

8. DUNKLEY, W. L., u. W. G. JENNINGS: J. Dairy Sci. **34**, 1064 (1951).
9. KING, R. L.: J. Dairy Sci. **45**, 1165 (1962).
10. PIJANOWSKI, E., M. WOJTCOWICZOWA, M. DLUZEWSKI u. F. BUSZMAK: 17. Int. Milchw. Kongr. B, 317 (1966).
11. AURAND, L. W., J. A. SINGLETON u. B. W. NOBLE: J. Dairy Sci. **49**, 138 (1966).
12. EFFERN, J.: Südd. Molkerei-Ztg. **68**, 24, 147 (1947).
13. SINGLETON, J. A., L. W. AURAND u. F. W. LANCASTER: J. Dairy Sci. **46**, 1050 (1963).
14. VLEESCHAUWER DE, H., H. HENDRICKX u. E. WALLEZ: 13. Int. Milchw. Kongr. **3**, 1072 (1953).
15. AULE, O., u. T. STORGARDS: 13. Int. Milchw. Kongr. **3**, 1076 (1953).
16. POULSEN, R. P., H. GRUBB u. G. K. JENSEN: Stat. Fors. Hillerød **147**, 4 (1964); zit. in: Milchwiss. **20**, 97 (1965).
17. LUCZAK, M.: 17. Int. Milchw. Kongr. E/F, 247 (1966).
18. GREENBANK, G. R., u. M. J. PALLANSCH: 16. Int. Milchw. Kongr. B, 1002 (1962).
19. SIDWELL, C. G., H. SALWIN u. J. H. MITCHELL: J. Amer. Oil Chem. Soc. **32**, 13 (1955).
20. RADEMA, L., H. LABOTS, T. ROBERTSEN u. G. HUP: Off. Org. K. Ned. Zuivelbd. **55**, 733 (1963).
21. PATTON, S., u. G. W. KURTZ: J. Dairy Sci. **34**, 669 (1951).
22. CURDA, D., J. POKORNY u. L. GALASOVA: Nahrung **9**, 175 (1965).
23. GIROUX, R. N., L. R. BRYANT u. W. H. SPROULE: Can. Dairy Ice Cream **34**, 44 (1955); ref. in: Milchwiss. **11**, 403 (1956).
24. LJUNGEN, B.: Nord. Mejeritidskr. **26**, 165 (1960); ref. in: Dairy Sci. Abstr. **24**, 52 (1962).
25. PIRAUX, E., u. E. HOTE-BAUDART: Bull. Inst. agron. et Stat. Rech Gemblaux **26**, 377 (1958).
26. RAMOS-CORDOVA, M., u. L. F. CONTRERAS: 15. Int. Milchw. Kongr. **3**, 5-a-87 (1959).
27. BIGGS, D. A., u. D. R. BRYANT: Can. J. Techn. **31**, 138 (1953).
28. WAIBLINGER, W.: Einfluß des Lichtes auf die Thiobarbitursäurezahl und den Gehalt an Vitamin B₂ und C der in Kunststoffflaschen verpackten Milch. Dissertation TH München 1969.
29. KIERMEIER, F., u. W. WAIBLINGER: Diese Z. **141**, 320 (1969/1970).

Acetaldehydbestimmung in Wein

K. HEINTZE und F. BRAUN

*Mitteilung aus dem Institut für Chemie und Technologie der Bundesforschungsanstalt für Lebensmittelrischhaltung**

Eingegangen am 7. Juli 1969

Determination of Acetaldehyde in Wine

Summary

A method for the determination of acetaldehyde in wine based on the sensitive reaction of aliphatic aldehydes with 3-methyl-benzthiazolon-(2)-hydrazone is described. It was checked with model-wines and wines, shows a good reproducibility, and can be used for sulfited and unsulfited products.

Zusammenfassung

Aufbauend auf der colorimetrisch gut auswertbaren Farbreaktion der Aldehyde mit 3-Methyl-benzthiazolon-(2)-hydrazon nach E. SAWICKI u. Mitarb. wurde eine Bestimmungsmethode für Acetaldehyd in Wein ausgearbeitet. Ihre Anwendung ist nicht auf Wein beschränkt, sondern sie eignet sich auch für andere — sulfitierte wie nicht sulfitierte — Flüssigkeiten.

Einleitung

Bei der Weinbereitung ist nach dem augenblicklichen Stand der Technologie die schweflige Säure ein unersetzlicher Hilfsstoff, denn für die Haltbarkeit von Wein ist eine gewisse Menge an freiem SO₂ notwendig. Andererseits wurde insbesondere in

* Herrn Professor KUPRIANOFF zum 65. Geburtstag gewidmet.

den letzten Jahren immer wieder darauf hingewiesen, daß SO_2 ein physiologisch relativ bedenklicher Stoff ist und daß es deswegen notwendig sei, die von Menschen aufgenommene SO_2 -Menge möglichst weitgehend zu reduzieren. Von diesen Bestrebungen wird selbstverständlich auch der Wein betroffen, insbesondere deshalb, weil unter den augenblicklichen Gegebenheiten schon mit relativ geringen Mengen von Wein die von der FAO/WHO vorgesehene Grenze der ADI (*Acceptable Daily Intake*) überschritten werden kann.

Die Menge an schwefliger Säure, die für die Weinbereitung benötigt wird, ist aber u. a. durch den Gehalt des Weines an Acetaldehyd bedingt, da Acetaldehyd mit SO_2 eine Verbindung eingeht. Der Gehalt an Acetaldehyd im Wein hängt von der Art der durchgeführten Kellerbehandlung ab; durch geeignete Maßnahmen kellereitechnischer Natur kann er gesteuert bzw. niedrig gehalten werden. Die Menge der an Acetaldehyd gebundenen schwefligen Säure kann nur durch die Bestimmung des Gehaltes an Acetaldehyd ermittelt werden.

Die bisher bekannt gewordenen Methoden zur Bestimmung von Acetaldehyd in Wein sind relativ ungenau. Es lag daher nahe, zu versuchen, die von SAWICKI u. Mitarb. (1) für die Ermittlung kleiner Mengen von Aldehyden in Luft angegebene sehr empfindliche Farbreaktion mit 3-Methyl-benzthiazolon-(2)-hydrazon auch für die Acetaldehydbestimmung in Wein zu verwenden. Aliphatische Aldehyde ergeben mit diesem Reagens eine Blaufärbung, deren molarer Extinktionskoeffizient groß ist. Das Max. der Extinktion liegt für Acetaldehyd bei 666 nm.

Die Reaktion, deren Mechanismus von SAWICKI u. Mitarb. (1) und THEN u. Mitarb. (2) beschrieben ist, verläuft allerdings relativ langsam, so daß für eine exakte Reproduzierbarkeit der Farbtiefen eine genaue Einhaltung bestimmter Temperaturen und Zeiten erforderlich ist. Wir stellten fest, daß bei der aus später zu erläuternden Gründen gewählten Reaktionstemperatur von 22°C eine Zeit von 35 min gut ausreicht, um eine quantitative Azinkondensation zu gewährleisten. Für die Farbauscheidung durch Oxydation mit 0,2%iger Eisen(III)-chloridlösung genügten 5 min. Zwar führte eine Verlängerung der Oxydationszeit noch zu einer Farbvertiefung [siehe auch (2, 3, 4)]; wir konnten aber beobachten, daß man bei Einhaltung von genau 5 min exakt reproduzierbare Ergebnisse erhält [siehe auch (1)].

Um Acetaldehyd in Wein bestimmen zu können, muß dieser einerseits aus seiner Bisulfitverbindung in Freiheit gesetzt und andererseits von Inhaltsstoffen des Weines abgetrennt werden, die mit dem Reagens ebenfalls eine Blaufärbung ergeben; beides ist durch Destillation unter geeigneten Bedingungen zu erreichen. Die Bedingungen müssen so gewählt sein, daß

1. keine Oxydation möglich ist (Verwendung eines inerten Gases bei der Destillation),
2. der Weg der Gasblasen in der Vorlage genügend lang und die Blasen selbst möglichst klein sind, da die quantitative Absorption des Aldehyds Zeit braucht,
3. kein Schwefeldioxyd mit überdestilliert, da sonst wahrscheinlich eine teilweise Wiederanlagerung des Acetaldehyds als Konkurrenzreaktion zur Azinkondensation auftreten würde.

Wir verwendeten daher Stickstoff als Transportgas, wählten eine langgezogene Form des Absorptionsgefäßes und erzeugten einen geringen Stickstoffüberdruck durch Drosselung des Gasabzuges. Das Überdestillieren von SO_2 kann an sich sehr einfach dadurch verhindert werden, daß man den pH-Wert der Destillationslösung erhöht, weil ja dann die gesamte schweflige Säure in ionogener Form vorliegt und deshalb nicht flüchtig ist. Versuche ergaben aber, daß selbst bei milden Siedebedingungen oberhalb von pH 6 in steigendem Maße aus Weinhaltstoffen Acetaldehyd-vortäuschende Substanzen gebildet werden, wie aus Tab. 1 hervorgeht.

Unterhalb eines pH-Wertes von 5,5 begann aber bereits SO_2 überzugehen, so daß dieser pH-Wert die untere Grenze des möglichen darstellte. Es wurden daher zur Bestimmung des Acetaldehyds in Wein im Destillationskolben 10 ml eines verdünnten Weines (siehe später) mit 10 ml Phosphatpuffer (pH 6,0) vermischt, wobei

sich pH-Werte zwischen 5,6 und 5,8 einstellten. Wie aus Tab. 1 zu ersehen ist, gehen aber auch in diesem pH-Bereich noch Störstoffe über, die etwa 0,6 mg Acetaldehyd je l vortäuschen. Es wurde daher geprüft, ob bei einer Wiederholung der Destillation unter denselben Bedingungen wiederum in gleicher Menge Störstoffe entstehen. Dabei zeigte sich, daß bei einer solchen zweiten Destillation etwa 0,5 mg Acetaldehyd-vortäuschende Substanzen entstanden. Man kann also mit Hilfe der bei der zweiten Destillation erhaltenen Lösung den Fehler bei der colorimetrischen Bestimmung weitgehend kompensieren.

Tabelle 1. *Acetaldehyd vortäuschende Stoffe*

pH-Wert der Destillationslösung	Acetaldehyd mg/l
8,4	3,3
7,7	2,7
7,1	1,5
6,5	0,9
6,0	0,6
5,5	0,6

Als weiterer wichtiger Parameter für die erreichbare Genauigkeit bei der Bestimmung stellte sich die Temperatur des Kühlwassers im Rückflußkühler heraus. Leitungswasser erwies sich als ungeeignet, da es meist zu kalt ist und seine Temperatur beträchtlich schwanken kann. Da Acetaldehyd einen Siedepunkt von 21° C hat, wird dieser bei zu kaltem Rückflußkühler zumindest zum Teil dort zurückgehalten; schwankt die Temperatur des Kühlwassers, so muß dieser Anteil ebenfalls schwanken. Umfangreiche Versuche ergaben, daß bei einer Temperatur des Kühlwassers von 22° C kein Acetaldehyd zurückgehalten wird. Dies konnte mit folgender Versuchsanordnung bewiesen werden: Aus 4 verschiedenen Weinen wurde der Acetaldehyd durch Destillation entfernt. Dann wurde jeweils der Destillationskolben rasch abgekühlt und die Destillationslösung mit einer definierten Menge von Acetaldehyd versetzt. Nun wurde wieder destilliert und in dem erhaltenen Destillat colorimetrisch (wie unter 4 beschrieben) der Acetaldehydgehalt bestimmt. Eine 3. Destillation zur Gewinnung der Vergleichslösung für die Colorimetrie schloß sich an.

Das Ergebnis dieser Untersuchungen ist in Tab. 2 wiedergegeben.

Tabelle 2. *Wiederfindungsraten von zugesetztem Acetaldehyd*

Zugesetzt	mg/l	74,8	54	61,1	46,1
analytisch bestimmt	mg/l	74,8	54,1	61,1	45,6
		74,4	54	61,6	46,6
		—	54,4	60,7	46,3
Mittelwert	mg/l	74,6	54,2	61,1	46,2
wiedergefunden	%	99,7	100,4	100	100,2

Daraus geht auch hervor, daß entweder bei der 1., 2. und 3. Destillation von den schwer flüchtigen Aldehyden jeweils die gleichen geringen Anteile übergehen, so daß sie bei der colorimetrischen Messung kompensiert werden oder daß praktisch keine höheren Aldehyde in die Absorptionslösung gelangen.

Da auch die Absorption des Acetaldehyds durch die Reagenzlösung temperaturabhängig ist — in der Kälte wird langsamer absorbiert — umhüllten wir das Absorptionsgefäß mit einem Temperiermantel, welcher ebenfalls von dem Kühlwasser

von 22° C durchflossen wird. Diese Anordnung bietet zudem den Vorteil, daß in Kühler und Absorptionsgefäß der gleiche Wasserdampfdruck herrscht und infolgedessen eine Veränderung des Volumens durch Kondensation oder Verdampfung ausgeschlossen ist. Gerade dies aber ist eine Voraussetzung dafür, daß mit einem aliquoten Teil der Vorlage weitergearbeitet werden kann, was ein quantitatives Abspülen des Einleiterrohres nunötig macht. Dadurch umgeht man den Fehler, der durch eine wechselnde Verdünnung der Reagenslösung entsteht.

Nach den Angaben von SAWICKI u. Mitarb. (1) und THEN u. Mitarb. (2) ist der bei der Reaktion von Acetaldehyd mit dem Reagens gebildete Farbstoff in Acetonlösung sehr beständig. Kontrollversuche ergaben jedoch, daß bei längerem Stehen solcher Farbstofflösungen eine zwar geringe, aber doch meßbare Abnahme der Extinktion eintritt (siehe Tab. 3).

Tabelle 3. *Extinktionsabnahme*

Meßzeit Std	Extinktion	Abnahme %
Ausgangswert	0,485	—
1	0,481	0,8
2	0,477	1,6
3	0,474	2,3
4	0,4705	3
5	0,467	3,7
	Extinktion	Extinktion
Ausgangswert	0,478	0,408
nach 15 min	0,477	0,408
nach 30 min	0,476	0,407
nach 45 min	0,475	0,406
nach 60 min	0,474	0,405

Auf Grund dieser Untersuchungen wurden die folgende Arbeitsweise für die Bestimmung von Acetaldehyd festgelegt.

Arbeitsweise

1. Geräte

Destillationsapparat (hergestellt von Fa. Bender und Hobein, Karlsruhe): Abb. 1 und 2 zeigen die Apparatur. Der Temperiermantel kann zum Auswechseln der Absorptionsgefäße in die linke Klammer eingesetzt werden. Wichtig ist, daß die Abmessungen des Absorptionssystems genau eingehalten werden, da hiervon das Volumen abhängig ist. Das Einleiterrohr soll 0,5—1 mm über dem Boden des Absorptionsgefäßes enden. Der Siedekolben wird nicht geklammert, so daß er nach unten weggezogen werden kann.

2. Reagentien

3-Methyl-benzthiazolon-(2)-hydrazon-hydrochlorid (Roth, Karlsruhe): 0,2- und 0,4-prozentige wäßrige Lösung (= Reagenslösung. Bei Trübung filtrieren; in brauner Flasche im Kühlschrank 5 Tage haltbar.)

Eisen(III)-chloridlösung 0,2% ig: 3,37 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ in einem Gemisch von 300 ml Wasser und 33 ml 9% iger HCl (1 Vol. konz. HCl + 3 Vol. H_2O) lösen, auffüllen auf 1000 ml.

Phosphatpuffer pH 6: 50 ml Lösung A + 363 ml Lösung B.

Lösung A: 11,876 g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}/\text{l} = 1/15$ molar.

Lösung B: 9,078 g $\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{l} = 1/15$ molar.

Aceton (reinst), Stickstoff (reinst).

3. Ausführung

Der Thermostat wird auf 22° C, der Stickstoffstrom auf 50 ml/min einreguliert.

Je 10 ml 0,2% ige Reagenslösung werden in die Absorptionsgefäße I und II pipettiert. In den Siedekolben pipettiert man 10 ml Weinverdünnung (20 ml Wein mit Wasser auf 500 ml verdünnt), dann 10 ml Phosphatpuffer, schließt den Siedekolben und dann das Absorptionsgefäß I

an und schiebt den Temperiermantel über. Man zündet den Mikrobrenner an und setzt gleichzeitig die Stoppuhr in Gang. Erhitzt wird in zwei Stufen. In der ersten Stufe ist die Flamme so einzuregulieren, daß der Kolbeninhalt nach Ablauf von 7 min gerade zum leichten Sieden gekommen ist, dann wird 8 min im leichten Sieden gehalten (das langsame Anheizen ist wichtig, da bei Nichteinhaltung der Bedingungen falsche Werte erhalten werden). Genau nach Ablauf von

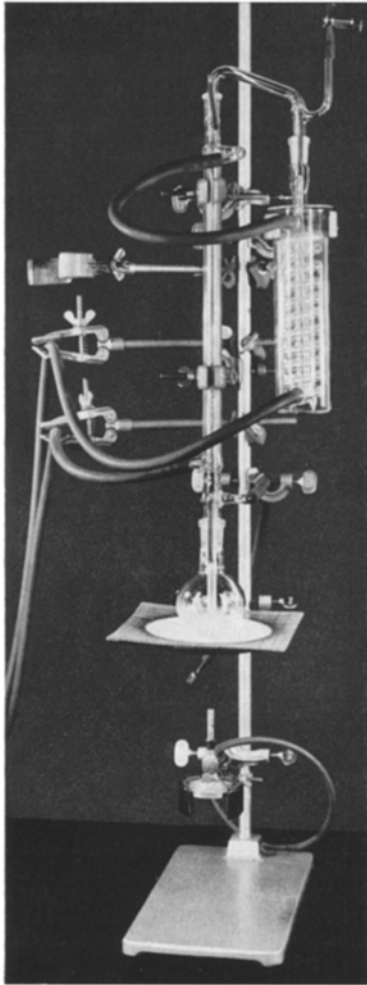


Abb. 1

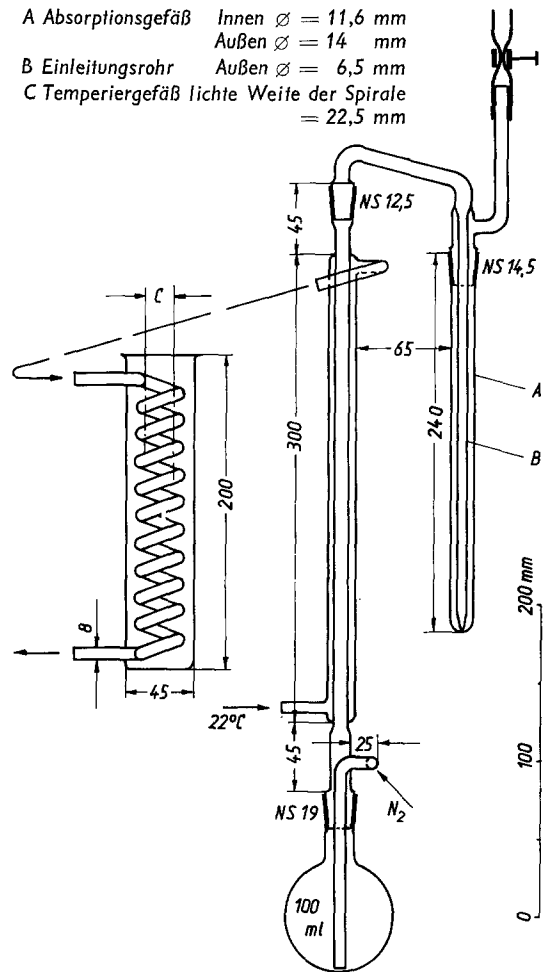


Abb. 2

Abb. 1 u. 2. Destillationsapparatur zur Erfassung von Acetaldehyd aus Wein

15 min wird die Flamme auf Stufe 1 zurückgedreht, das Absorptionsgefäß abgezogen, verschlossen, umgeschüttelt und 20 min in den Thermostaten gestellt. Das Einleitungsrohr wird rasch abgespritzt, mit Filterpapier getrocknet und Absorptionsgefäß II angeschlossen. Nun wird 4 min in Stufe 1 und 8 min in Stufe 2 weiter erhitzt. Danach wird Absorptionsgefäß II entfernt, verschlossen, umgeschüttelt und 10 min in den Thermostaten gestellt. Nach Abspritzen und Trocknen des Einleitungsrohres sowie Ausspülen des Siedekolbens ist die Destillationsapparatur fertig zur nächsten Bestimmung.

5 ml des Inhaltes von Absorptionsgefäß I werden in einen 50 ml-Meßkolben pipettiert und nach Ablauf der 20 min Reaktionszeit läßt man 10 ml 0,2%ige FeCl_3 -Lösung aus einer Pipette einfließen, schwenkt zur Mischung kurz um (nicht umschütteln!) und stellt das Kölbchen in den

Thermostaten. Nach genau 5 min muß die Oxydation durch Auffüllen mit Aceton gestoppt werden. Der Inhalt des Absorptionsgefäßes II wird nach Ablauf von 10 min Reaktionszeit genau gleich behandelt. Die Extinktion wurde in 1 cm-Küvetten im Elko II mit dem Interferenzfilter J 66 gemessen (Lösung I gegen Lösung II).

Für das Einspritzen des Acetons hat es sich als zweckmäßig erwiesen, zwei Polyäthylen-spritzflaschen zu verwenden. Eine mit einer großen Öffnung zum raschen Einspritzen bis nahe der Marke (anschließend sofort umschütteln!) und eine zweite zum genauen Auffüllen.

4. Eichwerte und Berechnung

Wir verwendeten Acetaldehyd (Merck, zur Syn.), der frisch destilliert wurde. Der bei 0° C aufbewahrte Acetaldehyd läßt sich gut abpipettieren. Zur genauen Einwaage pipettiert man in einen zu drei Viertel mit Wasser gefüllten Meßkolben, schüttelt um und wägt (warten bis zur Gewichtskonstanz!). Man stellt 6 Lösungen her, die ca. 2, 4, 8, 12, 16 und 20 µg/ml Acetaldehyd enthalten. Zur Farbbildung pipettiert man 5 ml dieser Lösung — bzw. für den Vergleich 5 ml Wasser — in 100 ml-Meßkolben, fügt 5 ml 0,4% ige Reagenslösung zu, mischt durch Umschwenken und stellt für 35 min in den Thermostaten. Danach nimmt man alle 30 sec einen Kolben heraus, läßt jeweils 20 ml 0,2% ige FeCl₃-Lösung einfließen, schwenkt um und stellt in den Thermostaten zurück. Genau 5 min nach Zufließenlassen der FeCl₃-Lösung stoppt man die Oxydation wie bei der Analysenvorschrift beschrieben und mißt die Extinktionen. Die Eichwerte liegen auf einer Geraden, die nicht durch den 0-Punkt geht. Aus den einzelnen Eichwerten errechnet sich die Gleichung der Regressionsgeraden $y = a + bx$; y sind die gemessenen Extinktionen, x die Acetaldehydmengen in µg, a ist der Abstand des Schnittpunkts Regressionsgeraden-Ordinate vom 0-Punkt, b der Tangens der Geradensteigung. a und b kann man aus den 6 Meßwertepaaren nach folgenden Formeln (5) berechnen:

$$a = \frac{\sum y - b \sum x}{6} \quad b = \frac{6 \cdot \sum xy - \sum x \cdot \sum y}{6 \cdot \sum x^2 - (\sum x)^2}$$

Zur Bestimmung löst man die Regressionsgleichung nach x auf. $x = (y - a) \cdot 1/b$. Bei Verwendung des Elko II und des Filters J 66 erhielten wir die Werte: $a = 0,00963$; $b = 0,01080$. Daraus ergab sich: $x = (E - 0,01) \cdot 92,60$ und daraus:

$$\begin{aligned} \text{mg Acetaldehyd/l Wein} &= \frac{(E - 0,01) \cdot 92,60 \cdot 50 \cdot 50 \cdot 2}{2 \cdot 1000} \\ &= (E - 0,01) \cdot 231,5. \end{aligned}$$

Der Faktor 2 im Nenner ergibt sich aus der Tatsache, daß bei der Eichung 100 ml-Meßkolben, bei der Bestimmung 50 ml-Meßkolben verwendet wurden. Falls ein Elko II und ein verhältnismäßig neues Interferenzfilter J 66 vorhanden sind, kann man ausprobieren, ob man mit entsprechenden Acetaldehydverdünnungen und Einsetzen der gemessenen Extinktionen in die angegebene Formel die eingewogene Menge Acetaldehyd wiederfindet. Trifft dies zu, kann man sich das Aufstellen eigener Eichwerte ersparen.

Überprüfung der Methode an Modellwein und Wein

Nach einem Vorschlag von KIELHÖFER u. AUMANN (6) stellten wir uns Modellwein her. Dieser enthielt 80 g/l Äthanol, 6 g/l Glycerin, 5 g/l Glucose, 5 g/l Fructose, 1 g/l Arabinose, 6 g/l Weinsäure, 4 g/l Äpfelsäure, 2 g/l Milchsäure sowie 350 mg/l Schwefeldioxid. Diesem Modellwein wurden Verdünnungen einer genau eingewogenen Menge Acetaldehyd zugesetzt und derselbe nach unserer Methode bestimmt (Tab. 4).

Tabelle 4. Acetaldehydbestimmung in Modellwein

Zugesetzt	mg/l	24,7	49,4	98,7	148,1	197,4	246,8
Analytisch bestimmt	mg/l	24,4	49,9	98,4	148,4	197,5	245
		24,9	49,5	98,2	148,8	196,5	247,2
		24,7	49	98,9	147,4	197,5	246,1
		24,9	49,5	99,6	147,6	196,3	243,9
		24,6	49,7	98,7	148,6	198,5	245
Mittelwert	mg/l	24,7	49,5	98,8	148,2	197,3	245,4
gefunden	%	100	100,2	100,1	100,1	99,9	99,4
Streuung der Einzelwerte	%	98,8 bis	99,2 bis	99,5 bis	99,5 bis	99,4 bis	98,8 bis
		100,8	101	100,9	100,6	100,6	100,2

Weiterhin untersuchten wir 4 verschiedene aus dem Handel bezogene Weinsorten. Hierzu füllten wir den Wein in 1000 ml-Meßkolben. 20 ml wurden zur Bestimmung des Acetaldehyds entnommen. Anschließend pipettierten wir 20 ml einer frisch hergestellten Acetaldehydlösung in den Meßkolben und bestimmten die Gesamtmenge. Dabei ist zu beachten, daß der ursprüngliche Acetaldehydgehalt um $\frac{1}{50}$ vermindert werden muß (reduzierter Mittelwert); da dem Wein 20 ml zur Bestimmung entnommen, sein Volumen aber durch die Zugabe der Aldehydlösung wieder auf 1000 ml gebracht wurde (Tab. 5).

Tabelle 5. *Acetaldehydbestimmung in Wein*

		Gehalt an Acetaldehyd			
		Weißwein (Bötzingen)	Rotwein (Weinsberg)	Spätlese (Ortenau)	Spätlese (Birkensohl)
analytisch bestimmt	mg/l	79,5	33,5	62,6	57,6
		79,5	33,6	62,6	57,4
		79,2	33,4	63	57,9
Mittelwert	mg/l	79,4	33,5	62,7	57,6
reduzierter Mittelwert zugesetzt	mg/l	77,8	32,8	61,4	56,5
	mg/l	59,8	41	51,5	43,5
Summe	mg/l	137,6	73,8	112,9	100
analytisch bestimmt	mg/l	137,7	74	112,5	100,7
		137,7	73,3	112,2	99,5
		137,1	74,4	113,2	99,6
Mittelwert	mg/l	137,5	73,9	112,6	99,9
wiedergefunden	%	99,9	100,1	99,7	99,9
Streuung der Einzelwerte	%	99,6 bis 100,1	99,3—100,8	99,4—100,3	99,5—100,7

Diskussion der Ergebnisse

Die Farbbildung erfüllt von 5–110 $\mu\text{g}/100$ ml Meßlösung den linearen Zusammenhang $E = \varepsilon \cdot c$ (Beersches Gesetz). Dem entspricht bei Verwendung von 20 ml Wein zur Analyse ein Bereich von 12,5 bis über 250 mg Acetaldehyd/l Wein. Wie man aber aus der Tab. 4 entnehmen kann, zeigt sich für 250 mg/l Acetaldehyd ein mittlerer Fehlbetrag von 0,6%. Der begrenzende Faktor in diesem hohen Bereich muß also bei der Destillation liegen. Bei Acetaldehydgehalten < 15 mg/l und > 200 mg/l muß man daher mehr bzw. weniger als 20 ml Wein zur Analyse verwenden. Dabei ist aber zu beachten, daß die Zugabe von 10 ml Puffer in den Destillationskolben auf die Standardabmessung von 20 ml Wein abgestimmt ist.

Da die Regressionsgerade nicht durch den O-Punkt geht, ist die aus ihr abgeleitete Formel zur Ermittlung extrem kleiner Acetaldehydgehalte ungeeignet. Ihre Anwendung ist auf den linearen Bereich beschränkt. Für Wein ist diese Tatsache bedeutungslos, da man durch geeignete Wahl des Verdünnungsverhältnisses jede gewünschte Extinktion erreichen kann. Ist bei anderen acetaldehydhaltigen Flüssigkeiten ein geeignetes Anreicherungsverfahren unmöglich und der Acetaldehydgehalt so gering, daß man mit Extinktionen unterhalb des linearen Bereiches arbeiten muß (bei Elko II und Filter J 66 $< 0,05$), kann man eine empirisch ermittelte Kurve zur Auswertung benutzen.

Literatur

1. SAWICKI, E., T. R. HAUSER, T. W. STANLEY u. W. ELBERT: *Analytic. Chem.* **33**, 93 (1961).
2. THEN, R., u. F. RADLER: *Diese Z.* **138**, 163 (1968).
3. LINDSAY, R. C., u. E. A. DAY: *J. Dairy Sci.* **48**, 665 (1965).
4. OWADES, J. L., u. J. M. DONO: *J. Ass. off. analytic. Chem.* **51**, 148 (1968).
5. DOERFFEL, K.: *Statistik in der analytischen Chemie*. S. 163. Leipzig: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie 1966.
6. KIELHÖFER, E., u. H. AUMANN: *Diese Z.* **107**, 406 (1958).