

Zeitschrift: Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène
Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit
Band: 42 (1951)
Heft: 1

Artikel: Die Untersuchung und Beurteilung von Zitronenessig
Autor: Hadorn, H. / Jungkuntz, R.
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-982445>

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: 14.01.2025

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

Die Untersuchung und Beurteilung von Zitronenessig

H. Hadorn und R. Jungkunz

(Laboratorium V.S.K., Basel)

Unter Zitronenessig versteht man nach Art. 417 Abs. 4 der Lebensmittelverordnung ein aus Essig und Zitronensaft, eventuell unter Mitverwendung von Zitronensäure hergestelltes Erzeugnis. Es sind auch Mindestanforderungen für Zitronenessig vorgeschrieben, welche vermutlich einer Arbeit von *Ruffy*¹⁾ entnommen worden sind. Der vom Zitronensaft stammende Extraktgehalt muss mindestens 20 g im Liter und der Extraktrest des Zitronenessigs mindestens 2 g im Liter aufweisen. Angaben über die Art des beigemischten Essigs werden nicht gemacht. Auch enthält das Lebensmittelbuch (4. Auflage) keine Vorschriften für die Untersuchung derartiger Erzeugnisse.

Die Lebensmittelverordnung schreibt vor, dass der Extraktgehalt nach der im Lebensmittelbuch für Fruchtsäfte angegebenen, gravimetrischen Methode zu bestimmen sei.

Da aber zu Zitronenessig auch Zitronensäure zugesetzt werden darf, lässt sich mit Hilfe der vorgeschriebenen Methoden nicht entscheiden, welcher Anteil des Extraktes dem Zitronensaft entstammt.

Eine Mindestanforderung für den Extraktrest ist berechtigt, genügt aber unserer Ansicht nach nicht, um Fälschungen in allen Fällen zu erkennen. Wie wir noch zeigen werden, gelingt es leicht, durch Zusatz von Zitronensäure zu gewöhnlichem Obstessig, eine Mischung herzustellen, welche den gesetzlichen Mindestanforderungen an Zitronenessig entsprechen würde, obwohl sie gar keinen Zitronensaft enthält.

Da wir gelegentlich in die Lage kommen, Zitronenessig zu beurteilen, haben wir versucht, einen Analysengang für Zitronenessig aufzustellen und Beurteilungsnormen dafür auszuarbeiten.

Besprechung der Untersuchungsmethoden

Für die Untersuchung von Wein-, Obst- und Speise-Essige liegt bereits eine umfangreiche Literatur vor. Wir haben die Methoden des Lebensmittelbuches, des Handbuches²⁾ und die Arbeiten von *Pritzker* und *Jungkunz*³⁾⁴⁾ herangezogen. Bezüglich Zitronenessig ist uns nur die erwähnte Arbeit von *Ruffy* bekannt.

Extraktbestimmung

Ruffy empfiehlt für Zitronenessig die direkte, gravimetrische Extraktbestimmung, wie sie das Lebensmittelbuch für Fruchtsäfte vorschreibt:

«Die Menge Essig, welche 0,5 g Extrakt entspricht, wird in einer Platin-Normalschale auf dem Wasserbad eingedampft, bis der Rückstand gerade nicht mehr fließt. Darauf wird genau 1 Stunde im Trockenschrank bei 103—105° erhitzt und gewogen.»

Diese Methode ist ziemlich umstritten und soll nach *Röttgers* und Angaben des Handbuches besonders bei Zitronensäften schwankende und unzuverlässige Resultate liefern. Im Handbuch steht wörtlich:

«Wie *Farnsteiner* ⁶⁾ zeigte, kann das direkte Eindampfen des Zitronensaftes und das Trocknen des Rückstandes keine richtigen Werte ergeben, weil einerseits der Zucker Zersetzungen erleidet und weil andererseits die Zitronensäure Wasser zurückhält, ohne jedoch in die Formel $C_6H_8O_7 + H_2O$ überzugehen. Es ist daher erforderlich, den Extraktgehalt auf indirektem Wege mit Hilfe des spezifischen Gewichtes der entgeisteten Flüssigkeit zu bestimmen.»

Die indirekte Methode, bei welcher der Extraktgehalt aus dem spez. Gewicht ermittelt wird, liefert dagegen gut reproduzierbare Resultate. Die Berechnung nach der *Tabarié*'schen Formel ist einfach und auch richtiger und wird im Abschnitt Methodik an einem Beispiel gezeigt. Die Tabelle für die spez. Gewichte von Essigsäurelösungen verschiedener Konzentrationen ist der Arbeit von *Pritzker* und *Jungkunz* ³⁾ entnommen. Sie stammt von *Oudemans* und ist von *Lehmann* und *Gerum* ⁷⁾ überprüft und auf die Dichte $\frac{15^0}{15^0}$ umgerechnet worden. Das spez. Gewicht einer Essigsäurelösung der Konzentration c ($g/100\text{ cm}^3$) lässt sich auch nach folgender einfachen Formel berechnen:

$$d = 0,0015 \cdot c + 1$$

Da die entsprechende Tabelle auf Seite 329 des Lebensmittelbuches Druckfehler enthält, werden die richtigen Werte in dieser Arbeit nochmals wiedergegeben. Die Tabelle für die spezifischen Gewichte von Zitronensäurelösungen stammt von *Farnsteiner* ⁸⁾. Im Handbook of Chemistry and Physics ⁹⁾ sind etwas abweichende, von *Gerlach* stammende Werte angegeben. Bei der experimentellen Überprüfung hat sich ergeben, dass die von *Farnsteiner* veröffentlichten Werte für die Dichte $\frac{15^0}{15^0}$ sehr gut stimmen, womit die Richtigkeit dieser Tabelle bestätigt wurde.

In der Tabelle 1 sind die von uns gefundenen Extraktgehalte, wie sie nach der direkten und indirekten Methode erhalten wurden, zusammengestellt. Zur Berechnung des indirekten Extraktes addierte man zum säurefreien Extrakt (ber. nach der im Abschnitt «Methodik» angegebenen Formel) die nichtflüchtige Säure, ber. als wasserfreie Zitronensäure. Die beiden Methoden liefern recht gut übereinstimmende Werte, was beweist, dass die von *Ruffy* empfohlene Fruchtsaftmethode, obwohl rein empirisch, doch brauchbar ist. Die Verluste, infolge Zersetzung des Zuckers und anderer organischer Substanzen, werden durch das

Tabelle 1
Direkte und indirekte Extraktbestimmung

	Säure- freies Extrakt	Zitronen- säure (wasserfrei)	Extrakt indirekt	Extrakt direkt nach <i>Ruffy</i>	Differenz
	g/l	g/l	g/l	g/l	
Zitronensaft	25,4	59,0	84,4	82,9	— 1,5
Zitronensaft + Weinessig *	21,1	30,9	52,0	51,6 52,9	+ 0,3
Zitronensaft + Obstessig *	26,9	30,5	57,4	57,2	— 0,2
Zitronensaft + Essigsäure	13,0	29,3	42,3	42,1 42,4	0
Doppel-Weinessig	16,6	3,1	19,7	18,3	— 1,4
Doppel-Obstessig	27,4	2,1	29,5	29,4	— 0,1
Obstessig + Zitronensäure	13,9	37,0	50,9	50,3 52,0	+ 0,3

* Es handelt sich um Dopelessig, welcher im Verhältnis 1:1 mit Zitronensaft vermischt wurde.

von der Zitronensäure zurückgehaltene Kristallwasser gerade kompensiert. Immerhin verdient die indirekte Methode wegen ihrer wissenschaftlichen Fundierung den Vorzug.

Flüchtige Säure

Die Bestimmung erfolgte in analoger Weise durch Destillation mit Wasserdampf, wie im Lebensmittelbuch für Wein vorgeschrieben ist. Um die flüchtige Säure quantitativ überzutreiben, müssen aber 300—400 cm³ Flüssigkeit destilliert werden.

Nichtflüchtige Säure

Diese wird im Destillationsrückstand durch Titration mit 0,5 n-NaOH bestimmt. Der gesamte Verbrauch an 0,5 n-NaOH für die nichtflüchtige und die flüchtige Säure stimmte in allen Fällen gut mit dem in einer gesonderten Probe bestimmten Laugenverbrauch für die gesamte titrierbare Säure überein.

Sorbit

Die Bestimmung erfolgt nach *Litterscheid*¹⁰⁾ - *Uogt*¹¹⁾, nach der im Abschnitt «Methodik» angegebenen Vorschrift.

Acetylmethylcarbinol

Wir benutzten die von *Jungkunz*¹²⁾ angegebene Methode.

Die Bestimmungen von *Zucker*, *Asche* und *Aschenalkalität* wurden nach den Vorschriften des Lebensmittelbuches vorgenommen.

Untersuchung von Zitronensaft und verschiedenen selbst hergestellten Zitronenessigen

Sämtliche Analysen der in Tabelle 3 aufgeführten Essige wurden nach der am Schluss dieser Arbeit angegebenen Methodik ausgeführt. Nr. 1 ist ein selbst abgepresster Zitronensaft, aus welchem nachher verschiedene Zitronenessige hergestellt wurden. Die Gehaltszahlen derselben stimmen gut mit den von *Ruffy* angegebenen Werten, sowie mit Analysen aus dem Werke von *König* ¹³⁾ überein. Nr. 2 und 3 sind sogenannte Dopplessige, welche ebenfalls zur Herstellung der eigenen Zitronenessige Nr. 4 und 5 verwendet wurden. Zu erwähnen ist der Umstand, dass auch Wein- und Obstessig geringe Mengen nichtflüchtiger Säure enthalten. Der Gehalt an säurefreiem Extrakt ist bei Obstessig gegenüber Weinessig viel höher. Während für die beiden Gärungsessige ein Gehalt von Acetylmethylcarbinol typisch ist, enthält Obstessig daneben noch Sorbit. Der Zitronenessig Nr. 4 wurde erhalten durch Mischen von 100 cm³ Zitronensaft (1) mit 100 cm³ Weinessig (2). Der Zitronenessig Nr. 5 durch Mischen von 1 Teil Zitronensäure + 1 Teil Obstessig. Die gefundenen Gehaltszahlen stimmen gut mit den aus Zitronensaft (1) und Weinessig (2) berechneten Mittelwerten überein, wie die Gegenüberstellung in Tabelle 2 zeigt.

Tabelle 2

	Nr. 4 Zitronensaft + Weinessig		Nr. 5 Zitronensaft + Obstessig	
	berechnet	gefunden	berechnet	gefunden
Spezifisches Gewicht	1,0270	1,0270	1,0291	1,0292
Alkohol Vol.%	0,15	0,2	0,15	0,2
Flüchtige Säure ber. als Essigsäure	g/100 cm ³ 3,65	3,64	3,61	3,60
Nichtflüchtige Säure ber. als Zitronensäure	g/100 cm ³ 3,10	3,09	3,06	3,09
Säurefreies Extrakt (indirekt)	g/l 21,0	21,1	26,4	26,9
Extrakt (säurefreies Extrakt + Zitronensäure)	g/l 52,0	52,0	57,0	57,8
Zucker	g/l 7,8	7,8	8,4	8,5
Asche	g/l 2,65	2,54	3,56	3,28
Aschenalkalität (cm ³ n-Lauge pro l)	20,5	19,5	33,0	32,8
Gebundene Säure (berechnet als Kaliumcitrat)	g/l 2,1	2,0	3,4	3,3
Totaler Extraktrest	g/l 11,2	11,3	14,6	15,1
Acetylmethylcarbinol	mg/l 85	64	486	412
Sorbit	g/l 0	0	3,0	3,5

Nr. 6 ist ein Zitronenessig, erhalten durch Mischen von 1 Teil Zitronensaft mit 1 Teil verdünnter 10 %iger Essigsäure; er entspricht den von *Ruffy* hergestellten Zitronenessigen. Die Zitronenessige des Handels enthalten, soweit wir feststellen konnten, ebenfalls keine Fruchtestige, sondern nur Zitronensaft und spritessig oder verdünnte Essigessenz. Charakteristisch für diese Essige sind die niedrigen Gehalte an säurefreiem Extrakt und totalem Extraktrest. Diese Zahlen entsprechen genau dem Anteil an Zitronensaft.

Bei den obst- bzw. weinessighaltigen Mischungen erhöhen die Extraktstoffe dieser Essige den Extrakt und den totalen Extraktrest der betr. Mischung. Der «Zitronenessig» Nr. 7, welcher, wie schon betont, seinen Namen nicht verdient, wurde aus Obstessig und Zitronensäure hergestellt. Die Gehaltszahlen für nichtflüchtige Säure, Extrakt und totaler Extraktrest entsprechen aber trotzdem den gesetzlichen Anforderungen für Zitronenessig. Die gesamten Extraktstoffe, mit Ausnahme der Zitronensäure, entstammen dem Obstessig. Die Anwesenheit von Obstessig wird aber durch den relativ hohen Gehalt an Acetylmethylcarbinol und besonders durch den Sorbitgehalt verraten.

Bei Zitronenessig muss demnach immer auf Acetylmethylcarbinol und Sorbit geprüft werden. Sind Wein- oder Obstessig anwesend, so muss der totale Extraktrest wesentlich höher sein als die in der Verordnung festgelegte Mindestanforderung (2 g im Liter). Aus dem Gehalt an flüchtiger Säure lässt sich der aus dem Wein- und Obstessig stammende Extraktrest abschätzen. Bei Verwendung von Weinessig wird der Extraktrest durch jedes Prozent Essigsäure um 2 g/l, bei Verwendung von Obstessig um 3 g/l erhöht.

Nr. 8 und 9 sind *Zitronenessige des Handels*. Sie enthalten weder Acetylmethylcarbinol noch Sorbit; sie sind demnach aus Zitronensaft und Essigsäure hergestellt worden, und der Extraktrest stammt somit ausschliesslich aus dem Zitronensaft.

Aus dem Verhältnis von Zitronensäure zum Extraktrest lässt sich beurteilen, ob ein Zitronenessig normal zusammengesetzt, oder ob er mit einem Zusatz von Zitronensäure hergestellt worden ist. In diesem Fall würde der Gehalt an nichtflüchtiger Säure hoch, der Extraktrest auffallend niedrig ausfallen. Nach Angaben des Handbuches (Bd. 5, S. 667) schwankt zwar die Zusammensetzung der Zitronensäfte des Handels ziemlich stark. Es werden dort folgende Grenzwerte angegeben:

Zitronensäure	4,3 — 8,5	g in 100 cm ³
Asche:		
nach Handbuch	3,21 — 6,49	g im Liter
nach <i>Ruffy</i>	2,8 — 4,8	g im Liter
Aschenalkalität:		
nach Handbuch	38,0 — 75,9	cm ³ n-Lauge pro Liter
nach <i>Ruffy</i>	37,5 — 83,0	cm ³ n-Lauge pro Liter

Tabelle 3

Nr.		1	2	3
		Zitronensaft selbst gepresst	Weinessig (Doppelessig)	Obstessig (Doppelessig)
1	Spezifisches Gewicht bei 15° C	1,0353	1,0186	1,0228
2	Alkohol Vol.‰	0	0,3	0,3
3	Flüchtige Säure g/100 cm ³ ber. als Essigsäure	0,01	7,28	7,20
4	Nichtflüchtige Säure g/100 cm ³ ber. als Zitronensäure	5,90	0,31	0,21
5	Gesamte titrierb. Säure (Summe)	5,91	7,59	7,41
6	Gesamtextrakt (indirekt) g/l	84,4	19,7	29,5
7	Säurefreies Extrakt (indirekt) g/l	25,4	16,6	27,4
8	Invertzucker g/l	14,0 *	1,5	2,7
9	Asche g/l	2,94	2,36	4,18
10	Aschenalkalität cm ³ n-NaOH/l	36,0	5,0	30,0
11	Gebundene Säure g/l ber. als Kaliumzitat	3,7	0,51	3,1
12	Totaler Extraktrest g/l	7,7	14,6	21,6
13	Acetylmethylcarbinol mg/l	0	171	971
14	Sorbit g/l	0	0	6,0

* Rohrzucker nicht vorhanden.

Totaler Extraktrest:

nach <i>Farnsteiner</i> und <i>Beythien</i>	5,3	—	10,2	
nach <i>Lührig</i>	3,3	—	13,1	(Mittel = 5,5)
nach <i>Juckenack</i>	4,4	—	5,8	(Mittel = 5,3)
nach <i>Küttner</i> und <i>Ulrich</i>	6,7	—	28,7	
nach <i>Devin</i>	6,5	—	14,9	(Mittel = 10,4)
nach <i>Ruffy</i>	6,2	—	12,4	

Der Zitronenessig Nr. 8 des Handels enthält nur 1,9 ‰ Zitronensäure, besitzt aber einen relativ hohen Extraktrest (8,8 g im Liter) und ist somit in Ordnung. Beim Zitronenessig Nr. 9 ist der Gehalt an nichtflüchtiger Säure (4,9 g in 100 cm³) ziemlich hoch. Der Extraktrest (5,7 g im Liter) liegt innerhalb normaler Grenzen. Auch dieser Essig ist vermutlich aus reinem Zitronensaft und Essigsäure ohne Zusatz von Zitronensäure hergestellt worden.

4 Zitronensaft + Weinessig 1+1	5 Zitronensaft + Obstessig 1+1	6 Zitronensaft + Essigsäure 10%ig 1+1	7 Obstessig + Zitronensäure 8,0 g / 100 cm ³ 1+1	8 Zitronenessig des Handels N	9 Zitronenessig des Handels C	Nr.
1,0270	1,0292	1,0253	1,0265	1,0217	1,0324	1
0,2	0,2	0	0,2	0,3	0,4	2
3,64	3,60	5,05	3,58	4,91	3,89	3
3,09	3,05	2,93	3,70	1,89	4,90	4
6,73	6,65	7,98	7,28	6,80	8,79	5
52,0	57,4	42,3	50,9	35,0	64,6	6
21,1	26,9	13,0	13,9	16,1	15,6	7
7,8	8,5	7,0	1,4	5,7	7,4	8
2,54	3,28	1,48	2,03	1,51	2,42	9
19,5	32,8	16,5	16,7	16,0	24,0	10
2,0	3,3	1,7	1,7	1,6	2,5	11
11,3	15,1	4,3	10,8	8,8	5,7	12
64	412	0	482	0	0	13
0	3,5	0	2,9	0	0	14

Anforderungen an Zitronenessig

Ruffy hat für die Beurteilung von Zitronenessig folgende Anforderungen aufgestellt, welche in die Lebensmittelverordnung aufgenommen worden sind:

«Der Gesamtextrakt soll mindestens 20 g im Liter, der totale Extraktrest mindestens 2 g im Liter betragen.»

Nach unseren Untersuchungen müsste bei Zitronenessigen, welche Gärungsessige enthalten, der Extraktrest entsprechend höher liegen. Bei Gegenwart von Weinessig wird der Extraktrest durch jedes Prozent Essigsäure um 2, bei Gegenwart von Obstessig um 3 Einheiten (g/l) erhöht.

Tabelle 4
Tabelle zur Ermittlung des spezifischen Gewichtes bei $\frac{15^{\circ}}{15^{\circ}}$ C
aus dem Essigsäuregehalt

Essigsäure g in 100 cm ³ $\frac{15^{\circ}}{4^{\circ}}$	Spezifisches Gewicht $\frac{15^{\circ}}{15^{\circ}}$	Essigsäure g in 100 cm ³ $\frac{15^{\circ}}{4^{\circ}}$	Spezifisches Gewicht $\frac{15^{\circ}}{15^{\circ}}$	Essigsäure g in 100 cm ³ $\frac{15^{\circ}}{4^{\circ}}$	Spezifisches Gewicht $\frac{15^{\circ}}{15^{\circ}}$
1,0	1,00150	3,1	1,00465	5,1	1,00765
1,1	1,00165	3,2	1,00480	5,2	1,00780
1,2	1,00180	3,3	1,00495	5,3	1,00795
1,3	1,00195	3,4	1,00510	5,4	1,00810
1,4	1,00210	3,5	1,00525	5,5	1,00825
1,5	1,00225	3,6	1,00540	5,6	1,00840
1,6	1,00240	3,7	1,00555	5,7	1,00855
1,7	1,00255	3,8	1,00570	5,8	1,00870
1,8	1,00270	3,9	1,00585	5,9	1,00885
1,9	1,00285	4,0	1,00600	6,0	1,00900
2,0	1,00300	4,1	1,00615	6,1	1,00915
2,1	1,00315	4,2	1,00630	6,2	1,00930
2,2	1,00330	4,3	1,00645	6,3	1,00945
2,3	1,00345	4,4	1,00660	6,4	1,00960
2,4	1,00360	4,5	1,00675	6,5	1,00975
2,5	1,00375	4,6	1,00690	6,6	1,00990
2,6	1,00390	4,7	1,00705	6,7	1,01005
2,7	1,00405	4,8	1,00720	6,8	1,01020
2,8	1,00420	4,9	1,00735	6,9	1,01035
2,9	1,00435	5,0	1,00750	7,0	1,01050
3,0	1,00450				

Methodik

1. *Spez. Gewicht.* Dasselbe wird pyknometrisch bei 15° C bestimmt.
2. *Alkohol.* 100 cm³ Zitronenessig werden unter Nachspülen mit ca. 25 cm³ Wasser in einen Destillierkolben übergeführt und mit 30 %iger NaOH neutralisiert. Man destilliert in einen 100-cm³-Messkolben, füllt mit Wasser bei Normaltemperatur zur Marke auf und bestimmt das spez. Gewicht bei 15° C. Der entsprechende Alkoholgehalt wird der Tabelle 10 des Lebensmittelbuches entnommen.

Tabelle 5

Tabelle zur Ermittlung des spezifischen Gewichtes bei $\frac{15^{\circ}}{15^{\circ}} C$
aus dem Zitronensäuregehalt

Zitronensäure $C_6H_8O_7$ g in 100 cm ³ $\left(\frac{15^{\circ}}{4^{\circ}}\right)$	Spezifisches Gewicht $\frac{15^{\circ}}{15^{\circ}}$	Zitronensäure $C_6H_8O_7$ g in 100 cm ³ $\left(\frac{15^{\circ}}{4^{\circ}}\right)$	Spezifisches Gewicht $\frac{15^{\circ}}{15^{\circ}}$	Zitronensäure $C_6H_8O_7$ g in 100 cm ³ $\left(\frac{15^{\circ}}{4^{\circ}}\right)$	Spezifisches Gewicht $\frac{15^{\circ}}{15^{\circ}}$
0,1	1,0004	2,1	1,0089	4,1	1,0172
0,2	1,0008	2,2	1,0093	4,2	1,0177
0,3	1,0012	2,3	1,0097	4,3	1,0181
0,4	1,0017	2,4	1,0101	4,4	1,0185
0,5	1,0021	2,5	1,0105	4,5	1,0189
0,6	1,0025	2,6	1,0110	4,6	1,0193
0,7	1,0030	2,7	1,0114	4,7	1,0197
0,8	1,0034	2,8	1,0118	4,8	1,0202
0,9	1,0038	2,9	1,0122	4,9	1,0206
1,0	1,0042	3,0	1,0126	5,0	1,0210
1,1	1,0046	3,1	1,0131	5,1	1,0214
1,2	1,0051	3,2	1,0136	5,2	1,0218
1,3	1,0055	3,3	1,0139	5,3	1,0222
1,4	1,0059	3,4	1,0143	5,4	1,0227
1,5	1,0063	3,5	1,0147	5,5	1,0231
1,6	1,0068	3,6	1,0151	5,6	1,0235
1,7	1,0072	3,7	1,0156	5,7	1,0239
1,8	1,0076	3,8	1,0160	5,8	1,0243
1,9	1,0080	3,9	1,0164	5,9	1,0247
2,0	1,0084	4,0	1,0168	6,0	1,0252

3. *Flüchtige Säure.* 10 cm³ Essig werden mit 20 cm³ Wasser verdünnt und nach der Vorschrift des Lebensmittelbuches im Wasserdampfstrom destilliert, bis 400 cm³ übergegangen sind. Das Destillat titriert man mit 0,5n-NaOH und Phenolphthalein. 1 cm³ 0,5n-NaOH = 0,0300 g Essigsäure. Die flüchtige Säure wird gleichzeitig in cm³ n-Lauge im Liter und in g Essigsäure in 100 cm³ angegeben.
4. *Nichtflüchtige Säure.* Der Rückstand, der von der Bestimmung der flüchtigen Säure herrührt, wird quantitativ in einen Erlenmeyer gespült und ebenfalls mit 0,5n-NaOH und Phenolphthalein titriert und als wasserfreie Zitronensäure berechnet. 1 cm³ 0,5 n-NaOH = 0,032 g Zitronensäure. Die nichtflüchtige Säure wird gleichzeitig in cm³ n-Lauge im Liter und in g Zitronensäure in 100 cm³ angegeben.

5. *Gesamtsäure*. Die Gesamtsäure berechnet sich aus der Summe von Essigsäure und Zitronensäure in g im Liter. Zur Kontrolle titriert man 10 cm³ Essig, welchen man mit 25 cm³ Wasser verdünnt, mit 0,5n-NaOH gegen Phenolphthalein. Der Verbrauch an 0,5n-Lauge soll nicht mehr als $\pm 0,1$ cm³ von der für die flüchtige und nichtflüchtige Säure zusammen verbrauchten Laugenmenge abweichen.
6. *Extrakt indirekt (säurefrei)*. Das spez. Gewicht D des säurefreien Extraktes errechnet man in analoger Weise, wie im Lebensmittelbuch angegeben, nach folgender Formel:

$$D = d_1 - (d_2 + d_3 + d_4) + 3$$

Dabei bedeuten:

- d_1 = spez. Gewicht des Zitronenessigs
 d_2 = » » der Essigsäure (wird der Tabelle 4 entnommen)
 d_3 = » » der Zitronensäure (wird der Tabelle 5 entnommen)
 d_4 = » » des Alkohols (spez. Gewicht des Destillates).

Aus dem berechneten spez. Gewicht D wird dann der säurefreie Extrakt der *Ackermann'schen* Tabelle 13 des Lebensmittelbuches entnommen.

Beispiel (Essig Nr. 4):

Essigsäure	= (3,6 g in 100 cm ³)	d_2	= 1,0054
Zitronensäure	= (3,1 g in 100 cm ³)	d_3	= 1,0131
Alkohol	(0,2 Vol.%)	d_4	= 0,9997
		$d_2 + d_3 + d_4$	= 3,0182
Spez. Gewicht des Essigs		$d_1 + 3$	= 4,0270
		$d_2 + d_3 + d_4$	= 3,0182
Differenz D			= 1,0088
Säurefreies Extrakt (nach Tabelle 13 des LB)			= 21,1 g im Liter

7. *Gesamtextrakt*. Zum säurefreien Extrakt addiert man die nichtflüchtige Säure, ausgedrückt in g im Liter wasserfreier Zitronensäure und erhält so den Gesamtextrakt.
8. *Zucker*. Die Bestimmung erfolgt nach den Angaben des Lebensmittelbuches S. 329 mit 50 cm³
9. und 10. *Asche* und *Alkalität*. Beide Bestimmungen erfolgen mit 25 cm³ Essig nach den Vorschriften des Lebensmittelbuches (Wein).
11. *Gebundene Säure* (nach *Ruffy*). Durch Multiplikation der Aschenalkalität (cm³ n-Lauge pro Liter) mit 0,102 erhält man Kaliumcitrat g im Liter.
12. *Totaler Extraktrest*. Derselbe berechnet sich nach folgender Formel:
 Totaler Extraktrest = Extrakt — (freie Säuren + geb. Säure als Kaliumcitrat + Zucker + Glycerin).

13. *Acetylmethylcarbinol*. In 25 cm³ nach *Jungkunz* ¹²⁾.
14. *Sorbit*, nach *Litterscheid* und *Vogt*. 20 cm³ Zitronenessig werden zur Vertreibung der Essigsäure mit Wasserdampf destilliert (Destillat 400 cm³) und der Rückstand heiss quantitativ in einen mit ca. 1,5 g CaCO₃ beschickten 200er Erlenmeyer übergeführt und ca. 15 Minuten auf dem siedenden Wasserbad erwärmt. Dann filtriert man unter schwachem Absaugen durch ein Asbestfilter und wäscht mit Wasser nach, so dass das Filtrat ca. 50 cm³ beträgt. Auf dem Wasserbad wird dasselbe auf 2—3 cm³ eingedampft. Dabei scheidet sich meistens noch etwas Calciumcitrat aus; man filtriert daher durch ein kleines Wattebüschchen in einen ca. 50 cm³ fassenden Schüttelcylinder und wäscht mit Wasser nach, so dass das Volumen des Filtrates ca. 5 cm³ beträgt. Dazu fügt man 10 cm³ konzentrierte HCl (1,19), schüttelt durch und gibt noch 8—10 Tropfen o-Chlorbenzaldehyd zu und schüttelt mindestens 1 Minute tüchtig durch. Ist kein Sorbit vorhanden, so zeigen sich nach 6—8 Stunden am Boden des Schüttelzylinders nur klebrig-ölige Abscheidungen, während bei Anwesenheit von Sorbit sich weisslich-gelbliche und krümelige Klümpchen von o-Chlortribenzalsorbit abscheiden. Man filtriert durch ein Rundfilter ab. Das Filtrat wird nochmals mit Salzsäure und o-Chlorbenzaldehyd geschüttelt. Sollten sich hierbei neue Mengen von Chlortribenzalsorbit abscheiden, so bringt man diese ebenfalls auf das Filter. Nach gutem Abtropfen des Filters wäscht man mit ca. 60 cm³ kaltem Wasser und hernach mit ca. 75 cm³ Methanol aus, wobei man mit Erfolg an der Pumpe noch Luft durchzieht. Zunächst lässt man an der Luft trocknen, um später das Filter mit Inhalt im Trockenschrank vollständig zu trocknen. Es gelingt dann leicht, den Filterinhalt mittels eines Spatels vom Filter zu trennen, im Wägegläschen weiter zu trocknen und dann schliesslich zu wiegen. Der Schmelzpunkt des Chlortribenzalsorbit liegt unscharf zwischen 175 und 210°.
- Der gefundene Chlorbenzalsorbit wird durch Multiplikation mit 0,332 auf Sorbit umgerechnet.

Zusammenfassung

1. Verschiedene Analysenmethoden für die Untersuchung von Zitronenessig werden diskutiert und zum Teil überprüft. Schliesslich wird ein vollständiger Analysengang für die Untersuchung dieser Erzeugnisse angegeben.
2. Aus selbst abgepresstem Zitronensaft sind durch Vermischen mit reiner Essigsäure, Wein- oder Obstessig sog. Zitronenessige bereitet und untersucht worden. Weiter wurden 2 Zitronenessige des Handels untersucht.
3. Es wird gezeigt, dass die Anforderungen der Lebensmittelverordnung (Art. 417 Abs. 5 Extrakt mindestens 20 g im Liter, Extraktrest mindestens 2 g im Liter) nicht in allen Fällen genügen, um Fälschungen zu erkennen; z.B. werden bei Gemischen von Obst- oder Weinessig und Zitronensäure Extrakt und Extraktrest so stark erhöht, dass auch bei Abwesenheit von Zitronensaft solcher vorgetäuscht werden könnte.

4. Es wird empfohlen, zum Nachweis von Gärungssessigen auf Acetylmethylcarbinol und eventuell auf Sorbit zu prüfen. Bei Gegenwart von Obst- oder Weinessig sind am Extraktrest Korrekturen anzubringen, um den aus dem Zitronensaft stammenden Extraktrest zu ermitteln.

Résumé

1. Discussion de diverses méthodes d'analyse du vinaigre de citron et essai partiel de celles-ci. Pour conclure, indication d'un mode opératoire complet pour l'analyse de ces produits.
2. Préparation et analyse de vinaigres de citron, obtenus à partir de jus de citron pressé soi-même et ajouté d'une part à de l'acide acétique pur, et d'autre part à du vinaigre de vin et à du vinaigre de cidre. De plus, analyse de deux vinaigres de citron du commerce.
3. On montre que les exigences de l'ordonnance réglant le commerce des denrées alimentaires (art. 417, al. 5: extrait, au moins 20 g par litre, reste d'extrait au moins 2 g par litre) ne suffisent pas dans tous les cas pour déceler des fraudes. C'est ainsi que, par exemple, dans des mélanges de vinaigres de vin ou de cidre avec de l'acide citrique l'extrait et le reste d'extrait augmentent si fortement que même en l'absence de jus de citron on pourrait croire à sa présence.
4. Pour la mise en évidence de vinaigres de fermentation on recommande de rechercher l'acétylméthylcarbinol et éventuellement la sorbite. En présence de vinaigre de cidre ou de vin il faut apporter des corrections au reste d'extrait afin de trouver le reste d'extrait dû au jus de citron.

Literatur

- 1) *J. Ruffy*, diese Mitt. **25**, 335 (1934).
- 2) Handbuch der Lebensmittelchemie, Verlag J. Springer, Berlin (1938), Bd. **9**
- 3) *J. Pritzker* und *R. Jungkunz*, diese Mitt. **17**, 52 (1926).
- 4) *J. Pritzker* und *R. Jungkunz*, diese Mitt. **21**, 354 (1930).
- 5) *H. Röttgers*, Nahrungsmittelchemie, Verlag Joh. Ambrosius Barth, Leipzig (1926), Bd. I, S. 842.
- 6) *K. Farnsteiner*, Z.U.L. **6**, 1 (1903), zitiert nach Handbuch Bd. **V**, 658.
- 7) *P. Lehmann* und *J. Gerum*, Z.U.L. **23**, 267 (1912).
- 8) *K. Farnsteiner*, Z.U.L. **8**, 593 (1904), Handbuch Bd. **V**, 659.
- 9) Handbook of Chemistry and Physics, third Edition, Chemical Rubber Publishing Co., Ohio.
- 10) *F. M. Litterscheid*, Z.U.L. **62**, 653 (1931).
- 11) *E. Uogt*, Z.U.L. **67**, 407 (1934).
- 12) *R. Jungkunz*, diese Mitt. **31**, 213 (1940).
- 13) *J. König*, Chemie der menschlichen Nahrungs- und Genussmittel 4. Aufl. Nachtrag zu Bd. I B, S. 474, Verlag J. Springer, Berlin.