

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

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 42 (1951)

Heft: 6

Artikel: Zur Bestimmung der Art vergorener und unvergorener pflanzlicher Produkte

Autor: Grosbüsch, J.

DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-982477>

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: 06.05.2025

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

Zur Bestimmung der Art vergorener und unvergorener pflanzlicher Produkte

Von J. Grosbüsch

eh. Vorsteher der staatl. landw. Versuchsanstalt und des staatl. Gärungslaboratoriums
Ettelbrück (Luxemburg)

A. Die Bestimmung der Herkunft von Gärungsprodukten

Vor längerer Zeit wurde in einem Preisausschreiben die Ausarbeitung eines Verfahrens gewünscht, das die Unterscheidung von Korn- und Kartoffelbranntwein mit einfachen Laboratoriumsmitteln ermöglicht. Dem Verfasser der vorliegenden Arbeit war es damals gelungen, den Forderungen des Preisausschreibens weitgehend gerecht zu werden und die gewünschte Unterscheidung auf chemischem Wege zu erreichen.

Im Anschluss an diese Untersuchungen machte ich die Beobachtung, dass ein aus Roggenmehl hergestellter schwach alkalischer Auszug Kornbranntwein trübte, nicht hingegen Kartoffelbranntwein. Es lag nahe, daraufhin andere alkoholische Produkte mit demselben Roggenauszug zu prüfen. Zu meiner Überraschung konnte ich feststellen, dass er unter denselben Versuchsbedingungen in keinem andern Gärprodukt eine Trübung hervorrief. Besonderes Interesse boten in dieser Hinsicht die vergorenen Trauben (Weine) und Obstarten (Obstweine), die, mit Roggenauszug versetzt, klar blieben. Derselbe Auszug verhält sich ähnlich in den verschiedensten Branntweinen, die alle, bis auf Kornbranntwein (oder Kornspiritus), unter denselben Versuchsbedingungen auf den Kornauszug negativ reagierten, also keine Trübung zeigten. Damit war ein spezifisches Kornreagens gefunden, welches gestattet, aus Korn mittels Gärung entstandene alkoholische Produkte von solchen irgendwelcher anderer Herkunft zu unterscheiden.

Der dabei eingeschlagene Weg wurde sodann zur Identifizierung anderer alkoholischer Flüssigkeiten benutzt. Zur Herstellung der verschiedenen Auszüge wurde, wie bei der Roggenpflanze, jeweils der Same, bzw. der Kern der entsprechenden Früchte herangezogen. Schon die ersten Versuche lieferten überraschende Ergebnisse. Apfelkerne wurden fein zerstossen und mit verdünnter Natronlauge ein Auszug aus ihnen hergestellt. Das aus vergorener Apfelmaische oder aus Apfelwein gewonnene Destillat ergab, mit dem Auszug versetzt, eine starke Trübung. Auch diese ist spezifisch, denn weder in Korndestillat noch in den Destillaten anderer vergorener Fruchtsäfte ruft das Apfelkernextrakt die erwähnte Trübung hervor, nachdem in jedem einzelnen Fall unter denselben Versuchsbedingungen gearbeitet wurde. So entsteht die Trübung z.B. nicht in destilliertem Wein. Damit lässt sich auf einfache Weise Apfelwein in Traubenwein nachweisen, vielleicht sicherer als mit der Sorbitmethode.

Traubenkerne liefern einen Auszug, der spezifisch auf Weindestillate wirkt und durch deren Trübung ein Kennzeichen für Weine und weinenthaltende Flüssigkeiten liefert. Welche praktische Bedeutung dieses Ergebnis hat, braucht nicht weiter betont zu werden. Man denke nur an die Untersuchung der Weine, der Weinbrände, Weinbrandverschnitte, Cognac usw.

Auch die Unterscheidung sämtlicher Branntweine kann in Zukunft auf eine neue Basis gestellt und wesentlich vereinfacht werden. Steinobstkernextrakte trüben nur Destillate von vergorenen Zwetschen, Schlehen, Kirschen, Mirabellen, nicht aber solche von vergorenem Kernobst, Trauben, Roggen oder Kartoffeln. Selbst die verschiedenen Steinobstarten lassen sich in ihren Destillaten voneinander unterscheiden.

Welche Vorgänge mögen sich beim Zusammentreffen der Kernextrakte mit den entsprechenden Destillaten abspielen?

Auf den ersten Blick scheinen nähere Beziehungen zwischen der Zusammensetzung der Extrakte und derjenigen der Destillate nicht zu bestehen. Jedenfalls spielen die Eiweisstoffe im Aufbau der Samen eine Hauptrolle. Sie sind als spezifisch artbedingt anzusehen. Das Extraktionsmittel — eine wässrige, schwach alkalische Lösung — enthält Sameneiweiss, dessen Natur im einzelnen schwer zu ermitteln ist. In den meisten Teilen der Pflanzen sind Eiweisskörper nur in geringen Mengen anzutreffen, und nur die als Reservestoffe für den Embryo in den Samen der Kulturgewächse vorhandenen Eiweisstoffe sind eingehender studiert worden. Sie sind einfache Eiweisskörper, indessen enthalten die Samen grosse Mengen von anorganischen Phosphaten und organischen Phosphatiden sowie Nucleinsäuren, die von den Eiweisskörpern oft schwer zu trennen sind. Weiterhin zeichnen sich die Samen durch ihren verhältnismässig hohen Gehalt an Salzen, anorganischen und organischen Säuren und Basen aus, wodurch die Untersuchung des Sameneiweisses erschwert wird.

Die verschiedenen Destillate waren bis heute auf chemischem Wege kaum voneinander zu unterscheiden. Auch die Ermittlung der bekannten Esterzahlen zur Beurteilung einzelner Branntweine kann nur Anhaltspunkte für die Qualitäts- und Reinheitsprüfung geben. Für Weine und Branntweine kommt man auch heute noch nicht ohne Geschmacks- und Geruchsprüfungen aus. Wie verschieden dieselben Kostproben von den besten Sachverständigen beurteilt werden, ist bekannt. Die Bedeutung der Sinnenprüfung weist darauf hin, dass gerade das Studium der Bouquet- und Aromastoffe auf diesem Gebiet erfolversprechend sein dürfte.

Über die Entstehung und Zusammensetzung dieser Stoffe finden sich in der Literatur Angaben, die in diesem Zusammenhang von besonderem Interesse sind. Vom Wein wissen wir, dass sein Bouquet sich nach der Gärung und beim Lagern entwickelt, dass es sich aus Geschmacksstoffen der Traube, aus Stoffen, die durch Edelfäule entstehen, und aus den bei der Gärung sich bildenden Weinfuselölen zusammensetzt. Den Hauptbestandteil der Fuselöle bildet der Amylalkohol. Dieser entsteht bei der Gärung aus Leucin, das durch die Lebenstätigkeit

der Hefe desaminiert wird. Dabei hat sich gezeigt, dass das abgebaute Leucin nicht dem Eiweiss der Hefe, sondern den Eiweissstoffen der Maischmaterialien entstammt. Leucin gehört in die Gruppe der Aminosäuren, die von besonderem Interesse sind, weil sie als kleinste Bausteine der Eiweisskörper gelten, bei deren Abbau sie frei werden. Jede Eiweissart besitzt eine bestimmte und sich gleichbleibende Zusammensetzung aus Aminosäuren, wodurch sie sich von jedem andern Eiweiss unterscheidet. Es ist darauf hingewiesen worden, dass sogar Sameneiweisse von zwei verschiedenen Arten einer und derselben Gattung als verschieden voneinander anzusehen sind, so zwar, dass die Zusammensetzung des Sameneiweiss als Artmerkmal dienen dürfte.

Es ist bekannt, dass die Nebenprodukte der alkoholischen Gärung, die Fuselöle, Geschmacks- und Geruchsstoffe, nichts mit der Umwandlung von Zucker in Alkohol und Kohlensäure zu tun haben, sondern auf den Eiweissabbau zurückzuführen sind. Dieser beginnt mit der Spaltung des Eiweisses durch Fermente in Aminosäuren, die dann weiter in wichtige sekundäre Umwandlungsprodukte zerlegt werden. Die durch Gärung entstandenen alkoholischen Flüssigkeiten enthalten mithin eine Reihe von Abbauprodukten des im Samen enthaltenen Eiweisses. Da dieses für die einzelne Pflanzengattung oder Art spezifisch ist, darf angenommen werden, dass dessen in der vergorenen Flüssigkeit auftretende Spaltprodukte charakteristisch oder spezifisch für diese Flüssigkeit sind. Diese Überlegungen weisen auf den Weg, der zur Klärung der beim Zusammentreffen von Samenextrakt und Destillat zunächst sehr auffälligen Erscheinungen beitragen könnte.

Die Spezifität der einzelnen Reaktionen lässt daran denken, dass eventuell gewisse, im Samenextrakt gelöste Eiweisskörper zu den ihnen entsprechenden Spaltprodukten im Destillat in nähere Beziehung treten. Die dabei entstehenden Trübungen sind kolloidaler Natur und in ihrer Zusammensetzung schwer zu erfassen. Vielleicht findet eine Reaktion von im Extrakt gelösten, spezifischen Stoffen mit Spaltprodukten derselben Art unter Ausflockung statt, während artfremde Spaltprodukte in irgend einer Weise geringere Affinität dazu zeigen.

Versuche

I. Destillate von vergorenen stärkehaltigen Körpern

Herstellung von Roggenmehlextrakt. Ca. 0,1 g fein gemahlenes Roggenschrot wird mit 100 cm³ einer Mischung von 50 cm³ $\frac{n}{100}$ NaOH und 50 cm³ neutralem Äthylalkohol geschüttelt und möglichst klar filtriert.

Von dem Filtrat gibt man 1 oder einige Tropfen zu nieder- oder höherprozentigem Kornbranntwein oder Kornspiritus. Es tritt sofort oder nach kurzer Zeit eine schwache bis stärkere Trübung ein. Das Destillat (Branntwein) soll

schwach sauer (Methylrot) sein und durch Zusatz des schwach alkalischen Extraktes nicht alkalisch werden. Es wird darauf entweder kalt oder nach Erhitzung und nachfolgender Abkühlung durch ein besonders hartes Filter gegeben. Zur Benutzung kamen hier immer nur SS 602 e.h. in Frage. Eine im Filtrat verbleibende Trübung oder Opaleszenz weist auf die Kornnatur des Destillates hin.

Wiederholt man den Versuch unter genau denselben Bedingungen mit Destillaten anderer Herkunft, z.B. Mais, Kartoffeln, Wein, Obstwein usw., und demselben Roggenextrakt, so tritt die erwähnte Trübung nicht ein, oder sie wird nach der Filtration verschwunden sein.

Zu den Versuchen wurden gewöhnlich 5 cm³ Destillat benutzt. Dasselbe soll völlig klar sein. Die bei niedrigprozentigen Branntweinen leicht auftretenden Trübungen durch Vor- oder Nachlaufprodukte wurden nötigenfalls mit reinem neutralem Alkohol beseitigt. Dabei stellte sich nachträglich heraus, dass 50- und höherprozentige Destillate sich zur Durchführung der Versuche am besten eignen und in den meisten Fällen die Filtration entbehrlich machen.

Die benutzten Korndestillate waren von verschiedenster Herkunft und sehr unterschiedlichem Reinheitsgrad. So wurden geprüft:

- Luxemburger Kornbranntwein, 50 Vol.-% Alkohol
- Mutterkorn (viel Kornfuselöl enthaltendes Halbfabrikat)
- Kartoffelbranntwein (mit ansteigenden Mengen Mutterkorn)
- Korntrinkbranntwein, hoch- und niedrigprozentig (deutsches Erzeugnis)
- Kornsprit Dresden, verdünnt
- Genever 50 % (belgischer Trinkbranntwein)
- Kornrauhbrand
- Kornlutter und Kornblase
- Kornbranntwein gemischt mit Haferbranntwein
- Korn (Westfalen) aus mittlerer Brennerei, mit ausgeprägtem Kornaroma
- Korne (Westfalen) aus Grossbetrieb, der sehr hoch reinigt, mit leichtem und hohem Kornaroma
- Korn im Laboratorium hergestellt, Vorlauf
- derselbe, Mittel- und Nachlauf

Zum Vergleich herangezogene Destillate anderer Ausgangsprodukte (Mais, Weizen, Kartoffel usw.) wurden unter den gleichen Bedingungen (gleicher Alkoholgehalt, gleiche Fraktionsstufe, gleicher Säuregrad) mit Extrakten von Mais, Weizen, Kartoffeln versetzt. Dabei stellte sich heraus, dass auch die letzteren spezifisch auf die ihnen entsprechenden Destillate einwirkten, dass z.B. Maisextrakt eine Trübung nur in Maisdestillaten hervorrief, Kartoffelextrakt eine solche nur in Kartoffeldestillaten, Weizenextrakt nur in Weizendestillaten.

Aus Hunderten von Versuchen seien einige als Beispiele herausgegriffen, die sich wie folgt darstellen lassen. Die Intensität der Trübung bzw. Opaleszenz wird dabei mit einem oder mehreren Kreuzen bezeichnet.

Tabelle 1

Nr.	Destillat 5 cm ³	Her- kunft	Vol. % Alkohol	Tropfen Extrakt	Trübung mit Extrakt von							
					Roggen	Mais	Hafer	Weizen	Kartoffel	Birne	Zwetsche	Traube
1	Kornbranntwein	Labor.	13	5	++				0			
	Kartoffelbranntwein		13	5	0				++			
2	Kornbranntwein	Luxemburg	25	5			0					
	id. + Hafer		25	5			++					
3	Kornbranntwein	id.	32	2	+++	+						
	Maisbranntwein	id.	32	2	+	+++						
4	Kornsprit	Dresden	20	3	+				0			
	Kartoffelsprit	Luxemburg	20	3	0				+			
5	Kornbranntwein	id.	20	1	+			+				
	Weizenbranntwein	id.	20	1	++			+++				
	Apfelbranntwein	id.	20	1	0			0				
6	Kornbranntwein	id.	50	10	++					0	0	0
	Tresterbranntwein	id.	50	10	0					0	(+)	++
	Birnbranntwein	id.	50	10	0					+	(+)	(+)
	Zwetschbranntwein	id.	50	10	0					+	++	(+)
7	Kornbranntwein	Westfalen	30	2	++	0						
	Maisbranntwein	Wien	30	2	0	++						

In dieser Zusammenstellung mag zuerst auffallen, dass die Zahl der zugesetzten Extraktropfen innerhalb weiter Grenzen schwankt. Doch werden die Trübungserscheinungen in den verschiedenen Destillaten von andern Faktoren, wie geringe Unterschiede im Alkohol- und Säuregehalt, Fuselöle usw., mit beeinflusst, so dass u.U. zur Erzielung der Trübung eine höhere oder niedrigere Extraktmenge denselben Vergleichsdestillaten zuzusetzen ist.

Zu Nr. 1 ist zu bemerken, dass die Branntweine im Laboratorium der landwirtschaftlichen Versuchsstation in Ettelbrück hergestellt wurden.

Nr. 2 vermerkt einen Kornbranntwein, der einer Maische entstammt, welcher 15 % Hafer beigemischt war.

Aus Nr. 3 scheint hervorzugehen, dass Roggenextrakt ebenfalls, wenn auch weit schwächer, auf Maisdestillat einwirkt, und dass sich Maisextrakt ähnlich zu Korndestillat verhält. Doch handelt es sich hier um weniger bis ungereinigte Proben, während die Proben von Nr. 7 hochgereinigte Muster waren, in denen die spezifische Extraktwirkung klarer hervortritt.

Nr. 5 weist insofern eine Überraschung auf, als Roggenextrakt auf Weizendestillat stärker anspricht als auf Korn. Das betr. Weizenbranntweinemuster war unbekannter Herkunft.

In Nr. 6 bezweckt die Versuchsanordnung in erster Linie die Herausstellung der Roggenextraktwirkung auf 50prozentige Branntweine. Wie die Trennung der Birn-, Zwetsch- und Trauben(Wein)destillate vorgenommen wird, zeigt sich am besten in den folgenden Tabellen.

II. Wein, Obstwein und deren Destillate

Die Extrakte werden aus den Kernen der Früchte (Trauben, Obst usw.) in derselben Weise gewonnen, wie dies für die Roggenextraktbereitung angegeben ist. Für die Ausführung der Versuche gelten im allgemeinen die ebendasselbst gemachten Angaben. Auch hier empfiehlt es sich, wie spätere Versuche gezeigt haben, die Flüssigkeiten durch Zusatz von reinem neutralem Alkohol zuvor hochprozentig zu machen (ca. 70 %).

Orientierungsversuche zur Unterscheidung der verschiedensten Weine lassen sich auf einfache Weise bereits mit nicht destillierten Proben durchführen. Durch Zusatz von 5—20 Tropfen Extrakt zu ca. 7 cm³ Wein (am besten mit der gleichen oder doppelten Menge Wasser verdünnt) entstehen starke Trübungen. Nach Erhitzen, Abkühlen und Filtrieren (602 e.h.) sind die spezifischen Trübungen nicht zu verkennen, wie folgende, aus einer grossen Anzahl herausgegriffene Versuche zeigen:

Tabelle 2

Wein	Menge	Tropfen Extrakt	Extrakt von			
			Traube	Apfel	Kirsch	Joh'beere
Traubenwein	5 cm ³	10	++	0		
Apfelwein	5 cm ³	10	0	++		
Traubenwein	1 cm ³ + 10 cm ³ H ₂ O	1	+	0		
Apfelwein	1 cm ³ + 10 cm ³ H ₂ O	1	0	+		
Traubenwein	5 cm ³	5	++		0	
Kirschwein	5 cm ³	5	0		++	
Kirschwein	5 cm ³	5			++	0
Joh'beerwein	5 cm ³	5			0	++

Zu den Versuchen mit Destillaten wurden u.a. folgende Weine benutzt:

Moselweine: Elbling, Riesling,
 Riesling x Sylvaner, Traminer,
 Ruländer, Auxerrois, Pinot
 Französische Weine: Bordeaux,
 Burgunder
 Italienische Weine
 Griechische Weine
 Portugiesische Weine
 Champagner
 Apfelweine

Birnweine
 Johannisbeerweine
 Himbeerweine
 Holunderweine
 Kirschweine
 Heidelbeerweine
 Erdbeerweine
 Aprikosenweine
 Honigwein

Tausende von Einzelversuchen bestätigten die nachstehend zusammengestellten Ergebnisse einiger Versuche, bei denen auch Branntweine mit zum Vergleich herangezogen wurden (vgl. Tabellen 3 und 4).

Tabelle 3

Nr.	Destillat	Vol. % Alkohol	Tropfen Extrakt	Trübung mit Extrakt von					
				Trauben	Apfel	Birne	Korn	Zwetsche	Schlehe
1	Wein (Elbling) Vorlauf	12	6	++	0	0	0	0	0
	Birnwein »	12	6	0	0	+++	0	0	0
2	Wein, Mosel »	24	5	++	0	0	0	0	0
	Apfelwein »	24	5	0	+	0	0	0	0
3	Apfelwein »	20	5		+++	(+)			
	Birnwein »	20	5		(+)	+++			
4	Birnmaische »	25	1		(+)	++			
5	Apfelmaische »	17	1		++	(+)			
	Apfelwein »	17	1		++	(+)			
6	Birnenlutter »	15	5	0	0	++			
7	Malaga, Destillat	12	1	+					
	Obstwein	12	1	0					
8	Rotwein ohne Vorlauf	15	3	++	0				
	Apfelwein ohne Vorlauf	15	3	0	++				

Die Destillate stammen in der Mehrzahl aus inländischen Produkten. Dieselben waren entweder zwecks Untersuchung unserer Kontrollstation eingesandt worden oder von uns direkt beim Winzer oder Brenner oder auch aus einschlägigen Geschäften zu Versuchszwecken bezogen worden. Verschiedene Serien von Weinen waren in unserem Laboratorium aus inländischen oder ausländischen Trauben hergestellt worden, um alle Garantien für die Zusammensetzung des Gärmaterials zu erhalten. Dies gilt insbesondere für die untersuchten Fruchtweine (Erdbeer-, Himbeer-, Holunder-, Heidelbeer-, Aprikosen-, Kirsch und Johannisbeerweine). Es zeigte sich, dass die frischen Destillate am besten reagierten, obschon auch Tage, Wochen, ja Monate alte die Reaktion ergaben. Ferner wurde die Beobachtung gemacht, dass Vorlauf sich besser eignet als Mittel- und Nachlauf, obgleich auch mit letzterem (5—7 %igem) spezifische Trübungen erhalten werden können. Der Vorlauf vereinigt in sich eben die leichtest flüchtigen Aroma- und Bouquetstoffe, die z.T. bei der Gärung entstanden sind, z.T. auch der Frucht selbst entstammen. In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, dass *Wüstenfeld* in seinem «Handbuch der Trinkbranntweine» hervorhebt, dass Apfeltrinkbranntwein nur sehr schwer als solcher durch Geruch und

Tabelle 4

Nr.	Destillat	Vol. % Alkohol	Tropfen Extr.	Trauben	Apfel	Aprikose	Erdbeer	Johannisbeer	Heidelbeer	Himbeer	Holunderbeer	Kirsch	Mirabelle	Schlehe
1	Aprikosenwein	9	10			++							0	0
	Apfelwein	9	10			0								
	Wein	9	10			0								
	Johannisbeerwein	9	10			0								
	Birn Obstwein	9	10			0								
2	Holunderwein Vorlauf	25	5				0				+			
	Erdbeerwein Vorlauf	25	5				+				0			
3	Holunderwein Nachlauf	6	10				0				+			
	Erdbeerwein Nachlauf	6	10				+				0			
4	Cognac Prunier	13	6	++++										
	Cognac Rouvier	13	6	++										
	Weinbrand, deutsch.	13	6	+										
5	Johannisbeerwein	13	7					+		0		0		
6	Heidelb'wein Mittellauf	14	10	0	0				++			0		
7	Heidelbeerwein Vorlauf	20	6						++			0		
	Kirschwein	20	6						0			++		

Geschmack von andern Branntweinen zu unterscheiden ist, dass sein Aroma jedoch an das der Apfelkerne erinnert.

Die weitgehende Spezifität der Traubenkernextrakte schliesst die Möglichkeit nicht aus, mit ihrer Hilfe die verschiedenen Weine nach ihrer Sortenherkunft voneinander zu unterscheiden. Zur Zeit laufen hier erfolgversprechende Versuche mit den Sorten Elbling, Riesling, Pinot, Auxerrois, Ruländer und Chasselas.

Es wurden z.B. zu 8 cm³ verschiedener Weine (nicht destilliert!) 20 Tr. Extrakt aus Traubenkernen verschiedener Weinsorten gegeben. Nach Erhitzen, Abkühlen und Filtrieren durch ein hartes Filter ergab sich folgendes Trübungsbild:

Tabelle 5

Weine	Extrakte von					
	Auxerrois	Chasselas	Elbling	Pinot	Riesling	RoteTafeltraube Herkunft?
Elbling	+	+	++	+	+	+
Riesling	++	+	+	+	++	+
Pinot	+	+	+	++	+	+

Noch eindeutiger sind die Parallelversuchsergebnisse der folgenden Serie:

Tabelle 6

Weine	Extrakte	Trübung
Elbling	Elbling	++
Riesling		0
Elbling	Elbling	++
Ruländer		+
Ruländer	Riesling	0
Riesling		+
Pinot	Pinot	++
Ruländer		0

Andere Versuche liessen erkennen, dass auch stärker und stark verdünnte Weine sich zur Orientierung für die Sortenprüfung eignen dürften.

III. Obst- und Steinobstbranntweine

Die zur Untersuchung benutzten Branntweine waren meist inländischer Herkunft. Ausserdem wurden mindestens 30 verschiedene Muster von lothringischen, elsässischen, badischen (Schwarzwälder), hessischen und sächsischen Produkten untersucht.

Die Prüfung der Branntweine gestaltet sich insofern einfacher, als eine Destillation zumeist nicht nötig ist, da sie selbst das Destillat darstellen. Andererseits kann die Untersuchung u.U. grössere Schwierigkeiten bieten, da die Zusammensetzung der Branntweine erheblichen Schwankungen unterliegt, die auf die Verschiedenheit des den Brennereien zugehenden Ausgangsmaterials, die Brenn- und Destillationsvorrichtungen und den beim Brenn- und Destillationsprozess erzielten Reinigungsgrad zurückzuführen sind.

Trübe oder wenig klare Branntweine müssen vor der Untersuchung durch Zusatz von neutralem, reinem Alkohol, Filtration oder Redestillation geklärt werden. Filtration durch Tierkohle ist nicht angängig, weil Kohle einen grossen Teil der wirksamen Stoffe zurückhält.

Aus einer grossen Anzahl von Versuchen seien einige wenige in Tabelle 7 angeführt, deren Ergebnisse sich ganz allgemein mit denen der andern decken.

In Nr. 2 der Tabelle fällt auf, dass das Traubenextrakt auch mit der vorliegenden Apfellutterprobe reagiert. Doch ist anzunehmen, dass bei stärkerer Reinigung dieses an Aldehyden und Fuselölen reichen Lutters die durch dieses Extrakt hervorgerufene Trübung ausbleibt.

Dass in Nr. 4 Zwetschenextrakt auch auf Kirschdestillat einwirkt, ist an sich nicht auffallend, da Kirsch- und Zwetschendestillate auf Früchte derselben Pflanzengattung (*Prunus*) zurückgehen. Bei der Artverwandtschaft der Steinobstdestillate war von vorneherein zu erwarten, dass die durch Extrakte in ihnen hervorgerufenen Trübungen weniger spezifisch gegeneinander ausfallen würden. Doch besteht die Möglichkeit, sie spezifischer zu gestalten, wenn entweder das Versuchsmaterial höher gereinigt oder die Versuchsanordnung, durch starke Ver-

Tabelle 7

Nr.	Destillat	Vol. % Alkohol	Tropfen Extrakt	Trübung mit Extrakt von								
				Traube	Apfel	Birne	Kirsch	Zwetsche	Mirabelle	Schlehe	Holunder	Erdbeere
1	Zwetsche Rauhbrand	20	10	0				++				
	Wein Vorlauf	20	10	++				0				
2	Apfellutter	16	6	+	++							
	Tresterlutter	16	6	+++	0							
3	Zwetschbranntwein	15	5					+++				
	Likördestillat	15	5					0				
4	Zwetschbranntwein	15	1				0	+++				
	Kirschbranntwein	15	1				++	+				
5	Zwetschbr'twein (Labor)	20	10				0	++				
	Kirschbr'twein (Labor)	20	10				++	+				
6	Zwetschbranntwein	15	5	0	0	0	0	+				
7	Mirabellenbranntwein	20	1						++	0		
	Schlehenbranntwein	20	1						0	++		
8	Zwetschbranntwein	5	1					+		0		
	Schlehenbranntwein	5	1					0		+		
9	Holunder Nachlauf	6	10								+	0
	Erdbeer Nachlauf	6	10								0	+
10	Birnenbranntwein	15	5	0	0	++		0		0		
11	Kirsch Vorlauf	20	10				++	0	0	0		
12	Birnlutter	14	7	0	0	++		0				
13	Apfelbranntwein	15	5		++	0						
14	Apfelbranntwein	15	10		+++	0						
	Birnbranntwein	15	10		0	++						

dünnungen z.B., variiert wird, wie dies bei einer Reihe von Versuchen festgestellt wurde. So wird in Nr. 8 vom stark verdünnten Extrakt nur 1 Tropfen zu stark verdünntem (5 % Alk.) Zwetsch- und Schlehenbranntwein gegeben. Das vermerkte Trübungsbild ist wohl schwächer, dafür aber eindeutiger.

IV. Vergorene Zuckerlösungen

Rübenzucker enthält bis zu 2,5 % Albuminoide. Selbst hochgereinigte Raffinade ist nicht ganz proteinfrei. Sollten sich diese Proteine (oder ihre Spaltprodukte) in einer vergorenen Zuckerlösung nicht auch durch Rübenkernextrakt nachweisen lassen? Diese Möglichkeit war nicht von vornherein ausgeschlossen, da die spezifischen Reaktionen nach früheren Erfahrungen selbst in stärksten Verdünnungen auftreten können.

Zur Unterscheidung von Rüben- und Rohrzucker, deren Saccharose chemisch dieselbe ist, werden die in den Raffinaden enthaltenen Proteinstoffe nach Vorschlag von *Pellet*¹⁾ herangezogen. Der benutzte Rohrzucker aus Zuckerrüben besitzt unangenehmen Geruch und Geschmack, derjenige aus Zuckerrohr riecht und schmeckt angenehm. Das Verfahren beruht auf der mengenmässigen Ermittlung der im Rübenzucker reichlicher und im Rohrzucker in geringerer Menge vorhandenen Proteinstoffe, ohne deren Eigenart zu berücksichtigen. Zur Unterscheidung dieser Zuckerarten dürfte unser Verfahren mit Erfolg herangezogen werden.

Im Laboratorium hergestellte Rübenzuckerlösungen (wie sie z.B. zur Herstellung von Nährflüssigkeit zur Vermehrung von Reinzuchtheife benötigt werden) sowie Gärmaischen, denen bekannte Mengen von Rübenzucker zugesetzt wurden, dann Moste von Trauben, Obst und andern Früchten mit und ohne Zuckerzusatz wurden nach Vergärung abdestilliert. Die verschiedenen Destillate wurden in gleicher Weise mit Rübenkernextrakt behandelt, wie dies für die früheren Versuche angegeben wurde.

Bei vergorenen Rübenzuckerlösungen war die Reaktion immer stark, in Gemischen (z.B. gezuckerten Weinen) schwächer. Ganz allgemein wurde festgestellt, dass die Trübungsintensität der zur Vergärung gelangten Zuckermenge entsprach.

In Tausenden von Versuchen wurden geprüft: Destillate mit verschiedenem Alkohol- und Säuregehalt, von verschiedenen Fraktionsstufen (Vor-, Mittel- und Nachlauf der Brennerei), von vergorenen reinen Zuckerlösungen, von Trauben-, Obst- oder Fruchtweinen, oder Brennereimaischen *mit* oder *ohne* vorherigen Zuckerzusatz.

Besonderes Augenmerk wurde den Versuchen geschenkt, deren Material und Gährungsführung unter strengster Kontrolle des Laboratoriums standen.

Es wurden inländische Trauben-, Obst- und andere Fruchtmoste in Litermengen z.T. mit, z.T. ohne Zuckerzusatz in mehreren aufeinanderfolgenden Jahren auf vergorenen Zucker geprüft, ebenso Naturweine und sog. «verbesserte» (= gezuckerte) Weine bekannter Kellereien (luxemburgische, französische, deutsche). Für die letzteren ist eine Kontrolle über Herstellung, Lagerung, Flaschenfüllung und eventuelle Zuckeringabe von hier aus nicht möglich, und so konnten Fälle eintreten, in denen die Untersuchungsergebnisse sich nicht mit den Angaben des Lieferanten deckten. Auch war das Verfahren anfänglich bei der Umstellung von Laboratoriumsweinen auf solche von gewerblich hergestellten Produkten nicht so ausgebaut, dass es den berechtigten Anforderungen auf diesem Gebiet genügt hätte und Mängel aufwies, die später beseitigt werden konnten.

In nachstehender Übersicht wurden auf ca. 5 cm³ niedrigprozentige Destillate 1 bis wenige Tropfen Rübenkernextrakt gegeben.

Tabelle 8

Nr.	Destillat	Vol. % Alkohol	Trübung
1	Rübenzuckerlösung, vergoren	5	++
2	Apfeltrester mit Zuckerzusatz	11	++
	Apfelwein		0
	Birnwein		0
	Schlehen		0
	Zwetschen		0
	Ebereschen		0
	Reinhefe Vorlauf		++
	Birnwein Vorlauf		0
3	Traubensaft, vergoren		
	ohne Zuckerzusatz	10	0
	mit Zuckerzusatz	10	++
4	Laboratoriumswein		
	ohne Zucker	25	0
	wenig Zucker	25	+
	mehr Zucker	25	++
5	Wein	10	0
	Reinhefe	10	++
	Obstwein	10	0
	Maismaische + Zucker	10	++
	Branntwein + Zucker	10	+
	Zuckerlösung, vergoren	10	++

In Nr. 1 zum Vergleich herangezogene Extrakte von Apfel, Trauben, Zwetschen und Roggen ergaben, wie zu erwarten war, in derselben Lösung keine Trübung.

Zum Versuch Nr. 3 wurden französische Trauben benutzt. Der aus ihnen gewonnene Most wurde zur Hälfte ohne Zuckerzusatz (I), zur Hälfte mit 20 g Rübenzucker (II) in Mengen von je 1 Liter in 1,5-Literkolben der Selbstgärung überlassen. Nach 14 Tagen wurde abdestilliert und an Alkohol ermittelt für I: 6,3, für II: 8,8 Vol.%. Der für den Versuch benutzte Vorlauf (25 %) wurde gleichmässig für I und II auf 10 % herabgesetzt. Da zur Vergärung keine Reinhefe benutzt wurde, war I absolut frei von Rübenzucker.

In Nr. 4 wurde Traubenmost von der luxemburgischen Mosel in 3 Teilen zu je 1,5 Liter (I, II, III) in mit Glyzeringärtrichtern verschlossenen Kolben vergoren. I blieb ohne Zucker, II erhielt 60 g, III 120 g Rübenzucker (Tirlemont). Nach 4 Wochen war an Alkohol vorhanden in I 8,2 Vol.%, in II 10,4 Vol.%, in III 13,3 Vol.%. Die Prüfung mit Extrakt erfolgte im Vorlauf, der für die 3 Proben gleichmässig auf 25 Vol.% gebracht war. Es wurde festgestellt, dass auch auf 5 % verdünnte oder mit reinem Alkohol auf 70 % erhöhte Vorlaufproben dieselbe positive Reaktion ergaben.

Im Jahre 1946 stellte uns die staatliche Weinbaustation in Remich verschiedene Serien von Weinproben zur Prüfung unseres Verfahrens zur Verfügung. Die Flaschen trugen statt der Etiketten nur Decknummern. Von je 250 cm³ Wein wurden 150 cm³ Destillat gewonnen (Alkohol ca. 16—20 %). Zu 5 cm³ wurde 1 Tropfen Extrakt gegeben. Erst nach Einsendung des Prüfungsergebnisses wurde uns die Naturreinheit bzw. Zuckering der betreffenden Proben von der Weinbaustation mitgeteilt.

Tabelle 9

Serie I			Serie II		
Nr.	Prüfungsergebnis (Trübung)	Zuckering (in kg)	Nr.	Prüfungsergebnis (Trübung)	Zuckering (in kg)
1	0	0	1	0	0
2	0	0	2	0	0
3	0	0	3	0/+	0
4	+	15	4	0/+	0
5	+	15	5	0/+	0
6	+	20	6	0/+	0
7	+	38	7	0/+	0
8	+	41	8	0/+	0
9	+	50	9	+	0
10	++	55	10	+	0
11	++	56	11	+	0
12	+++	59,6	12	++	12
13	++	62,5	13	++	12
			14	+/+++	55
			15	+/+++	55
			16	++/++++	60
			17	++/++++	60
			18	++/++++	62
			19	++/++++	62
			20	+++	0

Zieht man in Betracht, dass ohne Trübungsmesser die vom Extrakt hervorgerufenen Trübungsintensitäten von 0 bis 1 schwerer zu erfassen sind, so liegen auch die Ergebnisse der Serie II durchaus auf der Ebene der früher erzielten Resultate. Das Verhalten von Nr. 20 könnte erst dann auf eine Unvollkommenheit der Methodik schliessen lassen, wenn, nach Ausschaltung sonstiger Fehlerquellen, über die Herkunft der Probe eine wissenschaftliche Kontrolle hätte angestellt werden können.

Selbst das angewandte ältere Verfahren weist also darauf hin, dass Trübung und Zuckering in enger Beziehung zueinander stehen.

In den Jahren 1941—44 wurde eine Reihe von Fruchtmaischn im Laboratorium vergoren, u.a. solche von Süß- und Sauerkirschen, Zwetschen, Pflaumen, Schlehen, weissen, roten und schwarzen Johannisbeeren, Erdbeeren, Himbeeren,

Aprikosen, Heidelbeeren, Reine-Clauden und Holunderbeeren. Dieselben wurden je zur Hälfte mit und je zur Hälfte ohne Rübenzuckerzusatz eingemaischt. Die mit Rübenextrakt in den aus den vergorenen Maischen hergestellten Destillaten erzielten Trübungen lieferten die erwarteten Resultate und bestätigten durchaus alle in den früheren Versuchen mit reinen Zuckerlösungen oder verbesserten Weinen gemachten Beobachtungen.

Eine Reihe von Versuchen liess darauf schliessen, dass bei Rohrzucker-(Zuckerrohr)zusatz die Trübung erst bei Zusatz von Rohrzuckerextrakt auftritt.

B. Bestimmung unvergorener pflanzlicher Produkte

Die Herkunftsbestimmung pflanzlicher Produkte wurde eingangs aus dem Verhalten von Sameneiweiss zu den bei der Gärung gebildeten Eiweisspaltprodukten zu erklären versucht.

Ausser durch Gärung, durch Fäulnisbakterien und proteolytische Enzyme (im Stoffwechsel der Pflanzen und Tiere) kann Eiweisspaltung auch auf künstlichem Wege erreicht werden, z.B. durch siedende Alkalien, durch Oxydation mit Schwefelsäure und Permanganat, durch Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd oder Salpetersäure, sowie durch Erhitzen mit Brom.

Auf ähnliche Weise hergestellte Eiweisspaltprodukte dürften sich zur Identifizierung der ursprünglichen Eiweisskörper mittels Samenextrakt benutzen lassen. Nachfolgende Versuche deuten jedenfalls auf diese Möglichkeit hin:

1. Einige cm^3 Traubensaft (Süssmost) werden mit ca. 50 cm^3 Wasser verdünnt und mit 5 cm^3 konz. Schwefelsäure in einem Erlenmeyer zum Sieden erhitzt. Von dem mittels Birektifikator oder einfachem Kühler gewonnenen Destillat werden die ersten $10\text{--}20 \text{ cm}^3$ getrennt aufgefangen. Auf genau dieselbe Weise wird das entsprechende Vorlaufdestillat von Apfelsüssmost hergestellt.

Etwa 5 cm^3 beider Destillate werden in 2 saubern Reagenzgläsern mit einigen wenigen Tropfen von Traubenkernextrakt (hergestellt wie früher angegeben) zusammengebracht. Trübung tritt sofort im Traubensüssmostdestillat auf; sie bleibt im Destillat von Apfelsüssmost aus. Bringt man zu 2 weiteren Vorlaufproben Apfelkernextrakt, so macht sich die Trübung sofort bemerkbar im Apfelsüssmostdestillat, nicht hingegen im Destillat vom Traubensüssmost. Auf diese Weise gelingt es ohne weiteres, Trauben- und Apfelsüssmost voneinander zu unterscheiden. In Alkohol konservierte Trauben- und Apfelsaftproben ergaben noch nach 5 Jahren dieselbe Reaktion.

2. Von einigen cm^3 frischen Rübenschnitzeln (Zuckerrüben), Apfelschnitzeln und Kartoffelschnitzeln werden mit $50 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}$ und $5 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ (konz.) Vorlaufdestillate hergestellt. Nach Zusatz von 1 Tropfen Kernextrakt aus Rübe (Zuckerrübe), Apfel und Kartoffel (Kerne der Kartoffelbeere) treten in den klaren Flüssigkeiten wiederum spezifische Trübungen auf:

Tabelle 10

Destillat vom	Samenextrakt aus		
	Rübe	Apfel	Kartoffel
Rübensaft	+	0	0
Apfelsaft	0	+	0
Kartoffelsaft	0	0	+

3. Mehle von Bohne (*Vicia faba major*), Hirse, Roggen u.a. ergaben nach Destillation mit Schwefelsäure auf Zusatz der resp. Extrakte dasselbe Bild:

Tabelle 11

Destillat von	Bohnenextrakt	Hirsensextrakt	Roggenextrakt
Bohne	+	0	0
Hirse	0	+	0
Roggen	0	0	+

4. Rübenzucker lässt sich auf dieselbe Weise von Trauben- und Rohrzucker (aus Zuckerrohr gewonnen) unterscheiden. Die in ihm enthaltenen geringen Eiweissmengen dürften bei der Destillation mit Schwefelsäure in ähnlicher Weise wie bei der Gärung abgebaut werden und reagieren alsdann spezifisch mit Rübenkernextrakt, wobei folgendes Trübungsbild entsteht:

Destillat	Extrakttrübung
Rübenzucker	+
Traubenzucker	0
Rohrzucker	0

Diese letzteren Versuche erhärten und beleuchten die Ergebnisse mit Rübenkernextrakt in vergorenen Säften von Rübenzucker und in solchen, denen Rübenzucker zur Vergärung zugesetzt worden war (z.B. Wein, Branntwein).

Zusammenfassung

Eine grosse Reihe von vergorenen Fruchtsäften (Weine, Beerenweine, Branntweine) wurden mittels Kernextrakten auf ihre Herkunft untersucht. Dabei stellte sich heraus, dass der wässrige, schwach alkalische Kernauszug spezifisch auf das Destillat der vergorenen Säfte (und auf die Säfte selbst, so z.B. auf Apfel- und Traubenwein) einwirkt.

Artverwandte Extrakte rufen kolloidale bis leichte Trübungen in den klaren Destillaten hervor.

Auf andere Ursachen zurückgehende, störende Trübungen lassen sich durch Filtration durch Hartfilter mit oder ohne Kieselgur oder durch Zusatz reinen Alkohols entfernen.

Das Prinzip der Methode ist denkbar einfach: Klares Extrakt wird zu klarem Destillat gegeben: Trübung weist auf Artverwandtschaft hin. Durch Vorversuche wird die zuzusetzende Extraktmenge festgestellt, die abhängig ist einerseits von der Konzen-

tration und dem Wirkungsgrad des Auszugs, andererseits von der Eigenheit des Destillats (schwankend je nach Einmischung, Gärführung, Destillation, Lagerung usw.). Im allgemeinen werden nur wenig Tropfen Extrakt zu 5—10 cm³ Destillat gegeben.

Im Laufe der Untersuchungen hat sich für die angeführten Produkte (meist inländischer Herkunft) folgende Arbeitsweise als die geeignetste herausgestellt:

1. 5 cm³ 50 %iges Destillat (am besten Vorlauf) werden mit reinem Alkohol (95 %) versetzt (1:1) und erhalten wenige Tropfen Extrakt. Selten ist dann noch eine Filtration (602 e.h.) nötig.
2. 15—20 %ige Destillate erhalten wenige Tropfen Extrakt. Fremdtrübungen sind durch Filtration (602 e.h., dem etwas ungeglühtes Kieselgur beigegeben wird) zu entfernen.
3. 1 cm³ 50 %iges Destillat wird mit 10 cm³ H₂O und 10 Tropfen Extrakt kräftig geschüttelt, dann wie sub 2 filtriert.

Die unter B gestreifte Bestimmung unvergorener pflanzlicher Produkte wurde nach derselben Methodik durchgeführt.

Der ganze Fragenkomplex einschliesslich des vorgeschlagenen Untersuchungsverfahrens, konnte von hier aus nur grob umrissen werden. Ein eingehendes Studium der wissenschaftlichen Grundlagen drängt sich auf und dürfte zu überraschenden und fruchtbringenden Erkenntnissen für Theorie und Praxis führen.

Patentanmeldung (demande de brevet d'invention) zur Herstellung und zur Verwendung der Reagentien ist in Luxemburg erfolgt.

Résumé

On a recherché la provenance d'un grand nombre de jus de fruits fermentés (vins, vins de baies, eaux-de-vie) en se basant sur les extraits de pépins. On a trouvé ainsi que l'extrait de pépins aqueux, faiblement alcalin, exerce une action spécifique sur le distillat des jus fermentés et sur les jus eux-mêmes, ainsi par exemple sur le cidre et sur le vin. Des extraits de la même sorte de fruits produisent dans les distillats clairs des troubles plus ou moins forts.

Les troubles gênants dûs à d'autres causes se laissent éliminer par filtration sur un filtre durci, après addition ou non de terre d'infusoires ou bien après addition d'alcool pur.

Le principe de la méthode est des plus simple: on ajoute de l'extrait clair au distillat clair et s'il y a trouble il y a parenté entre les deux. Au moyen d'essais préliminaires on détermine la quantité d'extrait qu'il faut ajouter; cette dernière dépend d'une part de la concentration et de l'efficacité de l'extrait, et d'autre part des caractéristiques du distillat (celles-ci changeant suivant le brassage, la fermentation, la distillation, l'emmagasinage, etc.). En général on n'ajoute que quelques gouttes d'extrait à 5—10 cm³ de distillat.

Le mode opératoire ci-après s'est montré le plus approprié pour les produits examinés (la plupart de provenance indigène):

1. On mélange 5 cm³ de distillat à 50 % (de préférence la tête) dans la proportion de 1:1 avec de l'alcool pur à 95 % et on ajoute quelques gouttes d'extrait. Il est rare qu'une filtration (602 e.h.) soit encore nécessaire.
2. Des distillats à 15—20 % reçoivent quelques gouttes d'extrait. Les troubles étrangers doivent être éliminés par filtration (602 e.h. en présence d'un peu de terre d'infusoires non calcinée).

3. On agite vigoureusement 1 cm³ de distillat à 50 % avec 10 cm³ d'eau et 10 gouttes d'extrait, puis on filtre comme décrit sous 2.

Le dosage des produits non fermentés, d'origine végétale, décrit sous B, a été exécuté d'après la même méthode.

Toute cette question, ainsi que le mode opératoire proposé, n'ont été qu'esquissés ici. Une étude approfondie des bases scientifiques de ce sujet s'impose et devrait conduire à des connaissances utiles pour la théorie et la pratique.

Literatur

- ¹⁾ H. Pellet: La Industria azucarera Hispano-americana 1915 1—10 Z. 1922, 43, 360.

Nachtrag zur Arbeit von M. Staub und H. Bosshardt

Die quantitative Tryptophanbestimmung im lichtelektrischen Kolorimeter

von H. Rauch, Bern

Die Herstellung von chemisch reiner Essigsäure, wie sie in der Arbeit von M. Staub und H. Bosshardt, Mitt. 1951, Heft 5, pag. 458, unterster Absatz beschrieben wurde, ist nicht ungefährlich. Es ist wenig bekannt, dass bei der Destillation über Chromsäure sich explosive Gemische bilden können, welche im Laboratorium sehr gefährliche Folgen zeitigen können. Es ist deshalb anzuraten, die Destillation entweder im Vakuum vorzunehmen (niedrigere Temperatur!) oder die chemisch reine Essigsäure, welche nach diesem Verfahren hergestellt wurde, fertig zu beziehen (z.B. CIBA Basel und «Fluka» St.Gallen).

Errata

Mesure de la dureté temporaire de l'eau du lac de Neuchâtel par la conductibilité, par C. Portner (Ces Trav. 42, 314, 1951).

Dans le tableau 2 il faut lire

$$\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \text{ au lieu de } \text{cm}^2/\Omega$$

Dans les conclusions

mg CO₃Ca/l au lieu de g CO₃Ca/l

mg CO₃Ca · Ω · cm/l au lieu de g CO₃Ca · Ω /cm² · l

$\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ au lieu de cm²/Ω