kann mangels Vergleichssubstanz nicht entschieden werden, ob es sich um die Z- oder E-Form handelt. 4-Methylhexan-1-ol kann anhand des Massenspektrums eindeutig vom isomeren 5-Methylhexan-1-ol (m/e 43, 55, 56, 70, 69) unterschieden werden. Lediglich durch Vergleich des Massenspektrums mit der NIST-Library erfolgte die Zuordnung des 4-Methyl-3-Penten-1-ols.

Tabelle 26: Kurz-kettige primäre Alkohole in Capsicumfrüchten

Verbindung:	Abkürzung	RI	m/e	ID
Ethanol	2ol	527	45,46,	R
3-Methylbutan-1-ol	3me4ol	723	42,55,70,41,43	R
Pentanol	5ol	758	42,55,70,	R
2-Penten-1-ol	5=ol	764	57,41,68,67,86	MS
4-Methylpentan-1-ol	4me5ol	830	56,69,43,41,84	R
3-Z-Hexenol	3Z=6ol	852	41,67,82,55,100	R
4-Methyl-3-Penten-1-ol ?	4me=6ol	854	69,41,100	MS
2-E-Hexenol		857	57,41,82,67,100	R
Hexanol	6ol	858	41,56,43,55,69,84	R
4-Methylhexan-1-ol		940	70,69,41,55,56,57	MS
Heptanol		965	70,56,41,55,43,98	R
6-Methyl-4-Hepten-1-ol		1015	82,69,95,110,128	MS
Benzylalkohol		1042	108,107,79	R

Das aufgenommene Massenspektrum von 6-Methyl-4-Hepten-1-ol (Abb. 56) zeigt gute Übereinstimmung mit publizierten Daten [150,165]. Aufgrund der Intensitäten der Fragmente m/e 95 und m/e 128 scheidet hier das isomere 6-Methyl-5-Hepten-1-ol als Strukturvorschlag aus (siehe Tabelle 27).

**Abbildung 56:** Massenspektrum von 6-Methyl-4-Hepten-1-ol**Tabelle 27:** Intensitäten typischer Massenfragmente isomerer 6-Methyl-Hepten-1-ole

	m/e	41	55	69	82	85	95	110	128	Lit
6-Methyl-5-Hepten-1-ol	%			87	100	12	54	14	47	[165]
6-Methyl-4-Hepten-1-ol	%	90	75	82	100		84	12	12	[150]
RI 1015 in Capsicum	%	87	71	85	100	4	73	16	17	

Ethanol liegt in fast allen Proben vor, besonders Aci sivri enthält viel davon. 4-Methylpentan-1-ol findet sich besonders in *C. chinense*, *C. frutescens* und den cayenne-förmigen Früchten von Aci sivri und Arbol und wird dort vom ungesättigten 4-Methyl-3-Penten-1-ol begleitet. Schärfearme *C. annuum* Kultivare enthalten meist nur Ethanol und Spuren von 3-Methylbutanol.

Was die Verteilung auf verschiedene Fruchtkompartimente anbelangt, besteht vor allem beim Ethanol keine Einheitlichkeit. Während in *C. pubescens* cv. 1225, *C. baccatum* cv. 1226, *C. chinense* cv. 994 und *C. annuum* cv. Arbol besonders die Samen reich an Ethanol sind, findet sich dieser Alkohol bei *C. annuum* cv. Jalapeno und *C. frutescens* cv. Tabasco ziemlich exklusiv im Fruchtfleisch. Im Kultivar Laotian weisen Fruchtfleisch und Scheidewände wesentlich höhere Gehalte als die gut ablösbaren Samen auf.

Die C-5 bis C-8-Alkohole finden sich dagegen in allen darauf untersuchten Kultivaren (cv. 994, cv. 1226, Laotian, Tabasco, Arbol, Serrano) vorwiegend in Samen und Scheidewänden, wobei hier die Problematik anhaftender Plazenta- und Scheidewandreste an den Samen bzw. der inneren Epidermis (Endokarp) nicht unberücksichtigt bleiben darf. Erwähnenswert ist auch der beachtliche Gehalt in den Stengeln von *C. chinense* (vgl. Tab. 29).

Tabelle 29: Verteilung primärer Alkohole auf verschiedene Fruchtkompartimente von Capsicumfrüchten (Peakfläche ausgewählter Massenfragmente x 10⁶)

<i>C. chinense</i> cv.994		Stengel	Exokarp	Mesokarp	Endokarp	Samen
Ethanol	m/e 46	49	24	12	16	145
4-Methylpentanol	m/e 56	686	83	195	364	1080
Hexanol	m/e 56	67	11	48	153	555
3Z-Hexenol	m/e 67	20	2	7	29	197
4-Methylhexanol	m/e 70	5	0	4	16	30
6-Methyl-4-Hepten-1-ol	m/e 128	1	0	1	3	6
<i>C. frutescens</i> cv. LAO				Fleisch	Scheidewand	Samen
Ethanol				30	22	2
4-Methylpentanol	m/e 56			55	647	298
Hexanol	m/e 56			6	35	8
3Z-Hexenol	m/e 67			5	30	21
4-Methylhexanol	m/e 70			1	7	3
<i>C. baccatum</i> cv.1226		Fleisch oben	Fleisch Spitze	Endokarp	Scheidewand	Samen
Ethanol	m/e 46	3	2	2	1	20
3-Methylbutanol	m/e 70	0	0	3	8	87
4-Methyl-3-Pentenol	m/e 100	0	0	2	7	24
4-Methylpentanol	m/e 56	2	7	23	80	163
Hexanol	m/e 56	22	27	67	197	176
<i>C. annuum</i> cv. JAL		Exokarp	Fleisch oben	Fleisch Spitze	Scheidewand	Samen
Ethanol	m/e 46	150	125	136	0	0

In den entsprechenden Kultivaren liegen erwartungsgemäß diese Alkohole auch verestert vor. Auf diese Ester wird im Folgenden näher eingegangen. Der Vollständigkeit halber sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass in esterhaltigen Früchten auch die Acylbestandteile in freier Form gefunden werden, wenngleich ihr Gehalt meist sehr gering ist und daher hier keine Quantifizierung erfolgte. Außerdem wurde auf die Säurebestandteile bereits an anderer Stelle (vgl. 3.3.4.) näher eingegangen.

Tabelle 30: Mittels SPME identifizierte freie Säuren in Capsicumfrüchten

	RI	m/e	ID
Essigsäure	573	43,45,60	R
2-Methylpropionsäure	721	43,73,88	R
3-Methylbuttersäure	811	60,41,43,87	R
2-Methylbuttersäure	823	74,57,41,87	R
4-Methylpentansäure	924	57,73,74,60,43	R
Hexansäure	955	60,43,73,87	R

In sensorischer Hinsicht sind diese Säuren lediglich in Proben mit sehr hohem Estergehalt wahrnehmbar. Besonders in aufgetauten oder länger inkubierten Proben reichern sie sich durch Hydrolyse der Ester an. Bei Sniffing-Analysen treten in entsprechenden säurehaltigen Proben lediglich die mengenmäßig vorherrschende 3-Methylbuttersäure und die 4-Methylpentansäure mit fettig-ranzigen Noten hervor.

3.4.4 Ester

Einige der untersuchten Capsicumkultivare enthalten beachtliche Gehalte an Estern, vor allem solche mit Methylverzweigungen. Unter den Acylresten dominieren dabei 2-Methylpropanoate, 2- und 3-Methylbutanoate, 4-Methylpentanoate, in einigen Proben auch 4- und 5-Methylhexanoate, Methyloctanoate, Methylnonanoate und Methyldecanoate. Weiterhin liegen auch unverzweigte Acylreste (Acetate, Propanoate, Butanoate, Pentanoate, Hexanoate) vor. Als Alkylreste treten meist die gleichen Strukturen auf: methylverzweigte, wie 2-Methylpropanol, 3-Methylbutanol, 4-Methylpentanol, 4- und 5-Methylhexanol, Methyloctanol, sowie unverzweigte, wie Methanol, Ethanol, Butanol, Pentanol, Hexanol, Heptanol. In einigen Proben liegen auch ungesättigte Ester oder Ester sekundärer Alkohole vor, auf die gesondert eingegangen wird.

3.4.4.1 Methyl und Ethylester

Methyl und Ethylester methylverzweigter Säuren sind zwar nur in vergleichsweise geringen Mengen enthalten, sind aber wegen ihrer niedrigen Geruchsschwellenwerte trotzdem besonders aromarelevant.

Tabelle 31: Identifizierte Methyl- und Ethylester in Capsicumkultivaren (Peakflächen der unterstrichenen Massenfragmente $\times 10^6$)

	RI	m/e	ID	994	TAB	1225	ACI2	ARB2	SER
Methyl-2-Methylbutanoat	771	<u>57,88</u> ,41,85,101	R	<1					
Methyl-3-Methylbutanoat	771	<u>74,85</u> ,57,59,43	R	2		25			
Ethyl-2-Methylbutanoat	843	<u>57,102</u> ,85,41,74	R	<1	<1	<1		<1	
Ethyl-3-Methylbutanoat	844	<u>57,88</u> ,85,41,60	R	1		<1		1	
Methyl-4-Methylpentanoat	888	<u>43,74</u> ,99,87,57	R	<1					
Ethyl-3-Methylpentanoat	953	<u>88,99</u> ,60,71,43	R	<1					
Ethyl-4-Methylpentanoat	960	<u>88,101</u> ,99,43,81	R	5	5		1	1	2

Methyl-3-Methylbutanoat liegt besonders in *C. pubescens* cv. 1225 in nennenswerten Mengen (Gesamtpeakfläche 1×10^8) vor und ist dort bei Sniffing-Analysen auch geruchlich wahrnehmbar.

Recht deutliche Geruchseindrücke rufen bei Sniffing-Analysen die identifizierten Ethylester hervor, besonders das Ethyl-4-Methylpentanoat in den Kultivaren *C. chinense* cv. 994 und *C. frutescens* cv. Tabasco (Gesamtpeakfläche jeweils ca. $0,4 \times 10^8$). Abb. 58 zeigt die Anreicherung dieses Esters in den Samen des Kultivars 994, beachtlich ist auch der relativ hohe Gehalt in den Stengeln (wo auch verhältnismäßig viel Ethanol vorliegt). Auch im Kultivar *C. annuum* cv. Arbol liegt der Ester nicht im Fruchtfleisch, sondern im Fruchttinneren (Plazenta mit Samen) vor. Dem widersprechen allerdings die Befunde von Serrano und Tabasco, wo dieser Ester ausschließlich im Fruchtfleisch gefunden wird.

Hierbei ist bemerkenswert, dass besonders die Ethylester in zerkleinerten gelagerten Proben stark zunehmen. Dies geht einher mit einer starken Anreicherung von Ethanol und lässt auf fermentative Prozesse schließen. In Tab. 32 sind die

entsprechenden Peakflächenwerte für eine 24 h zerkleinert gelagerte Parallelprobe bzw. für eine Wiederholung der Messung mit derselben Probe wiedergegeben.

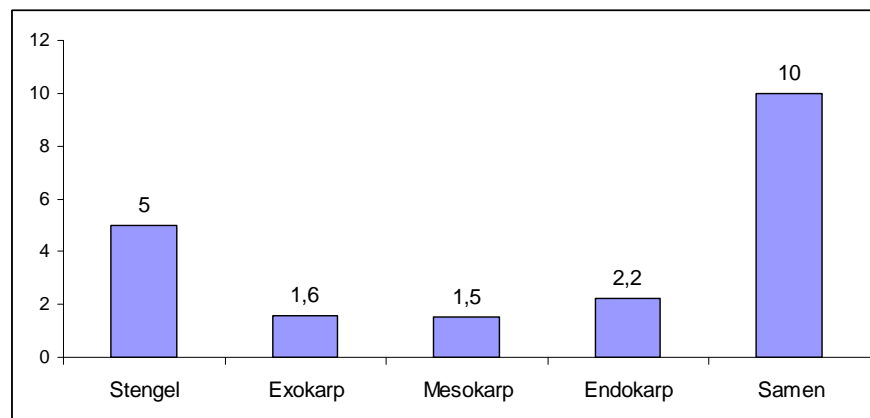


Abbildung 58: Gehalt an Ethyl-4-Methylpentanoat (Peakfläche m/e 88 x 10⁶) in Kompartimenten von *C. chinense* cv. 994

Tabelle 32: Einfluss der Lagerung zerkleinerter Proben auf den Gehalt an Ethanol und Ethylestern (cv. 994, Peakfläche ausgewählter Massenfragmente x 10⁶)

	Ethanol	Ethyl-2-Methylbutanoat	Ethyl-3-Methylbutanoat	Ethyl-3-Methylpentanoat	Ethyl-4-Methylpentanoat
m/e	46	102	88	88	88
Probe 1a, sofort analysiert	72	0,3	0,4	0,1	4,9
Parallelprobe 1b, nach 24 h	825	7,7	12,8	0,4	27,0
Probe 2, sofort analysiert	51	0,1	0,7		5,0
Probe 2, nach 1h wiederholt	225	1,3	3,4		19,8

3.4.4.2 Gesättigte Ester:

Die meisten dieser Ester können durch Vergleich von Massenspektren und Retentionsindices mit authentischen Referenzsubstanzen (zur Synthese von 4-Methylpentylestern, 4-Methylpentanoaten und 5-Methylhexanoaten, siehe Material und Methoden) identifiziert werden.

Ansonsten erfolgte die Strukturzuweisung anhand der charakteristischen Fragmentierung und durch Vergleich der Retentionsindices mit entsprechenden Homologen (siehe Tab. 33). Die analytischen Daten der Verbindungen für die keine Vergleichssubstanzen zur Verfügung standen, sind in Tab. 34 zusammengestellt. Einige langkettige Verbindungen (vor allem die Ester mit C-9-, C-10- und C-11-Acylresten und gleichem Molekulargewichten) sind praktisch nicht hinreichend voneinander trennbar. Dies erschwert die Wiedergabe vollständiger Massenspektren, weshalb in diesen Fällen nur eindeutig zuordenbare charakteristische Bruchstücke angegeben sind.

Ester sind massenspektrometrisch leicht an ihrem Fragmentierungsmuster zu erkennen. Der Acylrest ist durch die Bruchstücke I und II (siehe Abb. 59) festgelegt. So weisen C-4-Acylreste Fragmente bei m/e 71 und 89, C-5-Acylreste Fragmente bei m/e 85 und 103, C-6-Acylreste Fragmente bei m/e 99 und 117, C-7-Acylreste Bruchstücke bei m/e 113 und 131 auf. C-9-Acylreste sind erkennbar an m/e 141 und 159, C-10-Acylreste an m/e 155 und 173 und C-11-Acylreste an m/e 169 und 187. Das meist vorhandene, aber wenig ausgeprägte Molekularion gibt darüber hinaus Auskunft über die Summenformel und damit auch über die Kettenlänge des Alkylrestes. Letzterer ist auch gut anhand typischer Alkenbruchstücke (III) zu diagnostizieren. So zeichnen sich C-4-Alkylreste durch m/e 56, C-5 Alkylreste durch m/e 70 und 55, C-6 Alkylreste durch m/e 84, 69 und 56 und C-7 Alkylreste durch m/e 98, 83 und 70 aus. C-9 Alkylreste erkennt man analog an m/e 126. Die Lage der Methylverzweigungen ergibt sich aus entsprechenden Abspaltungen ($M^+ - 15$ und $M^+ - 43$ = endständige Isopropylgruppe V, $M^+ - 29$ und $M^+ - 57$ = endständige sec.-Butylgruppierung VI in Abb. 59) und dem Vergleich der Retentionsindices mit Homologen.

2- und 3-Methylbuttersäureester lassen sich sehr gut über ihre McLafferty-Fragment (IV) bzw. den daraus hervorgehenden Bruchstücken VII und VIII (m/e 74 bzw. m/e 60) unterscheiden. Auch unverzweigte Acylreste enthalten ein entsprechendes Bruchstück bei m/e 60.

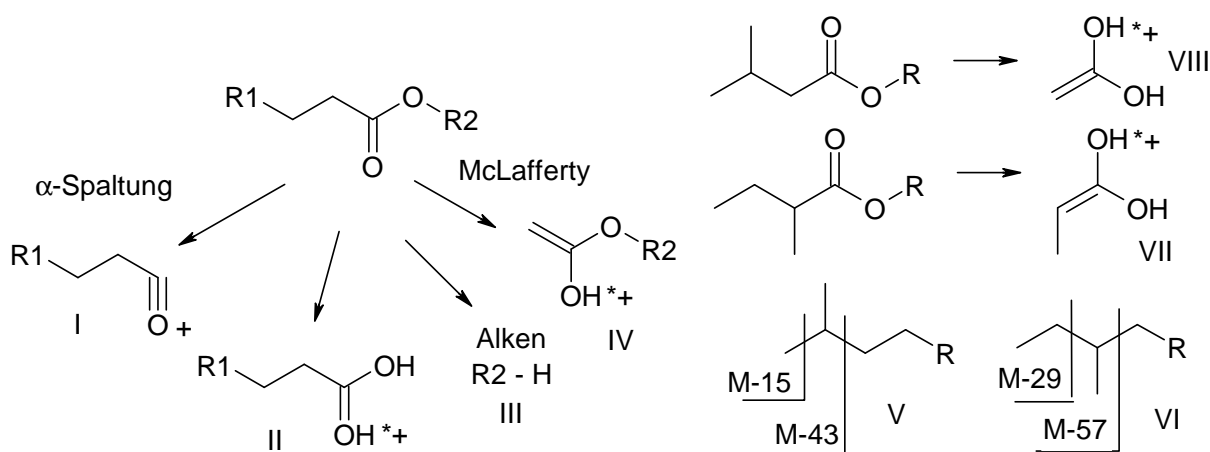


Abbildung 59: Typisches Fragmentierungsmuster von Estern

4-Methylpentanoate weisen darüber hinaus ein charakteristisches Fragment bei m/e 81 auf, welches anderen C-6-Acylresten (Hexanoat, 3- und 2-Methylpentanoat) fehlt. Diese Besonderheit tritt auch bei anderen 2-Methyl-5-Keto-Alkyl-Verbindungen (z.B. 2-Methyl-Hexan-5-on, 2-Methyl-Heptan-5-on, 2-Methyl-Nonan-5-on, vgl. NIST-Library) auf. Vermutlich geht dieses Fragment m/e 81 durch Wasserabspaltung aus dem für all diese Verbindungen typischen, bei der α -Spaltung gebildeten Bruchstück m/e 99 hervor. Entsprechend wird bei 4- und 5-Methylhexanoaten und strukturell verwandten Ketonen (5- und 6-Methyl-Heptan-2-on) das Bruchstück m/e 113 von einem Fragment m/e 95 begleitet, welches sich bei unverzweigten, sowie α - und β -ständig methylsubstituierten Homologen nicht findet.

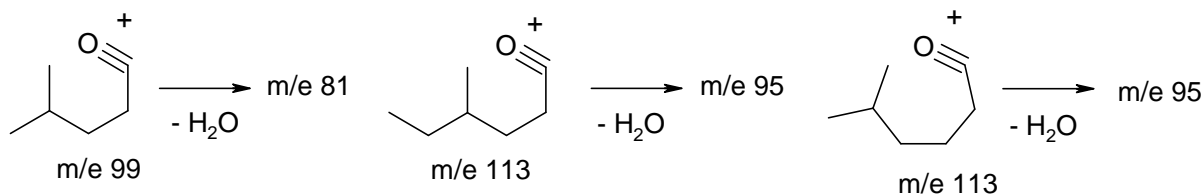


Abbildung 60: Charakteristische Fragmente von 4-Methylpentanoaten sowie 4- und 5-Methylhexanoaten

Die, anhand des Fragmentes m/e 95 und der ausgeprägten Abspaltung von m/e 57, als 4-Methylhexanoate identifizierte Verbindungen eluieren auf der Trennsäule deutlich später wie die synthetisierten 5-Methylhexanoate. In Analogie dazu wurde bei den isomeren Methylhexylestern auch davon ausgegangen, dass die 5-Methylhexyleste vor den 4-Methylhexylestern eluieren. Für diese Hypothese spricht auch die Tatsache, dass die als 4-Methylhexylester zugeordneten Ester jeweils in höherer Konzentration vorliegen. Letzteres korreliert damit, dass 4-Methylhexanol auch unter den freien Alkoholen nachweisbar ist und damit mehr an entsprechenden Estern erwartet werden kann.

Bei den Methyl-octanoaten, Methyl-nonanoaten und Methyl-decanoaten ist die Zuordnung der Position der Verzweigung nicht zweifelsfrei gesichert. Aufgrund der Retentionsindices und der meist recht ausgeprägten Isopropylabspaltung (M-43), die auch bei Estern mit unverzweigten Alkylresten beobachtet wird, erscheint jedoch eine endständige Methylverzweigung am Säurerest am wahrscheinlichsten.

Tabelle 33: Retentionsindices identifizierter gesättigter Ester in Capsicumfrüchten

-säure-	-ester:	Pentyl-	Hexyl-	Heptyl-	2-Me- Propyl-	3-Me- Butyl-	4-Me- Pentyl-	5-Me- Hexyl-	4-Me- Hexyl-	?-Me- Octyl-
Essig-			1008			870	971			
Propan-							1064			
Butter-		1088	1189			1052	1153		1260	
Pentan-		1187	1287			1150	1251		1359	
Hexan-		1286	1385			1249	1350			
2-Methylpropan-		1044	1144	1244		1009	1109	1208	1216	1389
2-Methylbutan-		1136	1236	1336	1003	1099	1201	1299	1307	1480
3-Methylbutan-		1139	1240	1340	1004	1103	1205	1302	1310	1482
4-Methylpentan-		1251	1350	1449	1112	1213	1313	1412	1420	1588
5-Methylhexan-			1449			1310	1411			
4-Methylhexan-		1358	1455			1319	1419		1526	
7-Methyloctan-		1546	1645		1410	1509	1609			
8-Methylnonan-		1646	1745		1509	1609	1709			
9-Methyldecan-		1746				1708	1809			

Tabelle 34: Analytische Daten der nicht über Referenzsubstanzen identifizierten gesättigten Ester

Ester	RI	MG	m/e
Heptyl-4-Methylpentanoat	1449	214	117,98,99,70,81-214
3-Methylbutyl-4-Methylhexanoat	1319	200	70,43,71,95,113,131-143
4-Methylpentyl-4-Methylhexanoat	1419	214	84,131,56,43,95,113-157,214
Pentyl-4-Methylhexanoat	1358	200	131,70,43,113,95-143
Hexyl-4-Methylhexanoat	1455	214	131,84,43,56,113,95-157,214
5-Methylhexyl-2-Methylpropanoat	1208	186	89,71,98
4-Methylhexyl-2-Methylpropanoat	1216	186	43,89,70,71,57,98-129
5-Methylhexyl-2-Methylbutanoat	1299	200	57,103,85,70,98,(74)
5-Methylhexyl-3-Methylbutanoat	1303	200	57,70,85,103,98,(60)
4-Methylhexyl-2-Methylbutanoat	1308	200	57,70,103,98,85 (74)-143
4-Methylhexyl-3-Methylbutanoat	1310	200	57,70,103,85,98,(60)-143
5-Methylhexyl-4-Methylpentanoat	1412	214	57,70,98,117,81,99-171
4-Methylhexyl-4-Methylpentanoat	1420	214	70,57,98,117,99,81
4-Methylhexyl-4-Methylhexanoat	1526	228	70,98,57,131,113,95-171
4-Methylhexyl-Butanoat	1260	186	70,43,71,89,98,57-129,186
4-Methylhexyl-Pentanoat	1359	200	57,70,103,85,98-143,200
?-Methyloctyl-2-Methylpropanoat	1389	214	43,71,89,98,126-214
?-Methyloctyl-2-Methylbutanoat	1480	228	57,85,56,103,126, (74)
?-Methyloctyl-3-Methylbutanoat	1482	228	57,85,56,126,103,(60)-228
?-Methyloctyl-4-Methylpentanoat	1588	242	99,126,43,56,71,117
3-Methylbutyl-6-Methylheptanoat ?	1410	214	70,145,127 a)
2-Methylpropyl-7-Methyloctanoat	1410	214	56,141,159,171,199,214
3-Methylbutyl-7-Methyloctanoat	1509	228	70,71,141,159,185,228
4-Methylpentyl-7-Methyloctanoat	1609	242	84,159,199,242 a)
Pentyl-7-Methyloctanoat	1546	228	70,159,141,185,228
Hexyl-7-Methyloctanoat	1646	242	84-159-242 a)
2-Methylpropyl-8-Methylnonanoat	1508	228	56,155,173,185,228
3-Methylbutyl-8-Methylnonanoat	1608	242	70,71,155,173,199,242
4-Methylpentyl-8-Methylnonanoat	1709	256	84,56,173,213,256
Pentyl-8-Methylnonanoat	1646	242	70,173,155,199,242
Hexyl-8-Methylnonanoat	1745	256	84,173,56,213,256
3-Methylbutyl-9-Methyldecanoat	1708	256	70,187,256 a)
4-Methylpentyl-9-Methyldecanoat	1809	270	84,56,187,227,270
Pentyl-9-Methyldecanoat	1746	256	70,187,256 a)

a) nicht abgetrennt von konzentrationsstärkeren retentionszeitgleichen Homologen

Viele dieser Ester sind nicht vollständig von anderen Komponenten getrennt. Um trotzdem eine Vorstellung über die mengenmäßige Verteilung dieser Ester in verschiedenen Kultivaren zu erhalten, werden in Tab. 35 die Peakflächen charakteristischer Acylfragmente miteinander verglichen. Die nur in einigen Proben (wie cv. 994, Laotian und cv. 1226) in Spuren vorliegenden Acetate und Propanoate sind dabei nicht berücksichtigt.

Tabelle 35: Peakflächen (x 10⁶) charakteristischer Massenfragmente von gesättigten Estern in verschiedenen Capsicumkultivaren

Kultivar:	994	Tab	Lao	Cay	Aci1	Aci2	Arb2	Big2	Ser	Jal	1058	1226	1225	cgn
Butanoate (m/e 89)														
3-Methylbutyl-			15	6			s					s		
Pentyl-			12	8			s							1
4-Methylpentyl-	25	11	1200	794	1	15	140		43		s	1		
Hexyl-	3	6	45	48		1	4				10	47		3
4-Methylhexyl-			60	34		1	3							
2-Methylpropanoate (m/e 89)														
3-Methylbutyl-			15	2			s							
Pentyl-	5		30	16			s							
4-Methylpentyl-	1990	177	2440	1520	33	216	367	27	197	7	s			3
Hexyl-	227	38	128	105		2	6		s		15			
5-Methylhexyl-			7	1										
4-Methylhexyl-	31	41	244	104	1	8	11		4					
Heptyl-	119	32	10	5			s		s					
Methyloctyl-	32													
Pentanoate (m/e 103)														
3-Methylbutyl-			9	1			s							
Pentyl-	11		21	8			s							
4-Methylpentyl-	1220	523	1850	999	17	282	163	13	124	3				
Hexyl-	57	48	29	22			s				3			
4-Methylhexyl-			48	22			s	1						
2-Methylbutanoate (m/e 103)														
2-Methylpropyl-		1	4								1	2		
3-Methylbutyl-	9	6	260	61		8	29		s		4	2		
Pentyl-	226	15	393	215		7	25		s		1			
4-Methylpentyl-	4440	1920	3310	3002	352	1780	2040	299	1580	226	18	9	5	3
Hexyl-	2450	1580	602	531		15	45	7	13	2	213	4		
5-Methylhexyl-	8	28	24	6			s				6			
4-Methylhexyl-	144	294	855	419	4	43	56	8	22	10				
Heptyl-	321	283	16	6			s				5			
Methyloctyl-	34													
3-Methylbutanoate (m/e 103)														
2-Methylpropyl-	2			2							1	3		
3-Methylbutyl-	47	8	48	10		8	8				8	12		
Pentyl-	830	20	74	20		8	13				1			
4-Methylpentyl-	12900	1940	2210	1089	378	2010	489	59	439	106	38	18	9	4
Hexyl-	2710	1650	117	48		12	11		2	1	249	15		
5-Methylhexyl-	29	26									5			
4-Methylhexyl-	374	317	118	22	3	47	9		2	4		s		
Heptyl-	808	202	4				s				3			
Methyloctyl-	78													
Hexanoate (m/e 117)														
3-Methylbutyl-														2
Pentyl-			12	5			s							
4-Methylpentyl-			795	354	4	64	57	5	15	2				
Hexyl-		44	26				s				45	4		

Fortsetzung von Tabelle 35:

Kultivar:	994	Tab	Lao	Cay	Aci1	Aci2	Arb2	Big2	Ser	Jan	1058	1226	1225	cgn
4-Methylpentanoate (m/e 117)														
2-Methylpropyl-	2	1												
3-Methylbutyl-	82	224	76	10		7	5				7	9		
Pentyl-	997	1230	183	52		16	7				2			
4-Methylpentyl-	4400	3720	2870	2300	283	2250	503	86	564	99	14	18	1	3
Hexyl-	2060	2950	175	70				6		10	170	24		
5-Methylhexyl-		104									7	2		
4-Methylhexyl-	57	834	89	30		24	3		3	4		1		
Heptyl-	95	769									6			
Methyloctyl-	21													
5-Methylhexanoate (m/e 131)														
3-Methylbutyl-	2						s							
4-Methylpentyl-	17	51	68	7		23	5		s					
Hexyl-	51	16									6			
4-Methylhexanoate (m/e 131)														
3-Methylbutyl-	3	27					s		s				s	
Pentyl-		92												
4-Methylpentyl-	66	1280	129	38	1	31	4		s	1			1	
Hexyl-		533									13	3		
4-Methylhexyl-		25												
7-Methyloctanoate (m/e 159)														
2-Methylpropyl-			32											
3-Methylbutyl-			100	3		34	3			2				
4-Methylpentyl-			100	12	5	99	9	6	6	12			s	
Pentyl-			29											
Hexyl-			17	3		8								
8-Methylnonanoate (m/e 173)														
2-Methylpropyl-			95	12		4	1							
3-Methylbutyl-			175	21	1	60	8	3	2	2			s	
4-Methylpentyl-	44	7	355	81	12	331	21	10	5	16			2	
Pentyl-			64	12		15	4							
Hexyl-	5		5	3							3	4		
9-Methyldecanoate (m/e 187)														
3-Methylbutyl-			15			5								
Pentyl-			4			1								
4-Methylpentyl-			7			9								

s = nur in Scheidewänden und Samen nachweisbar

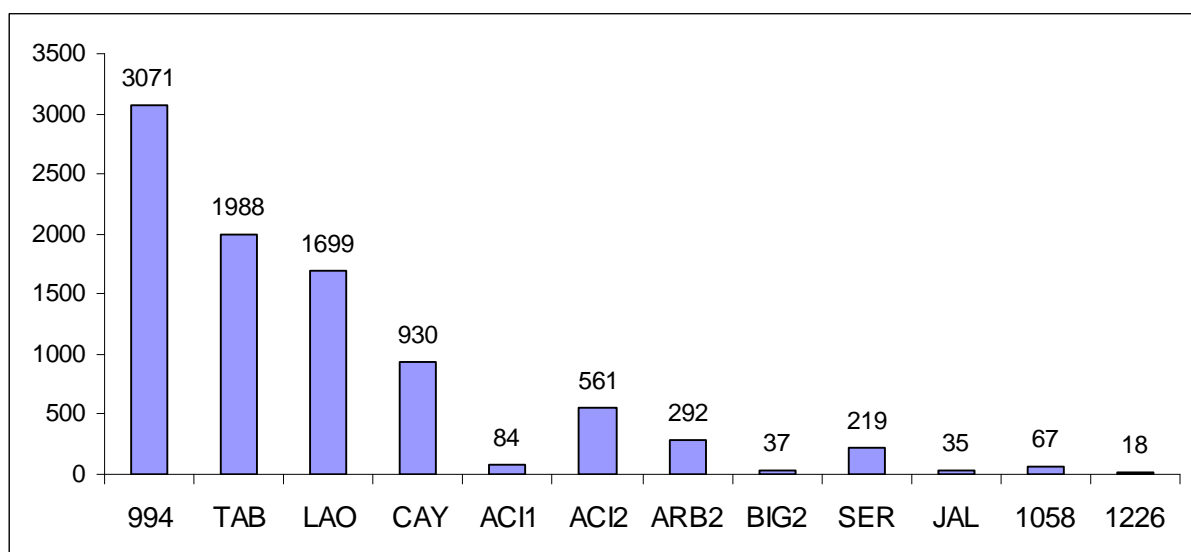
Durch Addition der jeweiligen Peakflächen lassen sich Summenwerte für die einzelnen Acylreste bilden (Tab. 36), mit deren Hilfe die Proben untereinander verglichen werden können. Dies ist zwar geeignet grob die Tendenzen aufzuzeigen, ist jedoch nicht sehr genau, da diese Acyl-Fragmente in den verschiedenen Estern unterschiedlich stark ausgeprägt sind (so macht z.B. m/e 103 beim 3-Methylbutyl-2-Methylbutanoat nur 5% aus, während sein Anteil an der Gesamtpeakfläche beim 4-Methylpentyl-2-Methylbutanoat 16 % beträgt).

Tabelle 36: Summen charakteristischer Peakflächen ($\times 10^6$) einzelner Acylreste von Estern in Capsicumfrüchten

	m/e	994	TAB	LAO	CAY	ACI1	ACI2	ARB2	BIG2	SER	JAL	1058	1226	1225	CGN
BUT	89	28	17	1332	890	1	17	147	0	43	0	10	48	4	0
2MP	89	2404	288	2874	1753	34	226	384	27	201	7	15	0	3	0
PEN	103	1288	571	1957	1052	17	282	163	14	124	3	3	0	0	0
2MB	103	7632	4127	5464	4240	356	1853	2195	314	1615	238	248	17	5	3
3MB	103	17778	4163	2571	1191	381	2085	530	59	443	111	305	48	9	4
HEX	117	0	44	833	359	4	64	57	5	15	2	45	6	0	0
4MP	117	7714	9832	3393	2462	283	2297	518	92	567	113	206	54	1	3
5MH	131	70	67	68	7	0	23	5	0	0	0	6	0	0	0
4MH	131	69	1957	129	38	1	31	4	0	0	1	13	4	0	0
7MO	159	0	0	278	18	5	141	12	6	6	14	0	0	0	0
8MN	173	49	7	694	129	13	410	34	13	7	18	3	6	0	0
9MD	187	0	0	26	0	0	15	0	0	0	0	0	0	0	0

BUT = Butanoate, 2MP = 2-Methylpropanoate, PEN = Pentanoate, 2MB = 2-Methylbutanoate, 3MB = 3-Methylbutanoate, HEX = Hexanoate, 4MP = 4-Methylpentanoate, 5MH = 5-Methylhexanoate, 4MH = 4-Methylhexanoate, 7MO = 7-Methyloctanoate, 8MN = 8-Methylnonanoate, 9MD = 9-Methyldecanoate

Ein etwas genaueres Bild über die Verteilung von Estern in den untersuchten Capsicum-Kultivaren ergibt sich, wenn man aus diesen Peakflächen der Acylfragmente die jeweiligen Gesamt-Peakflächen hochrechnet und hieraus die Summe der Gesamt-Peakflächen ermittelt (Abb. 61) oder diese nach Acyl- bzw. Alkylresten sortiert aufaddiert (Tab. 35 und Tab. 36). Methyloctanoate, Methylnonanoate und Methyldecanoate sind dabei allerdings nicht berücksichtigt, da wegen der erwähnten Co-Elution die exakten Anteile der einzelnen Acylfragmente an den jeweiligen Gesamtflächen nicht ermittelt werden können. (Die Summe der Gesamt-Peakflächen dieser langkettigen Ester beträgt ca. 240×10^8 bei LAO, ca. 110×10^8 bei ACI2, ca. 25×10^8 bei CAY und bei den anderen Kultivaren $< 10 \times 10^8$)

**Abbildung 61:** Summe aller Gesamt-Peakflächen ($\times 10^8$) gesättigter Ester in den Capsicum-Kultivaren

C. chinense cv. 994 weist den höchsten Gehalt an gesättigten Estern auf, gefolgt von den *C. frutescens* Kultivaren. Bei den *C. annuum* Kultivaren enthalten nur scharfe Früchte diese Ester. In den *C. pubescens* Kultivaren finden sich nur sehr geringe Mengen dieser Ester ($<3 \times 10^8$), weshalb sie in Abb. 61 nicht erscheinen.

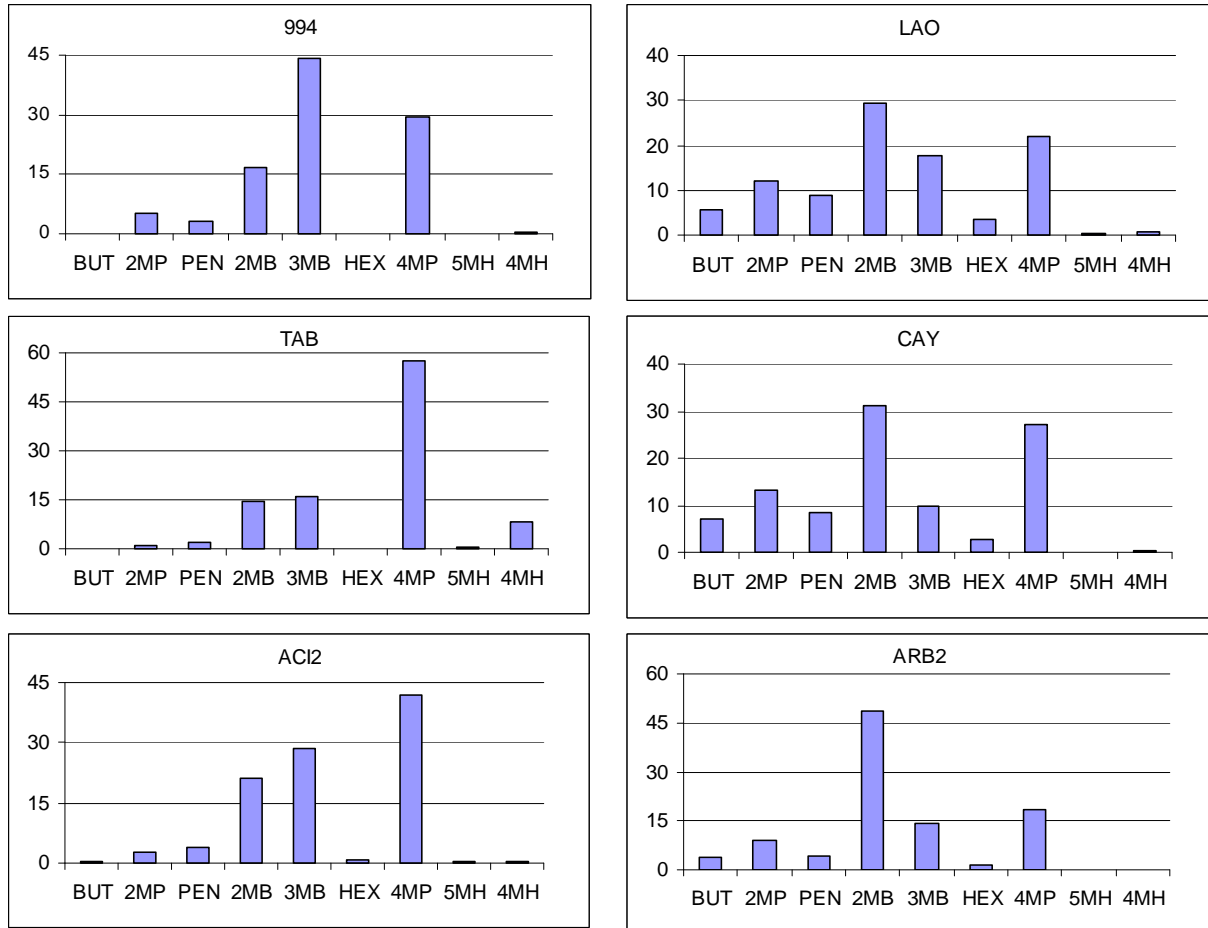


Abbildung 62: Prozentuale Verteilung von Acylresten in gesättigten Estern verschiedener Kultivare (vgl. Tab. 37).

Was die prozentuale Verteilung der einzelnen Acylreste angeht zeigen sich verschiedene Muster (Abb. 62). Sehr ähnlich ist die Verteilung in den *C. frutescens* Kultivaren LAO und CAY, wo jeweils 2-Methylbutanoate und 4-Methylpentanoate dominieren. Auch nennenswerte Gehalte an unverzweigten Butanoaten, Pentanoaten und Hexanoaten finden sich in diesen beiden Kultivaren. Eine hierzu recht ähnliche Verteilung zeigen einige *C. annuum* Kultivare (ARB, BIG, SER, JAL). Im *C. frutescens* Kultivar Tabasco (Abb. 62) liegen die höchsten Gehalte an 4-Methylpentanoaten und 4-Methylhexanoaten vor. Die Verteilung in *C. annuum* cv. Aci sivri zeigt gewisse Ähnlichkeiten mit Tabasco. Ebenso *C. chinense* cv. 994, wo allerdings die 3-Methylbutanoate besonders deutlich hervortreten (Abb. 62). Auch in den *C. baccatum* und *C. pubescens* Kultivaren sind mehr 3-Methylbutanoate als 2-Methylbutanoate enthalten. Beachtlich ist der hohe Gehalt an Butanoaten in *C. baccatum* cv. 1226 (Tab. 37).

Tabelle 37: Errechnete Gesamt-Peakflächen ($\times 10^8$) und prozentuale Verteilung von gesättigten Estern mit gleichem Acylrest (Abkürzungen siehe Tab. 36)

	994	TAB	LAO	CAY	ACI1	ACI2	ARB2	BIG2	SER	JAL	1058	1226
BUT	2	1	98	66	0	1	11	0	3	0	1	5
2MP	164	21	203	122	2	15	26	2	13	0	1	0
PEN	98	40	149	79	1	22	13	1	10	0	0	0
2MB	519	288	497	289	22	118	142	20	101	15	19	1
3MB	1363	319	303	92	29	161	42	5	34	9	24	5
HEX	0	3	59	26	0	5	4	0	1	0	3	0
4MP	911	1145	373	251	28	234	54	9	57	11	17	7
4MH	9	165	12	3	0	3	0	0	0	0	1	0
5MH	5	6	6	1	0	2	0	0	0	0	0	0
Σ	3071	1988	1699	930	84	561	292	37	219	35	67	18
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
BUT	0	0	6	7	0	0	4	0	1	0	1	26
2MP	5	1	12	13	3	3	9	5	6	1	2	0
PEN	3	2	9	9	2	4	4	3	4	1	0	0
2MB	17	14	29	31	27	21	49	54	46	43	29	7
3MB	44	16	17	10	35	29	14	12	16	24	36	25
HEX	0	0	3	3	0	1	1	1	0	0	4	2
4MP	30	58	23	27	34	42	19	25	26	31	26	38
4MH	0	8	1	0	0	1	0	0	0	0	1	2
5MH	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0

Tabelle 38: Errechnete Gesamt-Peakflächen ($\times 10^8$) und prozentuale Verteilung von gesättigten Estern mit gleichem Alkylrest

	994	TAB	LAO	CAY	ACI1	ACI2	ARB2	BIG2	SER	JAL	1058	1226
3MB	37	80	82	16	0	5	8	0	0	0	4	6
PEN	373	362	95	36	0	6	5	0	0	0	1	0
4MP	1946	815	1329	766	83	538	267	35	216	33	5	4
HEX	572	505	73	59	0	2	5	1	1	1	54	8
5MH	3	14	3	1	0	0	0	0	0	0	2	0
4MH	50	127	111	49	1	10	7	1	2	1	0	0
HEP	90	86	2	1	0	0	0	0	0	0	1	0
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
3MB	1	4	5	2	0	1	3	0	0	0	6	31
PEN	12	18	6	4	0	1	2	0	0	0	1	0
4MP	63	41	78	83	99	96	92	96	98	93	8	22
HEX	19	25	4	6	0	0	2	3	1	3	81	46
5MH	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	2	1
4MH	2	6	7	5	1	2	2	2	1	4	0	1
HEP	3	4	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0

3MB = 3-Methylbutyl, PEN = Pentyl, 4MP = 4-Methylpentyl, HEX = Hexyl, 5MH = 5-Methylhexyl, 4MH = 4-Methylhexyl, HEP = Heptyl

Unter den Alkylresten dominieren in den meisten Proben (besonders in LAO, CAY, ACI, ARB, BIG, SER, JAL) die 4-Methylpentylester recht deutlich. *C. chinense* cv. 994 und *C. frutescens* cv. Tabasco enthalten darüber hinaus auch beachtliche Gehalte an Pentyl- und Hexylestern. Ein deutlich anderes Muster findet sich bei den *C. baccatum* Kultivaren, die besonders reich an Hexylestern sind (Tab. 38, Abb. 63). Vor allem das Kultivar cv. 1226 fällt hier, auch wegen der später noch zu besprechenden Ester sekundärer Alkohole, aus der Reihe.

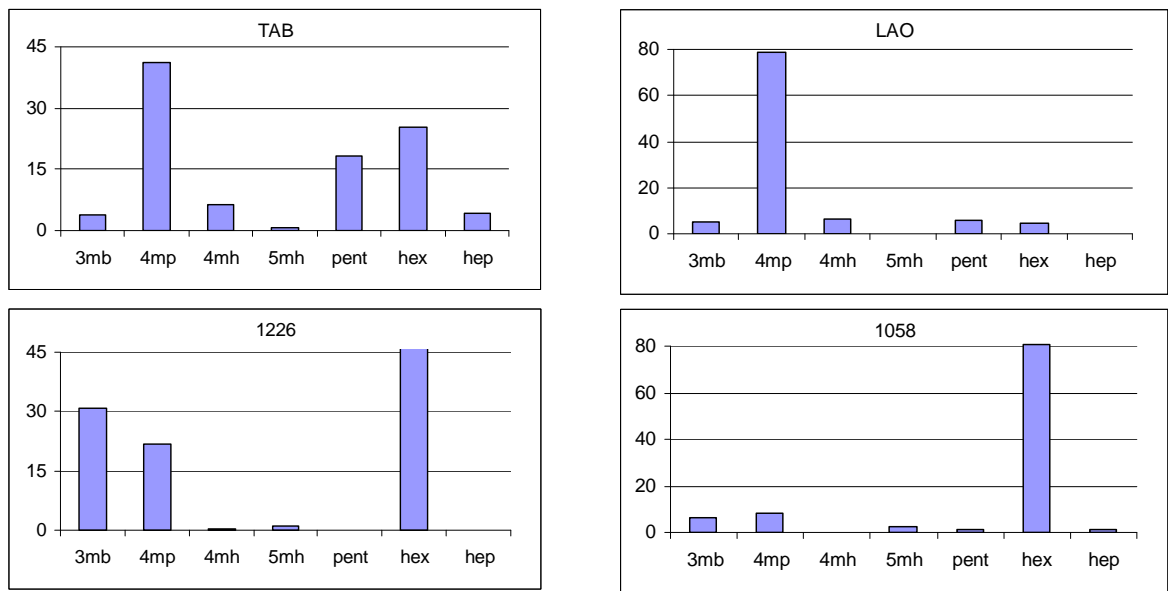


Abbildung 63: Prozentuale Verteilung der Alkylreste in gesättigten Estern verschiedener Kultivare (vgl. Tab. 38).

Was die Verteilung dieser Ester in den Früchten anbelangt, ist in allen untersuchten Früchten (z.B. TAB, ARB, SER) der Gehalt im Fruchttinnerem (Scheidewände und Samen) deutlich höher als im Fruchtfleisch. Typische Verteilungen für *C. chinense* cv. 994 und *C. frutescens* cv. Laotian sind in Abb. 64 und Abb. 65 dargestellt. In *C. annuum* cv. Jalapeno und in *C. baccatum* cv. 1226 finden sich die entsprechenden Acylfragmente fast ausschließlich in den Scheidewänden (Abb. 66).

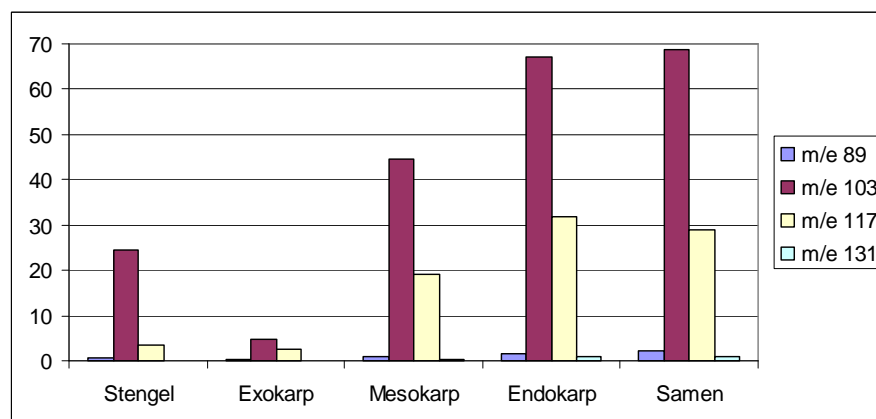


Abbildung 64: Peakflächen (x 10⁸) ausgewählter Massenfragmente gesättigter Ester in *C. chinense* cv. 994

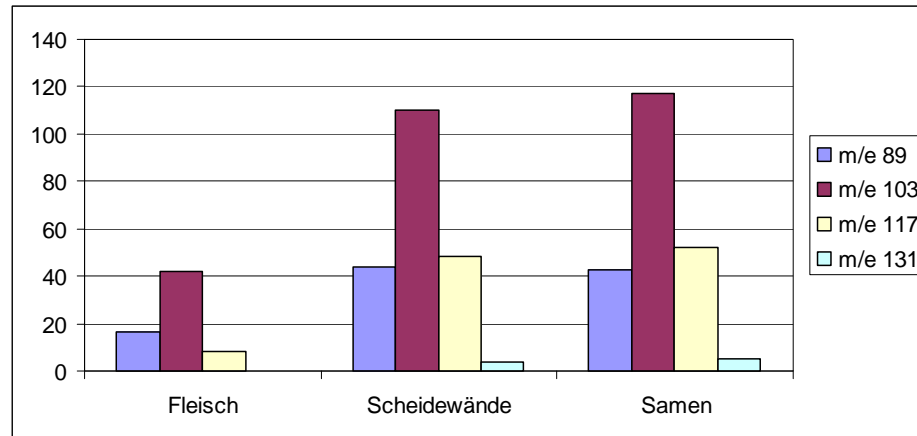


Abbildung 65: Peakflächen (x 10⁸) ausgewählter Massenfragmente gesättigter Ester in *C. frutescens* cv. Laotian

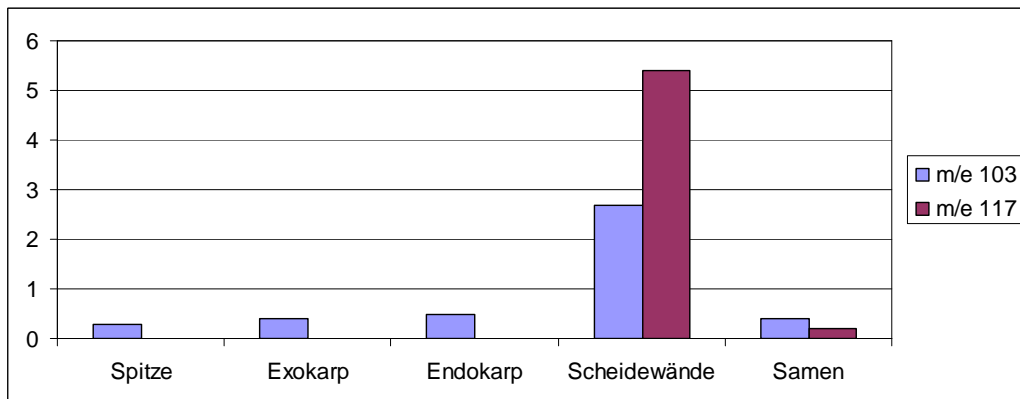


Abbildung 66: Peakflächen (x 10⁸) ausgewählter Massenfragmente gesättigter Ester in *C. baccatum* cv. 1226

3.4.4.3 Ester sekundärer Alkohole

Besonders das Kultivar *C. baccatum* cv. 1226 enthält noch beachtliche Konzentrationen (Summe der Peakflächen von MW = 53 x 10⁸, vgl. Tab. 39) an Estern, die in den meisten anderen Kultivaren nicht gefunden werden. Es handelt sich dabei, neben Spuren von 2-Propyl und 2-Butylestern, um eine Gruppe von isomeren Pentylestern. Interessant ist dabei die Tatsache, dass bei diesen Estern die charakteristischen Acylfragmente m/e 61, 75, 89, 103 und 117 nur relativ schwach ausgeprägt sind und diese Ester daher bei der Quantifizierung über diese Fragmente kaum erfasst werden. Die nahe liegende Annahme, dass hier 2-Pentylester vorliegen hat sich nicht bestätigt. Es handelt sich vielmehr um Ester des 3-Methyl-Butan-2-ols, wie der Vergleich mit entsprechenden synthetisierten Referenzsubstanzen ergibt.

Im Gegensatz zu den vorher besprochenen Estern primärer Alkohole reichern sich die 3-Methyl-2-Butylester vorwiegend im Fruchtfleisch, besonders im Endokarp an (Abb. 67). Nur das 4-Methylpentanoat weist wie die Ester primärer Alkohole in den Scheidewänden seine höchste Konzentration auf (Tab. 39). Die Samen sind reich an Acetat. Auch an freiem 3-Methyl-Butan-2-ol liegt in den Samen etwa 5mal soviel vor wie im Fruchtfleisch. Die Scheidewände sind praktisch frei von diesem Alkohol.

Tabelle 39: Ester sekundärer Alkohole in Fruchtkompartimenten (Sp = Spitze, Exo = Exokarp, Endo = Endokarp, SW = Scheidewände, Sa = Samen) von *C. baccatum* cv. 1226, sowie Mittelwerte (MW) aus 3 Früchten (Peakflächen x 10⁸).

Ester	RI	MG	m/e	ID	Sp	Exo	Endo	SW	Sa	MW
2-Propyl-										
-3-Me-butanoat	888	144	43,57,85,60,103,102	R	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2	0,1
2-Butyl-										
-Acetat	745	116	43,56,87,61	R		0,1	0,1		0,1	0,1
-Butanoat	934	144	71,43,89,57,115,60	R		0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
-3-Me-butanoat	989	158	85,57,103,60,41,129	R	0,8	1,2	1,8	0,9	0,3	0,5
3-Methyl-2-Butyl-										
-Acetat	825	130	43,87,70,55,115	R	1,7	3,5	4,2	1,7	4,4	7,6
-Propanoat	916	144	57,70,71,101,129	R	2,2	4,8	5,5	1,9	1,5	2,9
-2-Me-propanoat	963	158	71,43,70,55,115,143	R	5,9	9,8	11,9	4,5	1,6	5,9
-Butanoat	1008	158	71,43,70,55,115,143	R	16,8	27,3	41,8	31,1	11,0	21,3
-3-Me-butanoat	1057	172	85,70,57,71,129,60,157	MS	10,5	17,8	30,7	14,7	4,1	13,9
-4-Me-pentanoat	1163	186	99,70,71,43,81,143	MS	0,2	0,2	0,7	4,5	0,5	0,8

Anmerkung: Me = Methyl

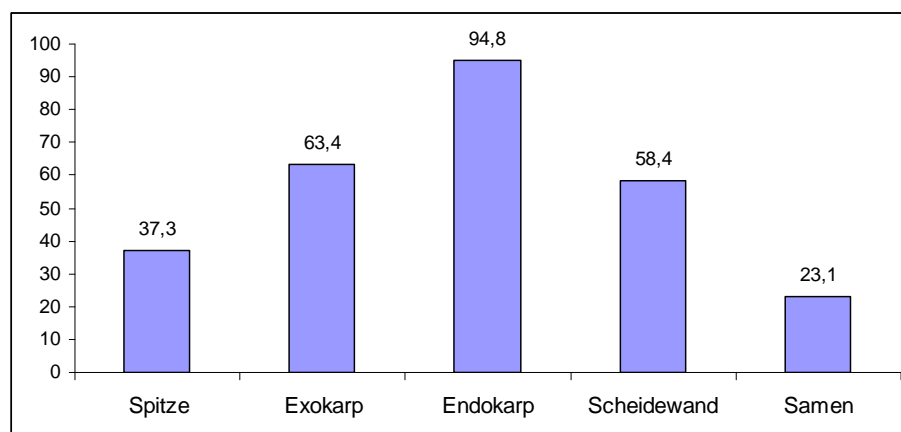


Abbildung 67: Summe der 3-Methyl-2-Butylester in Fruchtkompartimenten von *C. baccatum* cv. 1226 (Peakfläche x 10⁸)

Da auch Tabascofrüchte (besonders die Samen) freies 3-Methyl-2-Butanol enthalten, verwundert es nicht, dass auch in diesem Kultivar geringe Mengen an 3-Methyl-2-Butyl-3-Methylbutanoat (Peakfläche 1 x 10⁸) und 3-Methyl-2-Butyl-4-Methylpentanoat (Peakfläche 3 x 10⁸) nachweisbar sind. Auch hier finden sich diese Ester vorwiegend im Fruchtfleisch.

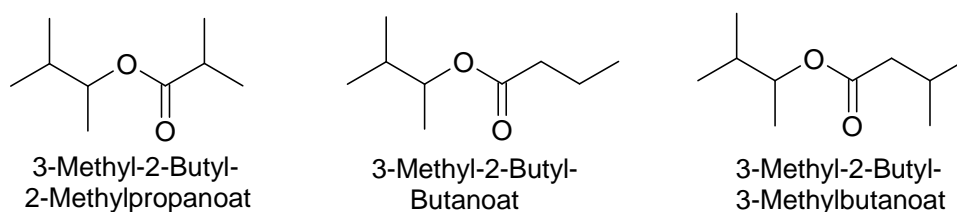


Abbildung 68: Strukturen einiger 3-Methyl-2-Butylester

3.4.4.4 Ungesättigte Ester

Unter den ungesättigten Estern können die meisten 3Z-Hexenyl-Ester anhand von authentischen Referenzsubstanzen identifiziert werden. Das 4-Methylpentanoat und das 4-Methylhexanoat sind anhand der charakteristischen Acylbruchstücke (m/e 81, 99 bzw. m/e 95, 113, 131) erkennbar. Darüber hinaus bestätigen auch die Retentionsindizes diese Strukturvorschläge. 3Z-Hexenyl-Ester eluieren immer kurz vor den korrespondierenden Hexenyl-Estern. Bei den retentionszeitmäßig kurz vor den entsprechenden 4-Methylpentenyl-Estern liegenden Verbindungen bei RI 1193 und 1307 dürfte es sich daher um Methylpentenyl-Ester handeln. Weiterhin finden sich im Kultivar *C. chinense* cv. 994 vier Substanzen bei denen es sich aufgrund der Massenspektren um isomere Pentenyl- oder Methylbutenyl-Ester handeln dürfte, deren Struktur aber nicht näher aufgeklärt wurde.

Tabelle 40: Identifizierte Alkenyl-Ester in Capsicumfrüchten

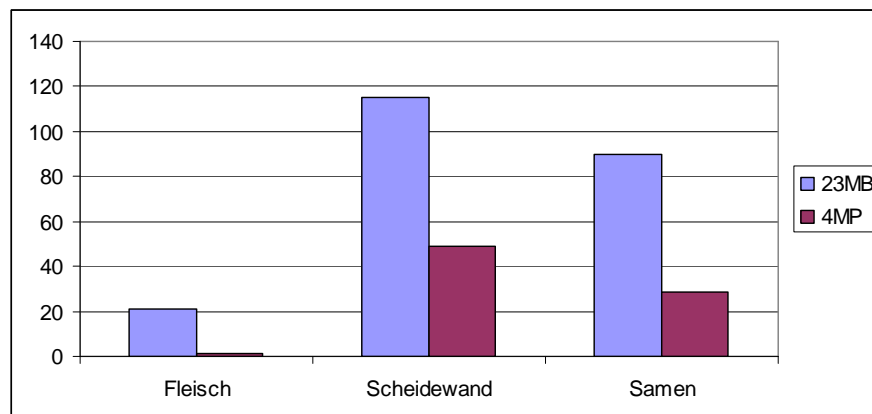
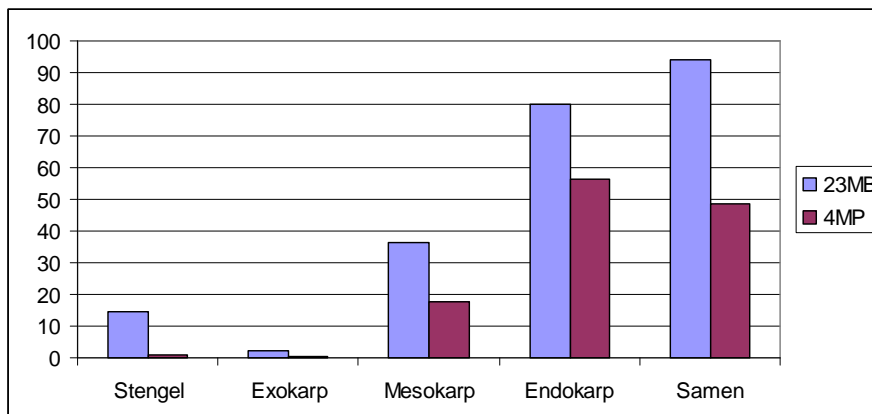
Ester	RI	m/e	ID
3Z-Hexenyl-			
-2-Methylpropanoat	1140	82,67,43,71,170	R
-Butanoat	1182	82,67,71,43	R
-2-Methylbutanoat	1231	57,82,67,85,103,184	R
-3-Methylbutanoat	1235	82,67,57,85,103,184	R
-Pentanoat	1282	82,67,57,85	R
-4-Methylpentanoat	1346	82,67,43,81,99	MS
-Hexanoat	1381	82,67,43,99,	R
-4-Methylhexanoat	1451	82,67,95,113,131	MS
Methylpentenyl-			
-?-Methylbutanoat	1193	57,82,85,55,67,184	MS
-4-Methylpentanoat	1307	82,67,81,99	MS
Pentenyl?-			
-?-Methylbutanoat 1	1146	68,57,85,41,103,170	MS
-?-Methylbutanoat 2	1150	68-85,57,41	MS
-4-Methylpentanoat 1	1257	68,81,99,43,117,184	MS
-4-Methylpentanoat 2	1261	68-43,99,81,184	MS

Die höchsten Gehalte an Alkenyl-Ester weisen die Kultivare von *C. chinense* und *C. frutescens* auf. Was die Acylreste anbelangt zeigt sich ein ähnliches Muster wie bei den Estern mit gesättigten Alkylresten (vgl. Abb. 62): 2-Methylbutanoat dominiert in LAO, CAY, ARB, BIG, JAL und SER, während 994 mehr 3-Methylbutanoat enthält. Tabasco ist durch hohe Gehalte an 4-Methylpentanoat und 4-Methylhexanoat gekennzeichnet (Tab. 41).

Die Untersuchung von Fruchtkompartimenten (TAB, LAO, ARB, SER) zeigt, dass diese Ester besonders in den Scheidewänden und Samen angereichert werden. Beim Kultivar 994 ist zu berücksichtigen, dass hier das Endokarp anhaftende Scheidewandreste enthält (vgl. Abb. 68 und 69).

Tabelle 41: Gesamt-Peakflächen ($\times 10^8$) von Alkenyl-Estern in Capsicumkultivaren

Ester	994	TAB	LAO	CAY	ARB2	ACI2	BIG2	SER	JAL	1226
3Z-Hexenyl-										
-2-Methylpropanoat	1,8		11,9	3,9				0,1		
-Butanoat			1,7	0,8						0,1
-2-Methylbutanoat	30,1	7,8	81,1	42,9	4,1	5,1	0,3	3,1	0,2	
-3-Methylbutanoat	88,8	8,9	17,8	6,5	0,5	3,9	0,1		0,1	0,2
-Pentanoat	0,7	0,0	3,5	1,0		0,1		0,1		
-4-Methylpentanoat	79,7	88,5	28,2	5,7	1,1	4,4	0,2	0,6		0,1
-Hexanoat			3,0	1,3						
-4-Methylhexanoat		4,8								
Methylpentenyl-										
-?-Methylbutanoat	4,4	0,8	7,9	6,8	0,7	0,5		0,4		
-4-Methylpentanoat	5,4	8,5		1,3		0,8				
Pentenyl?-										
-?-Methylbutanoat 1	1,6									
-?-Methylbutanoat 2	2,8									
-4-Methylpentanoat 1	3,8									
-4-Methylpentanoat 2	7,5									
Summe	226,5	119,3	155,0	70,1	6,4	14,6	0,6	4,2	0,2	0,4

**Abbildung 68:** Peakflächen ($\times 10^8$) von 3Z-Hexenyl-2- und -3-Methylbutanoat (23MB) und 3Z-Hexenyl-4-Methylpentanoat (4MP) in *C. frutescens* cv. Laotian**Abbildung 69:** Peakfläche ($\times 10^8$) von 3Z-Hexenyl-2- und -3-Methylbutanoat (23MB) und 3Z-Hexenyl-4-Methylpentanoat (4MP) in *C. chinense* cv. 994.

3.4.4.5 6-Methyl-4-Heptenyl-Ester:

Eine weitere Gruppe isomerer Ester zeigt hinsichtlich der Hauptfragmente (m/e 41, 55, 67, 69, 82, 95, 110) große Ähnlichkeit mit dem als 6-Methyl-4-hepten-1-ol identifizierten Alkohol. Aufgrund charakteristischer Acylfragmente und der Molekularionen können diese Ester als 2-Methylpropanoat (m/e 43, 71, 89, M+ 198), 2-Methylbutanoat (m/e 57, 85, 103, 74, M+ 212), 3-Methylbutanoat (57, 85, 103, 60, M+ 212) und 4-Methylpentanoat (m/e 99, 117, 81, M+ 226) des 6-Methyl-4-Hepten-1-ols identifiziert werden. Ihre Massenspektren sind in Abb. 71 wiedergegeben. Darüber hinaus findet sich bei RI 1432 ein weiteres, konzentrationsschwächeres Isomeres, bei dem es sich um das Pentanoat (m/e 95, 110, 82, 69, 67, 57, 85, 103) handeln dürfte. Diese Substanzen finden sich nur in *C. chinense* cv. 994 und in *C. frutescens* cv. Tabasco, nicht in den untersuchten anderen Sorten. Diese Ester werden ebenfalls vorwiegend im Inneren (Endokarp, Scheidewand, Samen) der Chilis angereichert (siehe Tab. 42, Abb. 70). Wie bei den anderen Estern dominiert in cv. 994 das 3-Methylbutanoat und in Tabasco das 4-Methylpentanoat. Die beiden Methylbutanoate wurden offenbar wegen gewisser Ähnlichkeiten im Massenspektrum von Pino et al [117] und Soussa et al [119] in *C. chinense* Proben als 3,3-Dimethylcyclohexanol identifiziert, was retentionszeitmäßig aber nicht möglich ist.

Tabelle 42: Peakflächen ($\times 10^8$) von 6-Methyl-4-Heptenyl-Estern in jeweils 3 Chargen cv. 994 bzw. cv. Tabasco (TAB); Sw+Sa = Scheidewände mit Samen.

Kultivar Fruchtmaterial	994-1 alles	994-2 alles	994-3 Fleisch	994-3 Sw+Sa	TAB-1 alles	TAB-2 alles	TAB-3 Fleisch	TAB-3 Sw+Sa
2-Me-Propanoat	24	34	1	26	2	1	0	1
2-Me-Butanoat	55	53	2	61	5	5	2	8
3-Me-Butanoat	189	210	24	218	15	10	5	21
Pentanoat	3	7	0	3	2	1	0	2
4-Me-Pentanoat	41	60	1	47	61	43	21	89
Summe	312	362	29	355	85	61	29	121

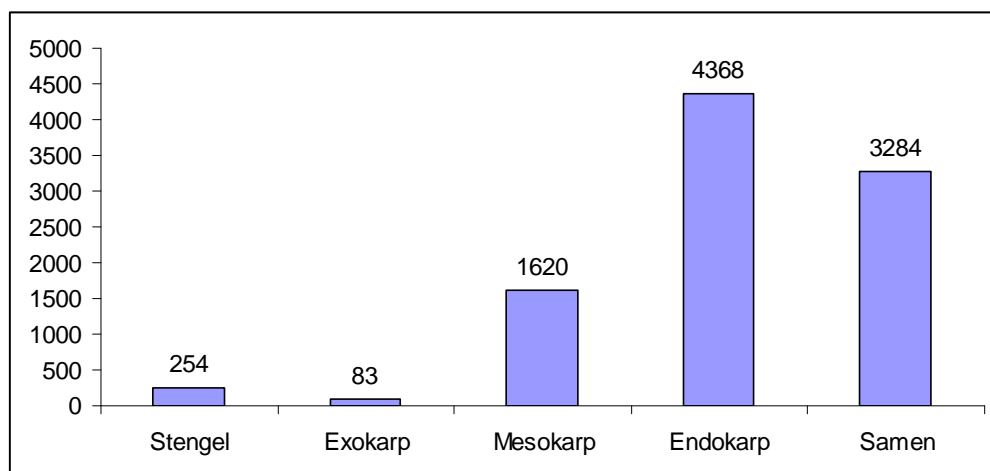
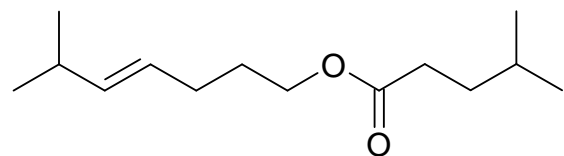
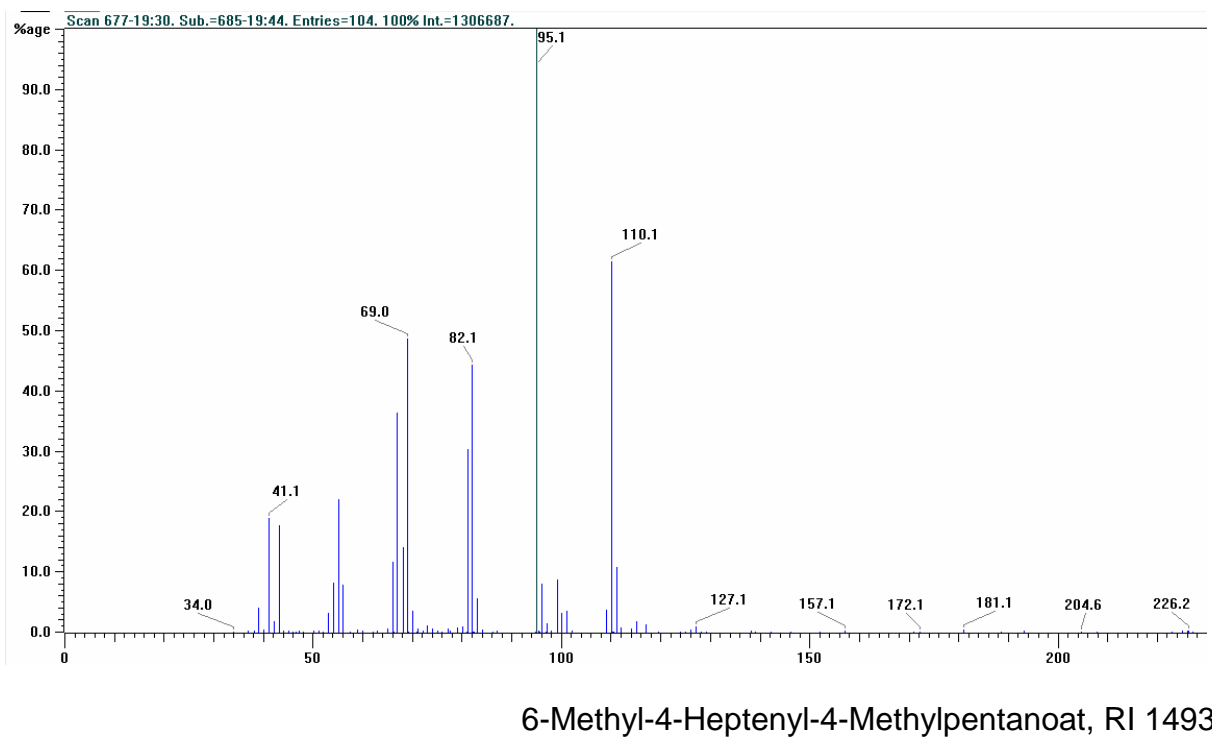
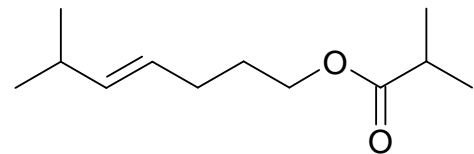
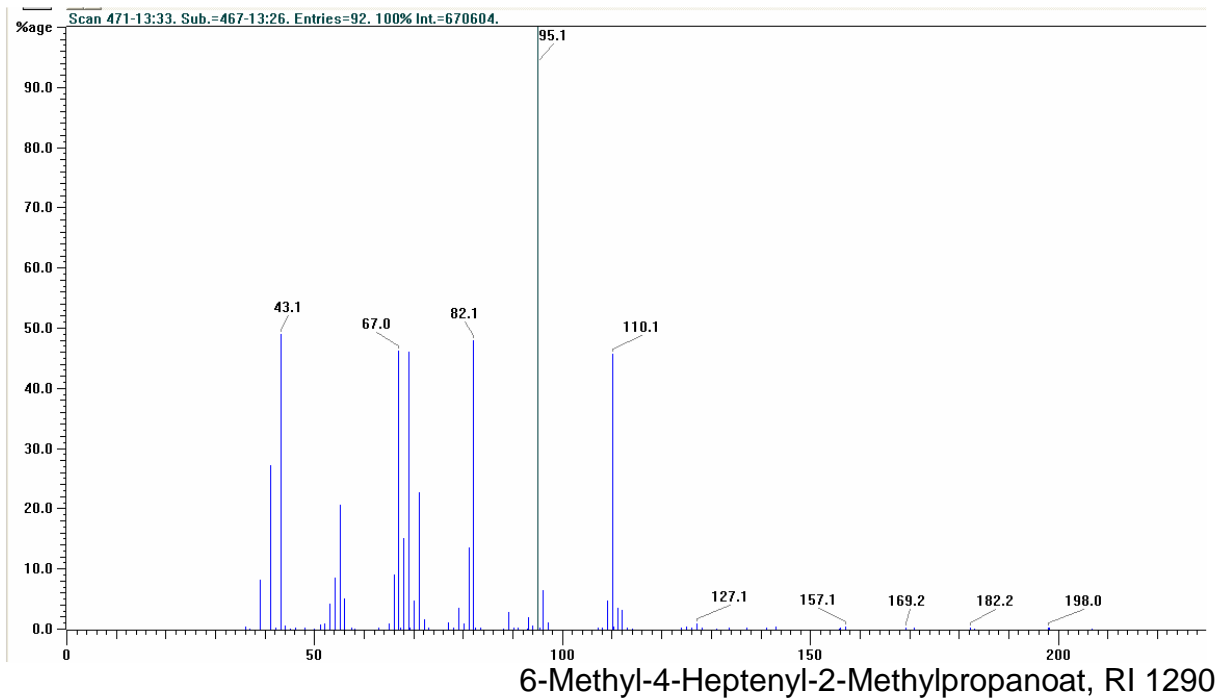
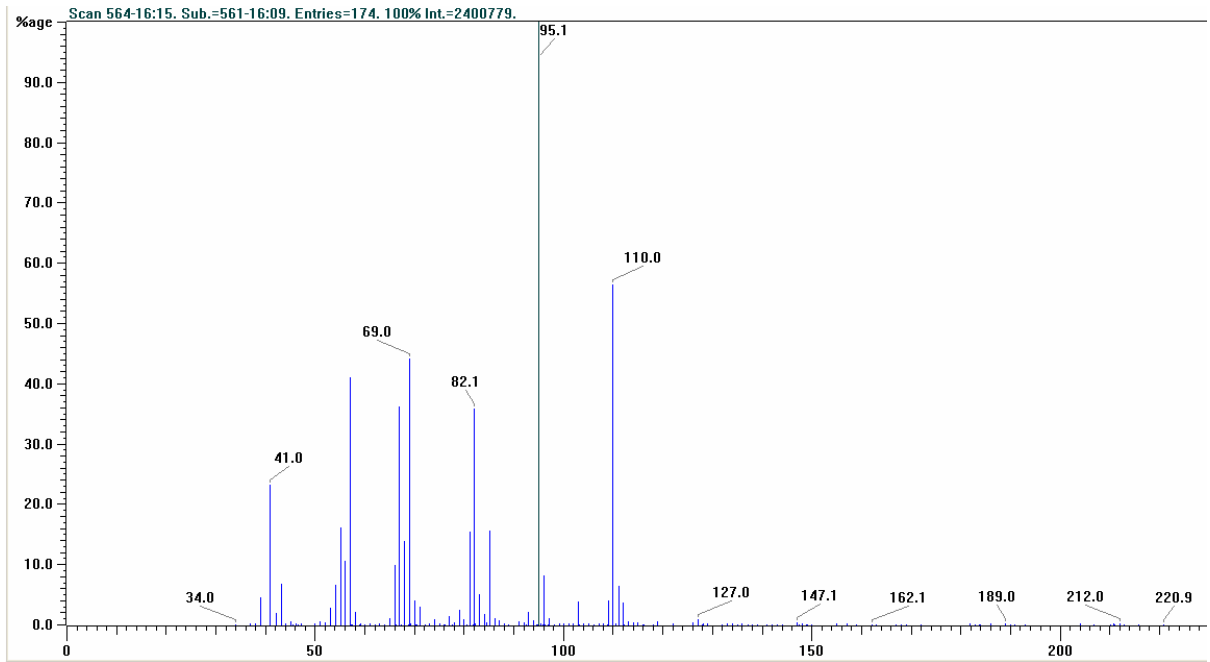
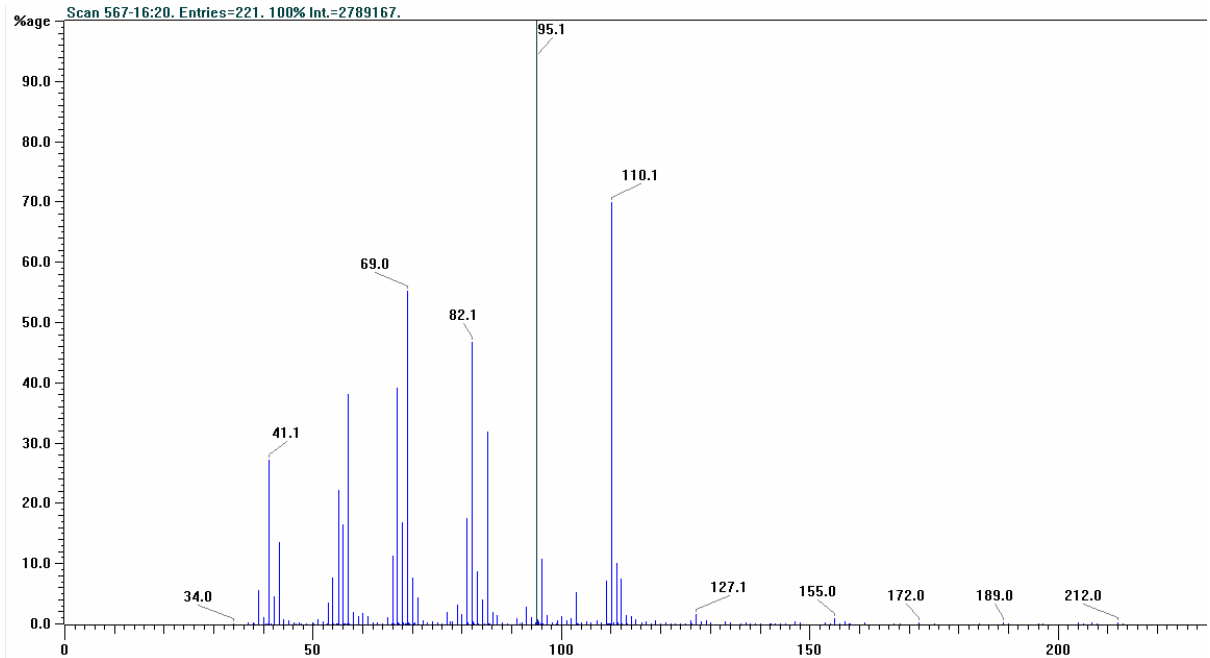
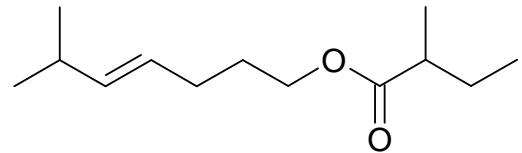


Abbildung 70: 6-Methyl-4-Heptenyl-Ester (Summe Peakflächen m/e 95 $\times 10^6$) in Kompartimenten von *C. chinense* cv. 994





6-Methyl-4-Heptenyl-2-Methylbutanoat, RI 1381



6-Methyl-4-Heptenyl-3-Methylbutanoat, RI 1386

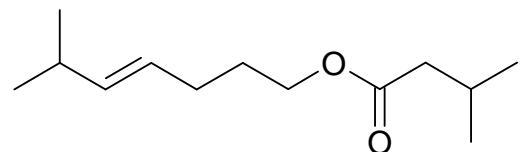


Abbildung 71: Massenspektren von 6-Methyl-4-Heptenyl-Estern

3.4.4.6 Ester mit ungesättigten Acylresten

Aufgrund der, für Ester der Tiglinsäure (2-Methyl-2E-Butensäure) typischen Massenfragmente m/e 101, 83, 55, des Molekular-Ions bei m/e 184 und der für endständige Isopropylreste typischen Abspaltungen $M^+ - 15$ und $M^+ - 43$, dürfte es sich bei RI 1294 um das 4-Methylpentyl-2-Methyl-2-Butenoat handeln. Auch der Retentionsindex passt gut zur homologen Reihe anderer Methylalkyl-Tiglinat [155]. In *C. chinense* cv. 994 eluiert bei RI 1285 ein Isomeres dieser Verbindung (Tab. 43).

In einigen scharfen, esterhaltigen Früchten fallen darüber hinaus zwei Gruppen offenbar isomerer Verbindungen mit charakteristischen Fragmenten bei m/e 115, 114, 97 bzw. m/e 152, 137 auf. Die Vermutung, dass es sich dabei um Methylpentenoate bzw. Methylnonenoate handelt, konnte durch Synthese von Referenzsubstanzen bestätigt werden. Die typische Fragmentierung von 4-Methyl-2-Pentenoaten ist in Abb. 72 dargestellt. Die quantitative Verteilung dieser Ester in verschiedenen Kultivaren kann der Tab. 44 entnommen werden. *C. frutescens* cv. Tabasco und *C. chinense* cv. 994 weisen die höchsten Gehalte an 4-Methyl-2-Pentenoaten auf. 8-Methyl-6-Nonenoate findet sich vor allem in *C. frutescens* cv. Laotian, sowie in *C. frutescens* cv. Cayena und *C. annuum* cv. Aci sivri. Es soll nicht unerwähnt bleiben, dass diese Kultivare auch die höchsten Gehalte an 8-Methylnonanoaten aufweisen (siehe Tab. 36).

Tabelle 43: Analytische Daten von Estern mit ungesättigten Acylresten

	RI	MG	m/e	ID
4-Methylpentyl- ?-Methyl-?-Butenoat	1285	184	83,101,100,43,55,56,69,85-184	MS
4-Methylpentyl- 2-Methyl-2-Butenoat	1294	184	101,83,55,43,56,84,69-141,169,184	MS
3-Methylbutyl- 4-Methyl-2-Pentenoat	1260	184	97,115,114,43,70,69,55-141,169,184	R
Pentyl- 4-Methyl-2-Pentenoat	1295	184	97,115,114	MS
4-Methylpentyl- 4-Methyl-2-Pentenoat	1359	198	115,114,97,43,56,69,84-155,183,198	R
Hexyl- 4-Methyl-2-Pentenoat	1394	198	115,114,97,43,56,69-155,198	R
Ethyl- 8-Methyl-6-Nonenoat	1339	198	43,69,152,137,55,97,88-198	MS
2-Methylpropyl- 8-Methyl-6-Nonenoat	1491	226	57,69,153,152,137,109,97,115-226	R
3-Methylbutyl- 8-Methyl-6-Nonenoat	1590	240	71,69,43,152,137,55,109,97,115-240	R
Pentyl- 8-Methyl-6-Nonenoat	1629	240	69,43,152,137,55,70,109,97,115-240	MS
4-Methylpentyl- 8-Methyl-6-Nonenoat	1691	254	43,85,69,152,137,109,97,115-254	R
Hexyl- 8-Methyl-6-Nonenoat	1728	254	43,69,55,56,152,137,109,84,97,115-254	MS

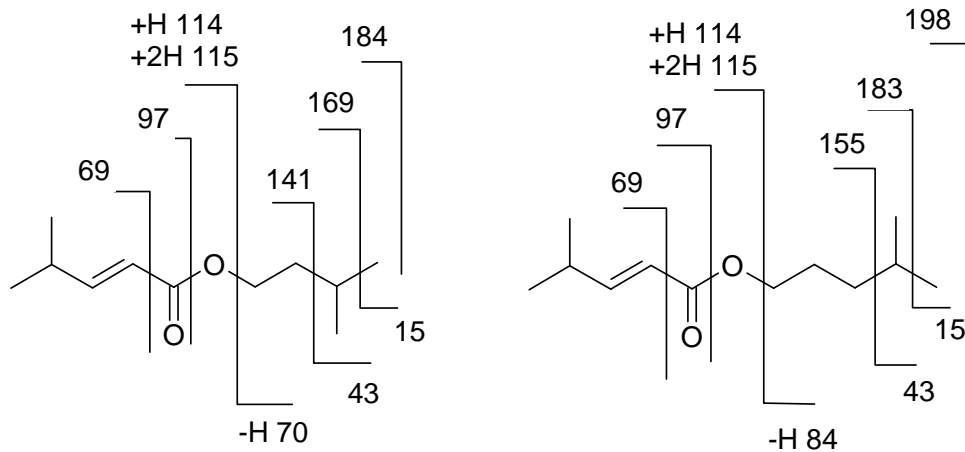


Abbildung 72: Fragmentierung von 3-Methylbutyl- und 4-Methylpentyl-4-Methyl-2-Pentenoat

Tabelle 44: Anteil (Peakflächen $\times 10^8$) von Estern mit ungesättigten Acylresten in verschiedenen Capsicumkultivaren

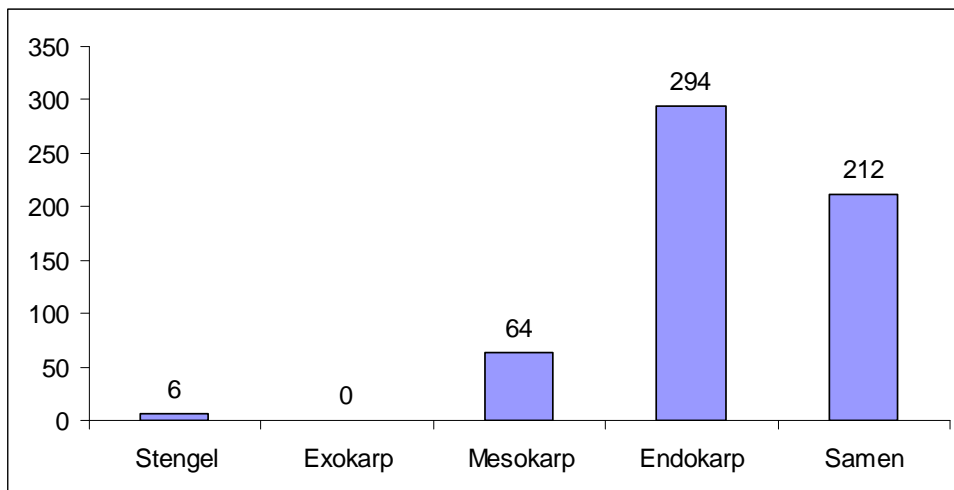
	994	TAB	LAO	CAY	1058	1226	ACI1	ACI2	ARB2	BIG2	SER
?-Methyl?-Butenoat											
4-Methylpentyl-	14										
2-Methyl-2-Butenoat											
4-Methylpentyl-	21	4	5	3				<1	<1		<1
4-Methyl-2-Pentenoate											
3-Methylbutyl-			1	2	<1			<1			
Pentyl-	<1	1	<1	<1							
4-Methylpentyl-	32	21	3	1	<1	<1	<1	2	<1		<1
Hexyl-	3	16			4	1					
8-Methyl-6-Nonenoate											
2-Methylpropyl-	7		64	18							
3-Methylbutyl-	3		169	37			2	59	2	1	<1
Pentyl-	4		10	3							
4-Methylpentyl-	40	4	64	25			2	57	1	1	1
Hexyl-	5		<1	1		<1					
Summe	129	47	316	87	4	1	4	118	3	3	1

Unter den 4-Methyl-2-Pentenoaten dominiert in den meisten Proben der 4-Methylpentyl-Ester, wogegen in *C. baccatum* wie bei den gesättigten Estern der entsprechende Hexylester vorherrscht. Auch diese Ester liegen in allen darauf untersuchten Früchten vor allem in Scheidewänden und Samen vor (siehe Tab. 45 und Abb. 73).

Tabelle 45: Vorkommen von 4-Methyl-2-pentenoaten (Peakflächen m/e 115 x 10⁶) in verschiedenen Kompartimenten von Capsicumfrüchten.

Kultivar	Kompartiment	3-Me-Butyl-	Pentyl-	4-Me-Hexyl-	Hexyl-
994	Fleisch	0	0	21	0
	SW + SA	0	0	623	32
TAB	Fleisch	0	0	113	51
	SW + SA	4	6	477	293
LAO	Fleisch	3	0	4	0
	SW	29	0	93	0
	SA	34	2	111	0
1226	Fleisch	0	0	0	0
	SW	3	<1	9	52
	SA	0	0	0	3
ARB	Fleisch	0	0	0	0
	SW + SA	10	0	34	0
SER	Fleisch	0	0	0	0
	SW + SA	0	0	17	0

SA = Samen, SW = Scheidewände

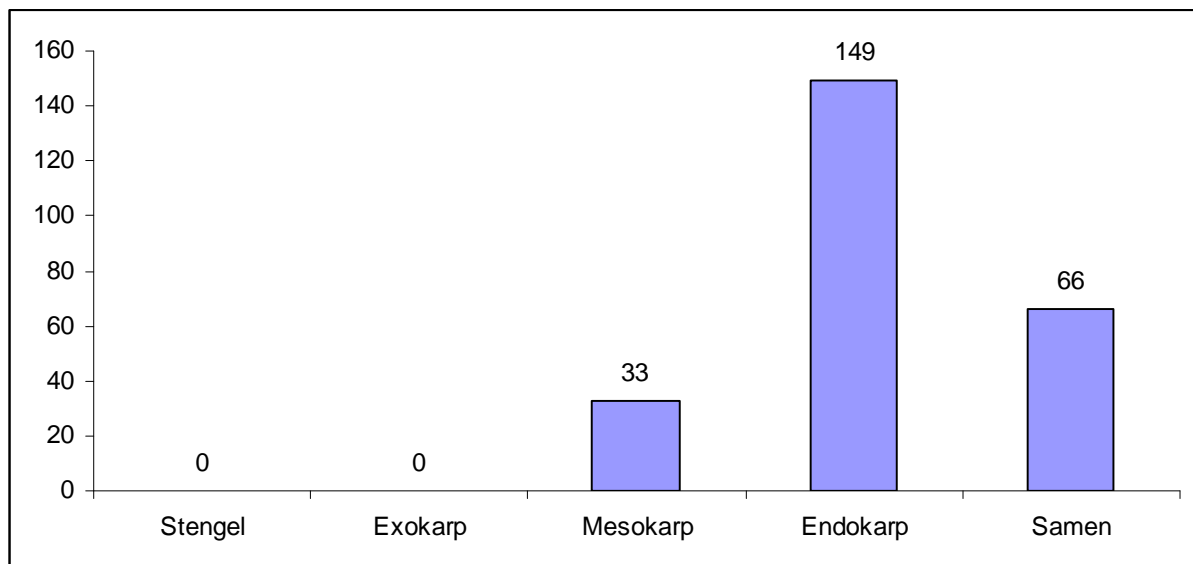
**Abbildung 73:** Gehalt (Summe der Peakflächen m/e 115 x 10⁶) an 4-Methyl-2-Pentenoaten in verschiedenen Kompartimenten von Früchten des Kultivars *C. chinense* cv. 994.

Auch die 8-Methyl-6-Nonenoate liegen vorwiegend in Scheidewänden und Samen vor (vgl. Tab. 46 und Abb. 74). In den Kultivaren Jalapeno und cv. 1226 sind geringe Mengen dieser Ester nur in den Scheidewänden, nicht in Fruchtfleisch und Samen nachweisbar.

Tabelle 46: Vorkommen von 8-Methyl-6-Nonenoaten (Peakflächen m/e 137 x 10⁶) in verschiedenen Kompartimenten von Capsicumfrüchten

Kultivar	Kompartiment	2-Me-Propyl-	3-Me-Butyl	Pentyl-	4-Me-Pentyl-	Hexyl-
994	Fleisch SW + SA		22	25	269	10 38
TAB	Fleisch SW + SA				35	8
LAO	Fleisch	14	120	5	39	
	SW	238	820	63	344	
	SA	419	1410	144	480	
ARB	Fleisch SW + SA		7 180		5 89	3
		38		12		
SER	Fleisch SW + SA		1 10		3 22	
JAL	SW		1		3	
1226	SW					5

SA = Samen, SW = Scheidewände

**Abbildung 74:** Gehalt (Summe der Peakflächen m/e 137 x 10⁶) an 8-Methyl-6-Nonenoaten in verschiedenen Kompartimenten von Früchten des Kultivars *C. chinense* cv. 994.

3.4.5 Aliphatische Kohlenwasserstoffe

Zahlreiche aliphatische Kohlenwasserstoffe können in den untersuchten Proben identifiziert werden. Neben den n-Alkanen, die eindeutig zugeordnet werden können, finden sich auch methylverzweigten gesättigten Isomere. Aufgrund der charakteristischen Fragmentierung und der publizierten Retentionsindizes [166] kann hierbei die Methylverzweigung eindeutig in Position 2 (typische Fragmente bei $M^+ - 43$ und $M^+ - 15$) bzw. 3 (typische Fragmente bei $M^+ - 29$ und $M^+ - 57$) zugeordnet werden (Tab. 47).

Tabelle 47: Aliphatische Kohlenwasserstoffe in Capsicumarten und deren quantitative Verteilung in den Kultivaren *C. annuum* cv. Aci sivri und *C. chinense* cv. 994 (Gesamtpeakfläche x 10^8).

RI	Kohlenwasserstoff	MG	m/e		Aci sivri	cv.994
1200	Dodecan	170	57,43,71,85,170	R	<1	<1
1300	Tridecan	184	43,57,71,85-184	R	2	12
1400	Tetradecan	198	57,43,71,85,198	R	86	192
1500	Pentadecan	212	57,71,43,85,212	R	142	127
1600	Hexadecan	226	57,43,71,85,226	R	143	150
1700	Heptadecan	240	57,43,71,85,240	R	125	16
1800	Octadecan	254	57,43,71,85,254	R	6	2
1900	Nonadecan	268	57,71,43,85,268	R	6	1
2000	Eicosan	282	57,71,43,85,282	R	1	<1
2100	Heneicosan	296	57,71,43,85,196	R	<1	0
1264	2-Methyldodecan	184	57,43,71,85,141-184,169	L	1	2
1365	2-Methyltridecan	198	57,43,71,85,155-198,183	L	441	138
1465	2-Methyltetradecan	212	57,43,71,85,169-212,197	L	425	353
1566	2-Methylpentadecan	226	57,43,71,85,183-226,211	L	244	35
1665	2-Methylhexadecan	240	57,43,71,85,197-240,225	L	167	66
1763	2-Methylheptadecan	254	57,43,71,85,211-254,239	L	32	0
1864	2-Methyloctadecan	268	57,43,71,85,225-268,253	L	<1	0
1961	2-Methylnonadecan	282	57,71,43,85,239-282,267	L	3	0
2060	2-Methyleicosan	296	57,71,85,43,253-296	L	<1	0
1372	3-Methyltridecan	198	57,43,71,85,169-198,141	L	2	<1
1572	3-Methylpentadecan	226	57,43,71,85,197-226,169	L	15	11
1772	3-Methylheptadecan	254	57,43,71,85,224-254	L	<1	0
1247	2-Methyldodec-3-en	182	69,56,55,57,41,83,97,182-126,154	M	<1	15
1447	2-Methyltetradec-3-en	210	69,56,55,57,41,83,97,210-154,182	M	365	585
1546	2-Methylpentadec-3-en	224	69,56,57,55,43,83,97,224-168,196	M	20	5
1646	2-Methylhexadec-3-en	238	69,56,57,55,41,83,97,238-182,210	M	50	34
1353	2-Methyltridec-12-en	196	56,55,57,69,43,83,97,196-140,168	M	15	31
1550	2-Methylpentadec-14-en	224	56,57,69,55,43,83,97,224-168,196	M	25	3
1749	2-Methylheptadec-16-en	252	56,57,55,69,43,83,97-252	M	<1	0
1388	2-Methyltridec-1-en	196	56,57,41,55,69,83,97,196-140,168	M	9	7
1486	Pentadecen ?	210	69,55,83,41,56,97,111,210	M	5	7
1491	Pentadecen ?	210	55,69,41,56,83,97,111,210	M	3	2
1586	Hexadecen ?	224	69,55,83,57,41,97,111,224	M	17	14

Identifizierung anhand der Massenspektren (M) und durch Vergleich der Retentionsindices mit authentischen Referenzsubstanzen (R) bzw. Literaturangaben (L) [166]

Daneben liegen auch Komponenten vor, deren Massenspektren ungesättigte Homologe dieser verzweigten bzw. unverzweigten Kohlenwasserstoffe vermuten lassen. Der Vergleich mit den in der NIST-Library enthaltenen Spektren homologer Methylalkene zeigt eine gute Übereinstimmung mit dem Fragmentierungsmuster von 2-Methylalkenen (Fragmente bei m/e 41, 43, 55, 56, 57, 69, 83, 97, sowie bei M^+ , $M^+ - 28$ und $M^+ - 56$). Demgegenüber weisen 3-Methylalkene meist ein ausgeprägtes Fragment m/e 70 auf, das bei unseren Verbindungen nur sehr schwach vorhanden ist. Von den 2-Methyl-1-Alkenen liegen alle Vergleichsspektren vom Methylhepten bis zum Methylhexadecen vor. Alle weisen als Basepeak m/e 56 auf, während m/e 55, 57 und 69 jeweils weniger als 50% ausmachen, m/e 41 ist größer als m/e 43, Fragmente bei $M^+ - 28$ und $M^+ - 56$ sind jeweils vorhanden. Ein solches Muster findet sich lediglich bei der als 2-Methyl-1-Tridecen identifizierten Verbindung bei RI 1388. Bei den 2-Methyl-2-Alkenen ist das Fragment m/e 69 Basepeak, gefolgt von m/e 56, welches nur ca. 40-70% ausmacht. Ein solches Muster kann hier nicht beobachtet werden. Eine sehr gute Vergleichsmöglichkeit bieten die Libraryspektren der isomeren 2-Methylundecene. Die Lage der Doppelbindung in Position 4, 7, 8, 9 oder 10 bedingt hier neben einem Basepeak m/e 56 ein ausgeprägtes Fragment m/e 43 (>50%, Abspaltung der isolierten Isopropylgruppe). Der Anteil des Fragmentes m/e 69 nimmt vom 2-Methylundec-4-en (84%) bis zum 2-Methylundec-10-en (54%) kontinuierlich ab. Ein solches Muster weisen die Verbindungen bei RI 1353, 1550 und 1749 auf, wobei das Verhältnis m/e 56 zu m/e 69 eine endständige Doppelbindung am wahrscheinlichsten macht. Laut NIST-Library sind nur bei 2-Methyldec-3-en und 2-Methylundec-3-en die Fragmente m/e 56 und m/e 69 fast gleich groß und m/e 43 weniger stark ausgeprägt (wegen der unmittelbaren Nähe der Doppelbindung zur Isopropylgruppe). Dieses Muster passt sehr gut zu den bei RI 1247, 1447, 1546 und 1646 vorliegenden homologen Verbindungen.

Was die Elutionsreihenfolge anbelangt konnten in der Literatur lediglich für alle isomeren 2-Methylheptene Retentionsdaten auf vergleichbaren GC-Phasen gefunden werden (Tab. 48). Diese Werte passen recht gut zu der aufgrund der Massenspektren getroffenen Zuordnung. Auch die für 2-Methylnon-8-en (RI 954,7) und 2-Methylundec-10-en (RI 1154,3) publizierten Retentionsindices [166] stehen in keinem Widerspruch zu den oben postulierten Strukturen der endständig ungesättigten Methylalkene. Ob es sich bei den bei RI 1486, 1491 und 1586 eluierenden Alkenen um verzweigte oder unverzweigte Alkene handelt, kann anhand der vorhandenen Vergleichsdaten nicht näher bestimmt werden.

Tabelle 48: Retentionsindices isomerer 2-Methylheptene auf unpolaren Squalen- bzw. Polydimethylsiloxan- (PDMS)-GC-Phasen [167].

Doppelbindung	Squalen	PDMS	Doppelbindung	Squalen	PDMS
3Z	735,7	747,2	5E	765,6	771,5
4Z	737,1	750,5	Z5	769,0	776,7
3E	741,0	754,8	1	774,9	784,3
6	746,2	754,4	2	789,6	800,2
4E	747,8	759,8			

Tabelle 49: Verteilung (Peakfläche Molekularion M^+ x 10^6) einiger Alkane (C14 – C16) und methylverzweigter aliphatischen Kohlenwasserstoffe in verschiedenen Capsicum-Kultivaren (Me13, Me14, Me15 = Methyltri-, -tetra- und –pentadecan)

Alkan	C14	C15	C16	Me13	Me14	Me15	Me15	Me13	Me14
Verzweigung				2-	2-	2-	3-	2-	2-
Doppelbindung								12-en	3-en
RI	1400	1500	1600	1365	1465	1566	1572	1353	1447
M^+	198	212	226	198	212	226	226	196	210
Capsicum Kultivar									
chin 994	660	461	649	239	724	72	10	94	2390
frut Tabasco	82	191	88	150	225	32	6	19	282
frut Cayena	96	221	124	255	430	70	8	39	688
frut Laotian	140	359	191	507	587	194	12	106	814
pub CGN	185	208	20	365	120	6	1	15	45
pub 1225-5	40	40	4	148	40			10	28
pub 1225-2	7	13	6	30	6				
bac 1226	14	48	17	15	34	11	1		59
bac 1058	5	8	22	1					1
ann Arbol 1	8	5	3	5	1	1			2
ann Arbol 2	41	122	50	239	146	91	4	9	96
ann Aci sivri 1	70	159	133	299	310	137	4	10	386
ann Aci sivri 2	417	581	619	933	897	478	16	56	1360
ann Serrano	83	489	344	211	181	223	7	10	223
ann Big Jim 1	7	6	4						
ann Big Jim 2	6	9	7	23	23	6		1	25
ann Jalapeno	9	9	6	36	18	12	1	1	23
ann Zamora	10	14	30	10	18	8			6
ann Piquillo	3	1	1	2	1				
ann V109	3	3	3	1	1				
ann Ancho	2	2	1						
ann Doux	3	3	2						
ann Bierzo	2	2	1						
ann Senize	3	2	2						

Tab. 49 verdeutlicht, dass sich besonders hohe Gehalte dieser Kohlenwasserstoffen in den scharfen *C. chinense* und *C. frutescens* Kultivaren finden. Auch in *C. pubescens* liegen beachtliche Gehalte vor. Vom Kultivar 1225 wurden 4 frische Früchte verschiedener Pflanzen innerhalb von 14 Tagen untersucht. Es mag ein Zufall sein, dass hierbei die später untersuchten Pflanzen einen kontinuierlichen Anstieg im Gehalt dieser Kohlenwasserstoffe aufweisen. Unter den *C. annuum* Kultivaren weisen vor allem die cayenne-förmigen Kultivare Chile de Arbol und Aci sivri sowie das Kultivar Serrano hohe Gehalte auf. Es fällt auf, dass innerhalb desselben Kultivars (vgl. Arbol, Big Jim) schärfere Früchte auch höhere Gehalte an Methylalkanen und Methylalkenen aufweisen als weniger scharfe Früchte.

Im äußeren Fruchtfleisch finden sich lediglich geringe Gehalte an aliphatischen Kohlenwasserstoffen (Tab. 50), während Samen und Scheidewände besonders reich an diesen Verbindungen sind (Abb. 75). In den Kultivaren *C. chinense* cv. 994 und *C. pubescens* cv. CGN liegen darüber hinaus auch in der innere Epidermis (Endokarp) beachtliche Gehalte besagter Kohlenwasserstoffe vor (Abb. 76).

Tabelle 50: Verteilung aliphatischer Kohlenwasserstoffe (Peakfläche Molekularion x 10^6) auf Fruchtfleisch (F), Samen mit Plazenta (S), Scheidewände (SW) und Samen (SA) verschiedener Capsicumkultivare.

Kohlenwasserstoff:	RI	SER	SER	ARB	ARB	994	994	TAB	TAB	LAO	LAO	LAO
		F	S	F	S	F	S ^{a)}	F	S	F	SW	SA
2-Methyldodec-3-en	1247	0	0	0	2	1	77	0	1	4	11	21
2-Methyldodecan	1264	0	1	0	1	0	3	0	1	1	4	7
Tridecan	1300	2	13	3	3	1	20	2	3	3	7	12
2-Methyltridec-12-en	1353	1	32	14	68	3	197	8	33	23	132	211
2-Methyltridecan	1365	88	890	176	614	7	320	58	250	187	523	635
3-Methyltridecan	1372	0	3	0	4	0	2	1	2	0	3	6
2-Methyltridec-1-en	1388	1	13	7	34	?	?	1	5	7	54	95
Tetradecan	1400	64	613	47	293	18	844	40	138	33	225	369
2-Methyltetradec-3-en	1447	107	899	164	919	163	2600	105	468	122	873	1370
2-Methyltetradecan	1464	110	976	131	642	32	924	105	403	110	597	777
Pentadecen?	1486	8	93	25	165	1	99	9	35	31	246	484
Pentadecan	1500	306	2240	87	673	18	638	98	380	34	330	596
Methyl-Pentadec-3-en	1546	5	59	16	123	0	33	8	38	10	132	221
2-Methylpentadecan	1566	153	1250	66	397	3	155	16	80	21	174	278
3-Methylpentadecan	1572	3	61	0	18	0	22	3	12	1	13	21
Hexadecan	1600	359	2210	58	460	38	1120	72	234	19	193	341
Methylhexadec-3-en	1646	14	93	4	33	7	291	3	8	1	26	77
2-Methylhexadecan	1665	48	386	9	84	9	267	9	29	5	50	71
Heptadecan	1700	360	2140	42	390	8	154	48	133	33	231	466

a) inklusive Scheidewandansätze und Endokarp.

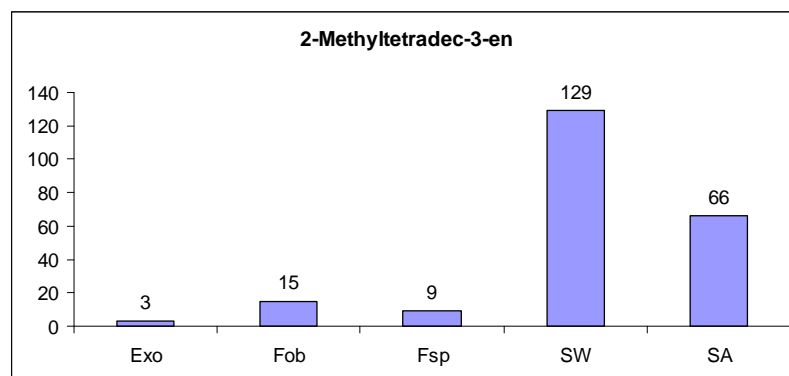


Abbildung 75: Peakflächen von 2-Methyltetradec-3-en (M⁺ 210) in verschiedenen Kompartimenten von *C. annuum* cv. Jalapeno

(Exo = Exokarp, Fob = Fleisch oben, Fsp = Fleisch spitze, SW = Scheidewände, SA = Samen)

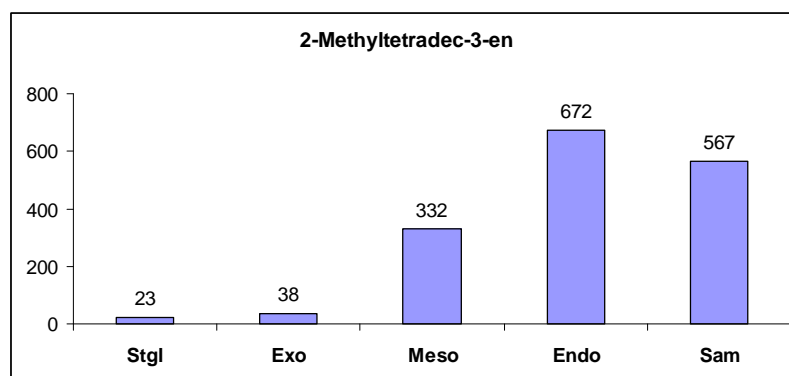


Abbildung 76: Peakflächen von 2-Methyltetradec-3-en (M⁺ 210) in verschiedenen Kompartimenten von *C. chinense* cv. 994

(Stgl = Stengel, Exo = Exokarp, Meso = Mesokarp, Endo = Endokarp, Sam = Samen)

3.4.6 Aromatische Kohlenwasserstoffe

In den untersuchten Capsicumfrüchten finden sich auch zahlreiche aromatische Kohlenwasserstoffe. Es handelt sich dabei vornehmlich um alkylsubstituierte Benzole und Naphthaline. Da diese Substanzen in den Chromatogrammen meist nicht getrennt sind von mengenmäßig bedeutenderen Inhaltsstoffen (Ester, Mono- und Sesquiterpene), ist ihre mengenmäßige Verteilung beispielhaft anhand der Kultivare Arbol und 1058 dargestellt (siehe Tab. 51 und 52).

Tabelle 51: Massenspektren und Retentionsindices identifizierter Benzolderivate (Area = Peakflächen x 10⁸) in *C. annuum* cv. Arbol.

Verbindung	RI	m/e (%)	Area	ID
Toluol (Methylbenzol)	781	91(100),92 (72,M ⁺),65 (13)	4,5	R
Ethylbenzol	873	91(100),106(35,M ⁺),51(14),65(5)	0,5	R
p- und m-Xylol	882	91(100),106(56,M ⁺),105(23),77(10)	2,5	R
Styrol (Vinylbenzol)	904	104(100,M ⁺),103(46),78(21),77(16)	0,4	R
o-Xylol	907	91(100),106(57,M ⁺),105(21),77(19)	0,7	R
Isopropylbenzol	935	105(100),120(28,M ⁺),77(14),79(10),91(8)	0,8	R
Propylbenzol	964	91(100),120(22,M ⁺),65(9),78(6)	0,5	R
p- und m-Ethyltoluol	974	105(100),120(33,M ⁺),79(9),77(9),91(9)	8,7	R
1,3,5-Trimethylbenzol	979	105(100),120(54,M ⁺),119(18),91(9),77(7),79(5)	2,1	R
o-Ethyltoluol	994	105(100),120(31,M ⁺),79(10),77(10),91(8)	6,2	R
1,2,4-Trimethylbenzol	1008	105(100),120(59,M ⁺),119(14),77(10),79(8),91(7)	16,4	R
sec-Butylbenzol	1025	105(100),134(20,M ⁺),91(20),77(19)	0,3	L
m-Cymol	1032	119(100),134(36,M ⁺),91(15),120(12),77(6)	0,4	R
p-Cymol	1035	119(100),134(21,M ⁺),91(20),120(11),77(6)	1,2	R
1,2,3-Trimethylbenzol	1038	105(100),120(51,M ⁺),119(22),91(11),79(10),77(9)	4,8	R
Propenylbenzol	1054	117(100),118(51,M ⁺),115,91	0,4	MS
1,3-Diethylbenzol	1060	119(100),105(95),134(52,M ⁺),91(30)		L
1-Propyl-3-Methylbenzol	1061	105(100),134(27,M ⁺),91(17),77(11)	0,3	L
1,4-Diethylbenzol	1067	119(100),105(78),134(47,M ⁺),91(25)		L
1-Ethyl-3,5-Dimethylbenzol	1068	119(100),134(30,M ⁺),91(13),105(10)	0,7	L
1,2-Diethylbenzol	1075	105 (100),119(86),134(41,M ⁺),91(39)		L
1-Propyl-2-Methylbenzol	1080	105(100),134(28,M ⁺),77(9),91(8)	1,0	L
1-Ethyl-2,5-Dimethylbenzol	1089	119(100),134(39,M ⁺),91(14),105(11)	2,2	L
1-Ethyl-2,4-Dimethylbenzol	1093	119(100),134(27,M ⁺),91(15),105(8)	2,9	L
1-Ethyl-3,4-Dimethylbenzol	1099	119(100),134(32,M ⁺),91(14),105(9)	4,5	L
1-Ethyl-2,6-Dimethylbenzol	1107	119(100),134(25,M ⁺),91(17),105(7)	0,6	L
1-Ethyl-2,3-Dimethylbenzol	1123	119(100),134(35,M ⁺),91(13),105(8)	1,0	L
1,2,4,5-Tetramethylbenzol	1132	119(100),134(66,M ⁺),91(17),133(10),105(4)	6,2	R
1,2,3,5-Tetramethylbenzol	1137	119(100),134(52,M ⁺),91(14),133(9),105(3)	0,6	R
1,2,3,4-Tetramethylbenzol	1171	119(100),134(58,M ⁺),91(19),133(10),105(5)	1,8	R
1-Ethyl-Trimethylbenzol	1213	133(100),148(35,M ⁺),119(13),91(13),105(10)	0,8	MS
1-Ethyl-Trimethylbenzol	1226	133(100),148(40,M ⁺),119(11),91(10)	0,2	MS

ID = Identifizierung: R = Vergleich von Massenspektren und RI mit Referenzsubstanzen, MS = Identifizierung nur über das Massenspektrum, L = Identifizierung über Massenspektren (NIST-Library) und RI aus der Literatur [168-170]

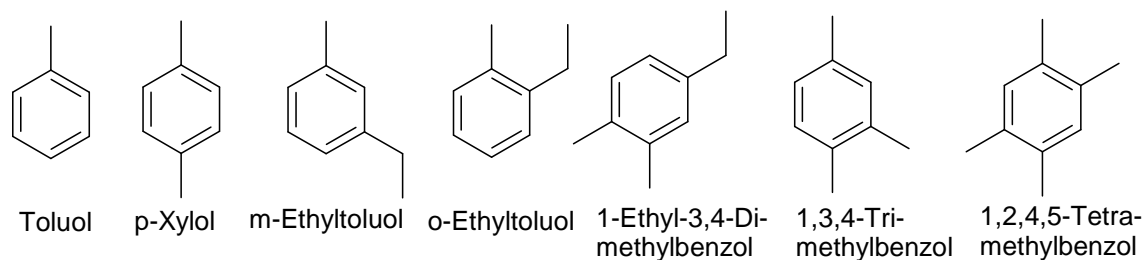


Abbildung 77: Strukturformeln einiger Benzolverbindungen aus Capsicumfrüchten

Tabelle 52: Massenspektren und Retentionsindices identifizierter Naphthalin- und Biphenylverbindungen (Area = Peakflächen $\times 10^8$) *C. baccatum* cv. 1058

Verbindung	RI	m/e (%)	Area	ID
Naphthalin	1212	128(100, M ⁺), 127(12), 129(11), 64(8), 51(7), 102(6)	9,0	R
2-Methylnaphthalin	1324	142(100, M ⁺), 141(86), 115(23), 139(9), 71(9), 89(5)	2,0	L
1-Methylnaphthalin	1342	142(100, M ⁺), 141(85), 115(23), 139(11), 71(6), 89(5)	1,1	L
Biphenyl	1404	154(100, M ⁺), 153(27), 152(20), 76(12), 102(4)	1,2	L
Ethyl-naphthalin	1424	141(100), 156(64, M ⁺), 115(43), 128(12), 76(10)	0,3	MS
Dimethylnaphthalin	1435	156(100, M ⁺), 141(51), 155(44), 115(15), 153(11)	0,4	MS
Dimethylnaphthalin	1449	156(100, M ⁺), 141(58), 115(16), 155(16), 153(10)	0,6	MS
Dimethylnaphthalin	1473	156(100, M ⁺), 141(54), 115(10), 155(8), 153(7)	0,2	MS
1-Methoxy-Naphthalin	1480	158(100, M ⁺), 115(71), 143(36), 89(11), 63(11)	1,1	MS
Methylbiphenyl	1512	168(100, M ⁺), 167(60), 165(24), 152(10), 115(9)	0,3	MS
Acenaphthen	1523	154(100, M ⁺), 153(90), 152(37), 76(15), 63(6)	3,5	MS
Dibenzofuran	1555	168(100, M ⁺), 139(29), 113(8), 84(6), 115(9)	1,1	MS

R = Vergleich von Massenspektren und RI mit Referenzsubstanzen, MS = Identifizierung nur über das Massenspektrum, L = Identifizierung über Massenspektren (NIST) und Literaturangaben [102]

Auch Buttery et al [102], die erstmals Naphthalin, die Dimethylnaphthaline und Biphenyl in Capsicumfrüchten identifizierten, vermutete aufgrund der gefundenen Massenspektren das Vorliegen von Acenaphthen, Methoxy-Naphthalin und zweier Dimethylnaphthaline in *C. annum*. Da die zehn möglichen isomeren Dimethylnaphthaline nur geringe Unterschiede in ihren Massenspektren aufweisen, kann hier keine nähere Strukturbestimmung erfolgen. Lediglich 1,2- und 2,3-Dimethylnaphthalin scheiden aus, weil bei diesen das Fragment m/e 141 >95% sein müsste.

Die mengenmäßige Verteilung der verschiedenen substituierten Benzole ist in Tab. 53 wiedergegeben. Hierzu wurden Verbindungen mit gleichen Molekulargewichten summarisch durch Integration der entsprechenden Molekular-Ionen bestimmt, was für Vergleichszwecke durchaus legitim ist.

Auffallend niedrige Gehalte an substituierten Benzolen weisen die *C. pubescens* Kultivare auf. Die Kultivare Serrano, Aci sivri und Arbol sind reich an Trimethyl-Benzolen und Ethyl-Toluolen. Arbol weist darüber hinaus auch den höchsten Gehalt an Tetramethyl-Benzolen und Ethyl-Xylolen auf. Naphthalin und seine Derivate finden sich besonders in den *C. baccatum* Proben und im *C. pubescens* Kultivar CGN, während Toluol im Kultivar Jalapeno dominiert.

Tabelle 53: Vorkommen von aromatischen Kohlenwasserstoffen in verschiedenen Capsicum-Kultivaren (Peakflächen ($\times 10^6$) der Molekular-Ionen von T = Toluol, S = Styrol, X = C-2 substituierte Benzole, Y = C-3-substituierte Benzole, Z = C-4-substituierte Benzole, N = Naphthalin, M = Methylnaphthaline)

Aromaten		T	S	X	Y	Z	N	M
m/e		92	104	106	120	134	128	142
Capsicumart	Kultivar							
<i>C. chinense</i>	994	38	37	18	80	18	443	191
<i>C. frutescens</i>	Tabasco	56	4	6	12	31	38	0
<i>C. frutescens</i>	Laotian	28	20	11	26	95	26	3
<i>C. frutescens</i>	Cayena	40	24	17	24	97	39	4
<i>C. pubescens</i>	CGN	13	1	7	17	8	138	96
<i>C. pubescens</i>	1225	8	2	6	5	5	32	21
<i>C. baccatum</i>	1058	142	53	70	127	19	524	117
<i>C. baccatum</i>	1226	110	46	80	169	25	342	94
<i>C. annuum</i>	Aci sivri	191	28	91	939	64	28	5
<i>C. annuum</i>	Arbol	188	48	83	699	341	44	6
<i>C. annuum</i>	Serrano	97	67	88	1790	135	36	9
<i>C. annuum</i>	Jalapeno	522	20	100	367	34	25	3
<i>C. annuum</i>	Ancho	200	11	26	69	57	28	1
<i>C. annuum</i>	Big Jim	354	21	66	72	83	35	4
<i>C. annuum</i>	Zamora	55	68	44	295	76	17	5
<i>C. annuum</i>	Bierzo A	70	36	25	85	55	17	4
<i>C. annuum</i>	Bierzo S	176	10	35	124	65	26	3
<i>C. annuum</i>	Piquillo	143	28	65	245	22	23	7
<i>C. annuum</i>	V109	296	19	57	66	55	40	2
<i>C. annuum</i>	Senize	64	67	40	57	25	24	8
<i>C. annuum</i>	Doux	44	7	14	41	76	44	1

Bei allen untersuchten Capsicumarten zeigt sich eine Konzentrierung dieser Aromaten im Fruchtfleisch und dort besonders im Exokarp (äußere Haut), die geringsten Gehalte finden sich in den Samen (Tab. 54). Lediglich die Verteilung der C-4-substituierten Benzole im Kultivar Laotian scheint auf den ersten Blick von diesem Muster abzuweichen. Dies hat seine Ursache allerdings im Vorliegen dreier unbekannter eventuell isomerer Substanzen mit ausgeprägtem Massenfragment m/e 134 (m/e 119,134,91, RI 1084, 1127, 1138, Verhältnis 1:2:10) in den Samen und Samenwänden dieser Frucht (Tab. 55). Da diese Komponenten nicht hinreichend von anderen Hauptbestandteilen (Estern) abgetrennt sind, war eine Identifizierung nicht möglich. Die Strukturvorschläge aufgrund des Massenspektrums weisen in Richtung Dimethyl-Vinyl-Cyclohexadiene oder das bekannte p-1,3,8-Menthatrien [156], also auf nicht-aromatische Komponenten.

In geruchlicher Hinsicht sind diese aromatischen Kohlenwasserstoffe eher als unbedeutend einzustufen.

Tabelle 54: Vorkommen von aromatischen Kohlenwasserstoffen in verschiedenen Kompartimenten von Capsicum-Früchten (Peakflächen $\times 10^6$ der Molekular-Ionen von T = Toluol, S = Styrol, X = C-2 substituierte Benzole, Y = C-3-substituierte Benzole, Z = C-4-substituierte Benzole, N = Naphthalin, M = Methylnaphthaline)

Aromaten			T	S	X	Y	Z	N	M
m/e			92	104	106	120	134	128	142
Capsicumart	Kultivar								
<i>C. chinense</i>	994	Stengel	32	15	17	14	5	57	34
		Exokarp	95	58	68	203	26	411	120
		Mesokarp	26	12	18	65	19	243	100
		Endokarp	18	12	12	33	12	292	115
		Samen	59	18	11	27	1	156	78
<i>C. frutescens</i>	Laotian	Fleisch	97	40	30	109	96	20	5
		Scheidewand	4	3	5	12	71	14	4
		Samen	18	4	6	15	60	16	2
<i>C. frutescens</i>	Tabasco	Fleisch	49	25	29	32	27	52	12
		SW+ SA	21	7	18	12	7	23	6
<i>C. annuum</i>	Arbol	Fleisch	96	69	119	240	296	62	15
		SW+SA	35	14	34	49	108	20	4
<i>C. annuum</i>	Serrano	Fleisch	86	82	69	706	80	39	8
		SW+SA	39	29	13	53	30	19	2
<i>C. annuum</i>	Jalapeno	Exokarp	326	10	45	33	29	19	1
		Fleisch oben	363	20	86	89	84	37	3
		Fleisch spitze	377	13	67	63	79	36	2
		Scheidewand	77	14	76	75	40	19	1
		Samen	136	4	8	5	6	4	0
<i>C. baccatum</i>	1226	Fleisch oben	36	58	65	210	38	696	217
		Fleisch spitze	18	40	6	187	27	693	197
		Endokarp	16	35	55	190	40	1380	512
		Scheidewand	6	14	30	113	24	878	263
		Samen	37	27	52	70	9	236	68
<i>C. pubescens</i>	CGN	Exokarp	17	31	10	18	9	121	52
		Fleisch oben	3	1	2	9	4	69	34
		Fleisch spitze	2	1	3	6	2	75	33
		Endokarp	2	1	4	7	1	36	15

SW+SA = Scheidewand mit Samen

Tabelle 55: Unbekannte $C_{10}H_{14}$ -Komponenten in *C. frutescens* cv. Laotian.

	FL	SW	SA	gesamt
Peakflächen m/e134	96	71	60	95
Aromaten m/e 134	96	29	21	45
Verbindung 1	0	3	3	5
Verbindung 2	0	4	4	8
Verbindung 3	0	35	32	37

FL = Fleisch, SW = Scheidewand, SA = Samen

3.4.7 Ectocarpen

Ein weiterer Kohlenwasserstoff liegt bei RI 1168 vor. Aufgrund des Massenspektrums (M^+ 148, vgl. Abb. 78) ergibt sich eine Summenformel $C_{11}H_{16}$. Da diese Verbindung auch geruchlich wahrnehmbar ist, lag zunächst die Vermutung nahe, dass es sich dabei um das äußerst geruchsaktive 1,3E,5Z,8Z-Undecatetraen handeln könnte. Jedoch zeigte sich bei genauerer Betrachtung des Massenspektrums, dass bei diesem Capsicuminhaltsstoff das Fragment m/e 94 zu schwach und dafür die Fragmente m/e 66, 82 und m/e 119 etwas deutlicher ausgeprägt sind als beim Undecatetraen. Ein solches Fragmentierungsmuster passt eher zu cyclischen C_{11} -Kohlenwasserstoffen wie Multifiden und Ectocarpen [171]. Und tatsächlich zeigt der Vergleich des Massenspektrums und der Retentionszeit mit authentischen Referenzsubstanzen (Tab. 56) eine sehr gute Übereinstimmung mit dem Braunalgen-Pheromon Ectocarpen. Welches der beiden möglichen Enantiomeren (S(+)) = Ectocarpen (Dictyopteren D') oder R(-) = Umlagerungsprodukt von Dictyopteren B) in Capsicumfrüchten vorliegt, kann nicht entschieden werden, da beide Antipoden auf der verwendeten Trennsäule nicht aufgetrennt werden können.

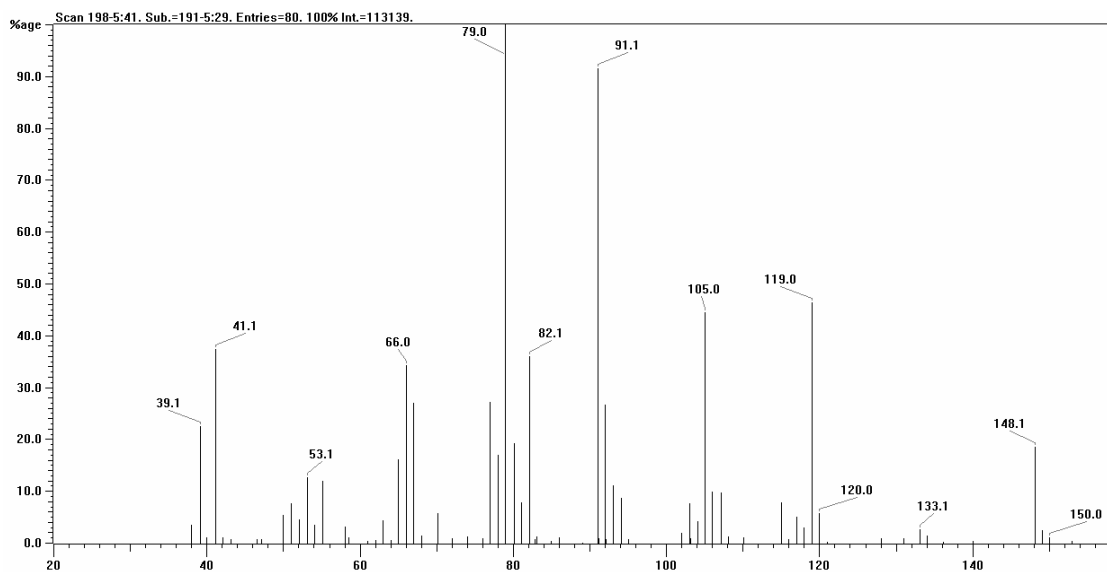


Abbildung 78: Massenspektrum von Ectocarpen (6-(1'Z-Butenyl)-Cyclohepta-1,4-dien) in *C. frutescens* cv. Laotian

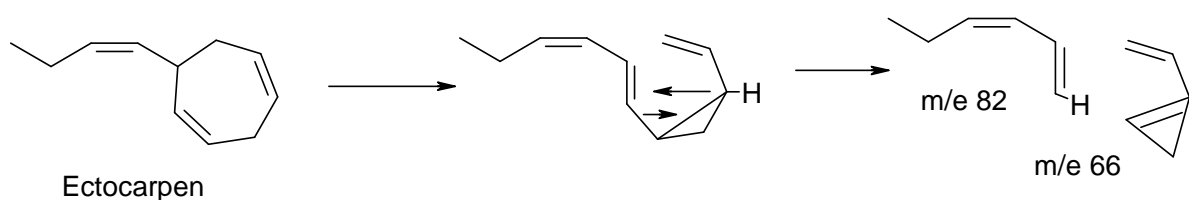


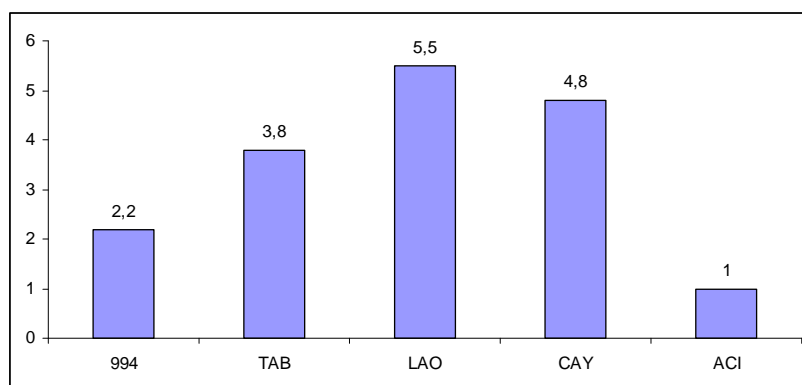
Abbildung 79: Massenspektrometrische Fragmentierung von Ectocarpen nach [171]

Tabelle 56: Massenspektren und Retentionsindices verschiedener C11-Kohlenwasserstoffe (Syntheseprodukte von Prof. L. Jaenicke, Köln, 1984)

	MG	m/e	RI TS1	RI TS2
Multifiden	148	79,91,41,66,77,82,105,119,148	1066	1057
Aucanten	148	79,94,91,77,39,41,107,133,148	1085	1073
Ectocarpin	148	79,91,41,66,77,82,105,119,148	1168	1149
1,3E,5Z-Undecatrin	150	79,80,77,41,91,93,150,67	1177	1175
1,3E,5E-Undecatrin	150	79,80,77,41,91,93,150,67	1187	1184
1,3E,5Z,8Z-Undecateraen	148	79,91,41,77,105,67,94,148		1177
1,3Z,5E,8Z-Undecateraen	148	79,91,41,77,94,105,67,148		1181
1,3E,5E,8Z-Undecateraen	148	79,91,41,77,105,65,94,148		1188

RI TS1 auf SPB5, 30 m x 0,54 mm i.D., df 1,5 µm; RI TS2 auf DB5, 30 m x 0,25 mm i.D., df 0,25 µm. Leider standen die Undecatetraene für eine Vergleichsmessung auf der in dieser Studie verwendeten Dickfilmtrennsäule TS1 nicht mehr zur Verfügung, deshalb sind hier die im Rahmen unserer Untersuchungen mit Ananasfrüchten [172] ermittelten Retentionsindices auf einer vergleichbaren Dünnschicht-Trennsäule TS2 angegeben. Die Zuordnung der isomeren Undecatetraene (RI OV 101: 1169, 1177, 1181) erfolgte dabei gemäß den Angaben von Maurer et al [173]. Das kürzlich in Hopfen [174] nachgewiesene 1,3E,5Z,9Z-Undecatetraen (auf einer vergleichbaren CPSi18-Trennsäule retentionszeitgleich mit 1,3E,5Z-Undecatrin, RI 1174) scheidet wegen deutlicher Unterschiede im Massenspektrum als Strukturvorschlag aus.

Das Ectocarpin ist in keinem der untersuchten *C. baccatum* und *C. pubescens* Kultivare nachweisbar. Bei den *C. annuum* Kultivaren finden sich lediglich in den Cayenne-förmigen Früchten der Kultivare Chile de Arbol und Aci sivri geringe Mengen der Substanz. In *C. chinense* und besonders in *C. frutescens* liegen recht deutliche Gehalte vor (Abb. 80, Tab. 57).

**Abbildung 80:** Peakfläche (m/e 148, x10⁶) von Ectocarpin in Capsicumfrüchten von *C. chinense* (994), *C. frutescens* (TAB, LAO, CAY) und *C. annuum* (ACI).

Was die Verteilung auf unterschiedliche Kompartimente anbelangt, sind die Ergebnisse (Tab. 57) etwas widersprüchlich. Während sich in den Kultivaren Arbol und Laotian deutlich mehr Ectocarpin in Scheidewänden und Samen als im Fruchtfleisch findet, liegt im Kultivar Tabasco wesentlich mehr im Fruchtfleisch vor. Bei *C. chinense* cv. 994 deuten die Messwerte zunächst auch auf eine Anreicherung im Inneren der Frucht. Dem widerspricht aber der zweite Versuch, wo der höchste Gehalt im Fruchtfleisch (Mesokarp) gemessen wird.

Tabelle 57: Peakfläche von Ectocarpen in verschiedenen Kompartimenten von Capsicumfrüchten (m/e 148, x10⁶).

Capsicumart	Kultivar	Kompartiment	g	Peakfläche
<i>C. chinense</i>	994	Fleisch außen	4,6	0,7
		Endokarp,SW,SA	2,3	3,5
<i>C. chinense</i>	994	Stengel	0,3	0
		Samen	0,3	0,7
		Endokarp	0,4	1,0
		Mesokarp	2,8	1,2
		Exokarp (Haut)	0,6	0,5
<i>C. frutescens</i>	Tabasco	Fleisch	3	6,1
		Samen	2	1,9
<i>C. frutescens</i>	Laotian	Fleisch	4	3,9
		SW	0,5	12,7
		Samen	1,8	10,8
<i>C. annum</i>	Arbol	Fleisch	4	0
		SW,SA	2,4	0,7

Zumindest im Kultivar Laotian, das auch den höchsten Ectocarpengehalt aufweist, liegt noch eine weitere C₁₁H₁₆-Komponente (RI 1179) vor. Das Massenspektrum enthält deutliche Fragmente bei m/e 79, 91, 41, 77, 105, 67, 119, 148, ist jedoch wegen der sehr geringen Menge und der Überlagerung durch einen anderen Capsicum-Inhaltsstoff nicht zweifelsfrei zu interpretieren. Möglicherweise handelt es sich hierbei um das 1,3E,5Z,8Z-Undecatetraen, welches kürzlich in Paprikapulver identifiziert wurde [133]. Jedoch käme auch das auf einer unpolaren SE-Trennsäule ebenfalls kurz nach dem Ectocarpen eluierende und vom Undecatetraen kaum getrennte [175] Dictyopteren B (m/e 79(100), 91(95), 41(61), 77(53), 105(30), 67(28), 119(13), 148(12) vgl. [176]) in Frage. Für letzteren Vorschlag würde auch die Tatsache sprechen, dass sich Ectocarpen bereits bei Raumtemperatur spontan aus Dictyopteren B bilden kann. Geruchlich ist bei den Sniffing-Analysen zur Retentionszeit dieser Komponente lediglich eine nicht besonders ausgeprägte leicht süßliche Note in einigen Proben der *C. chinense* und *C. frutescens* Kultivare wahrnehmbar.

3.4.8 Monoterpene

Die Identifizierung der in Tab. 58 aufgeführten Monoterpenverbindungen erfolgte durch Vergleich von Massenspektren und Retentionsindices mit authentischen Referenzsubstanzen. Die Strukturformeln sind in Abb. 81 dargestellt.

Beim E-Limonenoxid bezieht sich die trans-Konfiguration auf die Stellung der Isopropenylgruppe zur Epoxygruppe. Anhand der typischen Fragmentierung (z.B. m/e 94) kann das trans-Isomere sehr gut von dem, etwas früher eluierenden cis-Isomeren unterschieden werden.

Trotz widersprüchlicher Angaben in der Literatur, gilt es mittlerweile als sicher, dass es sich bei allo-Ocimen um das 3,7-Dimethyl-2Z,4E,6-Octarien und beim später eluierenden neo-allo-Ocimen um das 3,7-Dimethyl-2E,4E,6-Octarien handelt. Die entsprechenden 4Z-Verbindungen eluieren deutlich früher als die bereits in mehreren etherischen Ölen nachgewiesenen 4E-Isomeren [177-179].

In einigen Proben des Kultivars *C. baccatum* cv. 1226 liegt darüber hinaus bei RI 1112 eine Verbindung vor, bei der es sich aufgrund der analytischen Daten um das cis-Rosenoxid (1,5-epoxy-3,7-Dimethyl-6-Octen) handeln dürfte [179]. Da diese Verbindung unter den gaschromatographischen Bedingungen nur unzureichend vom Perillen (3-(4-Methyl-3-Pentenyl)-Furan) abgetrennt ist, in keinem der anderen Kultivare nachweisbar ist und keine authentische Referenzsubstanz zur Verfügung stand, kann hier jedoch keine zweifelsfreie Absicherung erfolgen.

Tabelle 58: Identifizierte Monoterpene in Capsicumfrüchten

Nr.	Monoterpen	RI	m/e	Identifizierung
1	Tricyclen	939	93,91,79,77,121,136	R
2	α -Pinen	948	93,92,91,77,136,121	R
3	Camphen	967	93,121,79,107,136,67	R
4	Myrcen	992	93,69,41,136	R
5	β -Pinen	997	93,41,69,77,79,136	R
6	p-Cymol	1035	119,134,91,77	R
7	Z- β -Ocimen	1037	93,79,91,80,121,136	R
8	Limonen	1041	68,93,67,136,121	R
9	1,8-Cineol	1045	43,81,71,108,111,154	R
10	E- β -Ocimen	1048	93,80,79,91,121,136	R
11	γ -Terpinen	1069	93,121,136,77,91,43	R
12	Terpinolen	1100	121,136,93,79,91	R
13	Linalool	1102	71,93,55,80,121,136	R
14	Perillen	1108	69,41,81,150,82	R
15	Z-Rosenoxid ?	1112	139,69,41,55,154	L
16	allo-Ocimen	1133	121,136,105,79	L
17	neo-allo-Ocimen	1148	121,136,105,79	L
18	E-Limonenoxid	1152	43,67,94,108,81,79	R
19	Terpinen-4-ol	1195	71,93,111,43,136,154	R
20	α -Terpineol	1206	93,59,81,121,136	R

R = Identifizierung anhand authentischer Referenzsubstanzen

L = Identifizierung über Literaturangaben [179]

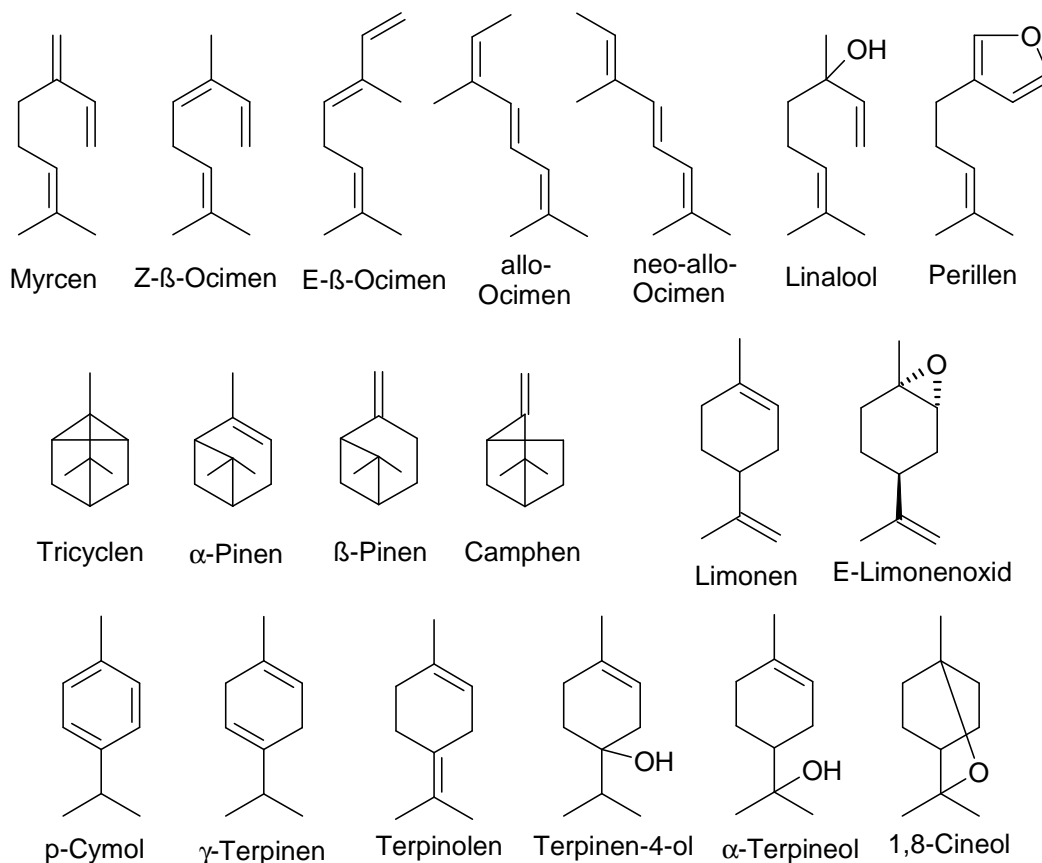


Abbildung 81: Strukturformeln der in Capsicumfrüchten identifizierte Monoterpene

Eine quantitative Erfassung der Peakflächen aller Einzelkomponenten ist nicht in jeder Probe direkt möglich, da es oft zu Überlagerungen mit retentionszeitgleichen Stoffen kommt. Jedoch lassen sich diese Peakflächen über die Flächen typischer Massenfragmente ganz gut berechnen. So beträgt in überlagerungsfreien Proben das Verhältnis der Gesamtpeakfläche ($\times 10^8$) zur Peakfläche des Molekular-Ions m/e 136 ($\times 10^6$) beim E-β-Ocimen $0,241 \pm 0,019$, $n=14$) und beim Limonen $0,169 \pm 0,009$, $n=10$), was einen tolerierbaren Fehler von 7,9 % bzw. 5,5 % bedeutet. Zur summarischen Bestimmung der Kohlenwasserstoffe bietet sich an, zu Vergleichszwecken die Gesamtpeakfläche des für alle $C_{10}H_{16}$ -Monoterpene-Kohlenwasserstoffe typischen Massenfragmentes m/e 136 heran zu ziehen, wobei sich aus obigen Verhältniszahlen ergibt, dass in Proben mit hohem Limonengehalt m/e 136 stärker hervortritt, als in den von E-β-Ocimen dominierten Proben. Weiterhin ist in Proben die Dimethylanisol enthalten, die Gesamtpeakfläche um die, diesem Phenol zuzuschreibende Fläche des Fragment m/e 136 zu korrigieren. In Tab. 59 sind die ermittelten Peakflächen für die einzelnen Monoterpene wiedergegeben.

Abgesehen vom Kultivar *C. annuum* cv. *Aci sivri* kann festgestellt werden, dass dabei der Gehalt und die Verteilung von Monoterpenen in Proben desselben Kultivars recht ähnlich ist und daher ein Mittelwert angegeben werden kann. Bei *Aci sivri* besteht vor allem hinsichtlich des Verhältnisses von E-β-Ocimen zu Limonen zwischen einer milden Frucht (AC11) und einer schärferen Frucht (AC12) ein so deutlicher Unterschied, dass bei den Einzelkomponenten eine Mittelwertbildung nicht sinnvoll erscheint und daher beide Werte in die Tabelle 59 aufgenommen wurden.

Tabelle 59: Verteilung der Monoterpene in verschiedenen Capsicum-Kultivaren (m/e 136, Gesamtfläche x 10⁶, Peakfläche der Einzelkomponenten x 10⁸ und Summe dieser Peakflächen. (x = Peakfläche < 0,1 x 10⁸)

Capsicumart Kultivar	bac 1058	bac 1226	pub 1225	pub CGN	chin 994	fru TAB	fru CAY	fru LAO	ann ARB	ann ACI2	ann ACI1	ann BIG	ann SER	ann JAL	ann SEN	ann ANC	ann BRZ	ann PIQ	ann V109	ann DUX	ann ZAM
Summe m/e 136	138	153	19	5	54	7	211	714	99	85	114	258	43	18	9	23	19	56	3	2	279
Tricyclen	1,9	1,5					0,5	0,4	0,6	0,3	0,8	0,2	0,5	0,5	0,2	0,5		0,1	0,3	0,2	0,3
α-Pinen	2,3	2,7	0,1	0,1	0,1		0,1		0,4	0,1	1,1	0,2	0,4	0,7			0,3	0,8			1,2
Camphen	1,1	0,8									0,3		0,1								0,1
Myrcen	6,2	9,2	0,7		0,1	0,1	0,5	0,3	0,5	0,2	0,2	0,4	0,7	0,8							1,1
β-Pinen	0,2	0,6							0,4	0,2	1,2		0,4	0,2				1,0			0,6
p-Cymol	0,8	0,8	0,2	0,1	x				1,1	0,3	1,3	0,2	1,3	0,2	0,8	x	0,4	1,2	0,1	0,1	1,8
Z-β-Ocimen					0,4	0,1	0,7	2,1		0,4		0,9									0,3
Limonen	6,5	7,2	2,1	0,6	0,2	0,1	0,3	0,3	10,3	2,9	10,4	0,4	3,9	0,3	0,8	0,2	1,3	6,4	0,2	0,2	12,5
E-β-Ocimen	1,3	0,7	0,1	0,1	10,4	1,0	43,6	145,0	1,5	11,6	2,9	54,6	0,4			3,3	1,7	0,3	0,1		34,8
γ-Terpinen	0,2	0,4							1,5	0,3	1,3		0,7	0,1	0,1			1,0			1,2
Terpinolen		1,5	x	x																	
allo-Ocimen					x		0,4	1,4		0,2	x	1,4				0,1					0,3
neo-allo-Ocimen					0,1		0,7	2,5		0,3	x	2,3				0,2					0,8
1,8-Cineol	2,1	2,9	0,2		x		0,1	0,1	0,4		x		0,2	x	0,3		0,1				0,1
Linalool	4,6	0,1	x		0,2				0,9	0,3	0,6	1,5	0,9	1,2	0,5	0,2	0,1	0,8			1,2
Perillen	1,7	3,3	0,1	0,1	0,7	0,1		0,1	0,3	0,3	0,4	0,3	0,1	0,7	0,1		0,1	0,2	0,2		0,8
E-Limonenoxid									1,6	1,6	1,0		0,7					0,3			0,6
Terpinen-4-ol	1,1	0,6																			
α-Terpineol	0,6											0,1									
Summe der Peakflächen	30,6	32,3	3,5	1,0	12,2	1,4	46,9	152,2	19,5	19,0	21,5	62,5	10,3	4,7	2,8	4,5	4,0	12,1	0,9	0,5	57,7

Um eine Vorstellung über den Gesamtgehalt an Monoterpenen zu erhalten wurde die Summe der Peakflächen aller Einzelkomponenten in Abb. 82 graphisch dargestellt.

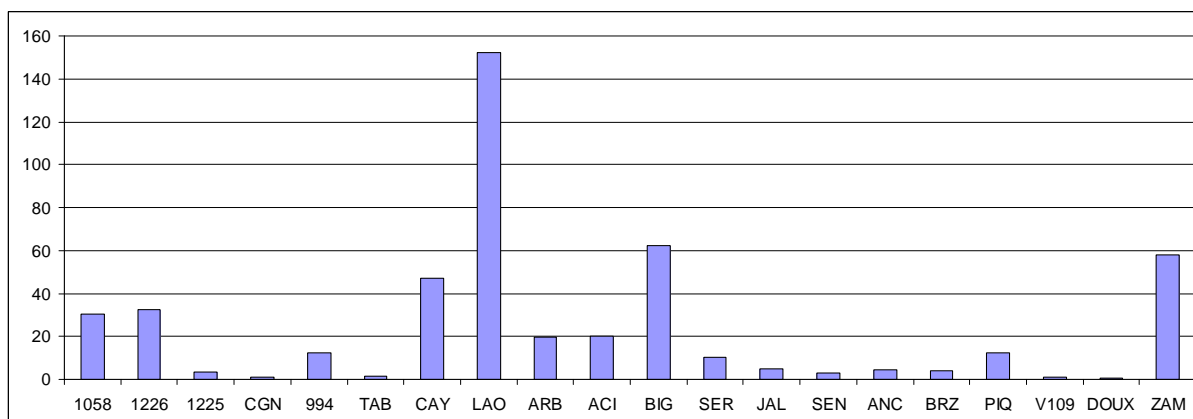


Abbildung 82: Summe der Peakflächen aller Monoterpene (x 10⁸) in Capsicumkultivaren

Zur Bestimmung der Verteilung der Monoterpene auf verschiedene Kompartimente der Früchte ist zu vermerken, dass die hierfür verwendeten Früchte meist eingefroren waren und bei der zeitraubenden Segmentierung langsam aufgetaut sind. Daher sind die gemessenen Gesamt-Peakflächen, wegen sicherlich beim Zerteilen aufgetretener Abdampfverluste der besonders leichtflüchtigen Monoterpenkohlenwasserstoffe, kleiner als in den rasch verarbeiteten frischen Früchten.

Die Verteilung der Monoterpene ist in den untersuchten Kultivaren nicht einheitlich. In *C. baccatum* cv. 1226 (Tab. 60) häufen sich die Monoterpene im oberen Bereich des Fruchtfleisches und der inneren Epidermis, wo jeweils Limonen die dominante Komponente darstellt. Der geringste Gehalt findet sich in den Samen, wo allerdings der höchste prozentuale Gehalt an 1,8-Cineol vorliegt. Auch in *C. baccatum* cv. 1058 findet sich in Samen und Samenwänden doppelt soviel 1,8-Cineol wie im Fruchtfleisch.

Tabelle 60: Monoterpene in Fruchtkompartimenten von *C. baccatum* cv. 1226 (PF = Peakfläche x 10⁸ und prozentuale Verteilung)

	sp	ob	epi	sw	sa	sp	ob	epi	sw	sa
	PF	PF	PF	PF	PF	%	%	%	%	%
Tricyclen	x	0,1	0,1	0,1	0,1		0,7	0,9	1,2	2,4
α-Pinen	0,6	0,8	0,6	0,6	0,6	8,3	5,9	5,3	7,1	14,6
Camphen	x	0,1	0,1	0	0		0,7	0,9		
Myrcen	0,4	0,3	0,3	1,1	0,6	5,6	2,2	2,7	12,9	14,6
β-Pinen	0,1	x	0,1	0,1	0	1,4		0,9	1,2	
p-Cymol	0,3	0,4	0,3	0,2	0,1	4,2	3,0	2,7	2,4	2,4
Limonen	3,4	6,8	4,3	2,5	1,3	47,2	50,4	38,1	29,4	31,7
E-β-Ocimen	0,3	0,7	0,7	0,5	0,1	4,2	5,2	6,2	5,9	2,4
1,8-Cineol	0,1	0,3	0,5	0,9	0,6	1,4	2,2	4,4	10,6	14,6
Perillen	2,0	3,8	4,0	2,4	0,7	27,8	28,1	35,4	28,2	17,1
Rosenoxid ?	x	0,2	0,3	0,1	x		1,5	2,7	1,2	
Summe	7,2	13,5	11,3	8,5	4,1	100	100	100	100	100
Gesamtfläche m/e 136	27	51	34	26	14					

sp = Fruchtfleisch Spitze, ob = Fruchtfleisch oben am Stengelansatz, epi = Endokarp, innere Epidermis, sw = Scheidewände, sa = samen, x = Peakfläche < 0,1 x 10⁸)

In *C. pubescens* Kultivaren ist der Gehalt an Monoterpenen vergleichsweise gering. Doch weisen die Befunde darauf, dass auch hier in der Spitze der Frucht die geringsten Mengen gefunden werden. Ebenso ist hier Limonen vor allem in den Scheidewänden und im oberen Bereich der Frucht und 1,8-Cineol in den Scheidewänden und besonders in den Samen nachweisbar (Tab. 61)

Tabelle 61: Monoterpene in Fruchtkompartimenten von *C. pubescens* cv. 1225 (PF = Peakfläche x 10⁸ und prozentuale Verteilung) (Abkürzungen siehe Tab. 60)

	sp	ob	sw	sa	sp	ob	sw	sa
	PF	PF	PF	PF	%	%	%	%
Myrcen	0	0,5	0,4	0,3	0,0	21,7	17,4	13,0
Limonen	0,7	1,2	1,2	0,8	70,0	52,2	52,2	34,8
1,8-Cineol	0,1	0,2	0,5	1,1	10,0	8,7	21,7	47,8
Linalool	0,2	0,4	0,2	0,1	20,0	17,4	8,7	4,3
Summe	1,0	2,3	2,3	2,3	100	100	100	100

Anderst liegen die Verhältnisse in *C. chinense* cv. 994. Hier konnte die Fruchthaut gut abgelöst - und dort eine Akkumulation der Monoterpene (besonders des E- β -Ocimens) beobachtet werden (Abb. 83). Interessant erscheint der vergleichsweise hohe Gehalt an 1,8-Cineol im Stengel der untersuchten Frucht (Tab. 62)

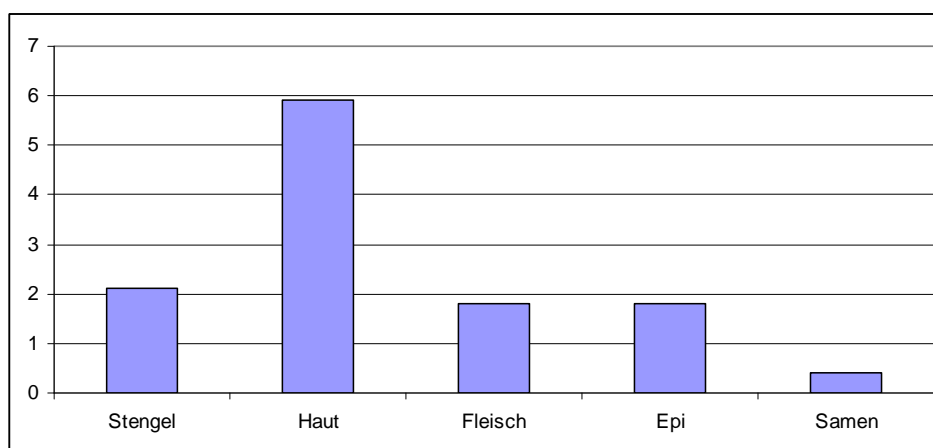


Abbildung 83: Gesamt-Peakflächen an Monoterpenen in Kompartimenten von *C. chinense* cv. 994

Tabelle 60: Monoterpene in Fruchtkompartimenten von *C. chinense* cv. 994 (PF = Peakfläche x 10⁸ und prozentuale Verteilung)

	stgl	sa	epi	fl	haut	stgl	sa	epi	fl	haut
	PF	PF	PF	PF	PF	%	%	%	%	%
α -Pinen	0,3	x		0,1	0,9	14,3			5,6	15,3
Limonen	0,5		0,2	0,5	1,3	23,8		11,1	27,8	22,0
E- β -Ocimen	0,3	0,3	1,5	0,8	3,2	14,3	75,0	83,3	44,4	54,2
1,8-Cineol	1,0				0,1	47,6				1,7
Linalool		0,1		0,2	0,1		25,0		11,1	1,7
Perillen			0,1	0,2	0,3			5,6	11,1	5,1

Gesamtpeakfläche 2,1 0,4 1,8 1,8 5,9 100 100 100 100 100
 stgl = Stengel, sa = Samen, epi = innere Epidermis mit anhängenden Scheidewandansätzen,
 fl = Fruchtfleisch, haut = Fruchthaut. x = Peakfläche < 0,1 x 10⁸)

Weil unter den untersuchten *C. frutescens* Kultivaren cv. Tabasco nur einem vergleichsweise geringen Gehalt an Monoterpenen enthält und bei höheren Konzentrationen der Messfehler geringer ausfällt, wurde hier das Kultivar Laotian zur Abschätzung der Verteilung auf verschiedene Kompartimente herangezogen (Tab. 63). Bei diesem Kultivar wurden dazu frische Früchte untersucht. Möglicherweise zeigt sich deshalb kein nennenswerter Unterschied in der Verteilung dieser leichtflüchtigen Monoterpene auf die unterschiedlichen Kompartimente. Andererseits wird dieses Kultivar vom acyclischen Ocimen und verwandten Komponenten dominiert und das cyclische Limonen ist auch hier nur im Fruchtfleisch nachweisbar.

Tabelle 63: Monoterpene in Fruchtkompartimenten von *C. frutescens* cv. Laotian (PF = Peakfläche x 10^8 und prozentuale Verteilung)

	Fleisch PF	SW PF	SA PF	Fleisch %	SW %	SA %
Tricyclen	0,6	0,2	0,3	0,5	0,1	0,2
Myrcen	0,6	0,2	0,3	0,5	0,1	0,2
Z- β -Ocimen	1	1,8	1,2	0,9	1,1	0,9
Limonen	0,5			0,4		
E- β -Ocimen	114	160	126	97,4	98,4	98,4
allo-Ocimen	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
neo-allo-Ocimen	0,2	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2
Gesamtpeakfläche	117	162	128	100	100	100
Gesamtfläche m/e 136	528	704	545			

Was die Verteilung der Monoterpene in *C. annuum* Früchten anbelangt, zeigt sich eine gute Übereinstimmung bei den Kultivaren Serrano und Arbol, Hier findet offenbar eine Akkumulation der Monoterpene (besonders Limonen und 1,8-Cineol) im Fruchtfleisch (F, vgl. Tab. 64) statt, während E- β -Ocimen im inneren Teil der Frucht (S = Samen und Plazenta) angereichert wird.

Tabelle 64: Monoterpene in Fruchtkompartimenten von *C. annuum* cv. Serrano und Arbol (PF = Peakfläche x 10^8) und prozentuale Verteilung (F, S siehe Text)

	Serano				Arbol			
	F PF	S PF	F %	S %	F PF	S PF	F %	S %
Tricyclen					0,4	0,1	3,3	2,9
α -Pinen	2,1		12,5		0,2	x	1,7	
Myrcen	0,5	1,1	3,0	15,1	0,6	0,3	5,0	8,8
Limonen	5,4	1,4	32,1	19,2	6,1	1,1	50,4	32,4
E- β -Ocimen	1,3	3,5	7,7	47,9	0,6	1,4	5,0	41,2
γ -Terpinen	2,0		11,9		0,7	0,1	5,8	2,9
p-Cymol	0,6	0,1	3,6	1,4	1,3	0,2	10,7	5,9
1,8-Cineol	3,4	0,7	20,2	9,6	0,9	x	7,4	
Linalool	1,5	0,5	8,9	6,8	0,4		3,3	
Perillen					0,2	0,1	1,7	2,9
Limonenoxid					0,7	0,1	5,8	2,9
Gesamtpeakfläche	16,8	7,3	100	100	12,1	3,4	100	100
Summe m/e 136	14,7	6,7			52,8	15,4		

Exemplarisch für die eher gemüsepaprikaartigen Früchte, bei denen sich das Fruchtfleisch deutlich von einer zentralen Plazenta mit anhaftenden Samen abhebt, wurde das Kultivar Zamora untersucht (Tab. 65). Hier werden Monoterpene besonders in der Plazenta angereichert, wobei Limonen in der Plazenta und zu einem gewissen Grad im Fruchtfleisch angehäuft wird, während sich E- β -Ocimen besonders in den Samen aber auch im Fruchtfleisch findet.

Tabelle 65: Monoterpene in Fruchtkompartimenten von *C. annuum* cv. Zamora (PF = Peakfläche x 10⁸ und prozentuale Verteilung)

	Fleisch PF	Plazenta PF	Samen PF	Fleisch %	Plazenta %	Samen %
Tricyclen	0,2	0,6	0,4	0,4	0,8	0,8
α -Pinen	1,0	2,3	0,8	1,8	2,9	1,6
Camphen	0,1			0,2		
Myrcen	1,0	4,9	0,7	1,8	6,1	1,4
β -Pinen	0,5	2,3	1,1	0,9	2,9	2,3
p-Cymol	1,7	3,1	0,7	3,1	3,9	1,4
Z- β -Ocimen			0,4			0,8
Limonen	10,2	29,5	2,1	18,5	37,0	4,3
E- β -Ocimen	35,8	27,3	39,2	65,0	34,3	80,7
γ -Terpinen	1,2	2,3	0,2	2,2	2,9	0,4
allo-Ocimen	0,3	0,3	0,5	0,5	0,4	1,0
neo-allo-Ocimen	0,7	0,8	1,0	1,3	1,0	2,1
1,8-Cineol	0,1	0,1	x	0,2	0,1	
Linalool	1,0	3,1	1,0	1,8	3,9	2,1
Perillen	0,6	1,9	0,3	1,1	2,4	0,6
E-Limonenoxid	0,7	0,9	0,2	1,3	1,1	0,4
α -Terpineol		0,3			0,4	
Gesamtpeakfläche	55,1	79,7	48,6	100	100	100
Summe m/e 136	248	385	205			

Daraus folgt:

- Monoterpene kommen eher in der Haut, im oberen Fruchtfleisch, der inneren Epidermis und den Scheidewänden vor als in der Spitze der Frucht und den Samen.
- Besonders monocyclische Monoterpene wie Limonen werden offensichtlich im Fruchtfleisch stärker angereichert, während sich in den Scheidewänden und Samen eher die acyclischen Ocimene finden.
- Der acyclische Monoterpenalkohol Linalool sowie die Terpenether Perillen und Limonenoxid finden sich in Fruchtfleisch und Scheidewänden, weniger in Samen.
- 1,8-Cineol wird je nach Kultivar im Fruchtfleisch oder in Scheidewänden und Samen angereichert und kann sogar im Stengel nachgewiesen werden.
- Insgesamt betrachtet ist die Verteilung nicht einheitlich.

3.4.9 Sesquiterpene

Insgesamt 64 Sesquiterpenkohlenwasserstoffe finden sich in den hier untersuchten Capsicum-Kultivaren (Tab. 66). Eine Strukturaufklärung gelang bei 51 dieser Verbindungen und erfolgte soweit möglich anhand von kommerziell erhältlichen bzw. in anderen etherischen Ölen sicher identifizierten Referenzsubstanzen [180-186] und durch Vergleich mit einschlägigen Literaturangaben [179,187]. Beim Vergleich der Retentionsindizes ist allerdings zu berücksichtigen, dass durch die Verwendung einer Dickfilmtrennsäule (TS1) mit dem hier beschriebenen Temperaturprogramm deutliche Unterschiede zu den Literaturwerten für vergleichbare Dünntrennsäulen und niedrigerer Anfangstemperatur bestehen. Da bei acyclischen Sesquiterpenen (wie β -Farnesen, Nerolidol) und solchen mit Cyclohexanring (wie Bisabolen, Bergamoten) die Abweichungen geringer sind, kann es bei diesen Komponenten zu einer Umkehr der Elutionsreihenfolgen verglichen zu anderen bi- und tricyclischen Sesquiterpenen kommen. Daher sind die für einige Capsicumextrakte auf einer vergleichbaren Dünntrennsäule (TS2) ermittelten Retentionsindizes (RI2) in Tab. 66 mit angegeben.

Tabelle 66: Sesquiterpenkohlenwasserstoffe in Capsicumfrüchten

Alkan	RI	RI R	RI2	RI a	RI b	m/e	ID
C15H24	1347					81,123,93,161,204	
C15H24	1355					81,93,123,161,204	
Bicycloelemen	1359		1332		1338	121,93,107,136,161	L
α -Cubeben	1371	1371	1345	1351	1355	105,119,161,204	R
α -Longipinen	1383	1384	1346	1353	1360	119,105,133,93,204	R
C15H24	1384					95,147,96,189,204	
α -Ylangen	1397	1397	1367	1375	1376	105,119,120,161,93	R
Cyclosativen	1398			1371	1378	94,105,161,204,119	L
α -Copaen	1402	1402	1370	1377	1379	161,119,105,93,204	R
iso- β -Elemen	1409	1410	1380			93,81,67,68,107,161	R
Longicyclen	1410	1409		1374	1382	94,95,105,119,204	R
β -Cubeben	1413	1413	1384	1388	1390	161,105,120,119,91	R
E- β -Elemen	1415	1415	1386	1391	1389	93,81,68,67,107,121	R
β -Bourbonen	1416	1415	1378	1388	1386	81,80,123,161	R
C15H24	1420					161,105,119,81,204	
Sativen	1423			1392	1394	108,161,91,93,105	L
Z- α -Bergamoten	1430	1433		1413	1411	119,93,41,69	R
Cyperen	1436		1389	1399	1402	204,189,161,119,105	L
β -Longipinen	1436	1437	1391	1401	1403	93,91,161,133,204	R
α -Gurjunen	1439	1441	1402	1410	1413	161,204,105,119,189	R
α -Cedren	1449	1448	1412	1412	1418	119,93,105,204,69	R
β -Ylangen	1449	1450	1411	1421	1420	161,120,105,91,93	R
E- β -Caryophyllen	1453	1454	1411	1419	1418	93,69,41,133,79	R
E- α -Bergamoten	1455	1456	1432	1435	1434	119,93,69,41	R
Himachala-2,4-dien?	1458					119,133,105,161,204	MS
β -Copaen	1460	1461	1421	1432	1430	161,105,91,119,120	R
E- β -Farnesen	1464	1465	1457	1457	1446	69,93,133,120	R
Thujopsen	1468	1470		1431	1434	119,121,204,105	R
C15H24	1475					161,105,119,204,81	

Fortsetzung Tabelle 66:

Alkan	RI	RI R	RI2	RI a	RI b	m/e	ID
Himachala-1,3-dien ?	1478					133,119,105,204	T
C15H24	1480					91,105,93,204	
C15H24	1481					161,105,119,204,81	
C15H24	1486					161,204,93,105,119	
α -Himachalen	1487	1487	1439	1451	1450	93,94,119,204,161	R
α -Humulen	1487	1488	1445	1455	1455	93,80,41,121,204	R
C15H22	1494					131,105,202,159	
Z-Muuroala-4(14),5-dien	1494			1467		161,105,119,204,91	L
ar-Curcumen	1498	1501	1478	1481	1473	132,119,104,202	R
Selina-4,11-dien	1502	1502	1466		1475	189,133,204,105,93	R
γ -Muurolen	1503	1502	1467	1480	1474	161,105,204,119,93	R
C15H24	1505		1468			204,189,161,105	
E-Cadina-1(6),4-dien ?	1507			1477	1472	161,204,105,81	L
C15H24	1507					119,93,204,105,134	
Germacren D	1513	1515	1474	1485	1479	161,105,204,119,81	R
γ -Himachalen	1515	1517	1470	1483	1479	93,204,133,105,119	R
5-epi-Aristolochen	1519					105,93,161,204,121	T
E-Muuroala-4(14),5-dien	1523			1494		161,105,119,204	L
4-epi-Eremophilen	1524					93,107,105,161,79	T
α -Muurolen	1525	1524	1496	1500	1496	105,161,204,93,94	R
β -Bisabolen	1525	1527	1506	1506	1503	93,69,41,119,204	R
Bicyclogermacren	1529	1531	1489	1500	1494	121,93,107,161,204	R
α -Selinen	1530	1530	1489	1498	1494	189,93,107,133,81	R
δ -Amorphen	1534	1535		1512	1499	161,119,105,204,134	R
β -Himachalen	1535	1537	1492	1505	1500	119,204,134,93,105	R
Himachala-3(12),4-dien?	1543					204,189,161,133	MS
γ -Cadinen	1543	1545	1507	1514	1507	161,105,204,119,133	R
δ -Cadinen	1547	1549	1518	1523	1520	161,134,204,119,105	R
E-Calamenen	1553	1554	1525	1529	1517	159,202,	R
7-epi- α -Selinen	1553	1555	1515	1522	1519	161,122,107,204,81	R
C15H22	1560					131,202,187,159,91	
Cadina-1,4-dien	1561	1562	1525	1535	1523	119,105,161,204	R
α -Cadinen	1565	1566	1531	1539	1534	105,161,204,81	R
ar-Himachalen	1571	1571	1530		1528	187,145,202	R
α -Calacoren	1573	1575	1534	1546		157,200,142	R

RI = Retentionsindex auf TS1, RI R = Retentionsindex der Referenzsubstanz auf TS1, RI2 = Retentionsindex auf TS2, RI a = Retentionsindex nach [179], RI b = Retentionsindex nach [187], ID = Identifizierung: R = Vergleich Massenspektrum und Retentionsindex mit Referenzsubstanzen, L = Vergleich Massenspektrum und Retentionsindex mit Literaturdaten [179,187], MS = Zuordnung anhand des Massenspektrums (NIST Library), T = vgl. Text.

Bicycloelemen kann anhand des ausgeprägteren Massenfragmentes m/e 107 eindeutig vom nahezu retentionszeitgleichen δ -Elemen (RI 1362 auf TS1) mit ansonsten recht ähnlichem Massenspektrum unterschieden werden. Der gleichzeitige Nachweis von Bicyclogermacren, aus dem das Bicycloelemen durch Cope-Umlagerung hervorgeht und von α -Gurjunen, einem Cyclisationsprodukt des Bicyclogermacrens, unterstützt diese Zuordnung. Diese Komponenten sind nur in Proben von *C. pubescens* und *C. chinense* nachweisbar. Auch zwei unbekannte Verbindungen (RI 1347, 1355) mit an β -Bourbonen erinnerndem Massenspektrum

aber viel früherer Retentionszeit finden sich exklusiv in diesen beiden Capsicumarten, während β -Bourbonen selber nur in *C. baccatum* nachweisbar ist.

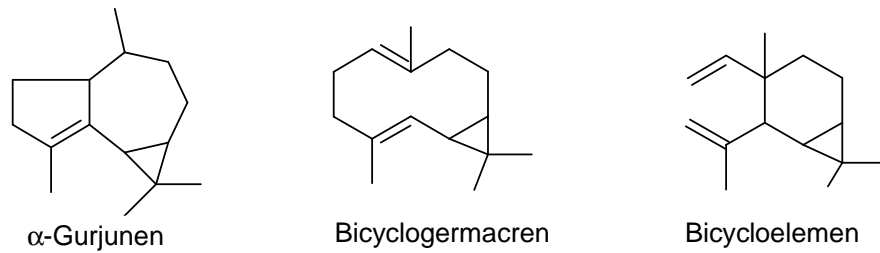


Abbildung 84: Bicyclgermacrenderivate in Capsicumarten

Die in den Capsicumproben vorliegenden Elemene und Selinene stellen typische Folgeprodukte von Germacren A dar. Wie frühere Untersuchungen mit Pfeffer gezeigt haben, ist jedoch im Gegensatz zum Bicyclgermacren das Germacren A auf der verwendeten Dickfilmtrennsäule (TS1) nicht chromatographisch fassbar, sondern nur dessen Cope-Umlagerungsprodukt β -Elemen. Ähnlich wie bei Pfeffer [180] und Piment [181] beobachtet, wird β -Elemen (RI 1415) auch in Paprikafrüchten von einem konzentrationsschwächeren Isomeren begleitet (iso- β -Elemen, RI 1409). Theoretisch sind 4, auf achiralen Trennsäulen nicht unterscheidbare Stereoisomerenpaare des β -Elemens (**1** und **4**; **2** und **3**; **5** und **8**; **6** und **7**, siehe Abb. 85) denkbar, wobei in der Natur meist das aus E,E-(+)-Germacren A hervorgehende (-)-E- β -Elemen **1** vorliegt.

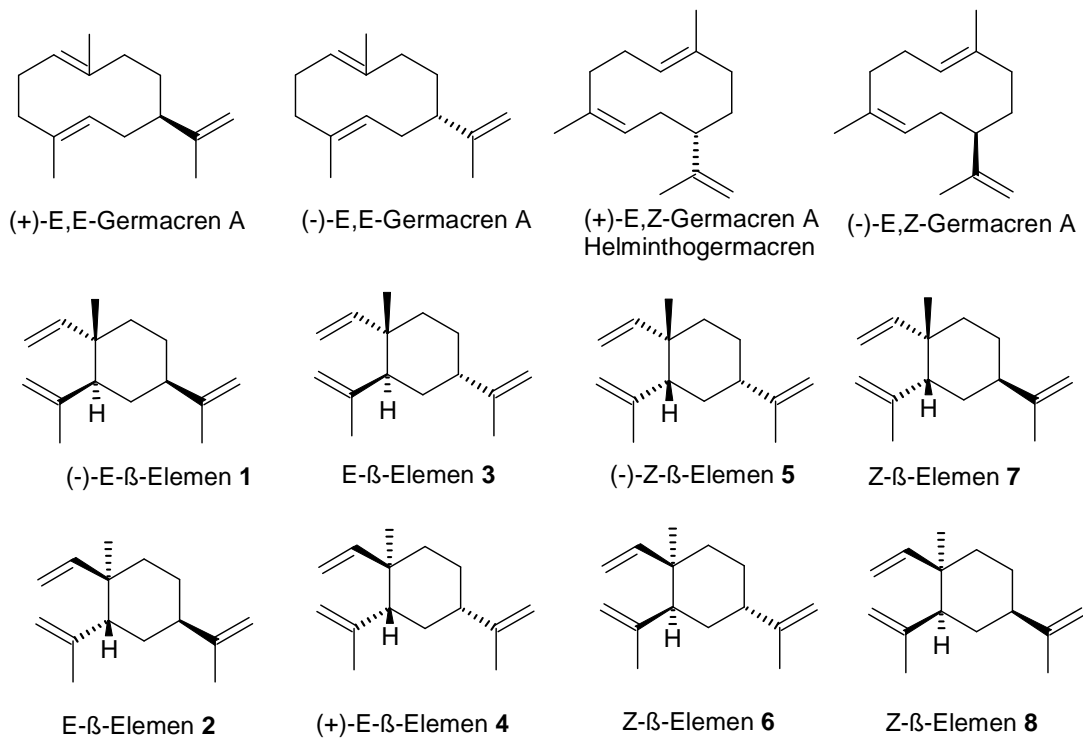


Abbildung 85: Isomere Formen von Germacren A und β -Elemen

Da die Cope-Umlagerung zu den β -Elemenen eine stereospezifische Reaktion ist, entstehen aus den beiden E,E-Enantiomeren des Germacren A nur die Isomeren **1** (aus (+)-E,E) und **4** (aus (-)-E,E), nicht die energetisch ungünstigeren isomeren Formen **2** und **3**, die bislang auch nicht als Naturstoffe gefunden werden konnten [188]. Die spiegelbildisomeren Elemene **1** und **4** können unter den gewählten chromatographischen Bedingungen nicht getrennt werden, daher kann nicht entschieden werden, ob das als E- β -Elemen (RI 1415) identifizierte Sesquiterpen in der (-)-**1**, (+)-**4**-Form oder als Racemat vorliegt.

Für das mit kürzerer Retentionszeit eluierende iso- β -Elemen (RI 1409) kommen somit die Strukturen **2** und **3** nicht in Frage. Es muss sich dabei also um eine isomere Z-Form des β -Elemens handeln (wobei die cis-Konfiguration die Stellung der Vinylgruppe zur benachbarten Isopropenylgruppe beschreibt). Adio et al [189] fanden bei der GC-Analyse von (+)-E,E-Germacren A als Minorkomponente (5:95) das Z- β -Elemen **7**, welches kurz vor der Hauptkomponente (-)-E- β -Elemen **1** eluiert. Andererseits konnte kürzlich auch (+)-E,Z-Germacren A erstmals als Naturstoff in *Scapania undulata* identifiziert werden. In Termiten (*Amithermes wheeleri*) und dem Pilz *Helminthosporium sativum* kommt die (-)-Form dieses auch Helminthogermacren genannten Sesquiterpens vor [189,190]. Helminthogermacren ist thermisch etwas stabiler als das extrem labile Germacren A. Doch findet auch hier bei höheren Temperaturen eine Cope-Umlagerung statt. (+)-Helminthogermacren wird dabei zu (-)-Z- β -Elemen **5** und geringeren Mengen der Isomeren **6** und **1** (8:1:0,08, mit den Retentionsindices 1382, 1387 und 1389 auf einer CPsil5 GC Phase [187,190]) umgesetzt. Aufgrund der Elutionsfolge (RI 1380 und 1386 auf einer vergleichbaren Dünnschicht DB5-Trennsäule, vgl. Tab. 66) und der besseren Übereinstimmung mit dem für **5** publizierten Massenspektrum (m/e 68>67, m/e 81>79 und m/e 161>133) verglichen zum Massenspektrum des retentionszeitmäßig näher am E- β -Elemen (**1**, **4**) eluierenden Enantiomerenpaares **6** und **7** [190], dürfte es sich beim iso- β -Elemen in Paprikafrüchten um das cis-Enantiomerenpaar **5** und **8** handeln.

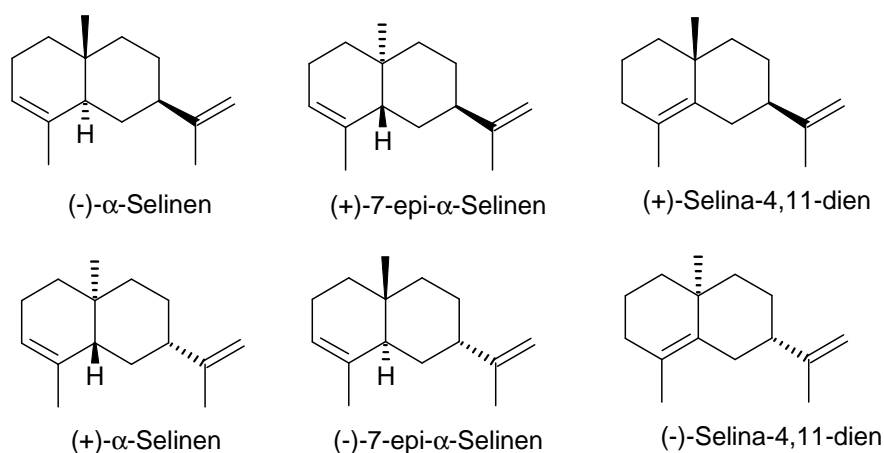


Abbildung 86: Mögliche Strukturen der in Capsicum nachgewiesenen Seline

Capsicumproben, in denen die isomeren β -Elemene vorliegen, enthalten meist auch α -Selinene (= Selina-3,11-dien) und Selina-4,11-dien. In einigen Proben findet sich darüber hinaus das in der Natur eher seltene (z.B. Gurjunbalsam [191], Sandelholz [192], Termiten [193]) 7-epi- α -Selinene, bei dem die tertiäre Methylgruppe in trans-

Stellung zum Isopropenyl-Rest steht (Abb. 86). Auch diese Selineleiten sich von Germacren A ab. Ein weiteres nicht identifiziertes Sesquiterpen (RI 1480), das gemeinsam mit den β -Elemenen und den Selineleitenen auftritt, könnte möglicherweise strukturell mit diesen Selineleitenen verwandt sein.

Eremophilene und Aristolochene leiten sich ebenfalls aus dem Germacren A ab. 5-epi-Aristolochene fungiert dabei in Capsicumfrüchten als Zwischenstufe bei der Bildung des Phytoalexins Capsidiol (vgl. Kapitel 1.5.). Ein aus *Nicotiana tabacum* und *Capsicum annuum* isoliertes Enzymsystem (5-epi-Aristolochene Synthase) produziert das 5-epi-Aristolochene aus Farnesylpyrophosphat [142]. Eine Verbindung, die eine große Ähnlichkeit mit den von Whitehead et al [139] publizierten Massenfragmenten des 5-epi-Aristolochens zeigt, findet sich bei RI 1519. Durch Vergleich mit den von Joulain und König [187] veröffentlichten Massenspektren für die möglichen Isomeren ergibt sich jedoch eine größere Ähnlichkeit mit dem 4,5-diepi-Aristolochene, verglichen zum Aristolochene und 5-epi-Aristolochene. Diese Zuordnung stützt sich vor allem auf das beobachtete typische Verhältnis der Massenfragmente m/e 119, 121 und 124 (siehe Abb. 87). Dem widerspricht jedoch das von Wu et al [194] publizierte Massenspektrum für authentisches 5-epi-Aristolochene, welches ebenfalls dieses typische Muster aufweist und sehr gute Übereinstimmung mit dem hier gemessenen Massenspektrum zeigt. Wegen der zahlreichen Arbeiten, die das 5-epi-Aristolochene als Zwischenprodukt der Capsidiolsynthese in Nachtschattengewächsen postulieren erscheint dieser Vorschlag zunächst als der wahrscheinlichere. Er sollte jedoch wegen der widersprüchlichen Literaturspektren noch einmal zweifelsfrei abgesichert werden, zumal Whitehead et al [139], welche die 5-epi-Verbindung in Präparaten aus Zellkulturen von *Nicotina tabacum* identifiziert haben in der Diskussion darauf hinweisen, dass die Umwandlung von Germacren A zu besagten Aristolochenen eigentlich zu einer cis-Stellung der beiden Methylgruppen (wie beim diepi-Aristolochene) führen müsste.

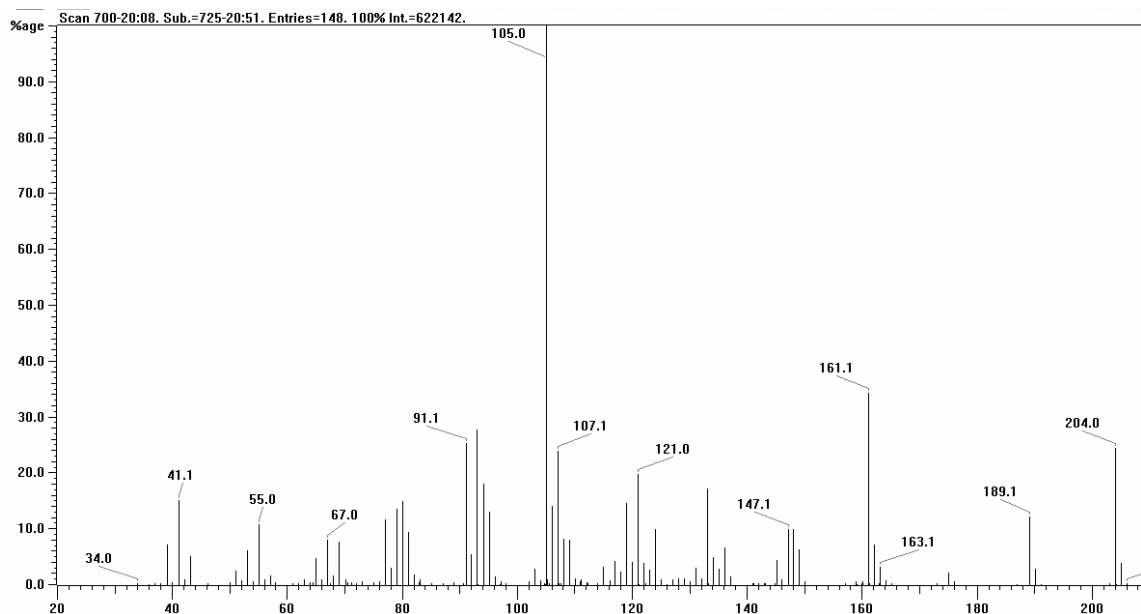


Abbildung 87: Massenspektrum des als 5-epi-Aristolochene (RI 1519) identifizierten Sesquiterpens

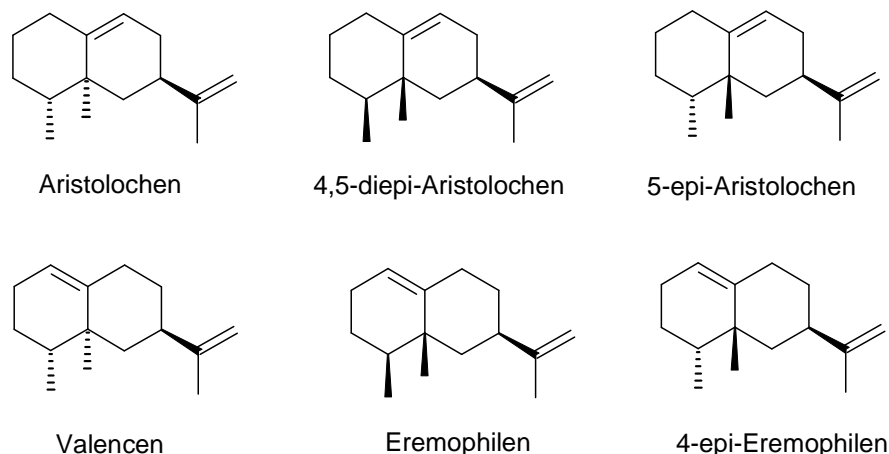


Abbildung 88: Strukturen enantiomerer Aristolochene und Eremophilene

Das 5-epi-Aristolochen wird in Capsicumfrüchten von einer, aufgrund der analytischen Daten zunächst als Eremophilen identifizierten Verbindung (RI 1524) begleitet. Durch Vergleich mit der authentischen Referenzsubstanz kann die dazu isomere Valencenstruktur (Abb. 88) ausgeschlossen werden. Aufgrund biosynthetischer Überlegungen erscheint das 4-epi-Eremophilen als ebenfalls akzeptabler Strukturvorschlag. Das Massenspektrum der unbekanntes Verbindung weist die gleichen Massenfragmente auf, die Zhao et al [195] für das 4-epi-Eremophilen angibt. Leider wurden in dieser Arbeit keine Intensitätsangaben publiziert. O'Maille et al [196] fanden bei der Umsetzung von E,E-Farnesyl-Diphosphat mit 5-epi-Aristolochen Synthase aus Tabak (*Nicotiana tabacum*) neben der Hauptkomponente 5-epi-Aristolochen auch nennenswerte Mengen an 4-epi-Eremophilen und β -Elemen, sowie geringere Mengen an α -Selinen, Selina-4,11-dien und einigen weiteren Sesquiterpenen wie α -Cedren. Da sich dieses Sesquiterpen-Muster auch in einigen der untersuchten *C. annuum* Arten findet und Paprikafrüchte über das gleiche Enzymsystem verfügen, dürfte es sich bei der fraglichen Substanz nicht um Eremophilen, sondern um besagtes 4-epi-Eremophilen handeln.

Vor allem in *C. frutescens* und einigen *C. annuum* Kultivaren dominieren unter den Sesquiterpenen zahlreiche Himachalenderivate, begleitet von den strukturell verwandten Longipinenen und Longicyclen (Abb. 89). Bei Sesquiterpenen mit RI 1458, 1478, 1507 und 1543 dürfte es sich wegen des gleichzeitigen Vorliegens mit anderen Himachalenen ebenfalls um verwandte Verbindungen handeln. Aufgrund der sehr guten Übereinstimmung mit den entsprechenden NIST-Spektren, könnte es sich bei den Komponenten mit RI 1458 bzw. 1543 um 2,4- und 3(12),4-Himachaladien (RI 1458 bzw. 1543) handeln. 1,3-Himachaladien (RI 1478) ist ein bekanntes Sexualpheromon männlicher Blattkäfer (*Phyllotreta cruciferae* (Kohlerdflö) und *Aphthona* species (Flöhkäfer) der Familie Chrysomelidae [197]) und kann aufgrund von publizierten Massenspektren zugeordnet werden [198,199]. Das ebenfalls in Blattkäfern identifizierte 1,3(12)-Himachaladien konnte zwar nicht in Paprikafrüchten nachgewiesen werden, jedoch gibt es Anzeichen, dass in einigen Paprikaprobe das γ -Himachalen von einer co-eluierenden Substanz mit entsprechendem Massenspektrum [198] begleitet wird. Da beide Spekten recht ähnliche Massenfragmente enthalten konnte jedoch keine eindeutige Zuordnung erfolgen.

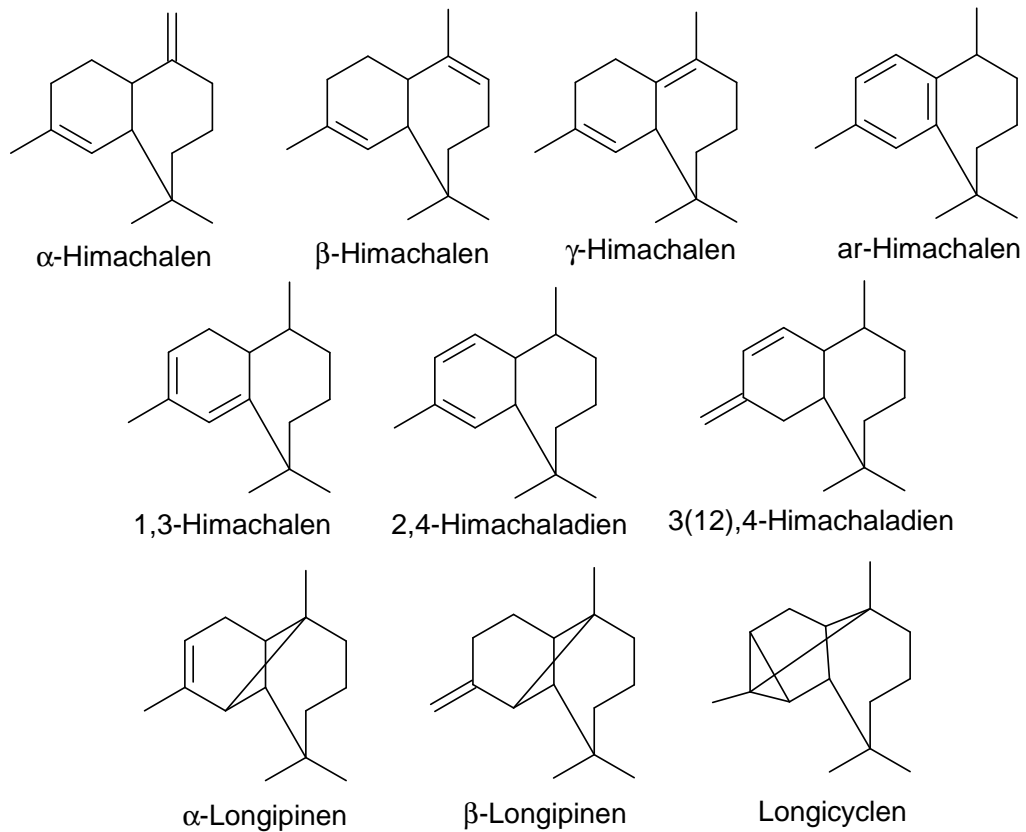


Abbildung 89: Himachalene und verwandte Sesquiterpene in Capsicumkultivaren

Germacren D und daraus ableitbare Cadinene, Muurolene, Cubebene, Copaene und Ylangene (Abb. 90 und 91) treten in *C. baccatum*, *C. pubescens*, *C. chinense* und in *C. frutescens* cv. Tabasco mengenmäßig hervor. Auch bei den Sesquiterpenen mit RI 1420, 1475, 1481 und 1486 könnten verwandte Cadinan- oder Muurolanstrukturen vorliegen. Eine Sonderstellung nimmt das α -Copaen ein, welches in fast allen Proben zu den Hauptkomponenten zählt. In *C. frutescens* cv. Cayena und den *C. annum* Kultivaren Chile de Arbol und Serrano sind statt der Copaene die dazu isomeren Ylangene nachweisbar.

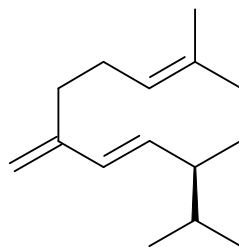


Abbildung 90: Germacren D

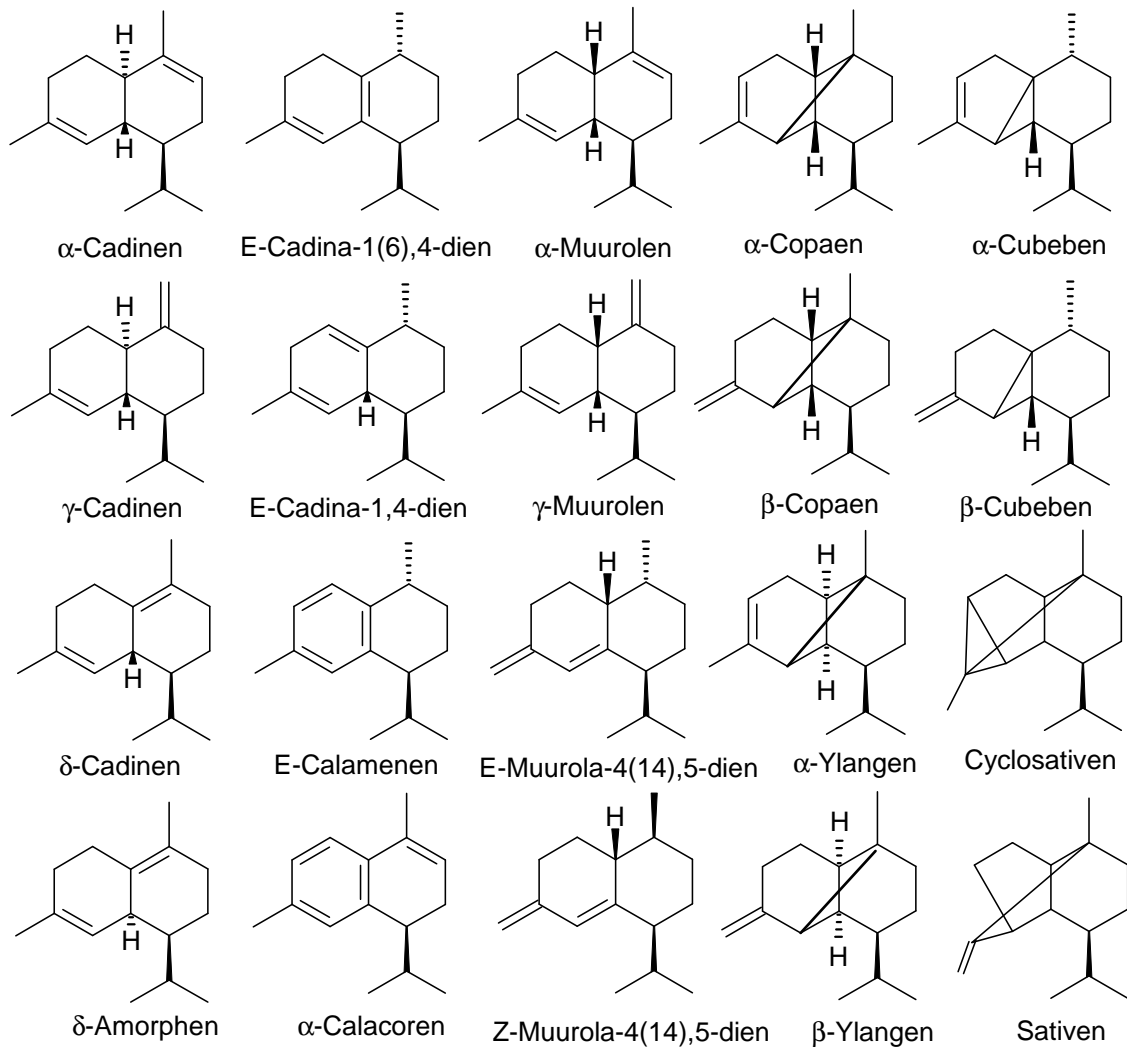


Abbildung 91: Vom Germacren D abstammende Sesquiterpene in Capsicumkultivaren

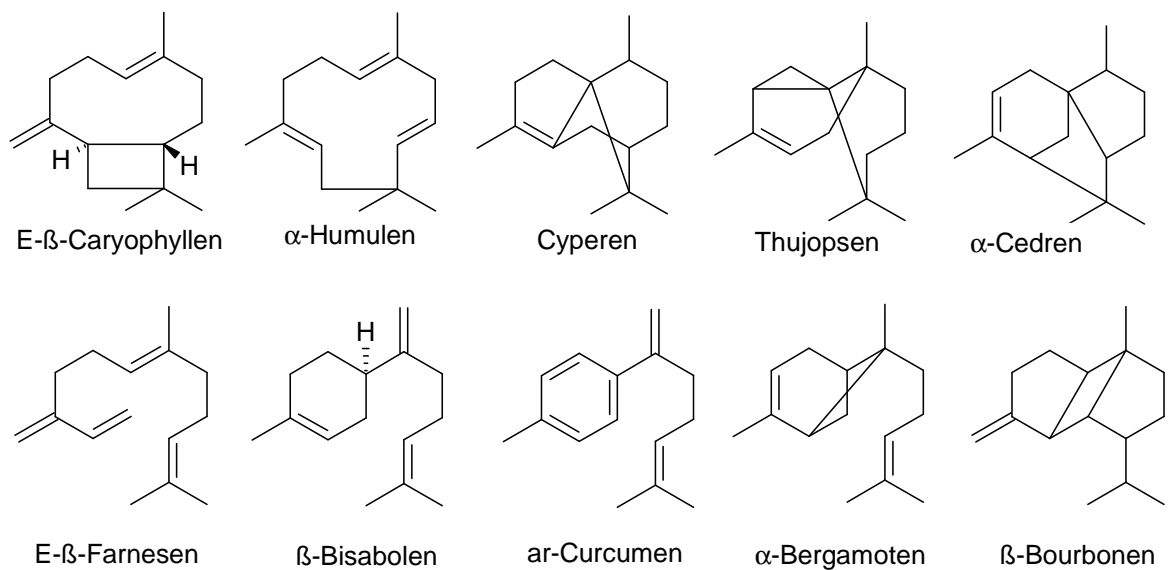


Abbildung 92: Sonstige Sesquiterpene in Capsicumkultivaren

Daneben finden sich in den untersuchten Capsicumfrüchten noch einige weitere Sesquiterpene (Abb. 92), wie z. B. E- β -Farnesen, E- β -Caryophyllen und α -Humulen. Cyperen liegt exklusiv in *C. pubescens* vor und wird im Kultivar 1225 begleitet von einer nicht identifizierten Komponente (RI 1505) mit einem, dem Cyperen sehr ähnlichem Massenspektrum. β -Bisabolen ist nur in *C. annuum* cv. Jalapeno nachweisbar.

Sauerstoffhaltige Sesquiterpene konnten ebenfalls in den untersuchten Proben identifiziert werden (Tab. 67). Dabei waren Cubebol, Cubenole, Muurolole und Cadinole nur in *C. chinense* cv. 994 und in *C. pubescens* cv. 1225 nachweisbar, während Nerolidol in einigen und der acyclische Ether 3-(4,8-Dimethyl-3,7-Nonadienyl)-Furan (Dendrolasin) in fast allen Proben vorliegt.

Tabelle 67: Sauerstoffhaltige Sesquiterpenoide in Capsicumfrüchten

Verbindung	RI	RI2	RI a	m/e	ID
epi-Cubebol	1524	1487	1494	161,207,43,105,119	R
Cubebol	1545	1508	1515	161,207,43,105,119	R
E-Nerolidol	1573	1560	1563	69,41,93	R
Dendrolasin	1587	1577	1572	69,81,41,123,218	L
epi- α -Cubenol	1659	1619	1629	119,161,179,204	R
epi- α -Cadinol (τ -Cadinol)	1670	1633	1640	161,81,204,119,134	R
epi- α -Muurolol (τ -Muurolol)	1671	1634	1642	95,161,121,204	R
α -Muurolol (δ -Cadinol, Torreyol)	1674	1638	1646	161,119,95,105	R
α -Cadinol	1684	1646	1654	43,95,121,161	R

RI = Retentionsindex auf TS1, RI2 = Retentionsindex auf TS2, RI a = Retentionsindex nach [179], ID = Identifizierung: R = Vergleich Massenspektrum und Retentionsindex mit Referenzsubstanzen, L = Vergleich Massenspektrum und Retentionsindex mit Literaturdaten [179].

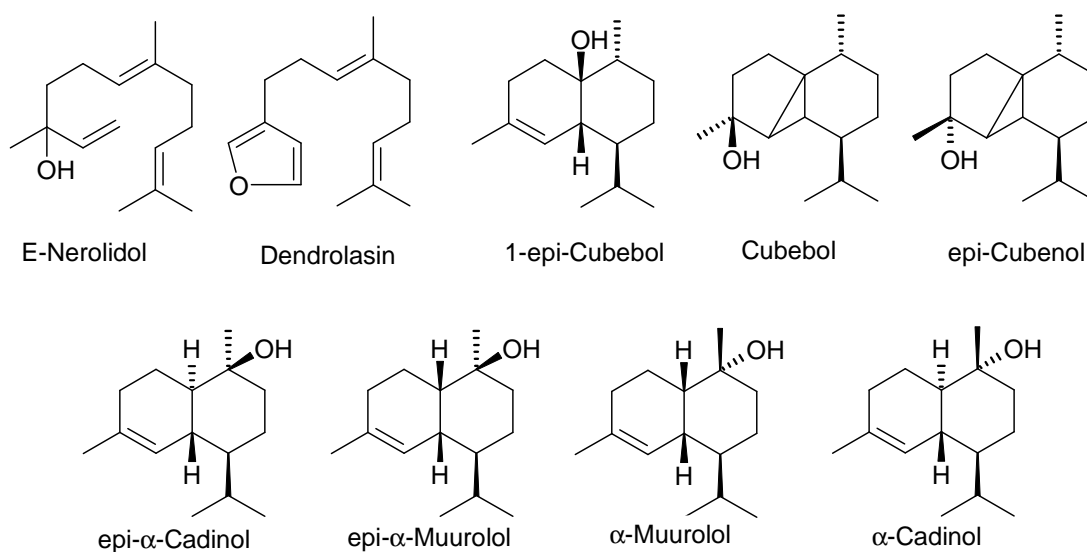


Abbildung 93: Sauerstoffhaltige Sesquiterpene in Capsicumkultivaren

Um eine Vorstellung über den Gesamtgehalt an Sesquiterpenen in den einzelnen Proben zu erhalten, wurde jeweils die Gesamtpeakfläche des Massenfragmentes m/e 204 (Molekularion der meisten Sesquiterpene C₁₅H₂₄) bestimmt. Die Mittelwerte für die verschiedenen Kultivare sind in Tab. 68 wiedergegeben. Bei den *C. annuum* Kultivaren Big Jim, Aci sivri und de Arbol sind die Gehalte von scharfen und milden Früchten so verschieden, dass hier eine Mittelwertbildung nicht sinnvoll erscheint. Interessanterweise findet sich bei diesen Kultivaren in den schärferen Früchten jeweils auch ein höherer Gehalt an Sesquiterpenen. Während milde und scharfe Früchte von Aci sivri und Arbol zumindest ein vergleichbares Sesquiterpen-Muster aufweisen, bestehen bei Big Jim recht deutliche Unterschiede. In der milderen Frucht dominieren hier Elemene, Selinene und das 5-epi-Aristolochen, während in der schärferen Frucht Himachalene vorherrschen.

Tabelle 68: Gehalt an Sesquiterpenen (m/e 204, Gesamt-Peakflächen x 10⁶) und Hauptkomponenten in verschiedenen Capsicumkultivaren

Capsicumart	Kultivar		m/e 204	Hauptkomponenten
<i>C. chinense</i>	994		5870	GER CUB COP CAD MUU HIM
<i>C. frutescens</i>	Tabasco		2865	HIM GER CUB COP YLA CAD MUU
<i>C. frutescens</i>	Laotian		931	HIM LON COP YLA
<i>C. frutescens</i>	Cayena		6050	HIM YLA LON FAR
<i>C. pubescens</i>	CGN		3060	COP GER CAD ELE CYP CUB
<i>C. pubescens</i>	1225		8593	COP GER CAD ELE CYP CUB
<i>C. baccatum</i>	1058		44	COP CAD GER CUB
<i>C. baccatum</i>	1226		95	CAD COP GER CUB ELE
<i>C. annuum</i>	Aci sivri	mild	1090	HIM COP LON
		scharf	5310	HIM COP LON
<i>C. annuum</i>	Arbol	mild	121	HIM YLA ELE
		scharf	4230	HIM YLA LON
<i>C. annuum</i>	Big Jim	mild	104	ELE COP ARI SEL
		scharf	442	HIM COP LON
<i>C. annuum</i>	Serrano		1990	HIM ELE YLA ERE
<i>C. annuum</i>	Jalapeno		103	COP ARI HIM LON ELE BIS
<i>C. annuum</i>	Ancho		34	COP
<i>C. annuum</i>	Zamora		322	COP ARI ELE SEL HIM
<i>C. annuum</i>	Senize		80	COP
<i>C. annuum</i>	Bierzo A		27	COP ELE
<i>C. annuum</i>	Bierzo S		55	ELE COP
<i>C. annuum</i>	Piquillo		17	COP
<i>C. annuum</i>	V109		33	ELE COP ARI ERE SEL
<i>C. annuum</i>	Doux		28	ARI ERE ELE

GER = Germacren D, CUB = Cubebene, COP = Copaene, CAD = Cadinene, MUU = Muurolene, HIM = Himachalene, YLA = Ylangene, LON = Longipinen & Longicyclen, ELE = β -Elemen, SEL = Selinen, CYP = Cyperen, ARI = epi-Aristolochen, ERE = epi-Eremophilen, BIS = Bisabolen, FAR = Farnesen

Eine Zusammenstellung der prozentualen Anteile einzelner Sesquiterpene an der jeweiligen Gesamtheit der Sesquiterpen-Kohlenwasserstoffe in den verschiedenen Capsicum-Kultivaren ist in Tab. 69 wiedergegeben.

Tabelle 69: Prozentuale Verteilung der Sesquiterpen-Kohlenwasserstoffe in verschiedenen Capsicum-Kultivaren

(x = wegen der geringen Menge oder einer Überlagerung durch andere Substanzen nicht näher quantifizierbar)

Capsicumart	bac	bac	pub	pub	chin	fru	fru	fru	ann	ann	ann	ann	ann	ann	ann	ann	ann	ann	ann	ann	ann	ann	ann	
RI Kultivar	1058	1226	1225	cg	994	tab	laos	cay	arb	aci	ser	big	s	big	m	zam	jal	doux	v109	bz-8	bz-9	anch	sen	piq
1347 n.i. 81,123			0,2	0,1	x																			
1355 n.i. 81,123			0,1	0,1																				
1359 Bicycloelemen			0,1	0,1	x																			
1384 n.i. 95,147	x	0,9	0,8	0,7																				
1439 α -Gurjunen			x	x	x																			
1529 Bicyclogermacren			1,8	0,8	0,8																			
1416 β -Bourbonen	x	x																						
1409 iso- β -Elemen			0,5	0,5							0,3			3,4	0,8		x	1,7						
1415 β -Elemen	11,6	3,1	8,2	6,7			x		x		5,2	0,4	41,1	10,5	10,5	21,3	33,2	9,1	51,2	3,7				
1480 n.i. 91,105,93											1,9	x	3,4	3,5	x	10,3	10,2			x				
1502 Selina-4,11-dien														3,4	5,3	x	4,1	3,3	x	3,1				
1530 α -Selinen							x				0,8		6,9	1,8	x		6,7			3,9				
1553 7-epi- α -Selinen			0,3	0,1												x								
1519 5-epi-Aristolochen		x					x					x	13,8	10,5	14,8	43,5	11,9	x	4,2	x				
1524 4-epi-Eremophilen		x					x				1,4	x	10,3	7,0	x	20,9	10,7			3,7				
1383 α -Longipinen						x	9,7	1,8	0,7	8,5	0,5	10,3	x			8,8								x
1410 Longicyclen							3,9		x	2,9		4,5				1,1								x
1436 β -Longipinen								x	1,3															
1458 Himachala-2,4-dien								1,3	0,7	x	x					x								
1487 α -Himachalen			x	x	5,6	4,2	23,2	8,0	5,0	20,2	3,8	19,7	0,5	x	9,2									x
1515 γ -Himachalen					10,4	44,9	49,0	71,2	78,7	42,9	73,0	42,4	0,6	5,3	10,7									x
1535 β -Himachalen						2,7	11,0	5,8	3,6	11,7	3,0	9,4	0,3	x	5,3									
1543 Himachala-3(12),4-dien								1,1	0,4		x													
1571 ar-Himachalen								x		x														
1478 Himachal-1,3-dien							x	0,2	0,2	x	1,1													
1507 n.i. 119,204								1,3	2,1	x	1,6													

Tabelle 69: Fortsetzung: Prozentuale Verteilung der Sesquiterpen-Kohlenwasserstoffe

Capsicumart RI Kultivar	bac 1058	bac 1226	pub 1225	pub cgn	chin 994	fru tab	fru laos	fru cay	ann arb	ann aci	ann ser	ann big s	ann big m	ann zam	ann jal	ann doux	ann v109	ann bz-8	ann bz-9	ann anch	ann sen	ann piq
1513 Germacren D	13,1	11,8	18,0	21,9	14,3	8,9																x
1371 α -Cubeben	4,3	3,4	4,7	4,8	13,0	6,3										x						
1413 β -Cubeben	0,3	x	x	x	12,6	7,4																
1402 α -Copaen	43,1	34,6	20,7	31,6	14,4	8,5	1,9			11,5		10,6	14,8	49,8	25,8		14,2	87,9	30,7	88,1	96,2	100,0
1460 β -Copaen	1,3	0,5	1,6	1,7	1,1	0,9				x				1,8						2,9	0,3	
1397 α -Ylängen		x	0,3	x	x	2,7	1,1	7,4	6,7	2,4	3,0	2,7					4,3					
1449 β -Ylängen		0,5	1,8	1,2				0,4	0,6		x											
1507 E-Cadina-1(6),4-dien	0,7	x	x	0,6	x	2,6								x								
1542 γ -Cadinen	x	x	2,7	2,9	2,7	x																
1547 δ -Cadinen	19,6	38,9	9,4	12,2	9,0	6,2								x	x							
1561 E-Cadina-1,4-dien	x	x	0,7	0,7	2,4	x																
1565 α -Cadinen		x	1,1	1,5	x	x																
1553 E-Calamenen	x	1,3	x	x	x	x																
1573 α -Calacoren		x	x	x	x	x																
1494 Z-Muuroala-4(14),5-dien	2,1	0,5	1,3	0,7	x	x																
1523 E-Muuroala-4(14),5-dien			0,6	1,0																		
1503 γ -Muurolen	1,9	1,7	3,8	1,1	6,7	3,4				x		x									0,4	x
1525 α -Muurolen	x	1,5	0,8	1,0	3,0	1,4																
1534 δ -Amorphen		x	1,2	0,8	1,3																	
1420 n.i. 161,105		x	0,3	0,2	x																	
1475 n.i. 161,105			1,5	0,8	x	x																
1481 n.i. 161,105				0,1	x	x																
1486 n.i. 161,204			2,2	0,5																		
1398 Cyclosativen										x			1,5	3,9	3,9		x	3,0	3,3	5,3	3,1	
1423 Sativen										x		x		x	x		x		x	x	x	
1430 Z- α -Bergamoten											x											
1455 E- α -Bergamoten											1,1						4,7					
1464 E- β -Farnesen								1,6	x													
1498 ar-Curcumen														x	x							
1525 β -Bisabolen							x										5,3					

Tabelle 69: Fortsetzung: Prozentuale Verteilung der Sesquiterpen-Kohlenwasserstoffe

RI	Capsicumart Kultivar	bac 1058	bac 1226	pub 1225	pub cgn	chin 994	fru tab	fru laos	fru cay	ann arb	ann aci	ann ser	ann big s	ann big m	ann zam	ann jal	ann doux	ann v109	ann bz-8	ann bz-9	ann anch	ann sen	ann piq
1436	Cyperen			8,0	2,3																		
1505	n.i. 204,189			4,6																			
1487	α -Humulen	0,8	x	x	0,5	x																	
1453	E- β -Caryophyllen	1,4	1,5	2,5	2,7	2,7	x				x	x			x			3,8					
1468	Thujopsen		x														x					x	
1449	α -Cedren		x							x							x				x		x
1494	n.i. 202											3,5			x	x		x			x		
1560	n.i. 202										x												

Sauerstoffhaltige Sesquiterpene (x = nachweisbar, nicht quantifiziert)

RI	Capsicumart Kultivar	bac 1058	bac 1226	pub 1225	pub cgn	chin 994	fru tab	fru laos	fru cay	ann arb	ann aci	ann ser	ann big s	ann big m	ann zam	ann jal	ann doux	ann v109	ann bz-8	ann bz-9	ann anch	ann sen	ann piq
1525	epi-Cubebol					x																	
1545	Cubebol					x																	
1573	E-Nerolidol			x		x		x	x	x		x	x				x						
1587	Dendrolasin	x	x	x	x	x	x	x				x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
1659	epi- α -Cubenol					x																	
1670	epi- α -Cadinol			x		x																	
1671	epi- α -Muurolol			x		x																	
1674	α -Muurolol			x		x																	
1684	α -Cadinol			x		x																	

Sesquiterpenkohlenwasserstoffe liegen in allen untersuchten Capsicumfrüchten besonders in der Plazenta, den Scheidewänden und den Samen vor. Im Fruchtfleisch finden sich deutlich geringere Gehalte. Die niedrigsten Mengen liegen im Exokarp (Fruchtfleisch außen bzw. Haut) vor, höhere Gehalte weist das Endokarp (innere Epidermis) auf (Tab. 70, Abb. 94). Dazu sei vermerkt, dass die Kultivare Laotian (LAO) und 1225 verhältnismäßig viele Samen, an denen Plazentareste anhaften können, ausbilden. Das Kultivar 994 enthält relativ wenig Samen, die an den der inneren Epidermis anhaftenden Scheidewand- bzw. Plazentaresten sitzen. Im Kultivar Zamora (Zam) liegt eine ausgeprägte, abgesetzte, kugelförmige Zentralplazenta vor. Das Kultivar Jalapeno (JAL) zeichnet sich durch sehr ausgeprägte Scheidewände aus, die sich in der Mitte zur Zentralplazenta vereinen. Möglicherweise sind diese anatomischen Unterschiede für die unterschiedlich starke Anreicherung der Sesquiterpene im Innenbereich der Frucht (innere Epidermis, Scheidewände und Samen) verantwortlich. In allen Fällen finden sich die höchsten Gehalte im Umfeld der Plazenta.

Tabelle 70: Verteilung der Sesquiterpene auf verschiedene Fruchtkompartimente (m/e 204, Gesamt-Peakflächen x 10⁶)

	Capsicum Kultivar	chin 994	frut LAO	pub 1225	pub CGN	bacc 1226	ann JAL	ann ZAM
Stengel		229						
Exokarp (außen)		118			43		30	
Fruchtfleisch		859	363					258
Oben				796	53	5	86	
Spitze				942	43	4	102	
Endokarp (innen)		3120			2260	13		
Plazenta, Scheidewand (SW)			1370	6550		50	242	466
Samen (SA)		2020	2210	8200		17	195	244

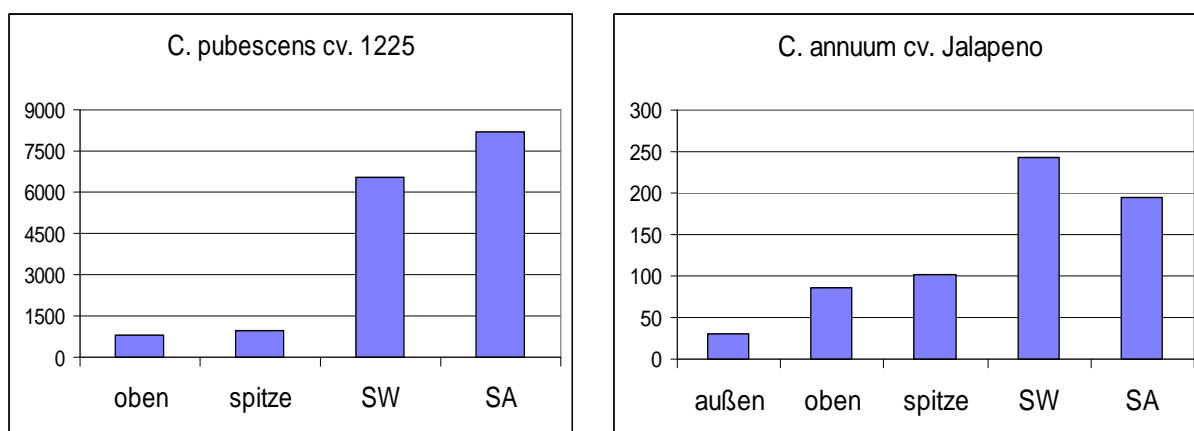


Abbildung 94: Verteilung der Sesquiterpene auf verschiedene Kompartimente von Capsicumfrüchten (Peakfläche m/e 204 x 10⁶).
oben = Fleisch oben, außen = Exokarp, Haut, SW = Scheidewände, SA = Samen

Bei den untersuchten Kultivaren von *C. chinense*, *C. pubescens* und *C. baccatum* überwiegen Germacren D, α -Copaen und δ -Cadinen unter den Sesquiterpenen. Obwohl in Scheidewänden bzw. Samen etwa 3-9mal soviel Sesquiterpene vorliegen wie im Fruchtfleisch weisen hier die einzelnen Kompartimente der Früchte keine markanten Unterschiede in der prozentualen Zusammensetzung der Sesquiterpene auf. Lediglich im Kultivar cv. 1058 fällt ein höherer β -Elemen-Gehalt im Fruchtfleisch auf. In Tab. 71 ist die Verteilung der Sesquiterpene im Kultivar 1225 zusammengestellt. Dieses Kultivar zeichnet sich durch einen besonders hohen Gesamtgehalt an Sesquiterpenen aus.

Tabelle 71: Sesquiterpenzusammensetzung verschiedener Fruchtkompartimente von *C. pubescens* cv. 1225 (Peakfläche (PF) x 10⁸ bzw. prozentuale Verteilung)

RI		ob PF	sp PF	SW PF	SA PF	ob %	sp %	SW %	SA %
1347	n.i. m/e 81,123,			1,1	1,8	0,0	0,0	0,1	0,2
1355	n.i. m/e 81,123,			1,5	1,9	0,0	0,0	0,2	0,2
1359	Bicycloelemen			0,7	0,9	0,0	0,0	0,1	0,1
1371	α -Cubeben	4,2	4,3	37,6	44,8	4,0	3,6	4,5	4,6
1384	n.i. m/e 95,147,	0,6	0,7	7,2	8,3	0,6	0,6	0,9	0,9
1397	α -Ylangen	0,7	0,4	3,1	5,0	0,7	0,3	0,4	0,5
1402	α -Copaen	34,1	35,2	185,0	188,0	32,3	29,4	22,0	19,4
1409	iso- β -Elemen	0,2	0,3	2,1	2,8	0,2	0,3	0,2	0,3
1415	E- β -Elemen	3,1	4,7	40,9	45,3	2,9	3,9	4,9	4,7
1415	β -Cubeben	2,7	2,1	17,5	21,9	2,6	1,8	2,1	2,3
1420	n.i. m/e 161,204	0,2	0,4	3,6	3,7	0,2	0,3	0,4	0,4
1436	Cyperen	7,4	7,0	61,4	70,9	7,0	5,8	7,3	7,3
1449	β -Ylangen	1,3	1,5	11,7	15,5	1,2	1,3	1,4	1,6
1453	E- β -Caryophyllen	2,0	2,1	21,7	25,2	1,9	1,8	2,6	2,6
1460	β -Copaen	1,7	1,6	12,8	16,1	1,6	1,3	1,5	1,7
1475	n.i. m/e 161,204	1,0	1,2	11,5	15,8	0,9	1,0	1,4	1,6
1487	α -Himachalen	1,4	1,0	15,2	21,3	1,3	0,8	1,8	2,2
1494	Z-Muurolo-4(14),5-dien	0,7	0,7	10,2	11,5	0,7	0,6	1,2	1,2
1503	γ -Muurolen	1,8	1,9	23,5	28,3	1,7	1,6	2,8	2,9
1505	n.i. m/e 204,189,	2,9	3,0	31,3	36,9	2,7	2,5	3,7	3,8
1513	Germacren D	18,9	27,1	161,0	183,0	17,9	22,6	19,1	18,9
1525	α -Muurolen	1,1	0,9	12,1	15,3	1,0	0,8	1,4	1,6
1529	Bicyclogermacren	1,5	1,4	14,4	18,9	1,4	1,2	1,7	1,9
1534	δ -Amorphen	0,9	1,2	10,6	12,7	0,9	1,0	1,3	1,3
1542	γ -Cadinen	2,4	2,6	26,3	32,5	2,3	2,2	3,1	3,3
1547	δ -Cadinen	11,5	15,3	89,1	105,0	10,9	12,8	10,6	10,8
1552	Calamenen	0,8	0,7	7,0	7,8	0,8	0,6	0,8	0,8
1553	epi- α -Selinen			1,5	2,8	0,0	0,0	0,2	0,3
1561	Cadina-1,4-dien	0,4	0,6	7,2	8,2	0,4	0,5	0,9	0,8
1565	α -Cadinen	1,3	1,3	10,0	11,9	1,2	1,1	1,2	1,2
1573	Calacoren + Nerolidol	0,7	0,7	4,0	6,3	0,7	0,6	0,5	0,6
	Summe:	105,5	119,9	842,8	970,3	100,0	100,0	100,0	100,0

ob = Fruchtfleisch oben am Stengelansatz, sp = Fruchtfleisch an der Spitze, SW = Scheidewände und Plazenta, SA = Samen

In den *C. frutescens* Kultivaren machen Himachalene mehr als 50% der Sesquiterpene aus. Ihre Verteilung auf verschiedene Fruchtkompartimente wurde beim Kultivar Laotian gemessen (Tab. 72). Auch hier finden sich keine ausgeprägten Unterschiede in der prozentualen Verteilung. Ausnahmen sind der acyclische Alkohol Nerolidol, der in Scheidewänden und Samen stärker vertreten ist, sowie α -Copaen, von dem mehr im Fruchtfleisch gefunden wird, trotz des ansonsten deutlich niedrigeren Gesamtgehaltes.

Tabelle 72: Sesquiterpenzusammensetzung verschiedener Fruchtkompartimente von *C. frutescens* cv. Laotian (Peakfläche (PA) x 10⁸ bzw. prozentuale Verteilung)

RI		FL PA	SW PA	SA PA	FL %	SW %	SA %
1383	α -Longipinen	5,8	21,6	28,6	10,8	9,6	7,6
1397	α -Ylangen	1,1	2,4	3,7	2,0	1,1	1,0
1402	α -Copaen	0,8	0,3	0,2	1,5	0,1	0,1
1410	Longicyclen	2,8	8,5	10,3	5,2	3,8	2,7
1487	α -Himachalen	9,1	35,9	48,5	16,9	15,9	12,9
1515	γ -Himachalen + n.i.	25,9	103,0	185,0	48,2	45,6	49,2
1535	β -Himachalen	6,3	26,8	47,6	11,7	11,9	12,7
1573	E-Nerolidol	1,9	27,4	52,1	3,5	12,1	13,9
Summe:		53,7	225,9	376,0	100,0	100,0	100,0

FL = Fruchtfleisch, SW = Scheidewände mit Plazenta, SA = Samen

Noch ausgeprägtere Himachalengehalte weisen die *C. annuum* Kultivare Chile de Arbol und Serrano auf. Auch hier finden sich keine nennenswerten Unterschiede in der prozentualen Verteilung der Sesquiterpene im Fruchtfleisch und im Fruchttinnerem (Tab. 73).

Tabelle 73: Sesquiterpenzusammensetzung verschiedener Fruchtkompartimente von *C. annuum* cv. Arbol (ARB) und cv. Serrano (SER) (Prozent Peakfläche m/e 204)

RI		ARB F	ARB S	SER F	SER S
		%	%	%	%
1383	α -Longipinen	1,5	1,3	0,4	0,4
1397	α -Ylangen	7,1	5,7	2,6	2,5
1458	Himachala-2,4-dien	0,7	1,2	0,8	0,8
1487	α -Himachalen	3,7	5,5	2,1	2,5
1515	γ -Himachalen	79,6	75,5	88,9	88,8
1535	β -Himachalen	6,5	8,4	4,2	4,4
1543	Himachala-3(12),4-dien	1,0	2,4	0,9	0,6
Gesamtpeakfläche m/e 204 x 10 ⁶		2890	6710	858	2111

F = Fruchtfleisch, S = Scheidewände und Samen

Die meisten anderen *C. annuum* Kultivare weisen als Hauptbestandteile α -Copaen auf, meist begleitet von β -Elemen und anderen Germacren A Abkömmlingen wie 5-epi-Aristolochen und 4-epi-Eremophilen. In einigen Kultivaren finden sich auch Himachalene. Die Verteilung der Sesquiterpene auf verschiedene Kompartimente soll am Beispiel der Kultivare Zamora und Jalapeno dargestellt werden.

In Früchten der Sorte Zamora zeigt sich, dass in den Samen dieser Früchte weniger α -Copaen und dessen Verwandte, dafür aber mehr an 5-epi-Aristolochen und 4-epi-Eremophilen angereichert wird. E- α -Bergamoten tritt offenbar bevorzugt im Fruchtfleisch auf (Tab. 74).

Tabelle 74: Sesquiterpenzusammensetzung verschiedener Fruchtkompartimente von *C. annuum* cv. Zamora (Peakfläche (PA) $\times 10^8$ bzw. prozentuale Verteilung)

RI	Peakfläche (PA) $\times 10^8$			prozentuale Verteilung		
	Fleisch PA	Plazenta PA	Samen PA	Fleisch %	Plazenta %	Samen %
1371 α -Cubeben		0,3			0,3	
1398 Cyclosativen	2,7	3,9	0,9	4,2	3,3	1,6
1423 Sativen	0,6	0,5	0,1	0,9	0,4	0,2
1402 α -Copaen	28,7	44,3	9,1	44,8	37,4	15,9
1460 β -Copaen	1,5	3,3	0,6	2,3	2,8	1,0
1547 δ -Cadinen	0,5	0,3	0,1	0,8	0,3	0,2
1383 α -Longipinen		0,3			0,3	
1410 Longicyclen		0,1			0,1	
1487 α -Himachalen	0,7	1,5	0,4	1,1	1,3	0,7
1515 γ -Himachalen	2,5	9,0	1,2	3,9	7,6	2,1
1535 β -Himachalen	0,3	1,1	0,5	0,5	0,9	0,9
1409 iso- β -Elemen	0,4	1,0	0,3	0,6	0,8	0,5
1415 E- β -Elemen	6,4	12,8	6,4	10,0	10,8	11,1
1480 n.i. 91,105,93,204	2,1	8,0	4,0	3,3	6,8	7,0
1502 4,11-Selinadien	4,0	7,5	2,4	6,3	6,3	4,2
1519 5-epi-Aristolochen	5,6	10,0	20,9	8,8	8,4	36,4
1524 4-epi-Eremophilen	3,9	7,7	7,8	6,1	6,5	13,6
1530 α -Selinen	1,2	3,6	1,3	1,9	3,0	2,3
1553 7-epi- α -Selinen		0,1	0,1		0,1	0,2
1453 E- β -Caryophyllen		0,6			0,5	
1455 E- α -Bergamoten	1,6	0,3	0,1	2,5	0,3	0,2
1498 ar-Curcumen	1,2	1,8	1,1	1,9	1,5	1,9
1587 Dendrolasin	0,1	0,5	0,1	0,2	0,4	0,2
1494 n.i. 131,202	x	x	x			
Summe	64,0	118,5	57,4	100,0	100,0	100,0

Auch in Jalapeno-Früchten liegt in den verschiedenen Kompartimenten kein einheitliches Muster vor. Himachalene finden sich hier exklusiv in den Samen und Scheidewänden, sie sind im Fruchtfleisch nicht nachweisbar. Dagegen liegt β -Elemen vor allem im Fruchtfleisch vor, besonders im oberen Teil der Frucht, beim Stengelansatz. Dort findet sich auch das ebenfalls vom Germacren A herleitbare α -

Selinen. 5-epi-Aristolochen und 4-epi-Eremophilen werden wie in den Früchten des Kultivars Zamora bevorzugt in den Samen angereichert. Nerolidol und Dendrolasin liegen verstärkt in den Scheidewänden vor. Das Fruchtfleisch und diesmal bevorzugt die Spitze der Frucht ist besonders reich an α -Copaen (Tab. 75).

Tabelle 75: Sesquiterpenzusammensetzung verschiedener Fruchtkompartimente von *C. annuum* cv. Jalapeno (Peakfläche (PF) x 10⁸ bzw. prozentuale Verteilung)

RI		ex PF	sp PF	ob PF	sw PF	sa PF	ex %	sp %	ob %	sw %	sa %
1371	α -Cubeben				0,9	0,4				1,5	0,9
1383	α -Longipinen				2,8	1,3				4,5	2,9
1397	α -Ylangen + Cyclosativen	1,1	2,4	2,3	1,3	0,3	16,4	9,9	6,7	2,1	0,7
1402	α -Copaen	3,8	10,3	3,3	7,8	3,2	56,7	42,6	9,6	12,6	7,3
1410	Longicyclen				0,7	x				1,1	
1409	iso- β -Elemen		0,2	0,8		0,2		0,8	2,3		0,5
1415	E- β -Elemen	1,1	4,7	17,4	0,7	1,9	16,4	19,4	50,6	1,1	4,3
1423	Sativen		0,3	0,2				1,2	0,6		
1451	α -Cedren + E- α -Bergamoten	0,5	0,4	1,3	0,3	2,3	7,5	1,7	3,8	0,5	5,2
1460	β -Copaen		0,2					0,8			
1468	Thujopsen					1,5					3,4
1480	n.i. 91,105		0,4	0,4		0,8		1,7	1,2		1,8
1487	α -Himachalen				8,3	6,6				13,4	15,0
1502	Selina-4,11-dien		0,5	1,6		0,5		2,1	4,7		1,1
1515	γ -Himachalen				9,6	4,6				15,5	10,4
1519	5-epi-Aristolochen	0,1	1,8	2,8	3,7	8,0	1,5	7,4	8,1	6,0	18,1
1524	4-epi-Eremophilen	x	1,4	2,2	0,9	2,9		5,8	6,4	1,5	6,6
1530	α -Selinen	0,1	1,1	2,0		0,3	1,5	4,5	5,8		0,7
1535	β -Himachalen				2,5	1,0				4,1	2,3
1547	δ -Cadinen				3,7	1,5				6,0	3,4
1573	Nerolidol		0,4		16,9	6,1		1,7		27,4	13,8
1587	Dendrolasin		0,1	0,1	1,7	0,7		0,4	0,3	2,8	1,6
	Summe:	6,8	24,2	34,4	61,8	44,1	100	100	100	100	100

Ex = Exokarp, Fruchtfleisch außen, sp = Fruchtfleisch Spitze, ob = Fruchtfleisch oben am Stengelansatz, sw = Samenwände und Plazenta, sa = Samen, x = Peak wegen Überlagerung oder zu geringer Konzentration nicht integrierbar

Daraus folgt:

- Sesquiterpene finden sich besonders in der Plazenta und den damit zusammenhängenden Geweben (innere Epidermis, Scheidewände, Samen).
- In den meisten Früchten liegt in allen Kompartimenten ein ähnliches Sesquiterpen-Muster vor.
- Eine Anreicherung kann beobachtet werden beim Nerolidol (Scheidewände), bei den Himachalenen, 5-epi-Aristolochen und 4-epi-Eremophilen (Scheidewände und Samen), bei α -Copaen und Bergamoten (Fruchtfleisch). Auch β -Elemen tritt in einigen Früchten vermehrt im Fruchtfleisch auf.

3.4.10 Nor-Carotinoide

Besonders in carotinoidreichen Früchten (z.B. Tomate, Paprika, Himbeere) können Carotinoidabkömmlinge (nor-Carotinoide) wie die Ionone oder das β -Damascenon deutlich zum Aroma beitragen. Obwohl β -Damascenon in einer früheren Studie als wesentlicher Aromastoff von getrocknetem Paprikapulver erkannt wurde [136], konnte es hier in keiner der frischen Früchte nachgewiesen werden. Dagegen lassen sich durch Vergleich von Retentionsindices und Massenspektren mit authentischen Referenzsubstanzen einige geruchsstarke Ionone nachweisen (Tab. 76, Abb. 95), wobei jeweils β -Ionon die Hauptkomponente darstellt.

Tabelle 76: In Capsicumfrüchten identifizierte Ionone

Verbindung	RI	m/e
7,8-Dihydro- α -Ionon	1435	121 (100), 95 (93), 136 (88), 43 (70), 176 (23), 194 (11)
α -Ionon	1443	121 (100), 136 (64), 93 (53), 43 (50), 192 (46), 177 (13)
7,8-Dihydro- β -Ionon	1457	121 (100), 43 (72), 161 (51), 136 (40), 93 (38), 176 (32), 194 (18), 179 (17)
β -Ionon	1504	177 (100), 43 (38), 135 (13), 192 (12)

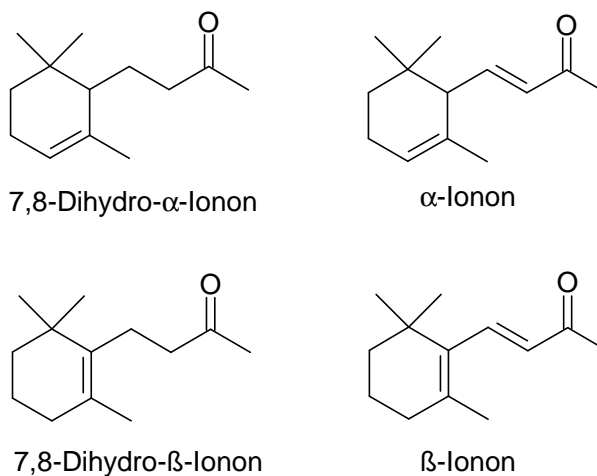


Abbildung 95: In verschiedenen Capsicum-Kultivaren identifizierte Ionone

Wie der Tab. 77 zu entnehmen ist, weisen besonders Kultivare von *C. chinense* und *C. frutescens* sehr hohe Ionongehalte auf. Eine Ausnahme bildet dabei allerdings *C. frutescens* cv. Tabasco. Auch bei den cayenne-förmigen *C. annuum* Kultivaren Aci sivri und Arbol finden sich Früchte mit recht beachtlichen Ionon-Gehalten. Interessant erscheint hier ebenso wie beim Kultivar Big Jim, die Tatsache, dass schärfere, geruchlich intensivere Früchte (ACI2, ARB 2, BIG2) auch deutlich mehr Ionone enthalten. Unter den übrigen *C. annuum* Kultivaren enthält lediglich Serrano nennenswerte Gehalte an β -Ionon. In den *C. baccatum* Kultivaren konnten nur in einer Probe von cv.1226 geringe Mengen des β -Ionons gefunden werden (Peakfläche m/e 177: Probe A: 0, Probe B: 0, Probe C: 3×10^6 ; Mittelwert 1×10^6).

Problematisch gestaltet sich die Identifizierung von β -Ionon in den *C. pubescens* Kultivaren. Hier eluiert jeweils ein retentionszeitgleicher nicht identifizierter Sesquiterpenkohlenwasserstoff. Wegen des Fehlens des Molekular-Ions m/e 192 in diesen Proben, dürften hier geringe Mengen des Massenfragmentes m/e 177 (Peakfläche $< 3 \times 10^6$) eher diesem Sesquiterpen zuzuordnen sein. Andererseits ist bei der Untersuchung verschiedener Fruchtkompartimente aufgetauter Früchte des Kultivars CGN β -Ionon (Peakfläche m/e 177: 2×10^6 , Molekularion 192 vorhanden) im Fruchtfleisch bzw. β -Ionon (Peakfläche m/e 177: $5,7 \times 10^6$) und Epoxy- β -Ionon (Peakfläche m/e 123: $3,5 \times 10^6$) im Exokarp (Haut) zweifelsfrei nachweisbar.

Tabelle 77: Peakflächen (Fläche ausgewählter Massenfragmente $\times 10^6$, PF: Gesamt-Peakflächen $\times 10^8$) von Iononen (β -ION = β -Ionon, α -ION = α -Ionon, α -DHI = 7,8-Dehydro- α -Ionon, β -DHI = 7,8-Dehydro- β -Ionon) in einzelnen Capsicumkultivaren.

Capsicum	cv.	β -ION	α -ION	α -DHI	β -DHI	β -ION	α -ION	α -DHI	β -DHI	Summe
		m/e 177	m/e 121	m/e 121	m/e 121	PF	PF	PF	PF	PF
chin	994	945	53	43	58	52,0	2,9	3,2	5,2	63,3
frut	TAB	23	5			1,3	0,3			1,5
frut	LAO	1170	88	27	69	64,4	4,8	2,0	6,2	77,4
frut	CAY	736	68	18	34	40,5	3,7	1,4	3,1	48,6
pub	CGN	a)								
pub	1225	0								
bacc	1058	0								
bacc	1226	1				0,1				0,1
ann	ACI1	11	3	2	3	0,6	0,2	0,2	0,3	1,2
ann	ACI2	818	117	64	197	45,0	6,4	4,8	17,7	74,0
ann	ARB1	<1				<0,1				
ann	ARB2	103	9	6	10	5,7	0,5	0,5	0,9	7,5
ann	BIG1	1				0,1				0,1
ann	BIG2	22	3	1	9	1,2	0,2	0,1	0,8	2,3
ann	SER	14				0,8				0,8
ann	JAP	1				0,1				0,1
ann	ANC	<1				<0,1				
ann	ZAM	2				0,1				0,1
ann	V109	<1				<0,1				
ann	SEN	<1				<0,1				
ann	BZA	<1				<0,1				
ann	BZS	0								
ann	PIQ	0								
ann	DOUX	0								

a) siehe Text

Bei den meisten daraufhin untersuchten Kultivaren weist das Fruchttinnere S (Scheidewände mit Plazenta und Samen bzw. bei cv. 994 mit innerer Epidermis) deutlich höhere Ionon-Gehalte auf, wie das Fruchtfleisch F (Verhältnis m/e 177, F:S: cv. 994: 34 : 946, cv. Tabasco: 5 : 22, cv. Arbol: 24 : 850, cv. Serrano: 6 : 91). In den differenzierter untersuchten Kultivaren *C. annuum* cv. Jalapeno und *C. baccatum* cv. 1226 war β -Ionon nur in den Scheidewänden (Jalapeno: Peakfläche m/e 177: $5,3 \times 10^6$, cv.1226: Peakfläche m/e 177: 2×10^6) nicht in Samen und Fruchtfleisch nachweisbar. In den Kultivaren cv. Laotian (Tab. 78) und cv. 994 (Abb. 96) enthalten

auch die Samen nennenswerte Mengen an Iononen, was aber bei diesen kleinfrüchtigen Varietäten auf anhaftende Epidermis- bzw. Scheidewandreste an den Samen zurückzuführen sein könnte. Im Kultivar Zamora verteilt sich β -Ionon auf Fruchtfleisch : Plazenta : Samen im Verhältnis 4 : 3 : 1.

Tabelle 78: Gehalt an Iononen (Peakflächen ausgewählter Massenfragmente x 10⁶) in verschiedenen Kompartimenten von *C. frutescens* cv. Laotian

	m/e	Fleisch	Scheidewände	Samen
7,8-Dihydro- α -Ionon	121	3	38	53
7,8-Dihydro- β -Ionon	121	8	99	176
α -Ionon	121	2	136	96
β -Ionon	177	51	1770	1790

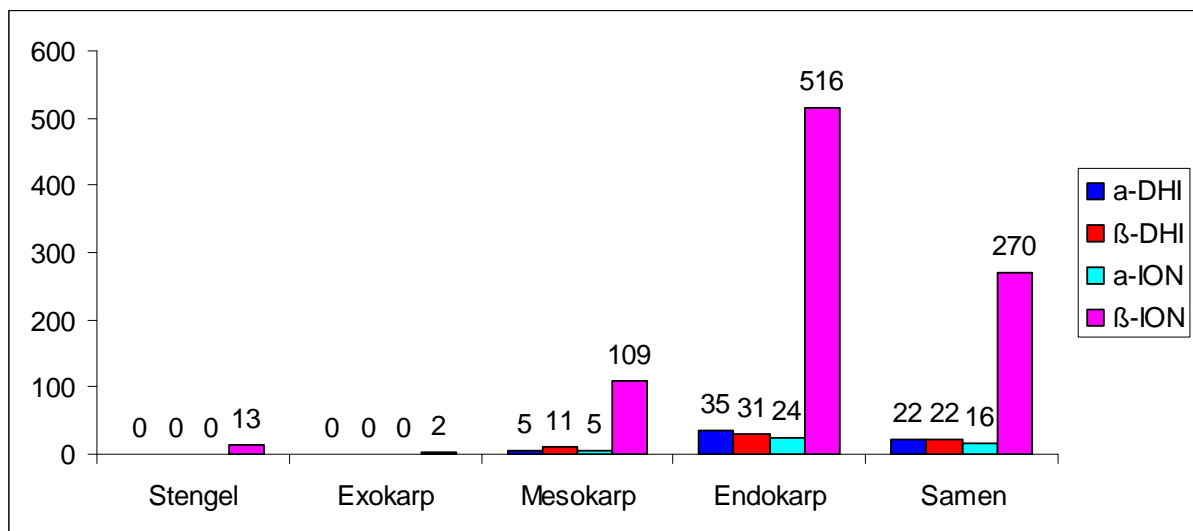


Abbildung 96: Verteilung von Iononen auf verschiedene Kompartimente von *C. chinense* cv. 994 (Peakfläche m/e 177 x 10⁶)

Tabelle 79: Sonstige identifizierte nor-Carotinoide in Capsicumfrüchten

Verbindung:	RI	m/e	ID
6-Methyl-5-Hepten-2-on	987	43, 41, 69, 55, 108, 111, 126	R
4-oxo-Isophoron	1151	68, 96, 152	R
2,2,6-Trimethyl-6-Hydroxy-Cyclohexan	1124	71, 95, 110, 43, 58, 128	L
β -Cyclocitral	1237	41, 137, 152, 123, 109, 81	R
Metastigmatrien	1275	105, 91, 161, 176	MS
Dihydroedulan	1313	179, 69, 84, 194	MS
Tetramethyl-Tetrahydro-Benzopyran (TTBP)	1371	43, 177, 91, 135, 192	L
Geranylaceton	1459	43, 69, 107, 125, 151, 194	R
5,6-Epoxy- β -Ionon	1504	123, 43, 135, 208	R

Identifizierung (ID) anhand authentischer Referenzsubstanzen (R), Literaturdaten (L) [200] bzw. anhand des Massenspektrums (MS)

6-Methyl-5-Hepten-2-on ist in geringen Mengen in fast allen untersuchten Kultivaren enthalten (Tab. 80), wogegen die anderen Komponenten meist nur vereinzelt auftreten. So kann Geranylaceton (6,10-Dimethyl-Undeca-5,9-dien-2-on, Dihydropseudoionon), welches ebenso wie das 6-Methyl-5-Hepten-2-on aus der Photooxidation von Lycopin hervorgeht [200], nur im Kultivar V109 nachgewiesen werden. Ein nicht näher charakterisiertes Metastigmatrien (bei dem es sich aufgrund des Massenspektrums auch um ein Trimethyl-Hexahydro-Naphthalin handeln könnte) findet sich nur im Kultivar Aci sivri (ACI2). Ein Dihydroedulan liegt nur in den Kultivaren V109 und Doux d'Alger vor. In einigen Proben mit hohem β -Ionon-Gehalt findet sich auch 2,5,5,8a-Tetramethyl-6,7,8,8a-Tetrahydro-(5H)-1-Benzopyran (TTBP). Letzteres ist ein bekanntes Umlagerungsprodukt von β -Ionon [200] und liegt wie β -Ionon besonders in den Scheidewänden vor.

Tabelle 80: Sonstige nor-Carotinoide in Capsicumkultivaren (Peakfläche ausgewählter Massenfragmente $\times 10^6$, m/e 108 = 6-Methyl-5-Hepten-2-on, m/e 177 = TTBP, m/e 137 = β -Cyclocitral)

m/e	994	LAO	CAY	CGN	1225	1058	ACI2	ARB1	ARB2
108	2	1	<1	1	3	1		2	5
177	11	17	8				13		2
137	2	10	16	1	1				1

m/e	BIG1	BIG2	SER	JAL	ZAM	V109	SEN	PIQ
108	3	3		1	1	5	2	1
177		5	2					
137		1						

Eine Besonderheit findet sich in dem oben bereits angesprochenen Kultivar *C. pubescens* cv. CGN. Hier weist das ausgeprägte und gut ablösbare Exokarp (Außenhaut) zahlreiche nor-Carotinoide auf (Tab. 81). 2,2,6-Trimethyl-6-Hydroxy-Cyclohexan, β -Cyclocitral und 5,6-Epoxy- β -Ionon sind bekannte Photooxidationsprodukte des β -Carotins, während 4-oxo-Isophoron (2,6,6-Trimethyl-Cyclohex-2-en-1,4-dion) durch Photooxidation aus Lutein bzw. Zeaxanthin hervorgehen kann [200]. Auch im Kultivar cv. 994 findet sich 4-oxo-Isophoron nur im Exokarp, wo auch der höchste Gehalt an 6-Methyl-5-Hepten-2-on vorliegt. Im Kultivar cv. 1225 liegen diese beiden Komponenten nur im Fruchtfleisch, kaum in den Scheidewänden und nicht in den Samen vor.

Tabelle 81: Nor-Carotinoide im Fruchtfleisch (FL ob = Fruchtfleisch oben am Stengelansatz, Sp = Spitze der Frucht, Endo = Endokarp, Exo = Exokarp) von *C. pubescens* cv. CGN (Peakflächen ausgewählter Massenfragmente $\times 10^6$)

	m/e	Exo	Exo	FL ob	Sp	Endo
6-Methyl-5-Hepten-2-on	108	6,9	6,9	1,0	0,9	0
2,2,6-Trimethyl-6-Hydroxy-Cyclohexan	128	3,0	3,0	0	0	0
4-oxo-Isophoron	96	4,3	4,3	0,4	0,8	0
β -Cyclocitral	137	5,5	5,5	1,0	0,4	0
β -Ionon	177	5,7	5,7	2,1	0,9	0
5,6-Epoxy- β -Ionon	123	3,5	3,5	0	0	0

3.4.11 Nicht identifizierte Geruchsstoffe

In einigen der untersuchten Kultivare liegen zwei unbekannte vmtl. isomere Substanzen vor, denen bei Sniffing-Analysen ein süßlich-blumiger bis alkoholisch-lösungsmittelartiger Geruch zugeordnet wird. Ihre Massenspektren sind in Abb. 97 wiedergegeben.

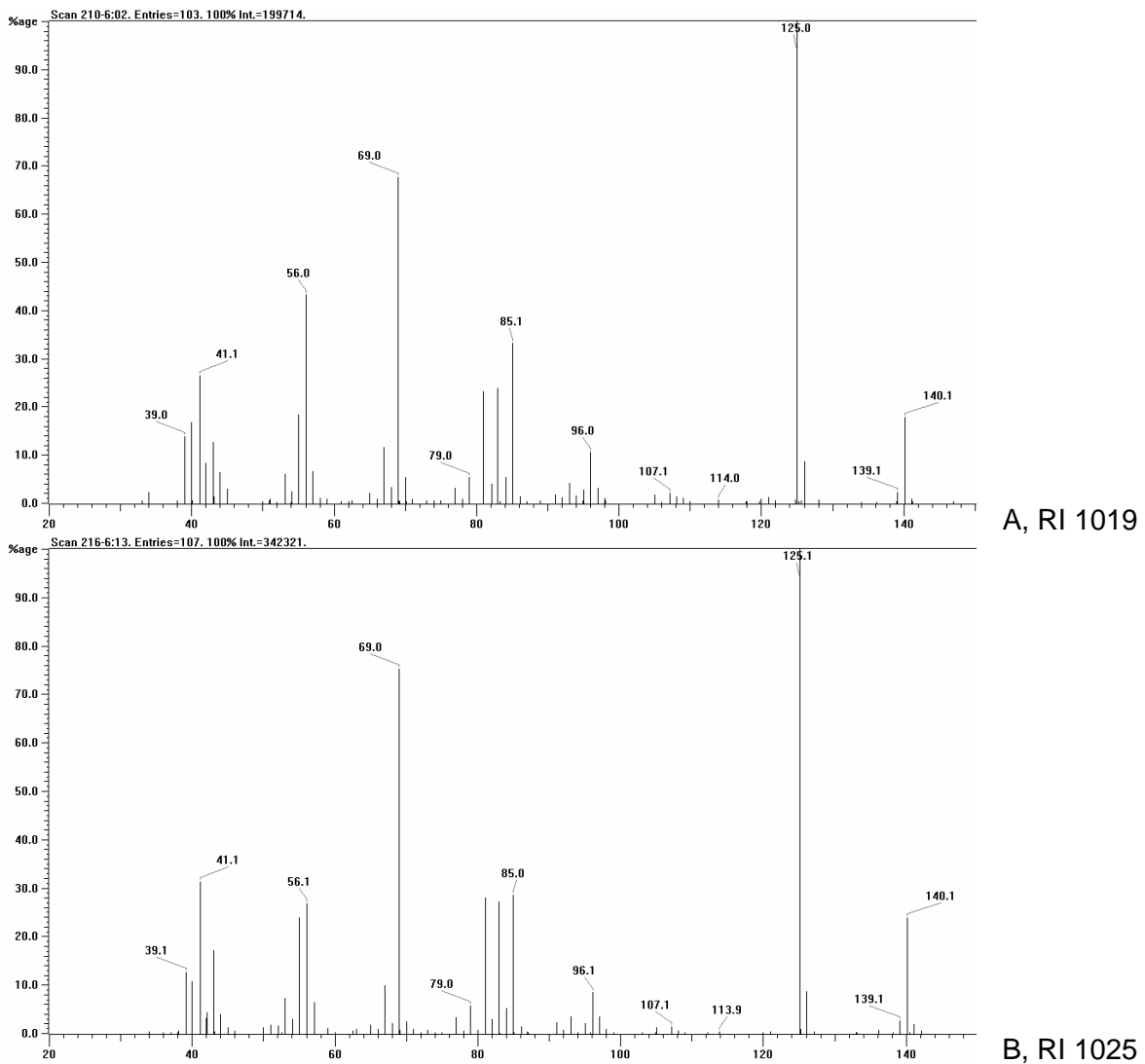


Abbildung 97: Massenspektren der beiden unbekanntenen Isomeren A und B

Das größte Massenfragment liegt bei m/e 140, wobei es sich um das Molekularion (M^+) handeln dürfte. Darüber hinaus ist eine ausgeprägte CH_3 -Abspaltung (Base-Peak m/e 125) zu beobachten. Aufgrund des Molekulargewichtes von 140 erscheinen als Summenformeln $C_{10}H_{20}$ bzw. $C_9H_{16}O$ als wahrscheinlich.

Das Fragmentierungsverhalten erinnert vor allem an einige meta- bzw. geminal-methylsubstituierte Cyclohexanverbindungen (Tetramethyl-Cyclohexane, Trimethyl-Cyclohexenole), bei denen ebenfalls $M^+ - 15$ recht ausgeprägt ist. Besonders das Fragment m/e 107 ($M^+ - 33 = M - CH_3 - H_2O$) widerspricht jedoch der Annahme, dass

es sich bei A und B um Kohlenwasserstoffe handeln könnte. Auch m/e 96 ($M^+ - 44$) sollte in reinen Kohlenwasserstoffen nicht vorkommen.

Da der Anteil an ^{13}C -Kohlenstoff in natürlichen Substraten etwa 1,1 % ausmacht, müsste bei einer Substanz mit 10 Kohlenstoffatomen der Molekularpeak M^+ von etwa 11% des Isotopenfragmentes $(M+1)^+$ begleitet werden, wobei die Messung der Isotopenverhältnisse im normalen EI-Modus nicht sehr präzise ist. Bei den unbekanntem Verbindungen beträgt das Verhältnis $(M+1)^+ / M^+$ 9,8 % (A) bzw. 10,5 % (B) und das Verhältnis $(M-15+1)^+ / (M-15)^+$ 8,5 % (A) bzw. 8,6 % (B). Der Vergleich mit entsprechenden Massenspektren der NIST-Library ergibt besonders beim aussagekräftigeren Isotopenverhältnis des Basepeaks (m/e 125 / m/e 126) eine bessere Übereinstimmung mit $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}$ -Verbindungen ($(M+1)^+ / M^+$ 9,8 %, $(M-15+1)^+ / (M-15)^+$ 8,5 %) als mit entsprechenden $\text{C}_{10}\text{H}_{20}$ -Kohlenwasserstoffen ($(M+1)^+ / M^+$ 11,1 %, $(M-15+1)^+ / (M-15)^+$ 10,1 %). Daher erscheint eine Summenformel $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}$ als die wahrscheinliche.

Unter den $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}$ -Verbindungen scheiden entsprechende Keto-Verbindungen aus, da bei ihnen üblicherweise Folgefragmente der α -Spaltung dominieren und daher das Fragment $M^+ - 15$, soweit Vergleichsspektren vorliegen, nur von untergeordneter Bedeutung ist.

Trimethylcyclohexenole dagegen weisen, wie Untersuchungen von Braem et al [201] an deuterierten Molekülen gezeigt haben, neben der Methyl-Abspaltung ($M^+ - \text{CH}_3$, m/e 125) und einer mehr oder weniger stark ausgeprägten Wasser-Abspaltung ($M^+ - \text{H}_2\text{O}$, m/e 122, bzw. $M^+ - \text{CH}_3 - \text{H}_2\text{O}$, m/e 107) vor allem Fragmente der Retro-Diels-Alder-Reaktion (RDA) auf (siehe Abb. 98). Eine Besonderheit hinsichtlich der RDA stellen dabei Verbindungen dar, bei denen die Hydroxy-Gruppe in Allyl-Stellung zur Doppelbindung vorliegt (z.B. Nr. 4-6 in Abb. 98) [201].

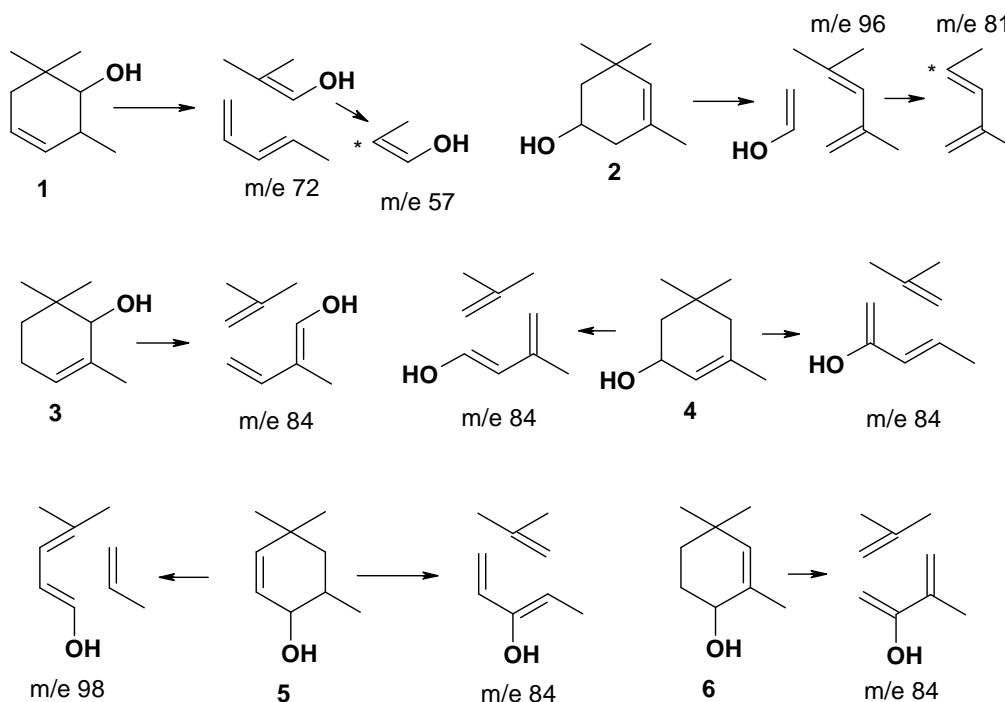


Abbildung 98: Typische RDA-Fragmentierung der Trimethylcyclohexenole 1-6

Leider liegen nicht für alle in Frage kommenden Trimethylcyclohexenole Vergleichsspektren vor. Die in der NIST-Library enthaltenen bzw. der Literatur [201-203] entnommenen Massenspektren (Tab. 82) decken sich jedenfalls nicht mit den Spektren der beiden unbekanntem Capsicuminhaltsstoffe, wengleich der Basepeak m/e 125 bei Nr. 4 und die Fragmente m/e 81 und 96 bei Nr. 2 gewisse strukturelle Ähnlichkeiten mit den Unbekannten nahe legen.

Tabelle 82: Massenspektren einiger Trimethylcyclohexenole (vgl. Abb.98)

Nr.	m/e (%)	Quelle
1 E	72 (100), 57 (23), 43 (15), 107 (11), 122 (11), 140 (3)	[202]
1 Z	72 (100), 57 (25), 107 (25), 41 (18), 122 (13), 140 (2)	[202]
2	107 (100), 125 (25), 81 (21), 55 (19), 95 (16), 96 (15), 122 (15), 79 (15), 91 (15), 140 (14), 41 (13), 43 (11)	[203]
3	84 (100), 43 (19), 125 (16), 140 (16), 41 (14), 55 (14), 83 (12), 56 (11), 107 (5)	[201]
4	125 (100), 84 (62), 69 (60), 83 (47), 55 (33), 41 (27), 107 (27), 43 (23), 140 (11)	NIST
5	84 (100), 83 (28), 43 (25), 41 (17), 55 (16), 69 (12), 98 (12), 125 (12), 140 (7), 107 (7)	[201]
6	84 (100), 43 (58), 140 (35), 69 (33), 125 (31), 107 (24), 41 (21), 81 (19), 55 (15), 91 (11), 96 (7), 122 (4)	[201]

Andererseits könnte es sich bei den beiden isomeren Unbekannten auch um Trimethylcyclohexan-Epoxide handeln. Hohler [200] erhielt bei der Epoxidierung isomerer 1,3,3-Trimethylcyclohexene ein Gemisch aus 22 leider nicht näher charakterisierten Epoxiden (MG 140), mit süßlich-fruchtigem bis grün-erdigem Geruch. Das hierbei identifizierte besonders geruchsaktive 1,2-Epoxid unterscheidet sich allerdings im Massenspektrum von den unbekanntem Capsicuminhaltsstoffen. Inwiefern andere Epoxide (1,4-, 1,5-, 2,5-, etc.) in Frage kommen, kann ohne Referenzsubstanzen bzw. ohne weiterführende Untersuchungen der isolierten Verbindungen nicht endgültig geklärt werden. Aufgrund der obigen Überlegungen kann aber davon ausgegangen werden, dass es sich um zwei Isomere mit der Summenformel C₉H₁₆O und einem 1,3,3-Trimethylcyclohexan-Grundgerüst handeln. Dies könnte bedeuten, dass die Komponenten dem Carotinoidabbau entstammen.

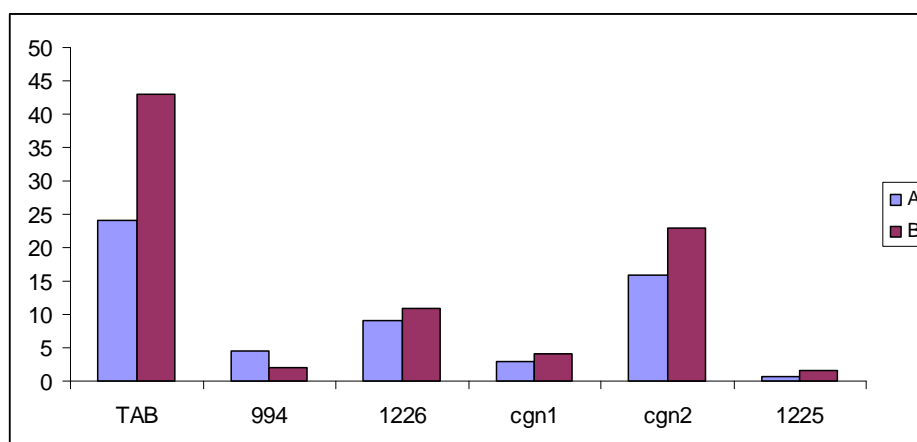


Abbildung 99: Vorkommen der Isomeren A und B (Peakfläche m/e 125 x 10⁶) in verschiedenen Capsicumkultivaren.

Die beiden nicht näher charakterisierbaren Isomeren kommen nicht in *C. annuum* Früchten vor. Den höchsten Gehalt weist *C. frutescens* cv. Tabasco auf. Auch in *C. pubescens* cv. CGN, *C. baccatum* cv. 1226 und *C. chinense* cv. 994 können sie nachgewiesen werden. In *C. pubescens* cv. 1225 finden sich erst nach 2-wöchiger Kühlschrankschlagerung Spuren dieser Verbindungen. Auch beim Kultivar CGN weist eine 14 Tage im Kühlschrank aufbewahrte Frucht (cgn2 in Abb.99) einen deutlich höheren Gehalt auf, als frisch untersuchte Früchte (cgn1). Da Tabasco relativ wenig β -Ionon enthält, scheint hierzu kein biogenetischer Zusammenhang zu bestehen. Wie die Untersuchungen einzelner Kompartimente zeigen, finden sich die beiden isomeren Verbindungen vor allem im Fruchtfleisch und im Exokarp (Tab. 83), wo auch andere Carotinoidabbauprodukte angereichert werden.

Tabelle 83: Gehalt an den Isomeren A und B in verschiedenen Kompartimenten von Capsicumkultivaren (Peakfläche m/e 125×10^6).

Capsicumart	cv.		Isomer A	Isomer B
<i>C. chinense</i>	994	Stengel	2	2
		Exokarp	16	5
		Mesokarp	12	8
		Endokarp	2	2
		Samen	3	3
<i>C. baccatum</i>	1226	Fleisch oben	34	22
		Fleisch Spitze	26	16
		Endokarp	53	34
		Scheidewand	14	13
		Samen	13	13
<i>C. frutescens</i>	Tabasco	Fleisch	83	144
		Samen/Plazenta	8	10

3.5 Sensorischer Beitrag wertgebender Aromastoffe

Zur Abschätzung ihres sensorischen Beitrags erfolgt die geruchliche Bewertung der flüchtigen Inhaltsstoffe durch Sniffing-GC-MS-Analysen. Dabei werden die mittels SPME angereicherten Aromastoffe gaschromatographisch getrennt und simultan dem Massenspektrometer zur Identifizierung und einer Riechmaske zur geruchlichen Beurteilung zugeführt.

Da erfahrungsgemäß zwischen einzelnen Prüfern große Unterschiede in der Geruchs-Empfindlichkeit gegenüber bestimmten Duftstoffen (wie Ionone, Terpene, Ester, Aldehyde und Schwefelverbindungen) bestehen, erfolgt die Beurteilung durch insgesamt 6 Prüfer. Die einzelnen Proben werden dabei zunächst von einer erfahrenen, darin geübten und für die meisten bekannten Riechstoffe empfindlichen Prüferin abgerochen. Die Beurteilung weiterer Proben desselben Kultivars erfolgt dann noch durch andere Prüfer. So soll ein umfassender Überblick über alle potentiellen Riechstoffe erhalten werden. Inwiefern ihr Beitrag in den einzelnen Kultivaren als bedeutend oder eher gering einzustufen ist, ergibt sich aus den quantitativen Daten.

Um die 6 Prüfer auf ihre Aufgabe einzustimmen und mit der zu erwartenden Geruchsvielfalt vertraut zu machen, wird vorab mit Fruchtstücken der Kultivare *C. chinense* cv. 994, *C. baccatum* cv. 1058 und cv. 1226, *C. pubescens* cv. 1225 und CGN eine geruchliche Profilprüfung durchgeführt. Dabei wird zunächst ein Merkmalskatalog erstellt, das heißt Begriffe gesammelt, die die Prüfer spontan mit den jeweiligen Gesamtgeruchseindrücken in Verbindung bringen (Tab. 84).

Tabelle 84: Geruchsmerkmale verschiedener Capsicumkultivare und Anzahl der Nennungen durch 6 Prüfer

Kultivar:	994	1058	1226	1225	CGN
Geruchsmerkmal:					
grün	2	6	6	6	6
Gurke		2	2	4	5
grasig				2	1
Paprika		2	3	2	2
Gemüse		2			1
Erbse		1		1	1
erdig		2	1	2	1
süß	3		1	1	1
säuerlich	2		1		
fruchtig	6		1		
tropisch-exotisch	3		1		
Maracuja	3				
Ananas	1				
blumig			2	2	1
aromatisch		2	2	2	1
würzig	3		1		
pikant	1				
scharf	2				

Hieraus werden dann 8 Merkmale ausgewählt, deren Intensität anhand einer 5-Punkte-Skala (0 = nicht vorhanden, 5 = sehr stark) zu bewerten sind. Die Mittelwerte dieser Beurteilung sind in Abb. 100 wiedergegeben.

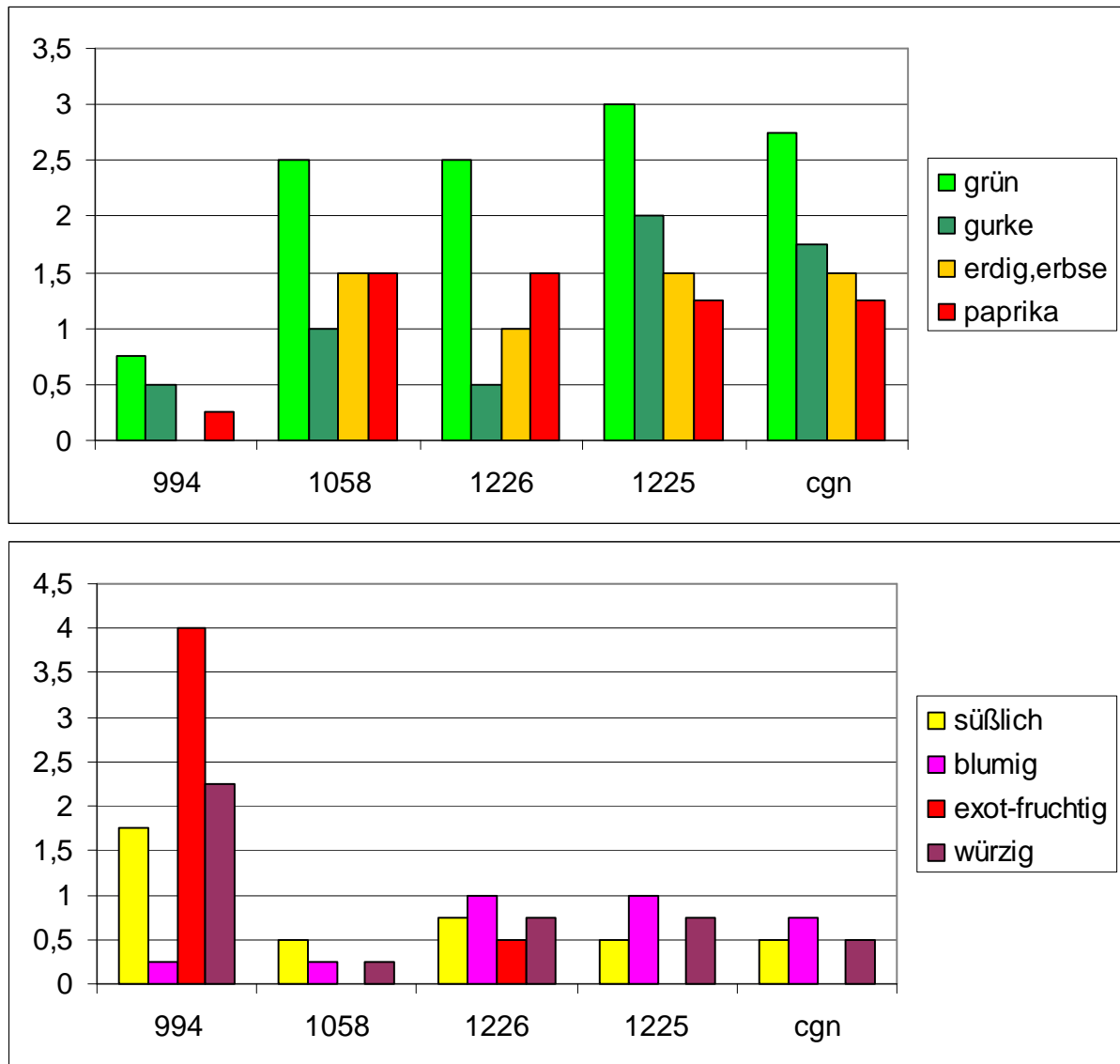


Abbildung 100: Mittelwerte der Intensitätsbeurteilung einzelner Geruchsmerkmale in 5 Capsicumkultivaren durch 6 Prüfer.

Es zeigt sich eine ausgeprägte süßlich, fruchtig-exotisch, würzige Note des *C. chinense* Kultivars, während die *C. baccatum* und *C. pubescens* Kultivare eher grün, erdig, gemüsepaprikaartig eingestuft werden. *C. baccatum* cv. 1226 weist eine leichte Fruchtnote auf und die beiden *C. pubescens* Kultivare zeigen die deutlichste Gurkenote. Zum Vergleich sind in Tab. 85 die wichtigsten Geruchseindrücke der Sniffing-Analysen dieser Kultivare wiedergegeben.

Tabelle 85: Ergebnis der Sniffing-Analysen der Capsicumkultivare 994, 1058, 1226, 1225, CGN (x = deutlich, xx = intensiv, xxx = sehr intensiv)

Verbindung	Geruch	994	1058	1226	1225	CGN
Hexanal	grün			x	x	xx
2Z-Nonenal	grün, fettig, Gurke				x	x
2E,6Z-Nonadienal	grün, frisch, Gurke			x	xx	xxx
2E Nonenal	grün, dumpf, Gurke				xx	xxx
3-Isopropyl-2-Methoxypyrazin	erdig, Erbse				xx	xx
3-sec. Butyl-2-Methoxypyrazin	erdig, grün				x	x
3-Isobutyl-2-Methoxypyrazin	grün, Paprika		xx	xx	xxx	xxx
2-Heptanthiol	grün, Nuß, Benzin	x	xx	xx	x	
2-Pentylthiophen	muffig, modrig			x		
3-Methylbuttersäure	käsig, ranzig	x	x		x	
Methyl-2/3-Methylbutanoat	fruchtig				x	
Ethyl-2/3-Methylbutanoat	fruchtig, süß	x			x	
Ethyl-3-Methylpentanoat	fruchtig, exotisch	x				
Ethyl-4-Methylpentanoat	süß, fruchtig	xxx				
4-Methylpentyl-3-Methylbutanoat	fruchtig, Pfirsich	x				
3-Methyl-2-Butyl-2-Methylpropanoat	süßlich			x		
3-Methyl-2-Butyl-Butanoat	fruchtig			x		
Ectocarpen	grün, stechend	x				
α -Ionon	blumig	x				
7,8-Dihydro- β -Ionon	blumig, fruchtig	x				
β -Ionon	blumig, fruchtig	xxx		x		
α -Pinen	Nadelholz		x	x		
1,8-Cineol	Eukalyptus		x	x		
Linalool	Citrus, blumig		x			
Dimethylanisol	muffig, holzig		x	x		
Guajacol	rauchig, gekocht		x	x		
Sotolon ?	Suppenwürze	x	x	x		x
n.i. RI 1020, m/e 125,140	süß, alkoholisch	x		x		x
n.i. RI 1025, m/e 125,140	süß, alkoholisch			x		x
n.i. RI 1078	Maracuja	xx				

n.i. = nicht identifiziert

Hieraus ist ersichtlich, dass in *C. chinense* Ester wie das Ethyl-4-Methylpentanoat und nor-Carotinoide wie β -Ionon für die stark fruchtige Ausprägung verantwortlich sind. In den *C. baccatum* Kultivaren schaffen 2-Heptanthiol und das 2-Methoxy-Isobutylpyrazin die Gemüsepaprikanote, die von Monoterpenen und Phenolen abgerundet wird. Im Kultivar 1226 sorgen zusätzlich 3-Methyl-2-Butyl-Ester und β -Ionon für eine leicht fruchtige Ausprägung. In den *C. pubescens* Kultivaren dominieren gurkenartig riechende C-9 Aldehyde und Pyrazine das Aroma.

Tabelle 86: Zusammenstellung aller bei Sniffing-Analysen von Capsicumproben wahrgenommener Geruchstoffe

Nr.	RI	Verbindung	Geruchsbeschreibung
1	685-688	1-Penten-3-on	grün, Plastik,
2	770-772	Methyl-2/3-Methylbutanoat	fruchtig
3	800-802	Hexanal	grün
4	811-815	3-Methylbuttersäure	käsigt, ranzig
5	842-845	Ethyl-2/3-Methylbutanoat	fruchtig, süß
6	913-917	Methional	gekochte Kartoffeln
7	923-925	4-Methylpentansäure	käsigt
8	947	n.i.	erdig, muffig, stechend
9	947-949	α -Pinen	Nadelholz
10	949-953	Ethyl-3-Methylpentanoat	fruchtig, exotisch
11	959-961	Ethyl-4-Methylpentanoat	süß, fruchtig, exotisch
12	961-963	3-Methylbut-2-yl-2-Methylpropanoat	süßlich
13	969-972	2-Heptanthiol	brenzlich, nussig, Benzin
14	978-980	1-Octen-3-on	pilzig
15	1006-1008	3-Methylbut-2-yl-Butanoat	fruchtig
16	1019-1023	n.i. (m/e 125, 140, isomer 1)	süß, blumig, Alkohol
17	1024-1027	n.i. (m/e 125, 140, isomer 2)	süß, blumig, Alkohol
18	1045	1,8-Cineol	Eukalyptus
19	1073-1076	Dimethylanisol ?	modrig, holzig
20	1077-1080	n.i.	Maracuja, fruchtig
21	1093-1096	3-Isopropyl-2-Methoxypyrazin	erdig, Erbse, grün
22	1102	Linalool	blumig, citrus
23	1102-1104	Guajacol	gekocht, rauchig
24	1105-1108	Sotolon ?	Suppenwürze
25	1109	4-Methylpentyl-2-Methylpropanoat	fruchtig
26	1148-1152	2Z-Nonenal	grün, fettig, Gurke
27	1153-1157	2,6-E,Z-Nonadienal	grün, Gurke, frisch
28	1160-1163	2E-Nonenal	fettig, Gurke, dumpf
29	1167-1169	Ectocarpin	fruchtig, süß, grün
30	1170	2-Pentyl-Thiophen	muffig, modrig
31	1176-1178	3-sec. Butyl-2-Methoxypyrazin	erdig
32	1185-1190	3-Isobutyl-2-Methoxypyrazin	erdig, Paprika, grün
33	1201-1205	4-Methylpentyl-2/3-Methylbutanoat	Pfirsich, Aprikose
34	1211-1213	Methylsalicylat	süßlich, medizinisch
35	1237-1240	Hexyl-2/3-Methylbutanoat ?	fruchtig
36	1313	4-Methylpentyl-4-Methylpentanoat	leicht fruchtig
37	1323-1325	4-Vinylguajacol ?	rauchig, würzig
38	1350-1355	n.i.	modrig, muffig, erdig
39	1389-1391	n.i. (m/e 95, 125, 110, 101)	parfümartig
40	1435	7,8-Dihydro- α -Ionon	blumig
41	1443-1444	α -Ionon	blumig
42	1456-1458	7,8-Dihydro- β -Ionon	blumig, fruchtig
43	1503-1507	β -Ionon	blumig, Rose, Himbeer
44	1562	n.i.	seifig, muffig, holzig

Für die Geruchseindrücke Nr. 8, 16, 17, 20, 38, 39, 44 kann keine Strukturzuweisung getroffen werden. Bei Nr. 16, 17 und 39 kann jedoch zumindest das Vorliegen typischer Massenfragmente mit dem Auftreten des Geruches in Zusammenhang gebracht werden. Geruch Nr. 19 tritt nur in Proben auf, wo auch Dimethylanisol nachweisbar ist. Bei Nr. 35 könnte es sich auch um das vom Hexyl-2-Methylbutanoat nicht abgetrennte 3Z-Hexenyl-3-Methylbutanoat handeln. Der bekannte Paprika-Inhaltstoff [133] Sotolon (Nr. 24) und das in Lösungsmittellextrakten auch analytisch fassbare 4-Vinylguajacol (Nr. 37) werden anhand des typischen Geruches zur Retentionszeit der Referenzsubstanzen zugeordnet, da die geringe Substanzmenge bei SPME-Analysen nicht für einen massenspektrometrischen Nachweis ausreicht.

Um typische Artefakte handelt es sich offenbar bei 1-Penten-3-on und 1-Octen-3-on. Diese, in einigen frisch untersuchten Proben wahrnehmbaren Geruchsstoffe fehlen bei kürzeren Inkubationszeiten, treten aber z. B. bei wiederholter Probenahme, längerer Lagerung der zerkleinerten Proben oder in aufgetauten Früchten recht deutlich hervor. Dasselbe gilt für Streckeraldehyde, besonders das Methional und in einigen aufgetauten Früchten auch 2- und 3-Methylbutanal und Phenylacetaldehyd.

Die käsig-ranzig riechenden Säuren (3-Methylbuttersäure, 4-Methylpentansäure) treten vor allem in Proben auf, die hohe Estergehalte aufweisen. Sie sind als Begleiter oder Hydrolyseprodukte der Ester aufzufassen und tragen zum Gesamtbuquet frischer Paprikafrüchte nicht wesentlich bei. Auch sie treten besonders in länger inkubierten oder aufgetauten Früchten stärker hervor.

Für das Gemüsepaprika-Aroma essentielle Noten stammen von den Pyrazinen und vom 2-Heptanthiol, wobei eine grüne Note durch die gurkenartig riechenden C-9-Aldehyde und das Hexanal deutlich verstärkt werden kann.

Fruchtige Noten gehen auf besonders geruchsaktive kurzkettige oder mengenmäßig dominierende Ester zurück. Auch der cyclische Kohlenwasserstoff Ectocarpin und das Methylsalicylat leisten in einigen Kultivaren ihren diesbezüglichen Beitrag. Ein wesentlicher Beitrag kommt auch den Ionon-Derivaten zu, die mit ihren blumigen Noten besonders feine Aromanuancen hervorrufen können. Daneben tragen einige Monoterpenverbindungen und phenolische Inhaltsstoffe in verschiedenen Kultivaren zum Gesamtaroma bei.

Mengenmäßig hervortretende Verbindungen wie aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe, Sesquiterpene und die meisten Ester werden bei den Sniffing-Analysen geruchlich nicht wahrgenommen. Es kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, dass diese Verbindungen durch synergistische oder antagonistische Effekte Einfluss auf die Ausprägung des Gesamtbukets haben können.

Einige Geruchsstoffe werden in den vorliegenden Konzentrationen nicht von allen 6 Prüfern wahrgenommen. So wird α -Pinen nur von einem, 1,8-Cineol nur von 2 und die Ionone nur von 3 Prüfern erkannt, während die Pyrazine von allen recht empfindlich detektiert werden. Auch bei Aldehyden und Estern bestehen Unterschiede in der Empfindlichkeit. Die blumige Citrusnote des Linalools wird nur von einer Prüferin klar erkannt, wobei allerdings berücksichtigt werden muss, dass in diesem Retentionszeitbereich andere Geruchsstoffe (2-Methoxy-3-Isopropylpyrazin, Guajacol, Nonanal und Sotolon) eluieren und die Linaloolnote überdecken können.

Um zusätzliche Informationen über die geruchsrelevanten Stoffe zu erhalten, erfolgte mit einigen dieser Aromastoffen auch eine humansensorische Beurteilung der verfügbaren Reinsubstanzen.

3.5.1 Ethyl-4-Methylpentanoat

Die sensorischen Eigenschaften dieses Esters in verschiedenen Konzentrationen (14,4 ppm = 0,1 mM/L bzw. 144 ppm = 1 mM/L) wurden mit 45 Studenten überprüft. Die Prüfer erhielten jeweils 1 ml der Lösungen in einem 4ml-Braunglasfläschchen vorgesetzt und waren angehalten die Intensität von 8 vorgegebenen Merkmalen nach einer 0-5-Punkte Skala zu bewerten. Außerdem wurde die Beliebtheit des wahrgenommenen Gesamteindrucks auf einer Strichskala (-1 = missfällt, 0 = neutral, +1 = gefällt) durch Ankreuzen zum Ausdruck gebracht, dabei ergeben sich im Mittel positive Urteile von +0,62 und +0,57 für die beiden Proben.

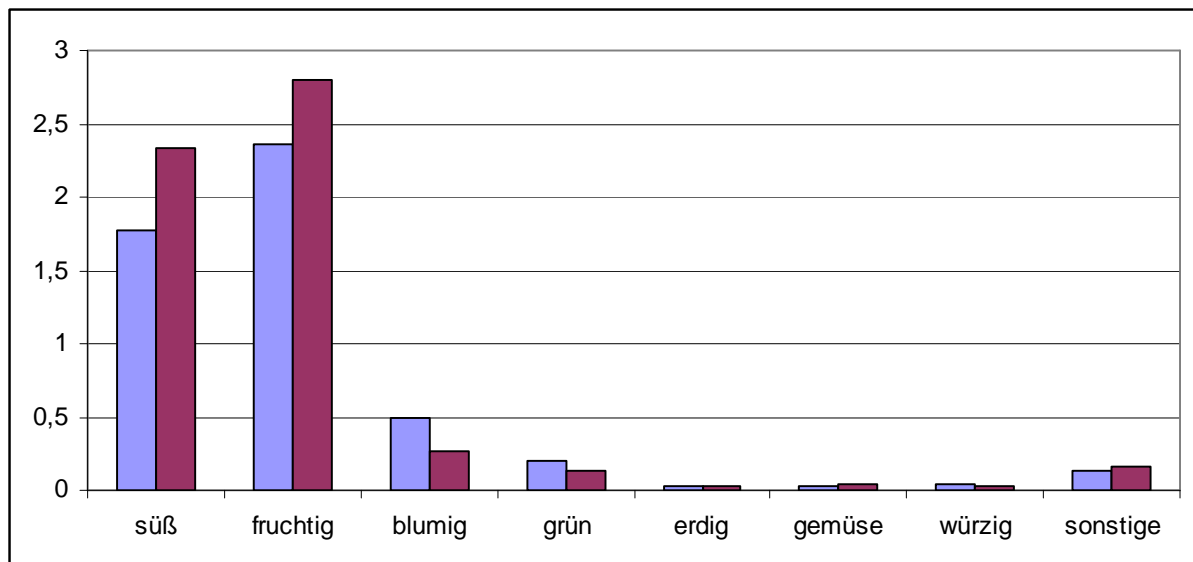


Abbildung 101: Intensität einzelner Geruchsmerkmale wässriger Lösungen von Ethyl-4-Methylpentanoat (links 0,1 mM/L, rechts 1mM/L, 0= nicht vorhanden, 5 = sehr stark, Mittelwert von 45 Prüfern, 27 ♀, 18 ♂, 38 Nichtraucher, 7 Raucher)

Es überwiegen süß-fruchtige Beschreibungen für diesen Ester. In niedriger Konzentration werden ihm auch leicht blumig-grüne Noten zugesprochen (Abb. 101). Unter sonstigen Attributen werden gelegentlich stechend und alkoholisch genannt. Dabei ist zu berücksichtigen dass die Proben synthesebedingt noch geringe Mengen Ethanol enthalten (<5 bzw. < 50 ppm).

Auf die Frage an welche Frucht bzw. Lebensmittel der Geruch erinnert, werden neben Fruchtgummi und Marmelade vor allem Beerenfrüchte (Erdbeere, Himbeere) und exotische Früchte (Ananas, Maracuja) genannt. Eine zweite Prüfergruppe aus 46 Studenten sollten die dabei zusammengetragenen Fruchtattribute detaillierter untersuchen. Die Prüfer erhielten wieder eine wässrige Lösung des Esters (1mM/L) und beurteilten zunächst die Attribute süß (Mittelwert MLW $3,7 \pm 0,9$, 46

Nennungen), fruchtig (Mittelwert MLW $3,9 \pm 0,8$, 46 Nennungen), säuerlich (Mittelwert MLW $1,6 \pm 1,0$, 39 Nennungen) und grün (Mittelwert MLW $0,9 \pm 1,1$, 20 Nennungen) anhand einer 0-5-Punkte Skala. Dann wurden sie befragt an welche der aufgelisteten Früchte (Abb. 102) sie der Geruch erinnert. Auch hier sind Erdbeer, Maracuja, Ananas, Himbeer und exotisch die vorherrschenden Attribute.

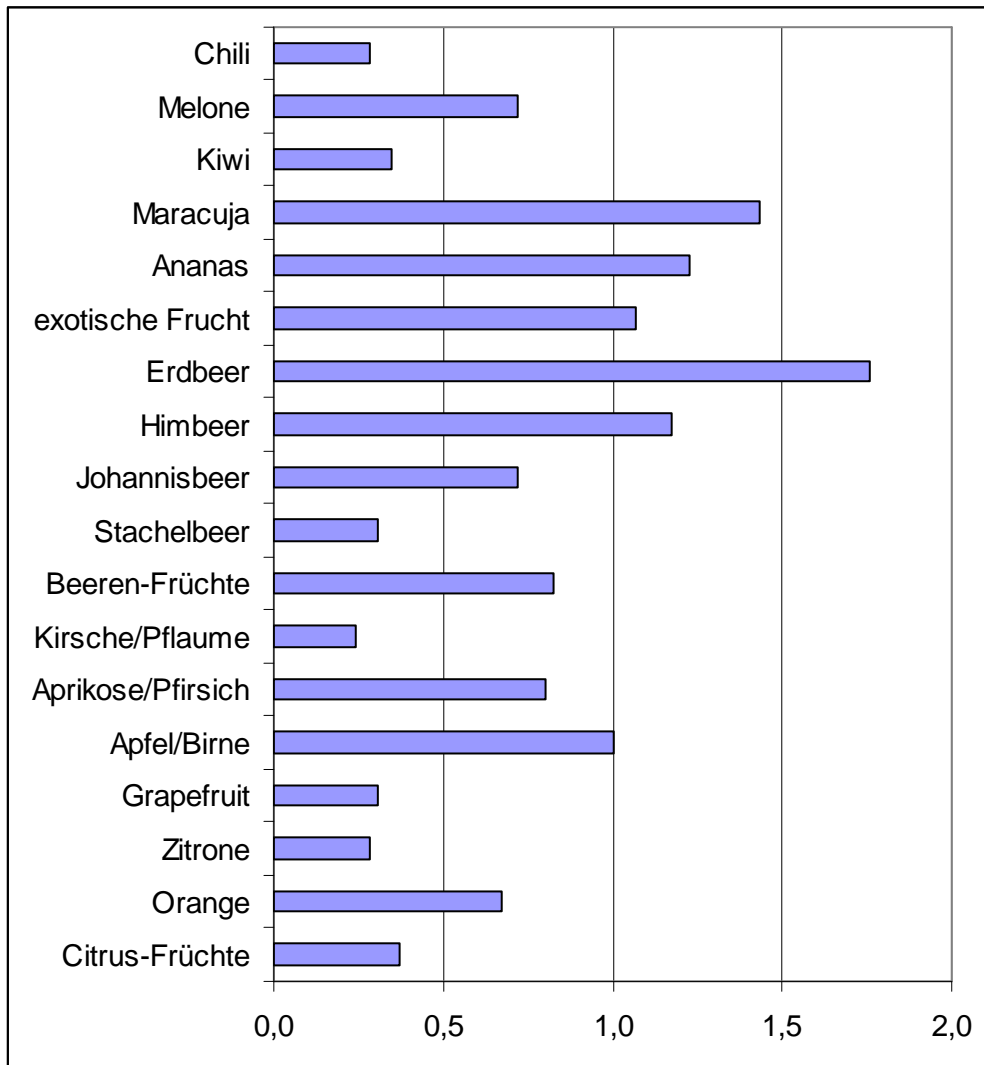


Abbildung 102: Intensität fruchtiger Geruchsmerkmale von Ethyl-4-Methylpentanoat (1mM/L Wasser, 0= nicht vorhanden, 5 = sehr stark, Mittelwert von 46 Prüfern, 29 ♀, 17 ♂, 39 Nichtraucher, 7 Raucher)

3.5.2 β -Ionon

Da sich bei den Sniffing-GC-MS-Analysen herausgestellt hat, dass von den 6 Prüfern nur 3 in der Lage waren β -Ionon geruchlich wahrzunehmen, sollte dies mit einer größeren Prüferzahl nachvollzogen werden.

Hierzu wurden ethanolische Lösungen von β -Ionon (16,6 bzw. 166 $\mu\text{g/ml}$) hergestellt und jeweils 0,1 ml dieser ethanolischen β -Ionon-Lösungen mit 10 ml H_2O verdünnt. Diese Lösungen wurden durch 105 Studenten (56 ♀, 49 ♂, 83 Nichtraucher, 22

Raucher) geruchlich beurteilt. Es konnten nur 101 Urteile ausgewertet werden (Tab. 87), da 4 Prüfer offensichtlich die Proben verwechselt haben (Kontrollprobe A und eine der Proben B bzw. C werden als stark blumig, rosenartig, beerenartig und die andere der Proben B bzw. C als schwach alkoholisch beschrieben).

Tabelle 87: Gehalt an Ethanol und β -Ionon in den Proben-Lösungen (A,B,C).

Lösung	Ethanol [%]	β -Ionon [ppb]
A	1	0
B	1	166
C	1	1666

Bezüglich der Wahrnehmung von β -Ionon lassen sich die Prüfer grob in 4 Gruppen unterteilen (vgl. Tab. 88):

- Prüfer, die β -Ionon in den Proben B und C eindeutig als angenehm, süß, blumig (Rose, Veilchen) und fruchtig (Beerenfrüchte, Himbeere, exotisch), gelegentlich auch als „Damen-Parfüm“ erkennen (**X**)
- Prüfer, die offensichtlich keinen wesentlichen qualitativen geruchlichen Unterschied zwischen den Proben A, B und C feststellen können, also eine β -Ionon-Anosmie aufweisen (**O**).
- Prüfer, die β -Ionon in den Proben B und C als unangenehm, stechend, chemisch, erdig, grün-krautig und medizinisch erkennen (**M**)
- Prüfer, die β -Ionon in Probe B als blumig-fruchtig erkennen, jedoch in der zuletzt dargereichten Probe C kaum mehr etwas wahrnehmen können (**I**)

Tabelle 88: Unterschiedliche Wahrnehmung von β -Ionon (X, M, I, A siehe Text)

Gruppe	Prüfer	%	weiblich	männlich	Nichtraucher	Raucher
X	58	57,4	28	30	42	16
O	23	22,8	16	7	20	3
M	11	10,9	5	6	11	0
I	9	8,9	5	4	6	3
Summe	101	100	54	47	79	22

Diese Ergebnisse lassen den Schluss zu, dass Tabak-Rauchen offenbar keinen wesentlichen Einfluss auf die Geruchsempfindlichkeit gegenüber β -Ionon hat. Im Gegenteil 73 % der Konsumenten dieses nahen Verwandten der Paprika und nur 53 % der Nichtraucher sind recht empfindlich gegenüber dem auch für Tabak typischen Carotinoidabbauprodukt β -Ionon.

Bei der genannten Verkostung wurden die Prüfer gebeten, die Gesamtintensität des Geruches (0= nicht wahrnehmbar, 5 = sehr stark), die Beliebtheit (-1 = unbeliebt, +1 = beliebt) und verschiedene Geruchsmerkmale (süß, fruchtig, blumig, grün, erdig, gemüseartig, würzig, sonstige) zu beurteilen. Die Mittelwerte der Urteile sind nach den vorher definierten Wahrnehmungsgruppen X, O, M und I getrennt in Abb. 103 dargestellt.

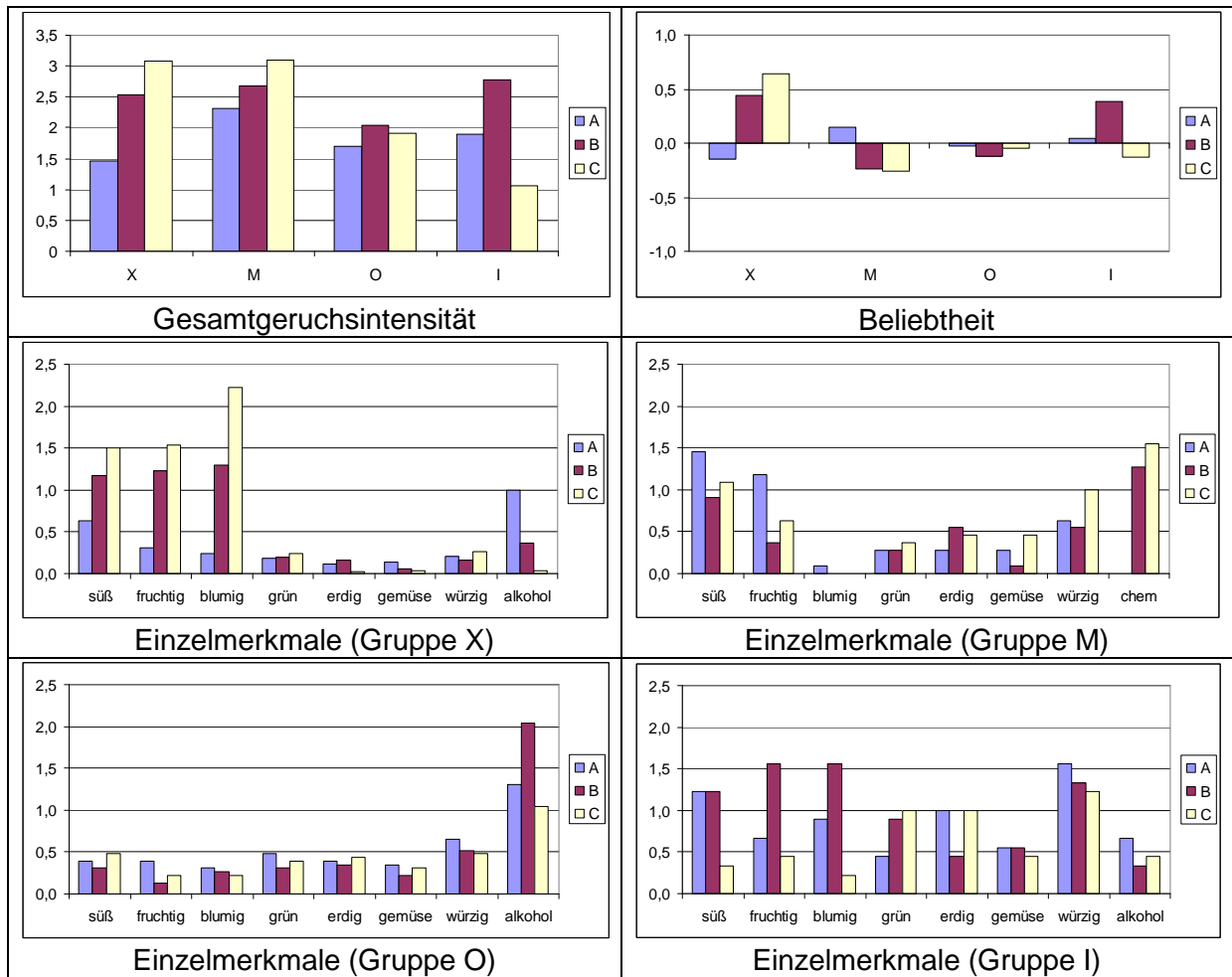


Abbildung 103: Ergebnisse der sensorischen Verkostung von β -Ionon (Proben A-C, Tab. 87) nach Wahrnehmungsgruppen (X, O, M, I) dargestellt.

β -Ionon kann also von Prüfergruppe X (57 % der Prüfer) eindeutig, von Gruppe O (23 % der Prüfer) gar nicht wahrgenommen werden. Gruppe M (11 %) nimmt zwar etwas wahr, empfindet dies aber als eher unangenehm chemisch-medizinisch-krautig. Gruppe I nimmt in Probe B die blumig-fruchtige Note als angenehm war, empfindet Probe C jedoch als schwächer und unangenehmer. Geht man davon aus dass hier kein methodisches Problem aufgrund der hohen Flüchtigkeit und schlechten Wasserlöslichkeit des β -Ionons besteht, könnte bei den Prüfern der Gruppe I eine Sättigung der Geruchsrezeptoren unterstellt werden, welche die Aufnahmefähigkeit bei Probe C deutlich mindert.

Ergänzend sei vermerkt, dass ein im familiären Kreis durchgeführter Geruchstest mit 3 verschiedenen Konzentrationen an β -Ionon (1,6 16,6 und 166 ppb in Probe B, D und E, Ethanolgehalt jeweils 1 %), ergänzt durch 2 Ionon-freie alkoholische Proben (je 1% Ethanol, Probe A und C) interessante genetische Perspektiven eröffnet. Während beide Elternteile die Proben B, D und E zweifelsfrei als Ionon erkennen, ist nur der jüngere der beiden Söhne dazu in der Lage. Der ältere Sohn und seine Großmutter väterlicherseits empfinden keinen Unterschied zwischen den Proben und nehmen allenfalls eine schwach alkoholische Note wahr. Die Vererbung einer β -Ionon-Anosmie ist also nicht dominant, kann aber in der nächsten Generation wieder auftreten.

Zur Beurteilung der anderen Ionone wurde eine Mischung hergestellt und mittels Sniffing-Analyse von den 3 dafür empfindlichen Prüfern bewertet. Den intensivsten Geruch verströmt dabei das β -Ionon mit seiner typischen süß-fruchtigen, an Veilchen, Rose und Himbeere erinnernden Note. Etwas schwächere Duftnoten verströmen 7,8-Dihydro- β -Ionon (mit ähnlich fruchtiger, entfernt an Aprikosen erinnernder Note [204]), α -Ionon (mit ähnlich blumiger und weniger fruchtiger Note) und 7,8-Dihydro- α -Ionon (mit leicht blumiger Note).

3.5.3 3-Isobutyl-2-Methoxypyrazin

3-Isobutyl-2-Methoxypyrazin wird bei Geruchstests mit Studenten in der Regel gut wahrgenommen. Die häufigsten Beschreibungen sind: erdig (13), muffig-modrig (17), faulig (5), grün, Gras, Laub (17), Blumen, Kräuter (7), Garten, Pflanzen (11), Salat (7), Gemüse (10), Erbsen, Bohnen (8) und Paprika (11 Nennungen von 80 Prüfern). 8 Prüfer empfinden den Geruch als stechend unangenehm, 3 Prüfer nehmen gar nichts war.

Derselben Prüfergruppe (57 ♀, 33 ♂) wurde auch eine Mischung aus dem Pyrazin und β -Ionon (je 0,1 mM/L) vorgesetzt. Dabei erkennen 22 Prüfer (27,5 %) keinen geruchlichen Unterschied zur reinen Pyrazin-Probe, nehmen also offenbar das Ionon in der Mischung nicht wahr. 15 Prüfer (19 %) empfinden den Geruch ähnlich erdig-grün, aber deutlich süßer bzw. blumiger wie die Pyrazin-Probe. 23 Prüfer (29 %) nehmen lediglich die süße, blumig-fruchtige Ionon-Note wahr. 17 Prüfer erkennen zwar einen Unterschied, ihre Beschreibungen deuten aber weder auf die erdig-grüne Pyrazin-Note, noch auf das β -Ionon hin. 3 Prüfer riechen gar nichts.

In einer weiteren Verkostung wurden die Geruchsprofile dieses Pyrazins und des Ethyl-4-Methylpentanoates miteinander verglichen (Abb. 104). Die Gesamtintensität des Geruches wird mit durchschnittlich 3,7 (Ester) und 3,8 (Pyrazin) recht ähnlich eingestuft (0 = nicht vorhanden, 5 = sehr stark). Bei der Beliebtheitsprüfung (missfällt = -1, gefällt = +1) schneidet der Ester mit +0,44 deutlich besser ab als das Pyrazin mit -0,20.

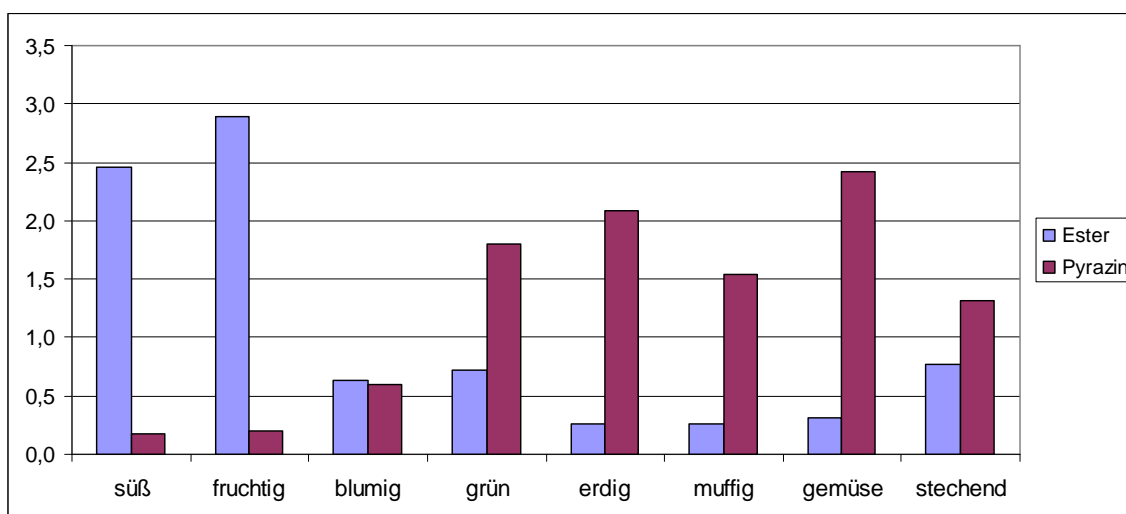


Abbildung 104: Intensität einzelner Geruchsmerkmale wässriger Lösungen von Ethyl-4-Methylpentanoat (links, 1 mM/L) und 3-Isobutyl-2-Methoxypyrazin (rechts, 1 mM/L, 0= nicht vorhanden, 5 = sehr stark, Mittelwert von 35 Prüfern, 18 ♀, 17 ♂)

Weiterhin wurden die geruchlichen Eigenschaften der in Capsicumfrüchten vorliegenden Pyrazine durch Sniffing-Analyse von Referenzsubstanzen überprüft (Tab. 89). Die Beschreibungen decken sich mit den bei Sniffing-Analysen der Capsicumproben wahrgenommenen Gerüchen.

Tabelle 89: Geruchsbeschreibungen von Methoxypyrazin-Referenzsubstanzen bei der Sniffing-Analyse

2-Methoxy-Pyrazin	Elutionsbereich [min:sec]	Geruch [min:sec]	Beschreibung
3-Isopropyl-	8:05-8:13	8:05-8:15	grün, Erbse, Gemüse
3-sec. Butyl-	10:16-10:27	10:16-10:32	erdig, grün, Gemüse
3-Isobutyl-	10:32-10:46	10:33-10:48	grün, Paprika, erdig,

3.5.4 2-Heptanthiol

2-Heptanthiol das Literaturangaben [114] zufolge „schwefelig, zwiebelartig, pilzartig und in niedriger Konzentration fruchtig, gemüseartig, paprikaartig“ riechen soll, wird bei Sniffing-Analysen von Capsicumproben, welche das Thiol enthalten, gut wahrgenommen. Das entsprechende 2-Heptyl-Methylsulfid wird sensorisch offenbar in den vorliegenden Konzentrationen nicht wahrgenommen (wenngleich im Kultivar *C. chinense* cv. 994 genau zu dieser Retentionszeit ein angenehmer „maracuja-artiger“ Geruch auftritt, obwohl das Sulfid nicht nachweisbar ist, wogegen in cv. Jalapeno zwar relativ viel Sulfid vorliegt, aber kein Geruch registriert wird).

Die Geruchsbeschreibungen für das Heptanthiol zeigen gewisse individuelle Unterschiede sowie eine Konzentrationsabhängigkeit. Prüfer M beurteilt das Thiol in niedriger Konzentration als „unangenehm grün, an Schmieröl erinnernd“, um es in höherer Konzentration als „brenzlig, röstig, an gebrannte Mandeln“ und in sehr hoher Konzentration als „nussig“ einzustufen. Prüfer S dagegen geht in seinen Beschreibungen von „kerosinartig“ über „brenzlig“ zu „Pommes frites“. Prüfer C erkennt niedrige Konzentrationen des Thiols als „erdig“ und ordnet ihm sogar „blumige paprikaartige“ Attribute zu. Prüfer K assoziiert selbst höhere Konzentrationen mit einer „aromatischen, etwas an Benzin erinnernden“ Note. Allen gemeinsam scheint eine Grundempfindung zu sein, die eher an Mineralöl erinnert, wobei Assoziationen mit Paprika bzw. Nüssen durchaus positive Wertungen darstellen.

3.5.5 Methylsalicylat

Der Methylester der Salicylsäure wird wegen seines charakteristischen Geruches und Geschmackes auch als „Wintergrünöl“ bezeichnet. Der „Wintergrün“-Strauch (*Gaultheria procumbens*) gehört zur Familie der Heidekrautgewächse (Ericaceae) und ist besonders reich an diesem Ester [205]. In den meisten Publikationen wird der Geruch des Methylsalicylates als „Wintergrün“-artig angegeben [102,109], worunter sich jemand, der mit dieser Pflanze nicht vertraut ist, wenig vorstellen kann.

Aus diesem Grund wurde mit 5 Prüfpersonen versucht diesen Geruch näher zu charakterisieren. Als Geruchsattribute werden dabei frisch, süß, fruchtig, medizinisch und phenolisch genannt. Eine Prüferin wird dabei an eine bestimmte Kaugummisorte erinnert. Wie das Aromaprofil (Abb. 105) zeigt, ist das Attribut „grün“ nur relativ schwach ausgeprägt. Die Bezeichnung „wintergrünartig“ für diesen Geruch ist daher eher irreführend.

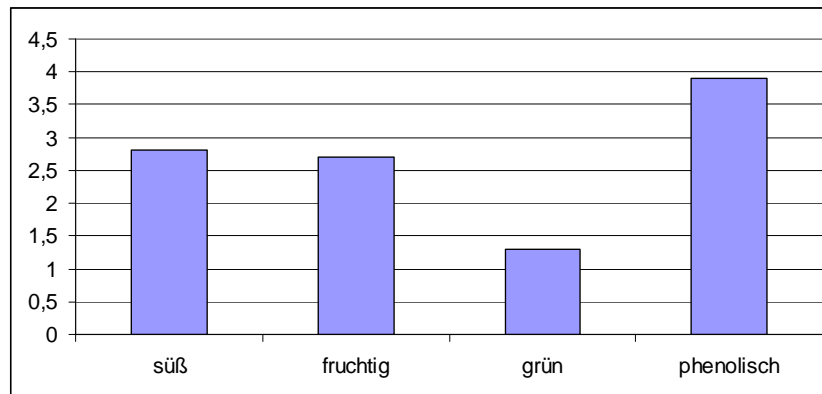


Abbildung 105: Aromaprofil von Methylsalicylat (Mittelwerte von 5 Urteilen, 0 = nicht vorhanden, 5 = sehr stark)

Bei Sniffing-Analysen der *C. frutescens* Kultivare Laotian, Cayena und Tabasco, in denen besonders viel Methylsalicylat vorliegt, wird ein „künstlich süßer, bonbonartiger medizinischer“ Eindruck wahrgenommen, der von den Prüfern auch mit Kräuterextrakten, Erkältungsmedizin bzw. Pfefferminz-Zahnpasta in Verbindung gebracht wird.

3.5.6 Ectocarpen

Der Geruch des Ectocarpen wird bei Sniffing-Analysen der *C. chinense* und *C. frutescens* Kultivare als „stechend-grün“, „grün“ und „süßlich“, in niedriger Konzentration als „an Schwimmbad erinnernd“ beschrieben. Eine Prüferin bezeichnet ihn sogar als „süß-fruchtig“. Die in höherer Konzentration mittels Sniffing-GC-MS abgerochene Referenzsubstanz wird von denselben Prüfern als „stechend-grün, an Tannenholz erinnernd“, „süßlich-grün“ bzw. als „süß-fruchtig, entfernt an Ananas erinnernd“ beschrieben. Eine Profilanalyse des Geruches der Referenzsubstanz war nicht möglich, da sich bei den Sniffing-Analysen gezeigt hat, dass die Ectocarpenreferenz von geringen Mengen des äußerst geruchsaktiven 1,3,5-Undecatriens begleitet wird, das mit seiner starken tropisch-fruchtigen Ananasnote der Referenzlösung ihren Charakter aufdrängt.

3.6 Methodenvergleich

Um die Eignung der SPME zur Untersuchung des Paprikaaromas beurteilen zu können, soll diese neue Anreicherungstechnik mit herkömmlichen Extraktions- bzw. Destillationsverfahren zur Aromastoffisolierung verglichen werden.

3.6.1 Lösungsmittlextraktion

Die Extraktion von 10,75 g zerkleinerten Chilis (cv. 994) erfolgt mit Pentan-Dichlormethan (2:1). Zur GC-MS-Analyse werden 2 µl des auf ca. 0,2 ml aufkonzentrierten organischen Extraktes injiziert und die Ergebnisse mit der SPME Analysen von zerkleinerten Chilis (3 g) verglichen. Die Inkubationstemperatur für die SPME beträgt 25°C bzw. 40°C. Bei der 40°C-Probe wird die Messung desselben Fruchtmaterials nach 1 Stunde wiederholt (40°C W, siehe Tab. 90). Der quantitative Vergleich erfolgt anhand von gut abgetrennten Hauptkomponenten.

Tabelle 90: Vergleich der Zusammensetzung von Lösungsmittlextrakt (LSM) und SPME-Analyse von Früchten des Kultivars *C. chinense* cv. 994 (Peakflächen x 10⁸)

RI	Aromastoffe	LSM	SPME	SPME	SPME
			25°C	40°C	40°C W
811	3-Methylbuttersäure	16	0,5	2,1	3,2
830	4-Methylpentan-1-ol	15	11	22	22
882	p/m-Xylol	13	0,2	0,3	0,3
924	4-Methylpentansäure	19	1	6	9
1048	E-β-Ocimen	0,3	3	9	8
1108	4-Methylpentyl-2-Methylpropanoat	30	110	136	89
1200	4-Methylpentyl-2-Methylbutanoat	114	244	343	315
1205	4-Methylpentyl-3-Methylbutanoat	283	461	692	614
1233	3Z-Hexenyl-2/3-Methylbutanoat	46	201	211	182
1240	Hexyl-3-Methylbutanoat	76	206	294	284
1305	8-Methyl-6E-Nonensäure	17			
1313	4-Methylpentyl-4-Methylpentanoat	290	501	613	524
1346	3Z-Hexenyl-4-Methylpentanoat	23	95	84	60
1350	Hexyl-4-Methylpentanoat	46	211	206	175
1359	4-Methylpentyl-4-Methyl-2-Pentenoat	4	18	27	25
1363	2-Methyltridecan	20	101	149	128
1370	α-Cubeben	13	69	128	115
1386	6-Methyl-4-Heptenyl-3-Methylbutanoat	38	181	198	184
1413	β-Cubeben	38	107	118	98
1446	2-Methyltetradecan	224	444	582	575
1465	2-Methyltetradecan	117	281	348	337
1504	β-Ionon	16	20	45	45
1512	Germacren D	77	231	217	208
1585	Dendrolasin	25	54	37	40
1600	Hexadecan	83	100	149	163
1663	2-Methylhexadecan	42	51	69	94
1691	4-Methylpentyl-8-Methyl-6-Nonenoat	46	25	45	52
1803	Vanillyl-3-Methylbutanoat	21			
2163	N-Methyl-14-Methylpentadecanamid	12			
2302	Vanillyl-8-Methyl-6-Nonenoat	68			

Die SPME-Messung bei 40°C liefert höhere Werte als bei 25°C. Die Wiederholung der Messung führt zu vergleichbaren Werten, wobei etwas niedrigere Werte bei den meisten leichter flüchtigen Komponenten (RI < 1400) und etwas höhere Werte bei schwerer flüchtigen Inhaltsstoffen beobachtet werden.

Es zeigt sich das unter den gewählten Bedingungen die SPME jeweils deutlich höhere Peak-Flächenwerte für die meisten Aromastoffe (Mono- und Sesquiterpene, β -Ionon, aliphatische Kohlenwasserstoffe und Ester) liefert. Lediglich freie Säuren und länger-kettige Verbindungen (RI > 1700) werden schlechter erfasst. Da diese Stoffe weniger flüchtig sind, dürfte ihr Geruchsbeitrag zu vernachlässigen sein. Die SPME ist also durchaus zur raschen Beurteilung der aromarelevanten Inhaltsstoffe geeignet. Dies ergibt sich auch aus der Sniffing-Analyse des Lösungsmittel-extraktes. Hier werden weit weniger Gerüche erfasst. Allerdings treten kurz-kettige freie Säuren und 4-Vinylguajakol im Lösungsmittel-extrakt geruchlich stärker hervor. Dabei ist allerdings zu bedenken, dass diese Stoffe auch durch Hydrolyse bei der Extraktion entstanden sein könnten und daher für das originäre Fruchtaroma unbedeutend sind.

Um den mittels SPME erfassten Flüchtigkeitsbereich näher einzugrenzen, sind in Abb. 106 die Peakflächenwerte der n-Alkane im Lösungsmittel-extrakt und in der SPME-Messung bei 40°C verglichen. Die gemessenen Peakflächenwerte des Lösungsmittel-extraktes sind dabei jeweils als 100% gesetzt. Es bestätigt sich dabei, dass Substanzen mit RI > 1700 deutlich schlechter erfasst werden.

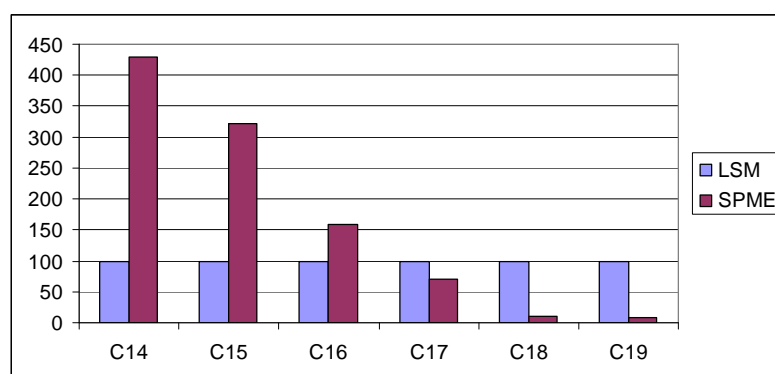


Abbildung 106: Verhältnis der Peakflächen der n-Alkane bei Lösungsmittel-extraktion (LSM) und SPME-Analyse von Capsicumfrüchten (cv. 994).

In einem weiteren Versuch wurden 3 g Capsicumfrüchte (*C. annuum* cv. Aci sivri) einer SPME-Analyse unterzogen, das Fruchtmaterial anschließend mit Pentan-Dichlormethan (2:1) extrahiert und die organische Phase ebenfalls auf ca. 0,2 ml aufkonzentriert. Die Ergebnisse sind in Tab. 91 zusammengestellt. Auch hier zeigt sich, dass die SPME sogar bis RI 1800 wesentlich empfindlicher ist, besonders bei geruchsaktiven Stoffen wie 2-Heptanthiol, 2-Methoxy-3-Isobutylpyrazin, β -Ionon, Ectocarpen und den Estern.

Ein großer Nachteil der Lösungsmittel-extrakte ist ihr Capsaicinoidgehalt. Auf der für die Sniffing-Analysen optimierten Dickfilmtrennsäule eluiert selbiges erst nach etwa 75 min als lang anhaltender nachhängender Peak. In scharfen Kultivaren wie cv. 994 reicht eine Gesamtanalysenzeit von 150 min nicht aus, die Capsaicinoide vollständig zu eluieren, was zu einem erhöhten Grundlinienrauschen mit charakteristischen Capsaicinoidmassen im nachfolgenden Analysenlauf führt.

Tabelle 91: Vergleich der Zusammensetzung von Lösungsmittelextrakt (LSM) und SPME-Analyse von 3 g Fruchtmaterial des Kultivars *C. annuum* cv. Aci sivri (Peakflächen x 10⁸)

RI		LSM	SPME
781	Toluol	1	3
882	p/m-Xylol	7	1
970	2-Heptanthiol	0	0,3
974	p/m-Ethyltoluol	1	5
1041	Limonen	1	3
1048	E-β-Ocimen	0	12
1109	4-Methylpentyl-2-Methylpropanoat	0	14
1168	Ectocarpin	0	0,3
1187	2-Methoxy-3-Isobutylpyrazin	0	0,4
1201	4-Methylpentyl-2-Methylbutanoat	1	133
1205	4-Methylpentyl-3-Methylbutanoat	1	168
1313	4-Methylpentyl-4-Methylpentanoat	2	234
1365	2-Methyltridecan	10	441
1400	Tetradecan	5	86
1402	α-Copaen	2	124
1447	2-Methyltetradec-3en	7	365
1465	2-Methyltetradecan	14	425
1500	Pentadecan	4	142
1504	β-Ionon	0,4	45
1515	γ-Himachalen	10	397
1566	2-Methylpentadecan	9	244
1590	3-Methylbutyl-8-Methyl-6-Nonenoat	2	60
1600	Hexadecan	13	143
1609	3-Methylbutyl-8-Methylnonanoat	5	43
1665	2-Methylhexadecan	11	167
1691	4-Methylpentyl-8-Methyl-6-Nonenoat	5	56
1700	Heptadecan	12	125
1709	4-Methylpentyl-8-Methylnonanoat	6	42
1763	2-Methylheptadecan	4,5	32
1800	Octadecan	7	6
1900	Nonadecan	6	6
1961	2-Methylnonadecan	8	3
2000	Eicosan	6	1
2165	N-Methyl-14-Methylpentadecanamid	343	0

3.6.2 Simultane-Destillation-Extraktion

Um das Problem mit den Capsaicinoiden zu vermeiden, bietet sich eine destillative Abtrennung der Aromastoffe an. Als Standard-Methode wird dabei die simultane Destillation-Extraktion (SDE) mit einer modifizierten Lickens-Nickersen-Apparatur (2h, Ether) angewendet. Dazu werden 150 g aufgetautes und zerkleinertes Fruchtmaterial des Kultivars Aci sivri verwendet, der organische Extrakt auf ca. 0,2 ml aufkonzentriert und davon 2µl injiziert. Parallel dazu werden 4 g desselben Fruchtmaterials einer SPME-Analyse unterzogen. Die Ergebnisse sind in Tab. 92, der Übersichtlichkeit halber in 3 Gruppen sortiert wiedergegeben.

Tabelle 92: Vergleich der Zusammensetzung von SDE- und SPME-Analyse von Früchten des Kultivars *C. annuum* cv. *Aci sivri* (Peakflächen x 10⁸)

	SDE (150g)	SPME (4g)
Methional	0,8	0,2
Phenylacetaldehyd	4,2	0,2
N-Methylpyrrol	4,7	1,8
4-Vinylguajacol	3,4	0
Furfural	3,5	0
Furfurol	2,5	0
2E-Nonenal	4,5	0,4
2,4-E,E-Decadienal	0,6	0,1
3/2-Methylbuttersäure	6,1	0
Linalool	8,3	0,2
α-Terpineol	1,5	0
p/m-Xylol	3,7	2,6
n.i. m/e 95,125,101	12,7	3,5
2-Heptanthiol	0	0,2
3-Isobutyl-2-Methoxypyrazin	0,1	1,6
Hexanal	1	83,9
2E-Hexenal	0,3	3,8
2-Pentylfuran	0,6	11,3
4-Methylpentanol	0,2	2,0
Toluol	0,3	4,0
γ-Himachalen	13,1	47,6
β-Himachalen	3,9	11,6
4-Methylpentyl-2/3-Methylbutanoat	0,4	5,5
4-Methylpentyl-4-Methylpentanoat	1,8	6,4
2-Methyltridecan	8,6	83,1
2-Methyltetradec-3-en	8,7	62,8
2-Methyltetradecan	14,5	74,8
Pentadecan	4,8	15,1
2-Methylpentadecan	10,4	34,7
Hexadecan	9,4	19,3
2-Methylhexadecan	17,6	20,5
Heptadecan	22,8	14,9
2-Methylheptadecan	10,7	2,9
Nonadecan	10,1	0,5
4-Methylpentyl-8-Methyl-6-Nonenoat	6,4	1,6
4-Methylpentyl-8-Methylnonanoat	3,8	1,2
N-Methyl-14-Methylpentadecanamid	130,9	0

Die erste Gruppe umfasst Komponenten, die bei der SDE in höherer Konzentration erfasst werden. Dazu zählen typische thermische Artefakte, z.B. Streckeraldehyde wie Methional und Phenylacetaldehyd, die Maillard-Reaktionsprodukte Furfural und Furfurol, sowie die Fettsäureabbauprodukte 2E-Nonenal und 2,4-E,E-Decadienal. Auch N-Methylpyrrol, 4-Vinylguajacol, die Methylbuttersäuren und Terpenalkohole finden sich in dieser Gruppe. Letztere könnten beim Destillieren aus Glykosiden freigesetzt worden sein.

Die zweite Gruppe umfasst Stoffe die durch SPME besser erfasst werden. Hierzu zählen typische originäre Paprika-Aromastoffe wie 2-Heptanthiol, 2-Methoxy-3-Isobutylpyrazin, Sesquiterpene, Ester und aliphatische Kohlenwasserstoffe ($RI < 1700$). Etwas ungewöhnlich ist der höhere Gehalt an den Lipoxidase-Spaltprodukten Hexanal und 2E-Hexenal bei der SPME. Inwiefern hier durch den Destillationsprozeß Flüchtigkeitsverluste oder eine Inhibierung der Lipoxidase verantwortlich sind, kann nicht abschließend geklärt werden.

In der dritten Gruppe sind Ester und Kohlenwasserstoffe ($RI > 1700$), die aufgrund ihrer geringeren Flüchtigkeit bei der SDE (100°C) besser erfasst werden als unter den Bedingungen der SPME (40°C). Diese Ergebnisse decken sich mit den Befunden der Lösungsmittelextraktion. Auch N-Methyl-14-Methylpentadecanamid kann im Gegensatz zur SPME mit SDE gut angereichert werden, während die Capsaicinoide nur mit Lösungsmittelextraktion zu gewinnen sind.

Auch hier ist die SPME trotz der weit größeren Probenmenge zur SDE für die aromarelevanten Inhaltsstoffe frischer Paprikafrüchte empfindlicher. Ein großer Nachteil der SDE ist die Bildung von z.T. geruchsaktiven Artefakten. Interessant ist jedoch die beobachtete Anreicherung von Monoterpenalkoholen wie Linalool bei der SDE. Daher soll ergänzend zu diesem Vergleich untersucht werden, ob Capsicumfrüchte glykosidisch gebundene Inhaltsstoffe enthalten.

3.6.3 Glykoside in Capsicumfrüchten

In vielen Früchten liegen wertgebende Aromastoffe nicht nur in freier Form, sondern auch in gebundener und damit nicht aromawirksamer Form vor. Alkohole sind dabei häufig glykosidisch an Zuckermoleküle gebunden. Hieraus können sie dann entweder enzymatisch oder durch thermische Behandlung freigesetzt werden, um ihren Aromabeitrag zu leisten.

Um festzustellen ob Capsicumfrüchte auch Glykoside enthalten, wird dasselbe Fruchtmaterial wie im Vergleich SDE mit SPME verwendet. Dazu werden 4 g Fruchtmaterial mit einer wässrigen Lösung glykosidspaltender Enzyme versetzt und nach 1 bzw. 3 Tagen mittels SPME auf eventuell freigesetzte Aglykone untersucht. Parallel dazu werden ebenfalls 4 g des Materials nur mit Wasser versetzt und ebenso untersucht. Die meisten paprikatypischen Inhaltsstoffe, wie 2-Heptanthiol, 2-Methoxy-4-Isobutylpyrazin, Monoterpenkohlenwasserstoffe wie Limonen, 1,8-Cineol, Ester und die meisten Aldehyde nehmen während der 3-tägigen Inkubation deutlich ab (Tab. 93). Dasselbe lässt sich in der nicht enzymversetzten Kontrollprobe beobachten. Nur β -Ionon, welches in der mit Enzym versetzten Probe erhalten bleibt, zeigt lediglich in der Kontrollprobe eine eher abnehmende Tendenz.

Deutliche Anstiege weisen verglichen zur Kontrollprobe Essigsäure, 2E-Hexenal und die Streckeraldehyde auf. Da es sich dabei nicht um typische Aglykone handelt und vor allem letztere auf den Abbau von Aminosäuren, die sich auch in den zugesetzten Enzymen finden, zurückgehen, sollen sie im weiteren unberücksichtigt aber nicht unerwähnt bleiben.

Tabelle 93: Veränderungen der Aromastoffzusammensetzung nach 3-tägiger Inkubation von Fruchtmaterial des Kultivars *C. annuum* cv. Aci sivri mit Glykosid-spaltenden Enzymen (Peakflächen ausgewählter Massenfragmente (m/e) x 10⁶)

	m/e	0d	1d	3d
Hexanal	44	748	342	104
2E-Octenal	83	50	14	2
2-Heptanthiol	132	4	1	0
2-Methoxy-3-Isobutylpyrazin	124	33	14	10
Limonen	136	15	3	1
1,8-Cineol	154	5	0	0
4-Methylpentyl-4-Methylpentanoat	117	56	28	12
β-Ionon	177	4	5	6
Essigsäure	60	0	510	1780
2E-Hexenal	98	13	39	81
2/3-Methylbutanal	58	22	93	132
Methional	48	1	15	27
Phenylacetaldehyd	120	4	17	36
Benzylalkohol	108	3	17	33
2-Phenylethanol	122	1	9	11
3-Methylbutanol	70	13	65	100
4-Methylpentanol	56	137	749	566
Hexanol	84	11	16	26
2-Heptanol	45	0	95	169
1-Octen-3-ol	57	0	10	21
Linalool	71	0	33	148
2,6-Dimethyl-3,7-Octadien-2,6-diol	67	0	27	36
nor-Furaneol	114	0	33	113
Furaneol	128	0	11	41
Maltol	126	0	104	166
5-Hydroxy-5,6-Dihydromaltol	144	0	121	362
Hydroxy-Methyl-Furfural (HMF)	126	0	0	40

Bei Benzylalkohol, 2-Phenylethanol, 3-Methylbutanol, 4-Methylpentanol, Hexanol, 2-Heptanol, 1-Octen-3-ol, Linalool und 2,6-Dimethyl-3,7-Octadien-2,6-diol handelt es sich um Alkohole, die aus Glykosiden freigesetzt werden können. Mit Ausnahme des auch bei Gärungsprozessen gebildeten 3-Methylbutanols liegen diese Alkohole in den Kontrollproben nicht vor oder zeigen wie 4-Methylpentanol eine deutlichere abnehmende Tendenz (1d: 54, 3d: 36 x10⁶).

Verbindungen wie nor-Furaneol, Furaneol, Maltol, Hydroxydihydromaltol und HMF können auch aus den bei der Glykosidhydrolyse freigesetzten Zuckern im Rahmen der Maillard-Reaktion gebildet werden. Andererseits ist bekannt, dass der potente Geruchsstoff Furaneol z.B. in einigen Beerenfrüchten auch glykosidisch gebunden vorliegt.

Zumindest der höhere Linalool-Gehalt der SDE-Probe lässt sich aufgrund dieser Befunde auf glykosidisch gebundenes, thermisch freigesetztes Linalool zurückführen.

4 Diskussion

*„Mein Freund, es sind allhier die Dinge
gleichviel, ob grosse, ob geringe,
im Wesentlichen so verpackt,
dass man sie nicht wie Nüsse knackt“*
Wilhelm Busch

Die Früchte von 20 Capsicumkultivaren wurden im vorangehenden Teil dieser Arbeit hinsichtlich ihrer optischen Erscheinung, ihres Schärfegrades und Aromas umfassend charakterisiert. Neben zahlreichen Scharfstoffen und höhersiedenden Bestandteilen konnten mittels SPME Analyse mehr als 340 flüchtige Verbindungen erfasst werden. Zum größten Teil gelang es diese Komponenten zu identifizieren bzw. zumindest Strukturvorschläge dafür zu erarbeiten. Der sensorische Beitrag wertgebender Aromastoffe wurde mittels Sniffing-Analysen und begleitenden humansensorischen Verkostungen von Reinsubstanzen erforscht und hinreichend dokumentiert.

Im Folgenden sollen nun die Eignung der SPME zur Aromastoffanalytik von Capsicumfrüchten, besondere Eigenschaften und mögliche Biosynthesewege von als wertgebend erkannten Inhaltsstoffen sowie die unterschiedliche Zusammensetzung und geruchliche Ausprägung der einzelnen Kultivare diskutiert werden.

4.1 Eignung der SPME zur Aromastoffanalyse

Die Ergebnisse dieser Studie zeigen klar die Vorteile der SPME-Analyse gegenüber klassischen Verfahren der Aromanalytik, wie Headspace-Analyse, Extraktion mit organischen Lösungsmitteln und simultaner Destillation-Extraktion (SDE) auf. Die Empfindlichkeit gegenüber den, beim Einatmen durch die Nase und beim Zerkauen retronasal wahrgenommenen aromawirksamen Komponenten ist trotz der vergleichsweise geringen Probenmengen für die SPME beachtlich und unter den untersuchten Bedingungen allen anderen Verfahren klar überlegen.

Gegenüber klassischen anreichernden Headspace-Verfahren kann die SPME-Analyse mit wesentlich geringerem apparativem Aufwand betrieben werden. Auch analytisch störende, meist schwerflüchtige Bestandteile wie freie Fettsäuren und die scharf schmeckenden Capsaicinoide, die in Lösungsmittel-extrakten problematisch sein können, werden bei der SPME-Analyse vermieden. Ebenso kann die, bei der SDE typische, durch die thermische Belastung induzierte Artefaktbildung (z.B. geruchsaktive Streckeraldehyde, Autoxidationsaldehyde, Glykosidspaltprodukte) unter geeigneten SPME-Bedingungen eliminiert werden.

Die SPME-Analyse ist darüber hinaus hervorragend geeignet dynamische Prozesse wie die Lagerung zerkleinerten Probenmaterials oder die Inkubation mit glykosidspaltenden Enzymen, ohne großen apparativen Aufwand zu verfolgen. Hier nicht wiedergegebene Ergebnisse zeigen auch, dass sich der Verlauf der Trocknung damit gut verfolgen lässt. Nachteilig ist allenfalls der Umstand, dass eine exakte Quantifizierung wegen der Aufnahmefähigkeit des Adsorptionsmaterials und der

Dynamik der Gleichgewichtseinstellungen praktisch nicht möglich ist, jedoch für vergleichende Untersuchungen durchaus brauchbare, weitgehend reproduzierbare Ergebnisse erhalten werden. Positiv ist auch zu werten, dass in aromastoffreichen Proben bei mehrmaliger Messung durchaus qualitativ vergleichbare Ergebnisse erhalten werden. Hierbei ist natürlich einsetzende Artefaktbildung infolge der Inkubationsbedingungen und eine geringfügige Verschiebung der Anteile von leichtflüchtigen zu schwerer flüchtigen Verbindungen zu berücksichtigen.

4.2 Hochsiedende Bestandteile

Die Capsaicinoide, welche für die Schärfe der Capsicumfrüchte verantwortlich sind, wurden bereits ausführlich hinsichtlich ihrer analytischen Charakterisierung, ihrer physiologischen und sensorischen Eigenschaften und den Möglichkeiten zur humansensorischen Charakterisierung besprochen. Ergänzend soll an dieser Stelle die Bedeutung der in Lösungsmittlextrakten von Capsicumfrüchten identifizierten N-Methylamide und der Capsinoide aufgezeigt werden.

4.2.1 N-Methylamide

Jüngste Untersuchungen zeigen, dass Fettsäureamide interessante Wirkstoffe mit physiologischer Wirkung im Gehirn sind [206]. Ölsäureamid (Oleamid) induziert Schlaf. Eine ähnliche Wirkung sollen auch andere C16-C18 Homologe des Oleamids haben. Weiterhin reduziert Oleamid Schlafapnoe (nächtliche Atemaussetzer) [207]. Es gilt wie das N-Ethanolamid der Arachidonsäure (Anandamid) als endogener Ligand des Cannabinoidrezeptors im Gehirn. Dieser Rezeptor, der auch auf das THC der Cannabisdroge reagiert wird mit Bewegungskontrolle, Schmerzwahrnehmung und Appetitkontrolle in Verbindung gebracht. Anandamid ist in geringen Mengen auch in Kakaobohnen und Schokolade nachweisbar [208] und wird dort als Auslöser der euphorisierenden Wirkung und sogar einer Suchtwirkung diskutiert [13].

Von den in Capsicumfrüchten gefundenen N-Methylamiden ist bislang lediglich das N-Methyl-Hexadecanamid als natürlicher Inhaltsstoff in getrocknetem Tintenfisch [209] und Baumwollsaatöl beschrieben worden [210]. Ob diese Stoffe an den schmerzlindernden Effekten bzw. der Ausbildung einer ausgesprochenen Vorliebe für dieses zunächst wegen seines scharfen Geschmacks eher abzulehnenden Chili-Gewürzes beteiligt sind, bedarf einer weiteren Überprüfung.

Was die Bildung anbelangt ist auch nicht viel bekannt. Im Rahmen einer Untersuchung zur Bindung von Fettsäuren an LDL (Low Density Lipoprotein) aus dem menschlichen Blutplasma, stellten Huang et al [211] fest, dass das als Thiolester gebundenes Palmitat bzw. Stearat bereits unter milden alkalischen Bedingungen durch Methylamin unter Bildung der korrespondierenden N-Methyl-Fettsäureamide abgespalten wird. Demnach dürften auch andere Thiolester wie Fettsäure-S-CoA-Ester mit Methylamin leicht in entsprechende N-Methylamide überführt werden.

In Capsicumfrüchten sind die Methylamide verzweigter und unverzweigter Fettsäuren bislang nicht beschrieben. Jedoch konnten Jun et al kürzlich das 9-Octadecenamid (Oleamid) in getrockneten koreanischen Chilis identifizieren [116]

4.2.2 Capsinoide

Capsaicinoidartige Stoffe mit einer Ester- statt der Amidbindung wurden kürzlich in einer nicht-scharfen Varietät von *C. annuum* als neue Naturstoffe identifiziert und Capsiat bzw. Dihydrocapsiat genannt. Es handelt sich dabei um 8-Methyl-6(E)-Nonensäure-4-Hydroxy-3-Methoxybenzylester bzw. sein 6,7-Dihydro Derivat [153] sowie um das Homologe Nordihydrocapsiat [154]. Dieser Gruppe von Vanillylestern wurde der Name Capsinoide gegeben. In der vorliegenden Arbeit konnten weitere Homologe identifiziert werden.

Capsinoide sind in unpolaren Lösungsmitteln (Aceton, Ethylacetat, Chloroform, Hexan) stabil, neigen allerdings in polaren Lösungsmitteln wie Methanol und Ethanol zur Zersetzung (Esterspaltung) [212]. Ähnlich wie die Capsaicinoide weisen Capsinoide eine beachtliche antioxidative Wirksamkeit auf und schützen in Modellsystemen Linolensäure gegen den Angriff freier Radikale, im Falle einer eisenkatalysierten Oxidation sogar besser als α -Tocopherol und Luteolin, jedoch etwas geringer als BHT [213].

Obwohl sie offenbar nicht als scharf empfunden werden [153], deuten jüngste Untersuchungen darauf hin, dass sie trotzdem ähnliche physiologische Wirkungen wie die scharf schmeckenden Capsaicinoide aufweisen: Erhöhung der Körpertemperatur [214,215] des Sauerstoffverbrauches [215] der Adrenalin Sekretion, Unterdrückung der Körperfettakkumulation [216,217]. Die bei den Versuchstieren beobachtete Reduzierung des Körpergewichtes geht dabei lediglich auf die verminderte Ablagerung von Fett zurück, das Gewicht anderer Organe wie Herz, Leber und Muskel wird nicht beeinflusst [218].

Der Gehalt an Lipiden in Serum und Leber wird sowohl durch Capsaicinoide als auch durch Capsinoide gesenkt. Dies geht einher mit einer Verringerung der Aktivität der Fettsäure-Synthase und Erhöhung der Triacylglycerol Lipase in der Leber sowie der Lipoprotein Lipase [219]. Wegen dieser Beeinflussung von Metabolismus und Oxidation von Fett werden die Capsiate als wirksames Mittel gegen Fettleibigkeit diskutiert [218].

Capsiat steigert darüber hinaus auch die körperliche Leistungsfähigkeit bei schwimmenden Mäusen. Die mit Capsiat gefütterten Mäuse weisen mehr restliches Glykogen im Muskel, mehr freie Fettsäuren und weniger Milchsäure im Serum auf als Kontrolltiere. Offenbar ermöglicht die Steigerung des Fettabbaus (Lipolyse) durch Capsiat die bessere Nutzung von Fett zur Energiegewinnung, was mit einer Einsparung der Kohlenhydratreseve (extramuskuläre Glucose, Muskelglykogen) und damit einer größeren Ausdauer verbunden ist [220].

Da einige dieser Wirkungen durch den Capsaicinoid-Rezeptor-Antagonisten Capsazepine unterdrückt werden können, kann auch den nicht scharf schmeckenden Capsinoiden eine Stimulation des Vanilloidrezeptors unterstellt werden [217,220].

Jüngere Studien bestätigen dies und zeigen dass durch subkutane Injektion von Capsiat sowohl der Rezeptor aktiviert, als auch die nozizeptive Reaktion in einem ähnlichen Maß als bei Capsaicin induziert werden kann. Warum mit Capsiat im Mundraum, in den Augen und auf der Haut keine der Capsaicinwirkung ähnliche Irritation auftritt ist bislang noch nicht vollständig geklärt. Hohe Lipophilie und Instabilität der Capsinoid-Ester werden als Gründe dafür angegeben [221].

Capsiate reduzieren nicht nur die Häufigkeit von Tumoren um 50%, sondern verzögern auch deren Ausbildung und reduzieren deren Größe bei Versuchstieren, wobei Nordihydrocapsiat sogar besser als Capsaicin wirkt. Die chemopreventive Wirkung auf Tumorzellen scheint jedoch sowohl bei Capsaicin als auch bei den Capsiaten unabhängig vom Vanilloid-Rezeptor zu erfolgen und mit der Inhibierung einer in Krebszellen für die Tolerierung reaktiven Sauerstoffs verantwortlichen Plasmamembran NADH-Oxidase zusammenzuhängen [222].

Wegen des Fehlens des scharfen Geschmackseindrucks stellen die Capsiate hinsichtlich ihrer physiologischen Eigenschaften eine interessante Alternative zu den korrespondierenden Capsaicinoiden dar.

4.3 Flüchtige Bestandteile

Wie die Sniffing-Analysen ergeben haben, sind dies vor allem 3-Alkyl-2-Methoxy-Pyrazine und Schwefelverbindungen (besonders 2-Heptanthiol), die zur „gemüseartigen“ Aromausprägung einzelner Kultivare beitragen. C6- und C9-Aldehyde runden dies mit einer „grünen“ Note ab. Ionone und einige Ester sind für eine eher „exotisch-fruchtige“ Ausprägung verantwortlich und treten besonders in schärferen Kultivaren auf. Abgerundet werden diese Noten u. a. durch phenolische Komponenten wie Methylsalicylat, den Kohlenwasserstoff Ectocarpin und einige Monoterpendenivate wie α -Pinen, 1,8-Cineol und Linalool.

Konzentrationsstarke Inhaltsstoffe wie die meisten Ester, Methylalkane und Methylalkene sowie Sesquiterpene werden bei den Sniffing-Analysen zwar nicht wahrgenommen, sind aber für die umfassende Beurteilung der einzelnen Kultivare in biogenetischer und chemotaxonomischer Hinsicht durchaus von Bedeutung.

4.3.1 Pyrazine

3-Isobutyl-2-Methoxypyrazin wurde erstmals 1969 von Buttery [101,102] als aromapragender Inhaltsstoff von grünen Gemüsepaprika (*C. annuum* var. *groszum* Sendt) identifiziert. Buttery [102] berichtet, dass der Geruch dieses „Paprika-Pyrazins“ (100-300 ppm) mehr als 70% seiner Prüfer an grüne Gemüsepaprika erinnert. Murray und Whitfield [103] konnten 1975 auch die homologen 3-Isopropyl- und 3-sec. Butyl-2-Methoxypyrazine in Capsicumfrüchten nachweisen und fanden, dass Früchte von *C. annuum* mehr Pyrazine enthalten als solche von *C. frutescens* (Tab. 94). Huffman et al [104] untersuchte die Verteilung auf verschiedene Kompartimente von Jalapeno-Früchten und fand, dass etwa 73% im Fruchtfleisch lokalisiert sind. Während der Fruchtreifung nimmt der Gehalt an Methoxypyrazinen sowohl in Früchten von *C. annuum* [112,118] als auch von *C. chinense* [117] ab.

Tabelle 94: 3-Alkyl-2-Methoxy-Pyrazine (ng) im Headspace von Capsicumarten [109]

		Isobutyl-	sec. Butyl-	Isopropyl-
Gemüsepaprika	<i>C. annuum</i> var. <i>grossum</i>	20.000	300	200
Chili	<i>C. frutescens</i>	5.500	15	110

Diese Befunde können im Wesentlichen bestätigt werden, wenngleich nur einige *C. annuum* Kultivare deutlich mehr „Paprika-Pyrazin“ enthalten als die untersuchten *C. frutescens* Kultivare. Ergänzend kann vermerkt werden, dass neben dem *C. annuum* Kultivar Serrano besonders die *C. pubescens* Proben reich an Pyrazinen sind, während die *C. chinense* Probe diese Verbindung nicht enthält. Die Lokalisierung im Fruchtfleisch und hier besonders in der Spitze der Frucht kann ebenso bestätigt werden, wie die Dominanz des Isobutyl-Homologen und eine geringere Konzentration in reiferen Früchten (Vergleich von im August und September geernteten Früchten des Kultivars Bierzo).

3-Isobutyl-2-Methoxypyrazin gilt als prägende Geruchs Komponente in zahlreichen pflanzlichen Produkten (u.a. in Kartoffeln [223], Hollunderblüten [224] und Kaffee [225]) sowie in bestimmten Weinsorten (z.B. Sauvignon blanc Weißweine [226], Cabernet sauvignon Rotweine aus Bordeaux [227]). Auch in Weintrauben nimmt sein Gehalt während der Reifung ab [227]. 3-sec. Butyl-2-Methoxypyrazin trägt zusammen mit geringeren Anteilen von 3-Isobutyl-2-Methoxypyrazin zum charakteristischen Aroma von Galbanumöl bei [228]. Alle drei Homologen leisten einen wichtigen Beitrag zum Aroma von grünen Erbsen [229]. Daneben stellen diese Methoxypyrazine auch bedeutende Stoffwechselprodukte von Mikroorganismen (z.B. *Pseudomonas* und *Aspergillus* sp.) dar [230]. Das 3-Isopropyl-2-Methoxypyrazin ist dabei meist die Hauptkomponente und kann mit seinem erdig-erbsenartigen Geruch auch Fehlgerüche verursachen (z.B. in Kaffee [231,232]).

Aufgrund der sehr niedrigen Schwellenwerte (0,001-0,045 ppb, siehe Tab. 95) zählen die 2-Methoxypyrazine zu den geruchstärksten Aromakomponenten, die in Pflanzen vorkommen. Das optisch aktive 3-sec. Butyl-2-Methoxypyrazin liegt in Galbanumöl exklusiv in der S (+) –Konfiguration vor, wobei das R (-) Enantiomere als 10mal geruchsintensiver (Schwellenwert 0,01 ppb) gilt [233]. Für das synthetische Racemat wird ein Schwellenwert von 0,04 ppb in Wasser angegeben [233], was sich mit den Befunden von Mihara und Masuda [234] deckt.

Tabelle 95: Geruchsschwellenwerte (ppb, orthonasal in Wasser) von 3-Alkyl-2-Methoxypyrazinen

Autor:	3-Isopropyl-	3-sec. Butyl-	3-Isobutyl-
Buttery et al [101,102]			0,002
Seifert et al [235,236]	0,002		0,002
Murray et al [229]	0,001	0,001	
Rychlik et al [237]	0,004	0,002-0,004	0,005
Takken et al [223]			0,016
Mihara, Masuda [234]	0,024	0,040	0,045
Kotseridis et al [227]			0,0005
Geruchsqualität:	erdig, Erbse, Kartoffel, Paprika	erdig, grün, Paprika, Galbanumöl	grüne Paprika erdig

Biosynthetisch dürften die Methoxy-pyrazine von Capsicumfrüchten eng mit den Aminosäuren Valin, Leucin und Isoleucin verknüpft sein. Wie eigene Untersuchungen an Hollunderblüten (*Sambucus nigra*) gezeigt haben, liegen dort neben diesen Pyrazinen auch hohe Gehalte der entsprechenden Aminosäure-Methylester vor [224]. Diese Ester sind zwar in reifen Capsicumfrüchten nicht nachweisbar, da jedoch die Pyrazinbildung offenbar in einem sehr frühem Stadium der Fruchtreifung erfolgt, wäre es nicht ungewöhnlich, in jungen grünen Früchten entsprechende Vorstufen zu finden. Eine Bildung direkt aus den Aminosäuren und nachträgliche Methylierung wäre ebenso denkbar.

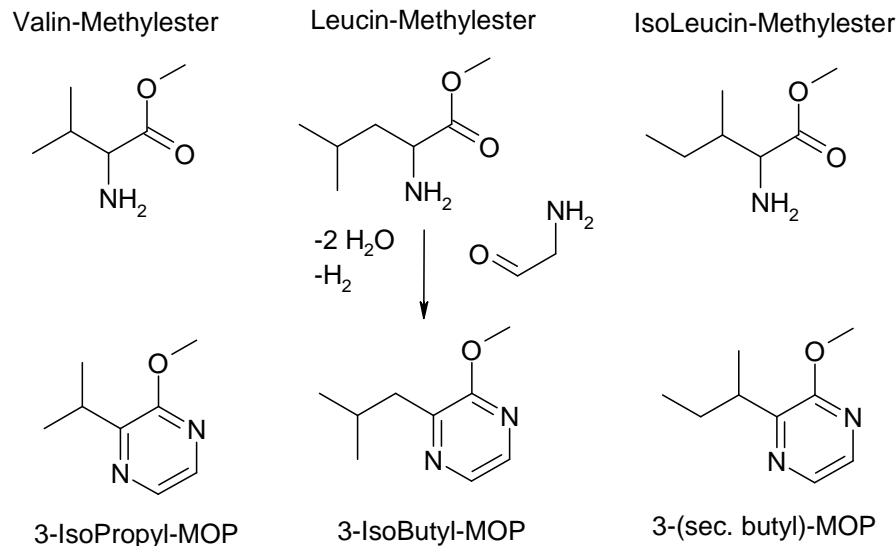


Abbildung 107: Postulierte Biosynthese von 2-Methoxy-pyrazinen (MOP)

Untersuchungen mit Homogenaten aus der Riechschleimhaut (olfactory mucosa) von Kühen bestätigen das Vorliegen eines spezifischen Bindungsproteins für das 3-Isobutyl-2-Methoxy-pyrazin. Es handelt sich dabei um ein Dimeres, das bei Kühen aus zwei identischen Protein-Untereinheiten (je 19 kDa) aufgebaut ist, in andern Säugern aber auch alleine vorliegen kann. Das Bindungsvermögen für homologe Pyrazinverbindungen korreliert gut mit den menschlichen Geruchsschwellenwerten dieser Aromastoffe. Die beste Bindung wird mit den besonders geruchsaktiven 3-Isobutyl- und 3-Isopropyl-2-Methoxy-pyrazinen erzielt. Auch das ebenfalls „erdig, paprikaartig“ riechende 4-Butyl-5-Propylthiazol bindet an dieses Protein, während anders riechende Pyrazine, wie 2-Methylpyrazin („nussig“) und 2-Methyl-3-Methoxy-pyrazin („röstig“) mit diesem Rezeptorprotein deutlich schwächer reagieren. Da das 3-Isobutyl-2-Methoxy-pyrazin auch an Mucosa-Präparaten von Ratte, Kaninchen und Schwein, nicht aber von Forelle und Taube gebunden wird, scheint dieses Geruchstoff-bindende Protein (odorant-binding protein) säugetierspezifisch zu sein. Unklar ist jedoch ob es sich dabei tatsächlich um den Geruchsrezeptor oder nur um ein Transportprotein handelt, welches Geruchsstoffe vorselektiert, um sie dann den eigentlichen Rezeptoren zuzuführen [238-241].

Im Rahmen dieser Studie waren die meisten Probanden in der Lage, das „Paprika-Pyrazin“ geruchlich deutlich wahrzunehmen. Möglicherweise trägt der Umstand, dass sowohl verzehrbare Gemüse (Wirkung als Fraßlockstoff) als auch mit Verderbniserregern kontaminierte Lebensmittel (Warnfunktion) diesen Stoff enthalten

können, dazu bei, dass der Rezeptor für das Pyrazin evolutionär bei den meisten Menschen noch nicht stillgelegt wurde.

4.3.2 2-Heptanthiol

Schwefelverbindungen leisten aufgrund ihrer meist recht niedrigen Schwellenwerte und ihres charakteristischen intensiven Geruches einen wesentlichen Beitrag zu zahlreichen pflanzlichen Aromen.

2-Heptanthiol wurde erstmals 2004 von Simian et al [114] in Gemüsepaprika identifiziert. Sein Geruchsschwellenwert wird mit 10 µg/L (ppb) angegeben. Es besteht offenbar kein Unterschied in der Geruchsempfindlichkeit zwischen dem R- und S-Enantiomeren.

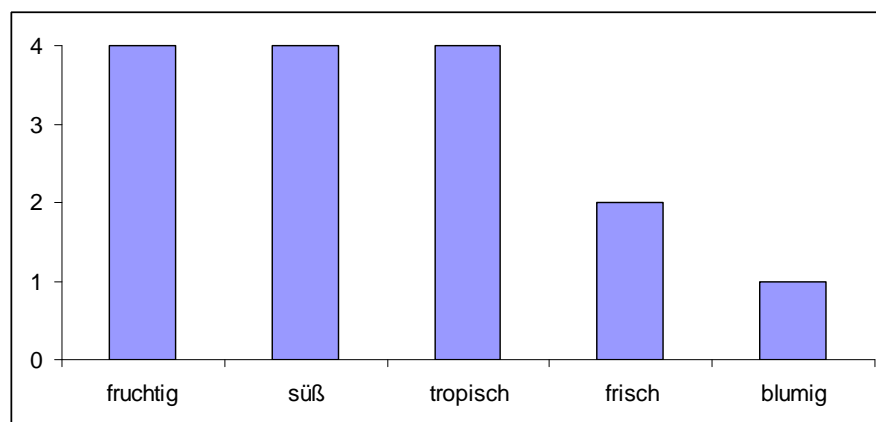


Abbildung 108: Geruchsdeskriptoren für 2-Heptanthiol (0 = nicht vorhanden, 5 = stark) [242]

Sakoda et al [242] haben in einer umfassenden Studie die geruchlichen Eigenschaften von primären und sekundären C5 - C11 Alkoholen mit den korrespondierenden Thiolen verglichen. Sie fanden, dass besonders 2-Heptanthiol und 2-Octanthiol stärker süß, fruchtig, tropisch, blumig und frisch und weniger röstig und ölig empfunden werden als andere Homologe. Andererseits wird aber auch das (S)-2-Pentanthiol mit der tropischen Note von Gauva-Früchten (*Psidium guajava* L.) in Verbindung gebracht [243].

Bei den in dieser Studie durchgeführten Sniffing-Analysen wird für das 2-Heptanthiol sowohl eine ausgeprägte Mineralölnote als auch eine brenzlige, an geröstete Mandeln und Nüsse erinnernde Note wahrgenommen, nur eine Prüferin erkennt auch blumige, paprikaartige Nuancen im Geruchsbild dieser Schwefelverbindung.

Was die Biosynthese dieses besonders in *C. baccatum* und den mildereren *C. annuum* Sorten vor allem in den oberen, stengelnahen Bereichen des Fruchtfleisches angereicherten Thiols anbelangt, besteht noch Klärungsbedarf. Als Vorstufe werden die bekannten Paprikainhaltsstoffe 2-Heptanon und 2-Heptanol diskutiert [114]. 2-Heptanol liegt, wie die hier durchgeführten Versuche zeigen, in Capsicumfrüchten offenbar glykosidisch gebunden vor. Es wäre denkbar, dass es bei der Hydrolyse des entsprechenden Glykosides in Gegenwart eines Schwefeldonators zur Bildung des Thiols kommen könnte.

4.3.3 Methylsalicylat

Methylsalicylat wurde erstmals 1969 von Buttery et al [102] als geruchlich relevanter Inhaltsstoff von *C. annuum* identifiziert und sein Geruchsschwellenwert mit 40 ppb angegeben. In *C. frutescens* cv. Tabasco wurden sowohl Methyl- (Geruch: „stechend süß“), als auch Ethylsalicylat (Geruch: „mehr blumig-fruchtig“) nachgewiesen [105]. Dies kann durch die Befunde dieser Studie bestätigt werden. Weiterhin zeigt sich, dass auch andere *C. frutescens* Kultivare besonders reich an dem „süß, fruchtig und medizinisch“ riechenden Methylsalicylat sind. Auffällig ist auch der erhöhte Gehalt in aufgetauten Früchten bzw. in den verholzten Stengeln.

Die Biosynthese der Salicylsäure (benannt nach Salix = Weide, wo besonders viel davon vorkommt) geht wie die der Capsaicinoide vom Phenylalanin aus (Abb. 109). Im ersten Schritt eliminiert Phenylalanin-Ammoniak-Lyase (PAL) NH_3 . Die resultierende Zimtsäure kann dann entweder direkt in ortho-Stellung hydroxyliert werden, oder erst nach β -oxidativer Verkürzung zur Benzoesäure [244].

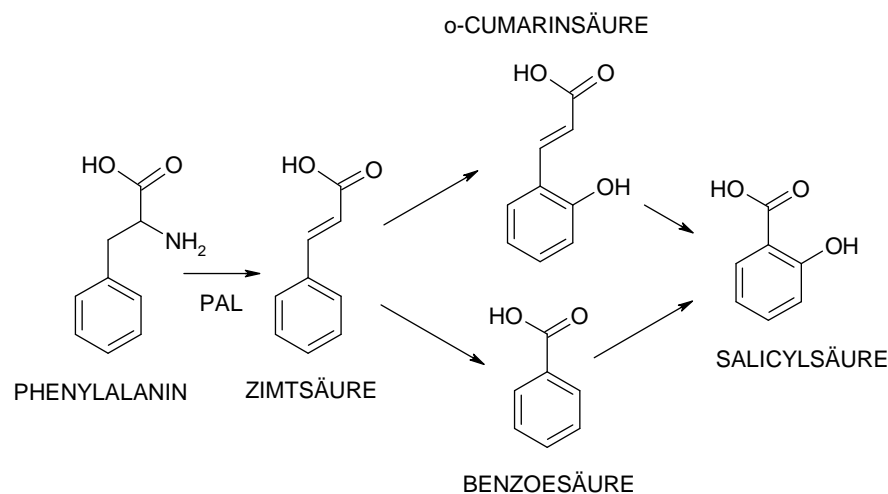


Abbildung 109: Mögliche Biosynthesewege von Salicylsäure aus Phenylalanin

Methylsalicylat ist ebenso wie der an anderer Stelle erwähnte Capsicuminhaltsstoff Capsidiol ein wichtiger Signalstoff von Pflanzen. Pflanzen sind nämlich nicht ganz wehrlos, wenn Fraßfeinde (Mikroorganismen, Insekten) sie bedrohen. Zwar können sie nicht davonlaufen, doch verfügen sie über recht wirkungsvolle Abwehrstrategien. Durch den Befall werden vorher nicht aktive Stoffwechselwege aktiviert. Befallene Pflanzen synthetisieren dann flüchtige Verbindungen wie Methylsalicylat und geben sie an die Umgebung ab. Diese Stoffe sollen einerseits Fraßfeinde abschrecken bzw. abtöten, andererseits umgebende Bereiche der Pflanze oder Nachbarpflanzen warnen, um dort präventative Abwehrmechanismen zu aktivieren, die eine weitere Ausbreitung des Schädling verhindern sollen. Darüber hinaus locken die emittierten Duftstoffe auch nützliche Insekten (meist spezifisch-räuberische oder parasitäre Feinde der Schädlinge) an, welche die an der Pflanze fressenden Schädlinge (Herbivoren) dann rasch dezimieren [244-250].

Salicylderivaten (wozu auch das unter dem Namen Aspirin bekannte Acetylsalicylat gehört) werden ausserdem entzündungshemmende, fieber- und schmerzlindernde Eigenschaften nachgesagt [244].

4.3.4 Lipoxygenaseprodukte

Mehrfach ungesättigte Fettsäuren finden sich in Pflanzen besonders in Zell- und Organell-Membranen, meist als Phospho- und Galactolipide. Werden die Membranen durch äußere Einflüsse verändert, setzen membrangebundene Phospholipasen rasch diese Fettsäuren frei, um sie Enzymen wie der Lipoxygenase als Substrat verfügbar zu machen [251].

Lipoxygenase (EC 1.13.11.12) katalysiert die Anlagerung von molekularem Sauerstoff an mehrfach ungesättigte Fettsäuren mit einer 1(Z),5(Z)-Pentadien-Gruppierung, wie z.B. Linolensäure (9(Z),12(Z),15(Z)-Octadecatriensäure) und Linolsäure (9(Z),12(Z)-Octadecadiensäure). Die dabei gebildeten Hydroperoxide werden in der Folge durch Hydroperoxid-Lyase in Aldehyde und Ketosäuren gespalten. Je nach Spezifität der beteiligten Enzyme entstehen dabei bevorzugt C-6-Aldehyde aus den 13-Hydroperoxiden und C-9-Aldehyde aus den 9-Hydroperoxiden. Die dabei primär gebildeten 3Z-Aldehyde (3Z-Hexenal, 3Z-Nonenal, 3Z,6Z-Nonadienal) werden durch Isomerasen rasch in die stabileren 2E-Formen (2E-Hexenal, 2E-Nonenal, 2E,6Z-Nonadienal) bzw. in geringerem Umfang auch in die 2Z-Formen überführt. Darüber hinaus ist auch die Bildung von 1-Octen-3-on aus Linolsäure in Pilzen und von 1-Penten-3-on aus Linolensäure in Sojabohnen durch Lipoxygenase bekannt. Zu den Folgereaktionen zählen auch die Bildung von 2-Pentylfuran aus 3Z-Nonenal und die Reduktion der Carbonylverbindungen zu den entsprechenden Alkoholen [250,113].

Die dabei erhaltenen flüchtigen Spaltprodukte sind ebenfalls biologische Signalstoffe, die aber nicht erst über komplizierte Gen-aktivierte Stoffwechselwege gebildet werden müssen, sondern eine unspezifische Antwort auf äußere Reize (z. B. Gewebezerstörung, Mikrobenbefall oder Temperaturwechsel) darstellen. Werden zu viele dieser mehrfach ungesättigten Fettsäuren freigesetzt, kann dies zur Zersetzung der Spaltenzyme führen, was mit einer Freisetzung von Eisenionen verbunden ist. Diese Eisenionen bewirken dann eine nichtenzymatische Fettsäureperoxidation, die sich in der Bildung unspezifischer Spaltaldehyde und besonders der 2E,4E-dienale manifestiert [251]. Besonders die thermische Belastung (z.B. SDE) von zerkleinertem Material verursacht entsprechende Reaktionen.

Neben dem typischen, an grüne Blätter erinnernden Geruch, weisen C-6-Aldehyde wie 2E-Hexenal auch eine beachtliche antibakterielle und fungizide Wirkung auf [252-254]. Auch 2E-Nonenal und besonders 2E,6Z-Nonadienal, die aromaprägende Substanz des Gurkenaromas [255] zeigen beachtliche bakterizide Aktivitäten [256]. Wegen dieser antimikrobiellen Wirkungen spielen die Lipoxygenasespaltprodukte eine wichtige Rolle bei der Abwehr schädlicher Mikroorganismen. Des Weiteren wird ihre Bedeutung bei der Fernhaltung (Repellent) von Schadinsekten und der Anlockung (Attractant) von Nutzinsekten diskutiert [250, 257].

Paprikasamen (*C. annuum*) enthalten vorwiegend Linolsäure [39,40], während im Fruchtfleisch auch beachtliche Mengen an Linolensäure, besonders in der Glycolipidfraktion gefunden werden [41,42]. Vor allem die Galactolipid-Fraktion von Chloroplasten aus Früchten und Blättern von *C. annuum* ist reich an Linolsäure (53-75%), während die entsprechende Phospholipid-Fraktion einen wesentlich geringeren Anteil (<15%) aufweist [43].

Lipoxidaseaktivität kann sowohl in grünen und roten Paprikafrüchten [258] als auch in Paprikasamen [259] nachgewiesen werden [113]. Es wird dabei in unreifen grünen Früchten eine höhere Enzymaktivität beobachtet. Luning et al [113] führen dies auf die Akkumulation von Lipoxydase-inhibierenden Carotinoiden in reifen roten Früchten zurück.

Die, in unreifen grünen Früchten von *C. annuum* nachweisbare Hydroperoxidlyase zeigt eine hohe Spezifität gegenüber den 13-Hydroperoxiden besonders der Linolensäure (12mal höhere Aktivität wie mit Linolsäure) und keine Reaktivität mit den 9-Hydroperoxiden. Diese Lyase (ein Cytochrom P-450 Protein) ist besonders in den äusseren parenchymatischen Zellen des Pericarps bzw. den für die Biosynthese von Abwehrstoffen bedeutenden Chloroplastenmembranen lokalisiert [260, 261].

Bezüglich der Spaltprodukte fanden Luning et al [113], dass während der Fruchtreifung das Hexanal bereits nach 4 Wochen und 3Z-Hexenal nach 5-7 Wochen die höchsten Konzentrationen aufweisen, während 2E-Hexenal erst nach 8-9 Wochen ein Maximum erreicht. Dies wird auf eine Zunahme der Isomeraseaktivität während der Reifung zurückgeführt. Wu et al [111] konnten zeigen, dass C-6-Spaltaldehyde (wie 2E-Hexenal und Hexenal), sowie entsprechende C-6-Alkohole (3Z-Hexenol, 2E-Hexenol, Hexanol) in homogenisiertem Fruchtmaterial von Gemüsepaprika wesentlich stärker angereichert werden, als in nur grob zerkleinerten Fruchtstücken. Beim Nonadienal dagegen fanden sich keine gravierenden Unterschiede.

Das in Lösungsmittelextrakten der hier untersuchten Früchte vorgefundene Fettsäuremuster (Abb. 30, Kapitel 2.3.4) bestätigt die Dominanz der Linolensäure in den überwiegend aus Fruchtfleisch bestehenden Proben. Auch die beobachtete Anreicherung von Lipoxigenase-Spaltprodukten im Fruchtfleisch und besonders im Exokarp sowie in thermisch und mechanisch behandelten, aufgetauten und länger inkubierten zerkleinerten Proben bestätigen die Literaturangaben über die entsprechenden Enzymaktivitäten. Bemerkenswert erscheint der Umstand, dass besonders Früchte von *C. pubescens* reich an C-6- und den, in anderen Kultivaren meist nur in Spuren gefundenen C-9-Aldehyden sind, was nicht nur auf höhere Aktivität, sondern auch auf andere Spezifität der beteiligten Enzyme schließen lässt. Auch Aci Sivri weist mit Hexanal und 2E-Nonenal beachtliche Gehalte sowohl der Spaltprodukte des 13- als auch des 9-Hydroperoxides der Linolsäure auf, während in den meisten anderen Kultivaren lediglich vom C-13-Peroxid ableitbare Spaltprodukte in nennenswerten Mengen auftreten. Weiterhin ist erwähnenswert, dass Alkohole wie Hexanol und 3Z-Hexenol bevorzugt in Scheidewänden und Samen angereichert werden, also eher mit der Biosynthese von Estern, als mit der Lipoxygenase-Reaktion in Verbindung zu bringen sind.

Was den geruchlichen Beitrag anbelangt, darf nicht unberücksichtigt bleiben, dass es sich bei diesen Aromakomponenten um Sekundäraromastoffe handelt, deren Gehalt nicht nur vom Kultivar (*C. pubescens*) sondern auch von äußeren Einflussfaktoren (Temperatur, Zerkleinerungsgrad etc.) stark abhängig ist. Da jedoch der Verzehr von Paprikafrüchten naturgemäß mit solchen sekundären Einflüssen verbunden ist, kann ein Beitrag zur „grünen“ Aromanote bzw. zur „gurkenartigen“ Note der *C. pubescens* Kultivare durchaus als wichtig angesehen werden. Zu Vergleichszwecken sind in Tab. 96 einige Geruchsbeschreibungen und orthonasale Geruchsschwellenwerte aus der Literatur [237,262] zusammengestellt.

Tabelle 96: Geruchsschwellenwerte von typischen Lipxygenase-Abbauprodukten (in Wasser, Luft und bei Sniffing-Analysen (Reiz); W = Wahrnehmung, E = Erkennung)

Verbindung	Beschreibung	pM/Reiz	pM/Reiz	ng/L	µg/L
		W [262]	E [262]	Luft [237]	Wasser [237]
Hexanal	grün, talgig	17	80	30 - 53	4,5 - 50
3Z-Hexenal	grün, Blätter	<0,6	1,4	0,09-0,36	0,25
2E-Hexenal	grün, Apfel	400	900	50 - 480	17 - 50
Nonanal	talig, fettig, fruchtig	7	7	4,5 - 12,1	1 - 5
2Z-Nonenal	fettig, grün, Gurke	0,008	0,014	0,005	0,004
2E,6Z-Nonadienal	grün, Gurke	0,4	1,4	0,25	0,01
2E-Nonenal	talig, grün, Gurke	0,14	0,4	0,1 -3,6	0,15
1-Penten-3-on	grün, stechend, Fisch				1
1-Penten-3-ol	stechend			4300	400
1-Octen-3-on	pilzig			0,03 - 1,12	0,005
1-Octen-3-ol	pilzig			48	1

Die publizierten Geruchsschwellenwerte bestätigen den hohen geruchlichen Beitrag der C-9-Aldehyde, besonders für das in den meisten Proben nur geruchlich und nicht analytisch fassbare 2Z-Nonenal. Von den C-6-Aldehyden wird bei Sniffing-Analysen lediglich zur Retentionszeit des Hexanals ein „Grüngeruch“ wahrgenommen, nicht beim oft konzentrationsstärkerem aber weniger geruchsaktivem 2E-Hexenal (Tab. 96). Andererseits kann erfahrungsgemäß nicht ausgeschlossen werden, dass diese „Grünnote“ von geringen Mengen mit dem Hexanal co-eluierendem 3Z-Hexenal stammt, welches bei Sniffing-Analysen noch weit unter seiner analytischen Nachweisgrenze geruchlich wahrgenommen wird. Bei den Gerüchen, die bei den Sniffing-Analysen dem 1-Octen-3-on und dem 1-Penten-3-on zugeschrieben werden, dürfte es sich aufgrund der wesentlich höheren Schwellenwerte nicht um die fast retentionszeitgleichen korrespondierenden Alkohole handeln (Tab. 96).

4.3.5 Ectocarpin

1970 isolierten Pettus und Moore [263] zwei C-11 Kohlenwasserstoffe in Dictyopterus-Algen aus Hawaii: 1,3E,5Z,8Z-Undecatetraen (I) und Dictyopteren B (II). Sie stellten dabei fest, dass II beim Erhitzen und bei der chromatographischen Analyse durch Cope-Umlagerung leicht in 6-(1'Z-Butenyl)-1,4-Cycloheptadien (III) übergeht. Neben der (-)-(R)-Form von III, welche aus dem Dictyopteren B (1R,2R(-)-1-(1'E,3'Z-Hexadienyl)-2-Vinylcyclopropan) hervorgeht, konnte auch das gaschromatographisch retentionszeitgleiche (+)-S-Enantiomere von III in den Algen nachgewiesen werden und wurde als Dictyopteren D' bezeichnet [176]. Dieses Dictyopteren D' ist identisch mit dem von Müller und Jaenicke [264,165] identifizierten Sexualpheromon Ectocarpin aus der Braunalge *Ectocarpus siliculosus*. Ectocarpin wird von den unbeweglicheren weiblichen Formen (Eier, Gynogameten) im Zustand der Reife freigesetzt um männliche beweglichere Androgameten (Sperma) zur Befruchtung anzulocken. Die weiblichen Gameten verströmen dabei einen charakteristischen fruchtartigen Geruch, der bei den Ectocarpin-freien männlichen und unreifen weiblichen Gameten nicht beobachtet wird [266]. Auch Moore weist auf den charakteristischen Geruch der deswegen auf

Hawaii sogar als Gewürz genutzten Dictyopterus-Algen hin [267]. Jaenicke bezeichnet den Geruch des Ectocarps als „Gin-artig, aromatisch“ [268]. Kajiwara et al [269] schreiben den beiden Enantiomeren ein „an Seetang und Moos“ erinnerndes Aroma zu und setzen die S(+)-Form zur Formulierung eines Grapefruitaromas ein. Kraft et al [270] erwähnt einen „grünen, Tomatenblatt-artigen“ Geruch des Ectocarps bzw. Dictyopterus D.

Als biogenetische Vorstufe in höheren Pflanzen wird Linolensäure bzw. die durch 3 β -Oxidationstufen verkürzte korrespondierende 3,6,9-Dodecatriensäure angesehen [267,268]. Für die Cycloheptadien-Bildung dürfte dabei eine Lipoxygenase-katalysierte Radikalbildung mit anschließender Decarboxylierung und Cope-Umlagerung der resultierenden äußerst instabilen Cyclopropan-Verbindung II (Abb. 110) verantwortlich sein [268,271,272]. In den marinen Braunalgen erfolgt die Bildung von II bzw. III nicht aus der β -oxidativ verkürzten C12-Fettsäure, sondern direkt aus einer 5-fach ungesättigten C20-Fettsäure (all-cis-5,8,11,14,17-Eicosapentaensäure), die durch Lipoxygenase in Position 9 peroxidiert und durch eine algenspezifische Hydroperoxid-Lyase gespalten wird [273]. Auch eine enantioselektive Bildung über das aus diesem Peroxid ableitbare 1,5Z,8Z-Undecatrien-3S-ol (analog der Bildung von 1-Octen-3-ol aus Linolensäure in Pilzen) wird diskutiert [274]. Jüngere Untersuchungen haben im Übrigen gezeigt, dass die instabile Vorstufe 1R,2S-II eine wesentlich stärkere Pheromonwirkung aufweist, als sein stabileres Umlagerungsprodukt Ectocarpin III [275-277].

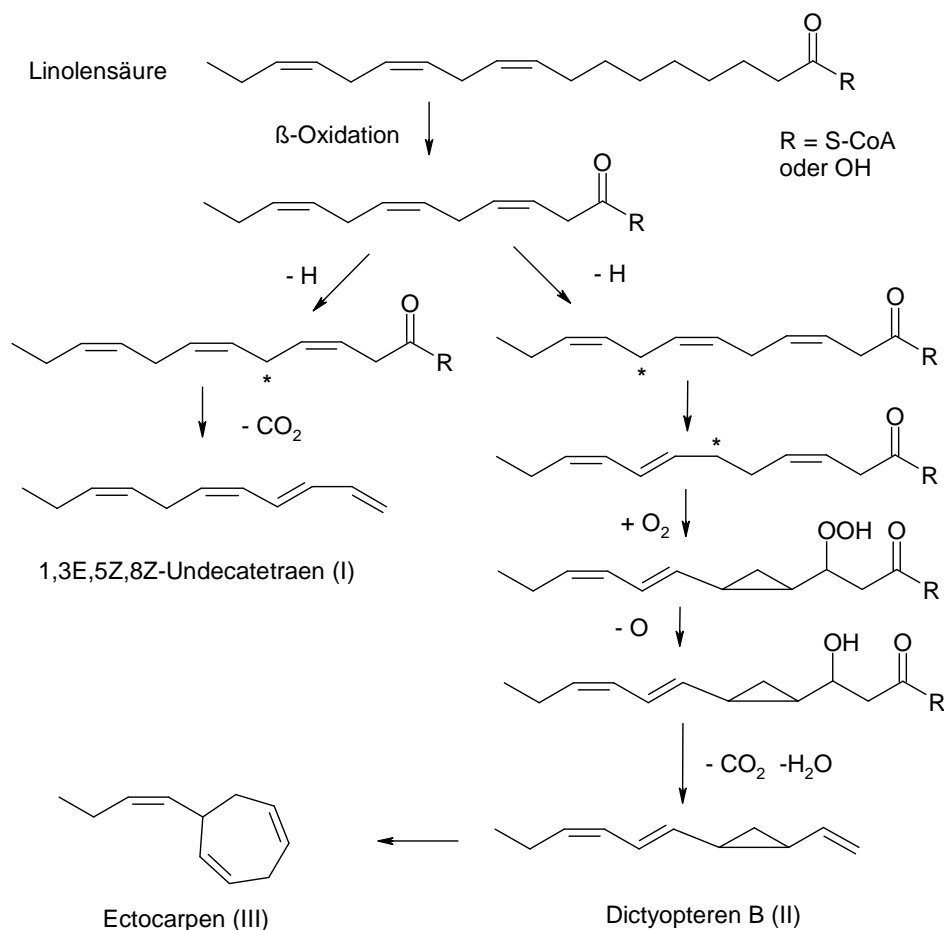


Abbildung 110: Postulierte Biogenese von geruchsaktiven C₁₁-Kohlenwasserstoffen aus Linolensäure in höheren Pflanzen, nach [271-273].

Ectocarpin ist nicht nur in zahlreichen Algen und Seetangen nachweisbar [277, 278], sondern kommt auch in höheren Blütenpflanzen wie dem südafrikanischen Korbblütler *Senecio isatideus* aus der Familie Asteraceae (S-(+), 283 mg/g) [271,272] und dem Kreuzblütler *Arabidopsis thaliana* („Acker-Schmalwand“, Fam. Brassicaceae [279] vor.

In den untersuchten Capsicumfrüchten findet sich dieser Kohlenwasserstoff lediglich in den Kultivaren von *C. chinense*, *C. frutescens* und den relativ scharfen länglich-cayenneförmigen *C. annuum* Kultivaren Arbol und Aci sivri. Eine Anreicherung im Endokarp und den Scheidewänden kann angenommen werden, obwohl in Tabascofrüchten im Fruchtfleisch höhere Gehalte gefunden werden, was aber bei diesen ziemlich kleinen und schwer separierbaren Früchten auf, dem Fruchtfleisch anhaftendes Endokarp sowie Scheidewandreste zurückzuführen sein dürfte.

Was die Biosynthese des Ectocarpins in Capsicumfrüchten anbelangt, kann der Befund von Whitaker [43], dass in der Galactolipidfraktion von Chloroplasten besonders in Blättern aber auch in Früchten von *C. annuum* und anderen Solanaceen, die durch β -oxidative Verkürzung der Linolensäure (9,12,15-Octadecatriensäure) hervorgehende 7,10,13-Hexadecatriensäure nachweisbar ist, als Hinweis für die in Abb. 110 postulierte Bildung über die 3,6,9-Dodecatriensäure gewertet werden. Interessant erscheinen die bei den Sniffing-Analysen beobachteten Unterschiede in der Beschreibung des Geruches, der von „ananasartig“ bis zu „stechend-grün“ variiert und damit einen individuell recht verschiedenen Aromabeitrag erahnen lässt.

4.3.6 Monoterpene

Die Biosynthese von Monoterpenen geht vom Geranylpyrophosphat (I in Abb. 111) aus. Durch allylische Umlagerung entstehen aus dem Geranylkation acyclische Monoterpengrundgerüste (III, IV), wie sie in Ocimenen, Myrcen, Linalool und Perillen vorliegen. Durch cis-Isomerisierung von I entsteht das Nerylpyrophosphat (II), welches als Vorstufe für die cyclischen Monoterpene mit Terpinylgrundgerüst, wie Limonen und 1,8-Cineol (aus V) sowie Terpinen-4ol und γ -Terpinen (aus VI) dient. Die Messungen mit verschiedenen Fruchtkompartimenten lassen vermuten, dass die acyclischen Ocimene (III, IV) mehr im Fruchttinnern (Endokarp, Scheidewände) angereichert werden, während die Cyclisierungsprodukte mehr im Fruchtfleisch angetroffen werden.

Einerseits gibt es Capsicumfrüchte, in denen fast ausschließlich die acyclischen Ocimene vorkommen, wie bei den monoterpenreichen Kultivaren CAY, LAO, BIG, aber auch bei cv. 994, TAB und ANC mit eher niedrigen Gesamtmonoterpengehalt. Dann gibt es Früchte in denen cyclische Monoterpene, besonders das Limonen dominieren, wie in ARB, ACI1, PIQ, SER, SEN und den monoterpenarmen *C. pubescens* Kultivaren. In den *C. baccatum* Kultivaren wird das Limonen vom acyclischen Myrcen, sowie von α -Pinen und 1,8-Cineol begleitet, im cv. 1058 auch vom Linalool. Myrcen und Linalool sind auch im Kultivar JAL vorherrschend, wobei hier weder Limonen noch die Ocimene eine Rolle spielen. Schließlich gibt es Kultivare wie ZAM und BRZ, die sowohl Ocimene als auch Limonen enthalten. Sogar innerhalb desselben Kultivars (ACI) können sowohl Früchte mit hohem Ocimengehalt, als auch solche mit hohem Limonengehalt vorliegen.

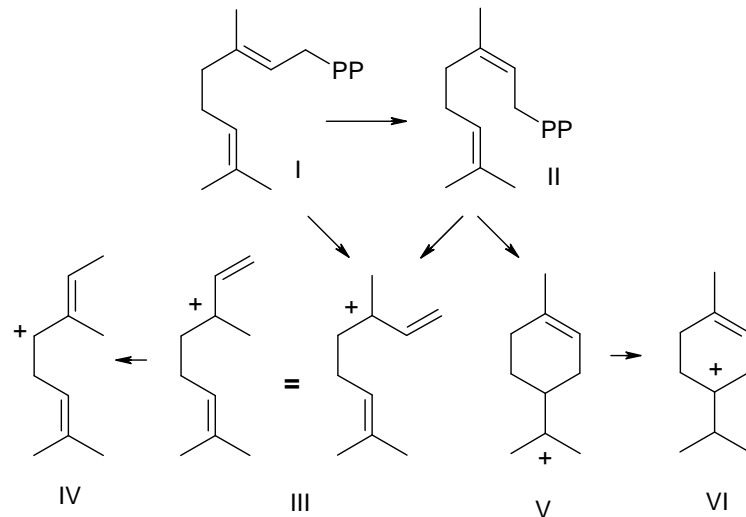


Abbildung 111: Biosynthese von Monoterpenen

In geruchlicher Hinsicht ist der Beitrag der Monoterpenverbindungen wohl eher als gering einzustufen, vor allem in den Proben von *C. baccatum* könnten α -Pinen, 1,8-Cineol und Linalool jedoch einen gewissen Beitrag leisten.

4.3.7 Sesquiterpene

Die meisten Sesquiterpene von Capsicumfrüchten leiten sich biosynthetisch entweder vom Germacren A (Elemene, Selinene) oder vom Germacren D (Cubebene, Copaene, Ylangene, Cadinene, Muurolene) ab. Die Bildung dieser Germacrene aus dem Farnesylpyrophosphat über Kation I und dessen allylische Umlagerungsprodukte Kation II und III zeigt Abb. 112.

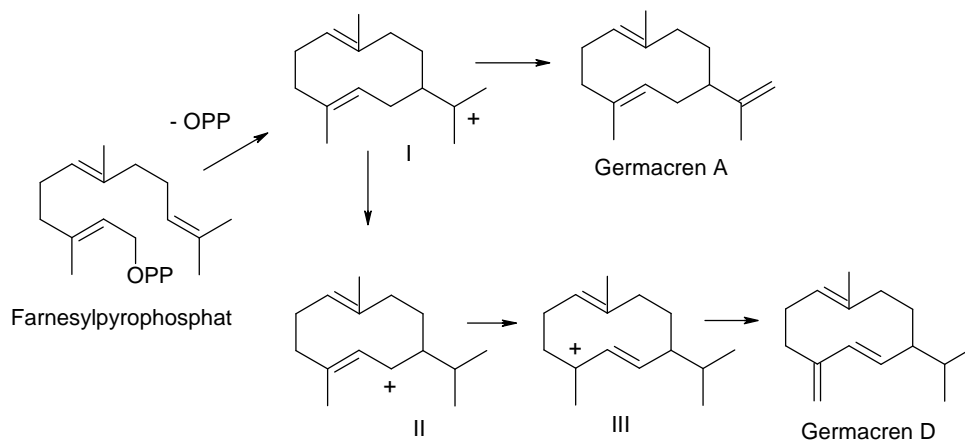


Abbildung 112: Postulierte Biosynthese von Germacrenen

Interessanterweise enthalten Früchte von *C. pubescens* zwar Germacren A (das gaschromatographisch als β -Elemen fassbar ist), jedoch nicht die daraus hervorgehenden Selinene. Lediglich das 7-epi- α -Selinene liegt in diesen Früchten vor, während in Früchten von *C. annuum*, die Germacren A enthalten, meist auch α -

Selinen und Selina-4,11-dien nachweisbar ist. Dafür ist den *C. pubescens* Kultivaren, das ebenfalls biosynthetisch vom Germacren A ableitbare [280] Cyperen enthalten, welches in keinem der anderen Kultivare gefunden wird.

Eine Besonderheit stellen die besonders in einigen *C. annuum* Früchten gefundenen Vorstufen des Phytoalexins Capsidiol: 5-epi-Aristolochen und 4-epi-Eremophilen dar. Ihre Biosynthese erfolgt ebenfalls aus Germacren A durch Verschiebung einer Methylgruppe (Abb. 113) [195,196].

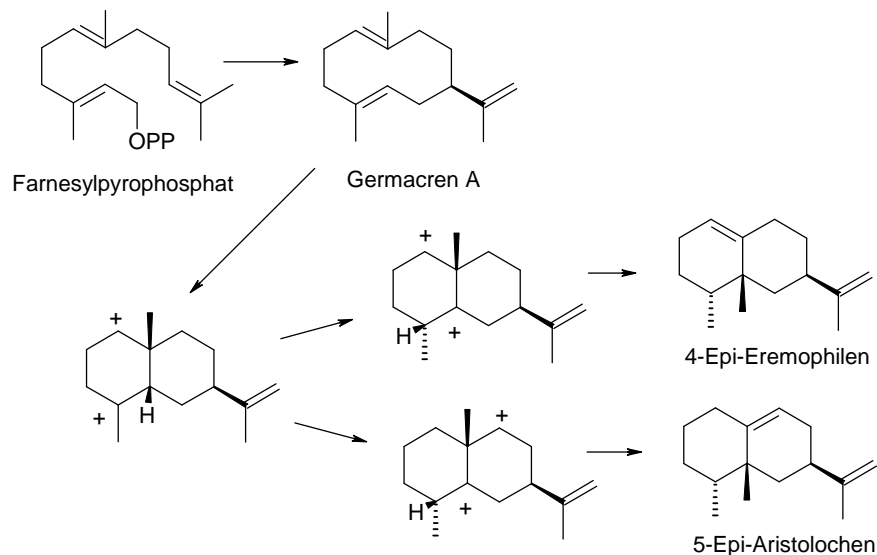


Abbildung 113: Postulierte Bildung von 4-Epi-Eremophilen und 5-Epi-Aristolochen

Himachalene treten in Kultivaren von *C. frutescens*, *C. chinense* und scharf schmeckenden Kultivaren von *C. annuum* auf. Ihre Pheromonwirkung auf bestimmte Käfer wurde bereits unter 2.4.9. angesprochen. In *C. chinense* und *C. pubescens* finden sich darüber hinaus auch Abkömmlinge des Bicyclogermacrens. Die mögliche Biosynthese dieser Verbindungen ist in Abb. 114 wiedergegeben. Die Bildung der Himachalene aus Farnesylpyrophosphat erfolgt über das cis-Humulen-Kation IV und das, hieraus nach allylischer Umlagerung zu V, durch Ausbildung eines Cyclohexanringes hervorgehende Himachalen-Kation. Bicyclogermacren könnte sowohl aus dem Germacren A Kation I, wie auch dem Kation IV hervorgehen.

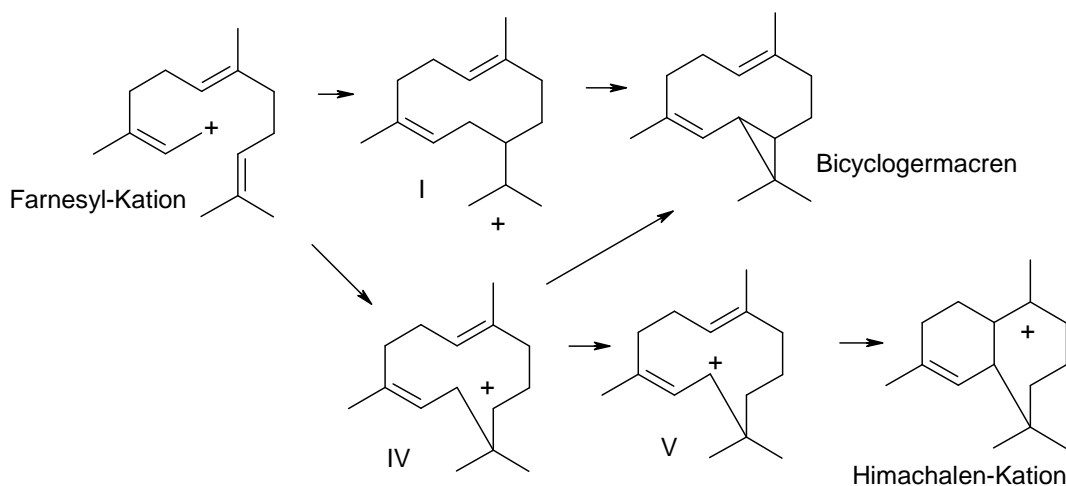


Abbildung 114: Postulierte Biosynthese von Bicyclogermacren und Himachalen

Die folgende Tabelle 97 soll die Unterschiede in der Sesquiterpenzusammensetzung der verschiedenen Kultivare veranschaulichen. Die prozentualen Anteile einzelner Sesquiterpene sind hier vereinfacht durch Kreuze wiedergegeben (X = geringer, XXXX = sehr hoher Anteil).

Tabelle 97: Sesquiterpenverteilung in den untersuchten Capsicumkultivaren

		GER	CAD	CUB	COP	YLA	HIM	BICY	ELE	SEL	AR/ER	CYP
Bac	1058	XX	XX	X	XXX				XX			
Bac	1226	XX	XXX	X	XXX				X			
Pub	1225	XX	X	X	XXX			X	X			X
Pub	CGN	XXX	XX	X	XXX			X	X			X
Chi	994	XX	X	XX	XX		XX	X				
Fru	TAB	X	X	XX	X	X	XXX					
Fru	LAO					X	XXXX					
Fru	CAY					XX	XXXX					
Ann	ARB					XX	XXXX					
Ann	ACI				XX	X	XXXX					
Ann	SER					X	XXXX		X			
Ann	BIG2				XX	X	XXXX					
Ann	BIG1				XX				XXX	X	XX	
Ann	ZAM				XXX		X		XX	X	XX	
Ann	JAL				XXX		XX		XX		XX	
Ann	DOUX								XXX	X	XXXX	
Ann	V109				XX	X			XXX	X	XX	
Ann	BZ8				XXXX				X			
Ann	BZ9				XXX				XXXX	X	X	
Ann	ANC				XXXX				X			
Ann	SEN				XXXX							
Ann	PIQ				XXXX							

GER = Germacren D, CAD = Cadinene, CUB = Cubebene, COP = Copaene YLA = Ylangene, HIM = Himachalene, BICY = Bicyclogermacrenderivate, ELE = β -Elemen, SEL = Selinene, AR/ER = 5-epi-Aristolochen/4-epi-Eremophilen, CYP = Cyperen

Früchte von *C. baccatum* enthalten wenig Sesquiterpene, vor allem Germacren D, sowie die daraus abgeleiteten Cadinene, Cubebene und Copaene. Auch β -Elemen ist vorhanden. Eine ähnliche Zusammensetzung aber viel höhere Gehalte weisen die *C. pubescens* Kultivare auf. Außerdem finden sich hier, wie oben erwähnt auch Bicyclogermacrenderivate und Cyperen. *C. chinense* enthält dieselben Germacren D Abkömmlinge, sowie geringe Mengen an Himachalenen und Bicyclogermacrenen. Ziemlich ähnlich ist auch *C. frutescens* cv. Tabasco zusammengesetzt, wobei hier auch das für die anderen *C. frutescens* Kultivare typische α -Ylangen nachweisbar ist. Außerdem enthält Tabasco mehr Himachalene als cv. 994. Die andern beiden *C. frutescens* Kultivare werden von Himachalenen dominiert. Statt der Copaene finden sich vor allem in CAY die Ylangene. Bei den *C. annuum* Früchten besteht keine Einheitlichkeit. Sie lassen sich grob in Himachalen-, Copaen- und Germacren A-Typen unterteilen. Himachalene finden sich bevorzugt in schärferen Kultivaren (ARB, ACI, SER, BIG2, JAL), während in einigen milden Sorten (ANC, SEN PIC) meist nur das Copaen gefunden wird. Germacren A (gemessen als β -Elemen) kommt auch in den meisten *C. annuum* Kultivaren vor und wird dort oft von Selinenen und den Capsidiolvorstufen (4-epi-Eremophilen und 5-epi-Aristolochen) begleitet. Auffällig sind die Unterschiede in einer scharfen und einer milden Frucht des Kultivars Big Jim. Während die scharfe Frucht ein an Aci sivri und die *C. frutescens* Kultivare

erinnerndes Sesquiterpenmuster mit dominanten Himachalenen aufweist, ähnelt die mildere Frucht in ihrer Sesquiterpenzusammensetzung eher den milderen *C. annuum* Früchten. Interessant sind auch die Unterschiede beim Kultivar Bierzo. Während die im August geerntete Frucht fast nur Copaen enthält, dominieren in der im September geernteten Frucht Germacren A und seine Abkömmlinge. Dieser Umstand legt die Vermutung nahe, dass auch die anderen Copaentypen (ANC, SEN, PIC) mit zunehmender Reife Germacren A Abkömmlinge entwickeln könnten.

Sesquiterpene finden sich vor allem in Scheidewänden (sowie in den Samen), wo sie vermutlich auch gebildet werden. In geruchlicher Hinsicht leisten sie zwar keinen nennenswerten Beitrag, jedoch erscheinen sie für eine chemotaxonomische Einordnung von Capsicumkultivaren durchaus interessant. Allerdings bedürfen die hier gefundenen Unterschiede einer weitergehenden statistischen Absicherung um entsprechende Schlussfolgerungen daraus zu ziehen.

4.3.8 Ionone

Die nor-Carotinoide α - und β -Ionon gelten als geruchlich prägende Bestandteile des Veilchenblüten- [281,282] und des Himbeeraromas [283] und werden von der Aromenindustrie in vielfältiger Weise zur Aromatisierung eingesetzt (in Europa jährlich 2,2 t α -Ionon und 1,1 t β -Ionon [284]). Der Geruch dieser Ionone und der entsprechenden Dihydroderivate wird mit holzig, blumig, fruchtig, an Veilchen und Himbeeren erinnernd, angegeben [281,285,237]. Dabei weisen die R(+)-Formen von α -Ionon und Dihydro- α -Ionon eine eher fruchtig-blumige und die S(-)-Formen eine eher blumig-holzige Tonalität auf [281,285]. Die Beobachtung, dass die S(-)-Form des α -Ionons einen deutlich höheren Geruchsschwellenwert aufweist [285], kann in jüngeren Untersuchungen nicht bestätigt werden [281]. Der Geruch des Dihydro- β -Ionons ist dem des β -Ionons recht ähnlich [281]. Eigenen Befunden zufolge trägt 7,8-Dihydro- β -Ionon mit seiner mehr fruchtigen, an Aprikosen erinnernden Aromanote auch zum Geruch gelber Passionsfrüchte bei [204]. Einige der publizierten Geruchsschwellenwerte dieser Iononderivate sind in Tab. 98 wiedergegeben.

Tabelle 98: Geruchsschwellenwerte von Iononderivaten

	ng/L Luft	μ g/L Wasser	Literatur
R(+)- α -Ionon	3,2		[281]
R(-)- α -Ionon	2,7		[281]
(\pm)- α -Ionon	3,0		[281]
α -Ionon		1 - 10 0,4	[283] [286]
β -Ionon	0,12	0,1 - 1 0,03 0,007	[281] [283] [286] [287]
R(+)-Dihydro- α -Ionon	31		[281]
S(-)-Dihydro- α -Ionon	100		[281]
Dihydro- β -Ionon	1,7		[281]

Diese Schwellenwertangaben (Tab. 98) bestätigen die bei Sniffing-Analysen der Capsicumfrüchte erhaltenen Befunde, dass β -Ionon die geruchsstärkste Verbindung dieser Reihe ist, während Dihydro- α -Ionon am schwächsten empfunden wird.

Erschwert wird die Beurteilung der Ionone durch die Tatsache, dass etwa 34 % der europäischen Bevölkerung eine Anosmie gegenüber β -Ionon aufweist [281]. Auch Buttery [286] fand, dass etwa 25% seiner ansonsten verlässlichen und für andere Gerüche empfindlichen Prüfer das β -Ionon nicht wahrnehmen können. Plotto et al [284] stellten bei Schwellenwertsbestimmungen mit Iononen sogar eine 50-%ige Anosmie gegenüber β -Ionon fest. Die Wahrnehmungsschwellenwerte von für β -Ionon empfindlichen Prüfern (0,13-0,16 ppb orthonasal, 0,06-0,1 ppb retronal in Wasser) liegen dabei ca. 5000-10000-fach niedriger als bei dafür unempfindlichen Prüfern (0,8-1,3 ppm orthonasal, 0,5-0,6 ppm retronal in Wasser). Als Erkennungsschwellenwerte werden angegeben 0,52 ppb orthonasal, 0,46 ppb retronal für empfindliche Prüfer sowie 1,78 ppm orthonasal und 1,08 ppm retronal für unempfindliche Prüfer. Empfindliche Prüfer beschreiben β -Ionon als „fruchtig, beerenartig, blumig, parfümartig und seifig“, während unempfindlichere Prüfer Beschreibungen wie „Plastik, chemisch, modrig, Reinigungsmittel“ verwenden [284].

Diese Beobachtung kann im Wesentlichen durch die in dieser Studie durchgeführten sensorischen Tests bestätigt werden. Wie unter 3.5.2. ausgeführt sind hier 57 % der Prüfer empfindlich gegenüber β -Ionon und beschreiben es als „blumig-fruchtig“, 23 % weisen eine Anosmie auf und 11 % beschreiben das β -Ionon als „unangenehm, stechend, chemisch, erdig, grün-krautig, medizinisch“.

Interessanterweise fanden Plotto et al [284] für α -Ionon (Wahrnehmungsschwelle 3,8 ppb orthonasal, 1,6 ppb retronal, Erkennungsschwelle 10,6 ppb orthonasal, 5,7 ppb retronal in Wasser, Beschreibung „blumig, süß, seifig, parfümartig, Lakritze“) keine Anzeichen für eine verbreitete Anosmie. Sie schlussfolgern daraus, dass die Wahrnehmung von α - und β -Ionon an verschiedenen Rezeptoren erfolgt. Im Gegensatz dazu ergaben die hier durchgeführten Sniffing-Analysen, dass Prüfer mit einer Anosmie gegen β -Ionon auch nicht in der Lage waren α -Ionon oder die entsprechenden Dihydroionone wahrzunehmen, was eher auf Gemeinsamkeiten in der Geruchsrezeption der Ionone hinweist.

4.3.9 Sonstige nor-Carotinoide und Aromaten

Während die Ionone in Capsicumfrüchten bevorzugt in Scheidewänden und Samen lokalisiert sind, finden sich weitere Carotinoidabbauprodukte auch im Exokarp, also der äußeren Fruchthülle. Da dieser Teil der Frucht der Sonnenbestrahlung besonders ausgesetzt ist, erscheint es nicht ungewöhnlich, dass hier ein photooxidativer Abbau von Carotinoiden stattfindet.

In diesem Zusammenhang soll auch auf den ungewöhnlich hohen Gehalt aromatischer Kohlenwasserstoffe in Capsicumfrüchten hingewiesen werden. All diese C-1 bis C-4-substituierten Benzol- und Naphthalin-Verbindungen sind bekannte Bestandteile von Erdöl und werden in, mit Benzin und Kraftstoffen verunreinigtem Oberflächen- und Grundwasser gefunden [288]. Es könnte sich dabei also durchaus um Umweltkontaminationen handeln. Andererseits sind Toluol, die Xylole und

Dimethylnaphthaline auch bekannte Carotinoid-Abbauprodukte [289]. Bereits Buttery, der erstmals zahlreiche substituierte Benzole und Naphthaline in Gemüsepaprika (*C. annuum* var. *grossum*) nachgewiesen hat, weist darauf hin, dass es sich aufgrund des Fehlens anderer Petroleum-typischer kurzkettiger aliphatischer Kohlenwasserstoffe bei diesen Aromaten durchaus um Abbauprodukte von Carotinoiden handeln könnte [102].

Die beobachtete Anreicherung der Aromaten im Fruchtfleisch und besonders in der äußeren Haut widerspricht weder einer Oberflächenkontamination, noch einer Herkunft aus dem Carotinoidabbau in der äußeren Haut, vermutlich durch dort stattfindende photochemische Reaktionen.

4.3.10 Ester und aliphatische Kohlenwasserstoffe

In sensorischer Hinsicht sind aufgrund ihrer niedrigen Schwellenwerte besonders die fruchtig riechenden Ethylester kurzkettiger Säuren von Bedeutung, wobei methylverzweigte Ester wesentlich geruchsaktiver sind, als ihre unverzweigten Homologen (Tab. 99). Wie die Sniffing-Analysen zeigen, trägt besonders das Ethyl-4-Methylpentanoat in den Kultivaren *C. chinense* cv. 994 und *C. frutescens* cv. Tabasco zur exotisch anmutenden Fruchtnote entscheidend bei. Auch in den scharf schmeckenden *C. annuum* Kultivaren Aci sivri, Arbol und Serrano kann ein deutlicher Beitrag dieses Esters zur fruchtigen Ausprägung angenommen werden.

Tabelle 99: Geruchsschwellenwerte von Ethylestern

	ppb [290]	ppb [291]
Ethylbutanoat	1	1
Ethyl-2-Methylbutanoat	0,006	
Ethyl-3-Methylbutanoat	0,01	
Ethylpentanoat	1,5	
Ethyl-2-Methylpentanoat	0,003	
Ethyl-3-Methylpentanoat	0,008	
Ethyl-4-Methylpentanoat	0,01	0,003
Ethylhexanoat	1	5

Ethyl-4-Methylpentanoat (Ethylisocaproat) konnte bisher u.a. in Lychee-Früchten [292], fermentierten Eiern [293], gealtertem Sake [294], Hopfen [174] und Pilsner Bier [291] identifiziert werden. In proteolytischen Clostridien werden 4-Methylpentanoate im Rahmen der Stickland-Reaktion durch Reduktion von Leucin gebildet. Nach oxidativer Desaminierung der Aminosäure wird die resultierende 2-Ketosäure durch eine 2-Oxo-Carboxylat Reduktase zur 2-Hydroxysäure reduziert, diese durch Wasserabspaltung in die 4-Methyl-2-Pentensäure überführt und durch eine Enoat Reduktase schließlich 4-Methylpentanoat gebildet. Übrigens stellt 2-Oxo-3-Methylpentanoat aus Isoleucin kein Substrat für diese Reduktasen dar [295].

In Capsicumfrüchten ist die Biosynthese methylverzweigter Ester eng mit der Biosynthese von Capsaicinoiden verknüpft. Betrachtet man die allgemein akzeptierte, anhand von Untersuchungen mit radioaktiv markierten Vorstufen

postulierte Bildung von Capsaicin und Nor-Capsaicin aus Valin (Abb. 115), erkennt man unschwer in den Zwischenprodukten 2-Methylpropansäure, 4-Methyl-2-Pentensäure (4MP=), 8-Methyl-6-Nonensäure (8MN=), 4-Methylpentansäure (4MP) und 8-Methylnonansäure (8MN) typische Acylreste der in dieser Studie identifizierten Ester. Von 6-Methyl-4-Heptensäure (6MH=) und 6-Methylheptansäure (6MH) finden sich keine Ester. Diese Acylreste werden wohl bevorzugt in die entsprechenden Capsaicinoide (Dinorcapsaicin und Dinordihydrocapsaicin) überführt.

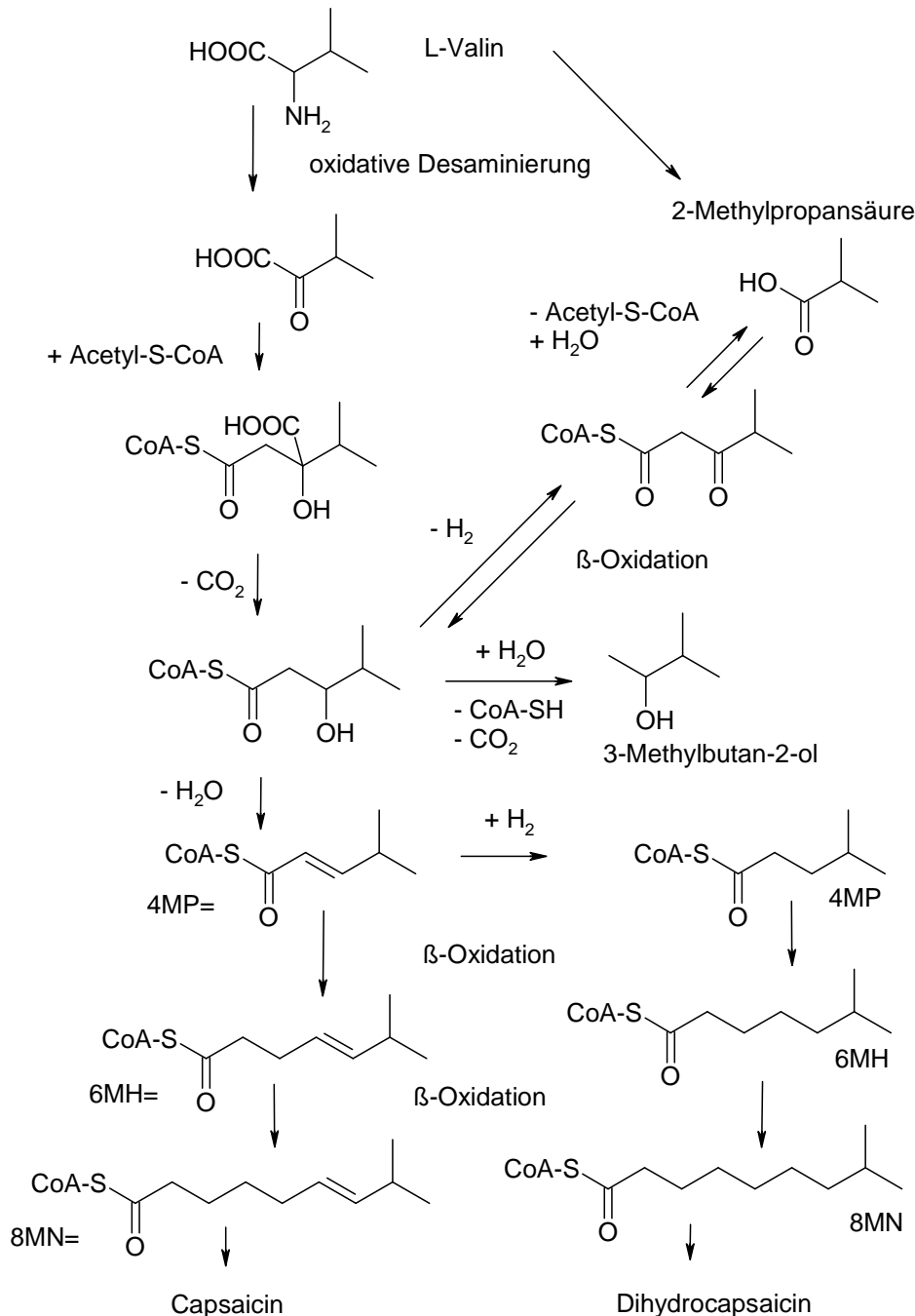


Abbildung 115: Biosynthese von Acylkomponenten aus Valin.

Entsprechende Alkylreste (wie 4-Methylpentanol) können durch Reduktion aus diesen Acylkomponenten hervorgehen. In besonders capsaicinreichen Kultivaren wie

C. chinense cv. 994 und *C. frutescens* cv. Tabasco finden sich darüber hinaus auch die aus dem 6-Methyl-4-Heptenoat (6MH=) hervorgehenden 6-Methyl-4-heptenylester und nicht näher charakterisierte Methylpentenylester (wobei es sich aufgrund der biosynthetischen Zusammenhänge auch um 4-Methyl-2-Pentylester handeln könnte). Die ungesättigten Zwischenprodukte (Alkyl- und Acylreste) der Capsaicinsynthese finden sich lediglich in Estern einiger besonders scharfstoffreicher Früchte. Auch die Bildung der in einigen Früchten (*C. baccatum* cv. 1226 und *C. frutescens* cv. Tabasco) nachweisbaren 3-Methylbut-2-ylester kann als Nebenweg der hier dargestellten Capsaicinsynthese angesehen werden (Decarboxylierung des 3-Hydroxy-4-Methylpentanoates, Abb. 115).

Analog dazu sind 2-Methylbutanoate und 4-Methylhexanoate (4MHex) als Intermediate auf dem Weg zum Nordihydrocapsaicin II, Homodihydrocapsaicin II und Homocapsaicin II aus Isoleucin aufzufassen (Abb. 116). Interessanterweise finden sich hier keine ungesättigten Intermediate als Acyl- oder Alkylbestandteile der identifizierten Ester.

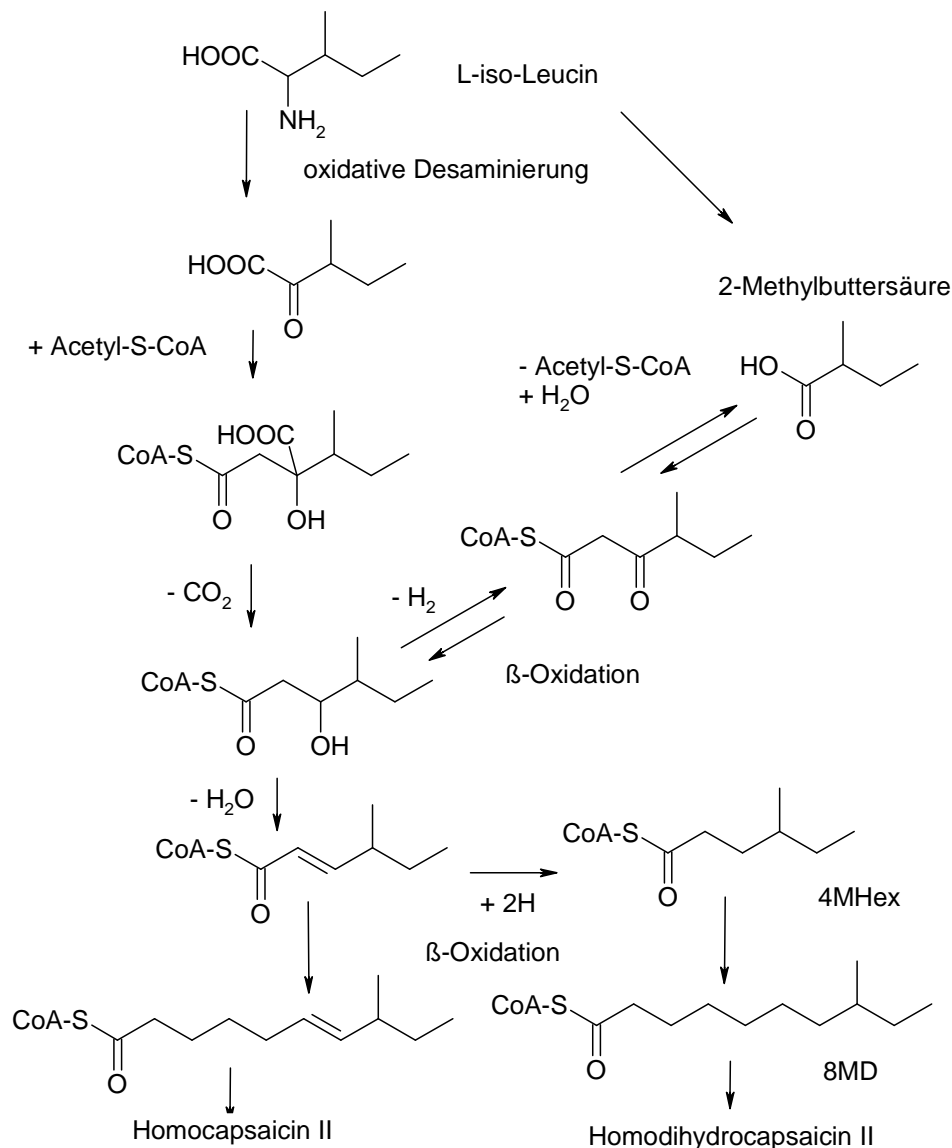


Abbildung 116: Biosynthese von Acylkomponenten aus Isoleucin.

3-Methylbutanoate, 5-Methylhexanoate, 7-Methyloctanoate und 9-Methyldecanoate lassen sich biosynthetisch auf Leucin zurückführen (Abb. 117). Auch hier liegen nur gesättigte Acylreste verestert vor.

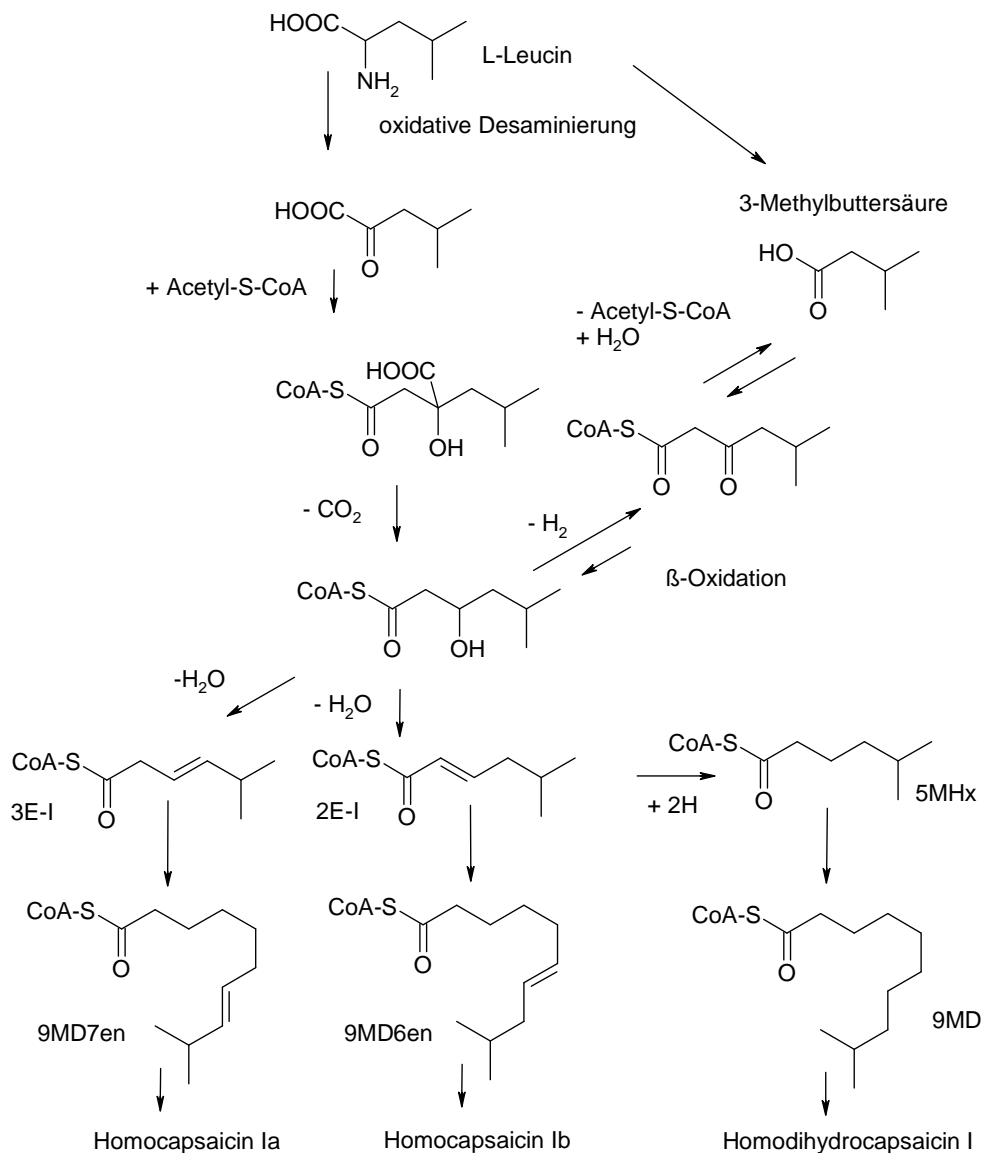


Abbildung 117: Biosynthese von Acylkomponenten aus Leucin.

Während das 9-Methyldecanoat (9MD) zum Homodihydrocapsaicin I umgesetzt wird, ist Homocapsaicin I das Vanillylamid der korrespondierenden 9-Methyldecensäure. Geht man von der regulären β -Oxidation aus, erscheint das 2E-Isomere (2E-I), welches zum 9-Methyl-6-Decenoat führt, als das wahrscheinlichere Intermediat. Andererseits könnten β -oxydative Mechanismen, falls sie nicht, wie beim Metabolismus von Valin und Isoleucin durch benachbarte Methylverzweigungen behindert werden, auch zur Ausbildung von 3E-Intermediaten (3E-I) führen. Whitaker [43] weist darauf hin, dass in Solanaceen, besonders in der Phosphoglycerid-Fraktion von Chloroplasten der Blätter, beachtliche Gehalte (in Capsicumblättern >17% der Fettsäuren) der sonst unüblichen 3E-Hexadecensäure vorkommen, hier also ein entsprechender Nebenweg der regulären β -Oxidation (welche zu 2E-Hexadecensäure führen müsste) existiert. Vom biosynthetischen Standpunkt aus

sind für das Homocapsaicin I daher sowohl die Strukturen Ia als auch Ib denkbar. Möglicherweise existieren beide Metabolismus-Wege und ihre unterschiedliche Ausprägung in verschiedenen Arten und Kultivaren ist der Grund für die Verwirrung in der Strukturzuordnung des Homocapsaicins I.

Sowohl Capsaicinoide, als auch Ester und methylverzweigte Kohlenwasserstoffe finden sich vor allem in der Umgebung des Plazentagewebes (Scheidewände, Samen und Endokarp mit entsprechenden Anhaftungen). Daher kann angenommen werden, dass dies der Ort der Biosynthese dieser strukturell verwandten Capsicuminhaltsstoffe ist. Die Biosynthese der zahlreichen aliphatischen verzweigten und unverzweigten Kohlenwasserstoffe erfolgt vermutlich durch Decarboxylierung korrespondierender Fettsäuren. So stellt Pentadecan das Decarboxylierungsprodukt der Palmitinsäure dar, Heptadecan geht auf die Stearinsäure zurück. Geradzahlige Alkane wie Tetradecan und Hexadecan leiten sich von Pentadecan- und Heptadecansäure her. Nach Bekker et al [39] finden sich geringe Mengen an Heptadecansäure unter den freien Fettsäuren in *C. annuum* Samen, jedoch nicht als Bestandteil der Triglyceride. Methylverzweigte Kohlenwasserstoffe gehen aus mit der Capsaicinoidbiosynthese verknüpften Fettsäuren hervor. Ungeradzahlige 2-Methylverbindungen leiten sich demnach vom Valin ab (Abb. 118), geradzahlige 2-Methylverbindungen vom Leucin und 3-Methylverbindungen vom Isoleucin (Tab. 100).

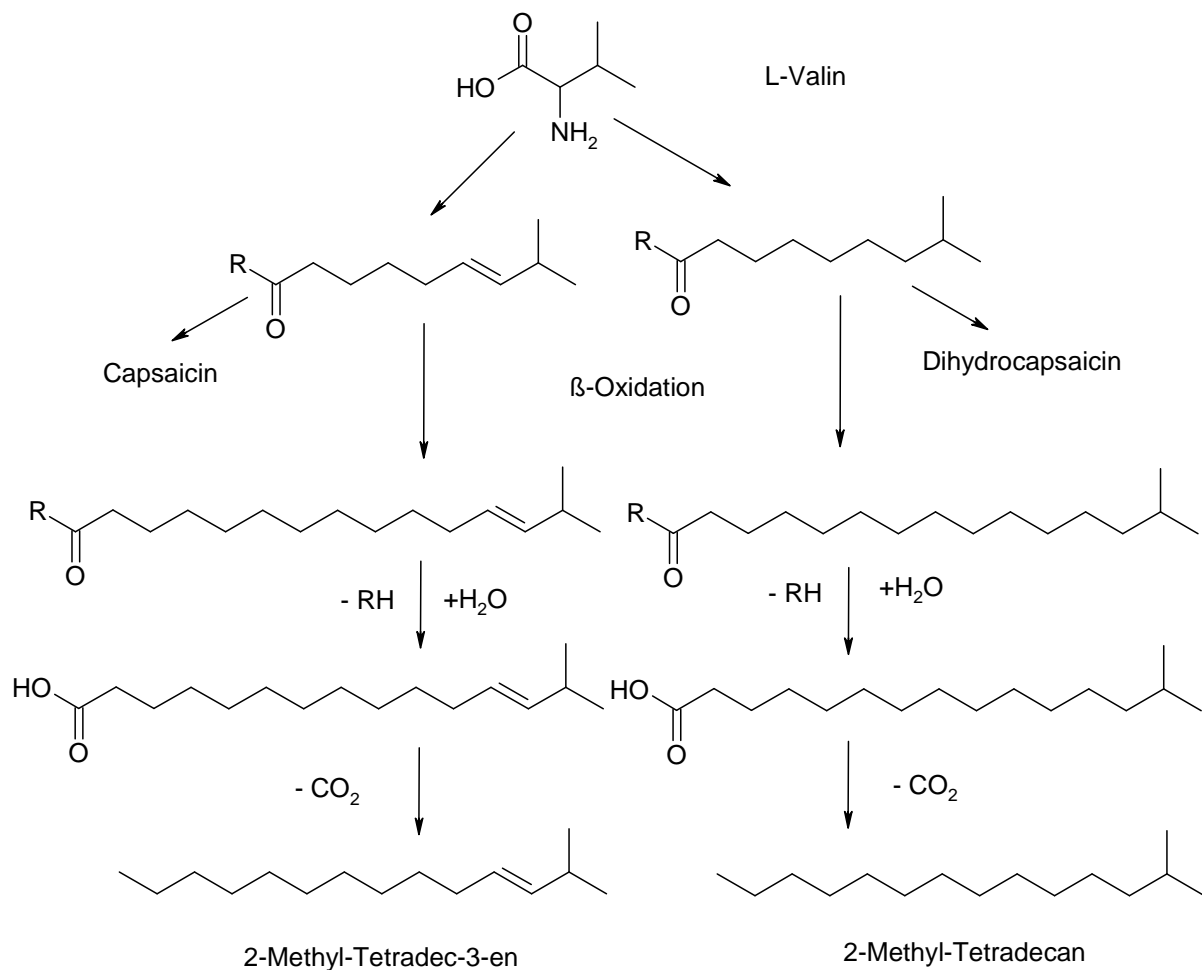


Abbildung 118: Bildung von Methylalkanen und Methylalkenen aus Valin

Tabelle 100: Methylalkane und Methylalkene in Capsicumfrüchten

Vorstufe:	Valin	Leucin	isoLeucin
Gesättigt	2-Methyldodecan	2-Methyltridecan	3-Methyltridecan
	2-Methyltetradecan	2-Methylpentadecan	3-Methylpentadecan
	2-Methylhexadecan	2-Methylheptadecan	3-Methylheptadecan
	2-Methyloctadecan	2-Methylnonadecan	
	2-Methyleicosan		
Ungesättigt	2-Methyldodec-3-en		
	2-Methyltetradec-3-en	2-Methylpentadec-3-en	
	2-Methylhexadec-3-en		
		2-Methyltridec-12-en	
		2-Methylpentadec-14-en	
	2-Methylheptadec-16-en		

Da die korrespondierenden Säurevorstufen im Rahmen der Fettsäuresynthese bzw. β -Oxidation gebildet werden, ist auch das Vorliegen der endständig ungesättigten 2-Methylalkene nicht ungewöhnlich. Ihre Bildung dürfte durch Decarboxylierung der, bei der β -Oxidation gebildeten 2-E-Fettsäuren erfolgen. Analog dazu lässt sich die Bildung einiger methylverzweigter Methylketone und sekundären Alkohole (vgl. 2.4.3.) durch Decarboxylierung der 3-Oxo- und 3-Hydroxy-Zwischenstufen der β -Oxidation erklären (Abb. 119).

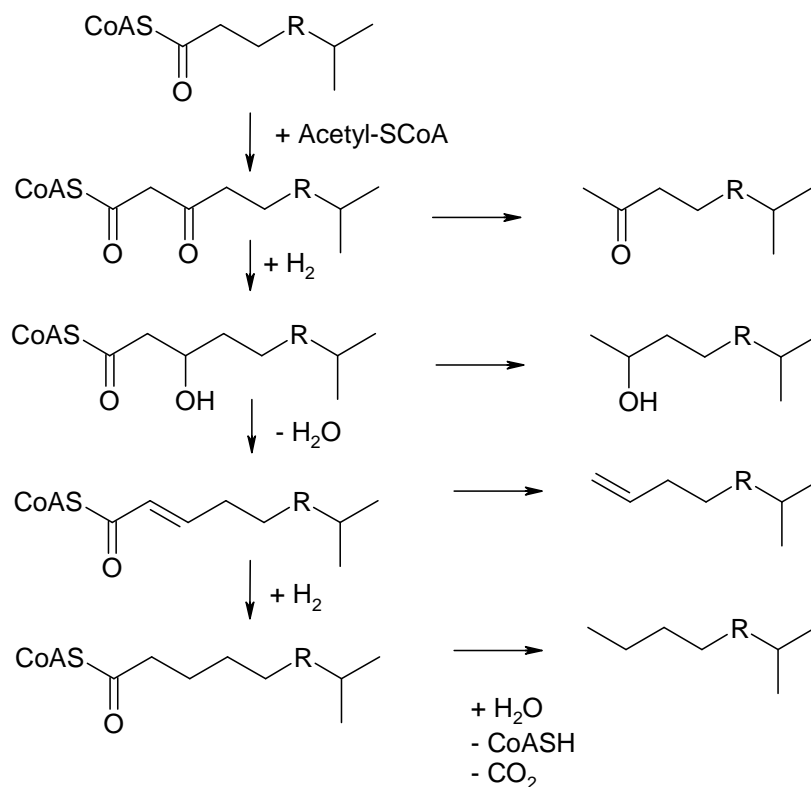


Abbildung 119: Bildung von Methylketonen, sekundären Alkoholen, ungesättigten und gesättigten Kohlenwasserstoffen aus Zwischenprodukten der β -Oxidation methylverzweigter Fettsäuren (R = (CH₂)_n)

4.4 Aromastoffe in verschiedenen Fruchtkompartimenten

Die bisher vertretene Annahme, dass Scharfstoffe in der Plazenta und Aromastoffe im Fruchtfleisch lokalisiert sind, muß korrigiert werden. Es ist zutreffend, dass im Fruchtfleisch besonders die für die grüne Gemüsepaprikanote verantwortlichen geruchsaktiven Komponenten, wie die Methoxypyrazine (Spitze der Frucht), das 2-Heptanthiol (im oberen Teil der Frucht) und die der Lipoxygenase-Reaktion entstammenden C-6- und C-9-Aldehyde, vorliegen. Jedoch finden sich die, für das exotisch-fruchtige Aroma besonders der schärferen Kultivare verantwortlichen Ester und Ionone bevorzugt in der Umgebung der Plazenta.

Der Plazentabereich scheint also nicht nur für die Biosynthese der Scharfstoffe, sondern auch der, aus diesem Metabolismus hervorgehenden Ester und verzweigten Kohlenwasserstoffe, sowie der dem Isoprenoidstoffwechsel entstammenden Ionone, Mono- und Sesquiterpene verantwortlich zu sein. Dabei ist zu berücksichtigen, dass Folgereaktionen, wie z.B. die Cyclisierung von Monoterpenen oder die photoinduzierte Bildung aromatischer Kohlenwasserstoffe aus Carotinen auch im Fruchtfleisch bzw. Exokarp erfolgen können.

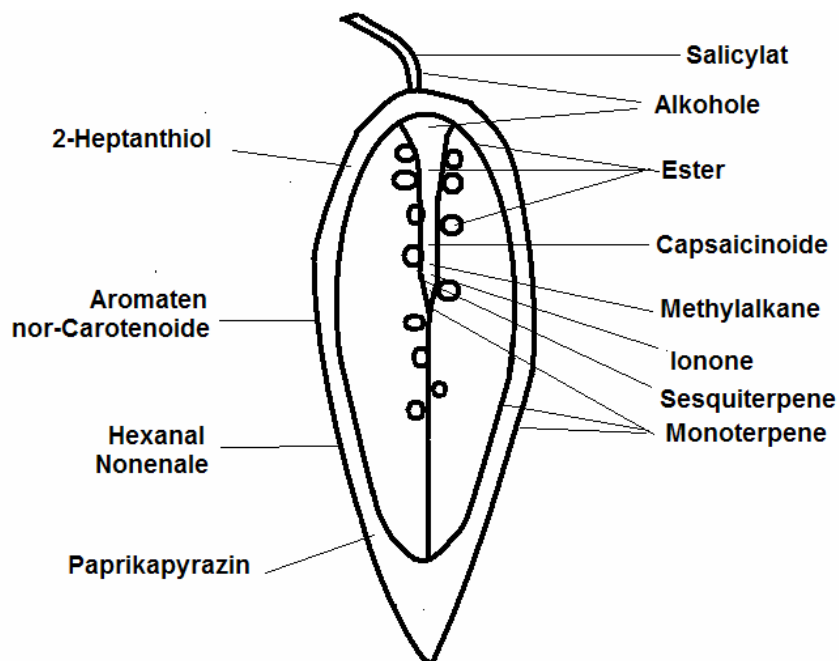


Abbildung 120: Verteilung von Aromastoffen auf Fruchtkompartimente

4.5 Aromastoffzusammensetzung der einzelnen Kultivare

Die detaillierte Zusammensetzung der einzelnen Kultivare ist im Ergebnisteil ausführlich dargestellt, daher soll hier nur auf die wichtigsten geruchsrelevanten Aromakomponenten eingegangen werden. Tab. 101 veranschaulicht die Gehalte dieser Duftstoffe in den einzelnen Kultivaren.

Tabelle 101: Anteil charakteristischer Aromakomponenten in den untersuchten Capsicumkultivaren. (X = geringer Anteil, XXXXX = sehr hoher Anteil).

		PYR	HPT	NON	EST	EiH	MSA	ECT	ION	MT
bac	1058	XXX	XXX		XX		X			XXX
bac	1226	XX	XXX		(XX) ^a		X		X	XX
pub	1225	XXXX		XX			XX			
pub	CGN	XXXX		XXX			XXX			
chi	994		X		XXXX	XX	XX	XX	XXXX	
fru	TAB	XX	X		XXXX	XX	XXXXX	XX	XX	
fru	CAY	XX			XXX		XXXXX	XX	XXXX	
fru	LAO	XX			XXXX		XXXXX	XX	XXXX	
ann	ACI1	XX	XX	X	XX				XX	X
ann	ACI2	XXX	XX		XXX	X		X	XXXX	
ann	ARB1	XXX	X				XXXX			X
ann	ARB2	XXX	X		XXX	X	XXX	X	XXX	X
ann	SER	XXXXX	X		XXX	X	XXX		XX	X
ann	JAL	XXX	XX		X		XXX		X	X
ann	BIG1	X	XX				XX		X	X
ann	BIG2	X	XX		X		XXX		XX	X
ann	ANC	X	X				X			
ann	ZAM	XX	XXX				X		X	X
ann	PIQ	X	XX							X
ann	BZA	XX	XXX							
ann	BZS	X	XX				X			
ann	V109	x	XXXX				X			
ann	SEN	x	XXX				X			X
ann	DOUX	x	X				X			

PYR = 3-Alkyl-2-Methoxypyrazine, HPT = 2-Heptanthiol, MSA = Methylsalicylat, NON = ungesättigte C-9-Aldehyde, EST = Ester, EiH = Etyhl-4-Methylpentanoat, ECT = Ectocarpin, ION = Ionone, MT = Monoterpene (1,8-Cineol, Linalool, α -Pinen)

^a = unübliche Esterzusammensetzung (3-Methyl-2-Butylester)

C. baccatum enthält relativ wenig Aromastoffe, neben den Pyrazinen und dem Thiol sind hier besonders der relativ hohe Monoterpengehalt und bei cv. 1226 die ungewöhnliche Esterzusammensetzung (3-Methyl-2-Butylester) von Bedeutung. Das Aroma von *C. pubescens* wird durch Pyrazine und C-9-Aldehyde geprägt. Auffällig ist hier der relativ hohe Sesquiterpengehalt mit dem ansonsten nicht nachweisbaren Cypren. In *C. chinense* sind es vor allem Ester, Ionone und Ectocarpin, die für die exotisch anmutende Fruchtnote verantwortlich zeichnen. Der hohe Gehalt methylverzweigter Ester und Kohlenwasserstoffe korreliert hier mit einem hohen Scharfstoffgehalt. In Früchten von *C. frutescens* tragen Ester, Ionone, Ectocarpin und Methylsalicylat zur Fruchtnote bei, wobei Tabascofrüchte einen vergleichsweise niedrigen Ionongehalt aufweisen. Im Übrigen zeigt das Kultivar Tabasco auch gewisse Ähnlichkeiten mit dem *C. chinense* Kultivar. Die *C. annuum* Kultivare enthalten durchwegs 2-Heptanthiol. Schärfere Kultivare (ACI, ARB, SER, JAL, teilweise auch BIG) enthalten neben Pyrazinen auch Ionone, Ester und Methylsalicylat. Besonders die cayenneförmigen Kultivare ACI und ARB weisen dabei gewisse Ähnlichkeiten mit den *C. frutescens* Kultivaren auf. Die milden Gemüsepaprikakultivare sind ziemlich arm an Aromastoffen. Geruchlich treten hier meist nur 2-Heptanthiol und 3-Isobutyl-2-Methoxypyrazin besonders hervor.

4.6 Chemotaxonomische Unterscheidung

Die genetische Ausstattung von Pflanzen beeinflusst Effizienz und Spezifität bestimmter Biosynthesewege nachhaltig. Deutliche Unterschiede in der Inhaltsstoffzusammensetzung von Pflanzen derselben Gattung sind die Folge. Neben dem äußeren Erscheinungsbild (z.B. Anzahl der Blüten in den Blattknospen, Blütenfarbe, etc.) bietet demnach auch die Einteilung in Chemotypen eine Möglichkeit zur Unterscheidung von Arten und Kultivaren.

Es kann wohl davon ausgegangen werden, dass die einzelnen Capsicumkultivare im Laufe von Jahrtausenden durch Kreuzung bzw. gezielte Züchtung aus verschiedenen Wildformen hervorgegangen sind. Daher sollte es prinzipiell möglich sein, über Gemeinsamkeiten in der Inhaltsstoffzusammensetzung auf gemeinsame Vorfahren und damit auch auf verwandtschaftliche Zusammenhänge schließen zu können.

Tatsächlich liefern die Ergebnisse dieser Untersuchung (vgl. Tab. 101) Hinweise auf bevorzugte Bildungsmechanismen bestimmter Kultivare, die zur Charakterisierung herangezogen werden könnten. Allerdings kann die tatsächliche Eignung erst nach weiterführenden Untersuchungen mit größeren, statistisch auswertbaren Mengen an Früchten der einzelnen Kultivare abschließend beurteilt werden.

Als chemotaxonomische Besonderheiten sind zunächst die unter 4.5 genannten Unterschiede hinsichtlich der geruchsaktiven Stoffe zu nennen: z.B.

- Pyrazinmuster und Lipoxygenasespezifität in *C. pubescens*,
- Monoterpengehalt und ungewöhnliche Esterzusammensetzung (sekundäre und unverzweigte Alkylreste) in *C. baccatum*,
- 2-Heptanthiol in *C. baccatum* und *C. annuum*
- Erhöhter Gehalt an Methylsalicylat in *C. frutescens*,
- Vorkommen von Ectocarpen, sowie hohe Gehalte an Iononen und den, mit dem Capsaicinoidstoffwechsel verknüpften methylverzweigten Estern in *C. chinense*, *C. frutescens* und scharfstoffreichen *C. annuum* Kultivaren

Weiterhin bedarf in diesem Zusammenhang besonders die unter 4.3.7 (Tab. 97) wiedergegebene Verteilung der Sesquiterpene einer besonderen Erwähnung. Hier sind klar Chemotypen erkennbar: z.B.

- Cyperen in *C. pubescens*
- Himachalene in *C. chinense*, *C. frutescens* und den schärferen *C. annuum* Kultivaren
- Capsidiolvorläufer in mildereren *C. annuum* Kultivaren

Generell kann festgestellt werden, dass die genetisch eigenständige Art *C. pubescens* auch anhand der Inhaltsstoffzusammensetzung von den anderen unterschieden werden kann. Gewisse Ähnlichkeiten zwischen *C. chinense* und *C. frutescens* (besonders cv. Tabasco) lassen verwandtschaftliche Zusammenhänge erkennen. Scharfe *C. annuum* Früchte (besonders Serrano und die cayenneförmigen Arbol und Aci sivri) zeigen ebenfalls Gemeinsamkeiten mit *C. frutescens* und *C. chinense*. Wogegen die schärfearmen gemüsepaprikaartigen *C. annuum* Früchte eine davon deutlich abweichende Zusammensetzung aufweisen und allenfalls über den Heptanthiolgehalt eine Verbindung zu *C. baccatum* erahnen lassen.

5 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden 20 verschiedene Capsicumkultivare hinsichtlich ihrer analytisch fassbaren Merkmale und sensorischen Eigenschaften ausführlich charakterisiert. Es handelt sich dabei um ein Kultivar der als ziemlich scharf und aromatisch einzustufenden Art *C. chinense*, 3 relativ kleine, ebenfalls recht scharfe und geruchlich interessante *C. frutescens* Kultivare (Tabasco, Laotian und Cayena), 2 Kultivare von *C. baccatum* und 2 Kultivare der schwarzsamigen Art *C. pubescens*. Die anderen Kultivare gehören der Art *C. annuum* an. Neben den scharfen cayenneförmigen Früchten von Aci sivri aus der Türkei und Arbol aus Mexiko, den ebenfalls als scharf einzustufenden mexikanischen Kultivaren Serrano und Jalapeno sowie der amerikanischen Neuzüchtung NuMex Big Jim, waren auch wenig scharfe mehr gemüseparikaartige Kultivare wie mexikanische Ancho (Poblano), französische Doux d'Alger, italienische di Senize und spanische Piquillo, del Bierzo, V109 aus Valencia und die gelbfarbigen aus Zamorra unter den Proben.

An geruchlich relevanten Inhaltsstoffen finden sich neben den für gemüseartige, grüne, erdige und paprikaartige Noten verantwortlichen 3-Alkyl-2-Methoxypyrazinen, welche in *C. pubescens* Kultivaren und vor allem im Kultivar *C. annuum* cv. Serrano dominieren, auch das besonders in den *C. annuum* und *C. baccatum* Kultivaren vorliegende 2-Heptanthiol, das mit seinem benzinartigen, röstigen, nussigen und ein wenig an Gemüsepaprika erinnernden Ton vor allem in ansonsten eher geruchsschwächeren Gemüseparikas eine prägende Wirkung entfaltet. Geruchsaktive Lipidspaltprodukte wie Hexanal, 2-Nonenale und 2,6-Nonadienal bereichern besonders in *C. pubescens* Kultivaren das gemüseartige Aroma mit einer intensiven grün-gurkigen Note.

Die meisten schärferen Kultivare von *C. chinense*, *C. frutescens* und *C. annuum* enthalten als prägende Aromastoffe auch blumig-fruchtig riechende Ionone, besonders das Kultivar Laotian. Daneben tragen auch Ester, vor allem das Ethyl-4-Methylpentanoat zur exotisch-tropischen Fruchtnote von *C. chinense*, *C. frutescens* cv. Tabasco, sowie den *C. annuum* Kultivaren Serrano, Aci sivri und Arbol bei. Zur fruchtigen Ausprägung leisten weiterhin auch Methylsalicylat (besonders in den *C. frutescens* Kultivaren) und das als Algenpheromon bekannte Ectocarpin (in *C. frutescens*, *C. chinense* und *C. annuum* cv. Arbol und Aci sivri) ihren Beitrag. In den *C. baccatum* Kultivaren sind es dagegen eher Monoterpene (1,8-Cineol, Linalool, α -Pinen) und im Kultivar cv. 1226 einige in anderen Kultivaren nicht vorkommenden 3-Methylbutan-2-ylester, die blumige bzw. fruchtige Geruchsnoten verströmen. Darüber hinaus runden in einigen Kultivaren Phenolderivate (wie Dimethylanisol in *C. baccatum* und Guajacol in dem durch eine rauchig-würzige Unternote gekennzeichnetem Kultivar *C. annuum* cv. Arbol) das Aroma frischer Paprikafrüchte ab.

In scharf empfundenen Kultivaren finden sich neben hohen Gehalten zahlreicher methylverzweigter Ester auch hohe Gehalte methylverzweigter Kohlenwasserstoffe, die beide biogenetisch mit dem Capsaicinoidstoffwechsel verknüpft sind. Vor allem das Muster an konzentrationsstarken aber geruchsirrelevanten Sesquiterpenen könnte ein chemotaxonomisches Mittel zur Differenzierung sein. Scharfe Früchte von *C. frutescens* und *C. annuum* zeichnen sich durch hohe Himachalen Gehalte aus, während mildere Früchte von *C. annuum* vorwiegend das, analytisch als β -Elemen

fassbare Germacren A und daraus ableitbaren Vorstufen des Phytoalexins Capsidiol (5-epi-Aristolochen, 4-epi-Eremophilen) enthalten. Germacren D und seine zahlreichen Folgeprodukte wie Copaene und Cadinene finden sich besonders in *C. chinense*, *C. baccatum* und *C. pubescens*. In manchen aromaschwachen *C. annuum* Kultivaren liegt lediglich das α -Copaen vor.

Es wurde nicht nur die Verteilung dieser Inhaltsstoffe auf verschiedene Kultivare gemessen, sondern auch das Vorkommen in Kompartimenten der einzelnen Früchte. Dabei bestätigt sich, dass das Paprika-Pyrazin und andere eher „grün“ riechende Aromastoffe, wie das 2-Heptanthiol und die C6- und C9-Aldehyde eher im Fruchtfleisch gefunden werden. Es zeigt sich weiterhin, dass die vmtl. durch lichtinduzierten Carotinoidabbau hervorgehenden aromatischen Kohlenwasserstoffe zusammen mit typischen oxidativen Fett- und einigen Carotinoidabbauprodukten bevorzugt in der Fruchthaut (Exokarp) gebildet werden. Wogegen aliphatische Kohlenwasserstoffe, Ester, sowie Isoprenoide (Ionone, Mono- und Sesquiterpene) vorwiegend im Fruchttinneren (besonders in Scheidewänden und Samen) gefunden werden. Wobei zu berücksichtigen ist, dass beim Abtrennen der Samen die Drüsenzellen der Scheidewände bzw. der damit verbundenen Plazenta aufplatzen können und ihre schärfe- und aromareichen Schätze sich somit auch über Samen und innere Epidermis ergießen können, vor allem weil Scheidewandbestandteile meist nur unzureichend von innerer Epidermis und Samen abzutrennen sind.

Weiterhin ergaben die Untersuchungen, dass die SPME Analyse eine zeitsparende, lösungsmittelfreie und ziemlich empfindliche Methode, weitgehend frei von Artefakten und störenden hochsiedenden Komponenten ist, die zur Charakterisierung geruchsaktiver Aromastoffe durchaus geeignet ist. Weiterhin lassen sich damit dynamische Prozesse wie die Freisetzung von Aglyconen aus Glykosidien gut verfolgen. Vor allem der Nachweis von glykosidisch gebundenem Linalool erklärt diesbezügliche Unterschiede in der Zusammensetzung von thermisch belasteten Destillaten und Headspace-SPME-Proben.

Ergänzend wurden auch humansensorische Tests durchgeführt (z.B. Zeitintensitätsverlauf von Capsaicin, Bestimmung des Aromaprofils wertgebender Aromastoffe). Es zeigt sich dabei, dass nur 57 % der Probanden den typischen blumig-fruchtigen Geruch des β -Ionons wahrnehmen können, während mindestens 23 % der Prüfer eine Anosmie gegenüber diesem Duftstoff aufweisen. Weiterhin werden interessante physiologische Eigenschaften höhersiedender Inhaltsstoffe wie Methylamide und Vanillylester (Capsinoide) diskutiert.

Obwohl hier versucht wurde ein umfassendes Bild von den für die sensorische, würzende und auch physiologische Qualität von Capsicumfrüchten verantwortlichen Stoffen zu zeichnen, gibt es noch viele offene Fragen. Bestätigt sich hier der Satz von Ken Adachi:

“Perhaps the single most wonderful and most beneficial herb in the entire herbal kingdom is Capsicum, or Cayenne Red Pepper. Many herbalists have said that if they could have only one herb to work with, they would choose Capsicum.”

(Die vielleicht wundervollste und nützlichste Pflanze im Pflanzenreich ist Capsicum oder Cayennepfeffer. Viele Pflanzenforscher haben gesagt, wenn sie nur eine Pflanze zum Arbeiten haben könnten, würden sie Capsicum wählen.)

6 Material und Methoden

6.1 Pflanzenmaterial

Das Pflanzenmaterial wurde dankenswerterweise von Herrn Adrian Rodriguez Burruezo, Centro de Conservación y Mejora de la Agrodiversidad, Universidad Politécnica de Valencia, Camino de Vera s/n, CP 46022 Valencia/Spanien, zur Verfügung gestellt und taxonomisch eingeordnet.

20 verschiedene Capsicumkultivare unterschiedlicher Herkunft wurden an der Politechnischen Universität von Valencia/Spanien aus Samen gezogen. Die Pflanzen wurden Ende März, als nicht mehr mit Nachtfrösten zu rechnen war, ins Freiland umgesetzt und auf Versuchsfeldern mit sandig-lehmigem Boden kultiviert. Die Früchte wurden von Juli bis Oktober jeweils vollreif geerntet und mittels DHL umgehend nach Weihenstephan geschickt, wo sie nach 2-3 Tagen eingetroffen sind. Hierzu wurden jeweils mehrere Früchte von 2-7 Pflanzen einer Art nach Pflanzen getrennt in Papiertüten verpackt und im stabilen Versandkarton durch Füllmaterial vor Beschädigung geschützt. Ein Teil der übersandten Früchte wurde sofort untersucht, der Rest jeweils eingefroren, um für weitere Untersuchungen zur Verfügung zu stehen. Ein Teil des Probenmaterials der ersten Lieferung wurde 2 Wochen im Kühlschrank aufbewahrt.

Tabelle 102: Probenmaterial

Lieferung	Capsicumkultivare	Herkunft	Frisch untersucht
18.07.05	<i>C. chinense</i> cv. ECU 994 <i>C. baccatum</i> cv. ECU 1058 <i>C. baccatum</i> cv. ECU 1226 <i>C. pubescens</i> cv. ECU 1225 <i>C. pubescens</i> cv. CGN 22796	Ecuador Ecuador Ecuador Ecuador Guatemala	19.07.-02.08.
04.08.05	<i>C. annuum</i> cv. Serrano <i>C. annuum</i> cv. de Árbol <i>C. annuum</i> cv. Zamora <i>C. annuum</i> cv. Piquillo <i>C. annuum</i> cv. di Senise <i>C. annuum</i> cv. Aci Sivri <i>C. annuum</i> cv. del Bierzo A	Mexiko Mexiko Spanien Spanien Italien Türkei Spanien	05.08.-11.08.
19.09.05	<i>C. annuum</i> cv. del Bierzo S <i>C. annuum</i> cv. NuMex Big Jim <i>C. annuum</i> cv. Jalapeno <i>C. annuum</i> cv. Ancho 101 <i>C. annuum</i> cv. Doux d'Alger <i>C. annuum</i> cv. V109 <i>C. frutescens</i> cv. Tabasco	Spanien USA Mexiko Mexiko Frankreich Spanien Mexiko/USA	19.09.-22.09.
12.10.05	<i>C. frutescens</i> cv. Laotian <i>C. frutescens</i> cv. Cayena Carmencita	Laos Mittelamerika	13.10.-14.10.

6.2 Capsaicinbestimmung

Chemikalien: reines Capsaicin (97%, Fluka Art.-Nr.21748) bzw. natürliche Capsaicin-Mischung (65% Capsaicin, 35% andere Capsaicinoide, Roth, Art. 8804.1)

Zur Ermittlung einer Eichgeraden wurden verschiedene Lösungen von Capsaicin in Aceton hergestellt (siehe Tab. 103). Entsprechende Verdünnungen erfolgten durch Zusatz von Aceton zu einem Aliquot der jeweiligen Stammlösungen und graphimetrische Bestimmung des Mischungsverhältnisses. Zur Ermittlung von Retentionsindizes wurde die Stammlösung A mit einem Aliquot einer Alkanlösung versetzt (n-Alkane C6-C28 in Pentan). Jede dieser Lösungen wurde mindestens 3mal gaschromatographisch untersucht und die Mittelwerte der dabei erhaltenen Peakflächen bestimmt.

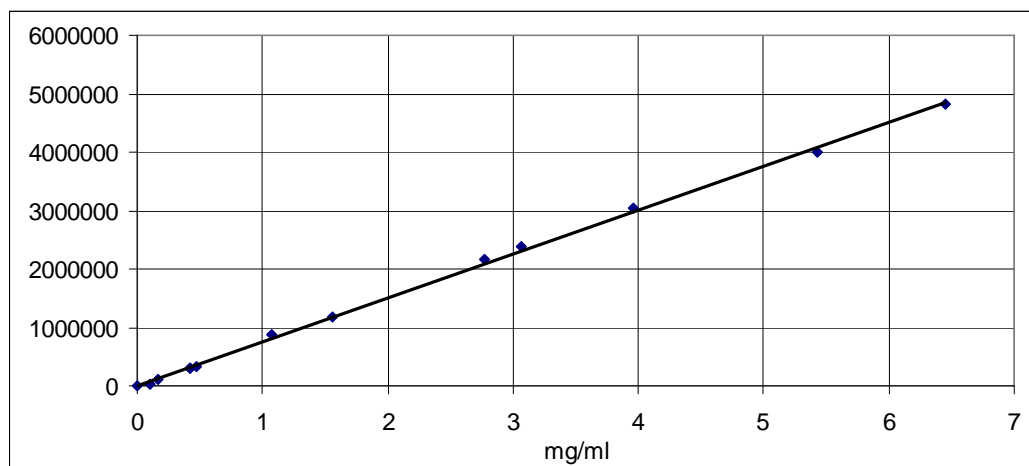


Abbildung 121: Eichgerade zur Capsaicinbestimmung

Tabelle 103: Capsaicinergehalte der Eichlösungen und gaschromatographisch ermittelte Flächenwerte

Lösung		Capsaicin mg/ml	Mittlere Peakfläche	Peakfläche für 1 mg/ml	STAW %
A	Einwaage 12,9 mg/2 ml Aceton	6,45	4826019	748220	21,4
	Verdünnung mit Alkanlösung	5,43	4006797	737900	7,5
B	Einwaage 39,6 mg/10 ml Aceton	3,96	3038310	767250	2,0
	Verdünnung mit Aceton	3,06	2384750	779330	7,4
	Verdünnung mit Aceton	2,77	2164949	781570	7,6
	Verdünnung mit Aceton	1,56	1179968	756390	6,6
	Verdünnung mit Aceton	1,08	870970	808700	4,8
	Verdünnung mit Aceton	0,47	327543	696900	6,9
C	Einwaage 10,5 mg/25 ml Aceton	0,42	296251	705360	15,1
	Verdünnung mit Aceton	0,17	108124	651350	34,2
	Verdünnung mit Aceton	0,10	40758	407580	35,5
	Verdünnung mit Aceton	0,05	20355	407100	87,1

Als Mittelwert ergibt sich aus der Tab. 103 ein Peakflächenwert von 687304 für die Injektion von 1 mg Capsaicin/ml. Wie aus Tab.102 weiterhin ersichtlich ist, besteht eine relativ gute Reproduzierbarkeit der Werte im Konzentrationsbereich 0,2-5,4 mg Capsaicin/ml Aceton. Bei höheren Konzentrationen wirken sich Überladungseffekte, bei niedrigeren Konzentrationen das Peaktailing negativ auf die Integration der Peaks aus, was durch die höhere Standardabweichung bei diesen Proben zum Ausdruck kommt. Konzentrationen unter 0,1mg/ml liefern keine verlässlichen Werte mehr und werden von der automatischen Peakerkennung oft gar nicht mehr erkannt.

Zum Vergleich der einzelnen Capsicumkultivare zunächst jeweils 4 g Fruchtmaterial mit dem Skalpell in ca. 3 mm große Stücke zerteilen und in ein 20 ml Headspace-Glas wiegen, mit 10ml Aceton versetzen (0,4g Frucht/ml Aceton) und verschließen, nach 3 Tagen bei Raumtemperatur gaschromatographisch untersuchen. Damit beträgt die Nachweisgrenze dieser Schnellbestimmung ca. 0,05mg/0,4g, also ca. 125µg Capsaicin pro g Frucht. Der Gehalt an Capsaicin in verschiedenen Fruchtkompartimenten (Samen, Scheidewand, Fruchtfleisch etc.) wurde ähnlich bestimmt (Verhältnis Lösungsmittel / Fruchtmaterial ca. 2ml/1g Fruchtfleisch bis ca. 5ml/1g Scheidewand). Der Gesamtgehalt wurde dabei unter Berücksichtigung der Gewichtsanteile der einzelnen Kompartimente hochgerechnet. Proben, bei denen wegen der geringen Capsaicinoidkonzentration (Gehalt < 300 µg/g) die Integrationswerte als unsicher anzusehen waren, wurden in einen graduierten Spitzkolben überführt, an der Vigreux-Kolonnen (60°C) aufkonzentriert, auf ein Analysenvolumen von 2 ml gebracht und erneut gaschromatographisch untersucht. Bei einigen Proben wurden auch aufkonzentrierte Extrakte (Pentan-Dichlormethan, 2:1) auf Capsaicinoide untersucht.

Die Quantifizierung erfolgte durch Vergleich der ermittelten Peakflächen mit der Eichkurve. Die getroffenen Zuordnungen wurden bei einigen Proben auch mittels GC-MS abgesichert.

Berechnung:

Capsaicinkonzentration

$$[\text{mg/g Frucht}] = (\text{Peakfläche} \cdot 1\text{mg/ml} : 687304) \cdot (\text{ml Lösungsmittel} : \text{g Frucht})$$

Tabelle 104: Überprüfung der Quantifizierung mit verschiedenen Capsaicinlösungen

	Probe	Einwaage mg/30 ml Ethanol	Konzentration mg/ml	Gesamtfläche Capsaicinoide	Errechneter Gehalt mg/ml
I	97% rein (Fluka)	10,4	0,347	236750	0,344
II	Natürliches Gemisch (Roth)	10,4	0,347	203551	0,296

Dies zeigt, dass die Berechnung über die ermittelten Eichwerte zwar für die reine Capsaicin-Lösung I einen sehr genauen Wert liefert, jedoch bei Lösung II nur einen Wert von 86% der tatsächlichen Einwaage ergibt. Dies dürfte darauf zurückzuführen sein, dass hierbei die Minor-Capsaicinoide der Mischung unter der analytischen Nachweisgrenze liegen und lediglich die beiden Hauptkomponenten Capsaicin (63,5%) und dihydro-Capsaicin (25,8%) erfasst werden. Da auch in den untersuchten Capsicumproben Capsaicinoidgemische vorliegen, dürften demnach die tatsächlichen Gesamt-Capsaicinoidgehalte eher etwas höher sein.

6.3 Untersuchungen mit getrockneten Capsicumfrüchten

Früchte von *C. frutescens* (cv. Tabasco, cv. Laotian, cv. Cayena) werden unzerkleinert im Trockenschrank bei 65°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Während die noch relativ frischen Früchte von Tabasco und Laotian nach 5 h ein Trockengewicht von 29,9 % (Tabasco) bzw. 33,8 % (Laotian) erreichen, benötigen die überreifen und bereits leicht angetrockneten Früchte des Kultivars Cayena nur 2,5 h um ein konstantes Trockengewicht von 47 % zu erzielen.

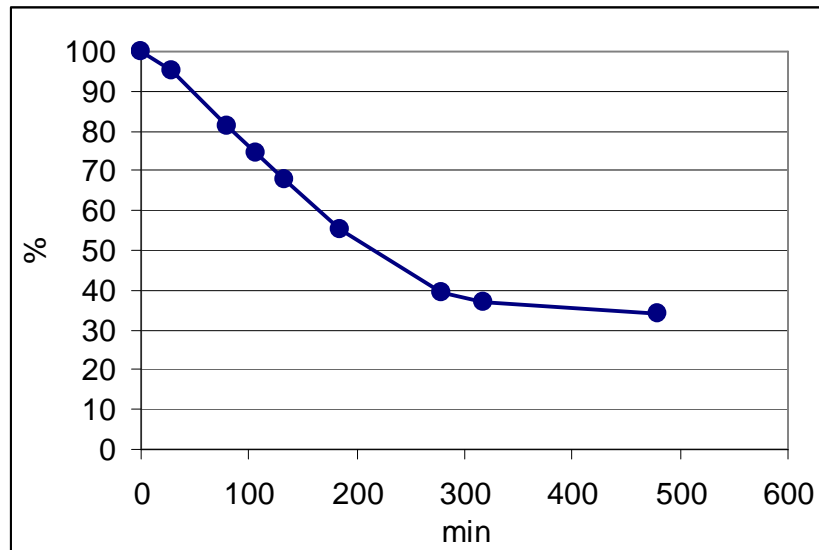


Abbildung 122: Typischer Trocknungsverlauf von frischen Capsicumfrüchten (*C. frutescens* cv. Laotian, 65°C)

Um die Eignung verschiedener Lösungsmittel zur Extraktion von Capsaicin zu überprüfen wurden getrocknete Früchte von *C. frutescens* cv. Cayena im Mörser zu einem feinen Pulver zerrieben und jeweils 0,5 g mit 2 ml Lösungsmittel (Ethanol, Aceton, Pentan-Dichlormethan 2:1) versetzt. Nach 3 Tagen (25°C) erfolgte die gaschromatographische Bestimmung des Capsaicinoidgehaltes. Da sich beim besonders leichtflüchtigen Pentan-Dichlormethan (Siedepunkt 40°C) das Ausgangsvolumen während der 3 Tage deutlich verringert hatte, wurden bei dieser Versuchsreihe die gemessenen Peakflächen anhand der Flächen einer vor der GC-Analyse zugesetzten Standardsubstanz (107µg Ethyl-2-Phenylacetat/0,1ml Ethanol) entsprechend korrigiert.

Zur humansensorischen Verkostung bestimmte getrocknete Früchte von *C. frutescens* cv. Laotian (8 Früchte, 1,534 g), cv. Tabasco (8 Früchte, 1,035 g) und cv. Cayena (10 Früchte, 1,823 g) werden im Mörser zerrieben und jeweils mit 10 ml Ethanol versetzt und 3 Wochen gelagert. Um den Zeitpunkt einer möglichst vollständigen Extraktion des Capsaicins zu bestimmen, wird der Capsaicinoidgehalt nach definierten Zeitpunkten (1, 3, 7, 20 d) gaschromatographisch kontrolliert. Dann die Proben abfiltrieren und die rötlich gefärbten Ethanolextrakte im Kühlschrank bis zu ihrer Verwendung aufbewahren. Zur Verkostung jeweils 0,1 ml dieser Extrakte auf 20 ml 4%ige Saccharose-Lösung geben.

Tabelle 105: Zusammensetzung ($\mu\text{g}/0,1 \text{ ml}$) der Ethanolextrakte für die Verkostung

LSG	Probe	14-Methylpenta-decanamid	Capsaicin	Capsaicinoide Summe	Verhältnis C:DC:NDC
A	Laotian	9	13	24	56:39:5
B	Tabasco	9	48	75	64:32:4
	Cayena	12	40	62	65:31:4
C	Cayena (1 : 3)	4	13	21	
I	Capsaicin 97%		35	35	100:0:0
II	Capsaicin Mix		23	35	64:26:5

Sensorische Verkostung von Capsaicin und Chili-Extrakten:

Jeweils 0,1 ml ethanolische Capsaicin-Lösung I (97 %) mit 10 ml Leitungswasser bzw. 10 ml 4%iger wässriger Saccharose-Lösung verdünnen und durch Prüfergruppe I (21 Prüfer, 10 ♂, 11 ♀) beurteilen lassen.

Jeweils 0,1 ml ethanolische Capsaicin-Lösungen I (97 %) und II (Mix) mit 10 ml 4%iger wässriger Saccharose-Lösung verdünnen und durch Prüfergruppe II (23 Prüfer, 8 ♂, 15 ♀) beurteilen lassen.

Jeweils 0,1 ml der ethanolischen Capsicumextrakte A, B, C mit 20 ml 4%iger wässriger Saccharose-Lösung verdünnen und durch Prüfergruppe III (26 Prüfer, 11 ♂, 15 ♀, davon 12 die oft, 14 die selten scharf essen) verkosten lassen.

Jeweils Aufnahme von Zeit-Intensitäts-Verlaufskurven mit zusätzlichen Fragen zur Lokalisierung der Wahrnehmung und zur subjektiven Einschätzung der Proben.

6.4 Analyse mittels SPME (Solid Phase Micro Extraction)

Material: SPME-Halter und Fasern (Stable Flex Divinylbenzol/Carboxen/PDMS 50/30 μm , grau) von Supelco, Bellafonte, PA/USA. Neue Faser vor der ersten Analyse 1 h bei 270°C in einem mit Helium gespülten Injektor eines Gaschromatographen (GC) konditionieren.

Vorversuche: Variation von Fruchteinwaage (3-7g), Inkubationstemperatur (25-50°C) und Adsorptionszeit (20-60 min) zur Optimierung der Analysenbedingungen.

Anreicherung mittels SPME: Jeweils 3 g Fruchtmaterial mit dem Skalpell in ca. 3 mm große Stücke zerschneiden und in ein 20 ml Headspace-Glas wiegen. Mit einer 20mm-Aluminium-Bördelkappe (Septum Butyl/PTFE grau, AChroma, D79379 Müllheim) verschließen und das Probenglas im Wasserbad (40°C) temperieren. Nach einer Equilibrierzeit von 30 min (40°C) das Septum des Probenglases durchstechen und die noch in die Schutzkanüle (Nadel) zurückgezogene Faser in den Dampfraum über der Probe bringen. Durch Niederdrücken des Kolbes SPME-Faser ausfahren. Flüchtige Verbindungen 40 min (40°C) an der SPME-Faser adsorbieren. Desorption der angereicherten Substanzen im Injektor des Gaschromatographen (250°C, 30 sec splitlos). Um Memory-Effekte zu vermeiden die SPME-Faser vor jeder neuen Analyse ca. 15 min bei 250°C in einem mit Helium gespülten GC-Injektor ausheizen.

Vom frisch gelieferten Fruchtmaterial jeden Kultivars wurden 2-3 Messungen innerhalb der ersten Tage nach Anlieferung durchgeführt. Für die quantitativen Vergleiche im Ergebnisteil wurden Mittelwerte aus diesen Messungen gebildet. Bei zu großen Abweichungen (besonders bei ACI, ARB und BIG) erfolgte die Mittelwertbildung nur, wenn die Unterschiede nicht zu groß waren, ansonsten sind die niedrigsten und höchsten Werte angegeben. Die Kultivare 994, 1226 und CGN wurden darüber hinaus nach 14-tägiger Kühlschrankschlagerung erneut untersucht. Beim Kultivar LAO wurde der Einfluss der Einwaage mit 0,5, 1, 2 und 3 g Probenmaterial überprüft. Bei den Kultivaren 994 und ACI wurden auch Messungen mit zerkleinertem Probenmaterial nach längerer Lagerung durchgeführt. Zur Bestimmung der Verteilung der Aromastoffe auf verschiedene Kompartimente der Frucht wurde zum Teil mit geringeren Einwagen gearbeitet (siehe Tab. 106).

Tabelle 106: Probenmengen (g) zur Untersuchung von Fruchtkompartimenten

		FL	SW+SA		Stgl	Exo	Meso	oben	Spi	Endo	SW	SA	
<i>C. chinense</i>	994	4,6	2,3	gfr	0,3	0,6	2,8			0,4	a)	0,3	gfr
<i>C. frutescens</i>	TAB	3,0	2,0	gfr									
<i>C. frutescens</i>	LAO						4,0				0,5	1,8	gfr
<i>C. pubescens</i>	CGN				0,5			2,2	2,0	3,9			gfr
<i>C. pubescens</i>	1225	3,3	2,7	fri				4,6	4,6		2,4	1,8	gfr
<i>C. baccatum</i>	1226				2,0				2,0	1,5	1,5	1,3	gfr
<i>C. annuum</i>	ARB	4,0	2,4	gfr									
<i>C. annuum</i>	SER	3,8	3,2	fri									
<i>C. annuum</i>	SER	4,0	2,1	gfr									
<i>C. annuum</i>	JAL					4,0	4,0	4,0			3,0	3,0	fri
<i>C. annuum</i>	ZAM					3,2					3,0	2,4	fri

FL = Fruchtfleisch, SW+SA = Scheidewände mit Samen, Stgl = Stengel, Exo = Exokarp, Meso = Mesokarp, oben = Fruchtfleisch oben am Stengelansatz, Spi = Spitze der Frucht, Endo = Endokarp, SW = Scheidewände, SA = Samen, gfr = gefrorenes Fruchtmaterial, fri = frisches Fruchtmaterial, a) Scheidewandreste an Endokarp und Samen

6.5 Instrumentelle Analytik

Sniffing-GC-MS Analyse:

Siemens SiChromat II GC direkt gekoppelt mit Finnigan MAT 8222 Magnetsektorfeld Massenspektrometer (EI-Modus, 70 eV, 35-350 amu).

SPB5 (Supelco) Kapillartrennsäule (TS1) 30m x 0,53 mm innerer Durchmesser (i. D.), Filmdicke (df) 1,5 µm, Trägergas Helium 3ml/min, Split 1:8

Temperaturprogramm 100°C mit 5°C/min auf 250°C. Injektor 250°C, Transferleitung 220°C; der Eluentenstrom wird am Ende der Trennsäule über ein Live-T-Stück simultan dem Massenspektrometer bzw. einer beheizten (250°C) und mit angefeuchteter Pressluft gespülten Riechmaske zugeführt (Split ca. 1:1).

An Lösungsmittlextrakten werden unter sonst gleichen Bedingungen 2 µl gesplittet injiziert.

GC-Bedingungen zur Capsaicinbestimmung:

Hewlett Packard HP 5890 Ser. II GC, DB5 (J&W) Kapillartrennsäule (TS2) 30 m x 0,25 mm i.D., df 0,25µm, Trägergas Helium 1,0 ml/min, Split 1:14,

Temperaturprogramm: 100°C, 5 min isotherm, mit 5°C/ min auf 260°C; Injektor und Detektor 260°C. Integrator HP 3396 Ser. II.

GC-MS-Analyse von Lösungsmittel-extrakten:

Hewlett Packard HP 5890, Ser. II GC direkt gekoppelt mit Finnigan MAT 8200 Magnetsektorfeld Massenspektrometer (EI-Modus, 70 eV, 33-400 amu).

DB5 (J&W) Kapillartrennsäule (TS2) 30 m x 0,25 mm i.D., df 0,25µm, Trägergas Helium 1,1 ml/min, Split 1:10, Injektor 250°C, Transferleitung 230°C, Temperaturprogramm: 100°C, 5 min isotherm, mit 5°C/ min auf 260°C (zur Zuordnung der Capsaicinoide) bzw. 60°C/5min isotherm, mit 2°C /min auf 260°C (zur Analyse aller Komponenten).

Die Identifizierung erfolgte durch Vergleich von Massenspektren und Retentionsindices (RI) mit Daten kommerziell erhältlicher oder selbst synthetisierter Referenzsubstanzen bzw. entsprechend abgesicherten Daten einer unter vergleichbaren Messbedingungen erstellten MS/RI-Bibliothek (Kollmannsberger, H., Weihenstephan, 1982-2006). Wo keine Vergleichssubstanz zur Verfügung stand, wurden zur Identifizierung soweit möglich auf Literaturdaten zurückgegriffen. In einigen, in den Tabellen entsprechend gekennzeichneten Fällen erfolgte die Identifizierung aufgrund der typischen massenspektrometrischen Fragmentierung sowie der von homologen Verbindungen abgeleiteten Retentionszeit, in wenigen Fällen, wo kein aussagekräftiges Massenspektrum erhalten wurde, auch nur anhand von Retentionszeit und Geruch. Die in den Tabellen angegebenen linearen RI-Werte beziehen sich wenn nicht anderst vermerkt auf der Dickfilmtrennsäule (TS1).

6.6 Synthese von Referenzsubstanzen

Die Ausgangssubstanzen der Synthesen sind kommerziell erhältlich (Fluka, Sigma-Aldrich, Merck-Schuchard) und stammten meist aus der institutseigenen Sammlung von Referenzsubstanzen. Methyl-4-Methyl-2E-Pentenoat (97%) wurde bei Alfa Aesar, D-76185 Karlsruhe (Art.-Nr. L20191) erworben.

Säurekatalysierte Synthese von Estern:

Entsprechende Fettsäure (ca. 1 mMol) und Alkohol (ca. 1 mMol) in einem 20 ml Headspaceglas mit 1 ml 10%iger H₂SO₄ (1 Mol/L) versetzen. Mit Aluminium-Bördelkappe/Septum verschließen und 3 Tage bei 70°C im Trockenschrank inkubieren. Nach dem Abkühlen mit 10 %iger NaHCO₃-Lösung neutralisieren. Dies dient gleichzeitig der weitgehenden Elimination nicht umgesetzter freier Fettsäuren. Extraktion der Syntheselösungen mit Pentan/Dichlormethan (2:1, v/v) und gaschromatographische (GC) bzw. gaschromatographisch-massenspektrometrische (GC-MS) Untersuchung.

Ansatz	Fettsäure	Alkohol
1	4-Methylvaleriansäure	Ethanol
2	4-Methylvaleriansäure	4-Methylpentanol
3	4-Methylvaleriansäure	1-Hexanol
4	Hexansäure	4-Methylpentanol
5	3-Methylbuttersäure	4-Methylpentanol
6	5-Methylhexansäure	4-Methylpentanol

Die Umsetzung zu den entsprechenden Estern erfolgt dabei in Ausbeuten von ca. 60 % verglichen zur berechneten theoretischen Ausbeute. Da die verwendete 4-Methylpentansäure (Bezug Schuchard) auch geringe Mengen an 3-Methylpentansäure enthält, finden sich in den entsprechenden Syntheseansätzen 1-3 neben den gewünschten Estern auch die entsprechenden 3-Methylpentanoate (6-9 %). In Ansatz 1 ist darüber hinaus die Bildung geringer Mengen (<1 %) eines weiteren Esters zu beobachten, der anhand des Massenspektrums als Ethyl 2-Methylpentanoat (RI 930, m/e 102,43,71,74,99, MG 144) identifiziert wird. In Ansatz 5 enthält die Ausgangssäure auch 2-Methylbuttersäure was zur Bildung des entsprechenden 2-Methylbutanoates führt.

In Ansatz 6 sind auch Spuren des Methyl-5-Methylhexanoates (RI 984, m/e 74,41,69,55,101,87,95, MG 144), des Ethyl-5-Methylhexanoates (RI 1055, m/e 88,43,70,69,60,95,115, MG 158) und des 3-Methylbutyl-5-Methylhexanoates (RI 1309, m/e 70,43,55,95,113,131, MG 200) nachweisbar.

Auf dieselbe Weise werden Hexansäure (Ansatz 7) und 4-Methylpentansäure (Ansatz 8) jeweils mit einem Alkoholgemisch (Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Pentanol, Hexanol, 2-Methylpropanol, 3-Methylbutanol, 4-Methylhexanol) sowie Hexanol (Ansatz 9) bzw. 4-Methylpentanol (Ansatz 10) jeweils mit einer Mischung kurzkettiger Säuren (Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Pentansäure, Hexansäure, 2-Methylpropansäure, 3-Methylbuttersäure, 4-Methylpentansäure, 5-Methylhexansäure) verestert.

Syntheseprodukte:

Ester	4-Methylpentyl-		Hexyl-		MG
	RI	m/e	RI	m/e	
Acetat	971	43,56,61,69,84	1008	43,56,84,61	144
Propanoat	1065	57,56,75,43,84,69	1077	57,43,56,75,84	158
Butanoat	1154	43,56,89,71,84	1190	43,56,89,71,84	172
Pentanoat	1251	56,103,43,84,57,85	1288	85,103,56,57,84	186
Hexanoat	1350	84,117,56,43,99	1386	43,84,56,99,117	200
2-Methylpropanoat	1110	43,89,84,71,56	1146	43,89,71,56,84	172
2-Methylbutanoat	1202	103,57,84,85,56,43	1238	57,103,43,85	186
3-Methylbutanoat	1206	85,103,56,84,43,57	1241	103,85,56,43,84	186
3-Methylpentanoat	1308	43,84,117,56,99	1346	43,117,84,99,56,61	200
4-Methylpentanoat	1314	84,43,56,117,99	1351	117,84,43,99,56,81	200
5-Methylhexanoat	1409	84,43,56,95,131,69	1448	43,56,84,131,69,113	214

Ester	4-Methylpentanoat		Hexanoat		MG
	RI	m/e	RI	m/e	
Methyl-	888	74,87,43,99-130	921	74,43,87,99-130	130
Ethyl-	960	88,43,101,99,81	995	88,43,99,70-144	144
Propyl-	1056	117,99,43,81,61	1091	117,99,43,61-158	158
butyl-	1154	56,117,99,43,81	1190	56,99,117	172
pentyl-	1252	43,117,99,70,81	1288	43,70,99,117	186
hexyl-	1351	117,84,43,99,56,81	1386	117,99,84	200
2-Methylpropyl-	1114	56,99,57,117,81	1149	99,56,117-172	172
3-Methylbutyl-	1215	70,99,81,117	1248	70,43,55,71,99	186
4-Methylpentyl-	1314	84,43,56,117,99	1350	84,117,56,43-200	200

Bei Sniffing-GC-MS Analysen verdünnter Lösungen (4 - 238 µg/ml) der Syntheseprodukte kann vor allem den Ethylestern der Hexansäure („süß, fruchtig, Bonbon, Apfel, Ananas, Wein“), der 3-Methylpentansäure („süß, fruchtig, exotisch, Maracuja“) und der 4-Methylpentansäure („süß, fruchtig, exotisch, Ananas, Erdbeere“) ein starker Geruchseindruck zugeordnet werden. Unter den längerkettigen Estern wird dabei lediglich das 4-Methylpentyl-3-Methylbutanoat als leicht „süßlich, exotisch-fruchtig, entfernt an Aprikose erinnernd“ beschrieben. Bei den isomeren Hexyl-Hexanoaten war in den Syntheseansätzen kein eindeutiger Geruch wahrnehmbar.

Synthese von Estern durch alkalische Umesterung:

Durch Umesterung von ca. 20 mg eines verfügbaren Esters mit der gewünschten Acylgruppierung in 0,1 ml alkalischer (10% KOH) Lösung des gewünschten Alkohols. Nach jeweils zwei Stunden Reaktionsdauer mit gesättigter NaCl-Lösung versetzen und mit Ether extrahieren (vgl. [155]).

Ansatz	Ester	Alkohol
11	Ethyl-2-Methylpropanoat	2-Pentanol
12	Methyl-2-Methylpropanoat	Alkoholgemisch

Alkoholgemisch: 1-Propanol, 2-Propanol, 1-Butanol, 2-Butanol, 1-Pentanol, 2-Pentanol, 1-Hexanol, 2-Methylpropanol, 3-Methylbutanol, 2-Methylbutanol, 4-Methylpentanol

Syntheseprodukte:

2-Methylpropanoat	RI	m/e	MG
Methyl-	677	43,71,59,87	102
Ethyl-	749	43,71,116,88	116
2-propyl	795	43,71,89,115,59	130
1-Propyl-	849	43,71,89,55	130
2-Butyl-	888	43,71,57,56,58,89,115	144
2-Methylpropyl-	909	71,43,56,57,89	144
1-Butyl-	945	43,71,89,56,57	144
2-Pentyl-	971	71,43,70,89,55,115	158
3-Methylbutyl-	1007	70,43,71,55,89,115	158
2-Methylbutyl-	1011	71,43,70,55,89,101	158
1-Pentyl-	1044	43,71,89,70,55	158
4-Methylpentyl-	1109	89,84,56,71,43	172
1-Hexyl-	1145	43,89,71,56,84	172

Ansatz	Ester	Alkohol
13	Methylestermischung	3-Methyl-2-Butanol

Methylestermischung: Methyl-Acetat, -Propanoat, -Butanoat, -2-Methylpropanoat

Syntheseprodukte:

3-Methyl-2-Butyl-	RI	m/e	MG
Acetat	824	43,70,55,87,115	130
Propanoat	916	57,71,70,101,55,43	144
Butanoat	1005	71,43,70,55,115,87,143	158
2-Methylbutanoat	959	71,43,70,115,55,87,143	148

Ansatz	Ester	Alkohol
14	Methyl-4-Methyl-2E-Pentenoat	3-Methylbutanol und 4-Methylpentanol

Anmerkung: in der Alkoholmischung sind geringe Mengen an 1-Hexanol enthalten

Syntheseprodukte:

4-Methyl-2E-Pentenoat	RI	m/e	MG
Methyl-	922	41,69,97,128,73,113,53,81,59	128
3-Methylbutyl-	1259	97,114,115,70,43,41,55,59,141	184
4-Methylpentyl-	1359	115,114,97,43,56,69,84,59,155	198
Hexyl-	1394	115,114,97,43,41,56,69,59,155	198

Synthese von 8-Methyl-6E-Nonenoaten:

8-Methyl-6E-Nonensäure ist der Acylanteil des Vanillylamides Capsaicin. Es sollte daher möglich sein, den Säurerest aus kommerziell erhältlichem Capsaicin freizusetzen und anschließend zu verestern.

Alkalische Umesterung von Capsaicin mit alkalisierter (10% KOH) 4-Methylpentanol-Lösung führt nicht zur Bildung des gewünschten Esters. Kochen (1h) von 10 mg natürlicher Capsaicinoidmischung (Roth) in 2 ml 10 %iger KOH unter Rückfluss, anschließendes Ansäuern mit 2 ml 10%iger H₂SO₄, verdünnen mit 10 ml H₂O und Extraktion mit Ether liefert als Reaktionsprodukte 8-Methyl-6-Nonensäureamid (RI 1503, m/e 59,72,126,137,152, MG 169, vgl. [296]), 8-Methylnonansäureamid (RI 1521, m/e 59,72,86,128,114, MG 171), 7-Methyloctansäureamid (RI 1417, m/e 59,72,114,82, MG 157), geringe Anteile an Methylguajacol (RI 1202, m/e 138,123,95,67) und Vanillin (RI 1413, m/e 152,151,123,109,81) und allenfalls Spuren der gewünschten Säure.

Erst nach Hydrolyse von 10 mg reinem Capsaicin (97% Fluka) in 1ml 10%iger KOH bei 95°C (2 Tage) im Trockenschrank, anschließendem Ansäuern mit H₂SO₄ (3 ml, 5%ig) und Extraktion mit Diethylether wird freie 8-Methyl-6E-Nonensäure erhalten. Möglicherweise hat sich hier der Umstand, dass der Schraubverschluss des Reaktionsgefäßes dem hohen Wasserdampfdruck nicht standgehalten hat und die Probe während der 2 Tage im Trockenschrank deshalb fast zur Trockne eingedampft ist, für die Hydrolyse förderlich ausgewirkt. So fanden Jurenitsch und Leinmüller [57] dass für eine vollständige Verseifung von Capsaicin durch 3-stündiges Autoklavieren bei 140°C eine Laugenkonzentration von 25 % NaOH nötig ist. Auch Nelson [46] hat zur alkalischen Hydrolyse von Capsaicin 25 %ige NaOH verwendet (30 min, 180°C). Nach dem Aufkonzentrieren des Etherextraktes an der Vigreux-Kolonnen (40°C) die Säure mit einem Gemisch aus 2-Methylpropanol, 3-Methylbutanol und 4-

Methylpentanol, sowie mit 0,3 ml 10%iger H₂SO₄ versetzen und 2 h im Trockenschrank bei 70°C inkubieren. Extraktion der Reaktionsprodukte mit Diethylether. Neben den gesuchten Estern finden sich in der Syntheselösung Spuren von Vanillin.

Syntheseprodukte:

	RI	m/e	MG
8-Methyl-6E-Nonensäure	1306	69,55,56,41,95,97,115,137,170,152	170
2-Methylpropyl-8-Methyl-6E-Nonenoat	1489	57,69,153,152,137,109,97,115	226
3-Methylbutyl-8-Methyl-6E-Nonenoat	1589	71,69,43,152,137,109,97,115	240
4-Methylpentyl-8-Methyl-6E-Nonenoat	1685	43,85,69,152,137,109,97,115	254

Die Identifizierung der freien Säure erfolgte durch Vergleich mit publizierten Massenspektren für 8-Methyl-6-trans-Nonensäure [150, 296], das sich deutlich von den Massenspektren der 7-Methyl-5-trans-Nonensäure und der 8-Methyl-5-trans-Nonensäure unterscheidet. Die für den Acylrest typischen Fragmente m/e 69, 97, 137 und 152 sind auch für den Methylester der 8-Methyl-6-trans-Nonensäure charakteristisch [296]

6.7 Humansensorische Beurteilung von Referenzsubstanzen

Jeweils 0,1 ml ethanolische Lösung von β -Ionon (16,6 bzw. 166 μ g/ml Ethanol) werden mit 10 ml Wasser verdünnt (ergibt 166 bzw. 1666 ppb) und von 105 Studenten (56 ♀, 49 ♂, 83 Nichtraucher, 22 Raucher) geruchlich beurteilt. Diese Proben werden den Prüfern in 20 ml Schraubgläsern vorgesetzt.

Wässrige Lösungen von Ethyl-4-methylpentanoat (14,4 ppm = 0,1 mM/L bzw. 144 ppm = 1 mM/L) werden durch 2 Prüfergruppen mit 45 Studenten (27 ♀, 18 ♂, 38 Nichtraucher, 7 Raucher) bzw. 46 Studenten (29 ♀, 17 ♂, 39 Nichtraucher, 7 Raucher) geruchlich beurteilt. Hierbei werden den Prüfern jeweils 1 ml der zu beurteilenden Lösungen in Braunglas-Schraubfläschchen angeboten.

Wässrige Lösungen von 2-Methoxy-3-Isobutylpyrazin (0,1 mM/L) wurden von 80 Studenten (57 ♀, 33 ♂) geruchlich beurteilt. Hierbei werden den Prüfern jeweils 1 ml der zu beurteilenden Lösungen in Braunglas-Schraubfläschchen angeboten.

Wässrige Lösungen von Ethyl-4-Methylpentanoat (1mM/L) und 2-Methoxy-3-Isobutylpyrazin (1mM/L) werden von 35 Prüfern, (18 ♀, 17 ♂) geruchlich beurteilt. Hierbei werden den Prüfern jeweils 1 ml der zu beurteilenden Lösungen in Braunglas-Schraubfläschchen angeboten.

Die Prüfer waren jeweils angehalten die Probe zu schütteln, zu öffnen, daran zu riechen und die Probe baldigst wieder zu verschließen, um den Riechvorgang gegebenenfalls wiederholen zu können. Die entsprechenden Fragestellungen sind im Ergebnisteil (Kapitel 2.5) erläutert.

6.8 Extraktion mit Pentan-Dichlormethan (2:1, v/v)

Fruchtmaterial mehrerer Kultivare (994: 11 g, 1058: 13 g, 1226: 15 g, 1225: 15 g, CGN: 15 g, PIQ: 19 g, ZAM: 26 g, ACI2: 3 g) mit dem Skalpell in ca. 3 mm große Stücke zerschneiden und 3-4 Tage in 20 ml Lösungsmittel einlegen. Die organischen Phasen jeweils filtrieren, an der Vigreux-Kolonne (40°C) auf ca. 0,2 ml aufkonzentrieren und mittels Sniffing-GC-MS bzw. GC-MS untersuchen. Quantifizierung hochsiedender Bestandteile mit nachträglich zugesetzten Standard (Ethyl-2-Phenylacetat 107 µg/0,1 ml bzw. 1-Undecanol 104 µg/0,1 ml) durch Peakflächenvergleich bei der GC-MS-Analyse.

6.9 Simultane Destillation-Extraktion (SDE)

150 g aufgetautes und zerkleinertes Fruchtmaterial (*C. annuum* cv. Aci sivri) in einem 2 L Kolben mit 500 ml Wasser versetzen, 100 ml Diethylether in einem 250 ml Kolben vorlegen, beides zum Sieden bringen und ab Extraktionsbeginn (erkenntlich an der Kondensatbildung in der Durchmischungszone) 2 h destillieren. Nach dem Abkühlen organische Phase an der Vigreux-Kolonne auf ca. 0,2 ml aufkonzentrieren und mittels Sniffing-GC-MS analysieren. Dasselbe Fruchtmaterial wird auch zur Analyse glykosidisch gebundener Aromastoffe verwendet.

Die aufgetauten Früchte hatten ein mildes, nicht ausgeprägt grünes, sondern eher leicht fruchtig-süßes Aroma, Der Extrakt riecht stark röstig, brotig, heuartig, würzig, grün, leicht spargelartig und nur entfernt nach Gemüsepaprika.

6.10 Analyse glykosidisch gebundener Aromastoffe

Jeweils 4 g aufgetautes und zerkleinertes Fruchtmaterial (*C. annuum* cv. Aci sivri) wird in ein 20 ml Headspaceglas eingewogen. Eine Probe wird mit einer Mischung enzymspaltender Enzyme (34 mg Hemicellulase „Rapidase F-64“, 31 mg Hesperidinase, 2,5 mg β-Glucosidase aus Mandeln, 1,5 mg β-Glucosidase von *Aspergillus niger*, genaue Charakterisierung der Enzyme in [297]) sowie 4 ml Wasser versetzt. Parallel dazu werden 4 g desselben Materials als Kontrollprobe nur mit Wasser versetzt. Nach dem Verschließen werden beide Proben 3 Tage bei Raumtemperatur inkubiert und sofort, nach 1 Tag und nach 3 Tagen mittels SPME-Analyse (siehe oben) auf freigesetzte Aglykone untersucht. Die Messung des Capsaicinoidgehaltes beider Proben nach der 3-tägigen Inkubation ergab keine nennenswerten Unterschiede (Kontrolle: 45 ppm, Glykosidprobe 46 ppm).

7 Literaturverzeichnis

- 1 Udupa, K.N., Tripathi, S.N.: Heilkräfte der Natur, Schwiter Holding, Zürich, S.146&170 (1980)
- 2 Pahlow, M.: Das große Buch der Heilpflanzen, Gräfe und Unzer, München, S.462 (1979)
- 3 Bärtels, A.: Farbatlas Tropenpflanzen, Ulmer, Stuttgart, 3. Aufl., S. 345 (1993)
- 4 Küster, H.J.: Kleine Kulturgeschichte der Gewürze, Beck, München, S. 54-55&181-183 (1997)
- 5 Gööck, R.: Das Buch der Gewürze, Mosaik Verlag, München S. 99-101&146-153 (1977)
- 6 Gassner, G.: Mikroskopische Untersuchung pflanzlicher Lebensmittel, Fischer, Stuttgart, 4. Aufl. S. 254-260 (1973)
- 7 Oberdieck, R.: Paprika, Fleischwirtschaft 68: 1-7 (1988)
- 8 Knöß, H.G.: www.chili-balkon.de (2006)
- 9 Wagner, H.: Pharmazeutische Biologie, Drogen und ihre Inhaltsstoffe, Fischer, Stuttgart, 4. Aufl., S.102 (1988)
- 10 Kumar, S., Kumar, R., Singh, J.: Cayenne/American pepper. In Peter, K.V. (editor) Handbook of herbs and spices, Vol. 3, CRC Press, Woodhead publ., Cambridge, GB, S. 299-312 (2006)
- 11 Basu, S.K., De, A.K.: Capsicum: historical and botanical perspectives; in De A.K. (editor) Capsicum, Taylor&Francis, London, S.1-15 (2003)
- 12 Bosland, P.W.: Capsicums: Innovative uses of an ancient crop. In Janick, J. (editor) Progress in new crops, ASHS Press, Arlington, VA, p.479-487 (1996)
- 13 <http://de.wikipedia.org> (2006)
- 14 Melchior, H., Kastner, H.: Gewürze, Parey, Berlin, S. 56-69 (1974)
- 15 Pickersgill, B.: The genus Capsicum: a multidisciplinary approach to the taxonomy of the cultivated and wild plants. Biol. Zent. 107: 381-389 (1988)
- 16 Hiepler, C.: Capsaicinoide in Capsicum-Früchten definierter Herkunft und ihre Stabilität bei Verarbeitung und Lagerung. Dissertation Bergische Universität Wuppertal (2004)
- 17 Bosland, P.W.: Chiles: a diverse crop. Hort. Tech. 2: 6-10 (1992)
- 18 Lewis, Y.S.: Spices and herbs for the food industry. Food Trade Press, Orpington, GB (1984)
- 19 Glatzel, H.: Die Gewürze, Ihre Wirkungen auf den gesunden und kranken Menschen. Nicolaische Verlagsbuchhandlung Herford (1968)
- 20 Becker, M.: <http://www.ijon.de/chili> (1999)
- 21 Caselton, G. UK Chile-Head, <http://www.g6csy.net/chile> (2005)
- 22 Zoschke, H. Suncoast peppers GMBH: <http://www.pepperworld.com> (2006)
- 23 Scherf, U., Beimdick, A.: <http://www.chilipepper.de> (2006)
- 24 Gernot Katzers Gewürzseiten: <http://www.uni-graz.at/~katzer/germ/index.html> (2006)
- 25 Howard, L.R., Talcott, S.T., Brenes, C.H., Villalon, B.: Changes in phytochemical and antioxidant activity of selected pepper cultivars (*Capsicum* species) as influenced by maturity. J. Agric. Food Chem. 48: 1713-1720 (2000)
- 26 Marin, A., Ferreres, F., Tomas-Barberan, F.A., Gil, M.I.: Characterization and quantitation of antioxidant constituents of sweet pepper (*Capsicum annuum* L.). J. Agric. Food Chem. 52: 3861-2869 (2004)
- 27 Vesper, H.: Charakterisierung und lagerungsbedingte Veränderungen von Carotinoiden in Extrakten aus *Capsicum annuum* L., Dissertation, Technische Universität München, Weihenstephan (1996)
- 28 Ravishankar, G.A., Suresh, B., Giridhar, P., Ramachandra Rao, S., Sudhakar Johnson, T.: Biotechnological studies on Capsicum for metabolite production and plant improvement. in De, A.K. (editor) Capsicum, Taylor&Francis, London, S. 96-128 (2003)
- 29 Fisher, C., Kocin, J.A.: Separation of paprika pigments by HPLC. J. Agric. Food Chem. 35: 55-57 (1987)
- 30 Deli, J., Molnar, P.: Paprika carotenoids: analysis, isolation, structure elucidation. Current Organic Chemistry 6: 1197-1219 (2002)
- 31 Deli, J., Molnar, P., Matus, Z., Toth, G.: Carotenoid composition in the fruits of red paprika (*Capsicum annuum* var. *lycopersiciforme rubrum*) during ripening; biosynthesis of carotenoids in red paprika. J. Agric. Food Chem. 49: 1517-1523 (2001)
- 32 Camara, B.: Carotenogenic enzymes from Capsicum chromoplasts. Pure & Appl. Chem. 57: 675-677 (1985)
- 33 Ronen, G., Carmel-Goren, L., Zamir, D., Hirschberg, J.: Alternative pathway to β -Carotene formation in plant chromoplasts discovered by map-based cloning of Beta and old-gold color mutations in tomato. Proceedings Nat. Acad. Sci. USA 97: 11102-11107 (2000)
- 34 Vesper, H., Nitz, S.: Changes of SFE and hexane extracts from paprika (*Capsicum annuum*) during storage. Adv. Food Sci. 19: 178-183 (1997)

- 35 Matsufuji, H., Nakamura, H., Chino, M., Takeda, M.: Antioxidant activity of Capsanthin and the fatty acid esters in paprika (*Capsicum annuum*). J. Agric. Food Chem. 46: 3468-3472 (1998)
- 36 Maoka, T., Goto, Y., Isobe, K., Fujiwara, Y., Hashimoto, K., Mochida, K.: Antioxidative activity of capsorubin and related compounds from paprika (*Capsicum annuum*). Journal of Oleo Science 50: 663-665 (2001)
- 37 Hornero-Mendez, D., Gomez-Ladron de Guevara, R., Minguez-Mosquera, M.I.: Carotenoid biosynthesis changes in five red pepper (*Capsicum annuum* L.) cultivars during ripening: Cultivar selection for breeding. J. Agric. Food Chem. 48: 3857-3864 (2000).
- 38 Sukrasno, N., Yeoman, M.M.: Phenylpropanoid metabolism during growth and development of *Capsicum frutescens* fruits. Phytochemistry 32: 839-844 (1993)
- 39 Bekker, N.P., Ul'chenko, N.T., Glushenkova, A.I.: Physicochemical Properties and Composition of Lipids from *Capsicum annuum* seeds. Chemistry of Natural Compounds 37: 131-133 (2001)
- 40 Asilbekova, D.T.: Lipids from *Capsicum annuum* seeds. Chemistry of Natural Compounds 39: 528-530 (2003)
- 41 Asilbekova, D.T.: Lipids from *Capsicum annuum* fruit pulp. Chemistry of Natural Compounds 39: 442-445 (2003)
- 42 Asilbekova, D.T.: Glycolipids from *Capsicum annuum*. Chemistry of Natural Compounds 40: 115-117 (2004)
- 43 Whitaker, B.D.: Fatty acid composition of polar lipids in fruit and leaf chloroplasts of 16:3 and 18:3-plant species. Planta 169: 313-319 (1986)
- 44 Thresh, J.C.: Capsaicin, the active principle of Capsicum fruits. The Pharmaceutical Journal and Transactions, 7: 21, 259, 473 (1876-77), 8:187 (1877-78)
- 45 Micko, K.: Zur Kenntnis des Capsaicins. Zeitschrift für Untersuchung der Nahrung und Genußmittel (Berlin) 1: 818-829 (1898) und 2: 411 (1899)
- 46 Nelson, E.K.: The Constitution of Capsaicin, the pungent principle of Capsicum. J. Amer. Chem. Soc. 41: 1115-1121, 1472 (1919)
- 47 Nelson, E.K., Dawson, L.E.: The Constitution of Capsaicin, the pungent principle of Capsicum. III, J. Amer. Chem. Soc. 45: 2179-2181 (1923)
- 48 Crombie, L., Dandegaonker, S.H., Simpson, K.B.: Amides of vegetable origin. Part VI Synthesis of Capsaicin. J. Chem. Soc. 1025-1027 (1955)
- 49 Konsuge, S., Inagaki, Y., Okumura, H.: Studies on the pungent principles of red pepper. Part VIII On the chemical constitutions of the pungent principles. J. Agric. Chem. Soc. Japan 35: 923-927 (1961)
- 50 Benett, D.J., Kirby, G.W.: Constitution and biosynthesis of capsaicin. J. Chem. Soc. (London) C: 442-446 (1968)
- 51 Leete, E., Loudon, M.C.L.: Biosynthesis of capsaicin and dihydrocapsaicin in *Capsicum frutescens*. J. Amer. Chem. Soc. 90: 6837-6841 (1968)
- 52 Masada, Y., Hashimoto, K., Inoue, T., Suzuki, M.: Analysis of the pungent principles of *Capsicum annuum* by combined gas chromatography-mass spectrometry. J. Food Sci. 36:858-860 (1971)
- 53 Iwai, K., Suzuki, T., Fujiwake, H., Oha, S.: Simultaneous microdetermination of capsaicin and its four analogues by using HPLC and GC-MS. J. Chromatogr. 172: 303-311 (1979)
- 54 Todd, P.H., Besinger, M.G., Biftu, T.: Determination of pungency due to Capsicum by gas liquid chromatography. J. Food Sci. 42: 660-665,680 (1977)
- 55 Hawer, W.S., Ha, J., Hwang, J., Nam, Y.: Effective separation and quantitative analysis of major heat principles in red pepper by capillary gas chromatography. Food Chem. 49: 99-103 (1994)
- 56 Jurenitsch, J., David, M., Heresch, F., Kubelka, W.: Detection and identification of new pungent compounds in fruits of Capsicum. Planta Med. 36: 61-67 (1979)
- 57 Jurenitsch, J., Leinmüller, R.: Quantifizierung von Nonylsäurevanillylamide und anderen Capsaicinoiden in Scharfstoffgemischen von Capsicumfrüchten und -Zubereitungen durch Gas-Flüssig-Chromatographie an Glaskapillarsäuren. J. Chromatogr. 189: 389-397 (1980)
- 58 Müller-Stock, A., Joshi, R.K., Büchi, J.: II. Study of the components of capsaicin. Quantitative gas chromatographic determination of individual homologues and analogues of capsaicin in mixtures from a natural source and of vanillyl pelargonic amide as adulteration. J. Chromatogr. 63: 281-287 (1971)
- 59 Constant, H.L., Cordell, G.A., West, D.P.: Nonivamide, a constituent of Capsicum oleoresin. J. Nat. Prod. 59: 425-426 (1996)
- 60 Zewdie, Y., Bosland, P.W.: Capsaicinoid profiles are not good chemotaxonomic indicators for capsicum species. Biochem. Systematics and Ecology 29: 161-169 (2001)
- 61 Ishikawa, K.: Biosynthesis of capsaicinoids in Capsicum. in De, A.K. (editor) Capsicum, Taylor&Francis, London, S.87-95 (2003)
- 62 Krajewska, A.M., Powers, J.J.: Sensory properties of naturally occurring capsaicinoids. J.Food Sci. 53: 902-905 (1988)

- 63 Govindarajan, V.S. ,Sathyanarayana, M.N. Capsicum - Production, Technology, Chemistry, and Quality. Part V. Impact on Physiology, Pharmacology, Nutrition, and Metabolism; Structure, Pungency, Pain, and Desensitization Sequences. *CRC Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 29: 435-473-4 (1991)
- 64 Whittemore, M.: <http://www.homesteadcollective.org/mpg/science/chemistry.shtml> (2005)
- 65 Castillo, E., Torres-Gavilan, A., Severiano, P., Arturo, N., Lopez-Mungula, A.: Lipase-catalyzed synthesis of pungent capsaicin analogues. *Food Chemistry* 100: 1202-1208 (2007)
- 66 Caterina, M.J., Schumacher, M.A., Tominaga, M., Rosen, T.A., Levine, J.D., Julius, D.: The capsaicin receptor: a heat-activated ion channel in the pain pathway. *Nature* 389: 816-824 (1997)
- 67 Caterina, M.J., Julius, D.: The vanilloid receptor: a molecular gateway to the pain pathway. *Ann. Rev. Neurosci.* 24: 487-517 (2001)
- 68 Behrendt, H.J.: Vergleichende funktionale Untersuchungen des Hitze-Capsaicin-Rezeptors (TRPV1) und des Kälte-Menthol-Rezeptors (TRPM8) in rekombinanten und nativen Zellsystemen. Dissertation Ruhr-Universität Bochum (2004)
- 69 Aeschlimann, M.: Die Empfindung von Schmerz und Temperatur. *EuroBrain* 5: 1-6 (2004)
- 70 DeWitt, D.: Burning in the mouth, fire in the belly: why some like it hotter than others. <http://www.fiery-foods.com/dave/taste9.html>, excerpted from *The Pepper Encyclopedia*, W. Morrow & Co. (1999)
- 71 Szolcsányi, J.: Future perspectives of capsaicin research. in De, A.K. (editor) *Capsicum*, Taylor&Francis, London, S.248-269 (2003)
- 72 Cichewicz, R.H., Thorpe, P.A.: The antimicrobial properties of chile peppers (*Capsicum* species) and their uses in Mayan medicine. *J. Ethnopharmacology* 52: 61-70 (1996)
- 73 Kirschbaum, P.: Capsaicinoide in frischem und verarbeitetem Gewürzpaprika, Dissertation, Bergische Universität Wuppertal (2002)
- 74 Manirakiza, P., Covaci, A., Schepens, P.: Pungency Principles in Capsicum – analytical determinations and toxicology. in De, A.K. (editor) *Capsicum*, Taylor&Francis, London, S.71-86 (2003)
- 75 Minani, T., Bakoshi, S., Nakano, H., Mine, O., Muratami, T., Mori, H., Ato, S.: The effects of capsaicin cream on prostaglandin-induced allodynia. *Anesth. Analg.* 93: 419-423 (2001)
- 76 Scoville, W.L.: Note on Capsicum. *Journal of American Pharmaceutical Association* 1:453-454 (1912)
- 77 Pruthi, J.S.: Chemistry and quality control of Capsicum and Capsicum products. In De, A.K. (editor) *Capsicum*, Taylor&Francis, London, S.25-70 (2003)
- 78 Neumann, D.: Zur Biosynthese des Capsaicins. *Naturwissenschaften* 53: 131-132 (1966)
- 79 Suzuki, T., Fujiwake, H., Iwai, K.: Intracellular localization of capsaicin and its analogues, capsaicinoids, in capsicum fruit. 1. Mikrosopic investigation of the structure of the placenta of *Capsicum annuum* var. *annuum* cv. *Karayatsubusa*. *Plant Cell Physiol.* 21: 839-853 (1980)
- 80 Fujiwake, H., Suzuki, T., Iwai, K. Intracellular distribution of enzymes and intermediates involved in the biosynthesis of capsaicin and its analogs in capsicum fruits. *Agric. Biol. Chem.* 46: 2685-2689 (1982)
- 81 Fujiwake, H., Suzuki, T., Iwai, K. Capsaicinoid formation in the protoplast from the placenta of capsicum fruits. *Agric. Biol. Chem.* 46: 2591-2595 (1982)
- 82 Iwai, K., Suzuki, T., Fujiwake, H.: Formation and accumulation of pungent principle of hot pepper fruits, capsaicin and its analogues, in *Capsicum annuum* var. *annuum* cv. *Karayatsubusa* at different growth stages after flowering. *Agric Biol. Chem.* 43: 2493-2498 (1979)
- 83 Suzuki, T., Kawada, T., Iwai, K.: Biosynthesis of acyl moieties of capsaicin and its analogues from valine and leucine in capsicum fruits. *Plant Cell Physiol.* 22: 23-32 (1981)
- 84 Fujiwake, H., Suzuki, T., Iwai, K.: Intracellular localization of capsaicin and its analogues in Capsicum fruit II. The vacuole as the intracellular accumulation site of capsaicinoid in the protoplast of capsicum fruit. *Plant Cell Physiol.* 21: 1023-1030 (1980)
- 85 Rowland, B.J., Villalon, B., Burns, E.E.: Capsaicin Production in sweet bell and pungent Jalapeno peppers. *J. Agric. Food Chem.* 31: 484-487 (1983)
- 86 Bernal, A.M., Calderon, A.A., Ferrer, M.A., de Cáceres, F.M., Barceló, A.R.: Oxidation of Capsaicin and capsaicin phenolic precursors by the basic peroxidase isoenzyme B6 from hot pepper. *J. Agric. Food Chem.* 43: 352-355 (1995)
- 87 Estrada, B., Bernal, M.A., Diaz, J., Pomar, F., Merino, F.: Fruit development in capsicum *annuum*: changes in capsaicin, lignin, free phenolics, and peroxidase patterns. *J. Agric. Food Chem.* 48: 6234-6239 (2000)
- 88 Ohta, Y.: Physiological and genetical studies on the pungency of pepper IV capsaicin-secreting organs and receptacles in the fruits of *Capsicum annuum* L. *Japan. J. Breeding* 12:43-47 (1962)

- 89 Contreras-Padilla, M., Yahia, E.M.: Changes in capsaicinoids during development, maturation, and senescence of chile peppers and relation with peroxidase activity. *J. Agric. Food Chem.* 46: 2075-2079 (1998)
- 90 Bernal, A.M., Calderon, A.A., Pedreno, M.A., Munoz, R., Barcelo, A.R., Merino, F.C. Capsaicin oxidation by peroxidase from *Capsicum annuum* (var. *annuum*) fruits. *J. Agric. Food Chem.* 41: 1041-1044 (1993)
- 91 Bernal, A.M., Calderon, A.A., Pedreno, M.A., Barcelo, A.R., Merino, F.C.: Dihydrocapsaicin oxidation by *Capsicum annuum* (var. *annuum*) peroxidase. *J. Food Sci.* 58: 611-613 (1993)
- 92 Curry, J., Alura, M., Mendoza, M., Nevarez, J., Melendrez, M., O'Connell, M.A.: Transcripts for possible capsaicinoid biosynthetic genes are differentially accumulated in pungent and non-pungent *Capsicum* spp. *Plant Science* 148: 47-57 (1999)
- 93 Kopp, B., Jurenitsch, J.: Biosynthesis of capsaicinoids in *capsicum annuum* L. var. *annuum*: II. Formation of acid residue of capsaicinoids from L-valine, L-leucine and L-isoleucine. *Planta Medica* 43: 272-279 (1981)
- 94 Aluru, M.R., Mazourek, M., Landry, L.G., Curry, J., Jahn, M., O'Connell, M.A.: Differential expression of fatty acid synthase genes ACI, FAT and KAS, in capsicum fruit. *J. Experiment. Botany* 54: 1655-1664 (2003)
- 95 Prasad, N.B.C., Gururaj, H.B., Kumar, V., Giridhar, P., Parimalan, R., Sharma, A., Ravishankar, G.A.: Influence of 8-Methyl-nonenoic acid on capsaicin biosynthesis in in-vivo and in-vitro cell cultures of *Capsicum* Spp. *J. Agric. Food Chem.* 54: 1854-1859 (2006)
- 96 Prasad, N.B.C., Gururaj, H.B., Kumar, V., Giridhar, P., Ravishankar, G.A.: Valine pathway is more crucial than phenyl propanoid pathway in regulating capsaicin biosynthesis in *Capsicum frutescens* Mill. *J. Agric. Food Chem.* 54: 6660-6666 (2006)
- 97 Ochoa-Alejo, N., Gomez-Peralta, J.E.: Activity of enzymes involved in capsaicin biosynthesis in callus tissue and fruits of chilli peppers (*Capsicum annuum* L.) *J. Plant Physiol.* 141: 147-152 (1998)
- 98 Thomas, B.V., Schreiber, A.A., Weisskopf, C.P.: Simple method for quantitation of capsaicinoids in peppers using capillary gas chromatography. *J. Agric. Food Chem.* 46: 2655-2663 (1998)
- 99 Thompson, R.Q., Phinney, K.W., Sander, L.C., Welch, M.J.: Reversed-phase liquid chromatography and argentation chromatography of the minor capsaicinoids. *Anal. Bioanal. Chem.* 381: 1432-1440 (2005)
- 100 Kollmannsberger, H., Nitz, S. Blank. I.: Advanced instrumental analysis and electronic noses. In Berger, R.G. (editor): *Flavours and Fragrances*. Springer, Berlin-Heidelberg, S. 313-361 (2007)
- 101 Buttery, R.G., Seifert, R.M., Lundin, R.E., Guadagni, D.G., Ling, L.C.: Characterisation of an important aroma component of bell peppers. *Chemistry and Industry (London)* 490-491 (1969)
- 102 Buttery, R.G., Seifert, R.M., Guadagni, D.G., Ling, L.C.: Characterization of some volatile constituents of bell peppers. *J. Agric. Food Chem.* 17: 1322-1327 (1969)
- 103 Murray, K.E., Whitfield, F.B.: The occurrence of 3-alkyl-2-methoxypyrazines in raw vegetable. *J. Sci. Food Agric.* 26: 973-986 (1975)
- 104 Huffman, V.L., Schadle, E.R., Villalon, B., Burns, E.E.: Volatile components and pungency in fresh and processed Jalapeno peppers. *J. Food Sci.* 43: 1809-1811 (1978)
- 105 Haymon, L.W., Aurand, L.W.: Volatile constituents of Tabasco peppers. *J. Agric. Food Chem.* 19: 1131-1134 (1971)
- 106 Teranishi, R., Keller, U., Flath, R.A., Mon, T.R.: Comparison of batchwise and continuous steam distillation-solvent extraction recovery of volatiles from oleoresin capsicum, African type (*Capsicum frutescens*). *J. Agric. Food Chem.* 28: 156-157 (1980)
- 107 Keller, U., Flath, R.A., Mon, T.R., Teranishi, R.: Volatiles from Red Pepper (*Capsicum* spp.). In Teranishi, R., Barrera-Benitez, H. (editors) *Quality of Selected Fruits and Vegetables of North America*. ACS Symp. Series 170, Am. Chem. Soc., Washington DC S.137-146 (1981)
- 108 Chitwood, R.L., Pangborn, R.M., Jennings, W.: GC/MS and sensory analysis of volatiles from three cultivars of capsicum. *Food Chem.* 11: 201-216 (1983)
- 109 Govindarajan, V.S.: *Capsicum – Production, Technology, Chemistry, and Quality*. Part 3: Chemistry of the color, aroma, and pungency stimuli.. *CRC Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 24: 245-355 (1986)
- 110 Whitfield, F.B., Last, J.H.: Vegetables. In Maarse et al (editors) *Volatile Compounds in Food and Beverages*. Dekker, New York S. 252-254 203-281 (1991)
- 111 Wu, C.M., Liou, S.E.: Effect of tissue disruption on volatile constituents of bell peppers. *J. Agric. Food Chem.* 34:770-772 (1986)
- 112 Luning, P.A., de Rijk, T., Wichers, H.J., Roozen, J.P.: Gas Chromatography, Mass Spectrometry, and Sniffing Port Analysis of volatile compounds of fresh bell peppers (*Capsicum annuum*) at different ripening stages. *J. Agric. Food Chem.* 42: 977-983 (1994)

- 113 Luning, P.A., Carey, A.T., Roozen, J.P., Wichers, H.J.: Characterization and Occurrence of Lipoxygenase in Bell Peppers at different ripening stages in relation to the formation of volatile compounds. *J. Agric. Food Chem.* 43: 1493-1500 (1995)
- 114 Simian, H., Robert, F., Blank, I.: Identification and synthesis of 2-heptanethiol, a new flavour compound found in bell peppers. *J. Agric. Food Chem.* 52: 306-310 (2004)
- 115 Guadayol, J.M., Caixach, J., Ribé, J., Cabanas, J., Rivera, J.: Extraction, separation and identification of volatile organic compounds from paprika oleoresin (Spanish type). *J. Agric. Food Chem.* 45: 1868-1872 (1997)
- 116 Jun, H.R., Cho, I.H., Choi, H.K., Kim, Y.S.: Comparison of volatile components in fresh and dried red peppers (*Capsicum annuum* L.). *Food Sci. Biotechnol.* 14: 392-398 (2005)
- 117 Pino, J., Sauri-Duch, E., Marbot, R.: Changes in volatile compounds of Habanero chile pepper (*Capsicum chinense* Jack. cv. Habanero) at two ripening stages. *Food Chem.* 94: 394-398 (2006)
- 118 Mazida, M.M., Salleh, M.M., Osman, H.: Analysis of volatile aroma compounds of fresh chilli (*Capsicum annuum*) during stages of maturity using solid phase microextraction (SPME). *J. Food Comp. Anal.* 18: 427-437 (2005)
- 119 Sousa, E.T., de M. Rodrigues, F., Martins, C.C., Santos de Oliveira, F., de P. Pereira, P.A., de Andrade, J.B.: Multivariate optimization and HS-SPME/GC-MS analysis of VOCs in red, yellow and purple varieties of *Capsicum chinense* sp. Peppers. *Microchemical Journal* 82: 142-149 (2006)
- 120 Dirscherl, H.: Extraktionsmethoden zur Oleoresingewinnung aus frischem Gewürzpaprika, Dipl.-Arbeit, TU München, Weihenstephan (1983)
- 121 Wu, C.M., Liou, S.E., Wang, M.C.: Changes in volatile constituents of bell peppers immediately and 30 minutes after stir frying. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 63: 1172-1175 (1986)
- 122 Wilkins, C.: Paprika chemistry and its relationship to spice quality. In Charalambous, G (editor) *Spices, Herbs and edible Fungi*, Elsevier Sci. Publ., Amsterdam, S. 381-410 (1994)
- 123 Luning, P.A., Yuksel, D., van der Vuurst de Vries, R., Roozen, J.P.: Aroma changes in fresh bell peppers (*Capsicum annuum*) after hot-air drying. *J. Food Sci.* 60: 1269-1276 (1995)
- 124 Van Ruth, S.M., Roozen, J.P.: Gas chromatography/sniffing port analysis and sensory evaluation of commercially dried bell peppers (*Capsicum annuum*) after rehydration. *Food Chem.* 51: 165-170 (1994)
- 125 Van Ruth, S., Boscaini, E., Mayr, D., Pugh, J., Posthumus, M.: Evaluation of three gas chromatography and two direct mass spectrometry techniques for aroma analysis of dried red bell peppers. *Int. J. Mass Spectrometry* 223-224: 55-65 (2003)
- 126 Mateo, J., Aguirrezabal, M., Dominguez, C., Zumalacárregui, H.M.: Volatile compounds in Spanish Paprika. *J. Food Comp. Anal.* 10: 225-232 (1997)
- 127 Oruna-Concha, M.J., Lopez-Hernandez, J., Simal-Lozano, J.A., Simal-Gandara, J., Gonzales-Castro, M.J., de la Cruz-Garcia, C.: Determination of volatile components in fresh, frozen, and freeze-dried Padron-type peppers by gas chromatography-mass spectrometry using dynamic headspace sampling and microwave desorption. *J. Chromatogr. Sci.* 36: 583-588 (1998)
- 128 Cremer, D.R., Eichner, K.: Formation of volatile compounds during heating of spice paprika (*Capsicum annuum*) powder. *J. Agric. Food Chem.* 48: 2454-2460 (2000)
- 129 Kocsis, N., Amtmann, M., Mednyanszky, Z., Korany, K.: GC-MS Investigation of the aroma compounds of hungarian red paprika (*Capsicum annuum*) cultivars. *J. Food Comp. Anal.* 15: 195-203 (2002)
- 130 Jun, H.R., Kim, Y.S.: Comparison of volatile compounds in red pepper (*Capsicum annuum* L.) powders from different origins. *Food Sci. Biotechnol.* 11: 293-302 (2002)
- 131 Lee, J.H., Sung, T.H., Lee, K.T., Kim, M.R.: Effect of gamma-irradiation on color, pungency and volatiles of Korean red pepper powder. *J. Food Sci.* 69: C585-C592 (2004)
- 132 Vidal Aragón, M.C., Lozano, M., Montero de Espinosa, V.: Evolution of the aromatic fraction in red pepper for paprika during la Vera region traditional drying process. *J Food Quality* 28: 211-221 (2005)
- 133 Zimmermann, M., Schieberle, P.: Important odorants of sweet bell pepper powder (*Capsicum annuum* var. annuum): differences between samples of Hungarian and Marrocan origin. *Eur. Food Res. Technol.* 211: 175-180 (2000)
- 134 Zimmermann, M.: Important flavour compounds of bell pepper (*Capsicum annuum* var. annuum) - characterization of flavour differences depending on origin and drying procedure. Dissertation Technische Universität München (2001)
- 135 Hesse, M.: Die Aromastoffzusammensetzung von Extrakten aus Paprika (*Capsicum annuum* L.) Dipl.-Arbeit, TU München, Weihenstephan (1996)
- 136 Kollmannsberger, H., Nitz, S.: Wertgebende Aromastoffe in Paprikapulvern, Hexan- und CO₂-Hochdruckextrakten verschiedener Herkunft (Südamerika, Südafrika, Marokko, Spanien, Ungarn). Unveröffentlichter Ergebnisbericht, Adalbert-Raps-Stiftung, Kulmbach (1994)

- 137 Stoessl, A., Stothers, J.B., Ward, E.W.B.: Sesquiterpenoid stress compounds of the solanaceae. *Phytochemistry* 15: 855-872 (1976)
- 138 Vögeli, U., Chappell, J.: Induction of sesquiterpene cyclase and suppression of squalene synthetase activities in plant cell cultures treated with fungal elicitor. *Plant Physiology* 88: 1291-1296 (1988)
- 139 Whitehead, I.M., Threlfall, D.R., Ewing, D.F.: 5-epi-Aristolochene is a common precursor of the sesquiterpenoid phytoalexins capsidiol and debneyol. *Phytochemistry* 28: 775-779 (1989)
- 140 Whitehead, I.M., Ewing, D.F., Threlfall, D.R., Cane, D.E., Prabhakaran, P.C.: Synthesis of (+)-5-epi-Aristolochene and (+)-1-deoxycapsidiol from capsidiol. *Phytochemistry* 29: 479-482 (1990)
- 141 Egea, C., Alcázar, M.D., Candela, E.: Capsidiol: its role in the resistance of *Capsicum annuum* to *Phytophthora capsici*. *Physiologia Plantarum* 98: 737-742 (1996)
- 142 Zavalo-Páramo, G., Chávez-Moctezuma, M.P., Garcia-Pineda, E., Yin, S., Chappell, J., Lozoya-Gloria, E.: Isolation of an elicitor-stimulated 5-epi-aristolochene synthase gene (gPEAS1) from chilli pepper (*Capsicum annuum*). *Physiologia Plantarum* 110: 410-418 (2000)
- 143 Calvert, M.J., Ashton, P.R., Allemann, R.K.: Germacrene A is a product of the Aristolochene synthase-mediated conversion on Farnesylpyrophosphate to Aristolochene. *J. Am. Chem. Soc.* 124: 11636-11641 (2002)
- 144 Takahashi, S., Zhao, Y., O'Maille, P.E., Greenhagen, B.T., Noel, J.P., Coates, R.M., Chappell, J.: Kinetic and molecular analysis of 5-epiaristolochene 1,3-dihydroxylase, a cytochrome P450 enzyme catalyzing successive hydroxylations of sesquiterpenes. *J. Biol. Chem.* 280: 3686-3696 (2005)
- 145 De Marino, S., Borbone, N., Gala, F., Zollo, F., Fico, G., Pagiotti, R., Iorizzi, M.: New constituents of sweet capsicum annuum L. fruits and evaluation of their biological activity. *J. Agric Food Chem.* 54: 7508-7516 (2006)
- 146 Bosland, P.W., Votava, E.: The Chile Cultivars of New Mexico State University Released from 1913 to 1993. New Mex. State Univ. Agricultural Experiment Station, Research Report 719, Las Cruces, NM, p. 1-6 (1997)
- 147 Kommentar von "torresricardov" am 25.07.2004 auf <http://davesgarden.com/pf/go/62176>
- 148 <http://www.gourmondo.de/produkte/56125-coquet-pimientos-del-piquillo.html>
- 149 Hoffman, P.G., Lego, M.C., Galetto, W.G.: Separation and Quantitation of red pepper major heat principles by reverse-phase High-Pressure Liquid Chromatography. *J. Agric. Food Chem.* 31: 1326-1330 (1983)
- 150 Kaga, H., Goto, K., Takahashi, T., Hino, M., Tokuhashi, T., Orito, K.: A general and stereoselective synthesis of the capsaicinoids via the orthoester Claisen rearrangement. *Tetrahedron* 52: 8451-8470 (1996)
- 151 Constant, H.L., Cordell, G.A.: Separation and quantification of Capsaicinoids using complexation chromatography. *J. Nat. Prod.* 58: 1925-1928 (1995)
- 152 Maillard, M.N., Giampaoli, P., Richard, H.M.J.: Analysis of eleven capsaicinoids by reversed-phase high performance liquid chromatography. *Flavour and Fragrance Journal* 12: 409-413 (1997)
- 153 Kobata, K., Todo, T., Yazawa, S., Iwai, K., Watanabe, T.: Novel Capsaicinoid-like Substances, Capsiate and Dihydrocapsiate, from the fruits of a nonpungent cultivar, CH-19 sweet, of pepper (*Capsicum annuum* L.). *J. Agric. Food Chem.* 46: 1895-1697 (1998)
- 154 Kobata, K., Sutoh, K., Todo, T., Yazawa, S., Iwai, K., Watanabe, T.: Nordihydrocapsiate, a new capsinoid from the fruits of a nonpungent pepper, *Capsicum annuum*. *J. Nat. Prod.* 62: 335-336 (1999)
- 155 Kollmannsberger H., Lorenz, M., Weinreich, B., Nitz, S.: Über die Aromastoffzusammensetzung von „Manzanilla de la Montana“, (*Helenium aromaticum*) aus Chile. *Adv. Food Sci.* 90: 122-131 (1998)
- 156 Spraul, M.: Strukturaufklärung wertgebender Inhaltsstoffe aus Petersilienblättern, -wurzeln und -samen sowie aus Dillblüten. Dissertation Technische Universität München, Weihenstephan (1991)
- 157 Hatt, H.: Von der Nase bis ins Gehirn: Düfte nehmen Gestalt an. NEURORubin, <http://www.ruhr-uni-bochum.de/neurorubin> S. 13-17 (2003)
- 158 Axel, R.: Geruch und Empfindung: eine molekulare Logik der olfaktorischen Wahrnehmung (Nobel-Vortrag). *Angew. Chemie* 117: 6265-6282 (2005)
- 159 Zhang, Z., Pawliszyn, J.: Solid Phase Microextraction, a solvent free alternative for sample preparation. *Analytical Chemistry* 65: 1843-1847 (1993)
- 160 Pawliszyn, J.: Solid Phase Microextraction Theory and Practice. Wiley-VCH, Ontario (1997)
- 161 Frank, C.: Über die Aromastoffzusammensetzung in Holunderblüten (*Sambucus nigra*) und daraus hergestelltem Wein. Semesterarbeit TUM, Weihenstephan (2006)

- 162 Rosenberger C.: Untersuchungen über die Aromastoffzusammensetzung von Erdbeeren, Erdbeerpüree und Erdbeerwein. Semesterarbeit TUM, Weihenstephan (2006)
- 163 Bramwell, A.F., Burrell, J.W.K., Riezebos, G.: Characterisation of Pyrazines in Galbanum Oil. *Tetrahedron Letters* 37: 3215-3216 (1969)
- 164 Gallois, A., Grimont, P.A.D.: Pyrazines responsible for the potato-like odor produced by some *Serratia* and *Cedecea* strains. *Applied and Environmental Microbiology* 50: 1048-1051 (1985)
- 165 Banwell, M.G., Hockless, D.C.R., MacLeod, M.D.: Chemoenzymatic total syntheses of the sesquiterpene (-)-patchoulone. *New J. Chem.* 27: 50-59 (2003)
- 166 Khorasheh, F., Gray, M.R., Selucky, M.L.: Correlation for Kováts retention index of C9-C26 monoalkyl and polymethyl alkanes and alkenes. *J. Chromatogr.* 481: 1-16 (1989)
- 167 Soják, L., Addová, G., Kubinec, R., Kraus, A., Bohác, A.: Capillary gas chromatography-mass spectrometry of all 93 acyclic octenes and their identification in fluid catalytic cracked gasoline. *J. Chromatogr. A* 1025: 237-253 (2004)
- 168 Van, A., Hu, X.: Linear and non-linear modeling for the investigation of gas chromatography retention indices of alkylbenzenes on Cit.A-4, SE-30 and Carbowax 20M. *Analytica Chimica Acta* 433: 145-154 (2001)
- 169 Xie, G., Barcelona, M.J.: Sequential chemical oxidation and aerobic biodegradation of equivalent carbon-number hydrocarbon fraction in Jet fuel. *Environ. Sci. Technol.* 37: 4751-4760 (2003)
- 170 Martus, P., Püttmann, W.: Formation of alkylated aromatic acids in groundwater by anaerobic degradation of alkylbenzenes. *The Science of the Total Environment* 307: 19-33 (2003).
- 171 Bohland, W., Mertes, K.: Biosynthesis of algal pheromones. A model study with the Composite *Senecio isatideus*. *Eur. J. Biochem.* 147: 83- 91(1985)
- 172 Berger, R.G., Drawert, F., Kollmannsberger, H., Nitz, S.: Natural occurrence of Undecaenes in some fruits and vegetables. *J. Food Sci.* 50: 1655-1656,1667 (1985)
- 173 Maurer, F.J., Boland, W., Jaenicke, L.: Synthese isomerer 1,3,5,8-Undecatetraene. *Liebigs Ann. Chem.* S. 579-584 (1982)
- 174 Steinhaus, M., Schieberle, P.: Comparison of the most odor-active compounds in fresh and dried hop cones (*Humulus lupulus* L. variety Spalter Select) based on GC-Olfactometry and Odor Dilution Techniques. *J. Agric. Food Chem.* 48: 1776-1783 (2000)
- 175 Boland, W., Müller, D.G.: On the odor of the mediteranean Seaweed Dictyopteris membranaceae: new C11 hydrocarbons from marine brown algae – III. *Tetrahedron Letters* 28: 307-310 (1987)
- 176 Moore, R.E., Pettus, J.A.jun, Mistysyn, J.: Odoriferous C11 hydrocarbons from Hawaiian Dictyopteris. *J. Org. Chem.* 39: 2201-2207 (1974)
- 177 Crowley, K.J.: Photoisomerizations. X. The photochemical transformations of alloocimene. *J. Org. Chem.* 33:3679-3686 (1968)
- 178 Butt, Y.,C.C., Singh, A.K., Baretz, B.H., Liu, R.S.H.: Photosensitized geometric isomerization of alloocimene. The triplet torsional potential surface of a conjugated triene. *J. Phys. Chem.* 85: 2091-2097 (1981)
- 179 Adams, R.P.: Identification of essential oil components by gas chromatography/ quadrupole mass spectrometry. Allured Publ. Corp., Carol Stream, Illinois/USA (2001)
- 180 Kollmannsberger, H., Nitz, S., Drawert, F.: Über die Aromastoffzusammensetzung von Hochdruckextrakten. 1. Pfeffer (*Piper nigrum* var. muntok). *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* 194: 545-551 (1992)
- 181 Kollmannsberger, H., Nitz, S.: Über die Aromastoffzusammensetzung von Hochdruckextrakten. 2. Piment (*Pimenta dioica*). *Chem. Mikrobiol. Technol. Lebensm.* 15: 116-126 (1993)
- 182 Kollmannsberger, H., Nitz, S.: Über die Aromastoffzusammensetzung von Hochdruckextrakten. 3. Gewürznelken (*Syzygium aromaticum*). *Chem. Mikrobiol. Technol. Lebensm.* 16: 112-123 (1994)
- 183 Kollmannsberger, H., Fricke, G., Paulus, H., Nitz, S.: Über die Aromastoffzusammensetzung von Extrakten aus Umbelliferenfrüchten: 1. Anis (*Pimpinella anisum*). *Adv. Food Sci. (CMTL)* 22: 47-61 (2000)
- 184 Kilic, A., Hafizoglu, H., Kollmannsberger, H., Nitz, S.: Volatile constituents and key odorants in leaves, buds, flowers, and fruits of *Laurus nobilis* L. *J. Agric. Food Chem.* 52: 1601-1606 (2004)
- 185 Yilmaz, N., Alma, M.H., Nitz, S., Kollmannsberger, H., Efe, F.T.: Chemical composition of the essential oils from oleoresins on cones of *Cedrus libani*. *Asian Journal of Chemistry* 17: 2300-2306 (2005)
- 186 Kollmannsberger, H.: Sesquiterpene in Hopfen, Muskat, Basilikum, Majoran (unveröffentlichte Ergebnisse)
- 187 Joulain, D., König, W.A.: The Atlas of spectral data of sesquiterpene hydrocarbons. E.B.-Verlag, Hamburg (1998)

- 188 de Kraker, J.W., Franssen, M.C.R., de Groot, A., König, W.A., Bouwmeester, H.J.: (+)-Germacrene A Biosynthesis. *Plant Physiol.* 117: 1381-1392 (1998)
- 189 Adio, A.M., Paul, C., Tesso, H., Kloth, P., König, W.A.: Absolute configuration of helminthogermacrene. *Tetrahedron: Asymmetry* 15: 1631-1635 (2004)
- 190 Adio, A.M., Paul, C., Kloth, P., König, W.A.: Sesquiterpenes of the liverwort *Scapania undulata*. *Phytochem.* 65: 199-206 (2004)
- 191 Klein, E., Rojahn, W.: (-)-7 β ,10a-Selina-2,11-dien und (+)-5 β ,7 β ,10a-Selina-3,11-dien, zwei neue Sesquiterpene der Eudesmanreihe. *Tetrahedron Letters* (No.4) 279-282 (1970)
- 192 van Beek, T.A., Kleis, R., Posthumus, M.A., van Veldhuizen, A.: Essential oil of *Amyris balsamifera*. *Phytochemistry* 28: 1909-1911 (1989)
- 193 Everaerts, C., Roisin, Y., Le Quéré, J.L., Bonnard, O., Pasteels, J.M.: Sesquiterpenes in the frontal gland secretions of nasute soldier termites from New Guinea. *J. Chem. Ecology* 19: 2865-2879 (1993)
- 194 Wu, S., Schoenbeck, M.A., Greenhagen, B.T., Takahashi, S., Lee, S., Coates, R.M., Chappell, J.: Surrogate Splicing for functional analysis of sesquiterpene synthase genes. *Plant Physiology* 138: 1322-1333 (2005)
- 195 Zhao, Y., Schenk, D.J., Takahashi, S., Chappell, J., Coates, R.M.: Eremophilane Sesquiterpenes from *Capsidiol*. *J. Org. Chem.* 69: 7428-7435 (2004)
- 196 O'Maille, P.E., Chappell, J., Noel, J.P.: Biosynthetic potential of sesquiterpene synthases: Alternative products of tobacco 5-epi-aristolochene synthase. *Archives in Biochemistry and Biophysics* 448: 73-82 (2006)
- 197 Tóth, M., Csonka, É., Bartelt, R.J., Cossé, A.A., Zilkowski, B.W., Muto, S.E., Mori, K.: Pheromonal activity of compounds identified from male *Phyllotreta cruciferae*: field tests of racemic mixtures, pure enantiomers, and combinations with allyl isothiocyanate. *J. Chem. Ecology* 31: 2705-2720 (2005)
- 198 Bartelt, R.J., Cossé, A.A., Zilkowski, B.W., Weisleder, D., Momany, F.A.: Male-specific sesquiterpenes from *Phyllotreta* and *Aphthona* flea beetles. *J. Chem. Ecology* 27: 2397-2423 (2001)
- 199 Muto, S-e, Bando, M., Mori, K.: Synthesis and stereochemistry of the four himachalene-type sesquiterpenes isolated from the flea beetle (*Aphthona flava*) as pheromone candidates. *Eur. J. Org Chem.* 1946-1952 (2004)
- 200 Hohler, A.: Untersuchung der Bildung und Eigenschaften von flüchtigen nor-Carotinoiden. Dissertation, Technische Universität München, Weihenstephan (1986)
- 201 Braem, D., Gülacar, F.O., Burger, U., Buchs, A.: The loss of a methyl radical and the retro diels-Alder reaction in the electron impact mass spectrometry of 2-cyclohexen-1-ol and related compounds. *Organic mass spectrometry* 14: 609-617 (1979)
- 202 Schulte-Elte, K.H., Giersch, W., Winter, B., Pamingle, H., Ohloff, G.: Diastereoselektivität der Geruchswahrnehmung von Alkoholen der Iononreihe. *Helv. Chim. Acta* 68: 1961-1985 (1985)
- 203 Straubinger, M., Bau, B., Eckstein, S., Fink, M., Winterhalter, P.: Identification of novel glycosidic aroma precursors in Saffron (*Crocus sativus* L.). *J. Agric. Food Chem.* 46: 3238-3243 (1998)
- 204 Nitz, S., Kollmannsberger, H., Albrecht, M., Drawert, F.: Thermal desorption- and sniffing-mass spectrometric monitoring of enriched trace compounds by means of a "live total transfer system". *J. Chromatogr.* 547: 516-522 (1991)
- 205 <http://de.wikipedia.org/wiki/Methylsalicylat>
- 206 Giang, D.K., Cravatt, B.F.: Molecular characterization of human and mouse fatty acid hydrolases. *Proc. Nat. Acad. Sci. (USA)* 94: 2238-2242 (1997)
- 207 Carley, D.W., Paviovic, S., Janelidze, M., Radulovacchi, M.: Functional role for cannabinoids in respiratory stability during sleep. *Sleep* 25: 391-398 (2002)
- 208 Di Tomaso, E., Beltramo, M. & Piomelli, D. Brain cannabinoids in chocolate. *Nature (London)* 382, 677-678 (1996)
- 209 Kawai, T., Ishida, Y., Kakiuchi, H., Ikeda, N., Higashida, T., Nakamura, S.: Flavor components of dried squid. *J. Agric. Food Chem.* 39: 770-777 (1991)
- 210 Kodyrov, K., Gigienova, E.I., Abdullaev, U.A., Umarov, A.U.: N-Methylhexadecanamide of seed oil from the Tashkent-1 cotton variety. *Khimiya Prirodnikh Soedinenii* (1):86 (1979)
- 211 Huang, G., Lee, D.M., Singh, S.: Identification of the thiol ester linked lipids in apolipoprotein B. *Biochemistry* 27: 1395-1400 (1988)
- 212 Sutoh, K., Kobata, K., Watanabe, T.: Stability of Capsinoids in various solvents. *J. Agric. Food Chem.* 49: 4026-4030 (2001)
- 213 Rosa, A., Deiana, M., Casu, V., Paccagnini, S., Appendino, G., Ballero, M., Dessi, M.A.: Antioxidant Activity of Capsinoids. *J. Agric. Food Chem.* 50: 7396-7401 (2002)

- 214 Ohnuki, K., Haramizu, S., Watanabe, T., Yazawa, S., Fushiki, T.: CH-19 sweet, nonpungent cultivar of red pepper, increased body temperature in mice with vanilloid receptors stimulation by capsiate. *J. Nutritional Science and Vitaminology* 47: 295-298 (2001)
- 215 Ohnuki, K., Niwa, S., Maeda, S., Inoue, N., Yazawa, S., Fushiki, T.: CH-19 sweet, nonpungent cultivar of red pepper, increased body temperature and oxygen consumption in humans. *Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry* 65: 2033-2036 (2001)
- 216 Ohnuki, K., Haramizu, S., Satoshi, O., Watanabe, T., Yazawa, S., Fushiki, T.: Administration of capsiate, a non-pungent capsaicin analog, promotes energy metabolism and suppress body fat accumulation in mice. *Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry* 65: 2735-2740 (2001)
- 217 Iwai, K., Yazawa, A., Watanabe, T.: Roles as metabolic regulators of the non-nutrients, capsaicin and capsiate, supplemented to diets. *Proceedings of the Japan Academy, Series B: Physical and Biological Sciences* 79: 207-212 (2003)
- 218 Masuda, Y., Haramizu, S., Oki, K., Ohnuki, K., Watanabe, T., Yazawa, S., Kawada, T., Hashizume, S.I., Fushiki, T.: Upregulation of uncoupling proteins by oral administration of capsiate, a nonpungent capsaicin analog. *J. Applied Physiology* 95: 2408-2415 (2003)
- 219 Tani, Y., Fujioka, T., Sumioka, M., Furuichi, Y., Hamada, H., Watanabe, T.: Effects of capsinoid on serum and liver lipids in hyperlipidemic rats. *J. Nutritional Science and Vitaminology* 50: 351-355 (2004)
- 220 Haramizu, S., Mizunoya, W., Masuda, Y., Ohnuki, K., Watanabe, T., yazawa, S., Fushiki, T.: Capsiate, a nonpungent capsaicin analog, increases endurance swimming capacity of mice by stimulation of vanilloid receptors. *Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry* 70: 774-781 (2006)
- 221 Iida, T., Moriyama, T., Kobata, K., Morita, A., Murayama, N., Hashizume, S., Fushiki, T., Yazawa, S., Watanabe, T., Tominaga, M.: TRPV1 activation and induction of nociceptive response by a non-pungent capsaicin-like compound, capsiate. *Neuropharmacology* 44: 958-967 (2003)
- 222 Macho, A., Lucena, C., Sancho, R., Daddario, N., Minassi, A., Munoz, E., Appendino, G.: Non-pungent capsaicinoids from sweet pepper: synthesis and evaluation of the chemopreventive and anticancer potential. *European Journal of Nutrition* 42: 2-9 (2003)
- 223 Takken, H.J., van der Linde, L.M., Boelens, M., Dort, J.M.: olfactive properties of a number of polysubstituted pyrazines. *J. Agric. Food Chem.* 23: 638-642 (1975)
- 224 Kollmannsberger, H., Frank, C., Nitz, S.: unveröffentlichte Ergebnisse
- 225 Friedel, P., Krampfl, V., Radford, T., Renner, J.A., Shephard, F.W., Gianturco, M.A.: Some constituents of the aroma complex of coffee. *J. Agric. Food Chem.* 19: 530-532 (1971)
- 226 Allen, M.S., Lacey, M.J., Harris, R.L.N., Brown, W.V.: Contribution of Methoxypyrazines to Sauvignon blanc wine aroma. *Am. J. Enol. Vitic.* 42: 109-112 (1991)
- 227 Kotseridis, Y., Baumes, R.L., Bertrand, A., Skouroumounis, G.K.: Quantitative determination of 2-Methoxy-3-Isobutylpyrazine in red wines and grapes of Bordeaux using a stable isotope dilution assay. *J. Chromatography A* 841: 229-237 (1999)
- 228 Bramwell, A.F., Burrell, J.W.K., Riezebos, G.: Characterisation of Pyrazines in Galbanum Oil. *Tetrahedron Letters* 37: 3215-3216 (1969)
- 229 Murray, K.E., Shipton, J., Whitfield, F.B.: 2-Methoxypyrazines and the flavour of green peas. *Chemistry and Industry (London)* 897-898 (1970)
- 230 Gallois, A., Grimont, P.A.D.: Pyrazines responsible for the potatoelike odor produced by some *Serratia* and *Cedeceae* strains. *Applied and Environmental Microbiology* 50: 1048-1051 (1985)
- 231 Nitz, S., Kollmannsberger, H., Drawert, F.: Analysis of Flavours by means of combined cryogenic headspace enrichment and multidimensional GC. In Schreier, P. *Bioflavour* 87, de Gruyter, Berlin S.123-135 (1988)
- 232 Nitz, S., Kollmannsberger, H., Drawert, F.: Determination of sensorial active trace compounds by multidimensional gas chromatography combined with different enrichment techniques. *Journal of Chromatography* 471: 173-185 (1989)
- 233 Mihara, S., Masuda, H., Nishimura, O., Tateba, H.: Determination of the enantiomeric composition of 2-Methoxy-3-(1'-methylpropyl)pyrazine from galbanum oil using achiral and chiral lanthanide shift reagents. *J. Agric. Food Chem.* 38: 465-467 (1990)
- 234 Mihara, S., Masuda, H.: Structure-odor relationship for disubstituted Pyrazines. *J. Agric. Food Chem.* 36:1242-1247 (1988)
- 235 Seifert, R.M., Buttery, R.G., Guadagni, D.G., Black, D.R., Harris, J.G.: Synthesis of some 2-methoxy-3-alkylpyrazines with strong bell pepper-like odors. *J. Agric. Food Chem.* 18: 246-249 (1970)
- 236 Seifert, R.M., Buttery, R.G., Guadagni, D.G., Black, D.R., Harris, J.G.: Synthesis and odor properties of some additional compounds related to 2-isobutyl-3-methoxypyrazine. *J. Agric. Food Chem.* 20: 135-137 (1972)

- 237 Rychlik, M., Schieberle, P., Grosch, W.: Compilation of odor thresholds, odor qualities and retention indices of key food odorants. Dtsche Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie und Institut für Lebensmittelchemie der TU München, Garching (1998)
- 238 Pelosi, P., Baldaccini, N.E., Pisanelli, A.M.: Identification of a specific olfactory receptor for 2-Isobutyl-3-Methoxypyrazine. *Biochem. J.* 201: 245-248 (1982)
- 239 Bignetti, E., Cavaggioni, A., Pelosi, P., Persaud, K.C., Sorbi, R.T., Tirindelli, R.: Purification and characterisation of an odorant-binding protein from cow nasal tissue. *Eur. J. Biochem.* 149: 227-231 (1985)
- 240 Pevsner, J., Trifiletti, R.R., Strittmatter, S.M., Snyder, S.H.: Isolation and characterization of an olfactory receptor protein for odorant pyrazines. *Proc. Nat. Acad. Sci.* 82: 3050-3054 (1985)
- 241 Löbel, D., Jakob, M., Völkner, M., Breer, H.: Odorants of different chemical classes interact with distinct odorant binding protein subtypes. *Chem. Senses* 27: 39-44 (2002)
- 242 Sakoda, Y., Hayashi, S.: Relationship of odour and chemical structure in 1- and 2-alkyl alcohols and thiols. In Shift, K.A.D. (Editor): *Advances in Flavours and Fragrances*. Special Publication, Royal Society of Chemistry 277: 15-24 (2002)
- 243 König, T., Ruff, C., Kleinschnitz, M., Schreier, P., Fischer, N., Neugebauer, W.: Enantiomeric distribution of 2-Pentanethiol in Guava fruit (*Psidium guajava* L.) by multidimensional gas chromatography with sulfur chemiluminescence detection. *J. High Resol. Chromatogr.* 21: 371-372 (1998)
- 244 Drahl, C., Cravatt, B.F., Sorensen, E.J.: Proteinreaktive Naturstoffe. *Angew. Chemie* 117: 5936-5958 (2005)
- 245 Mithöfer, A., Kunert, M., Boland, W.: MecWorm: Eine künstliche Raupe imitiert Insektenfraß bei Pflanzen. Tätigkeitsbericht Max-Planck-Gesellschaft, Jena (2006) - www.mpg.de
- 246 James, D.G., Price, T.S.: Field-testing of methyl salicylate for recruitment and retention of beneficial insects in grapes and hops. *J. Chem. Ecol.* 30: 1613-1628 (2004)
- 247 Durner J., Shah J., Klessig D.F.: Salicylic acid and disease resistance in plants. *Trends Plant Sci* 2: 266-274 (1997)
- 248 Dempsey, D.A., Shah; J., Klessig, D.F.: Salicylic Acid and Disease Resistance in Plants. *Critical Reviews in Plant Sciences* 18: 547-575 (1999)
- 249 Shulaev V., Silverman P., Raskin I.: Airborne signalling by methyl salicylate in plant pathogen resistance. *Nature* 385: 718-721 (1997)
- 250 Berner, J.: Biochemistry of Russian wheat aphid resistance in wheat: Involvement of lipid-like products. Dissertation, University of the Free State Bloemfontein, South Africa (2006)
- 251 Spitteller, G.: The relationship between changes in the cell wall, lipid peroxidation, proliferation, senescence and cell death. *Physiologia Plantarum* 119: 5-18 (2003)
- 252 Matsui, K., Shibutani, M., Hase, T., Kajiwara, T.: Bell pepper fatty acid hydroperoxide lyase is a cytochrome P450 (CYP74B). *FEBS Letters* 394: 21-24 (1996)
- 253 Gräff, S., Herger, G., Lorenz, G., Mangold, D., Pommer, E.-H., Scherer, M., Klingauf, F.: Die Wirkung ätherischer Öle und weiterer leichtflüchtiger Naturstoffe auf verschiedene Schadpilze. *Mitt. Biol. Bundesanst.* 266: 220 (1990)
- 254 Feussner, I., Wasternack, C.: The Lipoxygenase Pathway. *Annual Review of Plant Biology* 53: 275-297 (2002)
- 255 Schieberle, P., Ofner, S., Grosch, W.: Evaluation of potent odorants in cucumbers and muskmelons by aroma extract dilution analysis. *J. Food Sci.* 55: 193-195 (1990)
- 256 Cho, M.J., Buescher, R.W., Johnson, M., Janes, M.: Inactivation of pathogenic bacteria by cucumber volatiles (E,Z)-2,6-nonadienal and (E)-2-nonenal. *J. Food Prot.* 67: 1014-1016 (2004)
- 257 Vancanneyt, G., Sanz, C., Frarmaki, T., Paneque, M., Ortego, F., Castanera, P., Sanchez-Serrano, J.J.: Hydroperoxide lyase depletion in transgenic potato plants leads to an increase in aphid performance. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 98: 8139-8144 (2001)
- 258 Minguez-Mosquera, M.I., Jaren-Galan, M., Garrido-Fernandez, J.: Lipoxygenase activity during pepper ripening and processing of paprika. *Phytochemistry* 32: 1103-1108 (1993)
- 259 Daood, H., Biacs, P.A.: Evidence for the presence of Lipoxygenase and hydroperoxide-decomposing enzyme in red pepper seeds. *Acta Aliment.* 15: 307-318 (1986)
- 260 Shibata, Y., Matsui, K., Kajiwara, T., Hatanaka, A.: Purification and Properties of Fatty Acid Hydroperoxide Lyase from Green Bell Pepper Fruits. *Plant and Cell Physiology* 36: 147-156 (1995)
- 261 Husson, F., Belin, J.M.: Purification of hydroperoxide lyase from green bell pepper (*Capsicum annuum* L.) fruits for the generation of C-6-Aldehyds in vitro. *J. Agric. Food Chem.* 50: 1991-1995 (2002)
- 262 von Ranson, C., Belitz, H.D.: Untersuchungen zur Struktur-Aktivitätsbeziehung bei Geruchsstoffen. *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* 195: 515-522 (1992)

- 263 Pettus, J.A. jun., Moore, R.E.: Isolation and structure determination of an Undeca-1,3,5,8-tetraene and Dictyopterene B from algae of the genus Dictyopteris. Chem. Comm. P 1093-1094 (1970)
- 264 Müller, D.G., Jaenicke, L., Donike, M., Akitobi, T.: Sex attractant in a brown alga: chemical structure. Science 171: 815 (1971)
- 265 Jaenicke, L., Müller, D.G.: Gametenlockstoffe bei niederen Pflanzen und Tieren. Chem. Org. Naturst. 30: 61 (1973)
- 266 Müller, H., Müller, D.G.: Sexuelle Fortpflanzung und gameten-Lockstoffe bei Braunalgen. Biologie in unserer Zeit 4:97-105 (1974)
- 267 Moore, R.E.: Chemotaxis and the Odor of Seaweed. Lloidia 39: 181-191 (1976)
- 268 Jaenicke, L.: Chemical signals in the sexual cycle of Thallophytes. J. Sci. Ind. Res. 39: 819-825 (1980)
- 269 Kajiwara, T., Matsui, K., Akakabe, Y., Kawai, T., Ishihara, M.: Preparation of both enantiomers of 6-(1'Z)-butenyl-1,4-cycloheptadiene and fragrance compositions containing them. Jpn. Kokai Tokkyo Koho, Patent JP 2003171320, Application JP 2001-370820 (2003)
- 270 Kraft, P., Bajgrowicz, J.A., Denis, C., Fráter, G.: Odds and Trends: recent developments in the chemistry of odorants. Angew. Chem. Int. Ed. 39: 2980-3010 (2000)
- 271 Jaenicke, L., Boland, W.: Signalstoffe und ihre Reception im Sexualcyclus mariner Braunalgen. Angew. Chemie 94: 659-670 (1982)
- 272 Bohland, W., Mertes, K.: Biosynthesis of algal pheromones. A model study with the Composite *Senecio isatideus*. Eur. J. Biochem. 147: 83-91 (1985)
- 273 Stratmann, K., Boland, W., Müller, D.G.: Biosynthesis of Pheromones in female gametes of marine brown Algae (Phaeophyceae). Tetrahedron 49: 3755-3766 (1993)
- 274 Yamamoto, Y., Akakabe, Y., Matsui, K., Shimizu, H., Kajiwara, T.: Neodictyoprolenol, the possible biosynthetic intermediates of dictyopterenes, in the Japanese brown alga Dictyopteris. Z. Naturforsch. 56c: 6-12 (2000)
- 275 Boland, W., Pohnert, G., Maier, I.: Pericyclic reactions in nature: spontaneous cope rearrangement inactivates algae pheromones. Angew. Chemie Int. Ed. Engl. 34: 1602-1604 (1995)
- 276 Pohnert, G., Boland, W.: Pericyclic reactions in nature: synthesis and cope rearrangement of thermolabile bis alkenylcyclopropanes from female gametes of marine brown algae (Phaeophyceae). Tetrahedron 53: 13681-13694 (1997)
- 277 Pohnert, G., Boland, W.: The oxylipin chemistry of attraction and defense in brown algae and diatoms. Nat. Prod. Rep. 19:108-122 (2002)
- 278 Wendel, T., Jüttner, F.: Lipoxygenase-mediated formation of hydrocarbons and unsaturated aldehyds in freshwater diatoms. Phytochem. 41: 1445-1449 (1996)
- 279 van Poecke, R.M.P., Posthumus, M.A., Dicke, M.: Herbivore-induced volatile production by *Arabidopsis thaliana* leads to attraction of the parasitoid *Cotesia rubecula*: chemical behavioral, and gene-expression analysis. J. Chem. Ecol. 27: 1911-1928 (2001)
- 280 Sonwa, M.M., König, W.A.: Chemical study of the essential oil of *Cyperus rotundus*. Phytochemistry 58: 799-810 (2001)
- 281 Brenna, E., Fuganti, C., Serra, S., Kraft, P.: Optically Active Ionones and Derivatives: Preparation and Olfactory Properties, Eur. J. Org. Chem. p. 967-978 (2002)
- 282 Ohloff, G.: Riechstoffe und Geruchsinn. Springer Verlag, Berlin-Heidelberg (1990)
- 283 Larsen, M., Poll, L.: Odour thresholds of some important aroma compounds in raspberries. Z. Lebensm. Unters. Forsch. 191: 129-131 (1990)
- 284 Plotto, A., Barnes, K.W., Goodner, K.L.: Specific anosmia observed for β -ionon, but not for α -ionone: Significance for flavour research. J. Food Sci. 71: S401-S406 (2006)
- 285 Werkhoff, P., W. Bretschneider, W., Guentert, M., Hopp, R., Surburg H., in Bessiere, Y., Thomas, A. F. (editors): Flavor Science and Technology. Wiley, New York, pp. 33-36 (1990)
- 286 Buttery, R.G., Ling, L.C., Stern, D.J.: Studies on popcorn aroma and flavour volatiles. J. Agric. Food Chem. 45: 837-843 (1997)
- 287 Buttery R.G., Teranishi, R., Ling, L.C., Turnbaugh J.G.: Quantitative and sensory studies on tomatoe paste volatiles. J. Agric Food Chem. 38: 336-340 (1990)
- 288 Martus, P., Püttmann, W.: Formation of alkylated aromatic acids in groundwater by anaerobic degradation of alkylbenzenes. The Science of the Total Environment 307: 19-33 (2003).
- 289 Mader, J.: β -Carotene: Thermal degradation. Science 144: 533-534 (1964)
- 290 Takeoka, G.R., Buttery, R.G., Turnbaugh, J.G., Benson, M.: Odor thresholds of various branched esters. Lebensm. Wiss. U. Technol. 28: 153-156 (1995)
- 291 Fritsch, H.T., Schieberle, J.: Identification based on quantitative measurements and aroma recombination of the character impact odorants in a Bavarian Pilsner-type beer. J. Agric. Food Chem. 53: 7544-7551 (2005)

- 292 Ong, P.K.C., Acree, T.E.: Similarities in the aroma chemistry of Gewürztraminer variety wines and lychee (*Litchi chinensis* Sonn.) fruit. *J. Agric. Food Chem.* 47: 665-670 (1999)
- 293 Bullard, R.W., Leiker, T.,J., Peterson, J.E., Kilburn, S.R.: Volatile components of fermented egg, an animal attractant and repellent. *J. Agric. Food Chem.* 26: 155-159 (1978)
- 294 Isogai, A., Utsunomiya, H., Kanda, R., Iwata, H.: Changes in the aroma compounds of sake during aging. *J. Agric. Food Chem.* 53: 4118-4123 (2005)
- 295 Giesel, H., Simon, H.: On the occurrence of enoate reductase and 2-oxo-carboxylat reductase in clostridia and some observations on the amino acid fermentation by *Peptostreptococcus anaerobius*. *Arch. Microbiol* 135: 51-57 (1983)
- 296 Henderson, D.E., Henderson, S.K.: Thermal decomposition of capsaicin. 1. Interactions with oleic acid at high temperatures. *J. Agric. Food Chem.* 40: 2263-2268 (1992)
- 297 Kollmannsberger, H., Nitz, S.: Glykosidisch gebundene Aromastoffe in Hopfen (*Humulus lupulus* L.): 1. Enzymatische Freisetzung von Aglyconen. *Adv. Food Sci.* 24: 106-115 (2002)

LEBENS LAUF**Hubert Kollmannsberger**

Geboren	11. Dezember 1958 in Jetzendorf/Ilm (Bayern)
Nationalität	Deutsch
Familienstand	verheiratet, 3 Kinder
Wohnort	85368 Volkmannsdorferau
Schulbildung	1965-1970 Grund- und Hauptschule, München 1970-1971 Hauptschule, Moosburg/Isar 1971-1975 Staatliche Realschule, Moosburg/Isar 1975-1977 Staatliche Fachoberschule, Freising
Wehrdienst	1977-1978 Grundwehrdienst (Verpflegungsverwalter, Erding)
Studium	1978-1983 Studium des Fachhochschulstudienganges Lebensmitteltechnologie an der Technischen Universität München in Freising-Weihenstephan Abschluss: 26.07.1983 als Dipl.-Ing. (FH), Bester von 30 Absolventen des Studienjahres 1982/83 (Notenschnitt 1,8) Diplomarbeit: Über die Aromastoffe der Ananas, Biosynthese und sensorische Bedeutung (Note 1,0)
Berufliche Tätigkeit	seit 1983 Angestellter am Lehrstuhl für Chemisch-Technische Analyse und Chemische Lebensmitteltechnologie der Technischen Universität München, Wissenschaftszentrum Weihenstephan für Ernährung, Landnutzung und Umwelt 1983-1986 Arbeitsgruppe Biotechnologische Erzeugung von Aromastoffen (Prof. Dr. R. G. Berger) seit 1986 Arbeitsgruppe Aromastoffanalytik und Massenspektrometrie (Prof. Dr. S. Nitz) seit 1991 Beteiligung an der Vorlesung Chemie und Technologie der Aromen seit 2005 Beteiligung an der Vorlesung Sensorische Analyse der Lebensmittel Autor/Co-Autor von über 50 wissenschaftlichen Publikationen
Promotion	25.04.2005 Ergänzungsprüfung gemäß Promotionsordnung im Fach Lebensmittelmikrobiologie (Note 1,3) 19.10.2005 Eintragung in die Promotionsliste 2005-2007 Abfassung einer Doktorarbeit mit dem Titel: Inhaltsstoffzusammensetzung und sensorische Qualität von 20 Kultivaren verschiedener Capsicum-Arten