

Multivariate Analyse der Begleitstoffgehalte in Blut und Urin zur Bestimmung der Marke der konsumierten Spirituose

Dirk W. Lachenmeier¹, K. Lachenmeier², B. Madea², F. Mußhoff²

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

² Institut für Rechtsmedizin der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, Stiftsplatz 12, D-53111 Bonn, Deutschland

Abstract

The analysis of volatile congeners of alcoholic beverages is regularly used as an efficient tool for examining claims of drinking after committed offences. In contrast to the relatively simple Widmark formula for calculation of the ethanol concentration backwards to the offence time, the concentrations for every single volatile congener have to be calculated using complex exponential type formulas. To examine the claims of alcohol consumption, the calculated values of the volatile congeners are usually compared to data from the literature. The aim of this study was to evaluate if multivariate statistic techniques provide a simpler means of checking claims of drinking.

In a drinking trial, five participants consumed an amount of the same brand of German brandy calculated to reach 0.8‰ of blood ethanol concentration. Venous blood was taken at 30 min, 90 min, and 150 min after the drinks. Urine was taken four times after the drinks. In a second trial, the same participants consumed a second brand of German brandy under the same conditions. The alcoholic beverages, blood and urine samples were analysed using validated standard gas chromatographic methods. Then Principal Component Analysis (PCA) was used to transform the original measurement variables of the alcoholic congeners into new variables called principal components (PC). By plotting the data in a coordinate system defined by the two largest principal components, it was possible to identify key relationships in the data as well as to find similarities and differences.

Using PCA, outlying samples of one participant were identified, which could be attributed to unstated drinking of other alcoholic beverages in non-compliance with the experimental design. A classification between the two brands of brandy was possible in the blood taken at 30 min and the urine taken in a short time interval after drinking. In conclusion, the determination of the brand of consumed spirit is possible if samples are obtained shortly after drinking.

Besides, it was found during the trial that the expected values calculated after Bonte's formula gave a better correlation to the analysed values if current analysis results of the spirit drinks were rather used than data from older standard references.

1. Einleitung

Alkoholische Getränke enthalten nicht nur den Trinkalkohol (Ethanol), sondern eine ganze Reihe weiterer sogenannter Begleitstoffe, die u.a. für Geschmack und Geruch eines Getränks verantwortlich sind. Das Spektrum dieser

Begleitstoffe hängt vom vergorenen Grundstoff, vom Herstellungsprozess und nachfolgender Prozeßschritte ab. In der Forensik haben Begleitstoffe alkoholischer Getränke eine große Bedeutung für die Überprüfung einer Nachtrunkbehauptung vornehmlich bei Trunkenheitsfahrten [1-3]. Für den Zeitraum, der zwischen dem rechtserheblichen Zeitpunkt (Fahrt oder sogar Unfall) und dem Zeitpunkt der Blutentnahme liegt, wird oft ein Nachtrunk von zumeist höherprozentigen alkoholischen Getränken geltend gemacht. Die daraus resultierende Alkoholisierung muss dann gegebenenfalls von der ermittelten Blutalkoholkonzentration (BAK) oder von der für den Vorfallszeitpunkt berechneten BAK abgezogen werden. Da eine solche Nachtrunkangabe eine reine Schutzbehauptung sein kann, bedarf es einer Nachprüfung. Eine Möglichkeit dafür ist, nach Vorliegen der gesamten Konsumangaben (Vortrunk und Nachtrunk) auf der Grundlage pharmakokinetischer Daten eine Ethanolbilanzierung vorzunehmen und den Bereich des Blutethanol-erwartungswertes zum Zeitpunkt der Blutentnahme zu ermitteln, welcher letztendlich mit dem Messwert verglichen wird. Des weiteren kann eine Doppelblutentnahme zumindest indikativ zur Klärung beitragen, da bei einem tatsächlich erfolgten Nachtrunk in einem engen zeitlichen Zusammenhang mit den Blutentnahmen ein Anstieg der Blutethanolkonzentration von der ersten zur zweiten Entnahme zu erwarten wäre. Die Beweiskraft ist allerdings nicht sehr hoch, so wird für eine aussagekräftige Zweitanalyse eine BAK-Differenz von mindestens 4% des Konzentrationsniveaus gefordert. Letztere sollte bei Entnahmeintervallen von 30 Minuten unter 1,8‰ liegen [4,5]. Durch Iffland [6-8] wurde zudem auf die zusätzliche Entnahme einer Urinprobe zur Aufklärung von Nachtrunkbehauptungen hingewiesen; eine solche Verfahrensweise hat sich aber nicht durchgesetzt.

Für eine beweissichere Überprüfung einer Nachtrunkangabe ist die Begleitstoffanalyse die Methode der Wahl. Nach ersten Untersuchungen durch Machata & Prokop [9] wurden die Grundlagen für diese Untersuchungsverfahren vornehmlich durch Bonte und andere deutsche Arbeitsgruppen geschaffen [1,10-17]. Mittels gaschromatographischer Verfahren sind charakteristische Begleitstoffe alkoholischer Getränke im (gelagerten) Blut eines Konsumenten nachweisbar [18]. Auf der Grundlage von empirischen Daten von 100 Trinkversuchen mit verschiedenen alkoholischen Getränken konnten Korrelationsformeln zur Berechnung von Erwartungswerten aus Trinkmengenangaben entwickelt werden, die sich in der forensischen Praxis bewährt haben (Tabelle 1). Stimmt das erwartete Begleitstoffspektrum qualitativ oder quantitativ nicht mit dem in der Blutprobe des Betroffenen gemessenen überein, so ist die Nachtrunkbehauptung als widerlegt zu betrachten. Vor Gericht sind Wahrscheinlichkeitsangaben gefragt; bei quantitativen Abweichungen von Mess- und Erwartungswert über die dreifache Standardabweichung hinaus kann ein Ausschluss „mit einer an Sicherheit grenzenden Wahrscheinlichkeit“ erfolgen.

Tab. 1: Korrelationsformeln zur Berechnung von Bluterwartungswerten aus Trinkmengenangaben nach Bonte (1987).

Konz = Konzentration in mg/l (Erwartungswert)
$C_0 = \text{mg}/(\text{kg} \cdot r_A)$
METHANOL r_A wie Ethanol
30 min nach TE Konz = $0,79 \times C_0 + 0,01 \pm 0,58$
90 min nach TE Konz = $0,89 \times C_0 + 0,08 \pm 0,44$
120 min nach TE Konz = $0,95 \times C_0 + 0,16 \pm 0,28$
1-PROPANOL r_A wie Ethanol
30 min nach TE Konz = $0,72 \times C_0 \pm 0,05$
90 min nach TE Konz = $0,59 \times C_0 + 0,01 \pm 0,07$
120 min nach TE Konz = $0,48 \times C_0 + 0,01 \pm 0,12$
2-BUTANOL r_A wie Ethanol
30 min nach TE Konz = $0,80 \times C_0 - 0,40 \pm 0,56$
90 min nach TE Konz = $1,03 \times C_0 - 0,52 \pm 0,44$
120 min nach TE Konz = $0,88 \times C_0 - 0,54 \pm 0,46$
ISOBUTANOL $r_{A(\text{mager})} = 1,1$; $r_{A(\text{mittel})} = 1,32$; $r_{A(\text{fett})} = 1,52$
30 min nach TE Konz = $0,56 \times C_0 + 0,03 \pm 0,11$
90 min nach TE Konz = $0,40 \times C_0 + 0,03 \pm 0,09$
120 min nach TE Konz = $0,30 \times C_0 \pm 0,04$
3-METHYLBUTANOL-1 $r_{A(\text{mager})} = 1,6$; $r_{A(\text{mittel})} = 2$; $r_{A(\text{fett})} = 2,4$
30 min nach TE Konz = $0,32 \times C_0 \pm 0,05$
90 min nach TE Konz = $0,15 \times C_0 \pm 0,04$
120 min nach TE Konz = $0,07 \times C_0 \pm 0,06$
C_0 = erreichbare Blutkonzentration
r_A = Reduktionsfaktor (Ethanol: 0,7 bei Männern, 0,6 bei Frauen)
TE = Trinkende

Ausgangspunkt der vorliegenden Arbeit war die Frage, ob eine multivariate statistische Datenanalyse aller Begleitstoffgehalte zweckmäßiger als die isolierte Betrachtung einzelner Parameter mit den genannten, relativ komplizierten Korrelationsformeln ist. Es sollte zudem geklärt werden, ob die multivariate Datenanalyse sogar die Zuordnung zu bestimmten Getränkemarken erlaubt.

2. Material und Methoden

Trinkversuch. Sechs Probanden haben ihrem Körpergewicht entsprechende Mengen eines deutschen Weinbrandes (Mariacron) erhalten, um in einer Stunde eine Blutalkoholkonzentration von 0,8 Promille aufzubauen. Die Blutentnahmen erfolgten 30, 90 und 150 min nach Trinkende. Es wurde kein weiterer Alkohol konsumiert. Es wurden vier Urinproben abgegeben, die erste Abgabe erfolgte 45 min, die zweite Abgabe 165 min nach Trinkende. Morgenurin

und eine Urinprobe zwei Stunden später wurden zusätzlich untersucht. In einem zweiten Trinkversuch, der analog durchgeführt wurde, erhielten fünf der sechs Probanden aus dem ersten Trinkversuch eine zweite Marke deutschen Weinbrandes (Asbach Uralt).

GC/FID-Bestimmung der Begleitstoffgehalte in Blut und Urin. 1 g bzw. 1 ml der Serum- bzw. Urinprobe wurden in ein 20 ml fassendes Headspace-Vial gegeben, in dem 2 g wasserfreies Natriumsulfat vorgelegt wurden. Nach Zugabe von 100 µl *tert*-Butanol als ISTD (12,4176 mg/l) wurde das Vial sofort verschlossen. Für die Analysen wurde ein Perkin Elmer Autosystem XL verwendet. Das System war mit einem HS40 XL Autosampler und Flammenionisationsdetektor (Perkin Elmer) ausgestattet. Die Auswertung erfolgte mit der Software Turbochrom 4.1. Die chromatographische Trennung erfolgte nach splitloser Headspace-Injektion (Injektortemperatur 150°C) an einer 60 m langen SPB 624 Säule mit einem Innendurchmesser von 0.32 mm und einer Filmdicke von 1.8 µm (Supelco). Als Trägergas diente Helium mit einem konstanten Volumenstrom von 1 ml/min. Das Temperaturprogramm sah folgendermaßen aus: 35°C für 8 min, 3°C/min bis 109°C, 45°C/min bis 210°C. Die Injektortemperatur betrug 150°C. Die verwendeten Chemikalien wurden von Merck (Darmstadt) bezogen. Richtigkeit und Genauigkeit der Analysen wurden durch mehrfache Messung von Medichem-Kontrollproben während jeder Probensequenz abgesichert.

Multivariate Datenanalyse. Hauptkomponentenanalyse (Principal component analysis, PCA) als am häufigsten eingesetzte chemometrische Methode wurde zur Auswertung herangezogen. Die quantitativen Ergebnisse der gaschromatographischen Untersuchung wurden in die Statistik-Software Unscambler v9.0 (CAMO Process AS, Oslo, Norwegen) eingelesen.

Durch die Hauptkomponentenanalyse wird die in den Chromatogrammen enthaltene Information auf wenige gemeinsame aber unabhängige Einflußgrößen reduziert. Das Besondere dabei ist, daß die wesentliche Information, die in den Daten enthalten ist, bewahrt bleibt, in den meisten Fällen sogar deutlicher dargestellt wird. Die Methode faßt dazu Variable zusammen, die stark untereinander korreliert sind. Außerdem geht die Hauptkomponentenanalyse von der Annahme aus, daß es bei stark korrelierten Größen eine dritte nicht meßbare Größe gibt, die sich in den Variablen abbildet. Ein mathematisches Modell beschreibt den Zusammenhang zwischen den direkt meßbaren Größen und den nicht meßbaren Hintergrundgrößen. Man nennt diese Hintergrundgrößen Hauptkomponenten (Principal Components, PC). Ziel der Hauptkomponentenanalyse ist es, solche Hintergrundgrößen aus den gemessenen Variablen zu ermitteln, die die beobachteten Zusammenhänge möglichst vollständig erklären.

Die Meßwerte der Begleistoße in mg/l wurden nach Import in die Software mittels Standardisierung vorbehandelt, um allen Variablen die gleiche Vari-

anz zu geben. Danach wurde die PCA mit der Option "Cross-Validation" durchgeführt. Durch Auftragen der Hauptkomponenten im Koordinatensystem wurden Gemeinsamkeiten und Unterschiede zwischen den verschiedenen Proben visualisiert.

Zusätzlich wurde mittels multivariater Regression geprüft, ob eine Rückrechnung auf den Trinkzeitpunkt möglich ist. Hierzu wurde die Partial Least Squares (PLS) Regression eingesetzt, die in den letzten Jahren sehr stark an Bedeutung gewonnen hat und zum fast ausschließlich verwendeten Regressionsalgorithmus für die multivariate Regression in der Chemie geworden ist. Die Methode der PLS berechnet eine Regression von vielen unabhängigen x-Variablen auf eine oder mehrere y-Variablen. Aufgrund der relativ geringen Probenzahl wurde auch hier die sog. Cross-Validation eingesetzt. Als statistische Kenngrößen wurden neben dem Korrelationskoeffizienten (R^2) der Standard Error of Calibration (SEC) und der Standard Error of Prediction (SEP) ermittelt.

3. Ergebnisse und Diskussion

3.1 Unterscheidung von Getränkearten mittels multivariater Analyse

Ausgangspunkt für die vorliegende Untersuchung war die Tatsache, daß die Begleitstoffanalyse seit langem in der Authentizitätskontrolle von Spirituosen angewendet wird [19,20]. Brände aus Birnen, Kirschen, Mirabellen, Pflaumen und Wein konnten auf diese Weise unterschieden werden [21-23]. Das Spektrum der Alkoholbegleitstoffe gilt dabei als „Fingerabdruck“ für ein bestimmtes Produkt. Insbesondere bei Gaststättenkontrollen, die routinemäßig oder im Falle von Anzeigen durchgeführt werden, dient die multivariate Auswertung des Begleitstoffspektrums der Proben dazu, neben einer sensorischen Prüfung auch chemisch-analytische Nachweise zu liefern, ob z.B. statt einer auf der Getränkearte aufgeführten teuren Markenspirituose ein billiges und u.U. minderwertigeres Produkt ausgeschenkt wird. Anwendungsbeispiele sind die Unterscheidung von verschiedenen Rum-Marken [24], der Nachweis der Verfälschung von Cognac [25] oder die Authentifizierung von Tequila [26].

Als Beispiel ist in Abbildung 1 die multivariate Auswertung der Analyseergebnisse von zwei Weinbrandmarken dargestellt, die auch für die nachfolgend vorgestellten Trinkversuche verwendet wurden. In der graphischen Darstellung der Hauptkomponenten ergeben sich zwei Gruppen, die sich den beiden Weinbrandmarken zuordnen lassen. Eine solche „Getränkeartbestimmung“ wurde in der forensischen Begutachtungspraxis nach der Analyse biologischer Flüssigkeiten von Konsumenten bislang noch nicht vorgenommen.

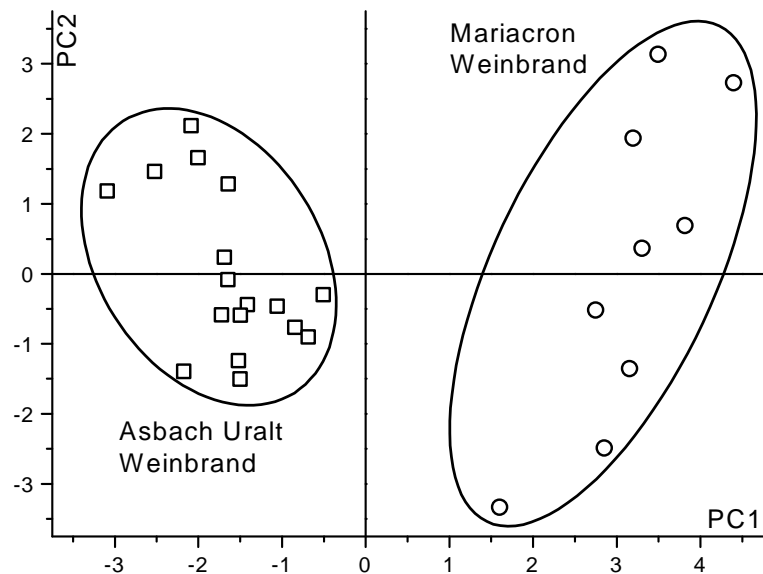


Abb. 1: PCA der Begleitstoffe von zwei Weinbrandmarken.

3.2 Ermittlung einer Nichteinhaltung des Versuchsdesign durch Ausreißer in der multivariaten Datenanalyse

Die Hauptkomponentenanalyse ist ideal geeignet, um in einem großen Probenkollektiv Ausreißer festzustellen. Bei allen Auswertungen war auffällig, daß die Ergebnisse einer Probandin von den anderen Probanden signifikant abwichen. Die Varianz in der ersten Hauptkomponente (PC1) hat ausschließlich den Unterschied zwischen einer Probandin und allen anderen Probanden erklärt, so daß keine klare weitere Diskriminierung im PC1/PC2-Plot mehr möglich war (Abb. 2). Aus diesem Grund wurden Nachforschungen angestellt, die zu dem Ergebnis führten, daß die abweichende Probandin kurz vor dem Trinkversuch andere alkoholische Getränke in Nichteinhaltung des vorgegeben Versuchsdesigns konsumiert hat. Aufgrund des sehr hohen Methanolgehaltes (> 27 mg/l im Serum, > 151 mg/l im Urin) lag ein chronischer Alkoholkonsum nahe, so daß die Werte dieser Probandin aus allen weiteren Auswertungen eliminiert wurden, und die Probandin für den zweiten Teil des Trinkversuches mit der anderen Weinbrandmarke nicht zugelassen wurde.

Dies ist ein Hinweis darauf, daß die multivariate Datenanalyse geeignet sein kann, den Konsum mehrerer Getränkearten (z.B. Bier und Weinbrand) vom Konsum einer einzelnen Getränkeklasse zu unterscheiden. Weitere Experimente sind zum Nachweis dieser Beobachtung erforderlich.

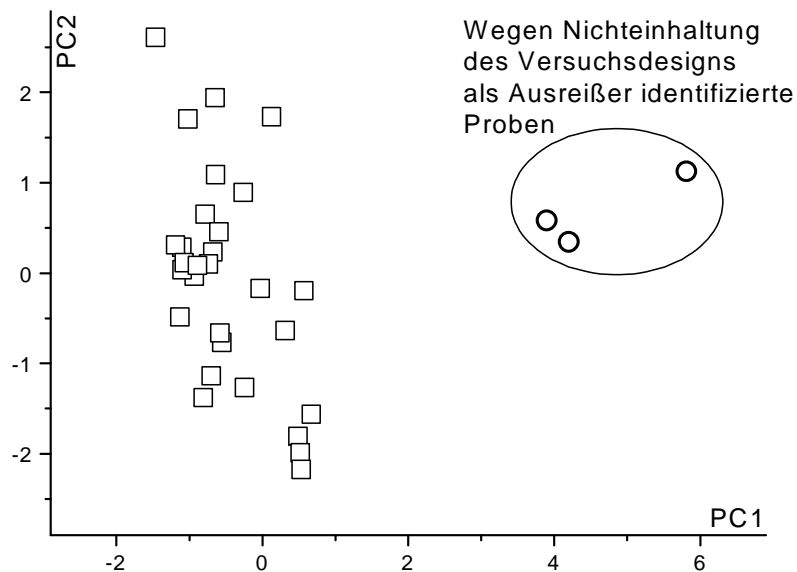


Abb. 2: PCA der Begleitstoffe von allen untersuchten Serumproben. 3 Ausreißer einer Probandin sind erkennbar (Entnahme nach 30, 90 und 150 min). In den Urinproben traten die Ausreißer analog dazu auf.

3.3 Multivariate Datenanalyse der Begleitstoffe in Serum und Urin

Im PC1/PC2-Scores Plot bildete sich bei den nach 30 und nach 90 Minuten entnommenen Blutproben und bei den nach 45 min, 165 min und morgens entnommenen Urinproben eine Gruppierung zwischen den beiden Weinbrandmarken (Abb. 3a), die dem Ergebnis der Hauptkomponentenanalyse der Getränke ähnelt (Abb. 1). Für diese Entnahmezeiten konnte eine statistisch signifikante ($p < 0,05$) Diskriminierung nachgewiesen werden (Tab. 2). Aus dem PCA-Loadings-Plot ist zu entnehmen, daß die Gehalte der Begleitstoffe 1-Propanol und Isobutanol eine starke Korrelation aufweisen und die Trennung auf PC1 wesentlich beeinflussen. Butanol-2, Methanol und 3-Methyl-1-butanol beeinflussen im wesentlichen PC2.

Keine eindeutige Gruppierung war bei den nach 150 min entnommenen Blutproben und bei der letzten Urinentnahme mehr zu erkennen. Einzelne Mariacron-Proben fielen im Scores-Plot in das Asbach-Uralt-Cluster und umgekehrt (Abb. 3b). Mit fortschreitender Metabolisierung und den damit verbundenen nur noch sehr geringen Gehalte verschimmt offenbar das charakteristische Fingerprint-Muster der Begleitstoffe und es ist keine Klassifizierung zwischen den beiden Getränkemarken mehr möglich.

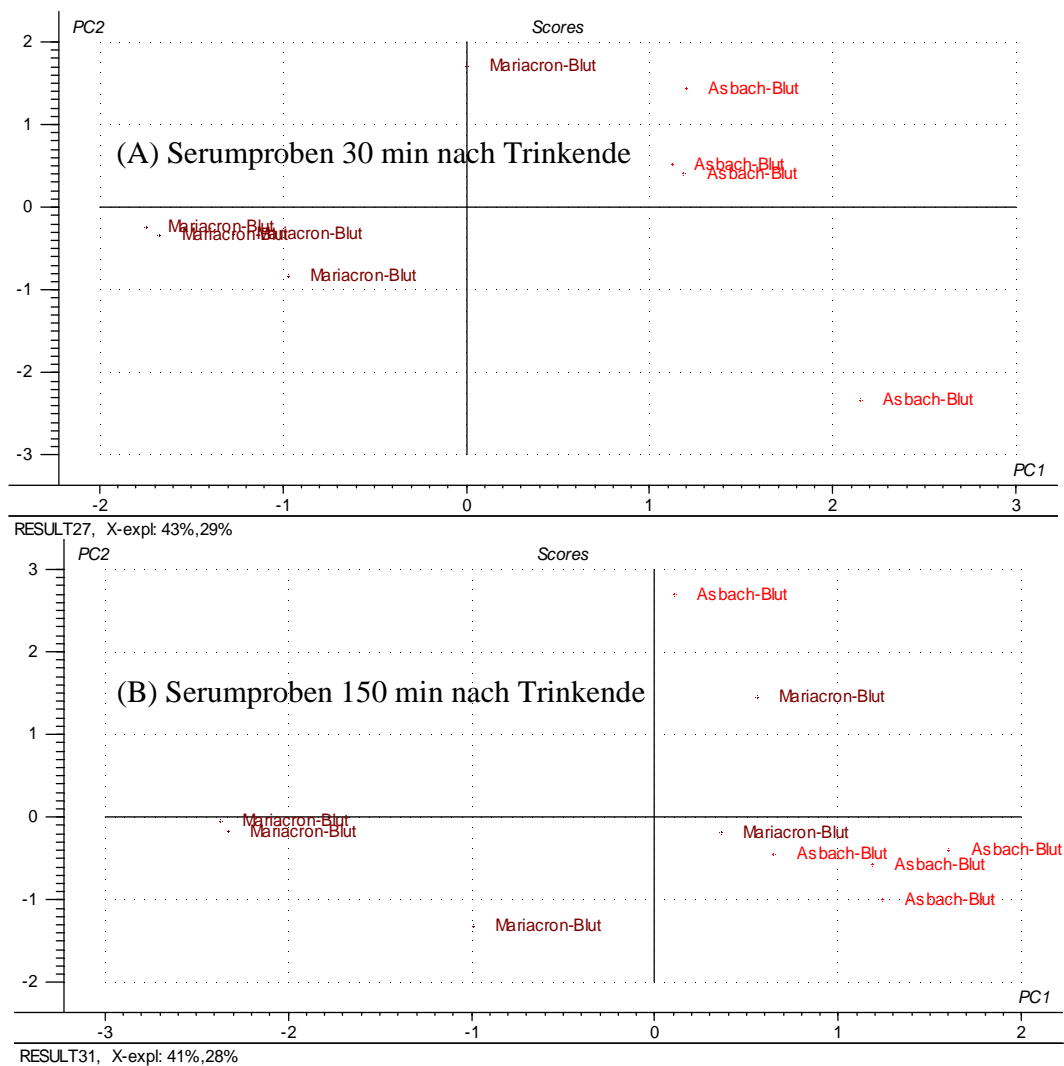


Abb. 3: PCA der Begleitstoffe von Serumproben. (A) 30 min nach Trinkende (B) 150 min nach Trinkende

Tab. 2: Signifikanz des Unterschieds zwischen den Getränkearten in Serum- und Urinproben (t-Test der PC-Scores)

	p (Unterscheidung Asbach/Mariacron)
Serum 30 min	0,0004
Serum 90 min	0,0431
Serum 150 min	0,5002
Alle Seren	0,0024
Urin 0:45 h	0,0291
Urin 2:45 h	0,0456
Urin ca. 12 h	0,0267
Urin ca. 14 h	0,4931
Alle Urinproben	0,0075

3.4 PLS Regression zur Bestimmung des Trinkzeitpunkts

Mittels PLS Regression konnte ein Zusammenhang zwischen den Begleitstoffkonzentrationen und der Zeit nach Trinkende gefunden werden (Abb. 4 und 5). Sowohl für die Serum- als auch die Urinproben wurden die beiden Weinbrandmarken jeweils zusammen und nach Marke sortiert ausgewertet (Tab. 3). Für die Urinproben waren bei Kalibrierung und Validierung höhere Korrelationskoeffizienten (0,84 und 0,81) festzustellen als bei den Serumproben (0,71 und 0,63). Die isolierte Betrachtung der einzelnen Getränkemarke lieferte bessere Korrelationen als die Gesamtbetrachtung aller Proben. Der "Standard Error of Prediction" (SEP) erlaubt es, den durchschnittlichen Fehler des Modells in absoluten Einheiten abzuschätzen. Danach wäre mit den erstellten Modellen die Bestimmung der Trinkzeit aus Serumproben mit einem Fehler von $\pm 38,6$ min möglich. In Urinproben liegt der Fehler bei $\pm 4,18$ h.

Zur Aufstellung von validen PLS-Modellen mit geringeren Fehlern wäre eine größere Probenzahl erforderlich, z.B. 100 Trinkversuche wie es auch bei Bonte zur Ermittlung der Korrelationsformeln nötig war.

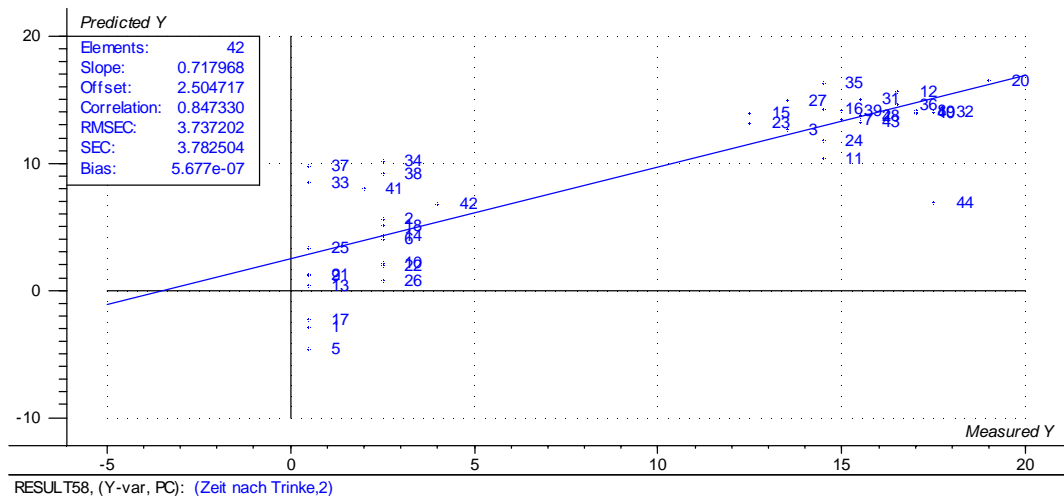


Abb. 4: PLS "Predicted vs Measured Plot" von 42 Urinproben

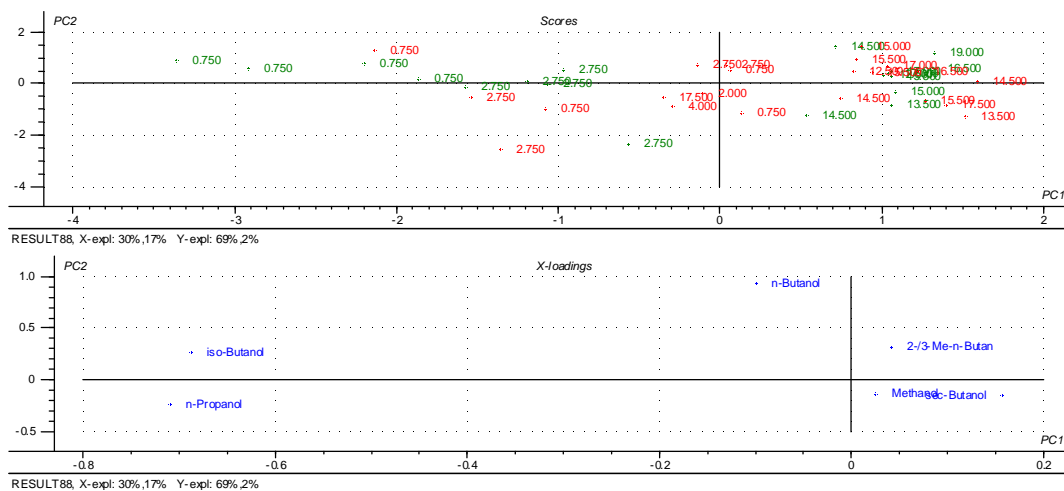


Abb. 5: PLS "Scores and Loadings Plot" von 42 Urinproben

Tab. 3: Ergebnisse der PLS-Regression zur Rückrechnung auf den Trinkzeitpunkt

	Calibration		Cross-Validation	
	R ²	SEC	R ²	SEP
Alle Sera [min]	0,71	34,3	0,63	38,6
Asbach Sera [min]	0,95	14,9	0,92	19,3
Mariacron Sera [min]	0,77	31,8	0,61	38,9
Alle Urine [h]	0,84	3,78	0,81	4,18
Asbach Urine [h]	0,99	1,08	0,98	1,62
Mariacron Urine [h]	0,76	4,60	0,64	5,42

3.5 Vergleich mit den Korrelationsformeln von Bonte

Bei der herkömmlichen Auswertung mit den Korrelationsformeln von Bonte zeigte sich, daß eine gute Übereinstimmung zwischen den berechneten Erwartungswerten und den analysierten Konzentrationen nur erreicht wurde, wenn aktuelle Analysenwerte der konsumierten Produkte in die Korrelationsformeln eingesetzt werden. Hiermit werden frühere Ergebnisse bestätigt, daß in aktuell erhältlichen Getränken teilweise drastische Abweichungen der Begleitstoffgehalte gegenüber den im Standardnachschlagewerk von Bonte tabellierten Gehalten zu verzeichnen sind [27]. Sehr deutlich wird dies, wenn man die von Bonte für Asbach und Mariacron tabellierten Daten und aktuelle Analysenwerte dieser Getränke einer PCA unterzieht (Abb. 6). Die von Bonte im Jahre 1987 tabellierten Weinbrände weichen von den im Jahre 2004 analysierten Produkten signifikant ab.

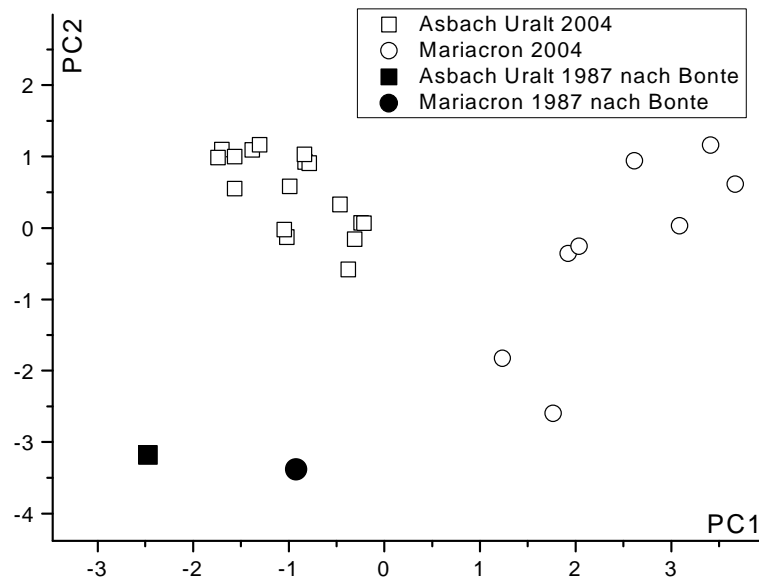


Abb. 6: PCA der Begleitstoffe von zwei Weinbrandmarken. Vergleich aktueller Analyseergebnisse mit von Bonte 1987 tabellierten Daten.

Der Grund für die Diskrepanzen zu den Angaben von Bonte sind Änderungen gesetzlicher Bestimmungen sowie Veränderungen in der Herstellungsart und teilweise auch in äußeren Einflüssen wie wechselnden klimatischen Bedingungen. Dies hat erhebliche Konsequenzen, wenn nach einer quantitativen Analyse einer Blutprobe die Analyseergebnisse mit Erwartungswerten verglichen werden, die mittels der eingangs erwähnten Korrelationsformeln kalkuliert werden. Durch die hier erhaltenen Befunde wird verdeutlicht, daß die Verwendung von Daten aus (älteren) Standardnachschlagewerken mit äußerster Vorsicht zu verwenden sind. In der Einzelfallbetrachtung sind u.U. deutlich größere Spannbreiten zu berücksichtigen, wenn die Erwartungswerte für einen Konsum einer bestimmten Getränkeklasse berechnet werden sollen. Im Idealfall ist zu Vergleichszwecken neben der Begleitstoffuntersuchung an einer gewonnenen Blutprobe die Analyse einer direkt vor Ort sichergestellten Getränkeprobe oder einer adäquaten Vergleichsprobe (z.B. Probe der selben Charge, Erwerb im selben Geschäft) anzuraten; die Ermittlungsbehörden sind auf eine solche optimale Vorgehensweise hinzuweisen.

4. Schlußfolgerungen

Es konnte im Rahmen einer Pilotstudie gezeigt werden, daß multivariante Datenanalyse eine einfache Alternative zur Auswertung und Interpretation alkoholischer Begleitstoffe in Serum- und Urinproben darstellt. Ein Ausreißer ließ sich in dieser Arbeit durch die anschauliche Art der grafischen Darstellung erkennen, begründen und eliminieren. Mittels PCA gelang erstmals die Unterscheidung einzelner Marken einer Spirituosenart in forensischen Matrices. Das Potential der PLS Regression, mit der eine Rückrechnung auf den Trinkzeitpunkt möglich ist, wurde aufgezeigt.

Diese vielversprechenden Befunde können in der Zukunft wahrscheinlich auf weitere Getränkearten übertragen werden. Vor der routinemäßigen Anwendung dieser Verfahren in der forensisch-toxikologischen Begutachtung muß jedoch ein wesentlich größeres Probenkollektiv ($n > 100$) zur Kalibrierung der multivariaten Verfahren eingesetzt werden und die Ergebnisse mit davon unabhängigen Probenkollektiven validiert werden.

5. Literatur

- [1] Bonte W (1987) Begleitstoffe alkoholischer Getränke. Schmidt-Römhild, Lübeck
- [2] Iffland R, Jones A W (2003) Evaluating alleged drinking after driving - the hip-flask defense. Part 2 Congener analysis. Med. Sci. Law. 43: 39-68
- [3] Huckenbeck W, Bonte W (2003) Handbuch gerichtliche Medizin 2, Springer, Berlin, Heidelberg, New York, S. 377-636.
- [4] Hoppe B, Haffner H T (1998) Doppelblutentnahme und Alkoholanflutungsgeschwindigkeit in der Bewertung von Nachtrinkeinlassungen. NZV. 9: 265-268
- [5] Haffner H T (1999) Der Wert der Doppelblutentnahme. Polizei. 10: 291-294
- [6] Iffland R (1999) Nachtrunk und Harnprobe. Polizei. 10: 295-304
- [7] Iffland R (1999) Nachtrunk und Harnprobe. Blutalkohol. 36: 99-105
- [8] Iffland R, Jones A W (2002) Evaluating alleged drinking after driving - the hip-flask defense. Part 1 Double Blood samples and urine-to blood alcohol relationship. Med. Sci. Law. 42: 207-224
- [9] Machata G, Prokop L (1971) Über Begleitsubstanzen alkoholischer Getränke im Blut. Blutalkohol. 8: 349-353
- [10] Bonte W, Busse J (1980) Möglichkeiten einer blut- und urinanalytischen Getränkeartbestimmung. Blutalkohol. 17: 49-57
- [11] Bonte W, Rüdell E, Sprung R, Frauenrath C, Facius H, Reihls U, Walther W (1983) Begleitstoffspiegel im Blut nach dem Konsum alkoholischer Getränke. Blutalkohol. 20: 313-327

- [12] Gilg T (1986) Nachweis von Begleitstoffen in alkoholischen Getränken, in Blut und Körperflüssigkeiten und deren Bedeutung. *Med Welt*. 37: 246-248
- [13] Iffland R, Staak M, Rieger S (1982) Experimentelle Untersuchungen zur Überprüfung von Nachtrunkbehauptungen. *Blutalkohol*. 19: 235-251
- [14] Gilg T (2001) New and upcoming markers of alcohol consumption, Steinkopff, Darmstadt, S. 33
- [15] Bilzer N, Grüner O (1983) Methodenkritische Betrachtungen zum Nachweis aliphatischer Alkohole (Begleitsubstanzen alkoholischer Getränke) im Blut mit Hilfe der Headspace-Analyse. *Blutalkohol*. 20: 411-421
- [16] Iffland R, Kaschade W, Heesen D, Mehne P (1984) Untersuchungen zur Bewertung hoher Methanol-Spiegel bei Begleitalkohol-Analysen. *Beitr. Gerichtl. Med.* 42: 231-236
- [17] Bilzer N, Schmutte P, Jehs M, Penners B M (1990) Kinetik aliphatischer Alkohole (Methanol, Propanol-1 und Isobutanol) bei Anwesenheit von Äthanol im menschlichen Körper. *Blutalkohol*. 27: 385-409
- [18] Musshoff F (2002) Chromatographic methods for the determination of markers of chronic and acute alcohol consumption. *J. Chromatogr. B Analyt. Technol. Biomed. Life Sci.* 781: 457-480
- [19] Bauer-Christoph C, Wachter H, Christoph N, Roßmann A, Adam L (1997) Assignment of raw material and authentication of spirits by gas chromatography, hydrogen- and carbon-isotope ratio measurements. *Z. Lebensm. Unters. Forsch. A*. 204: 445-452
- [20] Lehtonen P J, Keller L A, Ali-Mattila E T (1999) Multi-method analysis of matured distilled alcoholic beverages for brand identification. *Z. Lebensm. Unters. Forsch. A*. 208: 413-417
- [21] Bindler F, Laugel P (1985) Neue Versuche zur Identifizierung von Obstbranntweinen. *Dtsch. Lebensm. -Rundsch.* 81: 350-356
- [22] Misselhorn K (1992) Zum Rohstoffnachweis bei Obstbränden aufgrund gaschromatographischer Meßwerte. *Branntweinwirtschaft*. 132: 74-78
- [23] Adam L, Meinel J, Christoph N, Versini G (1995) Beitrag zur Beurteilung von Williamsbirnenbränden und Zwetschgenwässern. *Kleinbrennerei*. 47: 188-199
- [24] Herranz A, Serna P d l, Barro C, Martin-Alvarez P J (1990) Multivariate statistical methods applied to the differentiation of rum brands. *J. Sci. Food Agric.* 51: 555-560
- [25] Schee H A v d, Kennedy W B H, Bouwknegt J-P, Hittenhausen-Gelderblom R (1989) A case of cognac adulteration. *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* 188: 11-15
- [26] Lachenmeier D W, Richling E, Lopez M G, Frank W, Schreier P (2005) Multivariate analysis of FTIR and ion chromatographic data for the quality control of tequila. *J. Agric. Food Chem.* 53: 2151-2157

- [27] Lachenmeier D W, Musshoff F (2004) Begleitstoffgehalte alkoholischer Getränke. Verlaufskontrollen, Chargenvergleich und aktuelle Konzentrationsbereiche. Rechtsmedizin. 14: 454-462

6. Anschrift der Autoren

Dr. rer. nat. Dirk W. Lachenmeier
Chemisches und Veterinäruntersuchungsamt (CVUA) Karlsruhe
Weißburger Str. 3
D-76187 Karlsruhe
E-Mail: Lachenmeier@web.de

Katrin Lachenmeier
Prof. Dr. med. Burkhard Madea
Priv.-Doz. Dr. rer. nat. Frank Mußhoff
Institut für Rechtsmedizin
Rheinische-Friedrich-Wilhelms-Universität zu Bonn
Stiftsplatz 12
D-53111 Bonn