

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

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 66 (1975)

Heft: 4

Artikel: Beitrag zur Analyse verschiedener Essigsorten und über die Problematik der Extraktbestimmung

Autor: Zürcher, K. / Hadorn, H.

DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-982683>

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: 02.02.2025

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

Beitrag zur Analyse verschiedener Essigsorten und über die Problematik der Extraktbestimmung

K. Zürcher und *H. Hadorn*

Zentrallaboratorium der Coop Schweiz, Basel

Der Extraktgehalt der Essige ist neben der Säure eine für die Qualitätsbeurteilung wichtige Größe, weil in der Lebensmittelverordnung für einzelne Essigsorten Mindestanforderungen für den zuckerfreien Extrakt festgelegt worden sind. Eine zuverlässige Methode zur Extraktbestimmung ist daher Voraussetzung für eine einwandfreie Beurteilung der Essige.

Alle Extrakt-Bestimmungsmethoden sind empirisch. Bei den direkten gravimetrischen Methoden wird der Essig in einer Schale eingedampft, der Rückstand unter definierten Bedingungen getrocknet und der Trockenrückstand als «Extrakt» berechnet. Je nach Versuchsbedingungen werden unterschiedliche Resultate erhalten. Die indirekten Methoden beruhen auf Dichtebestimmungen. In Anlehnung an die Tabariésche Formel zur Extraktbestimmung in Wein berechnet man die Dichte der Extraktlösung und entnimmt den Extraktgehalt einer Tabelle. Bei dieser Methode wird angenommen, daß sich die Dichte des Essigs additiv aus den Dichten von wässrigen Lösungen entsprechender Konzentration der Einzelkomponenten wie Alkohol, Säure und Extrakt zusammensetzt. Unter der Voraussetzung, daß die Dichte genau gemessen wird, liefert die indirekte Methode sehr gut reproduzierbare Resultate.

Im Schweizerischen Lebensmittelbuch, 4. Auflage (1) war eine indirekte Methode für die Essiganalyse vorgeschrieben. Diese war allerdings bei Zitronenessig und bei Essigen mit Kochsalzzusatz nicht ohne weiteres anwendbar, weil man die nichtflüchtige Zitronensäure und das Natriumchlorid, welche die Dichte ebenfalls stark beeinflussen, auch berücksichtigen muß. *Hadorn* und *Jungkunz* (2) haben für Zitronenessig eine Vorschrift und die erforderliche Tabelle mit den Dichten wässriger Zitronensäurelösungen mitgeteilt.

Im Schweizerischen Lebensmittelbuch, 5. Auflage, Kapitel 34A «Essig» (3), wird zur Extraktbestimmung auf die gravimetrische Methode des Kapitels Frucht- und Gemüsesäfte verwiesen (Methode 28 A/06). Diese für Frucht- und Gemüsesäfte ausgearbeitete Methode hat in unserem Laboratorium bei Essig zu völlig falschen und schlecht reproduzierbaren Werten geführt. Eine systematische Ueberprüfung der verschiedenen Methoden zur Extraktbestimmung drängte sich auf.

Direkte Extraktbestimmung

Bei der gravimetrischen Methode des Lebensmittelbuches (28 A/06), welche wir im folgenden als Vakuummethode mit Filtrierpapier bezeichnen, werden 10 ml Essig auf getrocknetem und gewogenem Filtrierpapier aufgetragen und dann im Vakuumtrockenschrank bei 70°C und 20—25 Torr unter Durchleiten von getrockneter Luft während 2½-Stunden getrocknet und der Trockenrückstand (Extrakt) gewogen.

Modellversuche zur Vakuummethode mit Filtrierpapier

Mit der Trocknungsmethode auf Filtrierpapier im Vakuum erhielten wir für den Extraktgehalt der Wein- und Spritessige streuende, durchwegs zu hohe Werte. Blindversuche mit reinen Essigsäurelösungen (siehe Tabelle 1) ergaben einen Trockenrückstand, welcher einen Extraktgehalt der Essigsäurelösung von ca. 0,8 g/100 ml vortäuschte. Ein Teil der Essigsäure bleibt im Filtrierpapier zurück, sie läßt sich bei 70°C im Vakuum unter Durchleiten von Luft nicht entfernen. Verschiedene Sorten Filtrierpapier verhielten sich im Prinzip gleich. Auch Filtrierpapier, das nur mit destilliertem Wasser befeuchtet war, nimmt im Vakuumtrockenschrank in Gegenwart von Essigsäuredämpfen Essigsäure auf (siehe Tabelle 1, Versuch 2). Durch Verlängern der Trocknungszeit auf 5½ Stunden konnten wir keine richtigen Werte erzielen. Nach 2½ Stunden ist die Gewichtskonstanz nahezu erreicht. Auf den 4—4,5 g Filtrierpapier blieben in einem Versuch nach 5½ Stunden ca. 70 mg Essigsäure zurück, was auf das Filtrierpapiergewicht bezogen ca. 1,5% ausmacht.

Nachweis der Essigsäure im getrockneten Filtrierpapier

Beim Rückstand auf dem Filtrierpapier handelt es sich um Essigsäure. Durch Wasserdampfdestillation läßt sich dieselbe übertreiben und im Destillat titrimetrisch bestimmen. Die titrimetrisch bestimmte Menge (126 mg) stimmte mit dem auf dem Filtrierpapier gewogenen Rückstand (125,2 mg) überein. Filtrierpapier ist daher zur Oberflächenvergrößerung bei der Extraktbestimmung von Essig ungeeignet. Die Vakuummethode mit Filtrierpapier, wie sie im Schweizerischen Lebensmittelbuch (3) angegeben ist, lieferte bei den meisten Essigsorten zu hohe Extraktgehalte (siehe Tabelle 2).

Vakuummethode mit Sand

Da sich Filtrierpapier als unbrauchbar erwies, haben wir zur Vergrößerung der Oberfläche Seesand benutzt. Der käufliche, geglühte Seesand kann an aktiven Zentren sowohl Wasser als auch Essigsäure binden (siehe Tabelle 1). Er muß

Tabelle 1. Modellversuche mit Wasser und Essigsäurelösung

Versuchsbedingungen

Je 10 ml Wasser oder Essigsäurelösung wurden in die Schalen auf Filtrierpapier oder Sand aufgetropft und anschließend während 2½ Stunden im Vakuum (20—25 Torr) bei 70°C unter Durchleiten von trockener Luft getrocknet.

Versuch Nr.	Lösung	Trocknungsbedingungen im Vakuumschrank	Scheinbarer Extraktgehalt in g/100 ml		
			4—4,5 g Filtrierpapier SS. 2043 b	10 g käuflicher Seesand (Säure gewaschen und gegläht)	10 g käuflicher Seesand mit Wasser benetzt und im Vakuum getrocknet
1	Wasser	Bei Abwesenheit von Essigsäure im Vakuumschrank	0	0,06	—
2	Wasser	Bei Gegenwart von Essigsäuredämpfen im Vakuumschrank	0,67	0,059	0,006
			0,56	0,060	0,013
3	4% Essigsäure	Mehrere Schalen mit Essigsäure gleichzeitig getrocknet	0,83	0,048	0,027
			0,85	0,044	0,023
4	10% Essigsäure	Mehrere Schalen mit Essigsäure gleichzeitig getrocknet	0,86	0,043	0,036
			0,83	0,045	0,033

— nicht gemessen

Tabelle 2

Extraktgehalte (in g/100 ml) von Essigen bestimmt nach verschiedenen Methoden

Essigsorte	Vakuummethode 70°C		Indirekte Methode
	In Schale mit Filtrierpapier SS 2043 b	In Schale mit Seesand	
Spritessig A	1,35	0,21	0,40
	1,36	0,21	0,41
Spritessig B	—	0,36	0,49
Tafelessig	1,09	0,19	0,21
	1,06	0,19	0,21
Weinessig	1,53	0,54	0,77
	1,57	0,54	
Weinessig weiß	—	0,66	0,93
Weinessig rot	—	0,76	0,97
Apfelessig mit Honig A	5,65	5,04	5,00
	5,65	5,06	
Apfelessig mit Honig B	—	5,34	5,39
Zitronenessig A	7,73	7,05	7,40
	7,73	7,02	
Zitronenessig B	—	6,90	7,25
Doppelessig	—	0,19	0,22
Kräuteressig	—	5,40	5,59
Molkenessig	—	2,65	3,13
Obstessig	—	1,88	2,09

zunächst mit verdünnter Essigsäure vorbehandelt und anschließend unter den vorgeschriebenen Bedingungen im Vakuum getrocknet werden. Zu unserer Ueber- raschung ergab die Vakuummethode mit derart vorbehandeltem Sand in den meisten Fällen niedrigere Extraktgehalte als die indirekte Methode (siehe Tabelle 2). Die Unterschiede waren besonders ausgeprägt bei den Weinessigen. Hier fanden wir nur 70—80% des Extraktes, welcher nach der indirekten Methode berechnet wurde.

Extraktbestimmungen im Wein

Um diese Unstimmigkeiten abzuklären, haben wir zunächst zwei Weißweine analysiert. In der Tabelle 3 sind die Resultate für einen ausländischen Essigwein und einen Schweizer Weißwein aufgeführt. Die Zahlen wurden, wie dies nach Lebensmittelbuch für Wein üblich ist, in g/l angegeben.

Tabelle 3. Analysen von Weißwein

	Ausländischer weißer «Essigwein»		Schweizer Weißwein Chasselas Romand	
Dichte $D' \frac{20}{20}$	0,9936		0,99328	
Alkohol Vol ⁰ / ₀	12,8	12,8	10,0	10,0
Gesamtsäure ber. als Weinsäure	g/l 4,25	4,31	4,88	4,95
Nicht flüchtige Säure Weinsäure	g/l 3,56	3,57	4,13	4,11
Flüchtige Säure	g/l 0,44	0,42	0,25	0,26
Extrakt indirekt	g/l 27,0		17,8	
Extrakt direkt Vakuummethode mit Sand	g/l 20,8	21,0	14,1	14,2
Asche	g/l 3,90	3,87	2,05	2,06
Glycerin	g/l 6,00	5,85	4,75	4,75
Butylenglykol	g/l 0,46	0,44	0,35	0,35
Zucker	g/l 0,5		0,6	
Zuckerfreier Extrakt	26,5		17,2	
Extraktrest (gemäß LMB)	22,9		13,1	
<i>Berechnungen wie bei Essig</i>				
Säurefreier Extrakt	22,7		12,8	
Zucker- und säurefreier Extrakt	22,2		12,2	

Die Vakuummethode mit Sand ergab auch bei Wein niedrigere Extraktgehalte als die indirekte Methode. Die Differenzen von 6,1 und 3,6 g/l sind zweifellos auf Verluste von flüchtigen Extraktstoffen zurückzuführen. In Frage kommen nur Glycerin und Butylenglykol, da andere teilweise flüchtige Extraktstoffe im Wein höchstens in Spuren vorkommen.

Modellversuche mit Glycerin

Um abzuklären, ob die Unstimmigkeiten auf eine Verflüchtigung des Glycerins zurückzuführen sind, haben wir Modellversuche mit einer reinen wässrigen Glycerinlösung auf Filtrierpapier und auf Sand durchgeführt. Das Ergebnis ist in der

Abbildung 1 graphisch wiedergegeben. Auf Filtrierpapier ist nach 3—4 Stunden Gewichtskonstanz erreicht. Wir fanden den theoretischen Extraktgehalt, welcher dem eingewogenen Glycerin entsprach.

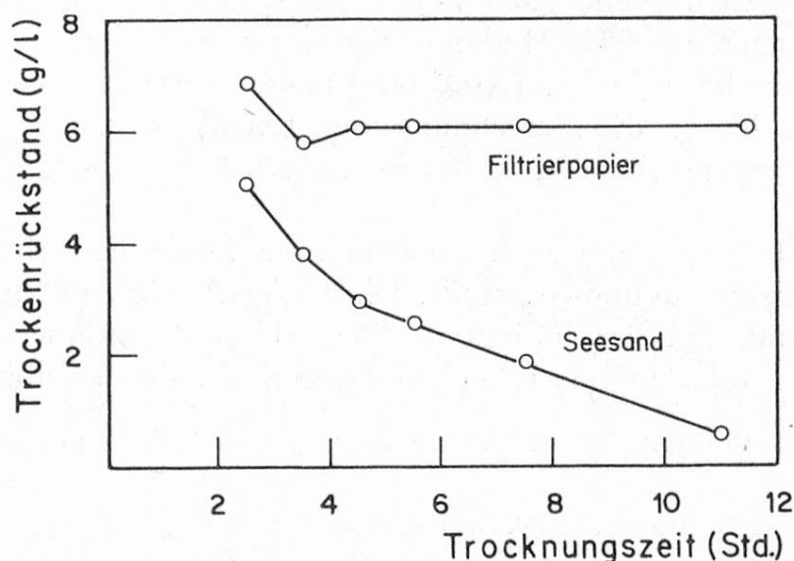


Abb. 1. Modellversuche mit Glycerin. Je 10 ml einer wässrigen Glycerin-Lösung 6,001 g/l Glycerin) wurden in einer Versuchsserie auf getrocknetes Filtrierpapier, in der anderen Serie auf Seesand aufgetropft und die Schalen bei 70°C im Vakuum vorschriftsgemäß getrocknet. In bestimmten Zeitabständen wurden die Schalen gewogen.

Ganz anders verläuft die Trocknungskurve mit Sand. Gewichtskonstanz wird hier nicht erreicht. Nach 11½ Stunden hatten sich über 90% des Glycerins verflüchtigt. Hieraus folgt, daß Seesand zur Vergrößerung der Oberfläche bei Extraktbestimmungen in Wein oder Essig ungeeignet ist, weil sich im Vakuum ein beträchtlicher Teil des Glycerins verflüchtigt. Auf Filtrierpapier dagegen wird das Glycerin zurückgehalten. Dies ist vermutlich auf Wasserstoffbrücken zwischen Cellulose- und Glycerinmolekülen zurückzuführen. Für die Extraktbestimmung in Essig ist jedoch die Filtrierpapiermethode, wie gezeigt wurde, nicht brauchbar, weil auch beträchtliche Mengen Essigsäure von der Cellulose zurückgehalten werden. Aus diesen Versuchen folgt, daß es mittels Trocknung im Vakuum nicht möglich ist, bei Essig zuverlässige Extraktbestimmungen durchzuführen.

Indirekte Extraktbestimmung

Zur Extraktbestimmung in Essig bleibt somit nur die indirekte Methode, welche bereits 1912 von *Lehmann* und *Gerum* (4) vorgeschlagen worden war. Diese Methode wurde von *Pritzker* und *Jungkunz* (5, 6) überprüft und ins Schweizerische Lebensmittelbuch, 4. Auflage (1) übernommen. Sie liefert gut reproduzierbare Werte, welche dem «wahren» Extraktgehalt sehr nahe kommen sollen. *Matthey*, *Rentschler* und *Schopfer* (7) haben sich in neuerer Zeit mit der Extraktbestimmung in Wein beschäftigt. Aus ihren Versuchen geht hervor, daß

man für die Extraktbestimmung in Wein nicht mehr die Tabelle von *Ackermann* (siehe Schweizerisches Lebensmittelbuch, 4. Auflage, Tabelle 13), sondern die Zuckertabelle von *Plato* (siehe Schweizerisches Lebensmittelbuch, 5. Auflage, Tabelle III) benützen muß. *Matthey* und Mitarbeiter (7) erhielten bei Benützung dieser Saccharosetabelle nach Plato Werte, welche den direkt bestimmten Extraktgehalten nach der OIV-Methode (8) besser entsprachen.

Wir haben für die indirekte Extraktbestimmung in Essig ebenfalls die Plato-Tabelle benutzt. Ueber die Berechnung des Extraktes nach der Tabariéschen Formel und die entsprechenden Hilfstabellen wird im Abschnitt Methodik berichtet.

In der Tabelle 2 sind die nach verschiedenen Methoden erhaltenen Extraktgehalte einiger Essige zusammengestellt. Die Unterschiede zwischen der Vakuummethode mit Sand und der indirekten Methode sind besonders ausgeprägt bei Weinessigen, was auf den relativ hohen Glyceringehalt derselben zurückzuführen ist.

Zur Berechnung des indirekten Extraktes

Nach *Pritzker* und *Jungkunz* (5, 6) sowie nach der Vorschrift des Schweizerischen Lebensmittelbuches, 4. Auflage (1) wird der Extrakt auf indirektem Weg aus der Dichte der Extraktlösung bestimmt. Die Dichte der Extraktlösung berechnet sich nach der Formel:

$$d = (d_1 + 2) - (d_2 + d_3)$$

wobei d = Dichte der Extraktlösung

d_1 = Dichte des untersuchten Essigs

d_2 = Dichte einer wässerigen Lösung von soviel % Essigsäure als im untersuchten Essig gefunden wurde. (Gesamtsäure ber. als Essigsäure.)

d_3 = Dichte des nach Neutralisation des Essigs erhaltenen alkoholischen Destillates.

Diese Berechnung ist nicht ganz korrekt, weil die nichtflüchtigen Säuren, welche Bestandteil des Extraktes sind, ebenfalls als Essigsäure berechnet und in der Rechnung als flüchtige Bestandteile behandelt werden. Bei Zitronenessig macht die nichtflüchtige Säure einen erheblichen Anteil der Gesamtsäure aus. Sie muß, wie dies früher (2) gezeigt wurde, berücksichtigt werden. Für eine einwandfreie Berechnung des Extraktes muß man die flüchtige Säure mittels Wasserdampfdestillation abtrennen und bestimmen. Auch die nichtflüchtige Säure wird titrimetrisch bestimmt. Gewisse Essige enthalten Kochsalz. Dieses beeinflusst die Dichte des Extraktes und muß bestimmt werden.

Am zweckmäßigsten berechnet man zunächst den sogenannten säurefreien und kochsalzfreien Extrakt. Bei der Berechnung müssen Korrekturen berücksichtigt werden für:

Alkohol, flüchtige Säure, nichtflüchtige Säure und Natriumchlorid.

Hilfstabellen

Für die indirekte Extraktbestimmung benötigt man Hilfstabellen für wässrige Essig-, Zitronen- und Weinsäurelösungen sowie für Natriumchloridlösungen. Bei allen früheren Untersuchungen (1, 2, 4, 5, 6) wurde die Dichte bei 15°C bestimmt. Heute wird im Lebensmittelbuch (3, 9) allgemein die scheinbare relative Dichte $D' \frac{20^\circ}{20^\circ}$ bestimmt. (Wägung in Luft, Berechnung der Dichte ohne Korrektur des Luftauftriebes.) Die erforderlichen Dichtetabellen für obige wässrige Lösungen waren uns nicht zugänglich. Wir haben diese Werte an reinen Lösungen experimentell ermittelt.

Für jede Tabelle haben wir zunächst 6—8 Lösungen verschiedener Konzentration hergestellt. Die Säuregehalte der Essig-, Zitronen- und Weinsäurelösungen haben wir durch potentiometrische Titration ermittelt, wobei die Lösungen nicht abgemessen, sondern genau eingewogen wurden, um Pipettierfehler auszuschalten. Für die Natriumchloridlösungen wurde analysenreines geglähtes Natriumchlorid genau eingewogen.

Zur Dichtebestimmung dieser Lösungen haben wir ein digitales Dichtemeßgerät benutzt. (Digitale Präzisions-Dichtemeßeinrichtung DMA 50 der Firma PAAR, Graz.) Aus der am Gerät abgelesenen Schwingungszeit läßt sich die Dichte auf 5 Dezimalen genau berechnen (10, 11). Diese Berechnung liefert die relative Dichte $D \frac{20^\circ}{20^\circ}$. Die experimentell ermittelten Werte wurden gegen die Konzentration aufgetragen und die Zwischenwerte für die Tabellen interpoliert.

Pyknometrisch erhält man die scheinbare, relative Dichte $D' \frac{20^\circ}{20^\circ}$. Bei diesem Wert ist der Luftauftrieb bei der Wägung nicht berücksichtigt. Bei Dichten, die nur wenig von 1 abweichen, sind die Werte $D \frac{20^\circ}{20^\circ}$ und $D' \frac{20^\circ}{20^\circ}$ nahezu identisch. Die Unterschiede machen sich erst in der 5. Dezimale bemerkbar. Man darf also ohne Bedenken die Tabellen für die relativen Dichten $D \frac{20^\circ}{20^\circ}$ benutzen. Bei den routinemäßigen Essiganalysen haben wir zur Dichtebestimmung das Besson-Pyknometer (12) benutzt.

Untersuchung verschiedener Essige des Handels

Wir haben zahlreiche Handelssessige nach den Vorschriften des Schweizerischen Lebensmittelbuches untersucht. In der Tabelle 4 sind die Analysen von 9 verschiedenen Essigen zusammengestellt. Bei den angegebenen Zahlen handelt es sich fast durchwegs um Mittelwerte aus Doppelbestimmungen, die gut übereinstimmten. Die Gesamtsäure wurde potentiometrisch bestimmt und durchwegs als Essigsäure berechnet. Die nichtflüchtige Säure wurde bei den Weinessigen als Weinsäure, bei den Obstessigen als Äpfelsäure, beim Zitronenessig als Zitronensäure, beim Molkenessig als Milchsäure berechnet. In den Kräuter- und Spritessigen wurde der Einfachheit halber die nichtflüchtige Säure einheitlich als

Tabelle 4. Zusammensetzung

		Nr. 1 Weißwein- essig	Nr. 2 Rotwein essig
pH		2,85	2,75
Dichte $D'_{\frac{20^{\circ}}{20^{\circ}}}$		1,0101	1,0102
Alkohol Vol%		0,1	0,1
Gesamtsäure berechnet als Essigsäure	g/100 ml	4,48	4,53
Flüchtige Säure	g/100 ml	4,46	4,42
Nichtflüchtige Säure	g/100 ml	0,26	0,25
Säure- und NaCl-freier Extrakt (indirekt)	g/100 ml	0,67	0,72
Gesamtextrakt indirekt (inkl. Säure + NaCl)	g/100 ml	0,93	0,97
Zucker	g/100 ml	0,04	0,07
Zuckerfreier Extrakt (indirekt)	g/100 ml	0,89	0,90
Zucker-, säure- und NaCl-freier Extrakt	g/100 ml	0,63	0,65
Natriumchlorid	g/100 ml	0	0
Asche	g/100 ml	0,198	0,148
NaCl-freie Asche	g/100 ml	0,198	0,148
<i>Verhältniszahlen</i>			
Nichtflüchtige Säure in % der Gesamtsäure		5,8	5,5
Zuckerfreier Extrakt in % der Gesamtsäure		19,9	19,9
Zucker-, säure- und NaCl-freier Extrakt in % der Gesamtsäure		14,1	14,4
NaCl-freie Asche in % der Gesamtsäure		4,4	3,3

Weinsäure berechnet. In vielen Fällen war die Summe aus flüchtiger und nichtflüchtiger Säure (berechnet als Essigsäure) minim höher als die durch direkte Titration des Essigs gefundene Gesamtsäure. Für die Wasserdampfdestillation wurde kohlendampf-freier Dampf verwendet, so daß wir uns diese kleine Unstimmigkeit nicht erklären können.

Den Extrakt haben wir indirekt nach der im Abschnitt «Methodik» beschriebenen Formel berechnet.

Alle in Tabelle 4 aufgeführten Essige sind nach dem Submersverfahren hergestellt worden. In der Regel wird der Säuregehalt des Essigs auf 4,5% eingestellt. Ein als Tafellessig bezeichneter Spritessig (Nr. 9) enthält 5,5% Säure. Beim Zitronenessig (Nr. 5) beträgt die Gesamtsäure als Essigsäure berechnet 8%, beim Aceto bianco doppio concentrato (Nr. 8) 9,9%.

Charakteristisch für die einzelnen Essigsorten ist das Verhältnis von nichtflüchtiger Säure zur Gesamtsäure. Spritessige enthalten wenig nichtflüchtige Säure: 1,2% und 1,8%, ausgedrückt in % der Gesamtsäure. Etwas höher liegen die Werte bei Obst- und Weinessigen: 2—5,8%. Im Molkenessig beträgt der Anteil an nichtflüchtiger Säure 8,2% der Gesamtsäure (berechnet als Milchsäure). Im

von Handelsessigen

Nr. 3 Obst- essig	Nr. 4 Apfelessig mit Honig	Nr. 5 Zitronen- essig	Nr. 6 Molken- essig	Nr. 7 Kräuter- essig	Nr. 8 Aceto bianco doppio concentrato	Nr. 9 Tafel- essig
3,15	3,20	3,35	3,85	2,85	2,50	2,70
1,0143	1,0273	1,0345	1,0199	1,0393	1,0146	1,0098
0	0	0	0	0	0,2	0,1
4,54	4,47	7,99	4,49	4,53	9,88	5,55
4,46	4,50	3,72	4,37	4,41	9,92	5,60
0,13	0,09	4,62	0,37	0,26	0,12	0,10
1,88	5,30	2,63	2,27	1,73	0,08	0,37
2,01	5,39	7,25	3,09	5,59	0,20	0,47
0,19	2,80	1,41	0,14	0,82	0,04	Spur
1,82	2,59	5,84	2,95	4,77	0,16	0,47
1,69	2,50	1,22	2,13	0,91	0,04	0,37
0	0	0	0,45	3,60	0	0
0,255	0,293	0,263	1,08	3,84	0,07	0,10
0,255	0,293	0,263	0,63	0,24	0,07	0,10
2,9	2,0	57,8	8,2	5,7	1,2	1,8
40,1	57,9	73,1	65,7	105,3	1,6	8,5
37,2	55,9	15,3	47,4	20,1	0,4	6,7
5,62	6,5	3,3	14,0	5,3	0,7	1,8

Zitronenessig, welcher neben Essigsäure ziemlich viel Zitronensaft und eventuell noch zusätzliche Zitronensäure enthält, macht die nichtflüchtige Säure 57,8% der Gesamtsäure aus.

Nach der Eidgenössischen Lebensmittelverordnung (Art. 418) wird der zuckerfreie Extrakt in % der Gesamtsäure berechnet und zur Beurteilung von Wein-, Obst- und Molkenessigen herangezogen. Vorgeschriebene Mindestgehalte sind für Weinessige 15%, für Obstessig 30% und für Molkenessige 40% zuckerfreier Extrakt, berechnet auf Gesamtsäure. Der Aschegehalt, in analoger Weise berechnet, soll bei Weinessigen mindestens 1,5%, bei Obstessigen 3% und bei Molkenessig 13% der Gesamtsäure betragen. Alle von uns untersuchten Handelsessige entsprechen diesen Anforderungen.

Gewisse Essige, z. B. Molkenessig und Kräuternessig, enthalten Natriumchlorid. Durch den Kochsalzgehalt werden sowohl der Extrakt- als auch der Aschegehalt erhöht, wodurch die Zahlen verfälscht werden. Zur Beurteilung der Essige erwies sich der zucker-, säure- und kochsalzfreie Extrakt als besonders günstig. Diese Zahl entspricht dem sogenannten Extraktrest in der Weinanalyse. Sie erlaubt die Unterscheidung und Beurteilung der verschiedenen Essigsorten.

Bei *Weinessigen* liegt der zucker-, säure- und kochsalzfreie Extrakt, ausgedrückt in % der Gesamtsäure, bei 14%. Bei *Obstessig* ist dieser Wert wesentlich höher (37%), weil Obstweine bedeutend mehr Extraktrest als Traubenweine enthalten. Dies ist zum Teil auf den Sorbitgehalt der Obstweine zurückzuführen. Berücksichtigt man noch, daß in Traubenweinen der Alkoholgehalt etwa doppelt so hoch ist wie in den Obstweinen, bei der Essiggärung also mehr Essigsäure entsteht, so versteht man, daß die Verhältniszahl im Obstessig viel höher ausfällt.

Beim *Apfelessig mit Honig* (Nr. 4) ist der zucker-, säure- und kochsalzfreie Extrakt in % der Gesamtsäure noch wesentlich höher (ca. 56%). Durch den Honig gelangen Extraktstoffe wie Salze organischer Säuren und Oligosaccharide in den Essig, welche bei der Zuckerbestimmung nach *Potterat* und *Eschmann* nur teilweise erfaßt und als Invertzucker berechnet werden.

Auch *Molkenessig* (Nr. 6) fällt durch seinen hohen zucker-, säure- und kochsalzfreien Extrakt auf (47% der Gesamtsäure). Hier handelt es sich um Molkenproteine und Salze organischer Säuren, welche die Verhältniszahl erhöhen.

Früher haben wir einige Molkenessige des Handels sowie selbst hergestellte Molkenessige analysiert und die Untersuchungsergebnisse veröffentlicht (13). Damals wurde der Extrakt ausschließlich nach der gravimetrischen Methode durch Auftropfen auf Filtrierpapier ermittelt. Diese Werte sind ungenau, meist zu hoch. Aus den in obiger Arbeit mitgeteilten Analysendaten läßt sich der Extrakt indirekt nach unserer Methode berechnen. Diese Werte liegen bis 0,6 g/100 ml niedriger als die gravimetrischen Werte. Die zucker-, säure- und kochsalzfreien Extraktgehalte bewegen sich von 2,40 bis 3,78 g/100 ml, oder umgerechnet 48—79% der Gesamtsäure. Diese Werte stimmen recht gut mit den Analysendaten des Molkenessigs (Nr. 6) in Tabelle 4 überein.

Die beiden *Spritessige* «Aceto bianco doppio concentrato» (Nr. 8) und der «*Tafelessig*» (Nr. 9) enthalten auffallend wenige Extraktstoffe und nur Spuren Asche.

Beim *Kräuteressig* (Nr. 7) handelt es sich um einen Weinessig, welchem ein Kräuter- und Gewürzauszug sowie Kochsalz beigefügt wurde. Der zucker-, säure- und kochsalzfreie Extrakt sowie der kochsalzfreie Aschegehalt sind höher als bei Weinessig, weil mit dem Gewürzextrakt sowohl zuckerfreie Extraktstoffe als auch Mineralstoffe in den Essig gelangt sind.

Methodik

Die Essiganalysen erfolgten nach den Vorschriften des Schweizerischen Lebensmittelbuches (3), Kapitel 34 A.

Extraktbestimmung indirekt

Für die Berechnung des Extraktes sowie des säure- und kochsalzfreien Extraktes nach der indirekten Methode benötigt man folgende Meßwerte, die bei jeder Essiganalyse ohnehin bestimmt werden:

1. Dichte des Essigs nach Methode 34 A/03.
2. Dichte des alkoholischen Destillates. 100 ml Essig werden mit 30prozentiger Natronlauge alkalisch gemacht und destilliert.
3. Flüchtige Säure. Die flüchtige Säure wird mit kohlenstoffsaurefreiem Wasserdampf abdestilliert. Zur Erzeugung des Dampfes ist enthärtetes, alkalisch gemachtes Wasser zu verwenden. Methode 34 A/05.
4. Nichtflüchtige Säure. Methode 34 A/06.
5. Bei kochsalzhaltigen Essigen (Kräuter- und Gewürzessige, Molkenessig) muß noch der Natriumchloridgehalt nach Mohr bestimmt werden.

Die Dichtebestimmungen müssen mindestens auf die 4. Dezimale genau erfolgen. Als zweckmäßig erwies sich die digitale Dichtemeßeinrichtung nach PAAR (11), welche Dichtebestimmungen auf 5 Dezimalen genau erlaubt.

Berechnungen

Man berechnet zunächst nach folgender Formel die Dichte des *säure- und kochsalzfreien Extraktes*:

$$D = (D_E + 4) - (D_A + D_{fl} + D_{nfl} + D_{NaCl})$$

wobei

- D = Dichte der säure- und kochsalzfreien Extraktlösung
- D_E = Dichte des untersuchten Essigs
- D_A = Dichte des alkoholischen Destillates
- D_{fl} = Dichte einer wässrigen Essigsäurelösung gleicher Konzentration wie die flüchtige Säure des Essigs (siehe Tabelle der Dichte von Essigsäurelösungen)
- D_{nfl} = Dichte einer wässrigen Säurelösung gleicher Konzentration wie die nichtflüchtige Säure des Essigs. Bei Zitronenessig wird der Wert aus der Zitronensäuretablette, bei den übrigen Essigen aus der Weinsäuretablette abgelesen.
- D_{NaCl} = Dichte einer Natriumchloridlösung der entsprechenden Konzentration (siehe Natriumchloridtablette).

Den *säure- und kochsalzfreien Extrakt* entnimmt man der Zuckertabelle von Plato (siehe Schweizerisches Lebensmittelbuch, 1. Band (9), Tabelle III, S. 800).

Der *zucker-, säure- und kochsalzfreie Extrakt* ergibt sich durch Subtraktion des Zuckers vom säure- und kochsalzfreien Extrakt. Dieser Wert entspricht dem sog. Extraktrest in der Weinanalyse.

Den *Gesamtextrakt* erhält man, indem zum säure- und kochsalzfreien Extrakt (aus Tabelle abgelesen) die Gehalte an nichtflüchtiger Säure und Natriumchlorid addiert werden.

Angabe der Resultate in g/100 ml mit 2 Dezimalen.

Dichte von Essigsäurelösungen

Essigsäure g/100 ml	D $\frac{20}{20}$	Essigsäure g/100 ml	D $\frac{20}{20}$	Essigsäure g/100 ml	D $\frac{20}{20}$
0	1,0000	4,0	1,0057 ₃	8,0	1,0113 ₆
0,1	1,0001 ₅	4,1	1,0058 ₇	8,1	1,0114 ₉
0,2	1,0002 ₉	4,2	1,0060 ₂	8,2	1,0116 ₃
0,3	1,0004 ₃	4,3	1,0061 ₆	8,3	1,0117 ₇
0,4	1,0005 ₈	4,4	1,0063 ₀	8,4	1,0119 ₁
0,5	1,0007 ₂	4,5	1,0064 ₄	8,5	1,0120 ₅
0,6	1,0008 ₇	4,6	1,0065 ₉	8,6	1,0121 ₉
0,7	1,0010 ₁	4,7	1,0067 ₃	8,7	1,0123 ₂
0,8	1,0011 ₆	4,8	1,0068 ₇	8,8	1,0124 ₆
0,9	1,0013 ₀	4,9	1,0070 ₁	8,9	1,0126 ₀
1,0	1,0014 ₅	5,0	1,0071 ₅	9,0	1,0127 ₄
1,1	1,0015 ₉	5,1	1,0073 ₀	9,1	1,0128 ₈
1,2	1,0017 ₃	5,2	1,0074 ₄	9,2	1,0130 ₂
1,3	1,0018 ₈	5,3	1,0075 ₈	9,3	1,0131 ₅
1,4	1,0020 ₂	5,4	1,0077 ₂	9,4	1,0132 ₉
1,5	1,0021 ₇	5,5	1,0078 ₆	9,5	1,0134 ₃
1,6	1,0023 ₁	5,6	1,0080 ₁	9,6	1,0135 ₇
1,7	1,0024 ₆	5,7	1,0081 ₅	9,7	1,0137 ₁
1,8	1,0026 ₀	5,8	1,0082 ₉	9,8	1,0138 ₅
1,9	1,0027 ₅	5,9	1,0084 ₃	9,9	1,0139 ₉
2,0	1,0028 ₉	6,0	1,0085 ₇	10,0	1,0141 ₂
2,1	1,0030 ₃	6,1	1,0087 ₁	10,1	1,0142 ₆
2,2	1,0031 ₇	6,2	1,0088 ₅	10,2	1,0144 ₀
2,3	1,0033 ₂	6,3	1,0089 ₉	10,3	1,0145 ₃
2,4	1,0034 ₆	6,4	1,0091 ₃	10,4	1,0146 ₇
2,5	1,0036 ₀	6,5	1,0092 ₇	10,5	1,0148 ₁
2,6	1,0037 ₄	6,6	1,0094 ₁	10,6	1,0149 ₄
2,7	1,0038 ₉	6,7	1,0095 ₅	10,7	1,0150 ₈
2,8	1,0040 ₃	6,8	1,0096 ₉	10,8	1,0152 ₁
2,9	1,0041 ₇	6,9	1,0098 ₂	10,9	1,0153 ₅
3,0	1,0043 ₁	7,0	1,0099 ₆	11,0	1,0154 ₉
3,1	1,0044 ₅	7,1	1,0101 ₀	11,1	1,0156 ₂
3,2	1,0046 ₀	7,2	1,0102 ₄	11,2	1,0157 ₆
3,3	1,0047 ₄	7,3	1,0103 ₈	11,3	1,0159 ₀
3,4	1,0048 ₈	7,4	1,0105 ₂	11,4	1,0160 ₃
3,5	1,0050 ₂	7,5	1,0106 ₆	11,5	1,0161 ₇
3,6	1,0051 ₆	7,6	1,0108 ₀	11,6	1,0163 ₁
3,7	1,0053 ₁	7,7	1,0109 ₄	11,7	1,0164 ₄
3,8	1,0054 ₅	7,8	1,0110 ₈	11,8	1,0165 ₈
3,9	1,0055 ₉	7,9	1,0112 ₂	11,9	1,0167 ₂

Dichte von Zitronensäurelösungen

Zitronensäure wasserfrei g/100 ml	D $\frac{20}{20}$	Zitronensäure wasserfrei g/100 ml	D $\frac{20}{20}$	Zitronensäure wasserfrei g/100 ml	D $\frac{20}{20}$
0	1,0000	3,0	1,0123 ₆	6,0	1,0247 ₃
0,1	1,0004 ₁	3,1	1,0127 ₈	6,1	1,0251 ₄
0,2	7,0008 ₂	3,2	1,0131 ₉	6,2	1,0255 ₅
0,3	1,0012 ₄	3,3	1,0136 ₀	6,3	1,0259 ₆
0,4	1,0016 ₅	3,4	1,0140 ₁	6,4	1,0263 ₇
0,5	1,0020 ₆	3,5	1,0144 ₂	6,5	1,0267 ₉
0,6	1,0024 ₇	3,6	1,0148 ₄	6,6	1,0272 ₀
0,7	1,0028 ₈	3,7	1,0152 ₅	6,7	1,0276 ₁
0,8	1,0033 ₀	3,8	1,0156 ₆	6,8	1,0280 ₂
0,9	1,0037 ₁	3,9	1,0160 ₇	6,9	1,0284 ₃
1,0	1,0041 ₂	4,0	1,0164 ₈	7,0	1,0288 ₅
1,1	1,0045 ₃	4,1	1,0169 ₀	7,1	1,0292 ₆
1,2	1,0049 ₅	4,2	1,0173 ₁	7,2	1,0296 ₇
1,3	1,0053 ₆	4,3	1,0177 ₂	7,3	1,0300 ₈
1,4	1,0057 ₇	4,4	1,0181 ₃	7,4	1,0305 ₀
1,5	1,0061 ₈	4,5	1,0185 ₄	7,5	1,0309 ₁
1,6	1,0065 ₉	4,6	1,0189 ₆	7,6	1,0313 ₂
1,7	1,0070 ₁	4,7	1,0193 ₇	7,7	1,0317 ₃
1,8	1,0074 ₂	4,8	1,0197 ₈	7,8	1,0321 ₄
1,9	1,0078 ₃	4,9	1,0201 ₉	7,9	1,0325 ₆
2,0	1,0082 ₄	5,0	1,0206 ₁	8,0	1,0329 ₇
2,1	1,0086 ₅	5,1	1,0210 ₂	8,1	1,0333 ₈
2,2	1,0090 ₇	5,2	1,0214 ₃	8,2	1,0337 ₉
2,3	1,0094 ₈	5,3	1,0218 ₄	8,3	1,0342 ₀
2,4	1,0098 ₉	5,4	1,0222 ₅	8,4	1,0346 ₂
2,5	1,0103 ₀	5,5	1,0226 ₇	8,5	1,0350 ₃
2,6	1,0107 ₁	5,6	1,0230 ₈	8,6	1,0354 ₄
2,7	1,0111 ₃	5,7	1,0234 ₉	8,7	1,0358 ₅
2,8	1,0115 ₄	5,8	1,0239 ₀	8,8	1,0362 ₆
2,9	1,0119 ₅	5,9	1,0243 ₁	8,9	1,0366 ₈

Dank

Herr Dr. M. Potterat, Eidg. Alkoholverwaltung Bern, hat uns für die Dichtemessungen in freundlicher Weise seine digitale Präzisions-Dichtemeßeinrichtung DMA 50 (Firma A. PAAR, Graz) zur Verfügung gestellt und war uns bei unseren Versuchen behilflich, wofür wir ihm an dieser Stelle bestens danken.

Dichte von Weinsäurelösungen

Weinsäure g/100 ml	$D \frac{20}{20}$	Weinsäure g/100 ml	$D \frac{20}{20}$
0	1,0000	0,6	1,0027 ₂
0,1	1,0004 ₆	0,7	1,0032 ₃
0,2	1,0009 ₂	0,8	1,0036 ₉
0,3	1,0013 ₉	0,9	1,0041 ₆
0,4	1,0018 ₅	1,0	1,0046 ₂
0,5	1,0023 ₁	1,1	1,0050 ₈

Dichte von Natriumchloridlösungen

NaCl g/100 ml	$D \frac{20}{20}$	NaCl g/100 ml	$D \frac{20}{20}$	NaCl g/100 ml	$D \frac{20}{20}$
0	1,0000	2,0	1,0139 ₆	4,0	1,0279 ₂
0,1	1,0007 ₀	2,1	1,0146 ₆	4,1	1,0286 ₂
0,2	1,0014 ₀	2,2	1,0153 ₆	4,2	1,0293 ₂
0,3	1,0020 ₉	2,3	1,0160 ₅	4,3	1,0300 ₁
0,4	1,0027 ₉	2,4	1,0167 ₅	4,4	1,0307 ₁
0,5	1,0034 ₉	2,5	1,0174 ₅	4,5	1,0314 ₁
0,6	1,0041 ₉	2,6	1,0181 ₅	4,6	1,0321 ₁
0,7	1,0048 ₉	2,7	1,0188 ₅	4,7	1,0328 ₁
0,8	1,0055 ₈	2,8	1,0195 ₄	4,8	1,0335 ₀
0,9	1,0062 ₈	2,9	1,0202 ₄	4,9	1,0342 ₀
1,0	1,0069 ₈	3,0	1,0209 ₄	5,0	1,0349 ₀
1,1	1,0076 ₈	3,1	1,0216 ₄	5,1	1,0356 ₀
1,2	1,0083 ₈	3,2	1,0223 ₄	5,2	1,0363 ₀
1,3	1,0090 ₇	3,3	1,0230 ₃		
1,4	1,0097 ₇	3,4	1,0237 ₃		
1,5	1,0104 ₇	3,5	1,0244 ₃		
1,6	1,0111 ₇	3,6	1,0251 ₃		
1,7	1,0118 ₇	3,7	1,0258 ₃		
1,8	1,0125 ₆	3,8	1,0265 ₂		
1,9	1,0132 ₆	3,9	1,0272 ₂		

Zusammenfassung

1. Es wird gezeigt, daß die im Schweizerischen Lebensmittelbuch angegebene Methode zur direkten Extraktbestimmung in Essig unzuverlässige, stets zu hohe Werte liefert. Bei dieser Methode wird der Essig auf Filtrierpapier abgetropft und im Vakuum ge-

trocknet. Vom Filtrierpapier werden wechselnde Mengen Essigsäure zurückgehalten, was grobe Fehler verursacht.

2. An Stelle von Filtrierpapier wurde vorbehandelter Seesand benutzt und der Essig in analoger Weise im Vakuum getrocknet. Die Resultate fielen zu niedrig aus, weil sich ein Teil des Glycerins verflüchtigt.
3. Als brauchbar erwies sich die indirekte Methode. Die für die Berechnung erforderlichen Hilfstabellen für die relativen Dichten wässriger Lösungen von Essig-, Zitronen- und Weinsäure- sowie von Natriumchlorid werden aufgrund eigener Messungen aufgestellt.
4. Verschiedene Essige des Handels wurden analysiert und die Resultate diskutiert.

Résumé

1. On a démontré que l'on obtient des résultats inexacts, toujours trop élevés, par le dosage direct de l'extrait du vinaigre selon la méthode décrite dans le Manuel suisse des denrées alimentaires. Cette méthode consiste à verser goutte à goutte le vinaigre sur du papier-filtre et à le faire sécher sous vide. Cependant le papier-filtre retient des quantités variables d'acide acétique, ce qui cause d'importantes erreurs.
2. Au lieu du papier-filtre on a utilisé du sable traité préalablement et on a procédé de la même façon à la dessiccation. On a obtenu des résultats trop bas, une partie de la glycérine s'étant évaporée.
3. La méthode indirecte s'est par contre avérée comme utilisable. Les tableaux nécessaires aux calculs des densités relatives des solutions aqueuses des acides acétique, citrique et tartrique et de chlorure de sodium sont établis en se basant sur les résultats de nos propres mesures.
4. Divers vinaigres du commerce ont été analysés et les résultats discutés.

Literatur

1. Schweiz. Lebensmittelbuch, 4. Aufl., S. 328. Druck und Verlag Zimmermann & Cie. AG, Bern 1937.
2. Hadorn, H. und Jungkunz, R.: Die Untersuchung und Beurteilung von Zitronenessig. Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. **42**, 55—56 (1951).
3. Schweiz. Lebensmittelbuch, 5. Aufl., 2. Band. Eidg. Drucksachen- und Materialzentrale, Bern 1967.
4. Lehmann, P. und Gerum, J.: Zur Extraktbestimmung in Essig. Z. Untersuch. Nahr.-Genußmittel **23**, 267—274 (1912).
5. Pritzker, J. und Jungkunz, R.: Beiträge zur Untersuchung und Beurteilung von Weinessig. Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. **17**, 52—74 (1926).
6. Pritzker, J. und Jungkunz, R.: Extrakt- und Zuckerbestimmung in Wein- und Obstessig unter Berücksichtigung des Acetylmethylcarbinols. Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. **41**, 354—362 (1930).
7. Matthey, E., Rentschler, H. und Schopfer, J. F.: Extrakt-Bestimmungen in Weinen. Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. **62**, 101—110 (1971).
8. OIV: Office Internationale de la Vigne et du Vin, Méthodes d'Analyse, Méthode A3. Herausgeber: OIV, Paris 8e.

9. Schweiz. Lebensmittelbuch, 5. Aufl., 1. Band. Eidg. Drucksachen- und Materialzentrale, Bern 1964.
10. *Henning, G. und Hieke, E.*: Die automatisierte, digitale Dichtebestimmung von Getränken, insbesondere von Wein, im Vergleich mit der pyknometrischen Dichtebestimmung. *Z. anal. Chem.* **265**, 97—104 (1973).
11. *Schneyder, J.*: Anwendung eines neuen Dichtemeßverfahrens in der Weinanalyse mit der PAAR-Dichtemeßeinrichtung. *Mitt. Rebe u. Wein, Obstbau u. Früchteverwertung* **24**, 49—56 (1973).
12. *Hadorn, H., Doevelaar, F. H. und Zürcher, K.*: Erfahrungen mit dem Pyknometer nach Besson. *Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg.* **53**, 320—326 (1962).
13. *Hadorn, H. und Zürcher, K.*: Herstellung, Analyse und Beurteilung von Molkenessig. *Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg.* **64**, 480—503 (1973).

K. Zürcher

Dr. H. Hadorn

Zentrallaboratorium der Coop Schweiz

Thiersteinerallee 14

CH-4002 Basel