

# Über echte Gärungsessige mit extrem niedrigen Acetoin-Gehalten : Studien über das Verhalten der Gärungsnebenprodukte Glycerin, 2,3-Butylenglykol und Acetoin bei der Essigbildung nach verschiedenen Verfahren

Autor(en): **Hadorn, H. / Beetschen, W.**

Objektyp: **Article**

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

Band (Jahr): **56 (1965)**

Heft 1

PDF erstellt am: **26.06.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-982188>

## **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.

# Über echte Gärungsessige mit extrem niedrigen Acetoin-Gehalten

## Studien über das Verhalten der Gärungsnebenprodukte Glycerin, 2,3-Butylenglykol und Acetoin bei der Essigbildung nach verschiedenen Verfahren

Von *H. Hadorn* und *W. Beetschen*

Laboratorium des Verbandes Schweiz. Konsumvereine (VSK) Basel

### I. Einleitung

Zur Unterscheidung von Weinessig und Spritessig diene seit Jahren ihr Gehalt an Acetoin (Acetylmethylcarbinol). Spritessige enthalten kein oder höchstens Spuren von Acetoin. In Weinessigen dagegen findet man in der Regel beträchtliche Mengen, dieses für die Weinessiggärung charakteristischen Nebenproduktes. Nach *Pritzker* und *Jungkunz* (1, 2) schwankt der Acetoin-Gehalt authentischer Weinessige zwischen 49 und 122 mg/l. *Mohler* und *Hämmerle* (3) haben ganz ähnliche Werte gefunden. Normalerweise liegt der Acetoin-Gehalt um 100 mg/l. In einigen Fällen sind auch extrem hohe Werte (bis 325 mg/l) beobachtet worden. *Mohler* und *Hämmerle* sind der Ansicht, daß 50 mg Acetoin pro Liter Essig als Mindestanforderung zu gelten hätten. Essige mit niedrigeren Acetoin-Gehalten wären demnach als verfälscht zu bezeichnen. Sie sind nach obigen Autoren entweder mit Spritessig verschnitten oder aus aufgespriteten Weinen hergestellt worden. Spritessige enthalten nach *Mohler* und *Hämmerle* kein Acetoin. *Toth* (4), der sich ebenfalls eingehend mit den Essigfälschungen befaßt hat, konnte zeigen, daß auch Spritessige Spuren von Acetoin (2—16 mg/l) enthalten. In Weinessigen (6 Proben) fand er Acetoin-Gehalte zwischen 510 und 888 mg/l. In echten Weinessigen findet man zudem geringe Mengen Diacetyl (5,6—12,5 mg/l), während in Spritessigen kein Diacetyl vorkommt.

In letzter Zeit sind wir ab und zu auf Weinessige gestoßen, die extrem niedrige Acetoin-Gehalte aufwiesen (10—20 mg/l). Der Verdacht der Fälschung war nahe liegend. Die zur Verfügung stehenden Muster waren leider für eine Gesamtanalyse nicht immer ausreichend. Zwei Essigproben, die angeblich aus der gleichen Fabrikation wie die beanstandeten Essige stammten, wurden eingehend untersucht. Die Analysen der beiden verdächtigen Essige sind in der Tabelle 1 aufgeführt. Der weiße Weinessig enthält sehr wenig Acetoin (20—30 mg/l), im roten Weinessig ist der Acetoingehalt mit 70—79 mg/l wesentlich höher, er liegt jedoch weit unter dem normalen Mittelwert. Die übrigen Gehaltszahlen dieser beiden Essige bewegten sich innerhalb normaler Grenzen. Die Extrakt- und Aschengehalte lagen nicht auffallend niedrig, wie dies bei Spritessig zu erwarten wäre. Auch 2,3-Butylenglykol und Glycerin, die in Spritessig fehlen würden, fanden sich in normalen Mengen vor, was eine Fälschung wiederum recht unwahrscheinlich macht. Von amtlicher Seite wurden auf Grund des niedrigen Acetoin-Gehaltes die fraglichen

Tabelle 1 Analyse von verdächtigen Weinessigen mit niedrigem Acetoin-Gehalt

		Weinessig weiß	Weinessig rot
Dichte bei 15 ° C		1,0103	1,0109
Alkohol	Vol. %	0,1	0,1
Extrakt	g/l	7,9	9,1
Gesamtsäure ber. als Essigsäure	g/l	47,3	47,7
Asche	g/l	1,33	1,58
Glycerin	g/l	1,86	1,55
2,3-Butylenglycol	g/l	0,31	0,26
Acetoin	mg/l	20	70
		30	79

Essige als mit Spritessig verfälscht beanstandet. Der in der Schweiz zu Essig verarbeitete Alkohol enthält einen von der Eidg. Alkoholverwaltung geheim gehaltenen Erkennungsstoff. Wir ließen die betreffenden Essigproben von der Eidg. Alkoholverwaltung prüfen. Vom Erkennungsstoff ließ sich keine Spur nachweisen, womit eine Verfälschung mit Spritessig ausgeschlossen wird.

Wir vermuteten nun, daß die auffallend niedrigen Acetoin-Gehalte mit einem neuen Verfahren zur Essigherstellung zusammenhängen könnten.

Seit einigen Jahren wird in der betreffenden Essigfabrik der Essig nach einem modernen Schnellverfahren, dem sog. submersen Gärverfahren hergestellt, während früher der Essig üblicherweise in Essigbildnern mit Buchenspänen, z. B. nach dem *Schützenbach*- oder dem *Frings*-Verfahren gewonnen wurden (vergleiche *Ullmann* [5]). Bei den älteren, sog. Schnellessigverfahren, dauerte die Essiggärung einer Füllung mit Maische 1—2 Wochen. Beim submersen Gärverfahren befindet sich im Gärbehälter kein Trägerstoff mehr. Von unten wird ständig Luft durch die Maische geblasen. Die Essigbakterien sind frei schwebend in der Maische. Bei diesem Verfahren ist die Essigbildung nach 48 Stunden beendet. Es wäre nun durchaus möglich, daß bei diesem außerordentlich schnell arbeitenden submersen Verfahren weniger Nebenprodukte wie Acetoin und Diacetyl gebildet werden als nach den älteren Verfahren, bei denen die Essigbildung wesentlich langsamer erfolgt.

In dieser Arbeit sollte durch systematische Untersuchungen abgeklärt werden, ob die Art der Essiggewinnung, vor allem die Geschwindigkeit der Oxydation im submersen Verfahren die Entstehung und die Menge der Nebenprodukte beeinflusst. Zu diesem Zweck haben wir einerseits die Essiggärung im technischen Submersbildner und andererseits die Gärung der gleichen Maischen im Aufgußverfahren (labormäßig) verfolgt und die chemische Zusammensetzung der entstandenen Essige miteinander verglichen.

## II. Theoretisches über die Entstehung der Gärungsnebenprodukte

Weinessig ist ein reines Naturprodukt. Es entsteht durch komplizierte enzymatische Reaktionen unter Mitwirkung von Mikroorganismen. Ausgangsprodukt

ist der Traubensaft (Most). In einem ersten biologischen Prozeß, der alkoholischen Gärung, werden Glucose und Fructose durch die Enzyme der Weinhefe in Alkohol und Kohlensäure umgewandelt. In einem zweiten Prozeß erfolgt unter Mitwirkung von Essigbakterien die Oxydation des Alkohols durch Luftsauerstoff zu Essigsäure.

### Die alkoholische Gärung

Die Gärung ist ein ziemlich verwickelter enzymatischer Vorgang, der bekanntlich über verschiedene Zwischenprodukte verläuft. In der ersten Phase erfolgt eine Phosphorylierung des Zuckers. Die phosphorylierte Hexose wird anschließend in Glycerinaldehyd und Dioxyaceton gespalten. Als weitere Umwandlungsprodukte entstehen Glycerinsäure, Brenztraubensäure und Acetaldehyd. Als Nebenprodukte werden bei der alkoholischen Gärung in kleinen Mengen immer Glycerin und 2,3-Butylenglykol gebildet.

*Glycerin* entsteht während der sogenannten Startreaktion aus Glycerinaldehyd und Dioxyaceton, wobei je 1 Mol Glycerin und Glycerinsäure gebildet werden. Die Glycerinsäure geht unter Wasserabspaltung in Brenztraubensäure, diese unter Decarboxylierung in Acetaldehyd über, welcher wiederum mit Glycerinaldehyd reagiert und Alkohol liefert.

*2,3-Butylenglykol* soll durch eine trimolekulare Reaktion aus einer Molekel Glycerinaldehyd und zwei Molekeln Acetaldehyd entstehen, wobei Glycerinsäure und 2,3-Butylenglykol gebildet werden.

Diese recht komplizierten Reaktionsmechanismen, vor allem die Entstehung der Gärungsnebenprodukte und ihre quantitative Auswertung hat *Rebelein* (6) ausführlich behandelt. Aus der Menge der Endprodukte (Alkohol, Glycerin und 2,3-Butylenglykol) und einigen daraus berechneten Verhältniszahlen schließt *Rebelein* auf die Echtheit oder eine evtl. Verfälschung durch Zuckering bzw. Aufspriten des Weines.

Der natürliche Alkoholgehalt (A) in g/l eines Weines läßt sich nach folgenden von *Rebelein* aufgestellten drei Formeln berechnen, wobei alle Gehaltszahlen in g/l einzusetzen sind:

— aus dem Glycingehalt (Gl):  $A = Gl \cdot 12,5$

— aus dem Butylenglykolgehalt (Bu):  $A = 100 \cdot \sqrt[3]{Bu}$

— aus dem Produkt Gl mal Bu:  $A = 50 \cdot \sqrt[3]{Gl \cdot Bu}$

Zur weiteren Prüfung auf Echtheit wird schließlich noch der sog. K-Wert berechnet:

$$\text{K-Wert} = \frac{Gl \cdot Bu}{A^3}$$

Der K-Wert soll sich bei normalen naturreinen Weinen um  $8 \cdot 10^{-6}$  bewegen. Wesentlich niedrigere K-Werte (unter  $6 \cdot 10^{-6}$ ) deuten nach *Rebelein* auf Zuckering hin. Die Zuverlässigkeit der Berechnungen von *Rebelein* sind allerdings wiederholt in Frage gestellt worden (7—10).

Anscheinend verlaufen die enzymatischen Reaktionen bei der alkoholischen Gärung nicht streng nach den von *Rebelein* (6) aufgestellten Gleichungen und den



berechneten Gleichgewichten, oder sie lassen sich durch noch nicht genau bekannte Faktoren beeinflussen. So konnte beispielsweise *Kielhöfer* (7) zeigen, daß bei der anaeroben Gärung desselben Traubenmostes durch verschiedene Stämme der echten Weinhefe ganz unterschiedliche Mengen von Glycerin und Butylenglykol gebildet werden. Tatsache bleibt jedoch, daß man in allen frisch vergorenen Weinen neben Alkohol, dem Hauptprodukt der Gärung, Glycerin und 2,3-Butylenglykol, jedoch kein Acetoin findet.

In neuerer Zeit hat *Seith* (11) die sog. Extraktzahl zur Prüfung der Echtheit der Weine eingeführt. Die als «Extraktzahl» bezeichnete Verhältniszahl gibt den zuckerfreien Extrakt in % des ursprünglich im Most vorhandenen Gesamtzuckers an. Den vergorenen Zucker berechnet man aus dem Alkoholgehalt unter der Annahme, daß aus 100 g Zucker 47 g Alkohol entstanden sind.

Die Extraktzahl schwankt bei Weißwein zwischen 9 und 13, bei Rotwein zwischen 9,5 und 15. Niedrigere Verhältniszahlen deuten auf künstliche Erhöhung des Zuckers, bzw. des Alkoholgehaltes hin. *Blumenthal* (12) hat die Methode von *Seith* übernommen und damit brauchbare Resultate erzielt.

### *Die Essiggärung*

Bei der Essiggärung wird der Alkohol durch Enzyme der Essigbakterien und Luftsauerstoff zu Essigsäure oxydiert. Der Reaktionsmechanismus ist ebenfalls ziemlich kompliziert, er verläuft über die Stufe des Acetaldehyds. Heute gilt die Dehydrierungstheorie von *Wieland* als wahrscheinlich (vgl. *Ullmann* Bd. 6, S. 763).

Als Nebenprodukte bei der Essiggärung entstehen in Weinessig regelmäßig Acetoin und Diacetyl. Früher hatte man angenommen, daß Acetoin und Diacetyl durch Oxydation des im Wein vorhandenen 2,3-Butylenglykols entstehen. Nach *Toth* (4) ist die Entstehung des Acetoin im Essig noch nicht restlos abgeklärt; es handelt sich zweifellos um recht komplexe enzymatische Reaktionsmechanismen, die nicht immer genau gleich verlaufen. So scheint beispielsweise zwischen dem 2,3-Butylenglykol-Gehalt des Weines und dem im Essig gebildeten Acetoin kein direkter Zusammenhang zu bestehen. Ein Teil der Stoffe wird bis zur Kohlensäure oxydiert. *Dupuy* und *Maugenet* (13) haben gezeigt, daß *B. Acetobacter rancens* bei der Oxydation von Milchsäure je nach Versuchsbedingungen verschiedene Produkte, wie Kohlensäure, Wasser, Essigsäure Acetaldehyd und Acetoin liefert.

### **III. Untersuchung von ausländischen Essigweinen, der daraus hergestellten Maische sowie dem fertigen Essig**

Zuerst haben wir zwei sog. ausländische «Essigweine» untersucht, die für die Essigfabrikation bestimmt waren. Die Analysen der beiden Weine sind in der Tabelle 2 aufgeführt.

Die chemischen Gehaltszahlen scheinen auf den ersten Blick nicht auffallend zu sein, lediglich die Extrakt- und Aschengehalte sind für derart alkoholreiche

Tabelle 2 Analyse von ausländischen Weißweinen für die Essigfabrikation

	Jugoslawischer Weißwein	Malta- Weißwein
pH-Wert	3,25	2,90
Dichte bei 20 ° C	0,9908	0,9904
Alkohol	Vol. % 13,56	12,78
Alkohol	g/l 107,1	100,9
Extrakt indirekt	g/l 20,2	17,0
Zucker (Invertzucker)	g/l 1,1	0,5
Zuckerfreier Extrakt	g/l 19,1	16,5
Gesamtsäure ber. als Weinessigsäure	g/l 4,7	6,6
Flüchtige Säure ber. als Essigsäure	g/l 0,95	0,77
Nichtflüchtige Säure ber. als Weinsäure	g/l 3,5	5,6
Asche	g/l 1,78	1,20
Glycerin	g/l 8,26	7,30
2,3-Butylenglykol	g/l 0,56	0,54
<i>Berechnung von Konstanten</i>		
K-Wert nach <i>Rebelein</i> $K = \frac{Gl \cdot Bu}{A^3}$	$3,8 \cdot 10^{-6}$	$3,8 \cdot 10^{-6}$
Extraktzahl nach <i>Seith</i> (11)		
Berechnung des natürlichen Gärungsalkohols (A) nach <i>Rebelein</i>	8,3	7,7
a) aus dem Glycerin-Gehalt (Gl): $A = 12,5 \cdot Gl$	g/l 103,3 g/l	91,3
b) aus dem Butylenglykol-Gehalt (Bu): $A = 100 \cdot \sqrt[3]{Bu}$	g/l 74,8	73,5
c) aus Gl und Bu: $A = 50 \sqrt[3]{Gl \cdot Bu}$ dito mit 10 % Toleranzgrenze nach <i>Rebelein</i>	g/l 83,3	79,0
$A = 55 \cdot \sqrt[3]{Gl \cdot Bu}$	g/l 91,6	86,9
Alkohol im Wein gefunden	g/l 107,1	100,9
Alkohol aus «Zuckerung» oder durch «Aufspriten»	g/l 15,5	14,0

Weine eher etwas niedrig. Wir berechneten nun aus den gefundenen Werten für Glycerin und 2,3-Butylenglykol nach den Formeln von *Rebelein* (6) den durch natürliche Gärung entstandenen Alkoholgehalt. Er fiel nach allen drei Formeln zu niedrig aus. Auch der sog. K-Wert lag weit unter dem von *Rebelein* angegebenen Mindestwert von  $6,0 \cdot 10^{-6}$  für natürliche Weine. Die nach *Seith* (11) berechnete Extraktzahl war ebenfalls zu niedrig. Aus diesen Berechnungen müßte geschlossen werden, daß die beiden ausländischen Weißweine aufgespritet worden sind. Der zugesetzte Alkohol berechnet sich zu ca. 2 Vol. %.

#### *Zusammensetzung der Maische und des fertigen Essigs*

Aus ungefähr gleichen Teilen der obigen beiden ausländischen Weißweine, Wasser und einer Beigabe von ca. 10 % Rotweinessig und 0,01 % Nährsalz wurde

die sog. Maische zubereitet. Die Analyse ergab die in der Tabelle 3 aufgeführten Gehaltszahlen. Der Alkoholgehalt ist durch das Verdünnen mit Wasser auf 10 Vol.-% herabgesetzt, der Gehalt an flüchtiger Säure durch den Zusatz von Essig von ursprünglich ca. 1 g/l auf 10 g/l erhöht worden, um die Essigbildung zu beschleunigen. Die Glycerin- und 2,3-Butylenglykol-Gehalte der Maische sind normal. Auffallend ist der recht ansehnliche Acetoin-Gehalt von 33 mg/l. Das Acetoin dürfte zum größten Teil aus dem zur Maische beigefügten Weinessig her-rühren.

*Tabelle 3*

*Zusammensetzung von Maische und dem daraus nach dem Submersverfahren her-gestellten weißen Weinessig*

		Maische, hergestellt aus jugoslawischem und Malta-Weißwein	Weinessig, herge-stellt nach dem Submersverfahren
pH-Wert		3,0	2,4
Dichte bei 15 ° C		0,9946	1,0224
Alkohol	Vol. %	10,10	0
Extrakt	g/l	15,80	15,10
Zucker (Invertzucker)	g/l	2,35	0,91
Zuckerfreier Extrakt	g/l	13,45	14,19
Gesamtsäure ber. als Essigsäure	g/l	13,1	110,3
Flüchtige Säure ber. als Essigsäure	g/l	10,0	107,1
Nichtflüchtige Säure ber. als Weinsäure	g/l	3,90	4,05
Asche	g/l	1,71	1,64 1,67
Glycerin	g/l	6,50	4,70 4,70
2,3-Butylenglykol	g/l	0,53	0,48
Acetoin	mg/l	33	86

*Zusammensetzung des fertigen Essigs*

Die Maische wurde im submersen Verfahren innerhalb von 48 Stunden zu Essig vergoren. Im Essigbildner befand sich noch eine gewisse Menge alter, nahezu fertig vergorener Maische, als die neue Maische eingefüllt wurde, um zu gewähr-leisten, daß die neue Maische mit einer ausreichenden Menge Essigbakterien ge-impft wird und die Essiggärung unverzüglich einsetzt. Durch das Vermischen mit einer nicht genau bekannten Menge einer anderen Maische mit ähnlicher, jedoch nicht gleicher Zusammensetzung können sich gewisse Verschiebungen in den Ge-haltszahlen ergeben. Die Zusammensetzung des fertigen Essigs ist in der Tabelle 3 angegeben. Während der Essiggärung ist der Alkohol restlos oxydiert worden. Die Ausbeute an Essigsäure betrug ca. 90 %, wie aus folgender Bilanz hervor-geht:



Aus 10,10 Vol.-% Alkohol (= 79,8 g/l) theoretisch entstehende Essigsäure	106,9 g/l
In der Maische bereits vorhandene flüchtige Säure	10,0 g/l
Flüchtige Säure im Essig theoretisch berechnet (Summe)	116,9 g/l
Flüchtige Säure im Essig gefunden	107,1 g/l
Verluste durch Verdunstung von Alkohol und Essigsäure sowie durch Oxydation von Alkohol bis zur Kohlensäure (Differenz)	9,8 g/l

Der Glycerin-Gehalt ist während der Essiggärung von 6,5 auf 4,7 g/l (um 27,7 %) gesunken. Vermutlich ist das Glycerin zum Teil oxydiert worden. Der 2,3-Butylenglykol-Gehalt wurde etwas vermindert, der Acetoin-Gehalt ist von 33 mg/l auf 86 mg/l, also recht beträchtlich angestiegen.

Die Verminderung des 2,3-Butylenglykols um 50 mg/l entspricht ziemlich genau der Vermehrung des Acetoin (53 mg/l). Hieraus könnte man schließen, daß durch Oxydation von 2,3-Butylenglykol einfach eine äquivalente Menge Acetoin entstanden ist. Wie spätere Versuche zeigten, ist dies meistens nicht der Fall. Die Reaktionen verlaufen komplizierter und wenig übersichtlich. 2,3-Butylenglykol-Verlust und gebildete Acetoin-Menge sind meistens in keinem stöchiometrischen Verhältnis zueinander. Der Acetoin-Gehalt des in obigem Ansatz erhaltenen Wein-essigs ist übrigens recht niedrig. Verdünnt man den Essig auf eine normale Konzentration von 4,5 %, so ergibt sich ein Acetoin-Gehalt von ca. 35 mg/l.

Dieser Wert liegt nach den üblichen Normen zu niedrig, er würde auf einen Zusatz von Spritessig hindeuten. Ein derartiger Zusatz ist nicht direkt erfolgt. Bei der Untersuchung der Essigweine (siehe Tabelle 2) haben wir jedoch gezeigt, daß dieselben sehr wahrscheinlich etwas aufgespritet worden sind. Auf Grund dieser Untersuchungen könnte geschlossen werden, daß aus aufgespritetem Wein Weinessig mit ungenügendem Acetoin-Gehalt entsteht. Da die Essigbildung jedoch nach dem sehr rasch arbeitenden submersen Verfahren erfolgte, besteht noch die Möglichkeit, daß die niedrigen Acetoin-Gehalte gewisser Essige auf dieses Schnell-essig-Verfahren zurückzuführen sind. Diesbezügliche Versuche werden im nächsten Abschnitt beschrieben.

#### IV. Essigfabrikation nach verschiedenen Verfahren

Um die Essigbildung und vor allem die Entstehung der Nebenprodukte zu verfolgen, haben wir jeweils aus der gleichen Maische nach zwei verschiedenen Verfahren Essig hergestellt.

Das *submerse Verfahren* erfolgte im technischen Ausmaß im industriellen Betrieb, bei einer Temperatur von 29—33 ° C, und war nach 48 Stunden beendet.

Das *Aufguß-Verfahren* führten wir labormäßig durch. In einem geräumigen Glaszylinder mit eingesetzter Porzellan-Siebplatte wurden Buchenspäne, die im Großbetrieb aus einem Essigbildner für Spritessig entnommen worden waren, eingefüllt. Die Späne enthielten die für die Essigbildung erforderlichen Essigbakterien. Vor dem Gebrauch wurden sie zweimal nacheinander während 24 Stunden in frische Maische eingelegt, um den anhaftenden Spritessig möglichst vollständig auszuwaschen. Nach dem Auswaschen wurde frische Maische über die



Späne gegossen. Im untern Raum, unter der Siebplatte, sammelte sich die Flüssigkeit an. Diese wurde täglich mehrmals abgezogen und wieder oben auf die Späne gegossen. Die Raumtemperatur schwankte zwischen 24 und 29 ° C. Bei diesem etwas primitiven Verfahren erfolgte die Essigbildung recht langsam. Von Zeit zu Zeit wurden Proben entnommen und untersucht.

### Versuche mit Rotwein-Maische

Die im Großbetrieb aus Rotwein, Wasser und etwas Essig bereitgestellte Maische hatte die in der Tabelle 4 angegebene Zusammensetzung. Der Alkoholgehalt betrug 10,4 Vol. %, die flüchtige Säure 9,4 g/l und die Gesamtsäure als Essigsäure berechnet 13,6 g/l. Die Maische enthielt ziemlich viel Glycerin (7,9 g/l) und eine für Rotwein normale Menge 2,3-Butylenglykol. Acetoin ließ sich nicht nachweisen.

Tabelle 4 Essigbildung im Submers- und Aufguß-Verfahren

	Rotwein-Maische	Submers-Verfahren (technisch)		Aufguß-Verfahren (labormäßig)		
		Zwischenprobe nach 24 Stunden	Endprodukt nach 48 Stunden	1. Zwischenprobe n. 3 Tagen	2. Zwischenprobe n. 11 Tagen	Endprodukt nach 23 Tagen
pH-Wert	3,40	3,05	2,75	—	—	2,82
Dichte bei 15 ° C	0,9987	1,0100	1,0250	—	—	1,0164
Alkohol Vol. %	10,44	5,89	0,06	—	—	2,52
g/l	82,5	46,5	0,5	—	—	19,9
Flüchtige Säure g/l	9,40	46,20	102,0	—	—	72,6
Gesamtsäure ber. als Essigsäure g/l	13,6	49,8	105,7	30,0	58,5	75,3
Nichtflüchtige Säure (Weinsäure) g/l	5,20	4,48	4,59	—	—	3,34
Extrakt indirekt g/l	26,9	27,4	23,5	—	—	22,1
Asche g/l	2,66	2,39	2,48	—	—	2,48
Glycerin g/l	7,90/7,90	7,25/7,25	6,50/6,50	6,50	6,50	6,50/6,60
2,3-Butylenglykol g/l	0,83/0,84	0,84/0,83	0,73/0,76	0,71	0,70	0,70/0,70
Acetoin mg/l	0	288/292	408/430	167	210	302/313

Die Essigbildung nach dem Submers-Verfahren verlief außerordentlich rasch. Wie die entnommene Zwischenprobe zeigte, war nach 24 Stunden nahezu die Hälfte des Alkohols oxydiert. Der Glyceringehalt war von 7,90 auf 7,25 g/l gesunken. Der Butylenglykol-Gehalt hatte nach 24 Stunden noch nicht nachweisbar abgenommen. In der gleichen Zeit waren bereits 290 mg/l Acetoin neu gebildet worden. Da der 2,3-Butylenglykol-Gehalt praktisch nicht abgenommen hatte, kann das Acetoin nicht einfach durch Oxydation von 2,3-Butylenglykol entstan-

den sein. Nach 48 Stunden war der Alkohol nahezu vollständig zu Essigsäure oxydiert worden. Der Glyceringehalt hatte nochmals deutlich abgenommen. Vermutlich wurde das Glycerin durch die Essigbakterien teilweise oxydiert. Der Butylenglykol-Gehalt im Endprodukt war gegenüber dem der Maische etwas vermindert, die Acetoinmenge war gegenüber der Zwischenprobe (290 mg/l) noch deutlich angestiegen (ca. 420 mg/l). Umgerechnet auf einen Essig normaler Stärke mit 4,5 % Gesamtsäure ergibt sich ein Acetoin-Gehalt von 177 mg/l. Dieser Wert ist durchaus normal. Er beweist, daß auch im Submers-Verfahren in Weinessig völlig normale Mengen Acetoin gebildet werden können. Der Extraktgehalt hatte nach beiden Verfahren etwas abgenommen, was auf den biologischen Abbau von Glycerin und nichtflüchtiger Säuren (Weinsäure, Apfelsäure), eventuell auch anderer Extraktstoffe zurückzuführen ist.

*Die Essigbildung nach dem Aufguß-Verfahren* verlief, wie zu erwarten war, sehr viel langsamer. Nach 23 Tagen, als der Versuch abgebrochen wurde, enthielt der Essig immer noch 2,5 Vol.-% Alkohol. Die Gärungsnebenprodukte verhielten sich im Prinzip gleich wie beim Submers-Verfahren. Der Glyceringehalt sank während der 3 ersten Tage ziemlich stark, blieb dann jedoch auf 6,5 g/l konstant. Auch der Butylenglykol-Gehalt sank ziemlich rasch auf 0,7 g/l ab und blieb dann konstant. An Acetoin wurden bereits während der ersten 3 Tage 167 mg/l gebildet. Die Acetoin-Menge stieg langsam weiter an und erreichte nach 23 Tagen einen durchaus normalen Wert von 310 mg/l. Vermutlich wäre bei der weiteren Oxydation des restlichen Alkohols noch etwas mehr Acetoin entstanden. Die während der Essigbildung entstandene Acetoin-Menge ist bedeutend größer als die verschwundene 2,3-Butylenglykol-Menge. Auch in diesem Fall kann das Acetoin nicht einfach durch Oxydation von 2,3-Butylenglykol entstanden sein. Diese Versuche mit Rotwein-Maische ergaben keine grundsätzlichen Unterschiede in der Zusammensetzung von Essig, der nach dem submersen Verfahren und Essig, der nach dem Aufguß-Verfahren über Buchenspäne bereitet worden waren. Der Acetoin-Gehalt im Essig nach dem Submers-Verfahren war sogar größer. Zu erwähnen ist noch die Tatsache, daß der Gehalt an nichtflüchtiger Säure (Wein-, Äpfel-, Milchsäure) während der Essigbildung abnimmt. Diese Säuren werden teilweise oxydiert. Ungefähr in gleichem Ausmaß nimmt der Extrakt-Gehalt ab. Beim Aufguß-Verfahren, das sehr viel länger dauert, ist die Abnahme an nichtflüchtigen Säuren und Extrakt etwas ausgeprägter als beim Submersverfahren.

#### *Versuche mit Weißwein-Maische*

Unter genau den gleichen Versuchsbedingungen wie bei der Rotwein-Maische beschrieben, haben wir Essige aus Weißwein-Maische nach den beiden Verfahren hergestellt. Die Zusammensetzung der Ausgangs-Maische, der Zwischenproben und der Essige sind in der Tabelle 5 zusammengestellt. Die Weißwein-Maische zeigte eine ähnliche Zusammensetzung wie die Rotwein-Maische in Tabelle 4. Der pH-Wert war etwas niedriger (pH = 3,0), was vermutlich auf den niedrigeren Aschengehalt und die dadurch bedingte geringere Pufferung zurückzuführen ist.

Besonders auffallend an dieser Maische war ihr Acetoin-Gehalt von 26 mg/l. Das Acetoin dürfte aus dem der Maische zugesetzten Essig stammen. Die Glycerin- und 2,3-Butylenglykol-Gehalte der Maische waren normal, sie bewegen sich innerhalb der für Weißwein üblichen Grenzen.

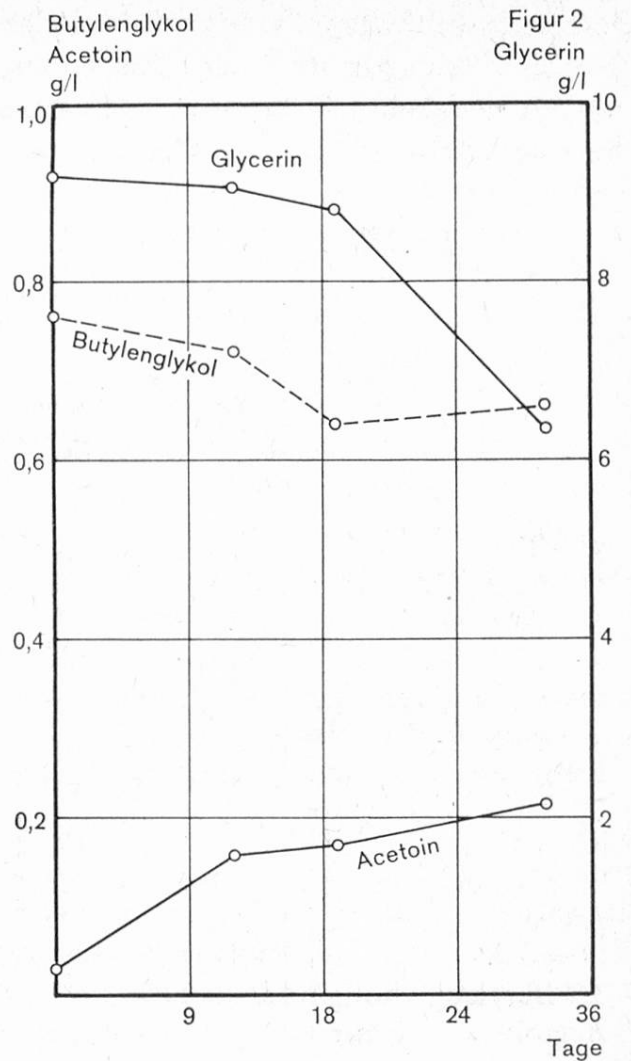
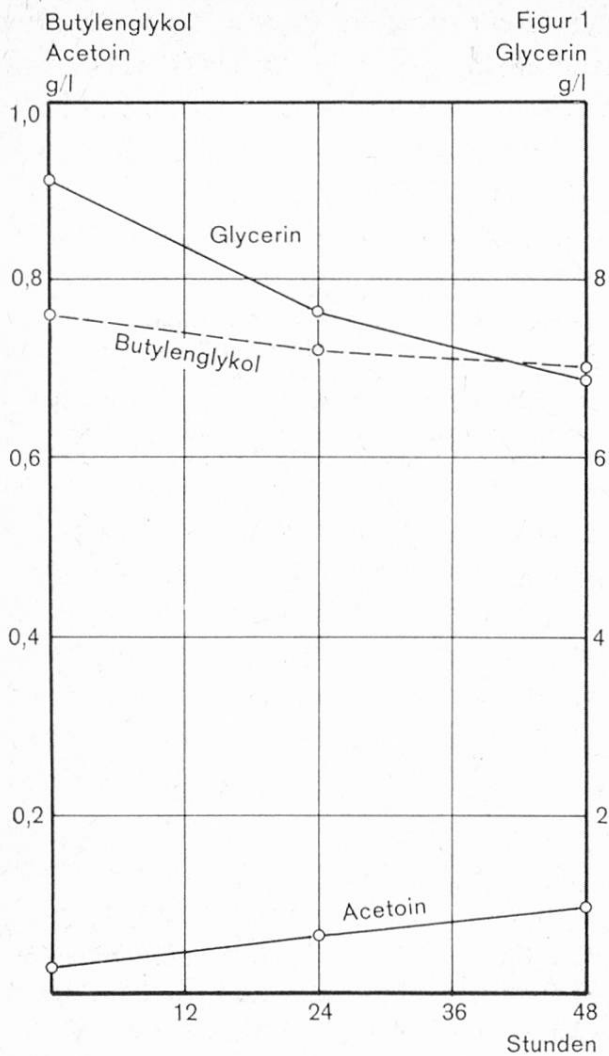
Tabelle 5 Essigbildung im Submers- und Aufguß-Verfahren

	Weißwein- Maische	Submers-Verfahren (technisch)		Aufguß-Verfahren (labormäßig)		
		Zwischen- probe nach 24 Stunden	Endprodukt nach 48 Stunden	1. Zwischen- probe nach 12 Tagen	2. Zwischen- probe nach 19 Tagen	Endprodukt nach 33 Tagen
pH-Wert	3,00	2,52	2,35	—	—	2,95
Dichte bei 15 ° C	0,9947	1,0116	1,0224	—	—	1,0212
Alkohol Vol.‰	10,18	3,88	0,06	—	—	0,21
Flüchtige Säure g/l	80,4	30,6	0,5	—	—	1,6
Gesamtsäure ber. als Essigsäure g/l	9,71	69,5	109,0	—	—	79,0
Nichtflüchtige Säure ber. als Weinsäure g/l	11,5	71,4	111,4	50,0	70,4	81,7
Extrakt, indirekt g/l	2,22	2,42	2,98	—	—	3,34
Asche g/l	16,3	16,3	14,6	—	—	23,0
Glycerin g/l	1,42	1,27	1,14	—	—	1,68
2,3-Butylenglykol g/l	9,15/9,06	7,60/7,70	6,90/6,80	9,04	8,80	6,36/6,36
Acetoin mg/l	0,76/0,76	0,72/0,72	0,69/0,71	0,72	0,64	0,66/0,67
	26	64	95	157,5	168,50	214/214

Beim Submers-Verfahren verlief die Essigbildung wiederum sehr rasch. Nach 24 Stunden war bereits mehr als die Hälfte des ursprünglich vorhandenen Alkohols oxydiert, nach 48 Stunden enthielt der Essig nur noch Spuren von Alkohol. Die Gehalte an Glycerin- und 2,3-Butylenglykol haben im Verlauf der Essiggärung deutlich abgenommen. Acetoin wurde ebenfalls gebildet, die im Endprodukt vorhandene Menge (95 mg/l) war allerdings nicht besonders hoch. Umgerechnet auf einen Essig mit 4,5 ‰ Gesamtsäure ergibt sich ein Acetoin-Gehalt von nur 38 mg/l. Dieser Essig müßte nach den allgemein üblichen, von *Mohler* und *Hämmerle* (3) aufgestellten Normen als verfälscht angesehen werden, weil der Acetoin-Gehalt ganz wesentlich unter dem Grenzwert von 50 mg/l liegt.

Beim Aufguß-Verfahren über Buchenspänen verlief die Essigbildung wiederum sehr langsam. Nach 33 Tagen, als der Versuch abgebrochen wurde, war sie noch nicht vollständig beendet, der Essig enthielt noch 0,2 Vol.‰ Alkohol. Die Essigausbeute im Aufgußverfahren war viel geringer als im submersen Verfahren, weil im offenen Gefäß beträchtliche Mengen von Alkohol und Essigsäure verdunsten können. Die Gehalte an 2,3-Butylenglykol und Glycerin nahmen in ähnlicher Weise ab, wie beim Submers-Verfahren. Im Aufguß-Verfahren wurden jedoch





Veränderung der Gärungsnebenprodukte bei der Essiggärung von Weißwein-Maische nach verschiedenen Verfahren.

viel größere Mengen Acetoin gebildet als beim submersen Verfahren. Die Schlußprobe nach 33 Tagen enthielt mehr als die doppelte Menge Acetoin als der im Submers-Verfahren gebildete Weißweinessig. Die Aschen- und Extraktgehalte im Endprodukt waren merklich erhöht. Zweifellos hat der Essig aus den Buchenspänen Mineralstoffe und Extraktstoffe herausgelöst. Die Veränderungen der Gärungsnebenprodukte, Glycerin, 2,3-Butylenglykol und Acetoin beim Submers-Verfahren und beim Aufguß-Verfahren sind als Funktion der Zeit in den Figuren 1 und 2 dargestellt. Die Glycerin- und Butylenglykol-Gehalte nehmen während der Essigbildung allmählich ab, der Acetoingehalt steigt stetig an. Ganz ähnliche Kurven erhält man übrigens, wenn die Gärungsprodukte als Funktion der entstandenen Essigsäure dargestellt werden.

Diese Versuchsserie mit Weißwein-Maische scheint zu beweisen, daß beim submersen Verfahren aus der gleichen Maische viel weniger Acetoin entsteht als nach

anderen, langsamer verlaufenden Gärverfahren. Warum das so ist, läßt sich vorläufig nicht erklären. Die Reaktionsmechanismen bei der Essiggärung und die verschiedenen Nebenreaktionen sind derart kompliziert, daß jede Erklärung eine Spekulation bleibt. Es wäre möglich, daß die Acetoin-Bildung aus irgendwelchen Gründen unter den Gärbedingungen im Submers-Verfahren stark verzögert ist. Es wäre aber auch denkbar, daß das Acetoin sofort weiter oxydiert wird. In gewissen Fällen werden auch im submersen Verfahren ganz normale Acetoin-Mengen gebildet, wie aus den Versuchen mit Rotwein-Maische in Tabelle 4 hervorgeht.

### Versuch mit synthetischer Maische

Um die Essiggärung und vor allem das Verhalten der Nebenprodukte der Gärung bei der Spritessig-Bildung zu verfolgen, haben wir Versuche mit zwei künstlich hergestellten Maischen angesetzt. Bei der Spritessig-Bildung sollen bekanntlich nur Spuren von Acetoin gebildet werden. Die Zusammensetzung der Maischen ist in der Tabelle 6 angegeben. Die Maische A enthält lediglich Trinkfeinsprit, Essigsäure, etwas Nährsalze und «Acetopep», ein Präparat auf Malzextraktbasis

Tabelle 6 Zusammensetzung der synthetischen Essig-Maischen

	A Sprit-Maische	B Sprit-Maische mit Glycerin und 2,3-Butylenglykol
Trinkfeinsprit 95 Vol.‰	216 ml	216 ml
Eisessig 99—100 ‰	25 ml	25 ml
Nährsalz für Weinessiggärung	0,2 g	0,2 g
Acetopep für Essigspritgärung (Trockensubstanz = 60 ‰)	0,4 g	0,4 g
2,3-Butylenglykol (100 ‰ig)	—	1,6369 g
Glycerin (88 ‰ig)	—	19,1299 g
Leitungswasser	ca. 759 ml	ca. 738 ml
Endvolumen (Meßkolben)	2000 ml	2000 ml

mit organischen Nährstoffen, welche die Entwicklung der Essigbakterien begünstigen.

Zu Maische B wurden außerdem noch Glycerin und 2,3-Butylenglykol in Mengen hinzugefügt, wie sie in echter Wein-Maische vorkommen. Sie entspricht somit in ihrer Zusammensetzung annähernd einer echten, aus Wein hergestellten Maische. Die Glycerin- und 2,3-Butylenglykol-Gehalte in der Maische B wurden noch analytisch kontrolliert. Die nach der Methode *Rebelein* gefundenen Werte stimmten befriedigend mit den aus der Rezeptur berechneten überein, wie die Zahlen in Tabelle 7 zeigen.

Tabelle 7 Glycerin- und Butylenglykol-Bestimmung in Maische B

	Glycerin g/l	2,3-Butylenglykol g/l
Berechnet aus der Rezeptur	8,4	0,82
Gefunden 1. Bestimmung	8,2	0,73
Gefunden 2. Bestimmung	8,3	0,75

Beide Maischen wurden labormäßig im Aufguß-Verfahren (Spanverfahren) zu Essig vergoren. Dazu benützten wir die gleichen Buchenspäne, welche bereits für die Essiggärung der roten und weißen Wein-Maischen gedient hatten. Siehe Tabellen 4 und 5.

Um Reste von den vorangegangenen, vergorenen Essigen zu entfernen (Schleimstoffe, Acetoin, usw.) wurden die Buchenspäne je 3mal mit ca. 300 ml Synthesemaische A bzw. B gründlich ausgewaschen. Die Kontaktdauer der «Waschmaische» mit den Buchenspänen betrug pro Waschvorgang  $\frac{1}{2}$ —1 Tag. Trotz dieser Vorbereitung verfärbten sich die farblosen Maischen (A + B), nachdem sie einige Tage in Kontakt mit den Spänen waren, rötlich. Eine vollständige Entfernung der Weinfarbstoffe und vermutlich auch anderer Verbindungen aus den Buchenspänen war somit nicht möglich. So ist beispielsweise der Aschengehalt während der Essigbildung über den Buchenspänen von ursprünglich ca. 0,05 g/l in der Maische auf 0,4 g/l im Endprodukt angestiegen.

Die Essigbildung erfolgte in beiden Maischen glatt, erforderte jedoch ziemlich viel Zeit. Nach 4 Wochen, als die Versuche abgebrochen wurden, waren immer noch geringe Mengen Alkohol (0,2—0,3 Vol.%) vorhanden. Die Essigausbeute war nicht sehr gut (ca. 60 % der Theorie). Vermutlich sind durch Verdunstung von Alkohol und Essigsäure beträchtliche Verluste entstanden. In der reinen Spritmaische wurden während der Essiggärung nur Spuren von Acetoin gebildet (Tabelle 8). In der Maische B dagegen, die Glycerin und 2,3-Butylenglykol enthielt, sind beträchtliche Mengen Acetoin (80 mg/l) gebildet worden (Tabelle 9). Für die Entstehung größerer Mengen von Acetoin scheint es demnach unerlässlich zu sein, daß die Maische 2,3-Butylenglykol enthält. Ein Teil des Glycerins und des 2,3-Butylenglykols der Maische sind während der Essiggärung umgewandelt worden. Ob das Acetoin durch Oxydation aus dem 2,3-Butylenglykol entstanden ist, oder ob seine Bildung zum Teil auf andere, kompliziertere Reaktionen zurückzuführen ist, läßt sich nicht entscheiden. Auf Grund unserer Analysen ist bei der Essiggärung in Maische B eher etwas mehr Acetoin entstanden als der Verminderung des 2,3-Butylenglykol-Gehaltes entsprechen würde. Auch bei früheren Versuchen mit Weinessig-Maischen (Tabelle 5) wurde festgestellt, daß während der Essiggärung die Acetoin-Bildung wesentlich größer ist als die 2,3-Butylenglykol-Abnahme.

Zwischen Acetoin-Bildung und 2,3-Butylenglykol-Verminderung besteht keine direkte Korrelation. Trotzdem scheint zur Bildung größerer Mengen von Acetoin die Anwesenheit von 2,3-Butylenglykol in der Maische unerlässlich zu sein.



Tabelle 8 Essigbildung aus Sprit-Maische nach dem Aufguß-Verfahren

	Ausgangs- Maische A (Trinksprit)	1. Zwischen- probe nach 17 Tagen	2. Zwischen- probe nach 29 Tagen	Endprodukt nach 48 Tagen
pH-Wert	3,12	2,70	2,50	2,45
Dichte bei 15 ° C	—	—	—	1,0127
Alkohol	Vol.‰ 10,44	—	—	0,34
Alkohol	g/l 82,5	—	—	2,70
Gesamtsäure ber. als Essigsäure	g/l 13,0	38,4	61,2	76,2
Essigausbeute in ‰	0	—	—	60,8
Extrakt indirekt	g/l 0,30	—	—	4,6
Extrakt direkt	g/l 0,37	—	—	4,4
Glycerin	g/l 0	—	—	—
2,3-Butylenglykol	g/l 0	—	—	—
Acetoin	mg/l 0	—	—	Spuren
Asche	g/l 0,08	—	—	0,48

Tabelle 9

Essigbildung aus Sprit-Maische mit Zusatz von Glycerin und 2,3-Butylenglykol nach dem Aufguß-Verfahren

	Ausgangs- Maische B mit Trinksprit und Zusatz von 2,3-Butylen- glykol und Glycerin	1. Zwischen- probe nach 17 Tagen	2. Zwischen- probe nach 29 Tagen	Endprodukt nach 34 Tagen
pH-Wert	3,12	2,65	2,45	2,45
Dichte bei 15 ° C	—	—	—	1,0160
Alkohol	Vol.‰ 10,44	—	—	0,21
Alkohol	g/l 82,5	—	—	1,60
Gesamtsäure ber. als Essigsäure	g/l 13,0	48,4	76,0	80,0
Essigausbeute in ‰	—	—	—	63,6
Extrakt indirekt	g/l 9,6	—	—	10,3
Extrakt direkt	g/l 6,9	—	—	10,5
Glycerin	g/l 8,20 8,30	8,40	8,40	7,95 8,05
2,3-Butylenglykol	g/l 0,73 0,75	0,72	0,70	0,70 0,68
Acetoin	mg/l 0	39	50	80,5 79,3
Asche	g/l 0,05	—	—	0,41 0,43

## V. Untersuchungsmethoden

Wir haben für unsere Essiganalysen nach folgenden Untersuchungsmethoden gearbeitet:

*Dichte*, pyknometrisch bei 15 ° C.

*Alkohol*, nach der Destillationsmethode; *Hadorn* und *Jungkunz* (14).

*Extrakt*. Der Extrakt wurde in der Regel indirekt aus der Dichte, dem Alkohol und dem Gehalt an flüchtiger Säure nach *Pritzker* und *Jungkunz* (18) berechnet. In einigen Fällen wurde zur Kontrolle auch das direkte Verfahren nach *Großfeld* (19) angewandt. 25 oder 50 ml Essig wurden in einer Platinschale auf dem Wasserbad zur Trockne verdampft, der Rückstand 2mal mit je 50 ml Wasser verdünnt und wieder eingedampft, schließlich bei 100 ° C getrocknet und gewogen.

*Flüchtige, nichtflüchtige und Gesamtsäure*. Die flüchtige Säure wurde aus 10 ml Essig mit Wasserdampf abdestilliert.

Anschließend haben wir im Destillat die flüchtige und im Destillationsrückstand die nichtflüchtige Säure mit 0,1-n Natronlauge titriert. Die Gesamtsäure berechnet sich aus der Summe von flüchtiger und nichtflüchtiger Säure; siehe *Hadorn* und *Jungkunz* (14).

*Acetylmethylcarbinol*, nach *Jungkunz* 15).

*Glycerin und 2,3-Butylenglykol*. Wir arbeiteten nach der kolorimetrischen Methode von *Rebelein* (16) ohne spezielle Vorbehandlung des Essigs. Die Entfernung der Essigsäure vor der Glycerin- und Butylenglykol-Bestimmung durch Destillation, wie dies *Mohler* und *Hämmerle* (3) empfehlen, hat sich nicht bewährt. Mit der Essigsäure werden stets auch merkliche Mengen Butylenglykol abdestilliert. Bei der Destillation einer Essigprobe in der Apparatur nach *Antonacopoulos* (17) betrug der Butylenglykol-Verlust 45 %. Bei der Destillation mit *Vigreux*-Aufsatz nach *Mohler* und *Hämmerle* (3) betrug der Butylenglykol-Verlust noch 5,8 %. Weil Essig bedeutend mehr Gesamtsäure enthält als Wein, haben wir die zur Bariumhydroxyd-Fällung verwendete Menge Bariumhydroxyd von 5 g auf 6—7 g erhöht. Wir verarbeiteten je 10 ml Essig und verfahren im übrigen genau nach der Arbeitsvorschrift von *Rebelein*.

Der Acetoin-Gehalt des Essigs stört die Glycerin- und Butylenglykol-Bestimmung nach *Rebelein* nicht merklich. Um dies zu prüfen, haben wir zu Wein, in welchem bekanntlich Acetoin nicht vorkommt, bekannte Mengen Acetoin zugesetzt. Durch den Acetoinzusatz wird die gefundene Glycerin-Menge nicht, die Butylenglykol-Menge nur unbedeutend beeinflusst, wie die Zahlen in der Tabelle 10 zeigen.

Tabelle 10

## Glycerin- und Butylenglykol-Bestimmung in Weißwein vor und nach Acetoin-Zusatz

	Glycerin g/l	2,3-Butylenglykol g/l
Fendant ohne Zusatz	6,80	0,60
Fendant mit Zusatz von 500 mg/l Acetoin	6,80	0,63

## Zusammenfassung

1. Gewisse, nach dem *submersen* Gärverfahren gewonnene Weinessige enthalten auffallend wenig Acetoin (10—20 mg/l. Alle übrigen Kennzahlen, wie Extrakt- und Aschengehalt, 2,3-Butylenglykol- und Glyceringehalte dieser Essige sind normal.

2. Rote und weiße Wein-Maischen, deren Zusammensetzung genau bekannt war, wurden im industriellen Betrieb nach dem *submersen* Gärverfahren zu Essig verarbeitet. Aus Proben der gleichen Maische wurden labormäßig nach dem *Aufgußverfahren auf Buchenspänen* Essige hergestellt. In beiden Fällen ist der Gärverlauf analytisch verfolgt und vor allem das Verhalten der Gärungsnebenprodukte (Glycerin, Butylenglykol, Acetoin) während der Essigbildung studiert worden.

3. Die Glycerin- und Butylenglykol-Gehalte nehmen während der Essiggärung ab. Die Art des Essigbildungsverfahrens kann die Menge des gebildeten Acetoin stark beeinflussen. Bei der *submersen* Essigherstellung aus Wein-Maischen entstehen gelegentlich nur sehr geringe Mengen Acetoin, nach dem *Aufguß-Verfahren* dagegen werden in der gleichen Maische bedeutend größere Mengen Acetoin gebildet.

4. Für die Entstehung des Acetoin im Weinessig ist die Zusammensetzung der Ausgangs-Maische von Bedeutung. Die Anwesenheit von Butylenglykol scheint für die Entstehung größerer Mengen Acetoin unerlässlich zu sein. Zwischen der bei der Essiggärung umgewandelten 2,3-Butylenglykol-Menge und dem gebildeten Acetoin scheint kein direkter Zusammenhang zu bestehen.

5. Labormäßig wurden aus «synthetischen» Maischen nach dem *Aufgußverfahren* zwei Spritessige hergestellt. Aus einer Maische, die lediglich Alkohol, Wasser, Essigsäure, etwas Malzextrakt und Nährsalze enthielt, entstand ein Spritessig, der nur Spuren von Acetoin enthielt. Fügte man zu dieser Sprit-Maische noch etwas Glycerin und 2,3-Butylenglykol hinzu, so wurden auch in dem daraus entstandenen Spritessig merkliche Mengen Acetoin gefunden.

## Résumé

1. Certaines vinaigres de vin, obtenus d'après le procédé de fermentation par immersion, contiennent remarquablement peu d'acétoïne (10—20 mg par litre). Les chiffres des autres éléments tels que la teneur en extrait, en cendres, en butylèneglycol et en glycérine sont normaux.

2. Des moûts de vins rouges et blancs, dont la composition était parfaitement connue, ont été transformés en vinaigre en exploitation industrielle d'après le procédé de fermentation par immersion. Avec des échantillons des mêmes moûts, du vinaigre a été produit en laboratoire d'après le procédé par remplissage. Dans les deux cas, le processus de fermentation a été analysé et nous avons surtout suivi le comportement des produits annexes de fermentation (glycérine, butylèneglycol, acétoïne).



3. La teneur en glycérine et en butylèneglycol diminue durant la fermentation suivant le processus de formation du vinaigre. La quantité d'acétoïne peut-être très différente suivant le genre de procédé d'obtention du vinaigre. Dans la fabrication du vinaigre par immersion à base de moût de vin, il ne se forme parfois que très peu d'acétoïne. D'après le procédé par remplissage en revanche, nous trouvons dans les mêmes moûts plus d'acétoïne.

4. Pour la formation d'acétoïne dans le vinaigre de vin, la composition du moût de base est extrêmement importante. La présence de butylèneglycol semble indispensable pour produire de plus fortes quantités d'acétoïne. Il ne semble pas y avoir de rapport direct entre la quantité de butylèneglycol, transformée lors de la fermentation du vinaigre, et l'acétoïne que l'on y trouve.

5. En laboratoire, deux vinaigres d'alcool ont été produits par le procédé par remplissage de moûts «synthétiques». De l'un de ces moûts qui ne contenait que de l'alcool, de l'eau, de l'acide acétique et un peu d'extrait de malt et de sels, nous avons obtenu un vinaigre d'alcool qui ne contenait que des traces d'acétoïne. En ajoutant à la solution de base un peu de glycérine et de butylèneglycol, la quantité d'acétoïne produite s'est révélée beaucoup plus importante.

### Summary

1. Certain wine vinegars, prepared by the submerged acetous fermentation procedure, have a remarkably low content of acetoin (10—20 mg/l), although the contents of all of the other constituents are normal.

2. The acetous fermentation of red and white wine mashes was studied. It seems that the presence of 2,3-butylene glycol is necessary for the production of greater quantities of acetoin.

### Literatur

1. Pritzker J. und Jungkunz R.: ZUL **60**, 484 (1930).
2. Pritzker J.: Diese Mitt. **25**, 104 (1934).
3. Mohler H. und Hämmerle W.: Diese Mitt. **28**, 297 (1937).
4. Toth E.: ZUL **82**, 439 (1941).
5. Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 3. Aufl., Bd. **6**, S. 773, München, Verlag Urban und Schwarzenbach (1955).
6. Rebelein H.: ZUL, **105**, 403 (1957).
7. Kielhöfer E. und Würdig G.: ZUL **114**, 376 (1961).
8. Hennig K. und Lay A.: ZUL **111**, 505 (1959/60).
9. Prillinger F. und Paul F.: Jubiläumschrift der Höheren Bundeslehr- und Versuchsanstalt für Wein- und Obstbau, Klosterneuburg 1960, S. 114.
10. De Francesco Fr., Marghesi M. und Biagio C.: Boll. lab. chim. provinc. **10**, 400 (1959).
11. Seith H., Mitt. Bl. CDCh. Fachgr. Lebensm. Chem. **12**, 28 (1958) Referat in ZUL, **109**, 206 (1959).
12. Blumenthal A.: Diese Mitt. **52**, 59 (1961).
13. Dupuy P. und Mangenet J.: Ann. Technol. agric. **12**, 5 (1963).
14. Hadorn H. und Jungkunz R.: Diese Mitt. **42**, 55 (1951).
15. Jungkunz R.: Diese Mitt. **31**, 213 (1940).
16. Rebelein H.: ZUL **105**, 296 (1957).
17. Antonacopoulos N.: ZUL **113**, 113 (1960).
18. Pritzker J. und Jungkunz R.: Diese Mitt. **17**, 53 (1926).
19. Großfeld J., Anleitung zur Untersuchung der Lebensmittel, S. 308 (1927), Verlag J. Springer, Berlin.