

# Untersuchung ausgewählter Inhaltsstoffe in Apfel- und Weinessigen

Manja Pätzold<sup>1</sup>, Angelika John<sup>2</sup>, Karl-Heinz Bauer<sup>3</sup>, Claus-Dieter Patz<sup>4</sup>, Frank Will<sup>4</sup>, Helmut Dietrich<sup>4</sup>;

<sup>1</sup>Fachhochschule Anhalt, Abt. Bernburg, jetzt: Saalemühle Alsleben GmbH, Alsleben (Saale), <sup>2</sup>Fachhochschule Anhalt, Abt. Bernburg, jetzt: Riemser Arzneimittel AG, Greifswald - Insel Riems, <sup>3</sup>Hessenwasser GmbH Groß-Gerau, <sup>4</sup>Forschungsanstalt Geisenheim

**Im Zuge einer gesundheitsbewussten Ernährung haben Fruchtesig bei Verbrauchern eine besondere Bedeutung erlangt. Neben der klassischen Verwendung in der Küche wird eine Vielzahl weiterer Anwendungsmöglichkeiten diskutiert. So wird beispielsweise Apfelessig nicht nur als Schlankheitsmittel (auch in Form von Kapseln) angepriesen, sondern soll auch bei Gelenkschmerzen, Heuschnupfen und vielen anderen Leiden hilfreich sein.**

**Ziel der vorliegenden Arbeit war es, eine Grundlage für ernährungsphysiologische Beurteilungen zu schaffen sowie eine Differenzierung von Weißwein-, Rotwein- und Apfelessigen zu ermöglichen. Dazu wurden Wein- und Apfelessige auf unterschiedliche organische und anorganische Bestandteile umfassend chemisch untersucht. Die Ergebnisse werden im Folgenden vorgestellt und diskutiert.**

## Einleitung

Teilweise wird in der Werbung auf die besondere Rolle der in Apfelessig enthaltenen Polyphenole als Antioxidanzien und Radikalfänger, auf lösliche Ballaststoffe und eine bedeutsame Menge an wertvollen Spurenelementen hingewiesen. Etwaige Wirkungen könnten aber nur dann erklärt werden, wenn es im Zuge der Essigherstellung zu Anreicherungen von bestimmten Stoffgruppen kommen würde. In der wissenschaftlichen Literatur sind hingegen kaum Angaben zu finden, in denen diese Wirkungen des Apfelessigs belegt werden können. In Wirklichkeit ist eher damit zu rechnen, dass es beim Übergang von der Frucht zu Saft (ein Teil der Stoffe bleibt im Trester), zu Wein (Abbau von Stoffen durch Hefen) und zu Essig (Abbau durch Essigbakterien) stufenweise zu Verlusten von Inhaltsstoffen kommt. Neben der Abnahme von fruchteigenen Substanzen können während der Herstellung aber auch neue Verbindungen entstehen [11].

Nur wenige Arbeiten befassen sich mit qualifizierten Angaben zur chemischen Zusammensetzung von Fruchtesigen [12], die als Grundlage für die ernährungsphysiologische Beurteilung herangezogen werden können.

Häufig werden stattdessen nur einzelne Substanzgruppen untersucht, wobei in den letzten Jahren vor allem die Polyphenole im Mittelpunkt standen. ANDLAUER et al. verarbeiteten zwei Apfelweine, zwei Weißweine und ein Rotwein in einem Submersprozess zu Essig. Durch die Essigherstellung nahmen die mit HPLC bestimmten Hauptphenole um bis zu 50% und die Gesamtphenole (Folin) um 13–43% ab [1]. MÜLLER und TREUTTER zeigten, dass bei der Verarbeitung des Apfelsaftes über Apfelwein zu Essig der Gehalt an Flavonolen abnahm. Bei Hydroxycimtsäurederivaten, meist gebunden in Form von Estern oder Glycosiden, war eine Abnahme und bei den entsprechenden freien Säuren (Kaffee-, Ferula-, Protocatechuesäure) eine Zunahme festzustellen. Bei Essig aus der roten Apfelsorte WEIROUGE war der Abbau des in der Apfelschale vorkommenden Anthocyanins Cyanidin-3-Galactosid (Idaein) vollständig: Saft 3,67 mg/L, Saft erhitzt 0,94 mg/L, Apfelwein 0,76 mg/L, Apfelessig nicht nachweisbar [8].

GARCIA-PARILLA et al. untersuchten die Phenolzusammensetzung von Weinessigen aus El Condado de Huelva mittels HPLC-Direktinjektion und DAD und fanden überwiegend Phenolcarbonsäuren [3]. In einer weiteren

Arbeit beschrieben sie die Phenolzusammensetzung von 92 Essigen aus verschiedenen Weinen Spaniens [4].

WALLRAUCH zeigte, dass zur Prüfung der Authentizität von Apfelessigen chemische Parameter, wie Asche, Kalium, Magnesium, Calcium, Shikimisäure, Chinasäure, Glucosäure und in geringerem Maße Äpfelsäure, Sorbit, Glycerin und Prolin herangezogen werden können [12]. Der gleiche Autor wies auch auf einige im Handel entdeckte Fälschungen hin.

Ziel der vorliegenden Arbeit war eine umfassende chemische Untersuchung von Wein- und Apfelessigen auf unterschiedliche organische und anorganische Bestandteile, um eine Grundlage für ernährungsphysiologische Beurteilungen zu schaffen und eine Differenzierung von Weißwein-, Rotwein- und Apfelessigen zu ermöglichen.

## Material und Methoden

Das Probenmaterial umfasste insgesamt 21 Essigproben. Es wurden 9 Apfelessige (A), 7 Weißweinessige (Ww) und 5 Rotweinessige (Rw) untersucht. Sechs der neun Apfelessigen waren „naturtrüb“ (At). Die Apfelessigen wurden überwiegend aus dem Sortiment des Groß- und Einzelhandels ausgewählt. Die Rot- und Weißweinessigen wurden von Winzerbetrieben zur Verfügung gestellt. Von 3 Weinessigen konnte auf die Ausgangsweine zurückgegriffen werden.

Die Analysenparameter wurden vorrangig in Anlehnung an die amtlichen Untersuchungsverfahren nach § 35 LMBG und nach IFU ermittelt. Folgende Parameter wurden bestimmt: Relative Dichte mit Biegeschwinger, Leitfähigkeit konduktometrisch, freie schweflige Säure und die Ascorbinsäure potentiometrisch, die organischen Säuren L-Äpfelsäure, Citronensäure; L-Milchsäure und D-Milchsäure enzymatisch. Parallel wur-

**Tab. 1:** pH-Werte und Säuregehalte in Wein- und Apfelessigen; angegeben sind jeweils der Mittelwert sowie der Minimal- und der Maximalwert

	Weißweinessig n = 7	Rotweinessig n = 5	Apfelessig klar n = 3	Apfelessig trüb n = 6
pH	2,86 (2,57–3,30)	2,87 (2,74–2,99)	3,06 (3,01–3,14)	3,12 (3,08–3,18)
titr. Gesamtsäure g/L	67 (47,4–85,2)	71,1 (44,1–93,7)	50,9 (48,9–53,6)	50,6 (49,0–51,9)
flüchtige Säure g/L	58,6 (44,1–72,5)	64,8 (45,9–79,7)	44,5 (42,6–47,9)	44,6 (42,5–46,6)
freies SO <sub>2</sub> mg/L	7,4 (0–49)	0,6 (0–2)	0,3 (0–1)	1,2 (0–3)
gesamt SO <sub>2</sub> mg/L	46 (0–180)	11,4 (1–49)	9 (1–25)	0,5 (0–2)
Milchsäure ges. (enzym.) g/L	0,36 (0,06–0,81)	0,3 (0,02–0,72)	0,52 (0,11–0,76)	0,92 (0,62–1,26)
L-Äpfelsäure (enzym.) g/L	1,84 (0,21–3,84)	0,94 (0,09–2,94)	2,11 (0,35–4,78)	0,86 (0,25–2,08)
L-Citronensäure (enzym.) g/L	0,23 (0,12–0,41)	0,24 (0,19–0,33)	0,07 (0,05–0,09)	0,06 (0,04–0,12)
Ascorbinsäure pot. mg/L	11,3 (7–18)	9,8 (7–13)	12,3 (7–23)	81,8 (7–427)
Weinsäure HPLC g/L	2,1 (0,7–3,3)	1,9 (0,8–4,7)	0	0
Shikimisäure HPLC g/L	0,06 (0,01–0,13)	0,02 (0,00–0,04)	0,03 (0,02–0,04)	0,07 (0,00–0,31)
Essigsäure HPLC g/L	71,6 (50,7–88,8)	79,1 (50,7–97,9)	52,8 (49,3–57,2)	61,1 (54,1–69,5)

den die organischen Säuren (Oxalsäure; Weinsäure, Äpfelsäure; Milchsäure, Zitronensäure; Essigsäure; Shikimisäure und Fumarsäure) mittels HPLC an einer RP-18 Phase und Ionenaustauschersäule (Luna 5u, C18, 250 x 4,6 mm; Rezex Fast Fruit, 8 % H, 100 x 7,8) gemessen.

Lösliche Kolloide (überwiegend Polysaccharide) wurden mittels Gelpermeationschromatographie nach DIETRICH und ZIMMER et al. summarisch bestimmt [2]. Die Gesamtphenole wurden mit dem Folin-Ciocalteu-Reagenz (FCR) mit D(+)-Catechin als Referenz ermittelt, die einzelnen Polyphenole mit einer Fluofixphase nach RECHNER et al. mit UV/VIS- und amperometrischer Detektion [9]. Die Bestimmung der antioxidativen Kapazität über die Erfassung des TEAC-Wertes erfolgte in Anlehnung an MILLER et al. [7]. Chlorid wurde potentiometrisch nach IFU-37, Nitrat photometrisch nach IFU-48 und Sulfat gravimetrisch nach IFU-36 gemessen, Eisen, Kupfer, Zink, Natrium, Kalium und Magnesium mit der Flammen-AAS. Für die Spurenelementanalytik wurde die ICP-OES eingesetzt. Nach der Mineralisierung durch Säureaufschluss wurden die Messungen mit Hilfe von zwei Probenzerstäuber-Systemen, einem Ultraschallzerstäuber (USN) oder einem Cross-Flow-Zerstäuber (CFN),

durchgeführt. Wenn nichts anderes angegeben, sind die USN-Ergebnisse dargestellt.

## Ergebnisse

### Flüchtige und nichtflüchtige Säuren

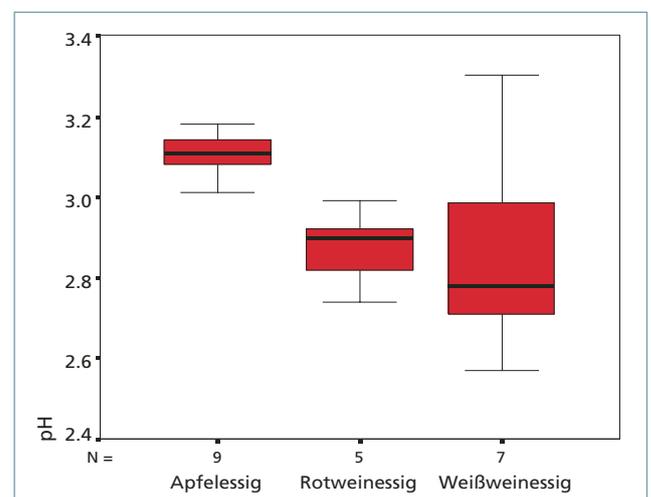
Das Säureprofil setzt sich aus flüchtigen und nichtflüchtigen Säuren zusammen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 dargestellt.

Durch die Essigsäurebildung aus den ursprünglichen Weinen kommt es zu einer Absenkung des pH-Wertes. Wie in Abbildung 1 zu sehen ist, haben Weißwein- und Rotweinessige einen niedrigeren pH-Wert als die Apfelessige. Eine Ausnahme bildete der Weißweinessig Ww16 mit einem relativ hohen pH-Wert von 3,3, offensichtlich bedingt durch eine malolaktische Fermentation des Grundweines. Die titrierbaren Gesamtsäu-

ren, berechnet als Essigsäure, lagen durchschnittlich über dem Mindestwert von 60 g/L für Weinessige und 50 g/L für Apfelessige. Zwei Produkte erfüllten diese Anforderungen nicht; es handelte sich um österreichische Produkte, bei denen die Mindestanforderungen 45 g/L betrogen. In allen Essigen war L-Äpfelsäure zu finden. Weinessige enthielten darüber hinaus Weinsäure. Letztere war in Apfelessigen erwartungsgemäß nicht nachweisbar. In allen drei Essiggruppen war L-Milchsäure nachzuweisen, was durch den partiellen bakteriellen Abbau von L-Äpfelsäure zu L-Milchsäure in den entsprechenden Grundweinen verursacht war. Die Gehalte an Milchsäure lagen mit zwei Ausnahmen (At07, At10) deutlich unter 1 g/L. Die D-Milchsäure, die im Wein ab etwa 1 g/L als Verderbnisparameter angesehen wird, war in den Fruchtessigen nur in kleinen Mengen zu finden. D-Lactat entsteht in kleinen Mengen (0,1–0,3 g/L) bei der alkoholischen Gärung des Weines als Produkt des Hefestoffwechsels. Die Konzentrationen entsprachen den typischen Werten in Weinen. Durch die Essigfermentation werden diese Konzentrationen vermutlich nicht beeinflusst.

Die Essige enthielten kleinere Mengen von Citronensäure (meist unter 0,3 g/L) und Shikimisäure, die aus den Früchten stammen. In einigen Proben zeigten die HPLC-Chromatogramme auch Oxalsäure im Spurenbereich, die jedoch nicht quantifizierbar waren.

Ascorbinsäure wurde potentiometrisch ermittelt, so dass hierbei auch andere vorhandene Reduktone miterfasst wurden. Die Gehalte lagen i. d. R. unter 20 mg/L mit Ausnahme des naturtrüben Apfelessigs At10 (427 mg/L).



**Abb. 1:** pH-Werte von Apfel-, Rotwein- und Weißweinessigen

**Tab. 2:** Dichte, Alkohol und Zucker in Wein- und Apfelessigen; angegeben sind jeweils der Mittelwert sowie der Minimal- und der Maximalwert

	Weißweinessig n = 7	Rotweinessig n = 5	Apfelessig klar n = 3	Apfelessig trüb n = 6
Dichte	1,0158 (1,0096–1,0201)	1,0176 (1,0096–1,0226)	1,0136 (1,012–1,0145)	1,0133 (1,0122–1,0149)
Ethanol g/L	13 (0,3–37,4)	3,1 (0,1–12,9)	0,7 (0,4–1,0)	0,6 (0,2–2,7)
Ethanol Vol.-%	1,7 (0,0–4,7)	0,4 (0,0–1,6)	0,1	0,1 (0,0–0,3)
Glycerin g/L	4,9 (1,9–6,7)	4 (1,6–5,3)	2 (1,7–2,4)	2 (1,4–2,9)
Glycerin-/Ethanol-Verhältnis	4,1 (0,2–11,9)	19,4 (0,4–51,4)	3,1 (2,5–4,2)	6,9 (1,1–11,7)
Zucker v. Invers. g/L	2,1 (0,7–4,7)	2,4 (0,6–5,0)	1,7 (1,5–2,1)	1,8 (1,2–2,3)
Zucker n. Invers. g/L	2,2 (0,7–4,8)	2,4 (0,7–5,0)	1,7 (1,5–2,1)	1,8 (1,2–2,4)
Glucose (enzym.) g/L	1,45 (0,05–5,23)	1,67 (0,05–5,56)	0,17 (0,08–0,31)	0,36 (0,08–1,15)
Fructose (enzym.) g/L	1,76 (0,10–4,94)	2,29 (0,13–5,26)	1,32 (0,25–3,20)	0,9 (0,27–1,93)
D-Sorbit (enzym.) g/L	0,13 (0,00–0,37)	0,1 (0,00–0,24)	3,03 (1,88–3,87)	3,08 (1,86–5,28)
Kolloidgehalt mg/L	306 (106–496)	394 (118–939)	146 (112–194)	307 (113–531)

Dies ist durch einen Ascorbinsäure-Zusatz zu naturtrübem Apfelsaft zu erklären. Die für die Weinbereitung eingesetzte schweflige Säure wurde durch die oxidativen Bedingungen der Essiggärung weitgehend zerstört. Die gesamte schweflige Säure lag weitgehend als gebundene Form vor; freie schweflige Säure war praktisch nicht mehr nachweisbar. Die Ausnahme bildete ein Weißweinessig (Ww12) mit einer hohen Konzentration von 180 mg/L gesamt SO<sub>2</sub> und 49 mg/L freiem SO<sub>2</sub>.

### Alkohol-, Glycerin- und Zucker-gehalte

Tabelle 2 enthält Angaben über Alkohol, Glycerin und Zucker. In den meisten Essigen war Ethanol zu Essigsäure umgesetzt. Die Ausnahmen waren drei Weißweinessige mit Restgehalten von 25–37 g/L und ein Rotweinessig mit 12,9 g/L. Glycerin war als primäres Nebenprodukt der alkoholischen Gärung des Weines in allen Produkten zu finden. In den Apfelessigen betrug Glycerin im Mittel 2 g/L, während es in den Weinessigen in höherer Konzentration vorlag. Der Restzucker bestand aus kleineren Mengen von Glucose und Fructose, wobei das Verhältnis Glucose/Fructose <1 betrug. Saccharose war nicht nachweisbar. Sorbit ist ein normaler Bestandteil von Äpfeln und Apfelwein(-saft) und war in den klaren und trüben Apfelessigen im Be-

reich von 1,86–5,28 g/L vorhanden (Mittelwert etwa 3 g/L). Demgegenüber enthielten die Traubenweinessige nur geringe Sorbitkonzentrationen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 2 grafisch dargestellt. Erhöhte Sorbitgehalte bis in den Grammbereich bei Weinessigen können nur bei (edel-) faulem Lesegut als Folge mikrobieller Tätigkeit auftreten. Die in Tabelle 2 angegebenen Werte sprechen eher für die Verwendung von gesunden Trauben bei der Bereitung des Grundweines.

### Mineralstoffe und Spurenelemente

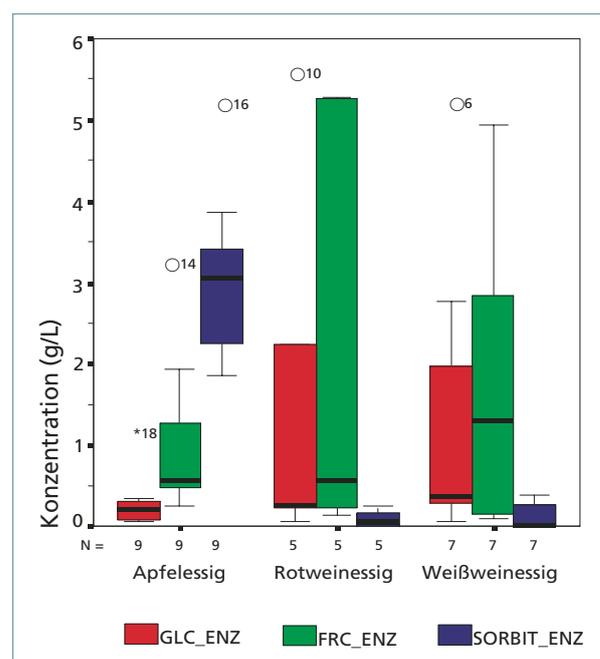
Auf die Bedeutung von Mineralstoffen und Spurenelementen wird im Zusammenhang mit der gesundheitlichen Bewertung immer wieder hingewiesen. Deshalb wurden die anorganischen Bestandteile von Apfel- und Weinessigen detailliert untersucht. In Tabelle 3 sind die Mineralstoffe dargestellt. Beim Übergang von der Frucht zu Wein und zu Essig kommt es üblicherweise zu einer

Abreicherung der Mineralstoffe, z. B. durch teilweisen Verbleib im Pressrückstand (Trester), Aufnahme durch Hefen und Ausfällung im Hefetrub oder dem bei der Klärung anfallenden Trub. Das wichtigste Element ist das Kalium, gefolgt von Calcium und Magnesium. *Kalium* steht, wie dies auch aus Weinen bekannt ist, in einem bestimmten Verhältnis zur Asche. Kalium betrug im Mittel etwa 42% der Asche. Das wichtigste anorganische Anion ist *Sulfat*, welches einerseits in den Früchten und Grundweinen vorkommt und andererseits durch die Oxidation der schwefligen Säure angehoben wird. Der Sulfatgehalt in den Weinessigen war signifikant höher als in den Apfelessigen. Vergleicht man die Mineralstoffgehalte der Essige mit denen der zugrundeliegenden Früchte oder Säfte/Fruchtweine, so liegen diese in der gleichen Größenordnung.

Von einer Anreicherung von Spurenelementen, wie öfters beworben, kann keine Rede sein, wie die ICP-Analysen in Tabelle 4 beweisen.

*Aluminium* lag in einem für Weine typischen Bereich; lediglich ein trüber Apfelessig hatte einen erhöhten Gehalt von 5,6 mg/L, lag aber noch deutlich unter dem Grenzwert für Wein von 8 mg/L.

Die Weißweinessige enthielten mit durchschnittlich 2,4 mg/L den höchsten Gehalt an Eisen, gefolgt von den Rotweinessigen (Mittelwert 2 mg/L). Der *Eisengehalt* in Apfelessigen war



**Abb. 2:** Gehalte von Zuckern und Sorbit in Apfel-, Rotwein- und Weißweinessig

nur halb so hoch wie in Rot- oder Weißweinessigen (Tab. 4).

Der *Zinkgehalt* schwankte durchschnittlich zwischen 0,2 mg/L in klaren Apfelessigen und 1,3 mg/L in Rotweinessigen. Der gefundene Maximalgehalt von 2 mg/L reicht nicht an den für Weine geltenden Grenzwert von 5 mg/L heran.

Ebenfalls im Milligrammbereich kam das Element *Bor* vor. Die Boratgehalte betragen im Weißweinessig im Mittel 2,74 mg/L und bei Rotweinessig 2,65 mg/L; sie waren somit etwa doppelt so hoch wie bei den Apfelessigen.

Hinsichtlich *Kupfer* gab es zwischen den Rot- und Weißweinessigen nur geringfügige Unterschiede (Mittelwerte 0,34 bzw. 0,32 mg/L). Apfelessige enthielten wesentlich geringere Gehalte, wobei die trüben Apfelessige deutliche höhere Gehalte (Mittel 0,045 mg/L) als die klaren Produkte aufwiesen (Mittel 0,015 mg/L). Es ist bekannt, dass Kupferionen an Trubstoffe und Kolloide gebunden sein können und daher bei der Klärung und Filtration abgetrennt werden. Ein ähnliches Bild wie bei Kupfer zeigte sich bei *Mangan*, welches in Weinessigen in höherer Konzentration vorlag als in den Apfelessigen.

Ein besonderes Augenmerk wurde auf toxische Spurenelemente gelegt. Die durchschnittlichen Konzentrationen von *Cadmium* der verschiedenen Essigarten lagen mit 0,001 mg/L deutlich unter den für Weine festgesetzten Grenzwert von 0,01 mg/L (Wein-VO, Anlage 7). In den Rot- und Weißweinessigen schwankte der Cadmiumgehalt zwischen n.n. und 0,002 mg/L, während in den Apfelessigen in der Mehrzahl der Proben kein Cadmium nachgewiesen werden konnte. Insgesamt lag der *Bleige*halt aller Essigproben unter dem Grenzwert für Weine von 0,25 mg/L. Im Durchschnitt wiesen die Rot- und Weißweinessige mit durchschnittlich 0,061 bzw. 0,065 mg/L einen etwa doppelt so hohen *Bleige*halt auf wie die Apfelessige. Hinsichtlich des *Arsens* gab es zwischen den einzelnen Essigproben erhebliche Unterschiede. In 14 Essigproben konnte kein *Arsen* festgestellt werden. In den übrigen Proben schwankten die Arsengehalte zwischen 0,004 und 0,13 mg/L. Der letzt genannte Wert ist angesichts eines Grenzwertes von 0,10 mg/L für Weine als überhöht anzusehen.

Die Gehalte weiterer Elemente sind aus Tabelle 4 zu entnehmen. Insgesamt zeigte sich, dass es beim Über-

gang vom Wein zu Essig meist zu Anreicherungen der Elemente kommt, teilweise aber auch zur Erhöhung, welches mit Kontaminationen zu erklären ist. Auf letzteres muss an dieser Stelle hingewiesen werden, da z. B. in Kleinbetrieben oft mit ungeeigneten Werkstoffen, wie Armaturen aus Messing

Stoffgruppe hingewiesen. Der Gehalt an kolloidal löslichen Polymerverbindungen ist in Tabelle 2 dargestellt. In klaren Apfelessigen lagen die Gehalte unter 200 mg/L, in trüben Apfelessigen etwa doppelt so hoch. Beim Rotweinessig Rw03 wurde ein maximaler Wert von 939 mg/L festgestellt.

**Tab. 3: Mineralstoffe in Wein- und Apfelessigen; angegeben sind jeweils der Mittelwert sowie der Minimal- und der Maximalwert**

	Weißweinessig n = 7	Rotweinessig n = 5	Apfelessig klar n = 3	Apfelessig trüb n = 6
Leitfähigkeit µS/cm	2510 (2070–3060)	2622 (2260–2910)	2430 (2110–2910)	2318 (2180–2610)
Asche g/L	2,2 (1,49–3,34)	2,18 (1,43–2,79)	2,12 (1,70–2,72)	2,02 (1,73–2,37)
Aschenalkalität mval/L	21,6 (12,9–32,5)	24,2 (7,6–35,6)	24,8 (22,3–29,0)	25,7 (23,3–28,1)
Alkalitätszahl	9,7 (8,7–10,7)	10,6 (5,3–14,3)	11,9 (10,6–13,1)	12,9 (9,9–14,2)
Natrium mg/L	11 (6–15)	11 (2–21)	9 (6–13)	11 (4–41)
Kalium mg/L	918 (702–1525)	980 (530–1221)	1043 (823–1354)	974 (756–1117)
Calcium mg/L	114 (83–188)	101 (90–132)	59 (56–63)	54 (37–86)
Magnesium mg/L	72 (37–86)	64 (39–100)	43 (35–54)	38 (33–49)
Chlorid mg/L	12 (2–18)	24 (15–31)	8 (8–9)	9 (5–16)
Nitrat mg/L	4 (2–9)	5 (0–11)	4 (0–10)	4 (0–12)
Sulfat mg/L	282 (153–382)	238 (68–487)	77 (31–166)	22 (11–34)

u. ä., gearbeitet wird. Da von einigen Weinessigen der entsprechende Grundwein vorhanden war, konnten die Veränderungen bzw. die Kontamination durch einige Metallionen nachgewiesen werden. Bei dem Weißweinessig Ww01 betrug der Eisengehalt 5,3 mg/L, während der Grundwein nur 0,8 mg/L Eisen enthielt. Demgegenüber verringerte sich bei dem gleichen Probenpaar der Kupfergehalt von 0,35 mg/L im Wein auf 0,012 mg/L im Essig. Im gleichen Wein erhöhte sich Blei von 0,034 mg/L auf 0,058 mg/L im daraus hergestellten Essig. Bei der Herstellung von Essigen ist daher auf die Verwendung von Gerätschaften aus inerten Werkstoffen zu achten.

Beim Übergang vom Apfel zu Apfelsaft kommt es zu einer starken Abnahme der Ballaststoffe. Naturtrübe Apfelsäfte enthalten i. d. R. etwa 0,5–1 g/L Trubstoffe und lösliche Ballaststoffe. Bei der Vergärung zu Apfelwein und zu Essig ist mit weiteren Abnahmen zu rechnen. Dennoch wurde in der Vergärung werbewirksam auf diese

Insgesamt zeigt sich, dass Fruchtesige, ob trüb oder klar, nur geringe Konzentrationen an löslichen Polysacchariden besitzen, da es beim Übergang vom Apfel über den Saft und Apfelwein zu Apfelessig zu signifikanten Abnahmen dieser Substanzgruppe kommt.

## Polyphenole

Da jede Frucht ihr eigenes Polyphenolmuster besitzt, lassen sich auch Fruchtesige differenzieren. In Tabelle 5 sind die wichtigsten, mit HPLC eindeutig identifizierten Phenolcarbonsäuren und Flavonoide dargestellt.

Der durchschnittliche Gesamtphenolgehalt (nach HPLC) schwankte zwischen 17 mg/L bei Weißweinessigen und 95 mg/L bei Apfelessigen. Letztere wiesen den höchsten Gesamtphenolgehalt auf. Innerhalb der Gruppe der Apfelessige hatten die naturtrüben Produkte durchschnittlich auch den höchsten Gesamtphenolgehalt. Die Weißweinessige hatten mit einem durchschnittlichen TEAC-Wert von

0,23 mMol/L Troloxäquivalente die geringste antioxidative Kapazität, während diese bei den naturtrüben Apfelessigen mit 1,94 mMol/L am höchsten war. Zwischen dem TEAC-Wert und dem Gesamtphenolgehalt nach Folin konnte für die Weinessige keine Korrelation festgestellt werden. Der Großteil der Weinessige hatte einen TEAC-Wert von Null.

Das Muster der Polyphenole in den Fruchtelessigen war signifikant verschieden. Während in den Weinessigen eine Vielzahl von Substanzen zugeordnet werden konnten, war ihre Quantifizierung wegen geringer Konzentrationen nur in wenigen Fällen möglich. In Apfelessigen konnte hingegen die Mehrzahl der Polyphenole quantifiziert werden.

Die Polyphenolmuster der Weinessige waren sehr heterogen, was auf signifikante Veränderungen durch die Essigherstellung hindeutet. In dieser Gruppe dominierte die Cafatarsäure, ein Weinsäureester der Kaffeesäure. Der durchschnittliche Gehalt der Cafatarsäure lag in Weißweinessigen bei 12,1 mg/L und in Rotweinessigen bei 17,3 mg/L. Weiterhin wurden Cutarsäure, Cumarsäure, Kaffeesäure und Gallussäure regelmäßig nachgewiesen. Einige Proben enthielten in kleinen Mengen Fertarsäure und Ferulasäure sowie Catechin und Epicatechin. In Rotweinessigen konnten mit Ausnahme von Probe Rw03 keine Anthocyane mehr identifiziert werden.

Abbildung 3 zeigt stellvertretend ein Chromatogramm eines klaren Apfelessigs, welcher sich grundlegend von Weinessigen unterscheidet. In der Gruppe der Apfelessige bildete die n-Chlorogensäure die Hauptkomponente, gefolgt von Cumaroylchinasäure. Der Anteil der Kryptochlorogensäure ist in den Apfelessigen ungewöhnlich hoch. Es ist bekannt, dass die Chlorogensäure leicht isomerisiert werden kann [13, 14].

Unter den Flavonoiden waren die apfeltypischen Flavonoide Phloretinxyloglucosid und Phloridzin vertreten. Catechin und (-)-Epicatechin konnten in den Apfelessigen nicht identifiziert werden, während vor allem das (-)-Epicatechin im Apfel und Apfelsaft in relativ hohen Konzentrationen auftritt. Generell zeigt ein Vergleich mit Apfelsäften und Apfelweinen, dass die Essigherstellung die Polyphenolgehalte deutlich vermindert. Dadurch geht auch die antioxidative Wirkung verloren. Da von drei Weinessigen die dazugehörigen Grundweine vorhanden

waren, konnte ein Vergleich der Polyphenolgehalte durchgeführt werden (Tab. 6).

Mit Ausnahme der p-Cumarsäure in der dritten Probengruppe (W03/Rw03) lagen die Gehalte der Phenolcarbonsäurederivate in den Weinessigen stellenweise sehr deutlich unter denen der Ausgangsweine. Der Vergleich der antioxidativen Kapazität zeigte bei allen drei Probenpaaren ein Absinken des TEAC-Wertes der Essige auf praktisch Null, während für die Ausgangsweine, bes. die beiden Rotweine, teilweise sehr hohe antioxidative Kapazitäten nachgewiesen wurden.

Auf Grund der Oxidationsempfindlichkeit der meisten Polyphenole war mit deutlichen Verlusten bei der fermentativen Essigbereitung zu rechnen. Entsprechende Auslobungen einer besonderen antioxidativen Wirkung von Fruchtelessigen sind daher nicht haltbar.

## Diskussion

Wein- und Apfelessige sind wertvolle Genussmittel mit einer langen Tradition. Ziel der Untersuchung war die Erarbeitung von Zahlenmaterial, das für eine sachgerechte und seriöse Be-

**Tab. 4: Spurenelemente in Wein- und Apfelessigen; angegeben sind jeweils der Mittelwert sowie der Minimal- und der Maximalwert**

	Weißweinessig n = 7	Rotweinessig n = 5	Apfelessig klar n = 3	Apfelessig trüb n = 6
Al mg/L	2,5 (0,6–3,9)	1,5 (0,2–3,2)	0,9 (0,5–1,5)	1,7 (0,2–5,7)
As mg/L	* (n.n.–0,014)	* (n.n.–0,132)	* (n.n.–0,009)	* (n.n.–0,004)
Ba mg/L	0,15 (0,07–0,26)	0,13 (0,11–0,14)	0,07 (0,06–0,08)	0,05 (0,03–0,11)
Be mg/L	0,0017 (0,0004–0,0023)	* (n.n.–0,0017)	0,0004 (0,0003–0,0005)	* (n.n.–0,0019)
Borat mg/L	2,74 (1,39–4,43)	2,66 (0,69–4,86)	1,31 (0,74–1,64)	1,15 (0,82–1,35)
Cd mg/L	* (n.n.–0,0018)	* (n.n.–0,0014)	* (n.n.–0,0025)	* (n.n.–0,0021)
Co mg/L	0,0024 (0,0010–0,0040)	0,0023 (0,0007–0,0045)	0,0012 (0,0006–0,0013)	* (n.n.–0,0022)
Cr mg/L	0,029 (0,008–0,063)	0,031 (0,014–0,089)	0,018 (0,010–0,032)	0,009 (0,004–0,017)
Cu mg/L	0,32 (0,01–0,90)	0,34 (0,02–0,66)	0,02 (0,01–0,02)	0,05 (0,02–0,07)
Fe mg/L	2,4 (0,6–5,3)	2 (1,0–4,3)	1,2 (0,6–2,0)	1,2 (0,5–2,9)
Li mg/L	0,012 (0,005–0,021)	0,016 (0,008–0,034)	* (n.n.–0,009)	* (n.n.–0,008)
Mn mg/L	0,59 (0,20–1,08)	0,67 (0,38–1,33)	0,36 (0,20–0,65)	0,24 (0,17–0,45)
Mo mg/L	* (n.n.–0,0106)	0,0038 (0,0009–0,0082)	0,0058 (0,0011–0,0128)	0,0025 (0,0014–0,0034)
Ni mg/L	0,039 (0,012–0,071)	0,032 (0,017–0,048)	0,052 (0,038–0,061)	0,026 (0,007–0,082)
Pb mg/L	0,065 (0,041–0,114)	0,061 (0,050–0,085)	0,035 (0,012–0,079)	0,029 (0,006–0,079)
Se mg/L	0,009 (0,007–0,011)	0,009 (0,007–0,012)	* (n.n.–0,008)	* (n.n.–0,010)
Sn mg/L	0,016 (0,011–0,020)	0,015 (0,011–0,018)	0,012 (0,011–0,014)	* (n.n.–0,017)
Sr mg/L	0,35 (0,24–0,51)	0,43 (0,32–0,72)	0,15 (0,12–0,20)	0,12 (0,04–0,34)
Ti mg/L	0,019 (0,004–0,054)	0,01 (0,002–0,019)	0,027 (0,003–0,074)	* (n.n.–0,010)
V mg/L	0,033 (0,013–0,053)	0,059 (0,003–0,177)	0,084 (0,001–0,248)	* (n.n.–0,013)
Zn mg/L	1,24 (0,20–1,98)	1,32 (1,02–1,60)	0,36 (0,17–0,74)	0,2 (0,15–0,38)

\*Auf die Angabe eines Mittelwerts wird verzichtet, da bei einem Teil der Proben die Werte unter der Nachweisgrenze lagen.

**Tab. 5:** Polyphenole Wein- und Apfelessigen; angegeben sind jeweils der Mittelwert sowie der Minimal- und der Maximalwert

	Weißwein- essig n = 7	Rotwein- essig n = 5	Apfel- essig klar n = 3	Apfel- essig trüb n = 6
Caftar säure mg/L	12,1 (3,5–25,7)	17,3 (6,9–37,5)	0 (0,0–0,0)	0 (0–0)
Coutar säure mg/L	4,4 (1,3–8,7)	6,8 (2,4–13,7)	0 (0,0–0,0)	0 (0,0–0,0)
p-Cumar säure mg/L	0,5 (0,0–1,8)	3,5 (0,0–17,4)	0 (0,0–0,0)	0 (0,0–0,0)
Kryptochlorogen- säure mg/L	0 (0,0–0,0)	0 (0,0–0,0)	22,8 (19,7–25,1)	17,4 (3,2–33,3)
n-Chlorogensäure mg/L	0 (0,0–0,0)	0 (0,0–0,0)	37,9 (6,2–66,8)	34,2 (21,4–50,4)
Cumaroylchinasäure mg/L	0 (0,0–0,0)	0 (0,0–0,0)	11,1 (6,0–15,4)	13,8 (8,7–20,6)
Phloretinxyloglucosid mg/L	0 (0,0–0,0)	0 (0,0–0,0)	13,5 (7,1–17,9)	15,5 (10,2–20,8)
Phloridzin mg/L	0 (0,0–0,0)	0 (0,0–0,0)	11,2 (6,1–15,1)	14,4 (11,9–17,6)
Summe Phenole HPLC mg/L	17 (5,6–36,2)	27,5 (9,3–68,6)	96,5 (50,5–134,9)	95,2 (59,6–132,2)
Gesamtphenole Folin mg/L	317 (219–521)	487 (380–695)	560 (457–687)	693 (563–944)
TEAC mmol/L TROLOX	0,2 (0,0–1,6)	1 (0,0–3,6)	1,3 (0,7–1,9)	2 (1,2–3,5)

urteilung herangezogen werden kann. Die Kenntnis der chemischen Zusammensetzung von Fruchtessigen ist eine Voraussetzung für die Echtheitskontrolle einerseits und die ernährungsphysiologische Beurteilung andererseits. Allgemein kann man feststellen, dass es bei der Essigbereitung zu einer Abreicherung von Inhaltsstoffen der Ausgangsprodukte kommt, während signifikante Anreicherungen, auf die sich bestimmte Werbeaussagen berufen, nicht festgestellt werden können.

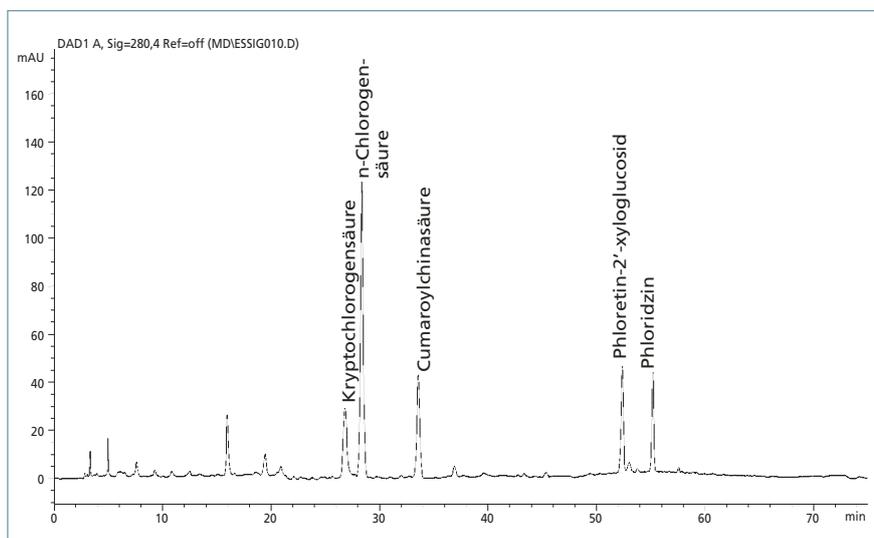
Bedingt durch die oxidativen Verhältnisse der Essigherstellung kommt es zu einer signifikanten Abreicherung der Polyphenole. Bei den Weinessigen waren antioxidativ wirksame Flavonoide, wie die Flavan-3-ole Catechin und Epicatechin, nicht nachweisbar. Andere Polyphenole wie die Caftar säure, ebenfalls mit hoher antioxidativer Aktivität, waren nur in relativ geringen Mengen im Vergleich zum Wein enthalten. Dies begründet auch den sehr geringen durchschnittlichen TEAC-Wert von 0,23 mmol/l TROLOX der

Weißweinessige und den relativ geringen Wert von 1,01 mmol/l TROLOX für Rotweinessige. In den Apfelessigen wurde etwas höhere durchschnittliche antioxidative Aktivität von 1,74 mmol/l TROLOX gemessen. Deutlich höhere TEAC-Werte können bekanntlich in naturtrüben Säften verschiedener Apfelsorten festgestellt werden.

Berechnet man die durchschnittliche tägliche Aufnahme von Polyphenolen, so würde man bei einem Verzehr von zwei Teelöffeln (15 ml) pro Tag beispielsweise ca. 0,42 mg Polyphenole über Rotweinessig und 1,43 mg über Apfelessig aufnehmen. Die Polyphenolaufnahme über Apfel- und Weinessige spielt demzufolge keine bedeutende Rolle bei der täglichen Ernährung im Vergleich zu Obst und Gemüse, Fruchtsaft und Rotwein.

Die Bestimmung der Mineral- und Spurenelemente zeigte relativ hohe Durchschnittsgehalte z. B. an Kalium, Calcium, Magnesium oder Eisen und Zink. Die Mineralstoffgehalte in den Essigen unterschieden sich nur geringfügig von denen im Apfelsaft oder Wein. Durch die durchschnittlich sehr geringe Zufuhrmenge an Apfel- und Weinessigen werden diese Mineralstoffgehalte, bezogen auf die tägliche Zufuhr, jedoch sehr stark relativiert. Die Aussage [5, 6], dass der Apfelessig wichtige Mineralstoffe und Spurenelemente liefert, kann mit dieser Arbeit zwar bestätigt werden, jedoch ist der Anteil der mit dem Apfelessig oder Weinessig aufgenommenen Mineralstoffe an der täglichen Gesamtaufnahme über die Ernährung fast verschwindend gering. Sogar die Bedarfsdeckung an Kalium, welches in Äpfeln das dominierende Mengenelement darstellt, erfolgt über den Apfelessig (2 Teelöffel) nur zu ca. 1,5%. Vergleicht man demgegenüber die Bedarfsdeckung an Kalium durch das Trinken eines großen Glases (ca. 250 ml) Apfelsaft, so wird der Mindestbedarf an Kalium bereits zu ca. 30% gedeckt.

In der Vergangenheit waren z. T. abenteuerliche Werbeaussagen zu den Ballaststoffen der naturtrüben Apfelessige zu finden. Dabei wurde der Ballaststoffgehalt der Essige indirekt über die Messung des Gesamtkolloidgehaltes ermittelt und definiert. Neben den Polysacchariden, die in Säften und Weinen 90 bis 95 % der Kolloide bestimmen, liegen auch Proteine und Glycoproteine in kolloidal gelöster Form vor. Aus ernährungsphysiologischer Sicht ist ganz besonders der Anteil der wasserlöslichen Ballaststoffe,



**Abb. 3:** HPLC-Chromatogramm der wichtigsten Phenolcarbonsäuren und Flavonoide in einem klaren Apfelessig (Ak08) bei 280 nm

**Tab. 6:** Vergleich der Polyphenole zwischen Ausgangsweinen und Weinessigen

	Grund- wein W01	Weißwein- essig Ww01	Grund- wein W02	Rotwein- essig Rw02	Grund- wein W03	Rotwein- essig Rw03
Caftarsäure (mg/L)	17,1	16,8	28,5	14,5	52	37,5
Coutarsäure (mg/L)	8,1	6	10,1	6,8	15,1	13,7
p-Cumarsäure (mg/L)	0	0	0	0	0	17,4
Gesamtphenole nach HPLC (mg/L)	25,2	22,8	38,6	21,3	67,1	68,6
TEAC-Wert (mmol/L TROLOX)	12,4	0	7,9	0	42,2	0

wie z. B. den löslichen Bruchstücken des Pektins, von großer Bedeutung. Diese Ballaststoffgruppe kann von der Mikroflora des Darmes fermentiert und verstoffwechselt werden und somit die Enzymaktivität der Intestinalflora steigern. Des Weiteren wurden für Pektine auch cholesterinsenkende und immunstimulierende Wirkungen beobachtet.

Der Kolloidgehalt der Wein- und Apfelessige war mit etwa 300 bis 400 mg/L relativ gering, wobei die klaren Apfelessige mit 146 mg/l einen deutlich geringeren Kolloidgehalt aufwiesen als die naturtrüben Apfelessige mit 307 mg/l. Vergleicht man diese Werte mit Apfelsäften, so kann man von einer Abreicherung ausgehen. Man

muss auch zwischen den klar löslichen Ballaststoffen, die in klaren Apfelsäften vorkommen und den in den Trubstoffen enthaltenen Ballaststoffen differenzieren. Die in naturtrüben Apfelsäften vorliegenden Trubstoffe kommen nach eigenen Untersuchungen in einer Konzentration von 120 bis 3013 mg/L vor. Die größten Anteile an der Trubzusammensetzung bilden die Proteine mit 40 %, Lipide mit 30 %, die Polyphenole mit 18,5 % und die Neutralpolysaccharide mit 5%. Dies bedeutet, dass sich der Trub chemisch von den kolloidal löslichen Verbindungen, die aus löslichen Polysacchariden bestehen, unterscheidet. Letztere sind in Essig in wesentlich geringeren Konzentrationen vorhanden als in einem

## Zusammenfassung

### Untersuchung ausgewählter Inhaltsstoffe in Apfel- und Weinessigen

M. Pätzold<sup>1</sup>, A. John<sup>2</sup>, K.-H. Bauer<sup>3</sup>, C.-D. Patz<sup>4</sup>, F. Will<sup>4</sup>, H. Dietrich<sup>4</sup>; <sup>1</sup>Alsleben, <sup>2</sup>Riems, <sup>3</sup>Groß-Gerau, <sup>4</sup>Geisenheim

Ziel der Arbeit war eine umfassende chemische Untersuchung von Wein- und Apfelessigen auf unterschiedliche organische und anorganische Bestandteile, um eine Grundlage für ernährungsphysiologische Beurteilungen zu schaffen und eine Differenzierung von Weißwein-, Rotwein- und Apfelessigen zu ermöglichen. Das Probenmaterial umfasste insgesamt 21 Essigproben. Es wurden 9 Apfelessige, 7 Weißweinessige und 5 Rotweinessige untersucht. Sechs der neun Apfelessige waren „naturtrüb“.

Die Säuremuster der Fruchtessige unterschieden sich signifikant voneinander. In den meisten Essigen war Ethanol zu Essigsäure umgesetzt. Die Ausnahmen waren drei Weißweinessige mit Restgehalten von 25–37 g/L und ein Rotweinessig mit 12,9 g/L. Glycerin war als primäres Nebenprodukt der alkoholischen Gärung des Weines in allen Produkten zu finden. In den Apfelessigen betrug Glycerin im Mittel 2 g/L, während es in den Weinessigen in höherer Konzentration vorlag. Der Restzucker bestand aus kleineren Mengen von Glucose und Fructose, wobei das Verhältnis Glucose/Fructose <1 betrug. Sorbit war in den klaren und trüben Apfelessigen im Bereich von 1,86–5,28 g/L vorhanden. Polysaccharide, die in manchen Produkten als „lösliche Ballaststoffe“ ausgelobt werden, waren in nur unbedeutenden Mengen nachweisbar. Die Untersuchung der Mineralstoffe und der Spurenelemente deutete auf eine Abnahme während der Essigherstellung hin. Der durchschnittliche Gesamtphenolgehalt (nach HPLC) schwankte zwischen 17 mg/L bei Weißweinessigen und 95 mg/L bei Apfelessigen, entsprechend gering war die antioxidative Kapazität. Das Phenolprofil erlaubt eine Differenzierung der Fruchtessige. Auffällig war bei Apfelessig neben der Hauptkomponente n-Chlorogensäure der hohe Anteil der Kryptochlorogensäure.

Ernährungs-Umschau 52 (2005) 265–271

Apfel. Unter der Berücksichtigung der geringen täglichen Aufnahmemenge an naturtrüben Apfelessig ist die Aufnahme an wasserlöslichem Pektin und auch an anderen Ballaststoffen somit verschwindend gering. Nachweisliche Wirkungen von Pektin, z. B. auf den Cholesterinstoffwechsel, konnten erst bei einer täglichen Aufnahme von 6–12 g beobachtet werden [10].

## Literatur:

1. Andlauer, W.; Stumpf, C.; Fürst, P.: Influence of the acetification process on phenolic compounds. *J. Agric. Food Chem.* 48, 3533-3536 (2000)
2. Dietrich, H.; Zimmer, E.: Die Kolloidbestimmung von Weinen – ein Methodenvergleich. *Weinwissenschaft 44*, 1-12 (1989)
3. Garcia-Parilla, C.; González, G. A.; Heredia, F. J.; Troncoso, A. M.: Differentiation of wine vinegar based on phenolic composition. *J. Agric. Food Chem.* 45, 3487-3492 (1997)
4. Garcia-Parilla, M. C.; Heredia, F. J.; Troncoso, A. M.: Phenolic composition of wine vinegars produced by traditional static methods. *Nahrung 41*, 232-235 (1997)
5. Hefsmann-Kosaris A.; Zacker, C.: Natürlich gesund mit Obst- und Weinessig. Wilhelm Heyne Verlag, München, 1997
6. Jarvis, D. C.: 20 x 20 Jahre leben. 31. Aufl. Hallwag Verlag, Bern, Stuttgart
7. Miller, N. J., Rice-Evans, C. A., Davies, M. J., Gopinathan, V.; Milner, A.: A novel method for measuring antioxidant capacity and its application to monitoring the antioxidant status in premature neonates. *Clin. Sci.* 84, 407-412 (1993)
8. Müller, C.; Treutter, D.: Phenolische Verbindungen in Apfelsaft, Apfelwein und Apfelessig. *Mitt. Klosterneuburg 51*, 138-147 (2001)
9. Rechner, A.; Patz, C.-D.; Dietrich, H.: Polyphenolanalytik von Fruchtsäften und Weinen mittels HPLC/UV/ECD an einer fluorierten RP-Phase. *Deutsch. Lebensm. Rundsch.* 94, 363-365 (1996)
10. Öhrig, E.: Stoffwechselwirkungen von Pektin in Form von Apfelpektin-Extrakt bei Hypercholesterinämie. Justus-Liebig-Universität Gießen, Dissertation, Gießen, 1991
11. Theobald, A.; Müller, A.; Anklam, E.: Determination of 5-Hydroxymethylfurfural in vinegar samples by HPLC. *J. Agric. Food Chem.* 46, 1850-1851 (1998)
12. Wallrauch, S.: Zur Beurteilung von Apfel- und Obstessigen. *Obst- Gemüse- und Kartoffelverarbeitung 85*, 175-179 (2000)
13. Brandl, W.; Herrmann, K.: Über das Vorkommen der Chlorogensäure in der Kartoffel. *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* 178, 192-194 (1984)
14. Ritter, G.; Hagenauer-Hener, U.; Dietrich, H.: Isolierung und Identifizierung eines Hydroxymethylsäureesters zum Nachweis von Speierling (*Sorbus domestica* L.) in Apfelwein. *Deutsch. Lebensm. Rundschau 90*, 175-178 (1994)

Anschrift des Verfassers:

**Prof. Dr. Helmut Dietrich**  
Forschungsanstalt Geisenheim  
Fachgebiet Weinanalytik und Getränkeforschung  
Rüdesheimer Str. 28  
65366 Geisenheim  
E-Mail: H.Dietrich@fa-gm.de