

Die Bildung von Ethylcarbamat bei der Vergärung von Zwetschgenmaischen = The formation of ethyl carbamate in fermenting prunes

Autor(en): **Battaglia, R. / Beck, R. / Kenel, A.**

Objektyp: **Article**

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

Band (Jahr): **79 (1988)**

Heft 4

PDF erstellt am: **08.08.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-982588>

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.

Die Bildung von Ethylcarbamat bei der Vergärung von Zwetschgenmaischen

The Formation of Ethyl Carbamate in Fermenting Prunes

*R. Battaglia**, *R. Beck*** und *A. Kenel****

Einleitung

Die Entdeckung verhältnismässig hoher Ethylcarbamatkonzentrationen in verschiedenen alkoholischen Getränken (1), die toxikologische Beurteilung dieser Substanz und die Beobachtung (2), dass eine mehr oder weniger starke Konzentrationszunahme in Steinobstdestillaten auch noch während der Lagerung unter Lichteinfluss stattfindet (3), hat zu einer intensiven Forschungsaktivität geführt. Dabei ging und geht es hauptsächlich um die Abklärung des Bildungsmechanismus bei und nach der Destillation und natürlich um Möglichkeiten, diese Entstehungswege zu unterbinden (4, 5).

Demgegenüber besteht unseres Wissens nur eine Arbeit, welche sich mit der Bildung von Ethylcarbamat im Laufe einer alkoholischen Gärung befasst (6). Die Autoren liessen einen zur Weinbereitung vorgesehenen Traubenmost unter Verfolgung und Beeinflussung diverser Parameter vergären. Dort scheint der vorläufige Schluss nahezuliegen, dass die Konzentration des gebildeten Ethylcarbamats im wesentlichen von der Asparaginsäure- und damit von der Harnstoffkonzentration in der Maische abhängt. Allerdings zeigt die Arbeit analytische Unvollständigkeiten – Harnstoff konnte nur durch die bekannten Differenzverfahren und somit weder mit genügender Genauigkeit noch mit der erforderlichen Empfindlichkeit bestimmt werden – und somit sind die Schlussfolgerungen noch kaum endgültig.

Im Lichte der vor allem in Zwetschgenwasser sehr hohen Ethylcarbamatkonzentrationen wurde die hier vorliegende Arbeit angegangen. Die diversen Variationen der Gärungsbedingungen waren ursprünglich darauf ausgelegt, die Ethylcarbamatbildung zu minimieren und basierten auf dem damaligen Kenntnisstand (Herbst 1986). Bei der Festlegung der Versuchsparameter wurden wir von H. Tanner (Eidg. Forschungsanstalt Wädenswil) unterstützt und beraten; ihm sei an dieser Stelle herzlich gedankt.

* Kantonales Laboratorium Zürich

** Kantonales Laboratorium Zug, Steinhausen

*** Distillerie Carl Landtwing AG, Hünenberg

Gärungsbedingungen

Am 8. Oktober 1986 wurden Baselbieter Hauszwetschgen, welche tags zuvor von Hand vom Baum gelesen wurden, leicht angequetscht (Beschädigung von weniger als 30% der Steine) und gemäss Tabelle 1 in 200-l-Kunststofffässern zur Gärung angesetzt.

Folgende Überlegungen lagen den einzelnen Ansätzen zugrunde:

Neben einer völlig unmanipulierten Maische (Fass 1) und einem Ansatz, bei welchem lediglich Reinzuchthefer zugesetzt wurde (Fass 2), wurden einige Variationen des «traditionellen» Ansatzes der Firma Landtwing (Fass 6) vorgenommen. Gestützt auf die Vermutung bzw. Spekulation, Ethylcarbamate sowie das an seiner Bildung allfällig beteiligte Diacetyl seien in erster Linie Produkte eines mikrobiellen Stoffwechsels, wurde versucht, die Entwicklung von Milchsäurebakterien zu hemmen. So wurde, unter Bezugnahme auf Arbeiten von *W. P. Hammes et al.* (7), ein Versuch mit einem Zusatz von Nisin angesetzt (Fass 3), und – als weitere Möglichkeit, eine Entwicklung von hohen Bakterienpopulationen zu verhindern – in einem Fass (Nr. 7) wurde im Anschluss an die Hefegärung der pH-Wert mit Hilfe von Schwefelsäure drastisch gesenkt. Zur direkten Verhinderung der Bildung von Diacetyl und allfälliger weiterer vicinaler Diketone, deren Beteiligung an der Ethylcarbamatsynthese vermutet wurde, sollten die verschiedenen Ascorbinsäurezusätze dienen (Fässer 4 und 5).

Tabelle 1.

Fass-Nr.	Versuch	Nettogewicht, kg
1	Spontangärung	176
2	Zusatz von Reinzuchthefer	180
3–7	Zusatz von Reinzuchthefer, Schwefelsäure bis pH = 3,2, Enzym, Di-Ammoniumhydrogenphosphat	
3	Zusatz von Nisin, $1,56 \times 10^8$ I. U.	178
4	Zusatz von Ascorbinsäure: 17,8 g	177,5
5	Zusatz von Ascorbinsäure: 89,3 g	178,5
6	Keine weiteren Zusätze (traditionell)	182,5
7	Schwefelsäure bis pH = 2,8 <i>nach</i> der Hauptgärung (s. Abb. 2)	177,5

Probenahmen

Beginnend mit einer Probe aus dem traditionellen Ansatz (Fass 6) am Einmaischtag (Tag 0), wurden aus allen Fässern Proben entnommen an den Tagen 1, 2, 3, 4, 6, 8, 12, 19, 26, 33, 40, 47, 54. Während der Probenahme wurde der Kopfraum der Fässer mit Kohlendioxid gespült, und die Proben wurden an Ort unmit-

telbar mit Hilfe von flüssigem Stickstoff tiefgekühlt. Temperatur, pH-Wert und Redoxpotential wurden direkt im Fass gemessen.

Analytik

Folgende Parameter gelangten zur Messung: Alkohol (Dichtebestimmung eines Destillats), höhere Alkohole, Ethylacetat, Ethyllactat (8), Benzylalkohol, 2-Phenylethanol, Acetoin (Kapillargaschromatographie eines Pentanextrakts), Butandion, 2,3-Pentandion, Essigsäure, d- und l-Milchsäure, Zitronensäure, Äpfelsäure (9), Ethylcarbamat (10).

Resultate

Diese sind in den Abbildungen 1–10 dargestellt und zeigen die Konzentrationsverläufe für einige der oben erwähnten Metaboliten. Der Übersichtlichkeit halber werden im folgenden die einzelnen Stoffe kurz kommentiert.

Temperatur

Anstieg unmittelbar nach dem Einmaischen mit Maximum am 2. Tag, ausgenommen bei Versuch Nr. 1 (Spontangärung; Max. am 3. Tag). Darauf monotone Abnahme entsprechend der Umgebungstemperatur (Abb. 1).

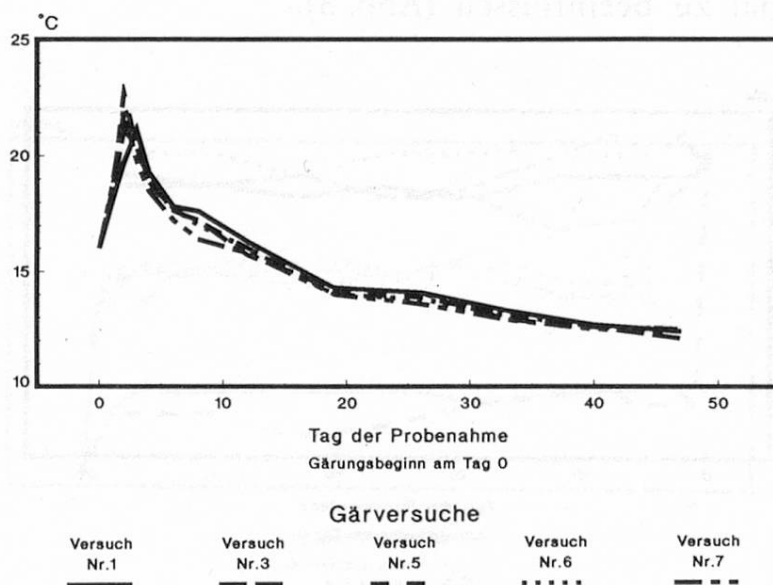


Abb. 1. Temperaturverlauf in Zwetschgenmaischen

pH-Wert

Versuche 1 und 2 zeigten einen Anstieg über 10 Tage bis pH ca. 3,75; die anderen Ansätze wiesen den eingestellten Wert auf (Versuch 7: pH 3,0 während der ersten 6 Tage, dann weitere Absenkung auf pH 2,8) (Abb. 2).

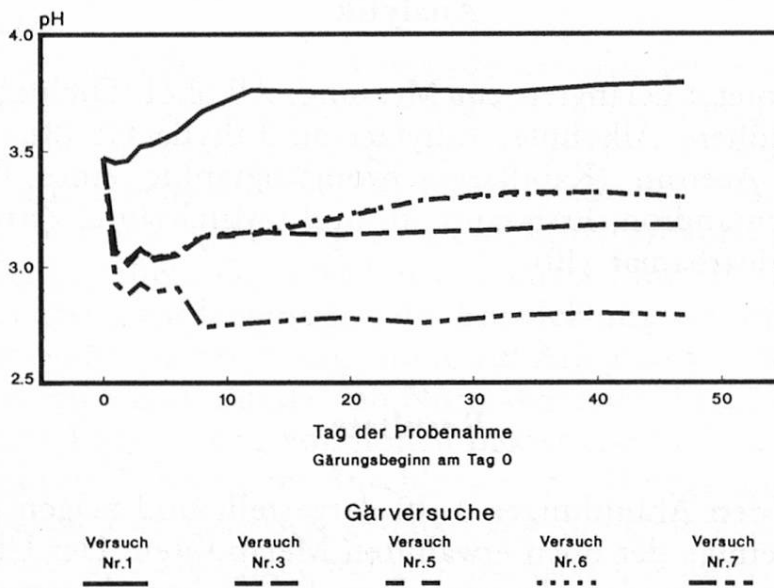


Abb. 2. pH-Verlauf in Zwetschgenmaischen

Redox-Potential

Konstante Werte; bei Versuch 5 viel tiefer als bei den anderen Ansätzen; die bei Versuch 4 zugesetzte Menge Ascorbinsäure genügte offensichtlich nicht, um das Redoxpotential zu beeinflussen (Abb. 3).

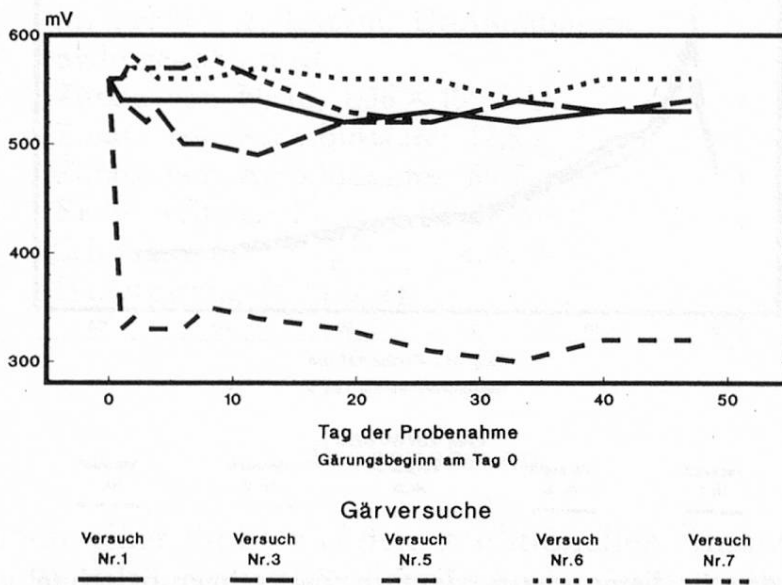


Abb. 3. Redox-Potential in Zwetschgenmaischen

Alkohol

Überall rasanter Anstieg bis ca. am 4. Tag; danach konstante Werte für alle Ansätze bei ca. 7,5 Vol.-%.

Methanol

Überall rasanter Anstieg bis ca. 1 g/kg. Keine Unterschiede zwischen den Ansätzen.

n-Propanol

Bei den Versuchen 1 und 2 schnelle Bildung bis ca. 200 mg/kg; in den anderen Ansätzen Konstanz bei ca. 50 mg/kg nach ca. 6 Tagen.

iso-Butanol

Bildung von 70–110 mg/kg innerhalb von ca. 6 Tagen; danach konstanter Gehalt (Versuch Nr. 2 am tiefsten, Nr. 6 am höchsten).

2-Methylbutanol

Bildung von 30–50 mg/kg innerhalb von ca. 6 Tagen; danach konstanter Gehalt (Versuch Nr. 1 und Nr. 2 am tiefsten, Nr. 6 am höchsten).

3-Methylbutanol

Bildung von 170–200 mg/kg innerhalb von ca. 6 Tagen; danach konstanter Gehalt (Versuch Nr. 1 und Nr. 2 nur ca. 80 mg/kg!) (Abb. 4).

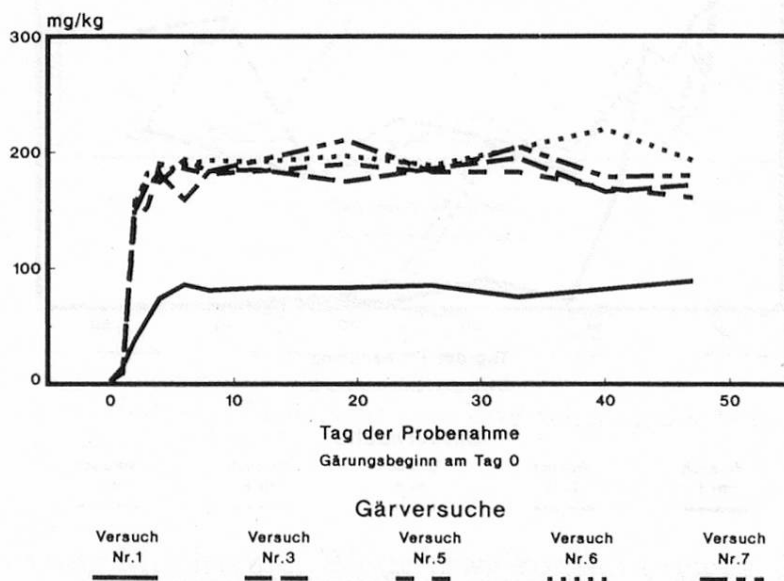


Abb. 4. 3-Methylbutanol in Zwetschgenmaischen

2-Phenylethanol

Bildung von 7–10 mg/kg innerhalb von ca. 6 Tagen; danach konstanter Gehalt (Versuch Nr. 1 und Nr. 2 nur ca. 2,5 mg/kg!).

Essigsäure

Erstes Auftreten in den Versuchen 1 und 2 nach ca. 7 Tagen; dort stetige Zunahme (am 40. Tag Gehalte von ca. 600 mg/kg); in den anderen Ansätzen tiefere Werte (bis ca. 300 mg/kg).

Ethylacetat

Bildung von 60–70 mg/kg innerhalb von ca. 6 Tagen; danach konstanter Gehalt (Versuch Nr. 1 und Nr. 2 ca. 100 mg/kg!).

Zitronensäure

Abbau innerhalb der ersten 6–10 Tage zuerst durch Hefetätigkeit, danach bakteriell bis unter 100 mg/kg am Tag 26 (Ausnahme Versuch 3 und 7: Abbau etwas zögernder; sehr rasant bei 1 und 2).

Äpfelsäure

Abbau innerhalb der ersten 6–10 Tage zuerst durch Hefetätigkeit, danach bakteriell bis unter 100 mg/kg am Tag 26 (Ausnahme Versuch 3 und 7: Abbau stoppt am Tag 10 bei ca. 1 g/kg; Abbau sehr rasant bei 1 und 2) (Abb. 5).

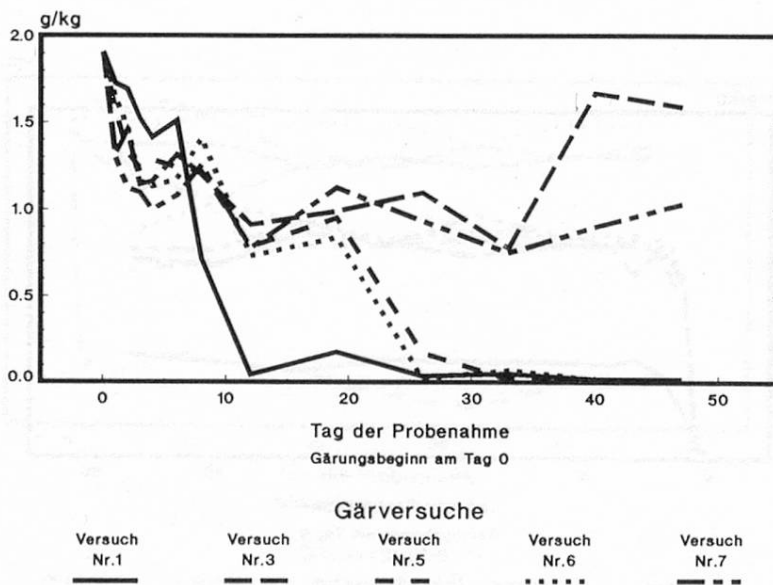


Abb. 5. Äpfelsäure in Zwetschgenmaischen

Milchsäuren

Sehr schnelle Bildung bei Versuchen 1 und 2 ab dem 6. Tag; praktisch keine Bildung bei 3 und 7. Konstante Werte für die Ansätze 1, 2, 4, 5, 6 am Tag 26 bei ca. 4,5 g/kg (d-Lactat) und 3,5 g/kg (l-Lactat) (Abb. 6 und 7).

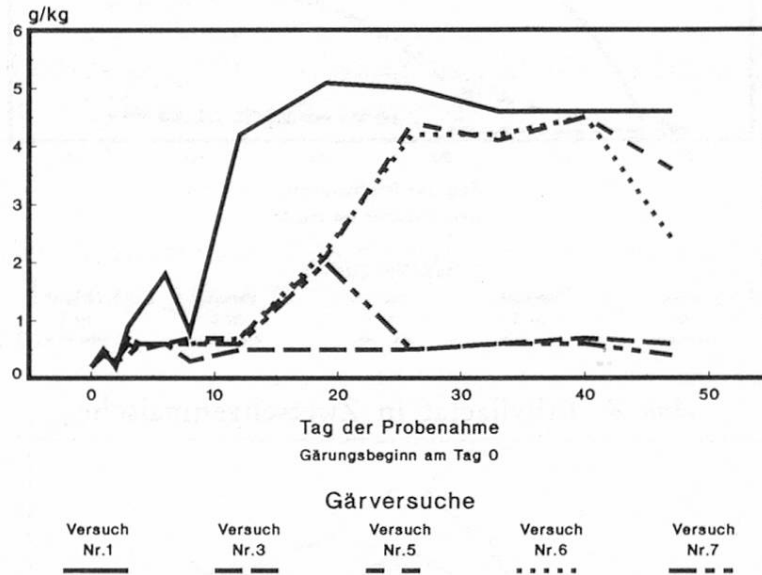


Abb. 6. d-Milchsäure in Zwetschgenmaischen

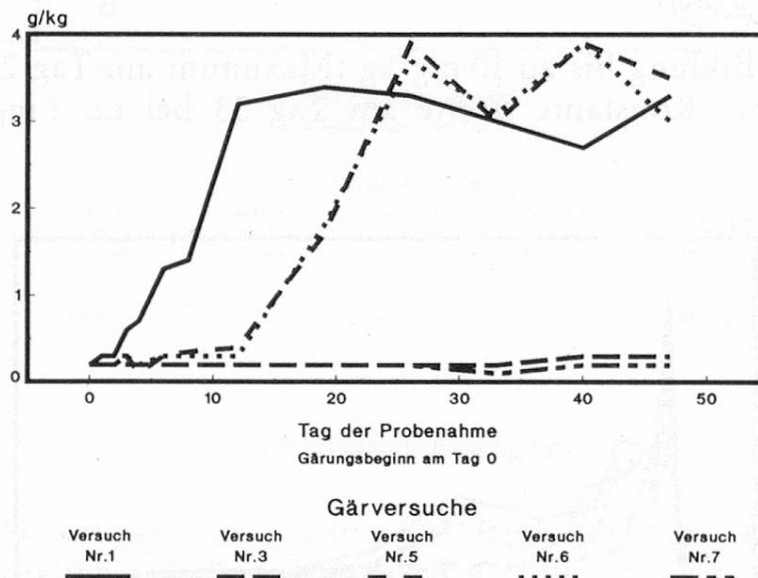


Abb. 7. l-Milchsäure in Zwetschgenmaischen

Ethyllactat

Verhalten analog Milchsäure; Werte etwa konstant bei ca. 200 mg/kg bei den Versuchen 1 und 2, ca. 100 mg/kg bei 4, 5 und 6 und bei 5–10 mg/kg bei 3 und 7 (Abb. 8).

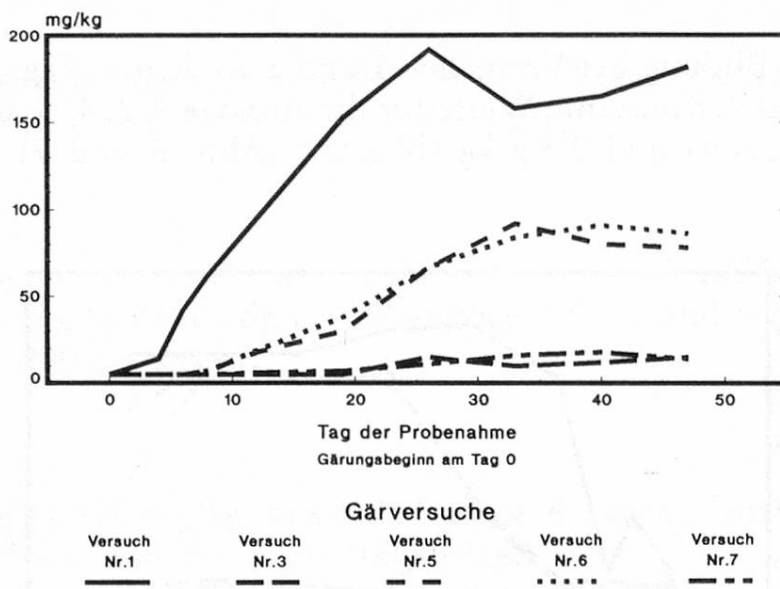


Abb. 8. Ethyllactat in Zwetschenmais

Acetoin

Anfänglich Bildung von 30–45 mg/kg (Maximum am Tag 2); sofortiger Abbau bei allen Versuchen bis unter 5 mg/kg.

2,3-Butandion (Diacetyl)

Sehr schnelle Bildung bis zu 10 mg/kg (Maximum am Tag 2; danach Abbau bei allen Ansätzen. Konstante Werte am Tag 33 bei ca. 1 mg/kg (Abb. 9).

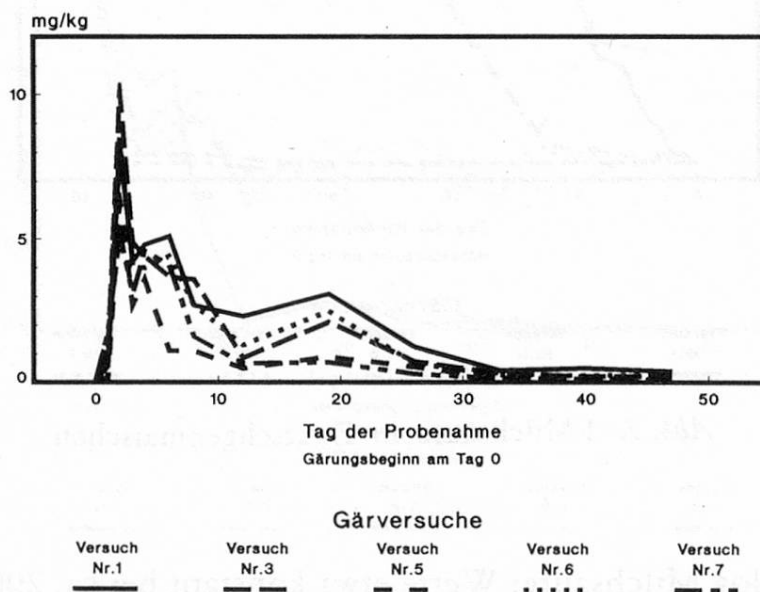


Abb. 9. Butandion in Zwetschenmais

2,3-Pentandion

Ähnliches Verhalten wie Butandion, jedoch wesentlich tiefere Werte: Maximum an den Tagen 2–6 (Versuch 3) bei 0,6–0,9 mg/kg; Abbau teilweise zögernd; Wertkonstanz bei ca. 0,1–0,15 mg/kg ab Tag 33.

Benzylalkohol

In allen Versuchen langsame Bildung von kleinen Mengen (1 bis 2,5 mg/kg; Tendenz am Tag 40 immer noch steigend).

Ethylcarbamat

Bildung in allen Maischen bereits ab Tag 2 feststellbar. Konzentrationen steigend über ca. 26 Tage bis gegen 0,5 mg/kg (Versuch 3); danach scheint Tendenz abnehmend (Abb. 10).

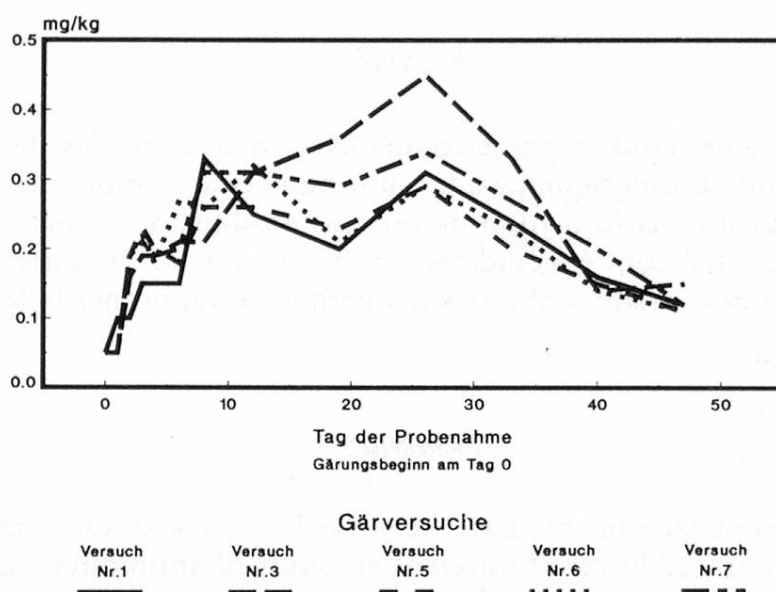


Abb. 10. Ethylcarbamate in Zwetschgenmaischen

Schlussfolgerungen

Drastische Änderungen der traditionellen Bedingungen zur Vergärung von Zwetschgen bezüglich pH, Redoxpotential und der mikrobiologischen Verhältnisse haben keinen merklichen Einfluss auf die Bildung von Ethylcarbamate in der Maische. Wenn auch im Verlaufe der Gärzeit Unterschiede aufzutreten scheinen – die Resultate lassen vermuten, dass die unbeeinflusste Spontangärung die tiefsten Werte zeigt –, nähern sich die Konzentrationen nach ca. 40 Tagen alle demselben Wert.

Dank

Die Autoren danken den Mitarbeitern der beiden Kantonalen Laboratorien für die Durchführung der Analysen (A. Anderegg-Iten, K. Brunschweiler, K. Grob, H. U. Krebs, Th. Läubli, E. Leimbacher, B. Pacciarelli) sowie der Fa. Landtwing, Zug, für die Bereitstellung der brennereitechnischen Einrichtungen sowie der Zwetschgen.

Zusammenfassung

In diversen Gärversuchen mit jeweils ca. 180 kg Zwetschgen und Zusätzen von Hefen, Nährsalzen, Antibiotika, Schwefelsäure und Ascorbinsäure wurde die Bildung verschiedener klassischer Gärungsprodukte sowie jene von Ethylcarbamat über einen Zeitraum von 50 Tagen verfolgt. Die Resultate zeigten, dass keine der gewählten Varianten die Ethylcarbamatbildung zu verhindern vermochte.

Résumé

Sur la base d'essais de fermentation effectués avec chaque fois env. 180 kg de pruneaux et diverses adjonctions (antibiotiques, acides sulfurique et ascorbique en différentes quantités, levures, sels nutritifs) la formation de certains produits de fermentation typiques et celle du carbamate d'éthyle ont été étudiées sur une période de 50 jours. Les résultats ont démontré qu'aucune des variantes choisies n'a permis de supprimer la formation de cette dernière substance.

Summary

Several fermentation-experiments have been carried out with each time 180 kg prunes under varied conditions (addition of different amounts of antibiotics, sulfuric and ascorbic acid, yeast and ammoniumhydrogenphosphate). The formation of a wide range of typical fermentation-products and of ethylcarbamate was monitored over a period of 50 days. None of the selected fermentation-conditions led to inhibition of ethylcarbamate-formation.

Literatur

1. *Conacher, H. B. S.*: Ethyl carbamate in alcoholic beverages: A Canadian case history. Proceedings of Euro Food Tox II, 237–242, ed. Inst. für Toxikologie der ETH und Univ. Zürich, Schwerzenbach 1986.
2. *Schlatter, J.*: The toxicity of urethane. Proceedings of Euro Food Tox II, 249–254, ed. Inst. für Toxikologie der ETH und Univ. Zürich, Schwerzenbach 1986.
3. *Baumann, U.* und *Zimmerli, B.*: Entstehung von Urethan (Ethylcarbamat) in alkoholischen Getränken. Schweiz. Z. Obst- und Weinbau **122**, 602–607 (1986).
4. *Baumann, U.* und *Zimmerli, B.*: Zur Bildungsweise von Ethylcarbamat (Urethan) in Steinobstdestillaten. Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. **78**, 317–324 (1987).

5. *Ough, C. S., Crowell, E. A. and Gutlove, B. R.*: Carbamyl compound reactions with ethanol (zur Publikation eingereicht).
6. *Ough, C. S., Crowell, C. A. and Mooney, L. A.*: Formation of ethyl carbamate precursors during grape juice (Chardonnay) fermentation (zur Publikation eingereicht).
7. *Hammes, W. P., Metz, R. and Henning, S.*: New aspects for the application of nisin to food products based on its mode of action. *Int. J. Food Microbiol.* **3**, 135–141 (1986).
8. *Grob, K., Neukom, H. P. and Kaderli, H.*: Higher alcohols in alcoholic beverages by direct analysis on glass capillary columns. *J. High Res. Chrom. & Chromm. Commun.* 98–99 (1978).
9. Methoden der enzymatischen Lebensmittelanalytik, Boehringer Mannheim.
10. *Baumann, U. und Zimmerli, B.*: Gaschromatographische Bestimmung von Urethan in alkoholischen Getränken. *Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg.* **77**, 327–332 (1986).

R. Beck
 Kantonales Laboratorium Zug
 Zugerstrasse 50
 CH-6312 Steinhausen

Dr. R. Battaglia
 Kantonales Laboratorium
 Postfach
 CH-8030 Zürich

A. Kenel
 Carl Landtwing AG
 Distillerie
 Bösch 5
 6331 Hünenberg

neue Anschrift:
 Migros-Genossenschafts-Bund
 Zentrallaboratorium
 Postfach 266
 CH-8031 Zürich