

Absinth – Kultdrink oder Fusel?

Dirk W. Lachenmeier, Karlsruhe

Die auffällige grüne Färbung, die vielfältigen Rituale beim Genuß und natürlich auch die berauschende Wirkung machten Absinth bereits vor über 100 Jahren zu einem Modegetränk. Berühmte Maler wie Toulouse-Lautrec, van Gogh oder Picasso bedienten sich der Spirituose, um aus der vermeintlich halluzinogenen Wirkung der Wermutspezialität Inspiration zu ziehen. Nach fast 70-jährigem Verbot hat Absinth in den letzten Jahren eine Renaissance erlebt, doch mit dem Modegetränk vergangener Tage haben heutige Kreationen oft gerade noch den Namen gemein. Unterschiedliche Ansätze zur Authentifizierung von Absinth werden in dieser Arbeit vorgestellt.

Einleitung

Absinth ist eine Bitterspirituose, deren charakteristischer Geschmack hauptsächlich von den Extraktivstoffen der Wermutpflanze (*Artemisia absinthium* L.) herrühren sollte (Abbildung 1). Nach traditionellen Rezepturen zur Herstellung von Absinth werden Wermut und andere getrocknete Kräuter (z.B. Anis, Fenchel, Zitronenmelisse) zunächst mazeriert. Durch die anschließende Destillation des Mazerates werden die schwerflüchtigen Bitterstoffe reduziert und die typischen leichtflüchtigen, feinwürzigen Komponenten des Wermutaromas treten in den Vordergrund. Das klare Destillat wird dann nochmals mit Wermut und anderen Kräutern versetzt, um Chlorophyll zur typischen grünlichen Färbung und weitere Aromastoffe zu extrahieren, sowie einen milden Bittergeschmack zu erzeugen. Aufgrund der leichten Denaturierung des Chlorophylls durch Licht und Wärme ist die typische Farbe eines traditionell hergestellten Absinths nur blass grün. Zum Abschluß wird das Getränk mit Wasser auf Trinkstärke verdünnt.

Nach der kürzlichen Aufhebung des Absinthverbots ist eine Reihe minderwertiger Produkte auf dem Markt erhältlich, bei denen organoleptisch keine Merkmale der Wermutpflanze feststellbar sind [1]. In der Tabelle unten sind die der allgemeinen Verkehrsauffassung

Der Autor

Dr. Dirk W. Lachenmeier studierte Lebensmittelchemie in Bonn, wo er 2003 auf dem Gebiet der forensischen Toxikologie promovierte. Seitdem arbeitet er als Laborleiter am Chemischen und Veterinäruntersuchungsamt (CVUA) Karlsruhe. Seine Arbeitsschwerpunkte sind Mikroextraktionstechniken, FTIR-Spektroskopie, multivariate Datenanalyse sowie Qualitätskontrolle und lebensmittelrechtliche Bewertung von alkoholischen Getränken.



Abbildung 1: Wermutpflanze (*Artemisia absinthium* L.).

entsprechenden Mindestanforderungen für die Spirituose dargestellt. Sensorisch sollte ein Wermutaroma und ein Bittergeschmack feststellbar sein und die typische Trübung beim Verdünnen mit Wasser eintreten. In der Werbung als „höherwertig“ dargestellte Produkte (z.B. Werbeaussage „nach historischem Rezept“) sollten darüber hinaus keine künstlichen Farbstoffe enthalten, destillativ hergestellt sein und einen Mindestalkoholgehalt von 45%vol aufweisen. Die Unterschiede zwischen hochwertigen, mit Kräutern gefärbten Produkten und minderwertigen, künstlich gefärbten Absinthen ohne Wermutanteil werden schon bei der ersten Inaugenscheinnahme deutlich (Abbildung 2) und können zumeist bei der sensorischen

Tabelle: Mindestanforderungen an Absinth.

Mindestanforderungen

- Charakteristisches Aroma und Bittergeschmack durch natürliche Extrakte von Wermut (*Artemisia absinthium* L.)
- Farbe: farblos oder grünlich
- Typische Trübung beim Verdünnen mit Wasser (Louche-Effekt)
- Standard-Chemotypen: β -Thujon > α -Thujon

Weitere Anforderungen an „hochwertige Produkte“

- Keine künstlichen Farbstoffe (Färbung nur durch Chlorophyll des Wermuts und anderer Kräuter)
- Destillative Herstellung
- Mindestalkoholgehalt 45%vol

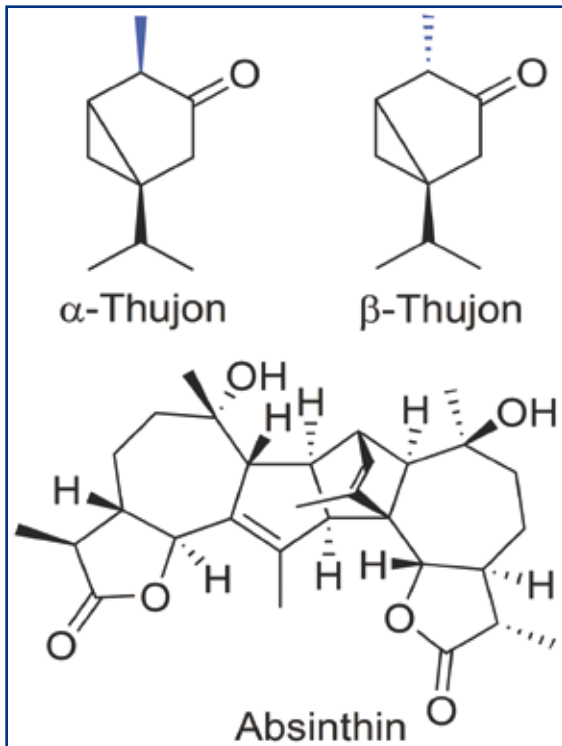


Abbildung 3: Strukturformeln von α - und β -Thujon und Absinthin, den Hauptinhaltsstoffen von Wermut.

Untersuchung bestätigt werden. Möglichkeiten zur analytischen Bestätigung dieser Klassifizierung bieten Gaschromatographie mit Massenspektrometrie (GC/MS) oder Hochleistungs-Dünnschichtchromatographie (HTPLC) mit densitometrischer Detektion.

GC/MS-Analyse der Monoterpene

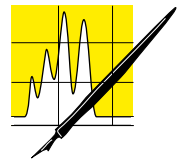
Wermut enthält ein dunkelgrünes bis braunes, seltener auch blaues, stark riechendes, kratzend bitter schmeckendes ätherisches Öl (0,2-1,5%). Bei dem am häufigsten anzutreffenden Chemotyp ist das bicyclische Monoterpene Thujon der Hauptbestandteil (40-90% des ätherischen Öls). Man unterscheidet abhängig von der Stereochemie der C-4 Methylgruppe zwei Thujon-Isomere α - und β -Thujon (Abbildung 3). β -Thujon liegt in höherer Konzentration vor als α -Thujon (β -Thujon: 70-90% des Gesamtthujons) [1].

Die erste Möglichkeit zur Authentifizierung von Absinth besteht daher darin, dieses charakteristische ätherische Öl von Wermut zu charakterisieren. Hierzu wurden verschiedene Extraktionsverfahren wie Flüssig-Flüssig-Extraktion [2], SPE [3] oder SPME [4] vorgeschlagen. Es wurde jedoch festgestellt, dass Thujon entgegen einem früheren Vorschlag [5] nicht mehr als alleinige Markersubstanz für die Authentizität von Absinth betrachtet werden kann, weil Verfahren entwickelt wurden, diese toxische Substanz im Absinth zu vermeiden [6, 7] bzw. den europäischen Grenzwert von 35 mg/kg in Bitterspirituosen einzuhalten. Darüber hinaus ist abhängig vom Anbauggebiet auch thujonfreies Wermutkraut erhältlich. Neben dem β -

Thujon Chemotyp der Wermutpflanze wurden weitere Chemotypen beschrieben, die cis-Chrysanthenylacetat, cis-Chrysanthenol, cis-Epoxylicimen, Sabinylacetat, Bornylacetat oder α -Phellandren als Hauptbestandteil enthalten [8-16]. In den Westalpen über 1000 m ist der cis-Epoxylicimen-Typ vorherrschend, während der β -Thujon-Typ eher in niedrigeren Zonen vorkommt [11]. In Wermutöl aus der Toskana [17] oder den spanischen Pyrenäen [9] konnte weder α - noch β -Thujon nachgewiesen werden, so dass diese Chemotypen ideal für die Anwendung in der Spirituosenindustrie geeignet sind. Absinthe mit den Wermutquantitäten der historischen Rezepturen lassen sich damit herstellen, ohne dass der Hersteller das Risiko eingeht, den Thujon-Grenzwert zu überschreiten.

In Untersuchungen des CVUA Karlsruhe konnte Absinth durch die Analyse von Thujon und weiteren Bestandteilen des ätherischen Öls wie Limonen und Fenchon authentifiziert werden. Die Auswertung der Analysenergebnisse erfolgte mittels multivariater statistischer Verfahren [18]. Von 70 untersuchten Absinthensorten wiesen sechs einen Gesamt-Thujongehalt von weniger als 2 mg/l auf, in 35 Produkten war Thujon nicht nachweisbar. Zusätzlich fehlte eine Wermutsensorik, so dass diese Produkte auch aufgrund der Analysenergebnisse der anderen Inhaltsstoffe als „minderwertig“ und „irreführend bezeichnet“ zu beurteilen waren.

Trotz der erwähnten starken Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung von Wermutkraut wurden bei unseren Untersuchungen überraschenderweise die Angaben des Schweizer Lebensmittelbuchs [5] bestätigt, wonach Thujon-Gehalte über 2 mg/l auf Mitverwendung von Wermut hinweisen. Ein statistisch signifikanter Zusammenhang zwischen Thujongehalt und Absinthqualität konnte nachgewiesen werden. Maßnahmen zur Vermeidung von Thujon oder die Verwendung von thujonfreiem Wermutkraut konnten bei keinem der untersuchten Produkte belegt werden. Nur bei einzelnen französischen Produkten und zwei von Kleinbrennern nach überlieferten Rezepturen im Schweizer Val-de-Travers hergestellten Produkten, wurden relativ geringe Thujongehalte nachgewiesen, obwohl eine deutliche Wermutsensorik vorlag. In der Gruppe der hochwertigen Absinthe liegt eine sehr große Spanne der Thujongehalte vor. Eine Beanstandung



AUFSÄTZE

Abbildung 2: Hochwertige, mit Kräutern gefärbte Absinthe (links) und minderwertige, künstlich gefärbte Absinthe (rechts).



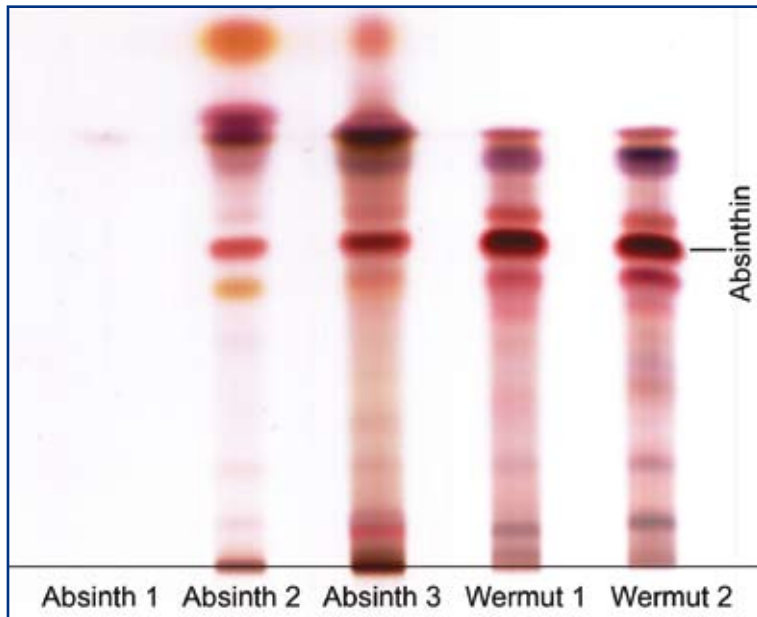


Abbildung 4: HPTLC Chromatogramm von Absinth (Bahn 1-3) und authentischem Wermutextrakt (Bahn 4-5).

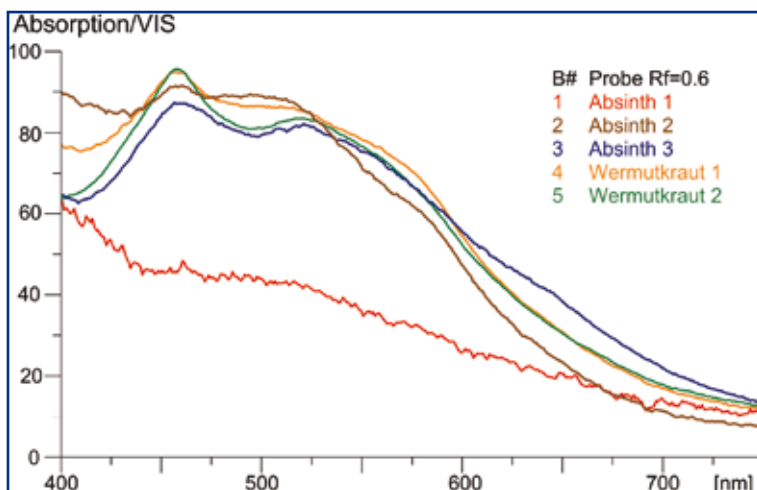
von Absinth allein wegen ihres zu geringen oder fehlenden Thujongehaltes wird damit als problematisch angesehen. Die Forderung nach einem Mindestgehalt für einen als toxisch angesehenen Stoff ist im übrigen sehr kritisch zu sehen.

HPTLC-Analyse der Bitterstoffe

Weitere charakteristische Inhaltsstoffe des Wermutkrauts sind Terpenlacton-Bitterstoffe wie Absinthin (0,20-0,28%) und Artabsin (0,04-0,16%) [19], wobei das Sesquiterpenlacton Absinthin (Abbildung 3) der sensorisch maßgebende Bitterstoff des Wermuts ist [20]. Die Gehalte in der Pflanze sind jahreszeitabhängig. Der höchste Bitterstoffgehalt tritt im September und der größte Gehalt an ätherischem Öl im Juni bis Juli auf [21]. Die Analyse der für Wermut typischen Bitterstoffe ist eine zweite Möglichkeit für die Authentifizierung von Absinth.

Zur Analyse von Sesquiterpenlactonen wird traditionell die Dünnschichtchromatographie (TLC) eingesetzt, da diese Substanzklasse sehr leicht mit Sprühreagenzien sichtbar gemacht werden kann [22]. Mehrere TLC

Abbildung 5: Densitometrisch gemessene Spektren von Absinthin.



Methoden zum Nachweis der Bitterstoffe in Wermut für pharmazeutische Zwecke wurden bereits beschrieben [20, 21, 23-25]. Dünnschichtchromatographische und photometrische Untersuchungen auf Artabsin und Absinthin zur Identifizierung des Wermutkrauts wurden von Schneider und Milke [20, 21] zusammengefasst. Yashiro et al. konnten anhand von TLC und HPLC Profilen den Ursprung von Wermutextrakten den oberirdischen Pflanzenteilen von *Artemisia absinthium* zuordnen [26]. In der vorliegenden Arbeit wurde auf Grundlage der TLC-Methode des Europäischen Arzneibuchs [25] eine HPTLC Methode mit densitometrischer Detektion entwickelt und erstmals zur Authentifizierung von Spirituosen angewendet.

Die Dünnschichtchromatographie wurde auf HPTLC-Fertigplatten durchgeführt (10x10 cm, Sorbens: Silicagel, Porengröße: 60Å, Merck, Darmstadt). Probenmengen von 5000 µl wurden vollautomatisch in Bandenform (Breite: 6,0 mm) auf die HPTLC Platten aufgetragen (Automatic TLC Sampler III, Camag, Berlin). Die mobile Phase war ein Gemisch aus Aceton / Essigsäure (98%) / Toluol / Dichlormethan (10:10:30:50, v/v/v/v). Nach Entwicklung und Trocknung wurden die Platten durch Tauchen in eine Lösung aus Acetanhydrid / konz. Schwefelsäure / Ethanol (10:10:100, v/v/v) und nachfolgender 5-minütiger Erhitzung auf 104°C entwickelt. Die charakteristischen braunen Flecken wurden densitometrisch bei 400-750 nm detektiert (TLC Scanner II, Camag). Die Absicherung erfolgte durch Vergleich mit simultan aufgetragenen authentischen Wermutextrakten.

In Abbildung 4 ist eine HPTLC-Platte dargestellt, auf der drei Absinthe, sowie der Wermutkrautvergleich aufgetragen wurden. Absinthin weist die Bande mit der höchsten Intensität auf und kann zur Authentifizierung herangezogen werden. In zwei der dargestellten Absinthe konnte Absinthin nachgewiesen werden. Die Banden stimmen in Rf-Wert und UV-Spektrum (Abbildung 5) mit dem Wermutkrautvergleich überein. Im ersten Absinth (Bahn 1) konnte kein Absinthin nachgewiesen werden. Dieses Produkt wurde bereits bei der GC/MS-Untersuchung als minderwertig identifiziert.

Erste Erfahrungen bei der Anwendung der Methode zeigen, dass diese sehr gut für die Authentifizierung von traditionell hergestellten Absinth geeignet ist, die durch Mazeration von Wermutkraut in Kräuterdessillat hergestellt sind. Klare Absinthe, bei denen nach der Destillation keine Färbung mit Wermutkraut erfolgt, weisen einen geringeren Bitterstoffgehalt auf, der von der Methode nicht erfasst wird. Für diesen Fall ist die Anwendung empfindlicherer Verfahren wie LC/MS erforderlich.

Zusammenfassung

Bei der Bewertung und Authentifizierung von Absinth können GC/MS- und HPTLC-Methoden komplementär verwendet werden. Aufgrund der beschriebenen Einschränkungen der Methoden sollte eine Beanstandung

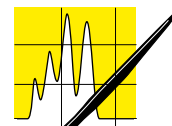
in der amtlichen Lebensmittelüberwachung immer auf zusätzlichen weiteren Merkmalen (wie z.B. der organoleptischen Untersuchung) gründen. Häufig wurden im Verkehr mit Absinth auch weitere Mängel wie z.B. bei der Farbstoffkenntlichmachung festgestellt, deren Fehlen als Verbraucherirreführung zu beurteilen ist.

Die durchgeführten Untersuchungen von Absinth führen zu der Erkenntnis, dass diese Produktgruppe weniger ein Problem des Gesundheitsschutzes als des Schutzes vor Täuschung aufwirft. Die in der Überschrift gestellte Frage kann dahingehend beantwortet werden, dass sowohl hochwertige Absinthe als auch minderwertige – keineswegs billig verkaufte Produkte erhältlich sind. Der Verbraucher ist bei seiner Kaufentscheidung vor die schwierige und nicht immer zu lösende Aufgabe gestellt, authentische Produkte zu erkennen. Minderwertige Produkte können oft anhand der gesetzlich vorgeschriebene Farbstoffkenntlichmachung oder an ihrem künstlich-gefärbten Aussehen identifiziert werden. Als Hilfe können auch umfangreiche Informationen im Internet zu Rate gezogen werden (z.B. www.absinthe.de).

Zum Schutze des Verbrauchers vor Täuschung und Irreführung sollte eine EU-weit einheitliche Definition, wie sie bereits für fast alle anderen Spirituosen existiert, auch für Absinth angestrebt werden. Leider ist der Vorschlag Deutschlands für eine solche europäische Regelung kürzlich gescheitert.

Literatur

- [1] Lachenmeier, D. W., Frank, W., Athanasakis, C., Padosch, S. A., Madea, B., Rothschild, M. A., Kröner, L. U. (2004): Absinth - ein Getränk kommt wieder in Mode: toxikologisch-analytische und lebensmittelrechtliche Betrachtungen, Dtsch. Lebensm.-Rundsch., 100, 117-129
- [2] Rapp, A., Hastrich, H., Yavas, I., Ullemeyer, H. (1994): Zur einfachen, schnellen Anreicherung („Kaltronmethode“) und quantitativen Bestimmung von flüchtigen Inhaltsstoffen aus Spirituosen: Bestimmung von Thujon, Safrol, Isosafrol, β -Asaron, Pulegon und Cumarin, Branntweinwirtsch., 134, 286-289
- [3] Emmert, J., Sartor, G., Sporer, F., Gummersbach, J. (2004): Determination of α - β -thujone and related terpenes in absinthe using solid phase extraction and gas chromatography, Dtsch. Lebensm.-Rundsch., 100, 352-356
- [4] Kröner, L. U., Padosch, S. A., Brückner, M. S., Lachenmeier, D. W., Mußhoff, F., Madea, B. (2003): Optimierung einer HS-SPME/GC/MS-Methode zur Bestimmung von α - β -Thujon in alkoholischen Getränken, Lebensmittelchem., 57, 78
- [5] Bestimmung des Thujons, gaschromatographisch (2000): Schweizerisches Lebensmittelbuch, Bundesamt für Gesundheit, Bern, Schweiz, 32-13, 1-3
- [6] Tegmeier, M., Harnischfeger, G. (1994): Methods for the reduction of thujone content in pharmaceutical preparations of Artemisia, Salvia and Thuja, Eur. J. Pharm. Biopharm., 40, 337-340
- [7] Stahl, E., Gerard, D. (1983): Hochdruck-Extraktion von Naturstoffen mit überkritischen und verflüssigten Gasen. 11. Mitt.: Entgiftung von Wermutkraut, Z. Lebensm. Unters. Forsch., 176, 1-4
- [8] Carnat, A.-P., Madesclaire, M., Chavignon, O., Lamaison, J.-L. (1992): cis-Chrysanthenol, a main component in essential oil of *Artemisia absinthium* L. growing in Auvergne (Massif Central), France, J. Essent. Oil Res., 4, 487-490
- [9] Ariño, A., Arberas, I., Renobales, G., Arriaga, S., Dominguez, J. B. (1999): Essential oil of *Artemisia absinthium* L. from the Spanish Pyrenees, J. Essent. Oil Res., 11, 182-184
- [10] Mucciarelli, M., Caramiello, R., Maffei, M. (1995): Essential Oils from some *Artemisia* species growing spontaneously in North-West Italy, Flavour Fragr. J., 10, 25-32
- [11] Chialva, F., Liddle, P. A. P., Doglia, G. (1983): Chemotaxonomy of wormwood (*Artemisia absinthium* L.) I. Composition of the essential oil of several chemotypes, Z. Lebensm. Unters. Forsch., 176, 363-366
- [12] Vostrowsky, O., Brosche, T., Ihm, H., Zintl, R., Knobloch, K. (1981): Über die Komponenten des ätherischen Öls aus *Artemisia absinthium* L., Z. Naturforsch., 36c, 369-377
- [13] Pino, J. A., Rosado, A., Fuentes, V. (1997): Chemical composition of the essential oil of *Artemisia absinthium* L. from Cuba, J. Essent. Oil Res., 9, 87-89
- [14] Sacco, T., Chialva, F. (1988): Chemical characteristics of the oil from *Artemisia absinthium* collected in Patagonia (Argentina), Planta Med., 54, 93
- [15] Aboutabl, E. A., El Azzouny, A. M., El Dahmy, S. I. (1998): Constituents of the essential oil of *Artemisia absinthium* grown in Egypt, J. Essent. Oil Bear. Plants, 1, 82-86
- [16] Sefidkon, F., Jalili, A., Rabie, M., Hamzehee, B., Asri, Y. (2003): Chemical composition of the essential oil of five *Artemisia* species from Iran, J. Essent. Oil Bear. Plants, 6, 41-45
- [17] Nin, S., Arfaioli, P., Bosetto, M. (1995): Quantitative determination of some essential oil components of selected *Artemisia absinthium* plants, J. Essent. Oil Res., 7, 271-277
- [18] Lachenmeier, D. W., Emmert, J., Sartor, G. (2005): Authentifizierung von Absinth - Bittere Wahrheit über eine Legende, Dtsch. Lebensm.-Rundsch., 101
- [19] Frohne, D. (1984): Wermutkraut. In: Teedrogen, Wichtl M. (Hrsg.), Wissenschaft. Verlagsgesellschaft, Stuttgart, 363-365.
- [20] Schneider, G., Mielke, B. (1979): Zur Analytik der Bitterstoffe Absinthin, Artabsin und Matrizin aus *Artemisia absinthium* L. Teil II: Isolierung und Gehaltsbestimmungen, Dtsch. Apoth. Ztg., 119, 977-982
- [21] Schneider, G., Mielke, B. (1978): Zur Analytik der Bitterstoffe Absinthin, Artabsin und Matrizin aus *Artemisia absinthium* L. Teil I: Nachweis in der Droge und Dünnschichtchromatographie, Dtsch. Apoth. Ztg., 118, 469-472
- [22] Merfort, I. (2002): Review of the analytical techniques for sesquiterpenes and sesquiterpene lactones, J. Chromatogr. A, 967, 115-130
- [23] Wagner, H., Blatt, S., Münzing-Vasirian, K. (1975): Dünnschichtchromatographie von Bitterstoffdrogen, Pharm. Ztg., 120, 1262-1265
- [24] Wagner, H., Blatt S., Zgainski E. M. (1983): Drogenanalyse - dünnschichtchromatographisch. Analyse von Arzneidrogen, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg.
- [25] Wermutkraut Absinthii herba (1999): Ph. Eur., Nachtr. 2000, 1510-1511
- [26] Yashiro, T., Sugimoto, N., Sato, K., Yamazaki, T., Tanamoto, K. (2004): Analysis of absinthin in absinth extract bittering agent, Nippon Shokuhin Kagaku Gakkaishi, 11, 86-90



AUFSÄTZE