

## Gaschromatographisch-massenspektrometrische Differenzierung von Erdbeerarten

Gaschromatographical-massspectrometrical Differentiation of Aroma Substances from Strawberries

Friedrich Drawert, Roland Tressl, Günter Staudt und Hans Köppler

Institut für Chemisch-technische Analyse und chemische Lebensmitteltechnologie der Technischen Universität München, Weihenstephan,

Institut für Chemisch-technische Analyse der Technischen Universität Berlin und Bundesforschungsanstalt für Rebenzüchtung, Geilweilerhof, Siebeldingen

(Z. Naturforsch. **28 c**, 488—493 [1973]; eingegangen am 16. Juni 1973)

Herrn Prof. Dr. Theodor Wieland zum 60. Geburtstag gewidmet

Gaschromatographical-massspectrometrical differentiation, aroma substances, strawberries

Ripe fruits of wild growing varieties of strawberries had been homogenized under inhibition of the enzymes and extracted with the adding of an internal standard. About 40 main components could be identified and quantitatively determined by gaschromatographical-mass-spectrometrical investigations. Methyl ketones and secondary alcohols dominate in *Fragaria moschata* and *Fragaria vesca*, whereas especially ethylesters of the carboxylic acids C<sub>6</sub> to C<sub>12</sub> are formed by *Fragaria chiloensis*. *Fragaria virginiana* contains numerous components amongst which are especially the methyl- and ethylesters of the carboxylic acids C<sub>6</sub> to C<sub>12</sub>; besides it contains, as distinctive marks, *n*-butyl-, *n*-hexyl-, *n*-octyl-, and *n*-decylesters of the carboxylic acids C<sub>4</sub> to C<sub>10</sub>. All varieties exhibit a sorttypical distribution pattern of the aroma components.

### Einleitung

Wildwachsende Erdbeeren sind im allgemeinen sehr aromatisch. Dabei denkt man in Europa insbesondere an die in Europa, Asien und Amerika weitverbreitete Walderdbeere *Fragaria vesca*<sup>1</sup>, weiterhin an die in Mitteleuropa seltener vorkommende *Fragaria moschata*, die sich durch ein sehr betontes Aroma auszeichnet, das zu ihrem Trivialnamen „Moschuserdbeere“ geführt hat. In Nordamerika ist es vor allem *Fragaria virginiana*, die durch ihr intensives Aroma auffällt. Auf *Fragaria virginiana* geht wahrscheinlich auch ein Teil des Aromas der Kulturerdbeere *Fragaria ananassa* zurück. Mit *F. ananassa* werden die Nachkommen der Kreuzung *F. chiloensis* × *F. virginiana* bezeichnet<sup>2</sup>.

Es gibt aber auch wildwachsende Arten wie *Fragaria hayatai* und *Fragaria iinumae* die, wenigstens bei Kultur in unserem Raum, fast ohne Aroma und Geschmack sind.

Nachdem durch Arbeiten von Winter und Wilhelm<sup>3</sup>, McFadden *et al.*<sup>4</sup>, Teranishi *et al.*<sup>5</sup>, Wilhelm *et al.*<sup>6</sup> und durch eigene Untersuchungen<sup>7</sup> mehr als 180 Komponenten bei Kulturerdbeeren identifiziert worden waren, erschien es interessant,

einige wildwachsende Erdbeeren mit organoleptisch sehr unterschiedlichen, intensiven Aromen zu untersuchen, um durch Anwendung leistungsfähiger analytischer Methoden den Versuch einer artspezifischen Differenzierung der Aromastoffe zu unternehmen.

### Material und Methoden

#### Erdbeeren

Die Proben der Wildarten wurden von im Freiland kultivierten Pflanzen entnommen. Die Kulturbedingungen waren in den Untersuchungsjahren gleich. Es wurden jeweils nur voll ausgereifte, unbeschädigte Beeren gerntet.

Sortiments-Nr.	Art	Chromosomenzahl	Heimat
4887	<i>Fragaria moschata</i> (Moschuserdbeere)	2n = 42	Mittteleuropa
59, 70—2	<i>Fragaria vesca</i> (Walderdbeere)	2n = 14	Mittteleuropa
56, 165—19	<i>Fragaria chiloensis</i>	2n = 56	Nordamerika
4556	<i>Fragaria virginiana</i>	2n = 56	Nordamerika
	<i>Fragaria ananassa</i> cv. Revata (Kulturerdbeere)	2n = 56	Europa

Sonderdruckerfordernungen an Prof. Dr. F. Drawert, Technische Universität München, Lehrstuhl und Institut für

Chemisch-technische Analyse und chemische Lebensmitteltechnologie, D-8050 Freising-Weihenstephan.

*Aufarbeitung der Früchte*

200 – 500 g reife Erdbeeren wurden zur Inhibierung der Enzyme mit 500 ml Methanol 5 min homogenisiert. Anschließend versetzte man das Homogenat mit 250 ml 0,1 M Phosphatpuffer (pH 6,8) und preßte durch ein Kolliertuch. 900 ml Preßsaft wurden mit 1  $\mu$ l *n*-Buttersäure- $\beta$ -phenyläthylester als internen Standard versetzt und 8 Stdn. in einer Flüssig-Flüssig-Extraktionsapparatur extrahiert. Als Extraktionsmittel dienten 40 ml *n*-Pentan/Methylenchlorid (2:1). Der Aromaextrakt wurde schonend auf 0,25 ml konzentriert (Vigreux-Kolonne).

*Gaschromatographie und Massenspektrometrie*

## Gaschromatographische Bedingungen

Gerät der Firma Varian Aerograph, Modell 1700, mit FID und linearem Temperaturprogramm. Zur quantitativen Bestimmung der Aromakomponenten dienen:

Trennsäule 1: 5 m Edelstahlrohr, 1/8 Zoll Durchmesser, gefüllt mit 10% FFAP auf Chromosorb W (80/100 mesh). Trägergas 20 ml N<sub>2</sub>/min. Temperaturprogramm 80 – 250 °C (2 °C/min). Einspritzblock und Detektor 230 °C. Probe 4  $\mu$ l Aromaextrakt. Der quantitative Vergleich der Komponenten erfolgte über standardkorrigierte Peakhöhen.

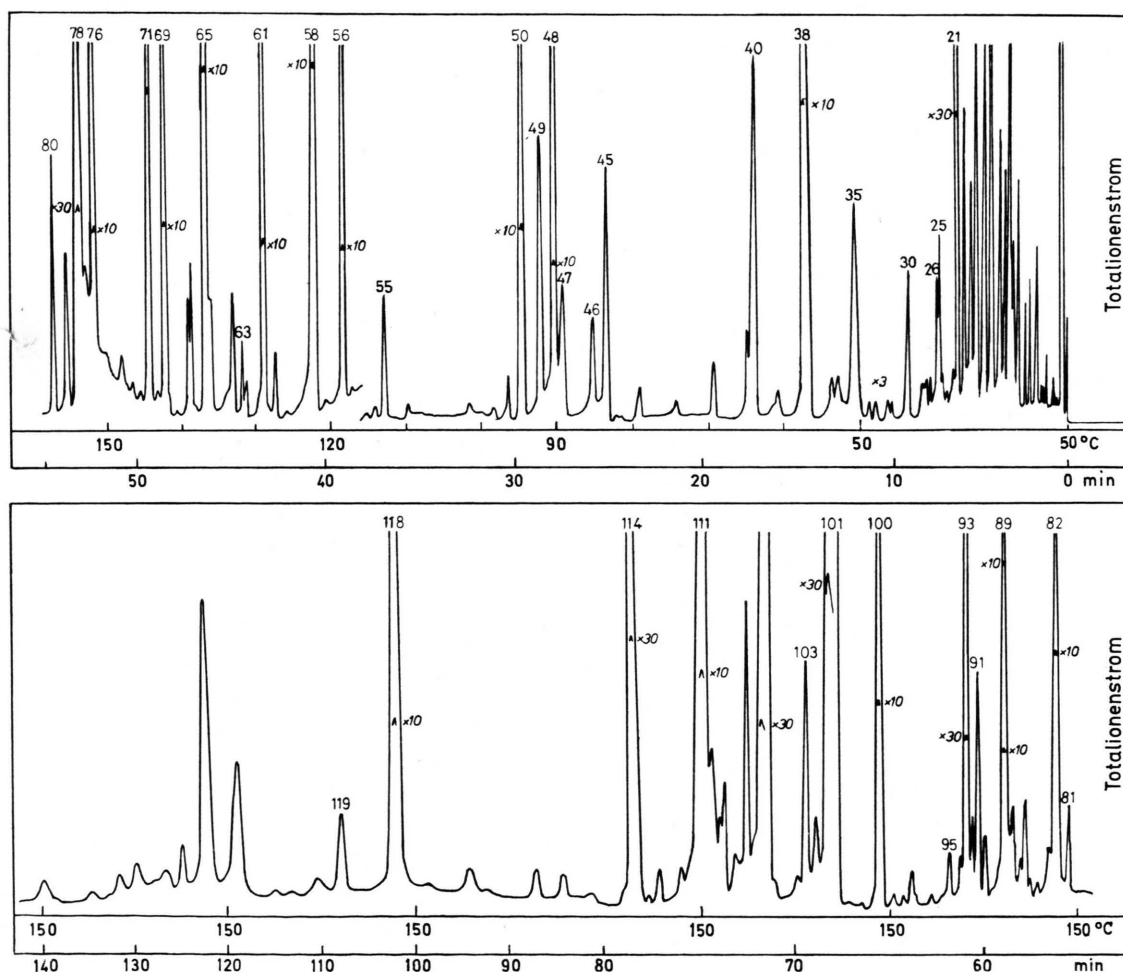


Abb. 1. Chromatogramm (Totalionenstrom; Kopplung GC-MS) eines Aromakonzentrates von Moschuserdbeeren (*Fragaria moschata*). Kapillarsäule Ts2. Probenmenge 1  $\mu$ l. Die Nummern der Peaks stimmen mit den Komponenten in Tab. I überein.

Trennsäule 2: 100 m × 0,5 mm Edelstahlsäule belegt mit Propylenglykol (orig. Kapillarsäule Perkin Elmer). Trägergas 4 ml He/min; Split 1:10; Temperaturprogramm 50–150 °C (2 °C/min); Einspritzblock und Separator 200 °C.

Trennsäule 3: 5 m Edelstahlsäule, 1/16 Zoll Durchm., gefüllt mit 5% Carbowax 20 M auf Chromosorb W (80/100 mesh). Trägergas 5 ml He/min. Temperaturprogramm 50–200 °C (2 °C/min), Einspritzblock und Separator 220 °C.

Trennsäule 4: 6 m Edelstahlsäule, 1/16 Zoll Durchm., gefüllt mit 10% FFAP auf Chromosorb (W 80/100 mesh). Trägergas 5 ml He/min. Temperaturprogramm 70–240 °C (2 °C/min); Einspritzblock und Separator 220 °C.

### Massenspektrometrische Bedingungen

Einfachfokussierendes Massenspektrometer CH 7 (Fa. Varian MAT, Bremen) gekoppelt mit einem Varian Aerograph Modell 1201 über einen einstufigen Heliumtrenner nach Watson und Biemann. Ionisierungsenergie 70 eV, Massendurchlauf 2–3 sec/Dekade, Auflösung ca. 1000 (10% Tal). Oscilloport der Firma Siemens, Karlsruhe. Anzeige der getrennten Komponenten über den Totalionenstrom, abgenommen von den Backen des Eintrittspalts vor der Trennstrecke im Analysatorteil des Massenspektrometers. Kopplung mit den Trennsäulen 2–4.

### Ergebnisse und Diskussion

Werden reife Früchte von wildwachsenden Erdbeerarten mit charakteristischen Aromen sofort nach der Ernte unter Inhibierung der Enzyme und Zugabe eines internen Standards definiert aufgearbeitet, so zeichnen sich die Konzentrate durch sehr intensive, charakteristische Aromen aus. Zum Vergleich der Hauptaromakomponenten wurden diese gaschromatographisch-massenspektrometrisch getrennt und identifiziert. Hierbei konnte auf die bei Kulturerdbeeren gewonnenen Ergebnisse zurückgegriffen werden<sup>7</sup>. Die Identifizierung der Komponenten erfolgte durch Vergleich von Spektren und  $V_R^{rel}$ -Werten mit den entsprechenden Testsubstanzen.

Abb. 1 zeigt ein typisches GC-MS-Kapillarsäulen-Chromatogramm von Moschuserdbeeraromastoffen. Als Anzeige für die getrennten Komponenten diente das verstärkte Signal des Totalionenstroms bei einer Ionisierungsspannung von 70 eV. Bei einer linearen Trägergasgeschwindigkeit von 15 cm·sec<sup>-1</sup> trat durch den beheizten, einstufigen Heliumtrenner kaum Verlust an Trennleistung auf. Dies ist eine

gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Teranishi<sup>8</sup>.

Das Aromakonzentrat aus *F. moschata* konnte in etwa 130 Komponenten aufgetrennt werden. Ein Teil der massenspektrometrisch identifizierten Komponenten ist in Tab. I zusammengefaßt, wobei die

Tab. I. Aromakomponenten von Moschuserdbeeren (*Fragaria moschata*) (Identifizierung: GC-MS). Die Nummern der Fraktionen stimmen mit den Komponenten in Abb. 1 überein.

Fraktion	
21	Buttersäure-äthylester
26	Essigsäure- <i>n</i> -butylester
30	<i>i</i> -Valeriansäure-äthylester
35	$\alpha$ -Pinen
38	Heptanon-(2)
40	Capronsäure-methylester
41	$\beta$ -Pinen
45	Capronsäure-äthylester
46	Limonen
47	Heptanol-(2)
48	Essigsäure- <i>n</i> -hexylester
49	Essigsäure-hexen-(3)-ylester
50	Essigsäure-hexen-(2)-ylester
55	Nonanon-(2)
56	Caprylsäure-methylester
61	Benzoesäure-methylester
63	Caprylsäure-äthylester
65	Essigsäure- <i>n</i> -oktylester
69	Linalol
71	Essigsäure-benzylester
78	Undecanon-(2)
80	Caprinsäure-methylester
81	Essigsäure- $\beta$ -phenyläthylester
89	Undecanol-(2)
90	Essigsäure-decylester
91	Zimtsäure-methylester
95	Sesquiterpen (M <sup>+</sup> :204)
100	Sesquiterpen (M <sup>+</sup> :204)
101	Tridecanon-(2) + Zimtsäure-äthylester
103	Laurinsäure-methylester
111	Tridecanol-(2)
118	Pentadecanon-(2)
119	Myristinsäure-methylester

Nummern der Fraktionen in Abb. 1 und Tab. I übereinstimmen. Einige Komponenten zwischen dem Lösungsmittelpeak und Buttersäure-äthylester sind Verunreinigungen aus dem verwendeten Methanol und dem Extraktionsmittel.

Die Aromastoffe der Moschuserdbeere unterscheiden sich qualitativ und quantitativ sehr stark von den untersuchten Kulturerdbeeren Revata und Sen-gana<sup>7,9</sup>. Ein Teil der Hauptkomponenten konnte nicht identifiziert werden. Es stand zu wenig Aromakonzentrat zur Verfügung, um weitere Identifizierungsmethoden wie die Infrarotspektroskopie oder

die chemische Ausscheidungsanalyse<sup>10, 11</sup> heranzuziehen. Bei der Mehrzahl der nichtidentifizierten Komponenten handelt es sich um aromatische Verbindungen.

Die Aromastoffe der übrigen Erdbeerarten wurden in analoger Weise untersucht. Mit Hilfe einer

polaren, gepackten Trennsäule konnten hier die Aromakonzentrate in etwa 80 Komponenten aufgetrennt und die individuellen Komponenten über die standardkorrigierten Peakhöhen quantitativ erfasst werden.

Abb. 2 zeigt das entsprechende Gaschromato-

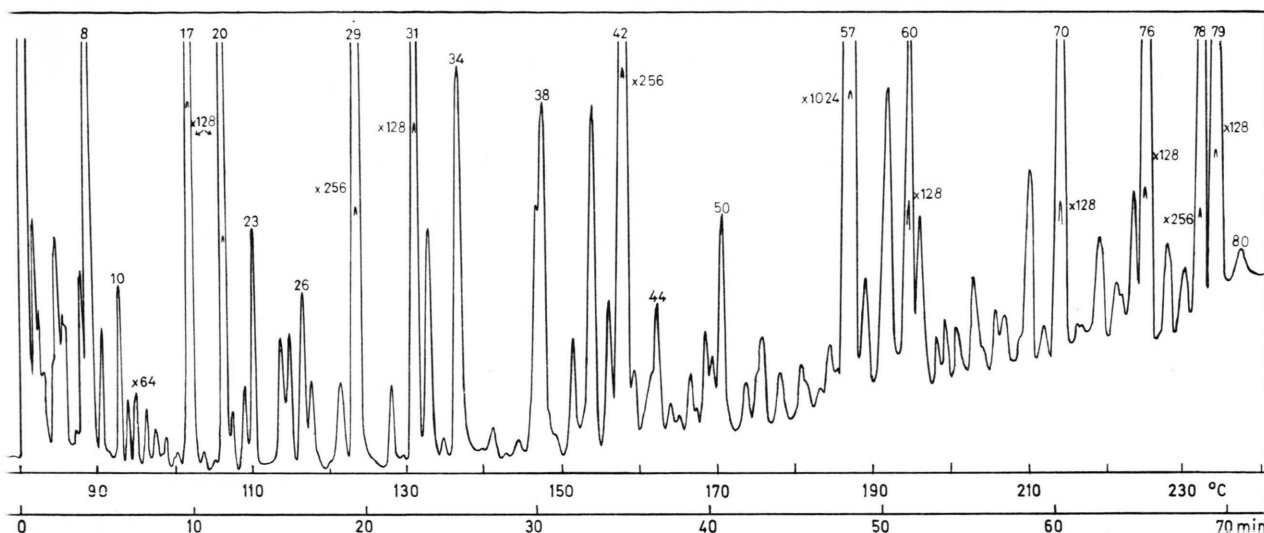


Abb. 2. Gaschromatogramm eines Aromakonzentrates von Walderdbeeren (*Fragaria vesca*). Gepackte Trennsäule Ts1. Probenmenge 4  $\mu$ l. Die Nummern der Peaks stimmen mit Tab. II überein.

gramm eines Aromakonzentrates aus *Fragaria vesca*. Die identifizierten Komponenten von *Fragaria vesca*

sind in Tab. II zusammengefaßt. Auch hier stimmen die Nummern in Abb. 2 und Tab. II überein.

Tab. II. Aromakomponenten von Walderdbeeren (*Fragaria vesca*) (Identifizierung: GC-MS). Die Nummern der Fraktionen stimmen mit Abb. 2 überein.

Fraktion	Fraktion
10	Buttersäure-äthylester
12	Essigsäure- <i>n</i> -butylester
17	Heptanon-(2) + Capronsäure-methylester
20	Capronsäure-äthylester
22	Hexen-(2)-al
23	Essigsäure-hexylester
24	Heptanol-(2)
25	Essigsäure-hexen-(3)-ylester
26	Essigsäure-hexen-(2)-ylester
27	Hexanol-(1)
28	Hexenol-(1)
29	Nonanon-(2)
30	Caprylsäure-äthylester
32	Essigsäure-oktylester
34	Nonanol-(2)
35	Oktanol-(1)
37	Caprinsäure-methylester
38	Undecanon-(2)
39	Caprinsäure-äthylester + Benzoesäure-methylester
41	Essigsäure-decylester
44	Essigsäure-benzylester
45	Sesquiterpen ( $M^+$ :204)
48	Laurinsäure-methylester
50	Tridecanon-(2)
51	Laurinsäure-äthylester
54	Tridecanol-(2)
57	<i>n</i> -Buttersäure- $\beta$ -phenyläthylester
59	Pentadecanon-(2)
64	Pentadecanol-(2)
65	Zimtsäure-methylester
66	$\gamma$ -Decalacton
67	Zimtsäure-äthylester
68	Palmitinsäure-methylester

Die Ergebnisse des quantitativen Vergleichs der untersuchten Erdbeerarten sind in Tab. III dargestellt. Die Zahlen in Tab. III sind relative Peak-

höhen und für die untersuchten Erdbeerarten direkt vergleichbar. Da der Reifegrad der Früchte nicht durch weitere Untersuchungen charakterisiert wer-

den konnte, stellen die quantitativen Angaben die Aromazusammensetzung der Früchte zum Zeitpunkt der Aufarbeitung dar.

Bei Äpfeln, Bananen und Birnen steht die Bildung der Aromastoffe in enger Beziehung zum Klimakterium<sup>12-14</sup>.

Tab. III. Vergleich von Hauptaromakomponenten verschiedener Erdbeerarten. Die Zahlen sind relative Peakhöhen, korrigiert durch einen internen Standard.

Komponente	<i>Fragaria moschata</i> 4887	<i>Fragaria vesca</i> 59, 70—2	<i>Fragaria chiloensis</i> 56, 165—19	<i>Fragaria virginiana</i> 4556	Kulturerdbeere (Revata)
Heptanon-(2)	46,5	68,5	—	—	—
Nonanon-(2)	—	87,0	—	—	—
Undecanon-(2)	48,0	21,1	—	7,5	—
Tridecanon-(2)	204,0	24,2	—	13,2	—
Pentadecanon-(2)	14,2	24,0	—	—	—
Heptadecanon-(2)	13,0	3,7	—	—	—
Heptanol-(2)	5,5	11,1	—	—	3,1
Nonanol-(2)	3,1	33,0	—	—	+
Undecanol-(2)	11,1	5,0	—	—	—
Tridecanol-(2)	40,5	4,3	—	—	—
Pentadecanol-(2)	1,3	3,7	—	—	—
Hexanol-(1)	2,5	6,2	3,7	—	—
Oktanol-(1)	3,7	3,1	1,2	—	0,5
<i>n</i> -Butylacetat	1,2	6,7	7,4	3,7	1,8
<i>n</i> -Hexylacetat	11,2	19,6	13,5	34,0	1,0
<i>n</i> -Hexenylacetat	11,2	14,8	3,1	—	3,1
<i>n</i> -Oktylacetat	32,0	3,6	1,8	21,0	2,5
<i>n</i> -Decylacetat	2,5	11,8	—	—	1,2
Methylcapronat	6,2	6,2	52,5	146,2	28,5
Methylcaprylat	21,0	12,5	18,5	20,0	23,0
Methylcaprinat	+	+	1,8	1,2	0,5
Methylaurinat	+	+	—	—	—
Äthylcapronat	5,0	3,7	210,0	38,2	9,2
Äthylcaprylat	1,2	6,8	69,5	41,5	0,6
Äthylcaprinat	—	1,2	47,0	12,5	0,5
Äthyllaurinat	—	+	55,0	—	—
<i>n</i> -Hexylbutyrat	—	—	—	6,2	0,5
<i>n</i> -Butylcapronat	—	—	—	6,2	0,5
<i>n</i> -Hexylcapronat	—	—	—	57,5	35,0
<i>n</i> -Oktylbutyrat	—	—	—	—	—
<i>n</i> -Hexylcaprinat	—	—	—	98,5	1,2
<i>n</i> -Oktylcapronat	—	—	—	—	—
<i>n</i> -Decylcapronat	—	—	—	13,5	1,0
Benzoessäure-methylester	1,2	10,0	—	—	—
Benzylacetat	19,7	10,5	—	—	1,8
Zimtsäure-methylester	25,2	9,3	54,0	155,0	10,2
Zimtsäure-äthylester	5,5	1,2	4,3	150,0	0,6
$\gamma$ -Heptalacton	—	—	7,5	—	—
$\gamma$ -Decalacton	9,3	4,3	4,3	600,0	+
$\gamma$ -Dodecalacton	+	29,0	28,5	68,5	1,0

Erdbeeren haben im Vergleich zu Äpfeln, Bananen oder Birnen nur eine sehr begrenzte Lagerfähigkeit, so daß sich der klimakterische Atmungsanstieg hier nicht zur Charakterisierung des Reifezustands eignet. Die meisten der in Tab. III aufgeführten Komponenten waren schon als Aromakomponenten bei Kulturerdbeeren identifiziert worden<sup>7</sup>.

*F. moschata* (Moschuserdbeere) und *F. vesca* (Walderdbeere) stimmen bezüglich der Hauptaromakomponenten weitgehend überein. Beide Erd-

beerarten bilden *Methylketone* sowie die entsprechenden *sekundären Alkohole*. Bei *F. moschata* überwiegt *Tridecanon-(2)*; entsprechend ist der korrespondierende Alkohol *Tridecanol-(2)* eine Hauptkomponente. Bei *F. vesca* tritt *Nonanon-(2)* als stärkste Komponente hervor und entsprechend *Nonanol-(2)*. Durch die Bildung von Methylketonen und sekundären Alkoholen unterscheiden sich die beiden Arten sehr stark von den anderen untersuchten Erdbeerarten. Essigsäureester, Methylester und

Äthylester werden in beiden Arten gebildet. *F. moschata* und *F. vesca* stimmen auch bezüglich der aromatischen Verbindungen *Benzoesäure-methylester*, *Essigsäure-benzylester*, *Zimtsäure-methylester* und *Zimtsäure-äthylester* gut überein. Beide Arten bilden auch  $\gamma$ -Decalacton und  $\gamma$ -Dodecalacton als Aromakomponenten. Beide Arten stimmen weiter in einer Reihe von aromatischen Hauptkomponenten überein, die noch nicht identifiziert werden konnten und in Tab. III nicht aufgeführt sind. Obwohl *F. moschata* und *F. vesca* sich bei einer organoleptischen Prüfung deutlich in ihrem Geschmack und Aroma voneinander unterscheiden, zeigen sie neben der hohen Intensität ihres Aromas eine Reihe von Gemeinsamkeiten. Diese werden durch die vorliegenden Untersuchungen bestens bestätigt. Sie lassen Rückschlüsse auf die Evolution der hexaploiden *F. moschata* zu. Staudt<sup>1, 15</sup> hat aufgrund morphologischer und cytogenetischer Untersuchungen vermutet, daß die diploide *F. vesca* in die Aszendenz der hexaploiden *F. moschata* zu stellen ist, was durch die Untersuchungen der Aromakomponenten vollauf unterstützt wird.

*Fragaria chiloensis* bildet keine Methylketone oder sekundären Alkohole. Die hervorstechendste Eigenschaft dieser Art ist die starke Bildung von Äthylestern der Fettsäuren C<sub>6</sub> bis C<sub>12</sub>.

*Fragaria virginiana* zeichnet sich durch ein starkes Aroma aus. Vor allen untersuchten Arten weist *F. virginiana* die meisten Hauptkomponenten auf.

Auch *Undecanon-(2)* und *Tridecanon-(2)* treten als Komponenten auf. Methylester und Äthylester der Fettsäuren C<sub>6</sub> bis C<sub>12</sub> werden sehr stark gebildet. *F. virginiana* unterscheidet sich von den anderen Arten insbesondere durch die Bildung von *n*-Butyl-, *n*-Hexyl-, *n*-Oktyl-, *n*-Decylestern der Fettsäuren C<sub>4</sub> bis C<sub>10</sub>. *F. virginiana* zeichnet sich weiter durch eine sehr starke Bildung von *Zimtsäure-methyl* und *Zimtsäure-äthylester* aus. Unter allen Komponenten überwiegt mengenmäßig  $\gamma$ -Decalacton. Obwohl zwischen den beiden amerikanischen Arten deutliche qualitative wie quantitative Unterschiede bestehen, demonstrieren sie ihre Gemeinsamkeit durch das fast völlige Fehlen der bei den europäischen Arten zahlreich vertretenen Ketone und den dazu gehörigen Alkoholen. Dieses läßt auf eine gemeinsame Abstammung der beiden amerikanischen Arten schließen. Deutliche Unterschiede sind bei diesen Arten beim Methyl- und Äthylcapronat, Zimtsäuremethyl- und -äthylester, den Lactonen und bei anderen Fettsäuren vorhanden.

Die Kulturerdbeersorte Revata unterscheidet sich in auffälliger Weise durch ihren quantitativ geringen Gehalt an Aromastoffen. Gemäß ihrer Abstammung von *F. chiloensis* und *F. virginiana*<sup>16</sup> zeigt sie bis auf eine Ausnahme keine Ketone und Alkohole, die auch bei den Elternarten fehlen. Besondere Beachtung verdient noch das gemeinsame Vorkommen einer Reihe von Estern bei *F. virginiana* und der Sorte Revata. Offenbar wird der Synthesemechanismus dieser Ester dominant vererbt.

<sup>1</sup> G. Staudt, Der Züchter **21**, 222 [1951].

<sup>2</sup> G. Staudt, Canad. J. Bot. **40**, 869 [1962].

<sup>3</sup> M. Winter u. B. Wilhalm, Helv. chim. Acta **47**, 1215 [1964].

<sup>4</sup> W. H. McFadden, R. Teranishi, J. W. Corse, D. R. Black u. T. R. Mon, J. Chromatogr. [Amsterdam] **18**, 10 [1965].

<sup>5</sup> R. Teranishi, J. W. Corse, W. H. McFadden, D. R. Black u. A. J. Morgan, J. Food Sci. **24**, 478 [1963].

<sup>6</sup> B. Wilhalm, E. Pallny u. M. Winter, Helv. chim. Acta **49**, 65 [1966].

<sup>7</sup> R. Tressl, F. Drawert u. W. Heimann, Z. Naturforsch. **24 b**, 1202 [1969].

<sup>8</sup> R. Teranishi, R. G. Buttery, W. H. McFadden, T. R. Mon u. J. Wassermann, Analyt. Chem. **36**, 1509 [1964].

<sup>9</sup> R. Tressl, Habilitationsschrift, TU-München 1970.

<sup>10</sup> F. Drawert, W. Heimann, R. Emberger u. R. Tressl, Chromatographia **2**, 57 [1969].

<sup>11</sup> R. Tressl, F. Drawert u. W. Heimann, Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **142**, 249 [1970].

<sup>12</sup> F. Drawert, W. Heimann, R. Emberger u. R. Tressl, Chem. Mikrobiol. Technol. Lebensm. **1**, 201 [1972].

<sup>13</sup> F. Drawert, R. Tressl, W. Heimann, R. Emberger u. M. Speck, Chem. Mikrobiol. Technol. Lebensm. **2**, 10 [1973].

<sup>14</sup> R. Tressl u. W. G. Jennings, J. agric. Food Chem. **20**, 189 [1972].

<sup>15</sup> G. Staudt, Proc. IX. Int. Bot. Congr. **2**, 377 [1959].

<sup>16</sup> G. Staudt, Der Züchter **31**, 212 [1961].