

Zeitschrift: Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène
Band: 20 (1929)
Heft: 6

Artikel: Ein Beitrag zur Obstweinchemie
Autor: Arbenz, E. / Werder, J.
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-983878>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. [Voir Informations légales.](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. [See Legal notice.](#)

Download PDF: 15.10.2024

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

Die belgischen Eier verhielten sich sogar wie ganz frische Eier. Wir konnten nicht in Erfahrung bringen, ob diese Importeier vor ihrem Versand einer Behandlung unterzogen werden, die das Entweichen der Kohlensäure aus dem Eiweiss verhindert.

Zusammenfassung.

In der Praxis hat sich das Verfahren zur Altersbestimmung von Eiern vorläufig nicht bewährt, da nicht nur Wasserglas- und Kalkwassereier, sondern auch bei Händlern erhobene Importeier einen ebenso niedrigen Wasserstoffionenexponenten zeigen können, wie ganz frische Eier.

Ein Beitrag zur Obstweinchemie.

Von Dr. E. ARBENZ.

(Mitteilung aus dem Laboratorium des Eidg. Gesundheitsamtes,
Vorstand: Dr. J. Werder.)

Schon seit den Anfängen einer amtlichen Kontrolle des Weines machte sich der Mangel einer einwandfreien Methode zum Nachweis von Obstwein in Wein unangenehm fühlbar. Zahlreiche Forscher des In- und Auslandes bemühten sich seit Jahrzehnten, diese Lücke auszufüllen und damit die Ausführung der gesetzlichen Bestimmungen zu ermöglichen. Es erübrigt sich, die vielen Versuche, welche in dieser Richtung bereits unternommen worden sind und welche alle dem Endziel nur mehr oder weniger nahe kamen, an dieser Stelle wieder aufzuzählen. Sie sind in der Hauptsache in dieser Zeitschrift¹⁾ bereits einer Durchsicht und Würdigung unterzogen worden. Zahlreiche Nachprüfungen und mehr oder weniger glückliche Abänderungen dazu finden sich in der übrigen Literatur zerstreut. Die meisten dieser Methoden ergaben bei der Nachprüfung nicht eine einwandfreie Sicherheit oder es zeigte sich, dass gewisse Verfahren nur in den Händen ihrer darin geübten Entdecker brauchbare Resultate lieferten. So kam es, dass seitens der Organe der Lebensmittelkontrolle keiner von diesen Methoden ein volles Vertrauen entgegengebracht wurde und dass aus diesem Grunde Anzeigen von Verfälschungen, die sich lediglich auf diese Nachweise stützen mussten, im Strafverfahren selten ein Erfolg beschieden war. Erst durch das von Werder²⁾ entdeckte Verfahren des Sorbitnachweises sind die jahrzehntelangen Bemühungen zum Nachweis von Obstwein in Wein zu einem glücklichen Abschluss gelangt. Diese Methode hat seither allen Nachprüfun-

¹⁾ Diese Zeitschr., 1929, 20, 7.

²⁾ Diese Zeitschr., 1928, 19, 394 und 1929, 20, 7.

gen Stand gehalten, da ihre Grundlage, dass alle Obstweine Sorbit enthalten, sämtliche Weine aber davon frei sind, auch seither von allen Seiten bestätigt werden konnte.

Diese Feststellungen und die darauf basierte Methode zum raschen Nachweis von Sorbit, haben nicht nur für die Kontrolle einen unschätzbaren Wert, sie bilden auch einen wertvollen Einblick in die Chemie des Obstweines überhaupt. Die von *Baragiola*³⁾ und von *Fellenberg*⁴⁾ ausgeführten Arbeiten über die Zusammensetzung von Obstwein und Wein ergaben nur für Obstwein einen grösseren Betrag an unbestimmbaren Substanzen (2,84 bis 13,08 g im L). Ob diese im Obstwein vorhandene Differenz ausschliesslich dem Sorbit zuzuschreiben ist, ist vorläufig noch eine offene Frage, da das bisher in der Literatur beschriebene Vorkommen von Sorbit in Obstwein sich nur auf die qualitative Feststellung dieses Körpers beschränkt. Auch das von Werder für den qualitativen Nachweis von Sorbit angegebene Verfahren kann vorläufig nicht als eine quantitative Methode zum Nachweis von Sorbit verwendet werden. Die Möglichkeit, dass die erwähnte Differenz ganz oder zum grössten Teil dem Sorbit zugeschrieben werden muss, eröffnet weitere Perspektiven über den Einfluss, den ein bald hoher, bald niedriger Gehalt an Sorbit auf die in ihren Eigenschaften oft stark differierenden Obstsorten und die aus diesen hergestellten Obstweine auszuüben vermag.

Zu den im Obstwein bisher noch nicht bestimmbaren Körpern müssen auch diejenigen gezählt werden, auf deren Anwesenheit verschiedene, frühere Methoden zum Nachweis von Obstwein in Wein beruhen. Es sind dies Verbindungen, auf deren Vorhandensein das verschiedene Verhalten von Wein und Obstwein gegenüber gewissen Reagentien zu Grunde liegt. Die deutlichsten Unterschiede zeigten sich, wenn vorbehandelte Weine und Obstweine auf alkalische Silbernitratlösung einwirkten. Dabei wiesen die Obstweine eine bedeutend stärkere Reduktion des Silbersalzes auf als Wein, eine Eigenschaft, die Schaffer feststellte und als Grundlage für die von ihm und Schuppli veröffentlichten Methode zum Nachweis von Obstwein in Wein verwendete. Die Methode *Schaffer* und *Schuppli*⁵⁾ erwies sich bis zur Entdeckung des Sorbitverfahrens als die am meisten anerkannte. Die genannten Autoren verhehlten sich aber keineswegs die Schwierigkeiten, die sich beim Nachweis geringerer Verschnitte von Obstwein in Wein ergaben, sie sahen auch die Unregelmässigkeiten, die sich bei extremen Zusammensetzungen von Wein oder Obstwein geltend machten. Sie liessen es nicht an Versuchen fehlen, die genannten Abweichungen durch Abänderung der Methode auf ein Mini-

³⁾ Z. U. N. G., 1918, 36, 245.

⁴⁾ Diese Zeitschr., 1922, 13, 40.

⁵⁾ Diese Zeitschr., 1919, 10, 204.

mum zu reduzieren. *Rüdiger* und *Diemair*⁶⁾, welche die Methode wohl am eingehendsten nachprüften, und ebenso *Wobisch*⁷⁾, hielten mit der Anerkennung dieses Verfahrens nicht zurück, obwohl auch sie in speziellen Fällen Abweichungen von der Regel konstatieren mussten.

Schon Schaffer fand, dass hauptsächlich saure Jungweine und aus amerikanischen Reben gewonnene Tessinerweine eine nicht unwesentliche Eigenreduktion aufwiesen. In gleicher Weise erhielt in neuester Zeit *Fiesselmann*⁸⁾ in aus Taylortrauben hergestellten Pfälzerweinen starke Eigenreduktion, trotzdem in diesen Weinen nach der Methode Werder ein Obstweinzusatz nicht in Frage kommen konnte. Nach den von den bereits genannten Autoren und *Widmer*⁹⁾ gemachten Erfahrungen handelte es sich hauptsächlich um gerbstoffreiche Weine, welche nach der Methode von Schaffer und Schuppli Obstweinzusatz vortäuschen konnten. Im Weiteren machten sie die Beobachtung, dass derselbe Obstwein, mit verschiedenen Weinen im gleichen Betrag verschnitten, nicht die gleiche Stärke der Reduktion ergab und dass verschiedene Sorten Obstweine, mit demselben Wein zusammengemischt, ebenfalls wesentliche Unterschiede aufwiesen.

Nach zahlreichen Versuchen zur Eruiierung des oder der reduzierenden Körper kam Schaffer zum Schluss, dass es sich bei der Reduktion um komplexe Wirkungen verschiedener Substanzen handeln müsse und dass eine Verbesserung der Methode hauptsächlich darin gesucht werden könne, die auch im Wein auftretenden Substanzen mit reduzierenden Eigenschaften, zu entfernen. Dahingehende Versuche unter Verwendung von Magnesiumperhydrol¹⁰⁾ und kohlensaurem Kalk und Bariumazetat¹¹⁾ führten allerdings nicht zum gewünschten Ziel, in dem mit den dadurch auftretenden Einwirkungen und nötigen Fällungen auch reduzierende Substanzen der Obstweine zum Teil der Endreaktion entzogen worden sind und dadurch die Reaktion unsicherer gestalteten. Aus diesem Grunde gaben auch *Rüdiger* und *Diemair* der ursprünglichen Methode von Schaffer und Schuppli mit einer von ihnen angebrachten Modifikation den Vorzug.

In einer weiteren Arbeit befassten sich *Rüdiger* und *Diemair*¹²⁾ mit der Frage nach der Natur des reduzierenden Körpers in Obstwein, indem sie mit zahlreichen Gerbstoffreagentien Versuche mit Wein und Obstwein vornahmen. Sie fanden, dass für diesen Zweck nur 2 geeignet

6) Z. U. L., 1927, 53, 335.

7) Zeitschr. landw. Versuchswes. in Deutsch-Oesterreich, 1920, 23, 17.

8) Diese Zeitschr., 1929, 20, 217.

9) Landwirtschaftl. Jahrb. d. Schweiz, 1922, S. 898.

10) Diese Zeitschr., 1920, 11, 11.

11) Diese Zeitschr., 1923, 14, 15.

12) Chemikerzeitung, 1927, 51, 597.

erschienen. Indem sie die von Bauer als Gerbstoffreagens empfohlene Phosphormolybdänsäure auf Wein und Obstwein einwirken liessen, stellten sie fest, dass Weine bläulichgrüne, Obstweine mehr olivgrüne Färbungen ergaben. Nach Zusatz von Ammoniak färbte sich der Wein reinblau, Obstwein dagegen rein olivgrün, während Verschnitte von Obstwein mit Wein Mischfarben zeigten. Sie liessen das Reagens direkt auf Obstwein und Wein einwirken, nachdem sie festgestellt hatten, dass Chlorophylllösung, Apfelpektin und Eiweiss keine Färbungen ergaben und dass die reduzierenden Stoffe, nach ihrer Ansicht Gerbstoffe, von Tierkohle stark absorbiert werden. Tannin direkt reagierte in den, dem Obstwein analogen Konzentrationsverhältnissen wie Obstwein, in Verdünnungen von 1:10 aber wie Wein.

Sie fanden ferner, dass der Farbenunterschied der Reaktion nicht allein durch den Gehalt der Lösung an Gerbstoff, sondern auch durch dessen Art bedingt ist.

Ein weiteres Reagens zum Gerbstoffnachweis, Auronatriumchlorid, ergab nach den genannten Verfassern mit Traubenweinen keine, mit Obstweinen eine olivgrüne Färbung und mit gerbstoffreichen Weinen bald olivgrün, bald grünblaue Färbung. Diese Reaktion zeigte sich wie auch die übrigen, nur bedingt zuverlässig.

Bei der Vornahme von Versuchen zum Nachweis des oder der reduzierenden Körper in Obstwein und Wein, hielt ich es für angezeigt, die von Schaffer und Schuppli ursprünglich angegebene Methode zu verwenden. Die von Rüdiger und Diemair zur Ausführung gelangte Abänderung, die Vorbehandlung mit weniger Tierkohle und in der Kälte vorzunehmen und den durch Neutralisieren mit Barytlauge entstandenen Niederschlag vorher durch Filtration zu entfernen und gleichzeitig die Endalkalität zu erhöhen, ist jedenfalls geeignet, die leicht flüchtigen reduzierenden Substanzen für die Endreaktion zu erhalten. Andererseits ist aber durch die neu in die Methode eingeführte Fällung mit Barytlauge die Möglichkeit vorhanden, dass reduzierende Körper des Obstweines der Reaktion entzogen werden.

Die genannten Verfasser betonen denn auch, dass die Schaffer-Schuppli'sche Reaktion nur für den Nachweis von Obstwein in Weissweinen zuverlässige Anhaltspunkte bieten, während die letztgenannten Autoren ihre Methode speziell auch für Verschnitte von Obstwein mit Rotweinen empfohlen hatten. Die in ihrer Arbeit beschriebenen, günstigen Prüfungsergebnisse beziehen sich denn auch zum überwiegenden Teil auf Rotweinverschnitte.

Bei den zahlreichen, mit der ursprünglichen Methode ausgeführten Versuchen fiel mir auf, dass je nach dem Ausgangsmaterial sehr starke Unterschiede in den Fällungen der Chloride und Phosphate des Silbers auftraten. Versuche, durch Filtration dieser Fällungen die Konzentrations-

verhältnisse vor der Endreaktion gleichmässig zu gestalten, zeigten deutlich, dass der Gehalt der Weine und Obstweine an Chloriden die Reaktion nicht unwesentlich zu beeinflussen geeignet ist. Deutliche Unterschiede zeigten die nach der Methode Schaffer erhaltenen Niederschläge gegenüber verdünnter Salpetersäure, indem die Fällungen von stark reduzierenden Obstweinen darin löslich sind, während die aus Wein erhaltenen sich nur zum Teil lösen. Dieses Verhalten lässt darauf schliessen, dass die reduzierenden Körper des Obstweins das einfallende Silbernitrat in das nachher in Salpetersäure lösliche Silberoxyd verwandeln, während der geringe Gehalt an reduzierenden Verbindungen im Wein bei der Reaktion neben den Chloriden nicht oder nur in geringem Masse zur Wirkung gelangt. Versuche mit gleichen Teilen einer wässerigen Lösung von Brenzcatechin mit wechselnden Mengen von Chloriden zeigte, dass die Reaktion um so rascher und stärker ist, je geringere Mengen Chloride in der Lösung sich vorfinden. Mit diesen Verhältnissen steht sehr wahrscheinlich die Tatsache im Zusammenhang, dass derselbe Obstwein mit verschiedenen Weinen verschnitten, mehr oder weniger starke Reduktion zeigte, und dass oft Verschnitte mit 10 und mehr % Obstweinzusatz keine Reduktionen ergaben.

Um in der eigentlichen Frage nach der Natur der reduzierenden Bestandteile in Obstwein Aufschlüsse zu erhalten, wurde eine Reihe von Verbindungen, deren Vorkommen in Obstwein und auch in Wein bekannt oder möglich ist, in Bezug auf die Methode Schaffer und Schuppli einer näheren Prüfung unterzogen.

Dabei erwies sich die von vorneherein naheliegende Annahme, dass das Vorkommen von Sorbit in Obstwein auch in der Reduktionsmethode die ausschlaggebende Rolle spiele, als nicht stichhaltig. Zusätze von Sorbit ergaben keine Verstärkung der Reduktion, andererseits reduzierten viele stichige Obstweine nicht mehr, trotzdem in diesen der Sorbitgehalt in keiner Weise verändert ist.

Von den Verbindungen der aliphatischen Reihe sind es hauptsächlich 2 Vertreter, denen eine starke Reduktionsfähigkeit zukommt, es sind dies flüchtige, niedere Aldehyde, speziell Acetaldehyd und Brenztraubensäure. Der Acetaldehyd zeigt rasche und deutliche Reduktion, als alleiniges Agens für die Reduktion in Obstwein kann er aber nicht in Frage kommen, weil der Obstwein auch nach Entfernung dieses Bestandteiles noch stark zu reduzieren vermag. Er bildet die Hauptursache der Selbstreduktion in Jungweinen und verschwindet zum Teil bei der Lagerung infolge der Einwirkung der Luft und von Bestandteilen der Weine und Obstweine. Die Versuche von Schaffer, die flüchtigen Aldehyde durch Oxydation mit Magnesiumperhydrol zu beseitigen, haben ergeben, dass diese allerdings entfernt werden, dass sich gleichzeitig aber auch Bestandteile oxydieren, die im Obstwein zu den reduzierenden

Körpern gehören. Dass auch die Brenztraubensäure nicht als alleiniges Reduktionsmittel in Frage kommen kann, zeigten schon die Versuche von Schaffer, nach welchen diese bei der künstlichen Gärung entfernt werden können, ohne dass damit die Reduktionsfähigkeit der Obstweine verloren geht. In Vergleichsversuchen zeigte die Brenztraubensäure nicht die sofort eintretende Reduktion und die für die Obstweinreduktion annähernd gleiche Farbstärke.

Weniger starke und erst nach einiger Zeit eintretende Reduktion zeigten auch einige Säuren der Fettreihe und ihre Salze und einige Vertreter der Zuckerarten.

In der aromatischen Reihe war die Zahl der Verbindungen mit sofort auftretender und deutlicher Reduktion wesentlich grösser als in der Fettreihe. Es sind dies hauptsächlich Dioxy- und Trioxybenzole, ferner dreiwertige Säuren, Aldehyde, Ketone und Ketonsäuren. Im Laufe der zahlreichen Versuche zeigten sich wesentliche Unterschiede dieser Verbindungen im Verhalten in der Methode Schaffer, sowohl während, als auch nach der Reduktion. Durch besonders rasche Reduktion zeichnete sich das Brenzcatechin aus, ebenso der Protocatechualdehyd. Während aber im Reaktionsgemisch mit Letzterem die Fällung sich erst nach längerer Zeit zu Boden setzte, verhielt sich diejenige mit Brenzcatechin in gleicher Weise wie Obstwein, indem schon nach kürzerer Zeit ein schwarzer Niederschlag mit klarer überstehender Flüssigkeit sich zeigte. Ein ähnliches Verhalten wie Protocatechualdehyd wiesen auch Tannin, Pyrogallol, Hydrochinon etc. auf, die ebenfalls deutliche, aber sich nur sehr langsam oder nicht klärende Fällungen ergaben.

In verschiedenen Serien von Vergleichsproben erwiesen sich Brenzcatechin und Protocatechualdehyd in Verdünnungen noch reaktionsfähig, in denen die übrigen keine oder nur Spuren einer Reduktion ergaben.

Um weitere Anhaltspunkte für die Natur des reduzierenden Körpers zu gewinnen, wurde versucht, den oder die reduzierenden Verbindungen dem Obstwein mit Aether zu entziehen und im Aetherextrakt zu identifizieren. Zu diesem Zwecke wurde der nach Schaffer vorbehandelte Wein auf die Hälfte abdestilliert, nachdem sich gezeigt hatte, dass sich im Destillat nur in der ersten Fraktion reduzierende Körper befinden. Der Rückstand wurde mit Soda beinahe neutralisiert und im Soxhletapparat unter Verwendung der von Allemann für die Fettbestimmung in Käse vorgeschlagenen, gläsernen Extraktionshülse, extrahiert. Es zeigte sich, dass nach 10- bis 12stündiger Extraktion im Extraktionsgut keine reduzierenden Verbindungen mehr nachzuweisen waren. Die Aetherextrakte wiesen deutlichen Geruch nach Terpenen auf und gaben mit der Methode Schaffer eine deutliche und sofortige Reduktion, dagegen traten die für Brenzcatechin und Protocatechualdehyd typischen Farbenreaktionen nur undeutlich ein. Weitere Versuche, die mit den zuletztgenannten Ver-

bindungen direkt ausgeführt wurden, zeigten, dass die für sie typischen Reaktionen schon in Verdünnungen versagten, in denen die Reduktion von alkalischer Silbernitratlösung noch sehr deutlich eintrat. So ergaben Lösungen von 0,0025⁰/₀₀ Brenzcatechin noch deutliche Reduktion, während die für diese Verbindung typischen Farbenreaktionen nur sehr undeutlich eintraten.

In der Annahme, dass die von *Medinger* und *Michel*¹³⁾ und die von *Röttgen*¹⁴⁾ vorgeschlagenen Reaktionen zum Nachweis von Obstwein in Wein ebenfalls auf Verbindungen beruhen, die dem Gerbstoff oder den aus diesem gebildeten Körpern nahestehen, wurden Brenzcatechin, Protocatechualdehyd und einige der bereits genannten, ebenfalls reduzierenden Verbindungen in ihrer Wirkung in den von den genannten Autoren beschriebenen Methoden untersucht. Auch in diesen Verfahren zeigten Brenzcatechin und in geringerer Masse auch Protocatechualdehyd deutliche Reaktionsfähigkeit, während die meisten genannten Verbindungen weder in der einen noch in der andern Methode die charakteristischen Färbungen ergaben. Nach Rüdiger und Diemair gibt das Tannin mit dem Reagens von Röttgen nur in Gegenwart von organischen Säuren schwache Farbtöne.

Von den übrigen, reduzierenden Verbindungen der aromatischen Reihe sind einige wegen ihrer Schwerlöslichkeit in Wasser, Alkohol oder Aether auszuschliessen, während andere, ihrer Entstehung und ihrem Wesen nach als Wein- oder Obstweinbestandteile nicht in Frage kommen können.

Nach den ausgeführten Versuchen kann als sicher angenommen werden, dass die Reaktion Schaffer und Schuppli nicht einer einzigen Substanz zuzuschreiben ist. In der Hauptsache sind es Verbindungen der aromatischen Reihe, und zwar solche die mit den Gerbstoffen in Verbindung stehen, welche die Reduktion bedingen, namentlich Brenzcatechin und Protocatechualdehyd. Daneben sind aber auch reduzierende Körper der Fettreihe, wie flüchtige Aldehyde, hauptsächlich Acetaldehyd und ferner auch die Brenztraubensäure im Verlaufe der Reaktion mitbeteiligt.

¹³⁾ Chem. Ztg., 1918, 42, 230.

¹⁴⁾ Chem. Ztg., 1926, 50, 859.