

Prom. Nr. 3316

**Gaschromatographische Untersuchungen  
von Fuselölen aus verschiedenen Gärprodukten**

Von der  
**EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN  
HOCHSCHULE IN ZÜRICH**  
zur Erlangung  
der Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften  
genehmigte  
**PROMOTIONSARBEIT**

Vorgelegt von  
**Heinrich Pfenninger**  
dipl. Ing.-Agr. ETH  
von Zürich

Referent: Herr Prof. Dr. L. ETTLINGER

Korreferent: Herr Dr. A. SCHMAL

Brühlsche Universitätsdruckerei Gießen

1963

ETHICS ETH-HB



00100000254280

Ergebnissen zeigt in allen wesentlichen Punkten völlige Übereinstimmung. Es kann somit als erwiesen angenommen werden, daß zwischen dem zur Gärung verwendeten Rohmaterial und dem dabei gebildeten Fuselöl eine gewisse Abhängigkeit besteht, die sich sowohl in der qualitativen als auch in der quantitativen Zusammensetzung des letzteren äußert. Aus dieser Tatsache läßt sich in bezug auf die Bildungsmechanismen der einzelnen Fuselölkohole ableiten, daß als Ausgangssubstanzen nur Stoffe in Frage kommen können, deren Auftreten sowohl in qualitativer als auch in quantitativer Hinsicht ebenfalls rohstoffspezifisch sein muß.

Bereits vor einigen Jahren hat REBELEIN (17, 18) über ein von ihm entwickeltes Verfahren des Nachweises eines Sprit- bzw. Zuckerzusatzes zu Wein berichtet, welches im wesentlichen darauf beruht, daß aus dem Gehalt des zu prüfenden Weines an Glycerin und 2,3-Butylenglykol auf dessen Naturreinheit geschlossen wird. Sowohl Glycerin als auch 2,3-Butylenglykol stellen typische alkoholische Gärungsnebenprodukte dar. Obwohl die mit der beschriebenen Methode erzielten Ergebnisse mit der nötigen Vorsicht zu interpretieren sind (19), zeigt diese Arbeit doch in Übereinstimmung mit den vorliegenden Untersuchungen, daß über die alkoholischen Gärungsnebenprodukte ein Weg für den Nachweis von Zusätzen substratfremder Art zu finden ist.

#### *Zusammenfassung*

Eine Reihe von technischen Fuselölen verschiedener Provenienz und Rohmaterialien sowie einige aus alkoholischen Getränken gewonnene Fuselölproben wurden gaschromatographisch analysiert. Aus den Ergebnissen dieser Untersuchung geht hervor, daß zwischen den aus verschiedenen Substraten stammenden Fuselölen sowohl in qualitativer Hinsicht als auch in bezug auf das Verhältnis, in dem die beiden Gärungsamylalkohole auftreten, rohstoffspezifische Unterschiede bestehen. Es kann ferner als sicher angenommen werden, daß es sich bei den in verschiedenen Fuselölen auftretenden Alkoholen n-Butanol und n-Amylalkohol um Stoffwechselprodukte von Hefen handelt. Der Umstand, daß zwischen den verschiedenen Fuselölen rohstoffspezifische Unterschiede bestehen, könnte für den Nachweis von Zusätzen substratfremder Art von Interesse sein.

#### **Literatur**

1. PFENNINGER, H.: Diese Z. **119**, 401 (1963). I. Mitt.
2. PFENNINGER, H.: Diese Z. **120**, 100 (1963). II. Mitt.
3. EMMERLING, O.: Ber. dtsch. chem. Ges. **38**, 953 (1905).
4. PRINGSHEIM, H.: Biochem. Z. **16**, 242 (1908).
5. PRINGSHEIM, H.: Biochem. Z. **10**, 490 (1908).
6. GENEVOIS, L., u. J. BARAUD: Industr. alim. agr. **76**, 837 (1959).
7. BARAUD, J.: Bull. Soc. Chim., 1874 (1961).
8. TARANTOLA, C., u. L. U. TOMASSET: Industr. alim. agr. **77**, 657 (1960).
9. SHUKLA, J. P., u. B. D. KAPOOR: J. Sci. Soc. (India) **2**, 42 (1953).
10. JENARD, H.: Le Petit J. Brass. **67**, 830 (1959).
11. HAROLD, F. V., R. P. HILDEBRAND, A. S. MORIESON u. P. J. MURRAY: J. Inst. Brewing **67**, 161 (1961).
12. HELLSTRÖM, N.: Svensk. Kem. Tid. **55**, 161 (1943).
13. WEBB, A. D., R. E. KEPNER u. R. M. IKEDA: Analytic. Chem. **24**, 1944 (1952).
14. MARCKWALD, W.: Ber. dtsch. chem. Ges. **34**, 479 (1901).
15. MARCKWALD, W.: Ber. dtsch. chem. Ges. **35**, 1595 (1902).
16. Fusel Oil. Encyclopaedia Britannica. Bd. 9, S. 952. Chicago: Encycl. Brit. Inc. 1956.
17. REBELEIN, H.: Diese Z. **105**, 296, 403 (1957).
18. REBELEIN, H.: Dtsch. Lebensmittel-Rdsch. **54**, 297 (1958).
19. RENTSCHLER, H.: Mitt. Lebensmittel-Untersuch. Hyg. **52**, 521 (1961).

Verbindungen nicht unterschätzt werden darf. Die Voraussetzung für die Durchführbarkeit solcher Untersuchungen besteht vorab darin, eine Methodik zu besitzen, mit deren Hilfe sowohl die qualitative wie auch die quantitative Zusammensetzung der Fuselöle ermittelt werden kann.

### *Zusammenfassung*

Wie der einschlägigen Literatur zu entnehmen ist, werden unter dem Begriff „Fuselöl“ alle höheren aliphatischen Alkohole zusammengefaßt, die bei der alkoholischen Gärung der Hefe als Nebenprodukte auftreten. Da es sich bei diesen um geschmacklich und pharmakologisch wirksame Verbindungen handelt, kommt ihnen im Hinblick auf das Gärerzeugnis eine wichtige qualitätsbestimmende Bedeutung zu.

Menge und Zusammensetzung des gebildeten Fuselöls hängen vom Gärsubstrat, der verwendeten Heferasse, dem Gärverfahren sowie anderen Faktoren ab. Den Hauptbestandteil aller Fuselöle bildet jedoch stets der „Gärungsamylalkohol“, der aus einem Gemisch von D(-)-2-Methyl-1-butanol und 3-Methyl-1-butanol besteht. Neben diesen beiden Amylalkoholen kommen in allen Fuselölen regelmäßig 2-Methyl-1-propanol und 1-Propanol vor. Weitere Fuselölbestandteile wie 2-Propanol, 1- und 2-Butanol, 1-, 2- und 3-Pentanol sowie 3-Methyl-2-butanol treten mengenmäßig stark zurück und kommen nur vereinzelt vor.

Seit den klassischen Untersuchungen von F. EHRLICH ist bekannt, daß die Hauptkomponenten des Fuselöls durch Desaminierung, Decarboxylierung und Reduktion aus den entsprechenden Aminosäuren hervorgehen können und somit als Produkte des normalen Eiweiß-Stoffwechsels der lebenden Hefe anzusehen sind. Der chemische Ablauf des Reaktionsvorganges wurde vor allem durch NEUBAUER und FROMHERZ sowie NEUBERG und HILDESHEIMER erforscht. Der von ihnen vorgeschlagene Mechanismus führt von den Aminosäuren über ein hypothetisches Zwischenprodukt zu den Ketosäuren, aus denen durch Decarboxylierung Aldehyde entstehen, die dann ihrerseits zu Alkoholen reduziert werden können. Auf Grund neuerer Untersuchungen von SENTHESHANMUGANATHAN kann angenommen werden, daß der Schritt von der Aminosäure zur Ketosäure in einer Transaminierung besteht, die wahrscheinlich von verschiedenen Transaminasen katalysiert wird. Dem Ehrlich-Mechanismus wurden in neuerer Zeit durch GENEVOIS u. Mitarb. die Untersuchungsergebnisse anaerober Gärungen in Gegenwart von radioaktiv-markiertem Natriumacetat gegenübergestellt, wonach sich zumindest ein Teil des Pentanols und des 2-Propanols via Acetat von Zuckern ableiten lassen soll.

### Literatur

1. MUMME, P.: Wschr. Brau. **41**, 137 (1924).
2. PENNIMAN, W. B. D., D. C. SMITH u. E. I. LAWSHE: Industr. Engng. Chem. (analyt. edit.) **9**, 91 (1937).
3. HAYDUCK, F.: Illustriertes Brauerei-Lexikon. 2. Aufl., S. 352. Berlin: Paul Parey 1925.
4. BÜCHLI, W.: 16. Jber. Schweiz. Obst- u. Weinfachschule, Wädenswil 1958, S. 27.
5. JACOBS, M. B.: Synthetic Food Adjuncts. New York: D. van Nostrand & Co., Inc. 1947.
6. ULLMANN, F.: Enzyklopädie der technischen Chemie. 2. Aufl., S. 461. Berlin-Wien: Urban u. Schwarzenberg 1928.
7. RADLER, F.: Vitis **2**, 208 (1960).
8. HEFFTER, A.: Handbuch der experimentellen Pharmakologie. Berlin: Springer 1923.
9. HEUBNER, W., u. J. SCHÜLLER: Handbuch der experimentellen Pharmakologie. Berlin: Springer 1936.
10. STEVENS, R.: J. Inst. Brewing **66**, 453 (1960).
11. SCHEELE, K. W.: Crells Annal. **1**, 61 (1785).
12. ULLMANN, F.: Enzyklopädie der technischen Chemie. 3. Aufl. München-Berlin: Urban u. Schwarzenberg 1953.