

Ueber den Ursprung des Methylalkohols in Trinkbranntweinen

Autor(en): **Fellenberg, Th. v. / Schaffer, F.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und
Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène**

Band (Jahr): **5 (1914)**

Heft 3

PDF erstellt am: **30.06.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-984207>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern. Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

e) Gewichtsanalytisch (direkt)				f) Kolorimetrisch		
Bezeichnung	Arabinose	Rhamnose	A/Rh	Arabinose	Rhamnose	A/Rh
1. Rotwein, Italiener	0,7890	0,1820	4,3	0,790	0,180	4,4
2. Rotwein, »	0,6300	0,2800	2,3	0,740	0,210	3,5
3. Rotwein, französischer	0,8272	0,2605	3,2	0,865	0,255	3,4
4. Rotwein, Spanier	0,6500	0,1700	3,8	0,610	0,150	4,1
5. Rotwein, französischer	0,8250	0,2600	3,2	0,820	0,280	2,6
6. Weisswein, Spanier	0,5735	0,2205	2,6	0,600	0,240	2,6
7. Tresterwein, weiss	0,0740	0,1853	0,4	0,730	0,140	0,5
8. Trockenbeerwein, weiss	0,0707	0,1447	0,5	0,040	0,160	0,3

IV. Einfluss verschiedener Zusätze.

(Direkt bestimmt.)

Bezeichnung	Arabinose	Rhamnose	A/Rh	Bemerkungen
1. Rotwein, rein, Spanier	0,6585	0,1770	3,7	
2. Rotwein Nr. 1 mit Zusatz von 3 ‰ Invertzucker	0,6557	0,1753	3,7	
3. Kunstwein	0,7100	—	—	Mit 0,7 ‰ Arabinose.
4. Kunstwein Nr. 3 mit Zusatz von 2 ‰ Zucker	0,6800	—	—	Vergl. Tabelle II C. 6.
5. Rotwein, rein	0,7325	0,2324	3,2	
6. Rotwein Nr. 5 mit 3 ‰ Wein- säure und Aepfelsäure, 1:1	0,7455	0,2731	2,7	
7. Weisswein, rein	0,5587	0,2273	2,5	
8. Weisswein Nr. 7 mit 3 ‰ Weinsäure u. Aepfelsäure, 1:1	0,5910	0,2192	2,7	

Ueber den Ursprung des Methylalkohols in Trinkbranntweinen.

Von Dr. Th. von FELLEBERG.

(Mitteilung aus dem Laboratorium des Schweiz. Gesundheitsamtes.

Vorstand: Prof. Schaffer.)

Bereits seit längerer Zeit ist es bekannt, dass viele vergorene Fruchtsäfte sowie die daraus hergestellten Branntweine Methylalkohol enthalten. *Wolff*¹⁾ stellte fest, dass vor der Gärung nur geringe Spuren von Methylalkohol in den Fruchtsäften nachzuweisen sind, nach der Gärung hingegen bedeutend grössere Mengen. Bei Pflaumen, Mirabellen, Kirschen und Aepfeln

¹⁾ Comptes rendus 1900, 131, 1321; C. 1901, I, 261.

fand er überall zirka 1 % des Gesamtalkohols, bei mit den Kämmen vergorenen Trauben 0,15—0,4 %, bei ohne die Kämme vergorenen Spuren bis 0,03 %.

Wie Verfasser vor einiger Zeit zeigte,¹⁾ findet sich Methylalkohol in allen Branntweinen, deren Maische auf den Trestern vergoren wurde, in verhältnismässig reicher Menge, hingegen nur in Spuren in den Branntweinen, deren Maische vor der Gärung abgepresst wurde. In Kirschwasser, Weintrester- und Obsttresterbranntwein sowie in Enzian wurden Methylalkoholmengen von 6 bis 42 ‰ des Gesamtalkohols gefunden. Bei Cognac, Rhum, Obstweindestillat, Weindrusen- und Obstdrusenbranntwein hingegen fanden sich nur geringe Spuren, welche sich direkt überhaupt nicht, wohl aber nach dem Anreichern durch Aussalzen mit Pottasche (l. c.) nachweisen liessen; die Menge betrug überall weniger als 1 ‰.

Es wurde ferner festgestellt, dass Fruchttrester beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure Methylalkohol abgeben. Daraus wurde der Schluss gezogen, dass der in den Branntweinen natürlicherweise vorkommende Methylalkohol während der Gärung aus gewissen Tresterbestandteilen, wahrscheinlich durch eine hydrolytische Spaltung, entsteht.

Als nun der Frage nähergetreten werden sollte, welcher Tresterbestandteil als Muttersubstanz des Methylalkohols in Frage kommt, war Herr Prof. Dr. *Tschirch* so liebenswürdig, dem Verfasser mit seinem wertvollen Rat an die Hand zu gehen, wofür ihm mein verbindlichster Dank ausgesprochen sei.

Wegen der teilweisen Löslichkeit der methylalkoholliefernden Körper wurde zuerst an Zellinhaltstoffe gedacht. Herr Prof. *Tschirch* machte mich jedoch aufmerksam, dass eher die Membranbestandteile in Betracht fallen dürften.

*Tschirch*²⁾ teilt die Membranindrogen nach chemischen Gesichtspunkten ein.

Eine Hauptgruppe fasst die Membranine zusammen, welche als Polysaccharide aufzufassen sind, die bei der Hydrolyse einen oder mehrere Zucker liefern, die andere die Membranine, von welchen dies vorläufig nicht bekannt ist. Die Einteilung bringt folgende Gruppierung:

A. Zellulosine, welche Polysaccharide enthalten (umfasst die Zellulosen von *Tollens* und die Lignozellulosen, sowie Pekto- und Mukozellulosen von *Cross* und *Bevan*).

1. Zelluloso-Membranine (reine oder fast reine Zellulose, schwer hydrolysierbar);
2. Reservezelluloso-Membranine (meist Hemizellulosen im Sinne von *E. Schulze*);
3. Lichenino-Membranine inklusive Amyloido-Membranine;

¹⁾ Diese Mitteilungen, 1913, 4, 122, 146.

²⁾ Handbuch der Pharmakognosie, S. 224.

4. Lignino-Membranine (Lignozelluloso-Membranine, schwer durch Säuren hydrolysierbar, leichter durch schweflige Säure [*Tollens*]);
5. Pektino-Membranine;
6. Koryzo-Membranine (oder Myco-Membranine, Membranschleime);
7. Gummo-Membranine.

B. Membranine, von denen noch nicht sicher ist, ob sie Polysaccharide enthalten (umfasst die Adipo- und Cutozellulosen von *Cross* und *Bevan*).

1. Suberino-Membranine (Kork);
2. Pollenino-Membranine;
3. Mycino-Membranine (Pilzzellulose);
4. Silico-Membranine (Diatomeenschalen);
5. Carbo-Membranine.

Von jeder dieser Gruppen wurden ein oder mehrere Vertreter auf die Anwesenheit von Methoxylgruppen geprüft; oft wurden auch die charakteristischen Bestandteile abgetrennt und für sich geprüft.

1—2 g der Drogen oder die entsprechenden Auszüge davon wurden mit 50 cm³ Schwefelsäure 1:10 eine halbe Stunde am Rückflusskühler zum schwachen Sieden erhitzt und destilliert bis 25 cm³ übergegangen waren. Das Destillat wurde vorsichtshalber zur Verseifung eventuell vorhandener Ester und zur Oxydation von Aldehyden und Terpenen mit etwas Natronlauge und Silbernitrat versetzt, obgleich uns keine der hierbei beseitigten Verbindungen bekannt sind, welche bei unserer Arbeitsweise die Anwesenheit von Methylalkohol vortäuschen. Nun wurden 12—15 cm³ überdestilliert. Das Uebergegangene wurde noch zwei- bis dreimal in der Weise destilliert, dass der Rückstand stets beseitigt wurde. So erhielt man schliesslich ein Destillat von 4 cm³, in welchem der Methylalkohol verhältnismässig stark angereichert war. Damit wurde die Reaktion nach *Deniges*¹⁾ in etwas modifizierter Weise ausgeführt.

Die 4 cm³ Destillat werden mit 1 cm³ 5%iger Kaliumpermanganatlösung und 0,2 cm³ konzentrierter Schwefelsäure versetzt und geschüttelt. Nach zwei bis drei Minuten fügt man 1 cm³ gesättigter (8%iger) Oxalsäurelösung hinzu und wartet die Reaktion ab. Oft schon nach einigen Sekunden, öfters erst nach einigen Minuten hellt sich die Lösung auf und nimmt Madeirefarbe an oder wird direkt farblos. Tritt dies nicht von selbst ein, so bewirkt man die Entfärbung durch Zusatz von einigen weiteren Tropfen Oxalsäurelösung. Nun fügt man noch 1 cm³ konzentrierte Schwefelsäure und unmittelbar darauf 5 cm³ fuchsin-schweflige Säure, erhalten durch Mischen gleicher Teile 1%iger Lösungen von Fuchsin und von schwefliger Säure, hinzu und beobachtet die Färbung. Bei Anwesenheit verhältnismässig grösserer Mengen Methylalkohol entsteht nach einigen Minuten, bei Spuren nach einer halben bis ganzen Stunde eine violette bis rote Färbung, welche lange Zeit bestehen bleibt. Ein blinder Versuch erleichtert oft die Beurteilung.

¹⁾ Comptes rendus 1910, 150, 832.

Die Reaktion ist ausserordentlich empfindlich. 0,1 mg Methylalkohol gibt nach längerer Zeit noch eine deutliche Reaktion. Bei Verwendung von 1 g Substanz entspricht dies 0,01 % Methylalkohol. Da nun bei unserer Destillation nicht die ganze Menge, sondern vielleicht nur die Hälfte oder ein Drittel in das letzte Destillat gelangt, mag die Empfindlichkeitsgrenze der Reaktion bei Verwendung von 1 g Substanz ungefähr bei 0,02—0,03 % liegen.

A. Zellulosine, welche Polysaccharide enthalten.

1. *Zelluloso-Membranine*. Baumwolle in Form von Watte wurde mit negativem Erfolg auf Methylalkohol geprüft.

2. *Reservezelluloso-Membranine*. Steinnuss wurde in fein geraspeltem Zustande der Reaktion unterworfen. Es wurde kein Methylalkohol im Destillat gefunden.

3. *Lichenino-Membranine*. Lichenin wurde aus isländisch Moos gewonnen und auf Methylalkohol geprüft. Weder dieses Kohlenhydrat noch die ganze Pflanze gab eine positive Reaktion.

4. *Lignino-Membranine*. Holz verschiedener Bäume (Tanne, Buche, Eiche) gab bei der Schwefelsäurebehandlung eine geringe Menge Methylalkohol ab. Dies Verhalten ist leicht verständlich, da Lignin bekanntlich Methoxylgruppen enthält. Nach *Benedikt* und *Bamberger*¹⁾ sind 5,29 % Methoxyl darin.

Die verhältnismässig recht schwache Reaktion, welche wir nach halbstündigem Erhitzen mit Schwefelsäure 1 : 10 erhielten, legte die Vermutung nahe, dass durch diese Behandlung nicht alles Methoxyl abgespalten werde. Um dies nachzuprüfen, wurden die mit Schwefelsäure behandelten Eichenhobelspäne gründlich ausgewaschen, getrocknet und nach *Zeisel* mit Jodwasserstoffsäure erhitzt. Ein dicker Niederschlag von Silbernitrat-Silberjodid zeigte, dass das Lignin die Hauptmenge seines Methoxyls erst jetzt abgab. Durch Destillation des mit Schwefelsäure erhitzten Holzes mit 2 % iger Natronlauge liess sich kein Methoxyl abspalten.

Obschon nun die Holzsubstanz bei unsern Versuchen eine positive Reaktion ergibt, kann sie doch als Muttersubstanz des Methylalkohols in Trinkbranntweinen nicht in Frage kommen; denn erstens liefert sie mit Schwefelsäure unverhältnismässig geringere Mengen Methylalkohol als beispielsweise Fruchttrester und zudem wird bei der Gärung von Zucker mit Sägemehl überhaupt kein Methylalkohol gebildet, während Trester bei dieser Behandlung beträchtliche Mengen geben.

5. *Pektino-Membranine*. Verschiedene Früchte, wie Trauben, Aepfel, Birnen, Quitten, Kirschen, Zwetschgen, Aprikosen, Johannisbeeren, Stachel-

¹⁾ Monatsschrift für Chemie, 11, 266, 1890; *Abderhalden*, Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden, VI, S. 64.

beeren, Himbeeren, Heidelbeeren, wurden untersucht. Ueberall trat eine starke Reaktion auf. Nun wurden die Fruchtsäfte mit Alkohol versetzt; das ausfallende Pektin lieferte in allen Fällen eine kräftige Reaktion, während das Filtrat kein Methoxyl enthielt. Auch der Pressrückstand gab trotz gründlichem Auswaschen Methoxylreaktion. Die Reaktion kommt also dem Pektin und seiner Muttersubstanz, die Pektose *Fremy's*, welche nach *Tschirch* Protopektin zu benennen ist, zu.

6. *Koryzo-Membranine.*

A. Schleime der Interzellulärsubstanz.

Carrageen, Perlmoos, wurde der üblichen Behandlung unterworfen. Weder sein Schleim, noch die ganze Droge enthält Methoxyl.

Agar-Agar gab eine äusserst geringe Reaktion. Wahrscheinlich stammt sie nicht von der Gelose selbst, sondern von einer Verunreinigung derselben.

B. Schleime der sekundären Membran.

a) Schleime in Samen.

Leinsamenschleim wurde isoliert, indem man Leinsamen mit Wasser übergoss, während zwei Stunden stehen liess und den aufgequollenen Schleim durch ein Tuch presste. In gleicher Weise wurden die weiter unten besprochenen Schleime erhalten. Leinsamenschleim gab keine Reaktion auf Methoxyl. Ebenso verhielten sich die Schleime von Quittenkernen und von weissem Senf.

b) Schleimzellen in der ganzen Pflanze verteilt.

Der Schleim von Eibischwurzeln und Eibischblüten erwies sich als frei von Methoxyl, während der unlösliche Pressrückstand der Drogen ziemlich starke Reaktionen gab.

c) Schleimzellen in Knollen.

Salepschleim wurde in üblicher Weise geprüft; es trat keine positive Reaktion auf.

d) Schleimzellen in Rinden.

Zimmtscheim wurde in üblicher Weise aus der Rinde isoliert und geprüft. Es trat keine Reaktion ein.

7. *Gummo-Membranine.*

Traganth enthält ziemlich viel Methoxyl. An einer andern Stelle soll eingehender hierüber berichtet werden.

Arabisches Gummi gibt keine Methoxylreaktion.

Prunoideengummi enthält ebenfalls kein Methoxyl. Es wurden untersucht Kirschgummi, Aprikosengummi (aus der Rinde) und Reineclaudengummi (aus den Früchten ausgequollen).

**B. Drogen, welche vorwiegend aus Membranen bestehen,
die keine Polysaccharide enthalten, oder von denen es nicht sicher ist,
ob sie welche enthalten.**

1. *Suberino-Membranine.*

Roher Kork gab eine sehr schwache Methoxyreaktion. Als er aber gründlich mit Wasser, Alkohol und Aether ausgezogen worden war, trat sie nicht mehr auf. Die Reaktion kommt also dem Suberin nicht zu.

2. *Pollenino-Membranine.*

Lycopodium, Bärlappsamen wurde mit negativem Erfolg auf Methoxyl geprüft.

3. *Mycino-Membranine.*

Eine Reihe von Pilzen, Fliegenschwamm, roter Täubling, honiggelber Hallimasch, Warzenstäubling, Ziegenlippe, wurden der üblichen Behandlung unterzogen; in keinem Falle trat eine positive Reaktion auf.

Die beiden letzten Gruppen der Membranine, die Silico-Membranine und die Carbono-Membranine wurden aus naheliegenden Gründen nicht geprüft.

Unsere Untersuchung zeigt uns, dass von den Membranindrogen nur die Lignino-Membranine, die Pektino-Membranine und eine Untergruppe der Gummo-Membranine, der Traganth, Methoxylgruppen enthalten. Bei Lignin ist dies nichts neues, wohl aber bei Pektin und Traganth.

Für unsere Fragestellung nach der Herkunft des Methylalkohols in Trinkbranntweinen kommt nur Pektin in Betracht.

Pektin und seine Muttersubstanz, das Protopektin, sind die Körper, aus denen während der Gärung Methylalkohol entsteht. Pektin muss fortan als ein Methylester der Pektinsäure angesehen werden.

In den unreifen Früchten ist das Pektin so gut wie vollständig in unlöslicher Form als Protopektin zugegen. Bei der Reife geht es zum grossen Teil in das gewöhnliche, colloidal lösliche Pektin über. Wird nun bei der Wein- oder Obstweibereitung der Fruchtsaft abgepresst, so gelangt je nach dem Reifezustand der Früchte mehr oder weniger Pektin in den Saft. Während der Gärung wirkt ein Enzym, die Pektase, auf das Pektin ein und führt es unter Abspaltung von Methylalkohol in Pektinsäure über, deren weitere Abbauprodukte sich ohne Zweifel unter den sogenannten schwachen Säuren und weiteren unbestimmbaren Extraktivstoffen des Weines befinden. Wird die Pektase abgetötet, z. B. durch Sterilisieren des Saftes, so wird auch nach längerem Lagern kein Methylalkohol abgespalten; das vorhandene Pektin bleibt unverändert im alkoholfreien Wein.

Der auf die beschriebene Weise in den Wein gelangende Methylalkohol spielt gegenüber der gewaltigen Menge Aethylalkohol quantitativ nur eine sehr untergeordnete Rolle; er macht wohl stets weniger als 1 ‰ des Gesamtalkohols aus. Höchstens bei überreifen Früchten könnte er vielleicht die Menge von 1 ‰ erreichen.

Anders verhält es sich bei Tresterweinen. Im Pressrückstande der Weinbereitung befindet sich das gesamte, noch unveränderte Protopektin.

Je nach dem Reifezustand wird seine Menge variieren, indem unreife Früchte noch bedeutend mehr davon enthalten als reife.

Bei der Vergärung der Trester zwecks Bereitung von Tresterbranntwein geht das Protopektin wiederum, wohl durch die Zwischenstufe Pektin, in Pektinsäure und Methylalkohol über. Da nun aber in den Trestern nur eine geringe Menge Zucker verblieb, herrscht der Aethylalkohol gegenüber dem Methylalkohol bei den Tresterbranntweinen nicht so gewaltig vor wie bei dem Wein; man findet Mengen von bis über 4 % Methylalkohol.

Bei den Obsttresterbranntweinen muss der Methylalkoholgehalt naturgemäss grösser sein als bei den Traubentresterbranntweinen, da Aepfel und Birnen weniger Zucker enthalten als Trauben und ihre Trester, daher verhältnismässig weniger Aethylalkohol liefern, und da diese Früchte wohl auch zur Weinbereitung etwas weniger reif gewonnen werden als die Trauben, weil sonst zu befürchten ist, die Weine könnten einen zu geringen Säuregehalt aufweisen und an Haltbarkeit einbüssen. Das unreifere Obst muss aber wieder weniger Pektin und mehr Protopektin enthalten, wodurch die Verhältnisse im gleichen Sinne verschoben werden.

Bei den Rotweinen gelangt durch die Gärung auf den Trestern stets mehr Methylalkohol in den Wein als bei den Weissweinen, gegenüber dem Aethylalkohol aber stets nur eine äusserst geringe Menge.

Von den Tresterweinen könnte man erwarten, dass sie eine grössere Menge Methylalkohol enthalten, wenn nicht durch den üblichen Zuckerzusatz der Aethylalkohol so vermehrt würde, dass dadurch wieder der Gehalt an Methylalkohol auf das gewöhnliche Mass herabgedrückt wird.

In einer demnächst erscheinenden Arbeit soll eingehender über Pektin gesprochen und der Beweis dafür geliefert werden, dass es als Pektinsäuremethylester anzusehen ist.

Aus den Berichten des schweizerischen Gesundheitsamtes und der kantonalen Aufsichtsbehörden und Untersuchungsanstalten über die Ausführung des Lebensmittelgesetzes im Jahr 1913.

A. Auszug aus dem Bericht des schweiz. Gesundheitsamtes.

Eidgenössische und kantonale Vollziehungsbestimmungen.

Am 1. Januar 1913 trat das Bundesgesetz betreffend das Verbot von Kunstwein und Kunstmost, vom 7. März 1912, samt der zudienenden Vollziehungsverordnung vom 12. Dezember 1912 in Kraft. Für die daherige Kontrolle kommen nach Art. 17 dieses Gesetzes die Bestimmungen der Artikel 11—20 des Bundesgesetzes betreffend den Verkehr mit Lebensmitteln und Gebrauchsgegenständen und die entsprechenden Bestimmungen der Vollziehungsverordnungen sachgemäss zur Anwendung. Die Kontrolle des Weines