

Schnellbestimmung des Alkoholgehaltes in Emulsionslikören und anderen Spirituosen mittels Wasserdampfdestillation und Biegeschwinger

Dirk W. Lachenmeier¹, Oxana Sviridov², Willi Frank¹ und Constanze Athanasakis^{1#}

¹Chemisches und Veterinäruntersuchungsamt (CVUA) Karlsruhe, Weißenburger Str. 3, D-76187 Karlsruhe

²Institut für Lebensmittelchemie und Toxikologie, Universität Karlsruhe, Fritz-Haber-Weg 2, D-76131 Karlsruhe

Zusammenfassung

Ein neues Verfahren zur Bestimmung des Alkoholgehaltes in Spirituosen mittels vollständig automatisierter Wasserdampfdestillation und nachfolgender Dichtebestimmung mit Biegeschwinger wird vorgestellt. Das Verfahren ist wesentlich schneller (ca. 5 min pro Probe) und einfacher zu handhaben als die etablierte Referenzmethode (Destillation, Pycnometrie). Eine effiziente und kostengünstige Kontrolle des Alkoholgehaltes sowohl in der amtlichen Lebensmittelüberwachung als auch in Spirituosen-Herstellungsbetrieben wird dadurch ermöglicht. Die Wasserdampfdestillation ist besonders vorteilhaft bei Emulsionslikören einzusetzen, die nur sehr schwierig auf herkömmliche Weise zu destillieren sind.

Bei der Validierung hat sich die Methode als sehr robust und präzise erwiesen, die relative Standardabweichung liegt in allen Fällen unter 0,55%. Die Schnellbestimmung weist einen weiten linearen Bereich von 2–80%vol auf, so dass sie sowohl für alkoholhaltige Mischgetränke mit einem geringen Alkoholgehalt als auch für hochprozentige Spirituosen geeignet ist. Bei der Analyse von 100 Spirituosenproben unter Routinebedingungen wurde eine hervorragende Übereinstimmung ($R = 0,999$) mit der Referenzanalytik erzielt.

Summary

This paper introduces a new method of determining ethanol in spirit drinks. The method relies on fully automated steam distillation in combination with densitometry. The procedure is much faster (taking less than 5 minutes per sample) and easier than the conventional reference method (distillation, pycnometry). This makes it possible to determine alcohol content efficiently and economically, both in official food control and in spirit production. Steam distillation works particularly well for emulsion spirits, which are difficult to distil by conventional methods.

Validation has proved the method robust and precise. The relative standard deviation was below 0.55% in all cases. The rapid determination has a wide linear range from 2–80%vol which makes it suitable for drinks with a low alcohol content as well as for high percentage spirits. By analysing 100 spirit samples under routine conditions, a high correspondence ($R = 0.999$) with the reference method was achieved.

Keywords: Ethanol, Alkohol, Wasserdampfdestillation, Pycnometrie, Biegeschwinger, alkoholhaltige Getränke, Spirituosen, Liköre / ethanol, alcohol, steam distillation, pycnometry, densitometry, alcoholic beverages, spirits, liqueurs

1 Einleitung

Im Rahmen der amtlichen Lebensmittelüberwachung ist der Alkoholgehalt einer der wichtigsten Parameter bei der Untersuchung von Spirituosen. Im Vergleich zu anderen Ländern ist in der Europäischen Union nur eine sehr geringe Abweichung von $\pm 0,3\%$ vol gegenüber der Herstellerangabe des Alkoholgehaltes zulässig¹. Über 10% aller untersuchten Obstbrände und Liköre werden aufgrund einer fehlerhaften Angabe ihres Alkoholgehaltes beanstandet².

Für den Hersteller kann eine Überschreitung der Toleranzgrenze gravierende Konsequenzen haben, wie Geldbußen oder Kosten durch einen Rückruf oder eine Umetikettierung der Charge. Bei zu hoch eingestellten Produkten kommt ein wirtschaftlicher Schaden hinzu. In Brennereien und Spirituosen-Herstellungsbetrieben sind daher Alkoholbestimmungen zur Kontrolle der genauen Einhaltung von Rezepturen und Herstellungsvorschriften unbedingt notwendig. Im Bereich der Bundesmonopolverwaltung für Branntwein dient die Alkoholbestimmung der Kontrolle der Mindestanforderung an die übernommenen Produkte und als Basis für die Festsetzung der Branntweinsteuer.

Bis heute dient die Destillation mit nachfolgender pyknometrischer Dichtebestimmung als Referenzmethode zur Bestimmung des Alkoholgehaltes in Spirituosen. Sowohl in den „Chemisch-Technischen Bestimmungen“ der Bundesmonopolverwaltung für Branntwein³, in der amtlichen Sammlung von Untersuchungsmethoden nach § 35 LMBG⁴ und in den Referenzanalysemethoden für Spirituosen der Europäischen Union⁵ ist die Destillation als Referenzanalysemethode vorgeschrieben.

Statt der zeit- und kostenaufwändigen pyknometrischen Dichtebestimmung ist in den europäischen Referenzanalysemethoden⁵ bereits die Dichtebestimmung mittels Biegeschwinger zugelassen, die dem heutigen Stand der Technik entspricht⁶.

Die in allen Referenzmethoden vorgeschriebene, herkömmliche Destillation erfordert einen hohen Zeit- und Personalaufwand. Beispielsweise dürfen Emulsionsliköre zur Ver-

Korresp. Autorin: Constanze.Athanasakis@cvauka.bwl.de,

Tel.: 0721-926-3619 Fax: 0721-926-3549

meidung jeglichen Anbrennens nur sehr langsam destilliert werden^{4,5}). Es besteht daher ein erheblicher Bedarf ein alternatives Verfahren zu finden, das schnell und leicht zu handhaben ist und damit eine effiziente Kontrolle des Alkoholgehaltes sowohl in der amtlichen Überwachung als auch in Spirituosen-Herstellungsbetrieben erlaubt.

Von *Rebelein* wurde bereits 1975 eine Schnellmethode zur Bestimmung des Alkoholgehaltes in Likören und Branntweinen entwickelt, die auf einer iodometrischen Titration basiert⁷). Diese Methode konnte sich wegen Schwierigkeiten in der Handhabung und dem Einsatz von umweltbelastenden, schwermetallhaltigen Reagenzien nicht durchsetzen. Auch automatisierte Verfahren wie GC, NIR oder HPLC konnten bis heute die Destillation als Referenzmethode nicht ablösen, da sie apparativ aufwändig und damit teuer sind, geschultes Bedienungspersonal erfordern und teilweise nicht die erforderliche Genauigkeit bieten^{8,9}).

Eine besonders aussichtsreiche Alternative stellt die in dieser Arbeit untersuchte Wasserdampfdestillation dar. Seit einiger Zeit stehen vollständig automatisierte Wasserdampfdestillationsgeräte zur Verfügung, die ursprünglich für Kjeldahl-Bestimmungen entwickelt wurden. Die Wasserdampfdestillation ist das bekannteste Beispiel für eine Trägerdampfdestillation. Mit dem Trägerdampf werden die destillierbaren Anteile eines Gemisches vom nichtflüchtigen Rückstand abgetrennt. Dabei tritt eine Siedepunktserniedrigung ein und es wird eine thermisch schonende Behandlung erreicht. Durch den in die Probe eingeleiteten Wasserdampf wird der Alkohol ausgetrieben und damit wesentlich kürzere Destillationszeiten erreicht als bei den herkömmlichen Verfahren.

Gegenstand der Untersuchungen war die Klärung der Frage, ob die Schnellbestimmung von Alkohol durch Wasserdampfdestillation und nachfolgender Dichtebestimmung mit Biegeschwinger den amtlichen Methoden der Alkoholbestimmung mittels Destillation und pyknometrischer Dichtebestimmung gleichkommt.

2 Material und Methoden

2.1 Geräte und Hilfsmittel

Die vollautomatischen Wasserdampfdestillationen wurden mit dem Gerät Vapodest 30 (C. Gerhardt, Fabrik und Lager chemischer Apparate, Bonn) durchgeführt. Das Gerät ist an einen Vorratsbehälter mit destilliertem Wasser angeschlossen und wird vor jeder Inbetriebnahme gemäß Herstellerangabe 3 min mit destilliertem Wasser als Probenvorlage bei voller Dampfleistung vorgeheizt. Zur Thermostatisierung der Proben wurde der Thermostat DC10 in Verbindung mit dem Badgefäß W26 (Gebrüder Haake, Karlsruhe) eingesetzt. Die Dichtemessungen erfolgten auf dem Biegeschwinger-Messsystem DE51 (Mettler-Toledo, Gießen). Pyknometer und Destilliereinrichtungen nach amtlichen Vorgaben wurden von *Paris, Technische Glasbläserei*

(Karlsruhe) bezogen. Die Chemikalien stammten von *Merck* (Darmstadt).

2.2 Referenzanalytik (Destillation und Pyknometrie)

Die Referenzmethode zur Ermittlung des Ethanolgehalts in Alkohol und alkoholhaltigen Erzeugnissen aus der amtlichen Sammlung von Untersuchungsverfahren nach § 35 LMBG⁴) wird ohne Modifikationen angewendet. Die Proben werden destilliert und der Ethanolgehalt aus der pyknometrisch bestimmten Dichte des Destillates ermittelt. Die Destillationszeit beträgt hier 15 bis 20 Minuten.

2.3 Schnellbestimmung (vollautomatische Wasserdampfdestillation und Biegeschwinger)

Die Probe wird in einem Wasserbad auf 20°C temperiert. Nach erfolgter Thermostatisierung werden 25 ml der Probe in einen 250 ml Kjeldahlkolben pipettiert. Bei Emulsionslikören, die sehr schwierig zu pipettieren sind, werden 25 g der Probe in einen 400 ml Kjeldahlkolben eingewogen und mit einem Tropfen Silicon-Entschäumer versetzt. Am Rand des Kjeldahlkolbens anhaftende Probe wird ggf. mit 5–10 ml destilliertem Wasser eingespült. Der Kjeldahlkolben wird dann in das Wasserdampfdestillationsgerät eingespannt und ein 50 ml Messkolben unter den Destillatauslaufschlauch gestellt (Abb. 1). Die Dampfleistung wird auf 100 % (1500 W) eingestellt, so dass auf 116°C überhitzter Dampf mit einem Überdruck von 0,25 bar in die Probe ein-

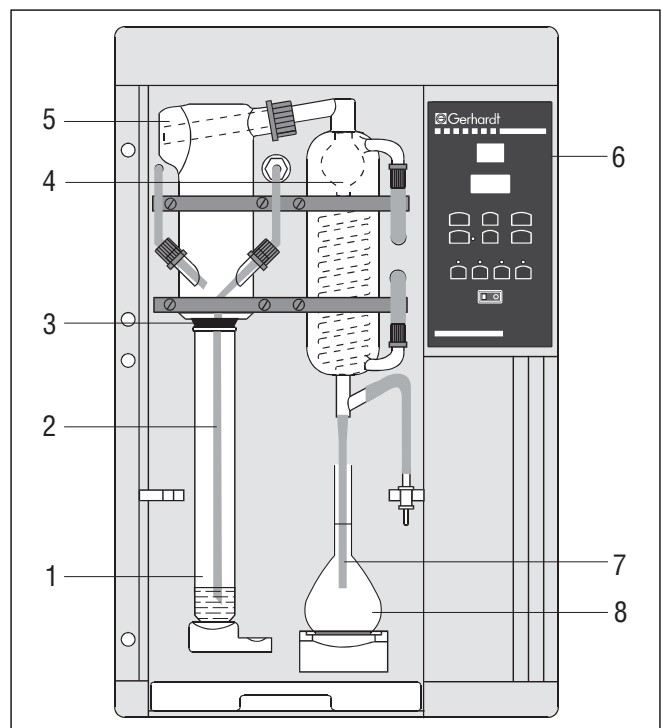


Abb. 1 Wasserdampfdestillationsgerät zur Schnellbestimmung des Alkoholgehaltes in Spirituosen: (1) Kjeldahlkolben mit Probe; (2) Wasserdampfeinleitungsschlauch; (3) Viton-Anschlussstopfen; (4) Destillationskühler; (5) Verteilerkopf; (6) Programmierfeld und Anzeigen; (7) Destillatauslaufschlauch; (8) Messkolben als Vorlage

geleitet wird. Die Destillationszeit wird so eingestellt, dass der Messkolben ungefähr bis zum Ansatz der Halsverjüngung gefüllt wird (üblicherweise 95–110 s je nach Art der Probe). Das Programm wird gestartet und die Destillation läuft vollautomatisch ab. Nach beendeter Destillation werden der Kjeldahlkolben und die Vorlage entfernt. Nach einer Reinigung des Schlauches für die Wasserdampfeinleitung durch Spülung mit destilliertem Wasser kann sich die Destillation der nächsten Probe direkt anschließen.

Der Messkolben mit Destillat wird temperiert und mit destilliertem Wasser aufgefüllt. Die Dichte des Destillats wird danach mittels Biegeschwinger bestimmt und daraus der Alkoholgehalt errechnet (Messzeit ca. 2 min).

2.4 Validierung

Zur Bestimmung der für die Wasserdampfdestillation günstigsten Methodenparameter und zum Testen der Robustheit der Methode unter variierenden Bedingungen wurden der Einfluss von Dampfleistung (40–100 %, entsprechend 600 bis 1500 W), Destillationszeit (10–110 s) und Probevolumen (5–50 ml) mit verschiedenen Spirituosen (Eierlikör 16 %vol, Sahnelikör 17 %vol, Amaretto 20 %vol, Apfeln 25 %vol, Kräuterlikör 35 %vol, Weinbrand 36 %vol) untersucht. Um die Linearität der Methode zu überprüfen, wurden 9 ethanolsche Lösungen im Bereich von 2–80 %vol hergestellt und mit der Schnellbestimmung gemessen. Zur Bestimmung der Präzision und Richtigkeit der Methode wurden 3 Spirituosen mit unterschiedlichen Alkoholgehalten (Eierlikör 14 %vol, Sahnelikör 17 %vol, Topinambur 38 %vol) jeweils unter Wiederholbedingungen (gleicher Prüfer, kurze Zeitabstände) und unter Laborbedingungen (Messungen an 6 verschiedenen Tagen) vermessen. Zur Prüfung auf Richtigkeit wurden weiterhin 100 Proben aus dem Untersuchungsgut des CVUA Karlsruhe sowohl mit der neu entwickelten Schnellbestimmung als auch mit der amtlichen Referenzmethode untersucht.

2.5 Statistik

Statistische Auswertungen erfolgten mit Standard-Programmen. Eine statistische Signifikanz wurde unterhalb des 0,05 Wahrscheinlichkeitsniveaus angenommen. Die Linearität wurde mit dem Pearson-Test überprüft. Die Wiederholbarkeit r wurde nach dem amtlichen Verfahren berechnet¹⁰⁾. Zum Vergleich zweier Methoden auf einen systematischen Unterschied wurde ein Differenzen-t-Test nach Lit.¹¹⁾ durchgeführt.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Methodenoptimierung

Zur Optimierung der Methode wurde der Einfluss der wesentlichen Betriebsparameter der Wasserdampfdestillationsapparatur (Dampfleistung des Wasserdampfgenerators, Destillationszeit und Probevolumina) untersucht.

Bei konstanter Destillationszeit (90 s) und einem Probevolumen von 25 ml führte die Steigerung der Dampfleistung des Wasserdampfgenerators zunächst zu einem Anstieg der Ethanolausbeute, ab 80 % Dampfleistung ist die Destillation vollständig (Abb. 2). Mit Anstieg der Dampfleistung war auch eine Verbesserung der Reproduzierbarkeit der Ergebnisse zu erkennen (verringerte Standardabweichung), so dass alle weiteren Versuche bei einer Dampfleistung von 100 % durchgeführt wurden.

Die Untersuchungen zum Einfluss der Destillationszeit ergaben, dass der Alkohol nach 60 s vollständig aus der Probe ausgetrieben ist. Wie es auch in den Referenzmethoden bei der herkömmlichen Destillation vorgeschrieben ist, wird jedoch zur Verbesserung der Reproduzierbarkeit bis zur fast vollständigen Füllung der Vorlage weiter destilliert.

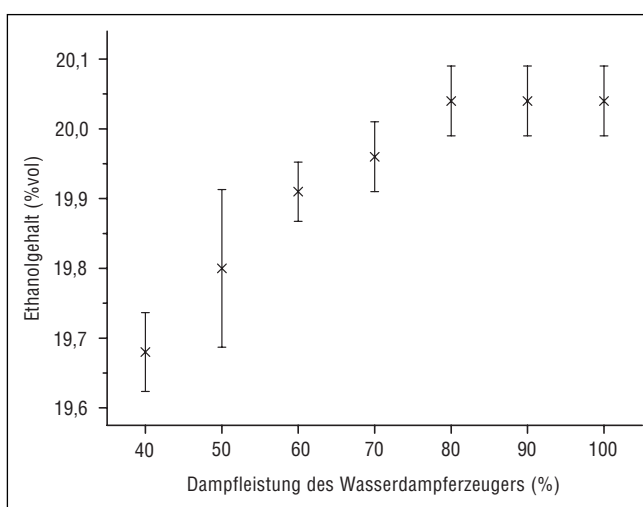


Abb. 2 Einfluss der Dampfleistung des Wasserdampfgenerators auf den mittels Biegeschwinger bestimmten Ethanolgehalt (Mittelwert \pm Standardabweichung) des Destillats (Probe: Amaretto 20 %vol, Destillationszeit: 90 s, Probevolumen 25 ml).

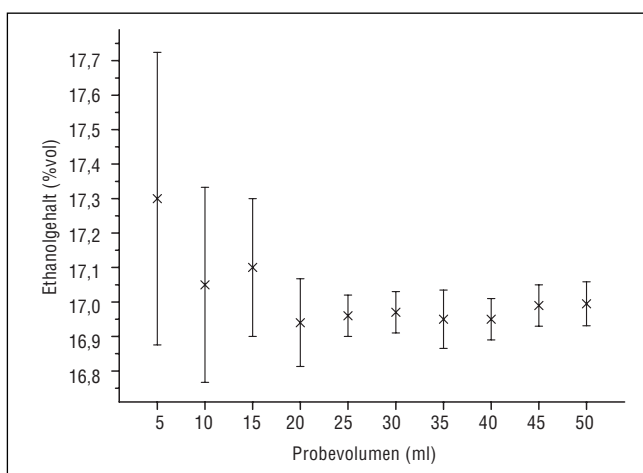


Abb. 3 Abhängigkeit des mittels Wasserdampfdestillation und Biegeschwinger bestimmten Ethanolgehaltes (Mittelwert \pm Standardabweichung) vom eingesetzten Probevolumen (Probe: Sahnelikör 17 %vol, Dampfleistung 100 %, Destillationszeit 100 s).

Tab. 1 Ergebnisse der Methodvalidierung

	Wiederholbedingungen (n = 5)					Laborbedingungen (n = 6)				
	x [%vol]	s [%vol]	s _{rel} [%]	r [%vol]	Bias [%]	x [%vol]	s [%vol]	s _{rel} [%]	r [%vol]	Bias [%]
Eierlikör	13,72	0,05	0,39	0,15	-0,12	13,75	0,07	0,50	0,20	0,07
Sahnelikör	16,99	0,06	0,37	0,18	-0,60	17,01	0,07	0,40	0,19	-0,46
Topinambur	38,15	0,08	0,21	0,23	0,87	37,96	0,21	0,55	0,59	0,40

x Mittelwert, s: Standardabweichung, s_{rel}: relative Standardabweichung, r: Wiederholbarkeit nach § 35, Bias: systematische Ergebnisabweichung vom Referenzwert (Pyknometrie)

Die Variation der Probevolumina führte zu großen Abweichungen der Messergebnisse im Bereich von 5–15 ml (Abb. 3). Ab 20 ml Probenvolumen wurden geringe Abweichungen (< 0,1 %vol) erzielt und bei höheren Probenvolumina keine Verbesserung mehr erreicht. Für alle weiteren Bestimmungen wurde ein Probenvolumen von 25 ml eingesetzt. Insgesamt hat sich die Methode als sehr robust erwiesen, die ermittelten Optima der Methode sind in einem breiten Bereich unabhängig von Schwankungen der Parameter. Die festgelegten Betriebsparameter werden in das Wasserdampfdestillationsgerät einprogrammiert, bei einer Abweichung (z. B. Unterschreiten der gewählten Dampfleistung) werden Warnmeldungen ausgegeben.

3.2 Validierungsergebnisse

Die Schnellbestimmung weist über den untersuchten Bereich von 2–80 %vol eine hervorragende Linearität auf ($y = 0,98706x + 0,13802$; $R = 0,99997$; $p < 0,0001$), so dass sie sowohl für alkoholhaltige Mischgetränke mit einem geringen Alkoholgehalt als auch für hochprozentige Spirituosen wie Absinth geeignet ist.

Die Ergebnisse der Methodvalidierung sind in Tabelle 1 angegeben. Für alle untersuchten Spirituosen weist die Methode eine sehr hohe Präzision und Richtigkeit auf. Die relative Standardabweichung liegt in allen Fällen unter

0,55 %, die systematische Ergebnisabweichung (Bias) ist geringer als 0,87 %. Die bestimmten Wiederholbarkeiten zeigen eine sehr gute Übereinstimmung zu der Wiederholbarkeit der Referenzmethode⁴⁾. Die sehr hohe Reproduzierbarkeit der Ergebnisse erklärt sich auch durch die vollständige Automatisierung der Wasserdampfdestillation. Die Fehlermöglichkeiten sind deutlich vermindert. Zur Präzision der Schnellbestimmung trägt zudem die verlässlichere Dichtebestimmung mittels Biegeschwinger bei.

Durch Analyse von 100 Spirituosenproben unter Routinebedingungen wurde die Anwendbarkeit der Methode abgesichert. In Tabelle 2 sind jeweils die Herstellerangabe des Alkoholgehaltes und die Ergebnisse von Referenzmethode und Schnellbestimmung angegeben. Die lineare Korrelation beider Methoden ist hervorragend, sowohl für Liköre (Abb. 4 A) als auch für alkoholische Getränke und sonstige Spirituosen (Abb. 4 B) ergeben sich Korrelationskoeffizienten größer als 0,999 ($p < 0,0001$). Zwischen den beiden Methoden besteht kein systematischer Unterschied. Die Abweichung der Schnellbestimmung vom Pyknometerwert liegt durchschnittlich bei nur 0,80 %. Hohe Abweichungen über 2 % traten bei einzelnen Eierlikören auf. Die Abweichung kann auf den beschriebenen Problemen bei der Referenzanalytik mit Emulsionslikören oder auf einer mangelnden Probenhomogenität beruhen.

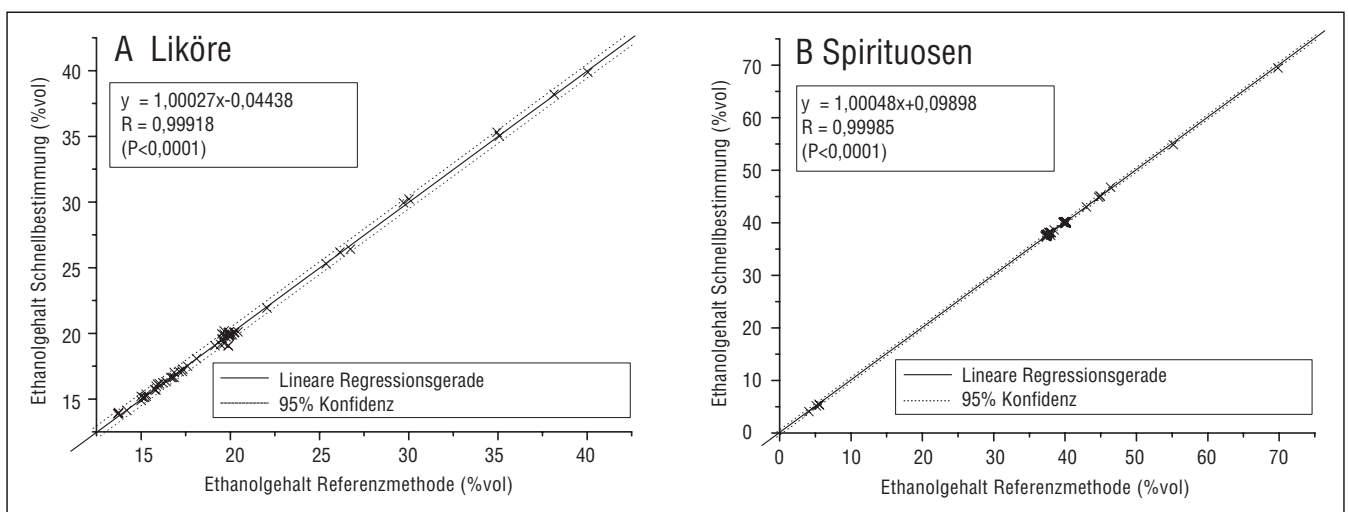


Abb. 4 Lineare Korrelation der Analyseergebnisse zwischen Referenzmethode und Schnellbestimmung von 59 Likören (A) und 41 alkoholischen Getränken und sonstigen Spirituosen (B)

Tab. 2 Methodenvergleich zwischen Referenzmethode (Destillation/Pyknometrie) und Schnellbestimmung Wasserdampfdestillation/Biegeschwinger)

Nr.	Bezeichnung	Hersteller- angabe [%vol]	Referenz- methode [%vol]	Schnellbe- stimmung [%vol]	Bias [%]	Nr.	Bezeichnung	Hersteller- angabe [%vol]	Referenz- methode [%vol]	Schnellbe- stimmung [%vol]	Bias [%]
1	Eierlikör	14	13,70	13,88	1,30	51	Mandarinenlikör	25	25,39	25,29	-0,38
2	Eierlikör	14	13,74	13,98	1,68	52	Kaffeelikör	26	26,14	26,18	0,15
3	Eierlikör	14	14,20	14,14	-0,42	53	Kaffeelikör	26,5	26,74	26,42	-1,21
4	Eierlikör	14	13,74	13,90	1,12	54	Kräuterlikör	30	30,02	30,22	0,66
5	Schokoladenlikör	15	15,01	14,88	-0,87	55	Kräuterlikör	30	29,71	29,93	0,74
6	Schokoladenlikör	15	15,29	15,20	-0,59	56	Kräuterlikör	35	35,09	35,01	-0,23
7	Schokoladenlikör	15	15,30	15,36	0,42	57	Kräuterlikör	35	34,95	35,30	0,99
8	Schokoladenlikör	15	15,20	15,12	-0,53	58	Kräuterlikör	38	38,14	38,20	0,16
9	Vanillelikör	15	15,11	15,12	0,07	59	Whiskylikör	40	40,04	39,86	-0,45
10	Apfelkorn	15	15,01	15,20	1,25	60	Alkohol. Getränk	4	4,10	4,08	-0,49
11	Eier-Kirsch-Likör	16	16,03	16,17	0,87	61	Alkohol. Getränk	5	5,13	5,18	0,97
12	Kokoslikör	16	16,22	16,23	0,06	62	Alkohol. Getränk	5,4	5,58	5,32	-4,89
13	Kokoslikör	16	16,40	16,32	-0,49	63	Alkohol. Getränk	5,6	5,51	5,48	-0,55
14	Kokoslikör	16	15,93	16,14	1,30	64	Rum	37,5	37,39	37,78	1,03
15	Sahnelikör	16	15,84	15,98	0,88	65	Rum	37,5	37,48	37,46	-0,05
16	Apfelkorn	16	15,83	15,67	-1,02	66	Wodka	37,5	37,43	37,64	0,55
17	Kräuterlikör	16,5	16,77	16,64	-0,76	67	Wodka	37,5	37,45	37,78	0,85
18	Fruchtsaftlikör	16,6	16,67	16,64	-0,18	68	Wodka	37,5	37,34	37,64	0,80
19	Sahnelikör	17	17,33	17,10	-1,32	69	Wodka	37,5	37,39	37,64	0,66
20	Schokoladenlikör	17	16,86	16,64	-1,32	70	Wodka	37,5	37,33	37,36	0,09
21	Traubenlikör	17	15,75	15,72	-0,22	71	Wodka	37,5	37,48	37,70	0,59
22	Whiskylikör	17	17,35	17,28	-0,41	72	Wodka	37,5	37,43	37,64	0,56
23	Zitruslikör	17	16,86	17,03	1,00	73	Wodka	37,5	37,36	37,64	0,74
24	Zitruslikör	17	17,14	17,10	-0,23	74	Ouzo	37,5	37,54	37,88	0,88
25	Fruchtsaftlikör	17,5	17,60	17,50	-0,57	75	Ouzo	37,5	37,75	38,01	0,71
26	Fruchtsaftlikör	17,5	18,10	18,08	-0,12	76	Ouzo	37,5	37,98	37,58	-1,07
27	Eierlikör	20	19,66	19,92	1,31	77	Ouzo	37,5	38,01	38,20	0,50
28	Eierlikör	20	19,54	19,59	0,24	78	Ouzo	38	38,46	38,63	0,43
29	Eierlikör	20	19,75	19,75	-0,03	79	Ouzo	38	38,04	38,11	0,18
30	Eierlikör	20	19,66	20,19	2,63	80	Weinbrand	38	37,75	38,20	1,19
31	Eierlikör	20	19,93	19,87	-0,33	81	Kirschwasser	40	39,96	40,13	0,42
32	Eierlikör	20	19,93	20,09	0,80	82	Kirschwasser	40	39,99	39,95	-0,09
33	Eierlikör	20	19,93	19,79	-0,71	83	Whiskey amerik.	40	40,11	40,24	0,32
34	Eierlikör	20	19,53	19,96	2,14	84	Whiskey amerik.	40	40,11	40,04	-0,17
35	Eierlikör	20	19,89	19,07	-4,30	85	Whiskey amerik.	40	40,17	40,24	0,17
36	Eierlikör	20	19,93	19,87	-0,30	86	Whiskey irisch	40	40,17	40,04	-0,32
37	Eierlikör	20	19,47	19,15	-1,67	87	Zwetschgenwasser	40	39,98	40,24	0,64
38	Eierlikör	20	19,15	19,07	-0,39	88	Zwetschgenwasser	40	39,71	40,04	0,82
39	Eierlikör	20	19,66	19,24	-2,16	89	Zwetschgenwasser	40	39,84	40,05	0,54
40	Eierlikör	20	19,56	19,52	-0,20	90	Wodka	40	39,81	40,24	1,05
41	Eierlikör	20	19,89	19,07	-4,27	91	Wodka	40	37,19	37,46	0,72
42	Eierlikör	20	20,44	20,12	-1,57	92	Anis	40	40,11	39,92	-0,48
43	Eierlikör	20	20,12	19,88	-1,21	93	Whiskey amerik.	43	42,98	43,03	0,11
44	Apfelkorn	20	19,93	19,88	-0,25	94	Topinambur	45	44,13	44,02	-0,25
45	Apfelkorn	20	20,02	19,88	-0,70	95	Absinth	45	46,39	46,75	0,78
46	Apfelkorn	20	19,93	19,80	-0,66	96	Raki	45	44,93	45,04	0,24
47	Feigenlikör	20	19,89	20,04	0,77	97	Raki	45	44,71	44,89	0,40
48	Kirschlikör	20	20,21	20,04	-0,85	98	Raki	45	44,93	45,11	0,39
49	Schlehenlikör	20	20,26	20,08	-0,87	99	Absinth	55	55,16	54,86	-0,56
50	Bitterlikör	22	22,06	21,92	-0,64	100	Absinth	70	69,82	69,47	-0,5

3.3 Vorteile der Wasserdampfdestillation

In Übereinstimmung mit den Referenzmethoden ist eine Destillation auch die Basis der neuen Schnellbestimmung. Die Anwendung der Wasserdampfdestillation zur Alkohol-Destillation ist schnell, kostengünstig und erfordert nur noch ein Minimum an Spezialausbildung des Laborperso-

nals. Deshalb ist sie auch für mittelständige Spirituosenbetriebe und Brennereien geeignet.

Das Verfahren ist besonders vorteilhaft bei Flüssigkeiten einzusetzen, die eine hohe Viskosität und einen sehr hohen Siedepunkt besitzen und damit bei herkömmlichen Destillationen zum Anbrennen und Spritzen neigen, wie z. B. Emul-

sionsliköre. Durch die Beheizung der Probe durch Dampf- injektion und den gleichzeitigen Rühr- und Vermischungseffekt des eingeleiteten Wasserdampfes ist ein Anbrennen der Probe ausgeschlossen und gleichzeitig eine gute Durchmischung gewährleistet. Die Reinigung der verwendeten Glasgeräte ist dadurch erheblich erleichtert.

Durch die verkürzten Destillationszeiten (max. 2 min) ergeben sich wesentliche Vorteile gegenüber der klassischen Destillation. Weniger als 5 min werden für die gesamte Messung benötigt, so dass ein hoher Probendurchsatz von mind. 12 Alkoholbestimmungen pro Stunde möglich ist. Der Personalaufwand wird weiter durch den geringen Reinigungsaufwand im Vergleich zu Standarddestillationsapparaturen reduziert.

3.4 Schlussbetrachtung

Die Schnellbestimmung des Alkoholgehaltes mit vollautomatischer Wasserdampfdestillation und Biegeschwinger zeigt eine so gute Übereinstimmung mit der Referenzmethode, dass am CVUA Karlsruhe für die Liköruntersuchung bereits auf die aufwändige herkömmliche Destillation mit Pyknometrie verzichtet wird. Nur bei Abweichungen von der Toleranz, die zu einer Beanstandung führen würden, wird zur Absicherung die Referenzmethodik angewendet. Aussichtsreiche Weiterentwicklungsmöglichkeiten des Verfahrens liegen in der Übertragung auf weitere Lebensmittelmatrices, z. B. zur Bestimmung des Alkoholgehaltes in Back- oder Süßwaren.

Dank

Die Autoren danken Frau S. Gonzalez und Frau H. Heger (CVUA Karlsruhe) für den engagierten und vorbildlichen Einsatz bei der Durchführung der Analysen und Herrn G. Raiber (Firma C. Gerhardt, Bonn) für die hervorragende technische Unterstützung. Herrn Prof. Dr. Dr. M. Metzler

(Institut für Lebensmittelchemie und Toxikologie, Universität Karlsruhe) gilt Dank für die Zusammenarbeit im Rahmen der Durchführung der Diplomarbeit von Frau O. Sviridov am CVUA Karlsruhe. Die Ergebnisse der Diplomarbeit waren Voraussetzung für die Entwicklung der neuen Methode.

Literatur

- 1) Kommission der Europäischen Gemeinschaften: Richtlinie 87/250/EWG der Kommission vom 15. April 1987 betreffend die Angabe des Alkoholgehalts als Volumenkonzentration in der Etikettierung von alkoholhaltigen, für den Endverbraucher bestimmten Lebensmitteln. Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaften L113, 57–58 (1987).
- 2) Jahresbericht der Lebensmittelüberwachung in Baden-Württemberg für das Jahr 2002, Ministerium für Ernährung und Ländlichen Raum Baden-Württemberg, Stuttgart (2003).
- 3) Chemisch-Technische Bestimmungen, Bundesmonopolverwaltung für Branntwein im Auftrag des Bundesministeriums der Finanzen, Offenbach (1984).
- 4) Ermittlung des Äthanolgehalts in Alkohol und alkoholhaltigen Erzeugnissen aller Art (außer Wein und Bier) mit dem Pyknometer (Referenzmethoden), Amtliche Sammlung von Untersuchungsverfahren nach § 35 LMBG. Beuth Verlag, Berlin (1982).
- 5) Kommission der Europäischen Gemeinschaften: Verordnung (EG) Nr. 2870/2000 der Kommission vom 19. Dezember 2000 mit gemeinschaftlichen Referenzanalysemethoden für Spirituosen. Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaften L 333, 20–46 (2000).
- 6) Malinowsky, K. und C. Uhde: Laborgeräte für die Alkoholbestimmung. Branntweinwirtschaft **136**, 279–282 (1996).
- 7) Rebelein, H.: Schnellmethode zur Bestimmung des Alkoholgehaltes in Likören und Branntweinen. Alkohol-Industrie **16**, 376–378 (1975).
- 8) Vallesi, M. und G. Howell: Which alcohol analysis method should you use? Australian & New Zealand Grapegrower & Winemaker **467**, 53–56 (2002).
- 9) Uhde, C.: Methoden der Alkoholbestimmung. Branntweinwirtschaft **142**, 77–79 (2002).
- 10) Planung und statistische Auswertung von Ringversuchen zur Methodenvalidierung, Amtliche Sammlung von Untersuchungsverfahren nach §35 LMBG. Beuth Verlag, Berlin, (2003).
- 11) Kromidas, S.: Validierung in der Analytik. Wiley-VCH, Weinheim (1999).