

Zur Unterscheidung des Weinessigs von anderen Essigarten

Autor(en): **Pritzker, J.**

Objekttyp: **Article**

Zeitschrift: **Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène**

Band (Jahr): **25 (1934)**

Heft 2-3

PDF erstellt am: **12.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-983258>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Zur Unterscheidung des Weinessigs von anderen Essigarten.

Von Dr. J. PRITZKER, Basel.

I.

Das neu revidierte Kapitel Essig etc. des Lebensmittelbuches ist wesentlich erweitert worden. Die Bestimmung des Extraktgehaltes erfolgt nun ebenso wie bei Wein indirekt, wodurch nicht nur besser übereinstimmende Resultate verschiedener Analytiker zu erzielen sein werden, sondern auch die Untersuchungsdauer eine wesentliche Abkürzung erfahren wird. Die Zuckerbestimmung wird so vorbereitet, dass eventuell vorhandenes Acetylmethylcarbinol entfernt wird. Besondere Beachtung ist aber der Unterscheidung des Weinessigs von anderen Essigarten geschenkt worden. Die früher so umstrittene Frage über den sicheren Nachweis von Obstweinessig in Weinessig ist durch das treffliche Werder'sche Sorbitverfahren, wie *E. Philippe* und *C. Hartmann*¹⁾ und neuerdings *H. Wüstenfeld* und *H. Kreipe*²⁾ gezeigt haben, nun eindeutig gelöst worden. Als positive Momente für die Identifizierung eines richtig vergorenen Weinessigs wird die Ermittlung von Acetylmethylcarbinol anzusehen sein. In unserer langjährigen Praxis ist nur ein einziges Mal bei einem sonst normal zusammengesetzten Weinessig die Prüfung auf Carbinol negativ ausgefallen. In einem solchen Falle ist noch die Prüfung auf 2·3-Butylenglykol, aus welchem ja das *Acetylmethylcarbinol* entsteht, vorzunehmen. Verläuft auch diese Prüfung negativ, so wird man mit Recht die Bezeichnung Wein- oder Obstweinessig beanstanden, denn nur Kunstprodukte können von diesem typischen Vertreter stattgefunderer alkoholischer Gärung frei sein.

Anders verhält es sich mit dem negativen Ausfall der Weinsäureprüfung. Wie *Osterwalder* in seinem trefflichen Büchlein³⁾ hinweist, können die Weinsäure und der Weinstein durch bestimmte Bakterien (*bakterium tartarophthorum*) vergoren und total zum Verschwinden gebracht werden. Da ja eben meist kranke und fehlerhafte Weine zur Essigsäurefabrikation Verwendung finden, bei denen die Weinsäure durch Bakterien ganz abgebaut sein kann, begreift man nicht wie *A. Patzauer*⁴⁾ auf einer quasi besonderen mikroskopischen Methode zum Nachweis von Weinsäure in Weinessig, die Herkunft eines Essigs ableiten will. Gleichzeitig soll man sogar Auskunft darüber erhalten, ob der Wein die oxydative Gärung durchgemacht hat, oder nur nachträglich dem Essig zugesetzt wurde.

Ein so vielversprechendes Verfahren war der Nachprüfung wert. Leider konnte nicht nur die Unzulänglichkeit, sondern auch die Ursache der

1) Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung, 1930, Bd. 21, S. 34/42.

2) Z. U. L., 1933, Bd. 66, S. 579.

3) Krankheiten und Fehler der Obst- und Traubenweine, 1921, S. 51/52.

4) Chem. Zeitung, 1933, S. 735.

falschen Schlussfolgerungen ermittelt werden. Da derartige Methoden, falls sie ohne kritische Ueberprüfung bleiben, bei Oberexpertisen oder Gerichtsverhandlungen eine Rolle spielen könnten, lohnt es sich auf die Patzauer'sche Publikation des Näheren einzugehen.

Patzauer geht von der falschen Voraussetzung aus, dass bei der Essiggärung des Weines die Weinsäure und deren Salze eine Veränderung erleiden, was durchweg unzutreffend ist.

Zum Nachweis der Weinsäure bedient er sich der bekannten sehr empfindlichen Links-Weinsäure Methode von Bönstedt, wie sie bei *Rosenthaler*⁵⁾ und *Merck*⁶⁾ beschrieben ist. Man verfährt folgendermassen:

Zu 10 cm³ Essig gibt man 1,0 cm³ einer 20%igen Calciumacetatlösung hinzu, schüttelt, gibt sofort 0,5 cm³ einer 0,2%igen l-Weinsäurelösung dazu, schüttelt nochmals und lässt einige Stunden oder gar über Nacht stehen. Der Bodensatz wird bei 200-facher Vergrösserung untersucht. Reine richtig vergorene Weinessige sollen nach Patzauer S-förmige Kristalle ergeben, während unfertige Ware oder mit Wein versetzte Essige die ausgebildeten Kalktartratkristalle zeigen.

Nach dieser Methode untersuchte ich 5 einwandfreie Weinessige, S-förmige Kristalle waren nicht ersichtlich. Auf Grund bestimmter Ueberlegungen vermutete ich, dass die S-förmigen respektiv Propeller-förmigen Kristalle nach Patzauer nur in sehr verdünnten Lösungen entstehen können. Es wurden daher zunächst Versuche mit sehr verdünnten Weinsäurelösungen angestellt und die Niederschläge mikroskopisch untersucht. Die Ergebnisse sind im folgenden zusammengestellt:

Weinsäurelösung in %	Mikroskopisches Bild
0,002	S-förmige Kristalle nach Patzauer, massenhaft
0,01	» » » » »
0,02	» » » » »
0,04	» » » » »
0,06	» » » » »
0,08	S-förmige Kristalle, sowie Kalktartrat
0,1	S-Form vereinzelt, viel Kalktartrat
0,2	nur Kalktartrat, S-Form nicht auffindbar

Damit war der Beweis erbracht, dass die Bildung der S-Form Kristalle erst in Verdünnungen von unter 0,08% beginnt. Hierauf sind die oben erwähnten Weinessige 5 bis 10-fach verdünnt und in gleicher Weise geprüft worden, jetzt konnten endlich die S-förmigen Kristalle beobachtet werden. Die gleichen Feststellungen konnten auch mit normalen Weinen gemacht werden, nachdem dieselben 5 bis 10-fach verdünnt und zur Aufhebung der störenden Wirkung des Weinstein mit etwas verdünnter Essigsäure versetzt worden waren. — Schliesslich wurde noch folgender Versuch gemacht:

⁵⁾ *Rosenthaler*, Nachweis organ. Verbindungen, S. 349.

⁶⁾ *Merck*, Reagenzien-Verzeichnis, 1916, S. 57.

Zu 10 cm³ eines normalen Weines gab man nicht 1,0 cm³ 20%iges Calciumacetat, sondern 0,1 cm³ = 0,020 g Calciumacetat, etwas reine Essigsäure und alsdann 0,5 cm³ der 0,2%igen l-Weinsäurelösung hinzu. Die Zugabe und das Schütteln müssen äusserst rasch vorgenommen werden. Auch auf diese Weise bekommt man im mikroskopischen Bilde die S-förmigen Kristalle zu sehen.

Die Beobachtung von Patzauer kann man sich vielleicht folgendermassen erklären. Gibt man zu einer sehr verdünnten Weinsäurelösung (unter 0,07%) Calciumacetat und l-Weinsäure zu, so entstehen die Calciumsalze der rechts und links Weinsäure. In Verdünnungen von unter 0,07% sind l. und r. weinsaure Kalk löslich, während der traubensaure Kalk als das schwerer lösliche Salz sich in S-förmigen Kristallen ausscheidet. Mit der Essigsäuregärung des Weines hat dieses Phenomen nicht im geringsten zu tun.

II.

Unterscheidung des Weinessigs nach Pratolongo⁷⁾.

Hier wird das Verhalten zu Jod herangezogen und als «Jodzahl» die Anzahl cm³ 0,1 n-Jodlösung, die von 25 cm³ in Weinessig gebunden werden, bezeichnet. Pratolongo geht folgendermassen vor: 100 cm³ Weinessig werden in einem Kolben destilliert bis 50 cm³ übergegangen sind, hierauf wird die Destillation mit Wasserdampf weiter geführt bis das Gesamtdestillat 200 cm³ erreicht. Zu 50 cm³ des Destillates = 25 cm³ des ursprünglichen Weinessigs werden 50 cm³ der 0,01 n-Jodlösung zugegeben. Man neutralisiert die Mischung durch konzentrierte Kalilauge bis zum Verschwinden der Jodfarbe. Man lässt 15 Minuten stehen, säuert mit verdünnter HCl an und titriert das freigewordene Jod mit Na-Thiosulfat zurück unter Verwendung von Stärke als Indikator. Das durch die Weinessigbestandteile oxydierte Jod, wird nicht mehr frei und ergibt die Jodzahl. Pratolongo erhielt Zahlen die zwischen 42,5—52 schwankten, in einem Falle betrug die Jodzahl sogar 75,5.

Bei 5 Weinessigen erhielt ich nach Pratolongo «Jodzahlen», die zwischen 40—50 schwankten. Nachdem ich aber später bei 3 Essigspritzen mit 8—12% Essigsäure «Jodzahlen» von 46,6—49,4 ermittelte, verlor die Methode, weil nicht mehr typisch, für uns jedes Interesse. Da leistet diesbezüglich die qualitative und quantitative Ermittlung des Acetylmethylcarbinols bessere Dienste. Nach Pratolongo soll sich der Jod-oxydierende Körper im Wein noch vor der Essiggärung vorfinden. Man wird nicht fehl gehen in der Annahme, dass es sich bei den Jod-bindenden Substanzen um die geringeren Mengen von Aldehyden, Acetylmethylcarbinol und Alkohol handelt, die ja in jedem Weinessig vorkommen.

Ebenso unsicher erscheint mir sein Vorschlag die «Jodzahl» und die Oxydierbarkeit mit 0,1 n-Kaliumpermanganat als analytische Unterschei-

⁷⁾ Annales des Falsifications et des fraudes, 1933, S. 37.

dungsmerkmale zwischen Gärungsessig und künstlichem Essig (Holzessig) heranzuziehen. Im Holzessig konnte ich die Anwesenheit von Acetylmethylcarbinol und Diacetyl⁸⁾ feststellen. Es wird vielleicht die Zeit bald kommen, wo man die Raffination des Holzessigs zu Essigessenz so leiten wird, dass eben diese Stoffe nicht zerstört werden, so dass man bei Essig aus Holzessig sowohl «Jodzahlen» als auch Oxydierbarkeit erhalten wird, wie bei Spritessig, bei welchem diese Zahlen allerdings durch andere Verbindungen verursacht werden, als Acetylmethylcarbinol. Frl. *J. Dingemans*⁹⁾, die ebenfalls die Methode Pratolongo überprüfte weist darauf hin, dass Caramel, mit welchem Essig sehr häufig gefärbt wird, ebenfalls jodbindend wirkt, und zu Täuschungen führen kann.

Die von Frl. *J. Dingemans* vorgeschlagene eigene Reaktion mit der Schiff'schen Base, nach der Oxydation des Weinessigs mit KMnO_4 , ist im Grunde genommen nichts anderes als ein Nachweis des Acetylmethylcarbinols. In dieser Beziehung ist der Nachweis durch Ueberprüfung in Dimethylglyoxim viel einfacher und eindeutig.

Bei dieser Gelegenheit sei eben noch erwähnt, dass die von mir neuerdings vorgenommene Prüfung verschiedener authentischer Essigsprite auf Anwesenheit von Acetylmethylcarbinol nach der verschärften Methode Van Niel negativ verlief, eine Feststellung, die ich mit *Jungkunz*¹⁰⁾ vor Jahren bereits gemacht habe.

Schliesslich seien die ausführlichen Untersuchungsergebnisse einiger Weinessige des Handels, die von verschiedenen Fabrikanten stammen, mitgeteilt.

Untersuchungsergebnisse diverser Weinessige des Handels.

	1	2	3	4	5
Spez. Gewicht bei 15° C.	1,0141	1,0111	1,0118	1,0118	1,0128
Extrakt indirekt g i. L	11,5	13,7	14,4	13,9	13,2
Zucker n. d. Lebensmittelbuch g i. L	1,3	0,4	0,4	1,3	1,0
Zuckerfreies Extrakt g i. L	10,2	13,3	14,0	12,6	12,2
Alkohol Vol. %	0,33	1,0	0,9	0,9	0,5
Gesamtsäure als Essigsäure g i. 100 cm ³	6,5	4,6	4,7	4,9	5,4
Gesamt-Weinsäure g i. L	1,6	2,8	2,9	1,9	2,4
Mineralstoffe g i. L	1,42	1,22	1,24	1,38	1,56
Glycerin g i. L	4,4	3,6	3,6	3,2	2,2
Kaliumsulfat g i. L	0,4	0,3	0,3	0,3	0,4
Alkalität der Asche	6,3	—	—	—	—
Acetylmethylcarbinol im Destillat g i. L	0,120	0,073	0,049	0,122	0,050
Acetylmethylcarbinol direkt im Essig g i. L	0,120	—	—	—	—
Prüfung auf Citronensäure			negativ		
» » Oxalsäure			negativ		
» » Obstwein			negativ		

⁸⁾ *J. Pritzker*, Chem. Zeitung, 1933, S. 793.

⁹⁾ *Annales des Falsifications et des Fraudes*, 1933, S. 346—348.

¹⁰⁾ *Mitteilungen a. d. Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene*, 1926, S. 70.

Als Verfahren kamen die Methoden zur Anwendung, wie sie im Abschnitt Essig etc. des revidierten Lebensmittelbuches Aufnahme fanden.

Ein Blick auf die vorstehende Tabelle zeigt, dass die untersuchten Weinessige den gesetzlichen Anforderungen entsprechen. In der letzten Zeit ist sehr häufig die Frage erörtert worden, ob nicht durch nachträglichen Glycerinzusatz eine Erhöhung des Extraktgehaltes bei Weinessigen vorgenommen wird. Dies gab Veranlassung den Gehalt an Glycerin bei allen Proben festzustellen. Die Bestimmung wurde nach der Kalkmethode des Lebensmittelbuches, wie sie bei Wein angegeben ist, durchgeführt. Es wurden Gehalte von 2,2—4,4 g Glycerin per Liter festgestellt. An und für sich sagen die absoluten Zahlen natürlich nichts aus. Für den Glycerin-gehalt eines Weines ist das sogenannte Alkohol-Glycerinverhältnis massgebend. Nach *J. Nessler*¹¹⁾ kann dieses Verhältnis annähernd gleich 10:1 gesetzt werden. Nimmt man beispielsweise an, dass dem Essigsäuregehalt von 6,5 g in 100 cm³ bei Probe 1 auch ein Alkoholgehalt von 6,5 g in 100 cm³ entspricht, so dürfte ein Glyceringehalt von 6,5 g im Liter noch als nicht auffallend bezeichnet werden, es wurden aber nur 4,4 g im Liter gefunden. Ueber die Verluste an Glycerin bei der Essiggärung hat *F. Rotenbach*¹²⁾ Versuche angestellt. Er fand, dass diese 7—38% des ursprünglich vorhandenen Glycerins ausmachen. Unter Berücksichtigung obiger Verluste ist ein Gehalt von 4,4 g Glycerin im Liter (Probe 1) nicht zu bemängeln. Für die Bezweiflung der Reellität eines Weinessigs wird erst ein Glyceringehalt von über 10% des Essigsäuregehaltes Veranlassung geben können. Selbstverständlich ist ein Glycerinzusatz zu Weinessig verboten. Allerdings sagt auch ein normales Verhältnis nicht viel aus, denn es könnten ja auch Alkohol und Glycerin in passendem Verhältnis zugesetzt worden sein. Nun sind aber die Extraktivstoffe des Weines in Form von essigstichigen Weinen wesentlich billiger als reines Glycerin, so dass auch aus diesem Grunde ein Glycerinzusatz kaum wahrscheinlich ist. Interessant waren die Ergebnisse der quantitativen Acetylmethylcarbinolbestimmung. Es wurden 49—122 mg Acetylmethylcarbinol per Liter ermittelt. Damit war bewiesen, dass sämtliche Proben die Essiggärung durchgemacht haben. Die Frage, ob Extraktivstoffe mit Spritessig versetzt einen Weinessig vortäuschen können, kann auf Grund der Prüfung auf Acetylmethylcarbinol beantwortet werden.

Ein nur mit Spritessig fabrizierter extrakthaltiger Essig wird sich durch die Abwesenheit von Acetylmethylcarbinol verraten.

In einem besonderen Versuch bei Probe 1 wurde das Acetylmethylcarbinol im alkoholischen Destillat ermittelt und dabei der gleiche Wert

¹¹⁾ *J. Nessler*, Die Bereitung, Pflege und Untersuchung des Weines. 9. Aufl. Bearbeitet von C. v. d. Heide und K. Krämer. S. 157.

¹²⁾ Deutsche Essigindustrie, 1916, Bd. 20, S. 338—361.

von 120 mg per Liter erhalten, wie bei der direkten Bestimmung im Essig. Es ergibt sich hieraus, dass bei der Alkoholdestillation das Acetylmethylcarbinol restlos in das Destillat übergeht.

In Anlehnung an *Arbenz*¹³⁾ wurden 25 cm³ Alkoholdestillat entsprechend 25 cm³ Weinessig mit 25 cm³ Fehling'scher Lösung vermischt in der Kälte über Nacht stehen gelassen. Das ausgeschiedene Cu₂O alsdann in einem Allihn'schen Röhrchen gesammelt, getrocknet und gewogen. Per Liter Destillat ergaben sich 444 mg Cu₂O entsprechend 120 mg Acetylmethylcarbinol (Probe 1). Somit kann man nach diesem Verfahren durch Multiplikation des ausgeschiedenen Cu₂O mit 0,25 annähernd den Acetylmethylcarbinolgehalt ermitteln.

Diacetyl konnte in keiner der Proben nachgewiesen werden.

Zusammenfassung.

1. Es wird die von Patzauer empfohlene mikro-chemische Methode des Nachweises von Weinsäure zur Unterscheidung des Weinessigs von Essigen anderer Herkunft nachgeprüft und ihre Unzulänglichkeit experimentell bewiesen.

2. Die von Pratolongo für den gleichen Zweck vorgeschlagenen «Jodzahlen» und die Oxydierbarkeit mit 0,1 n KMnO₄ erwiesen sich ebenfalls als unzuverlässig. Die qualitative und quantitative Ermittlung des Acetylmethylcarbinols leistet hier bessere Dienste. Der Gehalt an Acetylmethylcarbinol schwankt zwischen 49 und 122 mg per Liter.

3. Es werden die ausführlichen Untersuchungsergebnisse von verschiedenen Weinessigen des Handels mitgeteilt und besprochen, wobei speziell auf die Glyceringehalte eingegangen wird.

4. Bei der Alkoholbestimmung im Essig geht in das Destillat das Acetylmethylcarbinol quantitativ über. Jenes kann darin nach Arbenz mittels Fehling'scher Lösung in der Kälte ebenfalls quantitativ ziemlich genau bestimmt werden, indem man das gewogene Kupferoxydul mit 0,25 multipliziert. Man erhält so die entsprechende Menge Acetylmethylcarbinol.

5. In authentischen und durch richtige Vergärung erhaltenen Spiritessigen konnte Acetylmethylcarbinol nicht nachgewiesen werden.

¹³⁾ Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung, 1924, 15, S. 52.