

Methanolfmessung in Destillaten mittels neuer Schnellbestimmungsmethode

Monika Graf^{1*}, Andreas Schneider¹, Sezer Sari¹, Reinhard Baumann¹, Martin Gutternigg² und Manfred Gössinger¹

¹Höhere Bundeslehranstalt und Bundesamt für Wein- und Obstbau
Wiener Straße 74, A-3400 Klosterneuburg

²Österreichische Agentur für Gesundheit und Ernährungssicherheit GmbH
Institut für Lebensmittelsicherheit
Spargelfeldstraße 191, A-1220 Wien

*Korrespondierende Autorin: monika.graf@weinobst.at

Zusammenfassung

Bei der Produktion von Obstbränden entsteht Methanol nach dem Einmaischen beim Aufspalten des Pektins und gelangt bei der Destillation in das Produkt. Da Methanol für den Menschen giftig ist, gibt es gesetzlich vorgegebene Grenzwerte, die eingehalten und im HACCP-Konzept berücksichtigt werden müssen. Die Analyse erfolgt mittels Gaschromatographie in eigens dafür eingerichteten Laboren. Um den Methanolgehalt auch unmittelbar im Betrieb überprüfen zu können, wurde von einer Schweizer Firma ein Handmessgerät entwickelt und 2022 auf den Markt gebracht. In diesem Versuch wurde dieses Gerät auf seine Handhabbarkeit überprüft und die Messwerte mit jenen der Gaschromatographie verglichen. Die Schwankungsbreite der Messergebnisse lag bei max. $\pm 7,8$ %. Verglichen mit den GC-Werten lagen die Werte der Schnellbestimmungsmethode um durchschnittlich 2,5 % (GC Methode 1) bzw. 3,3 % (GC Methode 2) höher. Ein Überschreiten der gesetzlichen Grenzwerte wird also verlässlich angezeigt. Die Schnellbestimmungsmethode stellt somit eine gute Alternative zur Gaschromatographie dar und ermöglicht durch ihre einfache Bedienbarkeit eine schnelle und unkomplizierte Messung des Methanolgehaltes im Brennereibetrieb.

Schlagwörter: Methanol Grenzwert, Obstbrand, Gaschromatographie, HACCP, Konsumentensicherheit

Abstract

Methanol measurement in distillates by means of a new rapid test method. During production of fruit distillates methanol develops after mashing at the break down of pectin, and transfers into the product during distillation. Since methanol is toxic to humans, there are legal limits that must be complied with and must be considered in the HACCP plan. An analysis is possible by gas chromatography in especially equipped laboratories. In order to be able to test the methanol content directly in the distillery, a Swiss company developed and launched a portable measuring instrument in 2022. In this study the instrument was tested for its manageability, and the measured values were compared to those of gas chromatography. The margin of deviation of the measured values was max. ± 7.8 %. Compared to the GC-values the data of the rapid test method were higher at an average of 2.5 % (GC method 1) and 3.3 % respectively (GC method 2). Thus, exceeding of the critical values is reliably indicated. Therefore, the rapid test method represents a good alternative to gas chromatography and allows a fast and simple measurement of the methanol content in distilleries due to its uncomplicated usability.

Keywords: critical value of methanol, fruit distillate, gas chromatography, HACCP, consumer safety

Einleitung

Obstdestillate weisen bedingt durch eine Spaltung des Pektins in der Obstmaische einen gewissen Mindestgehalt an Methanol auf. Beim Brennvorgang wird Methanol wie Ethanol aus der Maische abdestilliert und im Feinbrand angereichert (Dürr et al. 2010). Obstarten mit hochverestertem Pektin und hohem Pektingehalt in Kombination mit wenig Zucker ergeben Brände mit besonders hohem Methanolgehalt (Krapfenbauer et al. 2007). Ebenso beeinflussen Maischelagerung (Gössinger et al. 2006) und Vakuumdestillation den Methanolgehalt (Graf et al. 2020, Brandes und Baumann 2020).

Für den menschlichen Organismus weist Methanol eine toxische Wirkung auf. Es gibt daher gesetzlich vorgegebene Grenzwerte: Die Spirituosenverordnung (Verordnung (EU) 2019/787) gibt für Methanol im Obstbrand einen Höchstgehalt von 1000 mg/100 ml r.A. vor. Für einige Ausnahmen gilt ein Höchstgehalt von 1200 mg/100 ml r.A. bzw. 1350 mg/100 ml r.A..

Im Rahmen einer guten Herstellungspraxis und eines funktionierenden HACCP-Konzeptes, das für alle lebensmittelerzeugenden Betriebe laut der Verordnung (EG) Nr. 853/2004 über Lebensmittelhygiene verpflichtend ist, müssen die Betriebe gewährleisten können, dass die Grenzwerte eingehalten werden. Eine Analyse ist mittels Gaschromatographie und Flammenionisationsdetektor in eigens dafür eingerichteten Laboren möglich. Um den Methanolgehalt auch unmittelbar im Betrieb überprüfen zu können, wurde von der Schweizer Firma Alivion AG (Zürich, Schweiz) das Handmessgerät Alivion Spark M-20 zur Schnellbestimmung von Methanol entwickelt und 2022 auf den Markt gebracht. Mittels Dampfphaseanalyse soll innerhalb von 2 Minuten ohne Bias (Mittelwert 0,003 %vol.) und mit hoher Präzision (0,082 %vol.) ein Ergebnis verfügbar sein. So soll eine schnelle und kostengünstige Alternative für die Betriebe zur Verfügung stehen

(Pineau et al. 2021, Abegg et al. 2020). Diese Schnellbestimmungsmethode wurde auf ihre Handhabbarkeit überprüft und die Messwerte mit jenen der Gaschromatographie verglichen.

Material und Methoden

Versuchsaufbau

Es wurden 30 Marillen- und 9 Zwetschkendestillate, hergestellt an der HBLA und BA für Wein- und Obstbau Klosterneuburg, zur Untersuchung herangezogen. Alle Destillate wurden auf 40,0 %vol. eingestellt und im Anschluss mit dem Handmessgerät Spark M-20 (Fa. Alivion AG, Zürich, Schweiz) auf ihren Methanolgehalt überprüft. Dieses Handmessgerät besteht im Inneren aus einer miniaturisierten Trennsäule (basierend auf van den Broek et al. 2019), in der Ethanol eine längere Retentionszeit aufweist als Methanol, und einem hochempfindlichen, chemoresistiven Sensor (ähnlich dem Sensor in Günthner et al. 2018, Abegg et al. 2020 und Pineau et al. 2021).

Zum Vergleich wurde eine Messung mittels Gaschromatographie und Flammenionisationsdetektor nach DIN 32645 und Klaushofer und Bandion (1968) durchgeführt (GC Methode 1). Die Messwerte wurden mit ± 10 % angegeben:

- Gaschromatograph 7820 A GC, Fa. Agilent Technologies (Santa Clara, United States).
- FID-Detektor der Firma Agilent Technologies
- Probengeber: Agilent G4513A
- Software: OpenLAB CDS ChemStation Rev.C.01.04
- Trennsäule: Polyethylenglykolbeschichtet, 60 m Länge, 0,32 ID, 0,25 μ m Filmdicke. z.B.: DB-WAX
- Trägergas: He (Qual.min. 5.0),
- Split flow: 20 ml/min
- Splitverhältnis: ca.1:10
- Detektorgase: Wasserstoff (H₂: Qual.min. 5.0) und Druckluft
- Reagenzien: Methanol CHROMASOLV (CAS: 67-56-1) (z.B. RdH 34860)

Zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit wurden fünf der Marillendestillate und sechs der Zwetschkendestillate ein weiteres Mal mittels Gaschromatographie in einem anderen Labor von einem anderen Analytiker auf einem alternativen Gerät untersucht (entsprechend Verordnung (EG) Nr. 2870/2000 der Europäischen Kommission vom 19. Dezember 2000 mit gemeinschaftlichen Referenzanalysemethoden für Spirituosen)(GC Methode 2). Es handelte sich hier um ein akkreditiertes Verfahren. Die Messwerte wurden mit ± 10 % angegeben:

- GC/FID (Agilent 6890N), Fa. Agilent Technologies
- GC-Säule: CP-WAX 57, 50m * 0.25mm ID, 0.2 μ m Filmdicke Agilent CP97723
- Trägergas: Helium
- Temperaturprogramm: 50°C (4 min.) - Rate (5°C/min.) - 130°C (0 min.) - Rate (20°C/min) - 180°C (8 min) – Rate (50°C/min) – 210°C (8 min)
- Run time: 39.10 min
- Injektortemperatur: 220°C
- Injektionsvolumen: 1 μ l
- Säulenfluss: 1,2ml/min constant flow
- Splitfluss: 37ml/min
- Gas saver: 20ml/min ab 5min
- Detektortemperatur: 250°C
- Makeup Flow N₂: 50ml/min
- Wasserstofffluss: 40ml/min
- Luftfluss: 450ml/min

Statistische Auswertung

Alle Messungen wurden zumindest in Doppelbestimmung durchgeführt. Die statistische Auswertung der Daten erfolgte mittels Microsoft Excel und SPSS 26.0. Die Darstellung der Daten erfolgte mittels abgeänderter Darstellung nach Bland-Altman (Bland und Altman 1986).

Ergebnisse und Diskussion

Die gemessenen Methanolwerte waren bei allen Destillaten im gesetzlich vorgegebenen Bereich. Bei den Marillendestillaten lagen die Werte zwischen 473 und 1010 mg/100 ml r.A., bei den

Zwetschkendestillaten zwischen 628 und 891 mg/100 ml r.A..

Die Wiederholbarkeit der Messergebnisse vom Handmessgerät war mit einer Schwankungsbreite von maximal $\pm 7,8$ % vom Mittelwert gut. Durchschnittlich wichen die Messergebnisse nur 2,5 % vom Mittelwert ab.

Verglichen mit der Analyse mittels Gaschromatographie (GC Methode 1) waren die Mittelwerte bei der Schnellbestimmungsmethode um durchschnittlich 2,5 % höher. Die durchschnittliche Differenz der Mittelwerte zur GC Analyse lag bei lediglich $\pm 4,4$ %. Einzelne Werte (12 von 87) lagen oberhalb der 10 % Grenze (Abb. 1a).

Die Analysen der GC Methode 2 zeigten ähnliche Ergebnisse: Die mit der Schnellbestimmungsmethode gemessenen Mittelwerte lagen durchschnittlich um 3,3 % höher als die von GC Methode 2 gemessenen Werte. Die durchschnittliche Differenz der Mittelwerte zur Analyse durch die GC Methode 2 lag bei $\pm 4,8$ %. Alle Einzelwerte lagen hier innerhalb der 10 %-Grenze (Abb. 1b).

Pineau et al. (2021) verglichen einen Prototypen des Handmessgerätes ebenfalls mit Gaschromatographie. Sie ermittelten durch die Bland-Altman-Analyse einen Bias von durchschnittlich 0,003 %vol. Methanol (dies entspricht bei einem Ethanolgehalt von 40 %vol. 6 mg/100 ml r.A.). Die Genauigkeit lag bei Pineau et al. bei $\pm 0,082$ %vol. (entspricht 162 mg/100 ml r.A. bei einem Ethanolgehalt von 40 %vol.).

Zur Handhabung des Gerätes und Durchführung der Messung lässt sich sagen, dass diese sehr einfach und selbsterklärend sind. Somit können nicht nur gut ausgebildete Labormitarbeiterinnen und -mitarbeiter die Messung durchführen, sondern auch Personen, die in der Produktion etc. tätig sind.

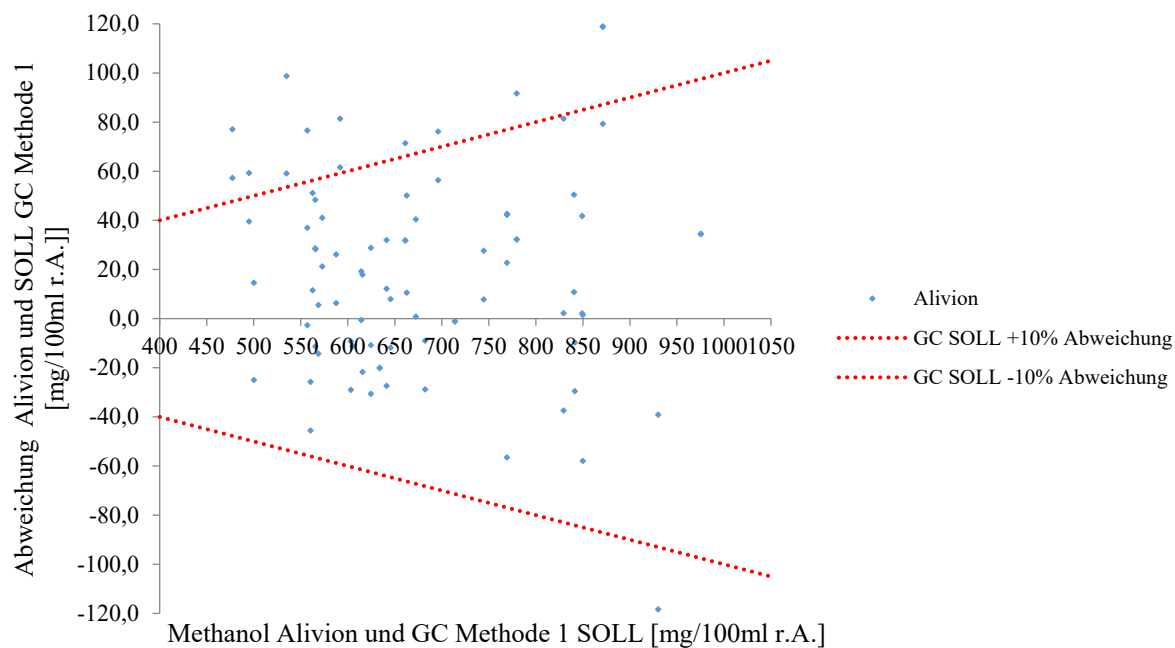


Abb. 1a: Einzelwerte von Alivion Spark M-20 als Differenz zu den gemessenen Mittelwerten der GC-Werte Methode 1 als SOLL-Wert

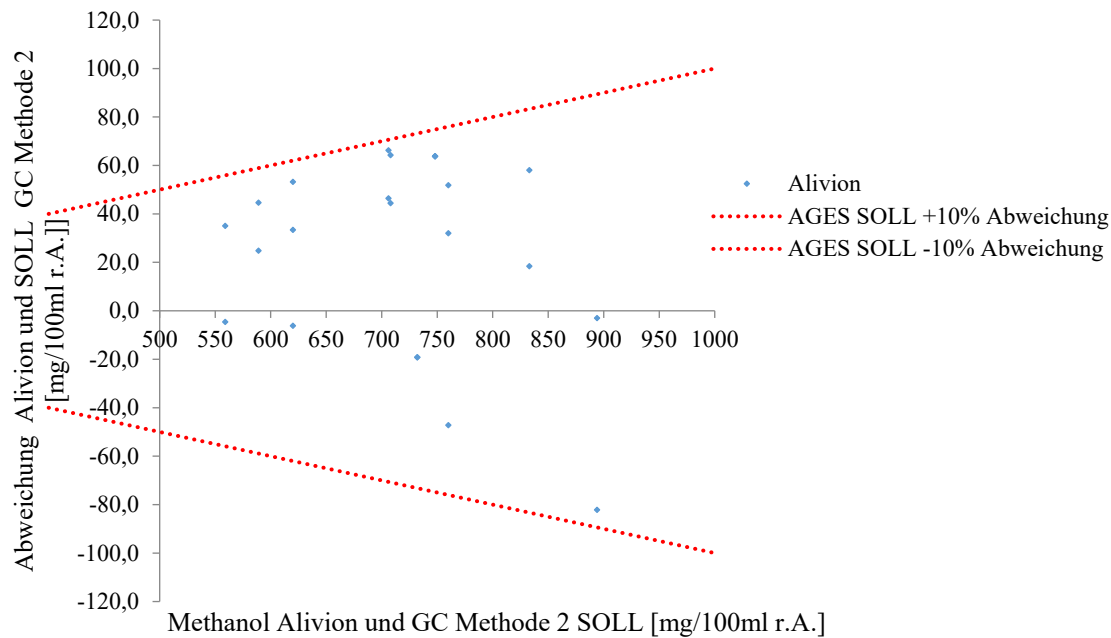


Abb. 1b: Einzelwerte von Alivion Spark M-20 als Differenz zu den gemessenen Mittelwerten der GC-Werte Methode 2 als SOLL-Wert

Fazit

Die neue Schnellbestimmungsmethode stellt für die Brennereibetriebe eine gute Alternative zur GC-Messung dar: Die Messung kann sofort im Betrieb durchgeführt werden, ist in wenigen Minuten abgeschlossen und erfordert keine kostenintensive und zeitaufwändige Probeneinreichung bei einem Labor. Auf Grund seiner einfachen Bedienbarkeit kann das Gerät von allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern auch ohne spezielle Laborkenntnisse eingesetzt werden. Es können auf diese Weise regelmäßig und lückenlos Überprüfungen im Betrieb durchgeführt werden, wodurch der Methanolgehalt in den Destillaten im Sinne des HACCP-Konzeptes unter Kontrolle gebracht und die Produktsicherheit für die Konsumentinnen und Konsumenten gewährleistet werden kann. Die Tendenz zu leicht erhöhten Messwerten kann als unproblematisch betrachtet werden: Sind die gemessenen Werte unterhalb der gesetzlich vorgeschriebenen Grenzwerte, so kann der Betrieb davon ausgehen, dass die Destillate bezüglich Methanolgehalt einwandfrei sind. Ein Überschreiten der gesetzlichen Grenzwerte wird verlässlich angezeigt.

Literatur

Abegg, S., Magro, L., van den Broek, J., Pratsinis, S.E., Güntner A.T. 2020: A pocket-sized device enables detection of methanol adulteration in alcoholic beverages. *Nature Food* 1: 351-354.

Bland, M.J., Altman, D.G. 1986: Statistical methods for assessing agreement between two methods of clinical measurement. *The Lancet* 327(8476): 307-310.

Brandes, W., Baumann, R. 2020: Untersuchung unterschiedlicher Obstbrände auf ausgewählte im Codex B23 festgelegte Grenzwerte mit Schwerpunkt auf Gesamttester und Furfural. *Mitteilungen Klosterneuburg* 70: 188-197.

Dürr, P., Scholten, G., Hagmann, K., Gössinger, M., Albrecht, W., Pulver, D. 2010: Technologie der Obstbrennerei. Stuttgart: Ulmer, 2010, 3. Aufl.

Gössinger, M., Krapfenbauer, G., Sämann, H., Hick, S., Karner, M. 2006: Einfluss verschiedener Parameter während der Einmischung und Gärung auf die Methanolgehalte in Obstmaischen. *Mitteilungen Klosterneuburg* 56: 46-53.

Graf, M., Gölls, D., Machholz, T., Kuenz, F., Brandes, W., Baumann, R., Jäger, H., Gössinger, M. 2020: Einfluss von Vakuumdestillation auf sensorische und analytische Parameter von Obstbränden. *Mitteilungen Klosterneuburg* 70: 157-187.

Güntner, A. T., Abegg, S., Wegner, K., Pratsinis, S. E. 2018: Zeolite membranes for highly selective formaldehyde sensors. *Sens. Actuators B* 257: 916–923.

Klaushofer, H., Bandion, F. 1968: Gaschromatographische Methode zur Bestimmung des Äthylacetat-, Methanol-, n-Propanol-, i-Butanol- und Amylalkoholgehaltes in Spirituosen. *Mitteilungen Klosterneuburg* 18: 443-448.

Krapfenbauer, G., Sämann, H., Karner, M., Gössinger, M. 2007: Einfluss verschiedener Parameter bei der Ernte und Verarbeitung von Obstmaischen auf den Methanolgehalt sowie auf sensorische Parameter von Obstdestillaten. *Mitteilungen Klosterneuburg* 57: 94-107.

Pineau, N.J., Magro, L., van den Broek, J., Anderhub, P., Güntner A.T., Pratsinis S.E. 2021: Spirit Distillation: Monitoring Methanol Formation with a Hand-Held Device. *ACS Food Sci. Technol.*: 839-844.

van den Broek, J., Abegg, S., Pratsinis, S. E., Güntner, A. T. 2019: Highly selective detection of methanol over ethanol by a handheld gas sensor. *Nat. Commun.* 10: 4220.

Eingelangt am 31. Juli 2023