

1983

T  
mc

Aus der Abteilung Rechtsmedizin I (Allgem. Gerichtl. Medizin)  
der Christian-Albrechts-Universität Kiel  
DIREKTOR: PROF. DR. MED. O. GRÜNER

OSKAR GRÜNER und NORBERT BILZER

## Zum Methanolgehalt von Fruchtsäften Seine Bedeutung bei der Begleitstoffanalyse\*

### Methanol content of fruit-juices Its significance in congener analysis

Nachdem MACHATA u. PROKOP 1971 darauf hingewiesen hatten, daß der Nachweis eines bestimmten alkoholischen Getränkes im Blut von alkoholbeeinflussten Personen mit Hilfe der gaschromatographischen Analyse prinzipiell möglich ist, bestimmten BONTE u. Mitarb. (BONTE, DECKER u. BUSSE, 1978; BONTE, 1978, 1979) in zahlreichen hochprozentigen alkoholischen Getränken, in Wein und weinähnlichen Getränken sowie in deutschen und ausländischen Bieren mit Hilfe des Head-space-Verfahrens die quantitativen Verhältnisse der Begleitsubstanzen. Sie fanden, daß sich die einzelnen Getränkeklassen der Spirituosen untereinander sowie von Bier und Wein durch ihren Gehalt an Begleitstoffen leicht unterscheiden lassen, und untersuchten die Möglichkeiten einer blut- und urinalytischen Getränkebestimmung durch Erfassung der Relativkonzentrationen und Vergleich mit den entsprechenden Analysewerten der in Frage kommenden Getränke (BONTE u. BUSSE, 1980). Bei Trinkversuchen mit verschiedenen Spirituosen, Wein und Bier (BONTE u. BUSSE, 1980) sowie synthetischen Getränkegemischen auf Orangensaftbasis (BONTE u. Mitarb., 1981) richteten sie ihr Augenmerk besonders auf die höheren aliphatischen Alkohole Propanol-1, Propanol-2, Butanol-1 und Butanol-2, Isobutanol, 2-Methylbutanol-1 und 3-Methylbutanol-1. *Methanol* wurde bei diesen Versuchen nicht speziell mit in die Betrachtung einbezogen, obwohl gerade dieser Alkohol erhebliche Konzentrationsdifferenzen bei verschiedenen alkoholhaltigen Getränken aufweist (vgl. BONTE, 1979). So fanden sich besonders große Mengen (> 1000 mg/l) in Obstbranntweinen, dagegen nur Spuren im Bier und geringere Mengen in Wein und weinähnlichen Getränken (BONTE u. Mitarb., 1978; vgl. auch GREIZERSTEIN).

Nachdem wir bei Trinkversuchen mit 20 Versuchspersonen die Blut-Methylalkoholkurven nach Genuß von Wodka studieren und dabei feststellen konnten, daß die kinetischen Voraussetzungen verhältnismäßig gute Rückschlüsse auf den Genuß entsprechender Getränke mit hoher Begleitstoff-Methanol-Konzentration

\* Technische Assistenz: Marita Holtfoht  
Herrn Prof. Dr. med. H. Elbel zum 75. Geburtstag gewidmet.

## Summary

1. Methanol content of commercial fruit-juices and juices of fruits and vegetables squeezed out of commercial ripe fruits was gas chromatographically determined. The values found seemed not irrelevant, whereas corresponding examinations with refreshments were negative.

2. The presence of methanol in fruit juices etc. 'must be considered when determining the congener contents of alcoholic beverages and blood. High blood methanol values may be caused by the respective juices. More meaningful are, therefore, low (or negative) blood methanol values - especially if post-offence drinking of an alcoholic drink with a high content of methanol is claimed.

Question: how much methanol is there in fruit juices / freshly squeezed juices

zu erlauben scheinen (GRÜNER u. BILZER), interessierten wir uns einerseits für die vom Aethylalkohol unbeeinflussten Blut-Methanol-Kurven, andererseits für exogene Störmöglichkeiten bei der getränkeanalytischen Begutachtung.

Schon lange ist bekannt, daß Methylalkohol in besonders hoher Konzentration in Obst- und Tresterbranntweinen vorhanden ist, während der Methanolgehalt in solchen Spriten niedriger liegt, die aus Melasse und Getreide hergestellt werden (SUOMALAINEN u. Mitarb.). Als Ursache wurde eine während der alkoholischen Gärung stattfindende Methylesterhydrolyse beobachtet, MEHLITZ u. DREWS konnten aber feststellen, daß diese Hydrolyse in geringem Maße bereits vor der Gärung im Fruchtsaft in Gang kommt. Da auch schon andere Autoren (JACQUIN, JACQUIN u. TAVERNIER, 1955, u. a.; vgl. GRÜNER) in Fruchtsäften Methylalkohol nachgewiesen hatten, interessierten wir uns für den Methylalkoholgehalt im Handel erhältlicher Fruchtsäfte und Fruchtsaftgetränke sowie frisch gepreßter Obst- und Gemüsesäfte.

#### *Material und Methodik*

Untersucht wurden Proben von 22 auf dem Markt erhältlichen Fruchtsäften, daneben von sechs Obst- und Gemüsesäften, die aus gekauften reifen Früchten gepreßt worden waren, außerdem von zehn Erfrischungsgetränken.

Die Methylalkoholbestimmung erfolgte gaschromatographisch mit Hilfe des Multifrakt F 45 der Firma Perkin Elmer. Um eine optimale Trennung des Methylalkohols von anderen in den Proben vorkommenden aliphatischen Alkoholen zu erreichen, verwendeten wir eine 2-m-Glassäule  $\frac{1}{4}$ ", gepackt mit 5 % Carbowax 20 M auf Chromosorb G, AW-DMCS 80–100 mesh; Ofentemperatur 80° C; Dosierkopf 120° C; FID 150° C. Der relative Standardfehler betrug  $\pm 4$  %.

#### *Probenvorbereitung*

1 g Probe wurde in einer GC-Ampulle verschlossen und nach Erwärmung im Probenteller auf 70° C zur automatischen Dosierung und anschließenden Messung gebracht.

#### *Ergebnisse*

Die Untersuchungsergebnisse sind in Tabelle 1 und 2 wiedergegeben.

#### *Diskussion*

Die Untersuchungsergebnisse (Tab. 1 u. 2) lassen erkennen, daß sich nicht nur in den handelsüblichen Fruchtsäften, sondern auch in frischgepreßten von uns untersuchten Säften Methanol befindet.

Bereits BERTRAND u. SILBERSTEIN (1950) gingen davon aus, daß Methanol kein Nebenprodukt der Alkoholgärung darstellt. Es stammt offenbar aus dem in

Tabelle 1:  
Methanolkonzentrationen in handelsüblichen Fruchtsäften, Gemüsesäften und Erfrischungsgetränken  
(Mittelwert in mg/l von jeweils 3 bis 5 Bestimmungen; Anzahl der Proben: 1 bis 5; vgl. Tab. 3)

Frucht	Säfte	Nektare	Sirupe	Erfrischungs- getränke
Apfel	2 - 51		65	
Apfelsine	13			
Aprikose		17		
Birne	24			
Banane			177	
Fliederbeere	23			
Grapefruit	3 - 50	2 - 11		
Johannisbeere, schwarz	27	112	533	
Karotte	10			
Kirsche	44	107	1	
Mango		4		
Maracuja		4	54	
Orange	2 - 36	1 - 14		
Pampelmuse	4			
Pfirsich		17		
Traube, rot	2 - 32			
Traube, weiß	33			
Tomate	10 - 26			
<u>Mehrfrucht</u>				
Banane, Ananas, Grapefruit, Apfel, Zitrone, Aprikose, Maracuja, Mandarine, Orange	49			
Orange, Aprikose	15			
Maracuja, Orange	3			
Holunder-Fliederbeer	5			
<u>Erfrischungsgetränke</u>				
„Bitter Lemon“				49
„Bitter Orange“				51
„Ginger Ale“				34
„Coca Cola“				Ø
„Eis-Tee“				Ø
„Fanta“				Ø
„Lift“				Ø
„Minagua“				Ø
„Sprite“				Ø
„Tonic Water“				Ø

Pflanzenzellen enthaltenen Pektin (v. FELLEBERG, 1914, 1915; v. LIPPMANN, 1920; DINSLAGE u. WINDHAUSEN, 1926; ZIMMERMANN u. MALSCH, 1937), das aus Tetragalakturonsäureeinheiten aufgebaut ist, die in 1,4-Stellung mittels  $\alpha$ -glykosidischer Bindung untereinander zu langen Molekülketten verbunden sind (SUOMALAINEN u. Mitarb.). Im Mittel finden sich etwa 60 bis 85 % ihrer Carboxyl-Gruppen mit

Table 1:

Methanol concentration in commercial fruit juices, vegetable juices and refreshments (mean in mg/l of 3 to 5 measurements, 3 to 5 samples; see table 3)

Fruit            juices            nectar            syrup refreshment

Apple  
Orange  
Apricots  
Pear  
Banana  
Elder (sambucus nigra)  
Grapefruit  
Black currant  
Carrot  
Cherry  
Mango  
Passion fruit  
Orange  
Pomelo (grapefruit)  
Peach  
Grapes, red  
Grapes, white  
Tomato

Multijuice  
Banana, pineapple  
Grapefruit, apple  
Lemon, apricots  
Passion fruit, tangerine  
Orange  
Orange, apricots  
Passion fruit, orange  
Elder-Elder (both sambucus nigra)

Refreshment/ soft drink  
Bitter Lemon  
Bitter Orange  
Ginger Ale  
Coca Cola  
Iced Tea  
Fanta  
Minagua  
Lift  
Tonic Water

Tabelle 2:

Methanolkonzentrationen in selbstgepreßten „Fruchtsäften“ und Gemüsesäften  
(3 bis 5 Bestimmungen je Frucht)

Frucht	mg/l
Apfel	2
Apfelsine	105
Birne	3
Grapefruit	50
Karotte	2
Kirsche	15

Methanol verestert (JACQUIN; KOCH; SUOMALAINEN u. Mitarb.; PIEPER u. OPLUSTIL; u. a.). Im Most findet eine Hydrolyse der Estergruppen des Pektins durch pektolytische Enzyme statt, die sich in den festen Pflanzenteilen, vorwiegend in dem Samen und in der Schale befinden. In geringem Maße kommt nach MEHLITZ u. DREWS sowie WEGER die Methylesterhydrolyse bereits im Fruchtsaft in Gang, obwohl eine weitergehende Hydrolyse erst während der alkoholischen Gärung stattfindet. Dabei wird Galakturonsäuremethylester frei, der dann durch weitere enzymatische Einwirkung unter Bildung von Methanol verseift wird. Werden die Enzyme in den Rohstoffen zerstört, so ist die Methanolbildung nur minimal, weil die in den verschiedenen Gärungsgeweben üblicherweise vorhandenen Hefearten praktisch keine pektolytischen Fermente enthalten (DECKENBROCK).

Die Pektin-Enzyme haben eine besondere Bedeutung dadurch gewonnen, daß sie mit Vorteil bei der Aufbereitung von Beerensäften benutzt werden können und verbreitete Verwendung bei der Süßmostherstellung finden. Sie dienen der Klärung von Säften, werden zur Erhöhung der Saftausbeute der Traubenmaische zugesetzt und fördern die Klärung und Reife des Weines (SCHUBERT; MÜLLER; WUCHERPFENNIG u. Mitarb.). Nach SCHUBERT sind die Pektin-Enzyme stets heterogen und enthalten mindestens zwei Enzyme von Bedeutung, Glykosidase (Pektinase) und Esterase (Pektase). In der Pflanze ist Pektin zunächst als unlösliches Protopektin an die Zellsubstanz gebunden. Es geht in das wasserlösliche Pektin (pectinic acid) – das gelierende Prinzip von Pflanzensäften – über. Das wasserlösliche Pektin stellt eine mehr oder weniger mit Methanol veresterte Polygalakturonsäure dar (KERTESZ; SCHUBERT). Unter Pektinsäure (pectic acid) oder Polygalakturonsäure versteht man die vollständig verseiften Pektine, deren Salze Pektate genannt werden. Nach SCHUBERT sind zu unterscheiden: die Protopektinase (die unlösliches Protopektin in lösliches Pektin überführt), die Pektinasen (die lösliches Pektin und Pektinsäure in Galakturonsäuremethylester zerlegen) und die Pektasen (die nur lösliches Pektin angreifen „und aus diesem unter Bildung von Pektinsäure Methanol freimachen“).

Im Zusammenhang mit dem in Fruchtsäften anzutreffenden Methylalkohol interessiert besonders die Pektase (Pektinmethylesterase), die – entsprechend dem ubiquitären Vorkommen der Pektinstoffe – zusammen mit der das Pektin-Kettenmolekül in einzelne Bruchstücke zerlegenden Pektinase (Polygalakturonase) in der Natur weitverbreitet ist (MEHLITZ u. DREWS). Die Pektinesterase findet sich in Schimmelpilzen, die nach SCHUBERT von Japanern und Chinesen schon in ältesten Zeiten zu enzymatischen Prozessen herangezogen wurden (PFEILSTICKER, SCHUBERT). WEGER stellte fest, daß der Methanolgehalt von Apfelsäften bei Zugabe käuflicher Enzympräparate rasch ansteigt, gleichzeitig aber die Klärung der Säfte schnell vonstatten geht. Dagegen fand er ohne Enzymzusatz ein lang-

## Table 2

Methanol concentration in self squeezed fruit juices and vegetable juices (3 to 5 measurements per fruit)

Fruit  
Apple  
Orange  
Pear  
Grapefruit  
Carrot  
Cherry

### Discussion:

- Table 1 and 2 show that there is methanol even in freshly squeezed juices
- this apparently comes from the pectin in cells
- in must hydrolysis of ester groups by enzymes (paring and seeds)
- little hydrolysis in fruit juice, more during alcoholic fermentation
- if you destroy the enzymes you will have minimal methanol (Deckenbrock)
- if you give commercial enzymes to juice, methanol concentration rises, but clarification is faster, without additional enzymes you have less methanol and a slow clarification (WEGER)
- results in table 1 & 2 received without  $K_2CO_3$  during headspace analysis
- comparing measurements with  $K_2CO_3$  and associated heating of the samples resulted in 2 times higher concentrations

sameres Ansteigen der Methanolkonzentration mit verzögerter Klärung. Eine deutliche Zunahme des Methanolgehaltes in Säften, denen pektolytische Enzyme zugesetzt worden waren, beobachteten auch HALL u. Mitarb. bei der Apfelweinbereitung sowie KILBUCK u. Mitarb. bei Traubenweinen.

Aus den dargestellten Voraussetzungen der Methanolbildung geht hervor, daß mit beträchtlichen Schwankungen der Methanolkonzentrationen in Fruchtsäften zu rechnen ist. Diese beruhen im wesentlichen auf dem Pektin Gehalt der Früchte, Menge, Art und Wirksamkeit der pektolytischen Fermente und der Verfahrenstechnik (WEGER, PIEPER u. Mitarb.; KOCH u. a.). Bei Apfelsäften ist nach KOCH der Methanolgehalt deswegen gering, weil die Masse der Pektinstoffe in den Treestern zurückbleibt. Mit höheren Methanolkonzentrationen sei dagegen zu rechnen, wenn die Maischen enzymatisch behandelt werden, wie dies z. B. zur Erhöhung der Farbkraft der Säfte roter Trauben und bei schwarzen Johannisbeeren geschehen müsse. Unmittelbar nach dem Pressen der Früchte stellten MEHLITZ u. DREWS bei Äpfeln, KOCH bei Trauben einen niedrigeren Methanolgehalt als nach Selbstklärung bzw. enzymatischer Klärung fest (vgl. Tab. 3). Nach BOUSCHARAIN u. Mitarb. kann erhöhter Methanolgehalt auch von der bei der Verarbeitung mancher Fruchtarten üblichen Erwärmung herrühren. Unsere in Tab. 1 u. 2 dargestellten Ergebnisse wurden ohne  $K_2CO_3$ -Zusatz (vgl. BONTE u. BUSSE, 1980) bei der Headspace-Analyse gewonnen. Vergleichsuntersuchungen mit Zusatz von  $K_2CO_3$  und damit verbundener stärkerer Erwärmung des Untersuchungsmaterials hatten durchweg eine mindestens um den Faktor 2 höhere Konzentration ergeben.

Tabelle 3:

Methanolkonzentrationen in Fruchtsäften usw. (Literaturangaben)

HW = Handelsware, fg = frischgepreßt bzw. trüb, K = nach enzymatischer Klärung,  
n = Anzahl der Proben (soweit v. Verf. angegeben), ( ) = Mittelwerte (soweit v. Verf. angegeben).

Frucht	n	mg/l (cm <sup>3</sup> /l)	Methode Modif. Meth.	Bemerkungen	Autoren
Ananas	1	17	Dénigès	HW	Jacquin u. Tavernier, 1955
Apfelsaft	3	25 - 64	Dénigès	HW	Jacquin u. Tavernier, 1955
Apfelsaft	2	28 - 30 (29)	Bremanis	unmittelbar n. d. Pressen	Mehlitz u. Drews, 1960
Apfelsaft	5	35 - 62 (44)	Bremanis	fg	Mehlitz u. Drews, 1960
Apfelsaft	5	36 - 88 (53)	Bremanis	K	Mehlitz u. Drews, 1960
Apfelsaft		18 - 35	Bremanis	fg	Koch, 1962
Apfelsaft		36 - 42	Bremanis	K	Koch, 1962
Apfelsaft	3	13 - 68	Bouziqes	HW	Bouscharin u. Boivin, 1967
Apfelsaft	4	2 - 51	Gaschromato- graphie	HW	Grüner u. Bilzer, 1982

Table 3: Methanol concentrations in fruit juices...in the literature

HW: commercial juices,

Fg: freshly squeezed/unclear/ dimmish

K: after enzymatic clarification

Frucht	n	mg/l (cm <sup>3</sup> /l)	Methode Modif. Meth.	Bemerkungen	Autoren
Apfelsaft	1	2	Gaschromato- graphie	fg	Grüner u. Bilzer, 1982
Apfelsinensaft	1	13	Gaschromato- graphie	HW	Grüner u. Bilzer, 1982
Apfelsinensaft	1	105	Gaschromato- graphie	fg*	Grüner u. Bilzer, 1982
Aprikosensaft	2	80	Dénigès	HW	Weger, 1959
Birnensaft	1	130	Dénigès	HW	Weger, 1959
Birnensaft	1	24	Gaschromato- graphie	HW	Grüner u. Bilzer, 1982
Birnensaft	1	3	Gaschromato- graphie	fg	Grüner u. Bilzer, 1982
Fliederbeersaft	1	23	Gaschromato- graphie	HW	Grüner u. Bilzer, 1982
Fruchtmischsaft	1	145	Dénigès	HW	Jacquin u. Tavernier, 1955
Fruchtmischsaft (Trauben-Kirsch)	1	45	Dénigès	HW	Jacquin u. Tavernier, 1955
Grapefruitsaft	1	23	Dénigès	HW	Jacquin u. Tavernier, 1955
Grapefruitsaft	2	3 - 9	Gaschromato- graphie	HW	Grüner u. Bilzer, 1982
Grapefruitsaft	1	50	Gaschromato- graphie	fg	Grüner u. Bilzer, 1982
Johannisbeersaft, schwarz	1	27	Gaschromato- graphie	HW	Grüner u. Bilzer, 1982
Kirschsaft	1	132	Dénigès	HW	Weger, 1959
Kirschsaft	1	44	Gaschromato- graphie	HW	Grüner u. Bilzer, 1982
Orangensaft	1	31	Dénigès	HW	Jacquin u. Tavernier, 1955
Orangensaft	5	2 - 36	Gaschromato- graphie	HW	Grüner u. Bilzer, 1982
*Orangensaft	1	30	Gaschromato- graphie	fg	Grüner u. Bilzer, 1982
Pampelmusensaft	1	4	Gaschromato- graphie	HW	Grüner u. Bilzer, 1982
Traubensaft	2	59 - 136	Dénigès	HW	Weger, 1959
Traubensaft	7	61 - 106	Bremanis	HW	Koch, 1962
Traubensaft	1	29	Bremanis	HW	Mehlitz u. Drews, 1960
Traubensaft	1	33	Gaschromato- graphie	HW	Grüner u. Bilzer, 1982
Traubensaft, rot	2	59 - 67 (63)	Bremanis	HW	Mehlitz u. Drews, 1960

Frucht	n	mg/l (cm <sup>3</sup> /l)	Methode Modif. Meth.	Bemerkungen	Autoren
Traubensaft, rot	2	2 – 32	Gaschromato- graphie	HW	Grüner u. Bilzer, 1982
Traubensaft, rot	7	16 – 28	Bremanis	fg	Koch, 1962
Orangensaft	1	32	Bremanis	fg	Mehlitz u. Drews, 1955
Zitronensaft	1	24	Bremanis	fg	Mehlitz u. Drews, 1960
Fruchtmischsaft	1	145	Dénigès	HW	Jacquin u. Tavernier, 1955
Trauben-Kirsch	1	45	Dénigès	HW	Jacquin u. Tavernier, 1955
Ananas, Apfel, Aprikose, Banane, Grape, Mandarine, Maracuja, Orange, Zitrone	1	49	Gaschromato- graphie	HW	Grüner u. Bilzer, 1982
Aprikose-Organ	1	15	Gaschromato- graphie	HW	Grüner u. Bilzer, 1982
Maracuja-Orange	1	3	Gaschromato- graphie	HW	Grüner u. Bilzer, 1982
Fliederbeer- Holunder	1	5	Gaschromato- graphie	HW	Grüner u. Bilzer, 1982
Johannisbeersaft, schwarz ( <i>gesüßt</i> )	1	680	Dénigès	HW	Jacquin u. Tavernier, 1955
Johannisbeersaft, schwarz ( <i>gesüßt</i> )	1	109 – 204	Bremanis	HW	Koch, 1962
Johannisbeersaft, schwarz ( <i>gesüßt</i> )	9	70 – 231 (124)	Bremanis	HW	Mehlitz u. Drews, 1960
Johannisbeersaft, rot ( <i>Süßmost</i> )	4	51 – 127 (76)	Bremanis	HW	Mehlitz u. Drews, 1960
Konzentrat von Johannisbeeren	1	65	Dénigès	HW	Jacquin u. Tavernier, 1955
Konzentrat von schwarzen Johannis- beeren ( <i>gesüßt</i> )	1	181	Dénigès	HW	Jacquin u. Tavernier, 1955
Tomatensaft	4	180 – 204	Dénigès	HW	Jacquin u. Tavernier, 1955
Tomatensaft	2	10 – 26	Gaschromato- graphie	HW	Grüner u. Bilzer, 1982

\* Saft wies Pilzkulturen auf

Beim Vergleich unserer Ergebnisse mit den aus der Literatur zu entnehmenden Werten (Tab. 3) sind die gesetzlichen an Fruchtsäfte (Süßmoste), konzentrierte Fruchtsäfte, Fruchtsaftgetränke usw. gestellten Anforderungen zu berücksichtigen.

Unter Fruchtsäften (Süßmosten) verstand man nach den von der Kommission zur Schaffung eines deutschen Lebensmittelbuches 1966 beschlossenen „Leitsätzen“ die zum unmittelbaren Genuß bestimmten unvergorenen und alkoholfreien Getränke aus Kern-, Stein- und Beerenobst, Trauben, Süd- und Wildfrüchten. Hiervon unterschied man die durch Konzentrierung entstehenden konzentrierten Fruchtsäfte, die die Bezeichnung „Saft aus . . .“ und / oder „. . . Süßmost“ oder „Süßmost aus . . .“ erhielten, und die fruchtfleischhaltigen Fruchtsäfte, die als „fruchtfleischhaltig“ bezeichnet wurden, zusätzlich aber auch als „Nektar“ oder „Nektar aus . . .“ oder „Fruchttrunk“ bzw. „Fruchttrunk aus . . .“ bezeichnet werden durften. Von den Süßmosten unterschied man die nicht zum unmittelbaren Genuß bestimmten Fruchtmuttersäfte oder Obstsirupe (Fruchtsirupe), dickflüssige unter Verwendung von Zucker hergestellte Zubereitungen (HERRMANN). Nach der Veröffentlichung der durch den Ministerrat von 17. 11. 1975 verabschiedeten EG-Richtlinie für Fruchtsäfte und einige gleichartige Erzeugnisse am 20. 11. 1975 im Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaften wurden ab 1. 12. 1977 Fruchtsäfte und Fruchtnektare verkehrsfähig, die in einigen Punkten von den Leitsätzen für Fruchtsäfte des Deutschen Lebensmittelbuches von 1966 abweichen können (BRELIG u. Mitarb.; WUCHERPFENNIG u. Mitarb., 1977).

In der Fruchtsaft-VO vom 25. 11. 1977 sind die Süßmoste wie auch die ausschließlich der Weiterverarbeitung dienenden Säfte (Obst- oder Fruchttröhsäfte, Obst- oder Fruchtmuttersäfte), ebenso konzentrierter Fruchtsaft und getrockneter Fruchtsaft, einer gemeinsamen Beurteilungsgrundlage unterzogen worden (vgl. BITZER u. Mitarb.). Danach ist Fruchtsaft der durch mechanische Verfahren aus Früchten gewonnene gärfähige, aber unvergorene Saft, der die typischen sensorischen Eigenschaften der verwendeten Früchte besitzt. Ebenso wird als Fruchtsaft ein durch Rückverdünnung von konzentriertem Fruchtsaft hergestelltes Erzeugnis betrachtet, wenn dieses gleichartige Eigenschaften besitzt wie der durch Auspressen gewonnene Saft derselben Fruchtart. Auf die entsprechende Herstellungsweise muß durch die Worte „aus . . . konzentrat“ hingewiesen werden. Fruchtsäfte dürfen mit anderen Fruchtsäften vermischt und – mit Ausnahme von Birnen- und Traubensaft – auch gezuckert werden. Es ist erlaubt, Fruchtsäften mit einem spezifischen Gewicht von höchstens 1,33, die zur gewerblichen Weiterverarbeitung bestimmt sind, dafür zugelassene Konservierungsmittel zuzusetzen (BITZER u. Mitarb.; vgl. BGBl. 1982, 193).

Nach der Verordnung über Fruchtnektar und Fruchtsirup vom 8. 12. 1977 stellt Fruchtnektar das nicht gegorene aber gärfähige, durch Zusatz von Wasser und Zucker zu Fruchtsaft, konzentriertem Fruchtsaft, Fruchtmark, konzentriertem Fruchtmark oder einem Gemisch dieser Erzeugnisse hergestellte Erzeugnis dar, das bestimmte Gehalte an Fruchtsaft oder Fruchtmark und an Gesamtsäure aufweist, während Fruchtsirup als eine dickflüssige Zubereitung aus Fruchtsaft usw. definiert wird, die mindestens 65 Gewichtsprozent lösliche Trockenmasse und höchstens 68 Gewichtsprozent Zucker enthalten soll (BGBl. 1977, 2483; 1979, 162; 1980, 692; 1982, 198).

Von den Fruchtsäften sind die alkoholfreien Erfrischungsgetränke (Fruchtsaftgetränke, Limonaden und Brausen) zu unterscheiden – ebenso die Tomaten- und andere Gemüsesäfte (BENK, HERRMANN).

Überblickt man die bei den verschiedenen Fruchtsäften, Erfrischungsgetränken und Gemüsesäften gefundenen Methylalkoholkonzentrationen, so lassen sich erhebliche Schwankungsbreiten erkennen. Während bei den Erfrischungsgetränken in nahezu allen Fällen kein Methylalkohol nachgewiesen werden konnte, fanden sich bei den Fruchtsäften fast stets deutlich nachweisbare Konzentrationen – und zwar sowohl bei den Handelsprodukten als auch bei den von uns selbst aus frischen Früchten gepreßten Säften.

Zu den Tomatensäften ist zu sagen, daß bei der Verarbeitung von Tomaten zu Saft die pektinabbauenden Enzyme möglichst rasch inaktiviert werden sollen (HERRMANN; WUCHERPFENNIG u. Mitarb.). Da stets ein trüber Saft gewonnen werden soll, unterbleibt natürlich auch die Behandlung von pektinabbauenden Fermenten.

Bei einem Vergleich der gewonnenen Werte ist zu berücksichtigen, daß wegen der bereits erörterten Entstehungsweise des Methanols in den verschiedenen Früchten und der unterschiedlichen Verarbeitung des Ausgangsmaterials von vornherein mit großen Schwankungen der Methanolkonzentration zu rechnen ist. Bereits die Reife der Frucht bei der Verarbeitung kann einen Einfluß haben. Nach JACQUIN findet sich bei Äpfeln und Birnen um so mehr Methanol, je „reifer“ die Früchte sind. Nach v. FELLEBERG (1914) sind in faulem Obst besonders reichliche Methanolkonzentrationen vorhanden. Andererseits sind natürlich auch methodisch bedingte Differenzen beim Methanolnachweis in Betracht zu ziehen. Während früher die meisten Forscher chemische Nachweisverfahren angewandt haben, kann die – auch von uns benutzte – gaschromatographische Methode heute als das überlegene Analyseverfahren angesehen werden (vgl. DINSLAGE u. WINDHAUSEN; BREMANIS; GRÜNER).

Fragt man sich nach der Bedeutung des Methanolgehaltes in Frucht- und Obstsaften im Hinblick auf die Auswertung einer Begleitstoffanalyse in „Alkohol“-Blutproben, so ist folgendes festzustellen:

Im Vergleich zu den in unserem Untersuchungsgut nachgewiesenen Werten findet sich Methanol in Obstbranntweinen zwar in wesentlich höheren Konzentrationen, in vielen Branntweinen und anderen alkoholischen Getränken aber in etwa gleicher Menge. Bedenkt man dabei aber, daß von Säften oft wesentlich größere Volumina – gelegentlich gemischt mit alkoholischen Getränken – getrunken werden, so wird deutlich, welche Bedeutung der Genuß von Fruchtsäften für den Methanolnachweis im Blut im Rahmen einer Begleitstoffanalyse und -auswertung hat. Bei einem Vergleich methanolhaltiger Spirituosen mit der Blutmethanolkonzentration sollte stets an Erhöhungen der Blutmethanolkonzentration durch vorherigen Fruchtsaftgenuß gedacht werden. Beweisend sind deswegen nur sehr niedrige oder fehlende Blutmethanolkonzentrationen bei behauptetem Nach-

trunk methanolhaltiger Getränke i. S. einer Widerlegung der betreffenden Angabe, während erhöhte bis sehr hohe Blutmethanolkonzentrationen u. U. durch Fruchtsaft-Methanol (mit-)bedingt sein können. Dabei spielen die Besonderheiten beim Methanolabbau im menschlichen Organismus, besonders seine Abhängigkeit vom Aethanol, eine wesentliche Rolle. Über das Ergebnis entsprechender Trinkversuche soll an anderer Stelle berichtet werden.

#### Zusammenfassung

1. Bei der gaschromatographischen Untersuchung von handelsüblichen Fruchtsäften sowie von Obst- und Gemüsesäften, die aus gekauften reifen Früchten von uns gepreßt worden waren, konnten z. T. nicht unerhebliche Methanolkonzentrationen nachgewiesen werden. Dagegen verliefen entsprechende Untersuchungen bei Erfrischungsgetränken in fast allen Fällen negativ.
2. Die Anwesenheit von Methanol in Fruchtsäften usw. ist bei der Begleitstoffanalyse zu berücksichtigen: Hohe Blutmethanolwerte können u. U. durch entsprechende Getränke hervorgerufen worden sein. Größere Aussagekraft haben deswegen niedrige (oder negative) Blutmethanolwerte – besonders bei behauptetem Nachtrunk eines alkoholischen Getränkes mit hohem Methanolgehalt.

#### Schlüsselwörter

Fruchtsäfte – Begleitstoffanalyse, Fruchtsäfte – Methanolkonzentration

#### Summary

1. Methanol content of commercial fruit-juices and juices of fruits and vegetables squeezed out of commercial ripe fruits was gaschromatographically determined. The values found seemed not irrelevant, whereas corresponding examinations with refreshments were negative.
2. The presence of methanol in fruit juices etc. must be considered when determining the congener contents of alcoholic beverages and blood. High blood methanol values may be caused by the respective juices. More meaningful are, therefore, low (or negative) blood methanol values – especially if post-offence drinking of an alcoholic drink with a high content of methanol is claimed.

#### Key words

Fruit juices – determination of congener contents, fruit juices – methanol content

#### Literatur

- Benk, E.: Fruchtsaftgetränke und sonstige alkoholfreie Erfrischungsgetränke. Handbuch der Lebensmittelchemie. Bd. V, Teil 2: Obst, Gemüse, Kartoffeln, Pilze. (Schriftleitung: L. Acker) Berlin-Heidelberg-New York: Springer Verlag 1967
- Bertrand, G., u. L. Silberstein: La fermentation du sucre par la levure produit-elle normalement du méthanol? C. R. Acad. Sci. (Paris) 230, 800 (1950)
- Bielig, H.-J., W. Faethe, J. Koch, S. Wallrauch u. K. Wucherpfennig: Richtwerte und Schwankungsbreiten bestimmter Kennzahlen für Apfelsaft, Traubensaft und Orangensaft. Flüssiges Obst 44, 215 (1977)
- Bitzer, J. (unter Mitarb. von Brückner, H., Hofbur, D., Misselhorn, K., u. H. Neumann): Spirituosen-ABC. In: Heinrich, J. (Herausg.): Spirituosen Jahrbuch 1982. Versuchs- und Lehranstalt für Spiritusfabrikation und Fermentationstechnologie in Berlin.
- Bonte, W.: Begleitsubstanzen in Wein und weinähnlichen Getränken. Blutalkohol 15, 392 (1978)
- Bonte, W.: Begleitsubstanzen deutscher und ausländischer Biere. Blutalkohol 16, 108 (1979)
- Bonte, W., u. J. Busse: Möglichkeiten einer blut- und urinanalytischen Getränkeartbestimmung. Blutalkohol 17, 49 (1980)
- Bonte, W., J. Decker u. J. Busse: Begleitsubstanzen hochprozentiger alkoholischer Getränke. Blutalkohol 15, 323 (1978)

- Bonte, W., E. Rüdell, R. Sprung, C. Frauenrath, E. Blanke, G. Kupilas, J. Wochnik u. G. Zäh: Experimentelle Untersuchungen zum Nachweis geringer Dosen höherer aliphatischer Alkohole im Blut von Versuchsteilnehmern. *Blutalkohol* 18, 399 (1981)
- Bonte, W., E. Rüdell, R. Sprung, C. Frauenrath, E. Blanke, G. Kupilas, J. Wochnik u. G. Zäh: Experimentelle Untersuchungen zum Nachweis geringer Dosen höherer aliphatischer Alkohole im Urin von Versuchsteilnehmern. *Blutalkohol* 18, 412 (1981)
- Bouscharain, H., u. R. Boivin: Présence du méthanol dans les jus de fruits et dans les nectars. *Ann. Fals. Exp. Chim.* 60, 188 (1967)
- Bouziq, L.: Vgl. Bouscharain, H., u. R. Boivin: Présence du méthanol dans les jus de fruits et dans les nectars. *Ann. Fals. Exp. Chim.* 60, 188 (1967)
- Bremanis, E.: Ein Beitrag zum Nachweis und zur Bestimmung kleinerer Methanoldmengen. *Ztsch. Lebensmitt.-Unters. u. -Forschg.* 93, 1 (1951)
- Deckenbrock, W.: Zur Frage des Identitätsnachweises für Kornbranntwein durch die Methanolprobe. *Dtsch. Lebensmittel-Rdsch.* 49, 30 (1953)
- Deckenbrock, W.: Läßt sich Kornbranntwein von Monopolbranntwein durch die Methylalkoholprobe unterscheiden? *Alkohol-Industr.* 66, 11 (1953)
- Dinslage, E., u. O. Windhausen: Über die Giftigkeit des Methylalkohols und dessen Nachweis. *Z. Untersuch. Lebensmittel* 52, 117 (1926)
- Fellenberg, Th. von: Über den Ursprung des Methylalkohols in Trinkbranntweinen. *Mitt. Lebensmitteluntersuch. Hyg.* 5, 172 (1914)
- Fellenberg, Th. von: Zur Kenntnis des Pektins. *Mitt. Lebensmitteluntersuch. Hyg.* 5, 225 (1914)
- Fellenberg, Th. von: Über den Nachweis des Methylalkohols nach Dénigès und seine Verwertung zur quantitativen Bestimmung in wäßriger Lösung. *Mitt. Lebensmitteluntersuch. Hyg.* 6, 1 (1915)
- Greizerstein, H. B.: Congener Contents of Alcoholic Beverages. *J. Stud. Alcohol.* 42, 1030 (1981)
- Grüner, O.: *Der gerichtsmedizinische Alkoholnachweis.* Köln-Berlin-Bonn-München: Carl Heymanns Verlag KG 1967
- Grüner, O., u. N. Bilzer: Blut-Methanol-Konzentrationen nach Genuß von Wodka. *Blutalkohol* 19, 459 (1982)
- Hall, N. A., E. Krupski u. L. Fischer: Methanol in Washington wines. *Amer. J. Pharm.* 124, 343 (1952)
- Herrmann, K.: Tomatensäfte und andere Tomatenprodukte sowie andere Gemüsesäfte. *Handbuch der Lebensmittelchemie.* Bd. V, Teil 2: Obst, Gemüse, Kartoffeln, Pilze (Schriftleitung: L. Acker) Berlin-Heidelberg-New York: Springer Verlag 1968
- Herrmann, K.: Fruchtsäfte, Süßmoste, Konzentrate, Fruchtmuttersäfte und Obstsirupe. In: *Handbuch der Lebensmittelchemie.* Bd. V, Teil 2: Obst, Gemüse, Kartoffeln, Pilze (Schriftleitung: L. Acker) Berlin-Heidelberg-New York: Springer Verlag 1968
- Jacquin, P.: Pectine-methylesterase et matières pectiques dans la pomme et la poire. Leur importance dans la fabrication des cidres et des poirés. *Annales de technologie agricole.* S. 67 (1955)
- Jacquin, P., u. J. Tavernier: Sur la teneur des jus de fruits en méthanol. *Bull. Soc. sci. Hyg. aliment.* (Paris) 43, 214 (1955)
- Kertesz, Z. I.: *The pectic substances.* New York-London: Interscience Publishers 1951
- Kilbuck, J. H., F. Nussenbaum u. W. V. Cruess: Pectic enzymes. Investigations on their use in wine making. *Wines and Vines* 30, 23 (1949); zit. nach Suomalainen, H., O. Kauppila, L. Nykänen u. R. J. Peltonen: Branntweine. In: Diemair, W. (Schriftleitung): *Alkoholische Genußmittel.* *Handbuch der Lebensmittelchemie* Bd. VII; Berlin-Heidelberg-New York: Springer Verlag 1968
- Koch, J.: Zur Problematik der Verarbeitung von Früchten zu Säften. *Dtsch. Lebensmittel-Rdsch.* 58, 215 (1962)
- Lippmann, E. O. von: Über die sog. Methylalkoholgärung. *Biochem. Zschr.* 106, 236 (1920)
- Machata, G., u. L. Prokop: Über Begleitsubstanzen alkoholischer Getränke im Blut. *Blutalkohol* 8, 349 (1971)
- Mehlitz, A., u. H. Drews: Entstehung und Bedeutung von Methylalkohol in Fruchtsäften. *Flüssiges Obst* 27, Nr. 4, 6 (1960)
- Müller, G.: *Mikrobiologie pflanzlicher Lebensmittel.* Darmstadt: Dr. Dietrich Steinkopff Verlag 1974
- Nègre u. Marteau: Phénomènes enzymatiques au cours de l'éboration du jus de raisin. Symposium sur l'alcool, le vin, le jus de raisin. Montpellier, 1964. Zit. nach Grillard, O., u. R. Derache: Métabolisation de différents alcools présents dans les boissons alcooliques chez le rat. *Travaux Soc. Pharm. Montpellier* 25, 51 (1965)

- Pfeilsticker, K.: Thermogaschromatographische Untersuchungen über Korrelationen zwischen Fuselalkoholen in Zwetschgenwasser. *Dtsch. Lebensmittel-Rdsch.* 66, 13 (1970)
- Pieper, H. J., u. E. Oplustil: Decrease of methanol in fermentation substrates containing pectic substances. Fifth International Fermentation Symposium, Berlin 1976 (Papers presented at the International Fermentation Symposium)
- Schubert, E.: Über die Beurteilung von Filtrationsenzymen. *Schweiz. Brauerei-Rdschau* 62, 39 (1951)
- Suomalainen, H., O. Kauppila, L. Nykänen u. R. J. Peltonen: Branntweine. In: Diemair, W. (Schriftleitung): *Alkoholische Genußmittel. Handbuch der Lebensmittelchemie Bd. VII*; Berlin-Heidelberg-New York: Springer Verlag 1968
- Weger, B.: Über den Methylalkoholgehalt von Fruchtsäften. *Fruchtsaft-Industr.* 5, 62 (1960)
- Wucherpfeffig, K., G. Bretthauer u. Chen Huseh-err: Auswertung der chemischen Untersuchung von Apfelsäften gehobener Handelsqualität. *Flüssiges Obst* 44, 229 (1977)
- Wucherpfeffig, K., u. T. Özmen: Verhalten der Pektinstoffe bei der Verarbeitung von Früchten und ihre ernährungsphysiologische Bedeutung. *Persönl. Mitteilung.*
- Zimmermann, W., u. L. Malsch: Der Methylalkoholgehalt von Obstbranntweinen. *Z. Untersuch. Lebensmittel* 73, 165 (1937)

**Anschrift der Verfasser:**

Prof. Dr. med. Oskar Grüner,  
Direktor der Abteilung Rechtsmedizin I im Klinikum der Christian-Albrechts-Universität Kiel  
Dipl.-Ing. Norbert Bilzer  
Hospitalstraße 17/19, D-2300 Kiel