

## Inhaltsstoffanalyse des Rebstocksekretes (Rebtränen) mittels GC-FTIR-MS

L. JIROVETZ<sup>1)</sup>, G. BUCHBAUER, G. REMBERG und  
A. NIKIFOROV

### Analysis of grapevine secretion (grapevine tears) using GC-FTIR-MS

**S u m m a r y :** The aqueous secretion of grapevine (cutting secretion) is valued in folk medicine since ancient time as a haemostatic, astringent medicine as well as a disinfectant and bactericide in the case of diseases concerning the eye or ear region (WOLLFORT 1982). But there are no reports on constituents responsible for these effects so far. Therefore it was the aim of this investigation to get more knowledge about this folk medicine.

**K e y w o r d s :** bleeding sap, folk medicine, bactericide, disinfectant, GC-FTIR-MS.

**Materialien und Methoden:** Das Sekret wurde Anfang April 1993 (Rebschnitt: Ende März 1993) im Weinviertel (Österreich) von Rebstöcken der Sorte Grüner Veltliner gezogen. 5,0 ml des Sekretes wurden 3 mal mit jeweils 5 ml Dichlormethan ausgeschüttelt, die Phasen gesammelt, getrocknet, das Trocknungsmittel (Natriumsulfat) entfernt und unter schonender Rotationsverdampfung auf 1,0 ml konzentriert. Für die GC-FID-, GC-MS- und GC-FTIR-MS-Messungen wurden jeweils 1,0 µl des Konzentrates injiziert.

**GC-FID:** Gaschromatograph 14A mit FID und Integrator (Shimadzu, Japan); 30 m RSL-FSOT-Quarzkapillarsäule (0,32 mm i.D., 0,25 µm Filmdicke) der Fa. Biorad (Niederlande); Temperaturprogramm: 5 min bei 40 °C, dann auf 280 °C mit Heizrate von 6 °C/min; Injektor: 250 °C; Detektor: 320 °C; Trägergas: Wasserstoff.

**GC-FTIR-MS:** Gaschromatograph HP-5890A, HP-5965B Infrarot-Detektor (IRD, MCT-Detektor) und HP-5970B Massen-Selektiver-Detektor (MSD) mit Datensystemen HP-9000/340 (IRD) und HP-9000/300 (MSD): alle Fa. Hewlett-Packard (USA). IR-Bereich: 4000-850 cm<sup>-1</sup>, MS-Bereich: 40-450 amu (EI, 70 eV); Trägergas: Helium; IRD-Kühlung: flüssiger Stickstoff; Interface-Heizung: 220 °C. Andere Parameter siehe GC-FID.

**GC-MS:** V-3400 Gaschromatograph (Fa. Varian) und MAT INCOS 50 Massenspektrometer mit Datensystem DATA General, Micro-Eclipse (Fa. Finnigan); 20 m DB-5-Quarzkapillarsäule (0,32 mm i.D., 0,25 µm Filmdicke); Temperaturprogramm: 2 min bei 35 °C, dann auf 280 °C mit Heizrate von 5 °C/min; Scan-Bereich: 40-350 amu (EI, 70 eV); Zyklus-Zeit: 0,73 s; Ionenquelle: 160 °C; Interface-Heizung: 280 °C; Trägergas: Helium.

Die GC-FID-Daten wurden durch Retentionsindex-Vergleich mit Literaturangaben (DAVIES 1990) aufgearbeitet.

Die Massenspektren konnten on-line mit der Wiley- bzw. Food- sowie off-line mit der NIST-Massenspektrenbibliothek verglichen werden. Die IR-Spektren wurden on-line mit der EPA- bzw. Robertet- und off-line mit der Stadler-IR-Bibliothek korreliert.

**Ergebnisse und Diskussion:** Während zahlreiche Inhaltsstoffe des Weines analysiert wurden (RAPP 1992), gibt es keine Literaturangaben zu den Inhaltsstoffen des Rebstock-Sekretes (Rebträne, Blutungssaft). Dieses tritt nach dem Frühjahrsschnitt als wäßriges, farbloses Sekret an der gesamten frischen Rebholzschnittstelle innerhalb von 24 h nach Beschnitt aus und kann in Tröpfchenform von den nach unten zeigenden Rebstocksschnittträndern

T a b e l l e

Inhaltsstoffe des Rebstock-Sekretes (Peakflächen-% aus GC-FID-Analysen) in alphabetischer Reihenfolge  
Constituents of grapevine secretion (peak area % of GC-FID analyses) in alphabetical order

Nr.	Komponente	Konzentration
1	Benzylalkohol	0,83
2	Butanol	0,26
3	Butylacetat	0,24
4	Carvacrol	1,88
5	β-Caryophyllen	1,09
6	β-Caryophyllenoxid	0,89
7	1,8-Cineol	3,48
8	Cuminaldehyd	1,99
9	1,2-Dimethylbenzol	1,40
10	Essigsäure	0,88
11	Ethylacetat	0,58
12	β-Farnesen	0,89
13	β-Farnesol	0,48
14	Hexanol	0,20
15	1-Hexen-3-ol	0,39
16	Hexylacetat	0,80
17	Kampfer	1,25
18	Myristinsäure	1,85
19	Octanol	0,54
20	Palmitinsäure	4,66
21	Palmitinsäuremethylester	2,42
22	α-Pinen	1,19
23	Propanol	0,72
24	Sabinen	1,09
25	Stearinsäure	0,81
26	α-Terpineol	3,39
27	Terpinolen	2,15
28	Terpinylacetat	0,73
29	Tetradecan	1,00
30	Thymol	58,07
31	Tridecan	0,56
32	1, 2, 3-Trimethylbenzol	1,17
	nicht identifiziert	2,12

<sup>1)</sup> Institut für Pharmazeutische Chemie der Universität Wien, Währingerstraße 10, A-1090 Wien, Österreich

leicht abpipettiert werden. Als Hauptkomponenten konnten die Terpene Thymol (58,07 %), 1,8-Cineol (3,48 %),  $\alpha$ -Terpineol (3,39 %) sowie die Palmitinsäure (4,66 %) neben weiteren 28 Komponenten (siehe Tabelle) identifiziert werden. Thymol (Phenolkoeffizient = 20 (NEUMÜLLER 1988), relative antibakterielle Aktivität = 10 (SCHRÖDER 1982)), 1,8-Cineol und  $\alpha$ -Terpineol, die wegen ihrer antibakteriellen und desinfizierenden Wirkung bekannt sind (MÜNSING und SCHELS 1972, PELLECEUR *et al.* 1976, KABARA 1984, SCHILCHER 1984 und 1986, MOLEYAR und NARASIMHAM 1986, FARAG *et al.* 1989), dürften in Kombination mit weiteren Terpenen, niedrigeren Alkoholen, der Essigsäure und deren Derivaten (Ester) besonders für den erfolgreichen volksmedizinischen Einsatz bei Augen- und Ohrenerkrankungen verantwortlich sein.

Diese Ergebnisse tragen daher zum Verständnis einer erfolgreichen und weitverbreiteten Verwendung dieser leicht zugänglichen Naturstoffprobe in der Volksmedizin bei, zumal zahlreiche Ressourcen vorhanden sind, das Sekret aus dem natürlichen Ablauf und ohne Beeinträchtigung der Weingewinnung erhalten werden kann und keine bedenklichen Stoffe in höherer Konzentration aufgefunden werden konnten (OPDYKE 1963-1992).

**Dank:** Die Autoren danken dem österreichischen Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekte P8299CHE und P9568CHE) und Herrn Apotheker Mag. A. HERLITSCHKA (Wien) für wertvolle Diskussionsbeiträge.

- DAVIES, N. M.; 1990: Gas chromatographic retention indices of monoterpenes and sesquiterpenes on methyl silicone and Carbowax 20 M phases. *J. Chromatogr.* **503**, 1-10.
- FARAG, R. S.; DAW, Z. Y.; HEWEDI, F. M.; EL-BAROTY, G. S. A.; 1989: Antimicrobial activity of some Egyptian spice essential oils. *J. Food Prot.* **52**, 665-667.
- KABARA, J. J.; 1984: Aroma preservatives, essential oils and fragrances as antimicrobial agents. *Cosmet. Sci. Technol. Ser.* **1**, 237-273.
- MOLEYAR, V.; NARASIMHAM, P.; 1986: Antifungal activity of some essential oil components. *Food Microbiol.* **3**, 331-336.
- MÜNZING, H. P.; SCHELS, H.; 1972: Über die Möglichkeiten des Ersatzes von Konservierungsmitteln in kosmetischen Präparaten durch ätherische Öle. *J. Soc. Cosmet. Chem.* **23**, 841-852.
- NEUMÜLLER, O. A.; 1988: Thymol. In: *Römpps Chemie-Lexikon*, 4263. Franckh-Verlag, Stuttgart.
- OPDYKE, D. L. J.; 1963-1992: Monographs on fragrance raw materials. *Food Cosmet. Toxicol.* 1-30.
- PELLECEUR, J.; ALLEGRINI, J.; SIMEON DE BUOCHBERG, M.; 1976: Huiles essentielles bactéricides et fongicides. *Rev. Inst. Pasteur (Lyon)* **9**, 135-159.
- RAPP, A.; 1992: Aromastoffe des Weines. *Chem. unserer Zeit* **26**, 273-284.
- SCHILCHER, H.; 1984: Ätherische Öle - Wirkungen und Nebenwirkungen. *Dt. Apoth. Ztg.* **124**, 1433-1442.
- ; 1986: Pharmakologie und Toxikologie ätherischer Öle. *Therapiewoche* **36**, 1100-1112.
- SCHRÖDER, E.; 1982: Thymol. In: SCHRÖDER, E.; RUFER, C.; SCHMIECHEN, R. (Eds.): *Pharmazeutische Chemie*, 833. Thieme-Verlag, Stuttgart, New York.
- WOLLFORT, R.; 1982: *Gesundheit durch Heilkräuter*, 507. R. Trauner-Verlag, Linz.