

Versuche zur Produktion urethanarmer "lichtstabiler" Steinobstbranntweine = Experiments to produce stone-fruit brandies which form little urethane upon exposure to light

Autor(en): Kaufmann, Th. / Tuor, A. / Dörig, H.

Objektyp: Article

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

Band (Jahr): **84 (1993)**

Heft 2

PDF erstellt am: **09.08.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-982130>

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.

Versuche zur Produktion urethanarmer «lichtstabiler» Steinobstbranntweine

Experiments to Produce Stone-Fruit Brandies which Form Little Urethane upon
Exposure to Light

Th. Kaufmann und *A. Tuor*
Kantonales Laboratorium Luzern

H. Dörig
Diwisa SA, Willisau

Einleitung

Urethan (Ethylcarbamate, EC) ist eine im Tierversuch karzinogene Substanz. Sie kommt natürlicherweise in geringen Mengen in Lebensmitteln vor, die bei der Herstellung eine Gärung durchliefen. Die Gehalte liegen im Bereich von einigen Mikrogramm pro Kilo (vgl. (1, 2)).

Bedeutend höher sind die Gehalte, die in Steinobstdestillaten gefunden wurden. Konzentrationen im Bereich von Milligrammen pro Liter 40 Vol.-% sind üblich. Um die Belastung der Bevölkerung mit potentiell karzinogenen Substanzen möglichst tief zu halten, wurden vom Bundesamt für Gesundheitswesen Toleranz- und Grenzwerte für Urethan in Spirituosen in Aussicht gestellt (0,4 bzw. 0,8 mg/l 40 Vol.-% (3)). Da aber bis jetzt keine gute Herstellungspraxis definiert werden konnte, sind diese Werte noch nicht in Kraft gesetzt worden (4).

Für den Gehalt an EC in Spirituosen ist hauptsächlich die lichtinduzierte Bildung von EC verantwortlich (5-7). Als notwendige Komponenten werden Licht, α -Diketone, Blausäure, Ethanol und eventuell Sauerstoff angenommen. Der genaue Bildungsmechanismus ist jedoch nicht restlos geklärt. Die Verfahren zur Verminderung von Urethan streben meist den vollständigen Ausschluss einer der erwähnten Komponenten an. Die Verhinderung des Lichtzutrittes zur verkaufsfertigen Spirituose mit lichtundurchlässigen Materialien ist einfach, aber letztlich bloss Symptombekämpfung. Die Reduktion der α -Diketoverbindungen in der Maische und/oder im Destillat (mit nachfolgendem Umbrennen) ist zu wenig selektiv, aufwendig und liefert sensorisch unbefriedigende Resultate (vgl. (8)). Das Entfernen von Blausäure wurde in der Maische mit Kupfer(I)verbindungen (9), im

Destillat mit Silberionen (10) und Ionentauschern (10, 11) versucht. Ein wesentlich besserer Ansatz ist die Destillation über Kupferkatalysatoren. Diese Lösung verlangt keine zusätzliche Behandlung des Destillates. Es bestehen jedoch noch Probleme mit der Leistungsfähigkeit des Katalysators (Verschmutzung, Desaktivierung, Verhältnis Durchflussvolumen pro Zeiteinheit und Oberfläche). Die erzwungene Bildung von Urethan in Destillaten mit Licht oder Chemikalien (vgl. 7) ist hinsichtlich sensorischer Qualität der Destillate und technischem Aufwand problematisch.

In der vorliegenden Arbeit soll untersucht werden, ob sich die Urethanergebnisse der Destillation über einen Kupferkatalysator mit dem (teilweisen) Entsteinen der Früchte verbessern lassen.

Materialien und Einrichtungen

Früchte

Die Kirschen, Zwetschgen und Aprikosen stammten aus der Ernte 1991. Sie wurden in der Brennerei auf den entsprechenden Prozentsatz entsteint (vgl. Tabelle 1). Das Aprikosenpüree wurde vom Produzenten hergestellt.

Tabelle 1. Maischen für Brennversuche

Bezeichnung	Frucht	Alter Wochen	Menge kg	% Steine in Maische	% Steine bei Destillation
K1	Kirschen	8	33 702 a	0	0
K2	Kirschen	8	34 548 a	63	63
K3	Kirschen	8	53 064 a	20	20
K4	Kirschen	8	46 835 a	100	30
K5	Kirschen	7	99 562 a	100	100
K6	Kirschen	28	35 529 b	100	30
K7	Kirschen	26	30 492 c	100	100
Z1	Zwetschgen	12	48 012 b	100	33
Z2	Zwetschgen	21	42 828 b	100	30
Z3	Zwetschgen	18	99 789 c	100	100
A1	Aprikosen	5	37 837 b	0	0
A2	Aprikosen	6	29 686 d	31	31

Legende: a = vor dem Einmaischen
 b = nach Gärung und Entsteinen
 c = nach Gärung
 d = Mischung von Püree und ganzen Früchten

Maischen

Die Früchte wurden nach üblichen Verfahren eingemaischt (vgl. (12)).

Bei der Behandlung der Früchte und Maischen wurde grösste Sorgfalt darauf verwendet, die Steine nicht zu verletzen.

Destillationsapparaturen

Die Brennblasen bestanden aus Kupfer und hatten ein Volumen von 550 l. Der Verstärker wies drei Böden auf. Die Anordnungen der Katalysatoren und des Dephlegmators sind in Abbildung 1 dargestellt.

Die Katalysatoren (Fa. Holstein, Markdorf (D)) wiesen eine lamellenförmige Struktur auf, was bei einem Durchmesser von 45 cm und einer Höhe von 20 cm eine Oberfläche von ca. 40 m² ergab.

Destillationsvorgang

Die Apparaturen wurden indirekt mit Dampf beheizt. Die Maische wurde während des Destillationsprozesses gerührt. Die Böden waren teilweise eingeschal-

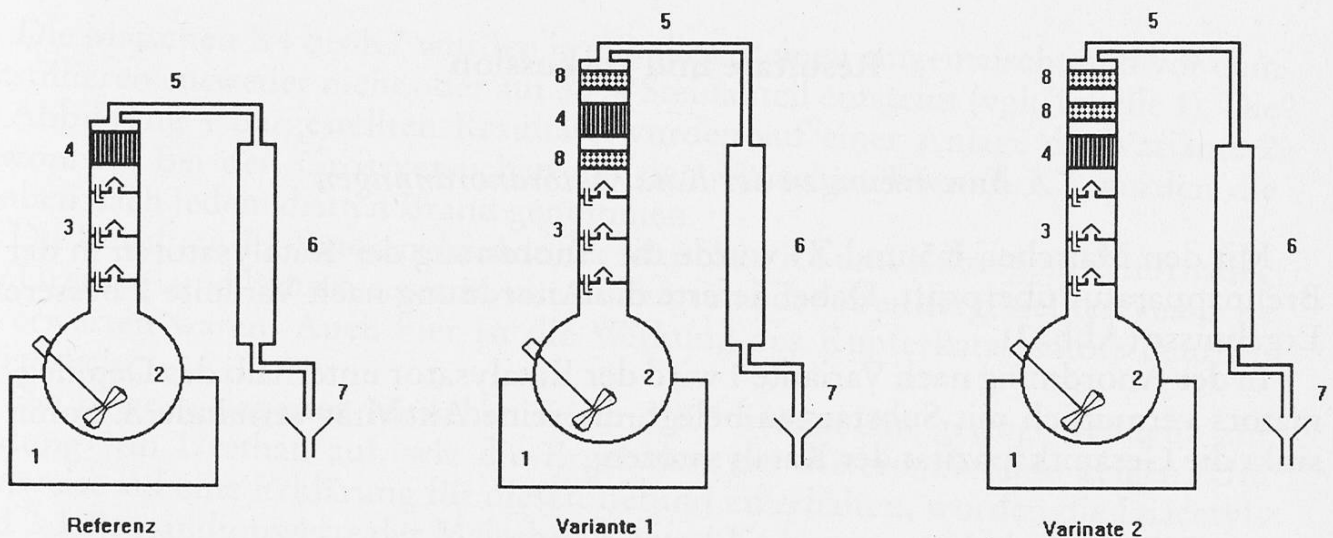


Abb. 1. Brennhäfen

- Legende: 1 = indirekte Beheizung (Wasserdampf)
2 = Brennblase mit Rührwerk
3 = Verstärker
4 = Dephlegmator
5 = Geistrohr
6 = Kühler
7 = Abnahme der Fraktionen
8 = Kupfer-Katalysatoren

tet. Der Dephlegmator wurde bis zum Beginn der Abnahme des Nachlaufs mit halber, dann mit voller Leistung gekühlt. Der Vorlauf (VL) wurde bei 1–2,5 l je nach sensorischer Beurteilung auf Mittellauf (ML) umgeschaltet. Mit der Abnahme vom Nachlauf (NL) wurde bei 60 Vol.-% begonnen (Aprikosen 55 Vol.-%). Die Vor- und Nachläufe wurden je separat gesammelt und für Umbrandversuche eingesetzt. Die Probenahme erfolgte jeweils bei den Mittelläufen. Ein Brand dauerte ca. vier Stunden.

Analytik

Die Werte für Cyanid, Urethan und α -Dicarbonylverbindungen in den Destillaten wurden nach den entsprechenden Methoden des Schweizerischen Lebensmittelbuches bestimmt (13 a–c). Das Cyanid wurde mit Chloramin-T zu Chlorcyan umgesetzt, das mit Pyridin und Barbitursäure zu einer rot-violetten Verbindung reagierte, die bei 570 nm photometrisch gemessen wurde. Zur Bestimmung von Urethan wurde die Spirituose auf 40 Vol.-% eingestellt und 7 Tage lang in einer Box belichtet. Dann wurde die Probe nach einer Aufkonzentrierung mit GC-FID untersucht. Für Analyse der α -Dicarbonylverbindungen wurde der Kopfraum (Headspace) über der Spirituose (erwärmt auf 40 °C) mit GC-ECD gemessen.

Resultate und Diskussion

Auswirkungen der Katalysatoranordnungen

Mit den Maischen K5 und Z1 wurde die Anordnung der Katalysatoren in der Brennapparatur überprüft. Dabei lieferte die Anordnung nach Variante 2 bessere Ergebnisse (Abb. 2).

In der Anordnung nach Variante 1 wird der Katalysator unterhalb des Dephlegmators vermutlich mit Substanzen belegt, die seine Aktivität vermindern. Somit sinkt die Gesamtkapazität der Katalysatoren.

Kirschen

Der Steinanteil der ersten drei Kirschenmaischen (K1–K3) wurde vor dem Einmaischen eingestellt. Destilliert wurde auf einer Anlage der Variante 1 (vgl. Abb. 1).

Schon ein geringer Steinanteil lässt die Konzentrationen der Blausäure und des Urethans in den Referenzbränden merklich ansteigen (Abb. 3). Die Destillation über dem Kupferkatalysator senkt diese Werte jedoch deutlich. Die sensorische Beurteilung fällt jedoch für alle drei Maischen unbefriedigend aus, wobei mit höherem Steinanteil die Resultate besser wurden.

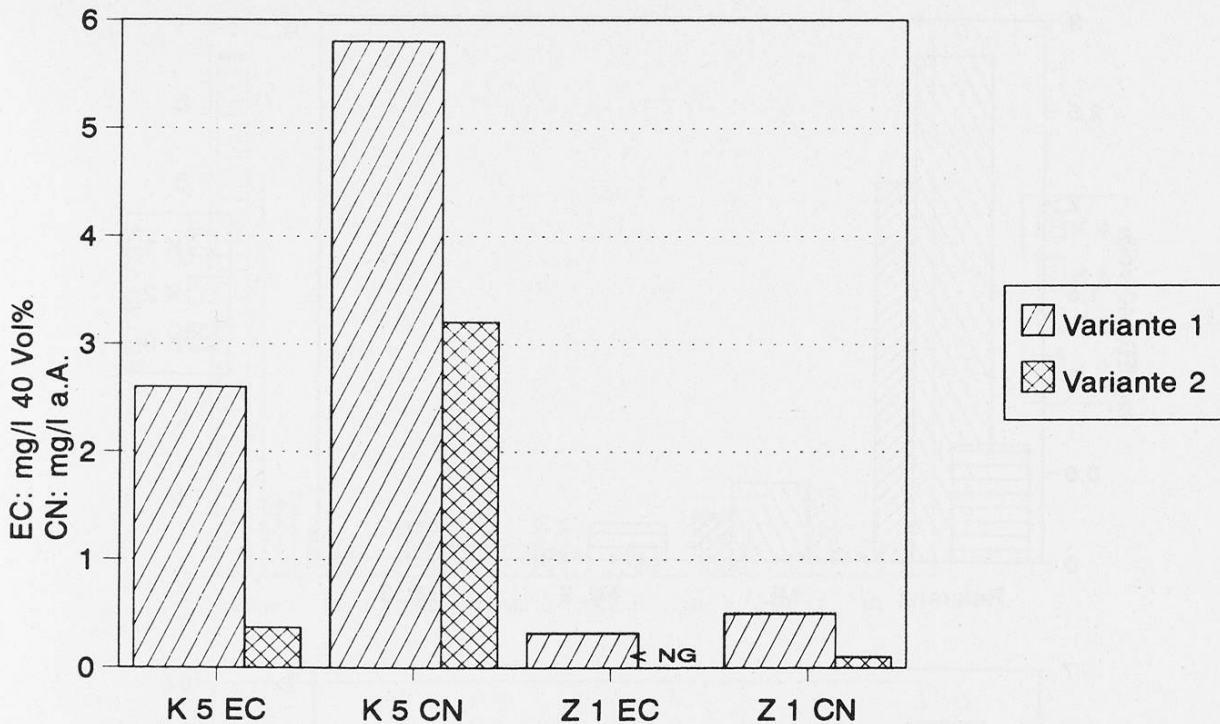


Abb. 2. Einfluss der Anordnung der Katalysatoren auf die Gehalte an Urethan und Cyanid in den Destillaten (vgl. Abb. 1). Für die Beschreibung der Maischen siehe Tabelle 1

Die Maischen K4 bis K7 wurden je mit allen Steinen eingemaischt und vor dem Destillieren entweder nicht oder auf 30% Steinanteil entsteint (vgl. Tabelle 1). Die in Abbildung 4 dargestellten Resultate wurden auf einer Anlage der Variante 2 gewonnen. Bei den Grossversuchen mit den Maischen K6 und K7 wurden die Proben nach jedem dritten Brand genommen.

Die Resultate der Referenzbrände der Maischen K4 und K5 zeigten den Anstieg der Urethan- und Blausäurewerte, wie sie aufgrund der oben dargestellten Versuche zu erwarten waren. Auch hier ist die Wirkung des Kupferkatalysators deutlich ersichtlich.

Die länger gelagerten Maischen K6 und K7 wiesen eine geringe Tendenz zur Bildung von Urethan auf, wie die Ergebnisse der Referenzbrände zeigen. Um Hinweise auf eine Erklärung für diesen Befund zu erhalten, wurden die Diacetyl- und 2,3-Pentandionwerte der Maischen K4 und K6 bestimmt (Abb. 6). Auffallend ist die starke Abnahme der Konzentrationen der beiden Dicarbonylverbindungen. Werden die Abnahmen in Mol/l 40 Vol.-% umgerechnet, so ist die Abnahme von Diacetyl mehr als doppelt so hoch wie die Verringerung von Cyanid. Ob eine chemische Reaktion zwischen Diacetyl und Blausäure die geringen Werte für Urethan und Blausäure erklären kann, muss angesichts der komplexen Vorgänge in der Maische offen bleiben und bedarf genauerer Abklärungen.

Erstaunlich ist im Falle der Maischen K6 und K7 der geringe Einfluss des Katalysators auf die Konzentrationen von Urethan und Blausäure. Die Reinigung des Katalysators nach dem 9. Brand spiegelt sich in den tieferen Werten der nachfolgenden Proben wider. Die Reinigung muss in weiteren Versuchen noch

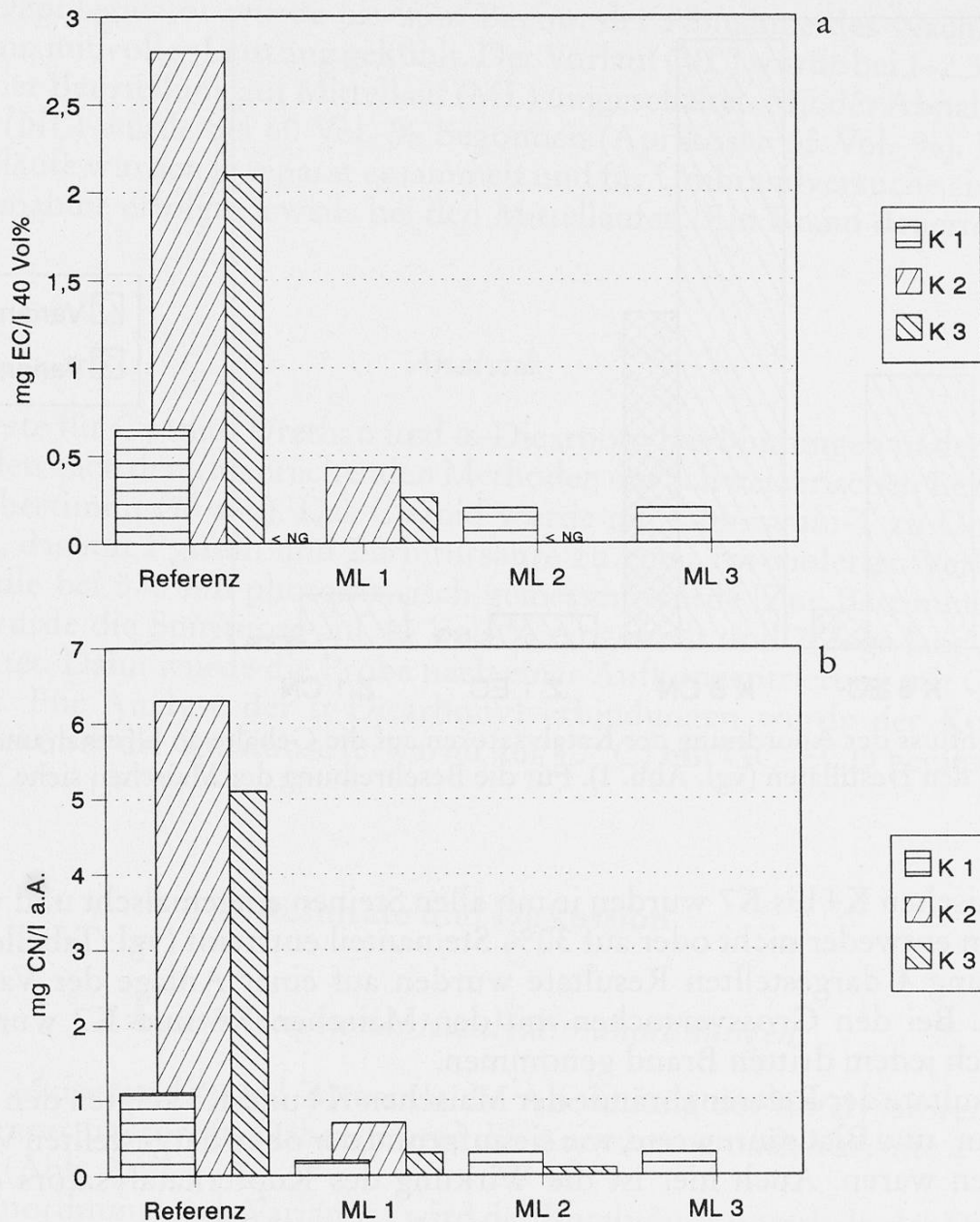


Abb. 3. Einfluss der Entsteinung vor dem Einmaischen auf die Werte für Urethan (Abb. 3a) und Cyanid (Abb. 3b) in Kirschdestillaten. Gebrannt wurde auf Brennhäfen der Variante 1 (vgl. Abb. 1). Für die Beschreibung der Maischen siehe Tabelle 1.
 < NG = kleiner als Nachweisgrenze (0,2 mg/l 40 Vol.-%)
 ML 1 = Mittellauf der 1. Füllung

genauer abgeklärt werden. Sämtliche Kirschmaischnen, die mit allen Steinen eingemaischt wurden, ergaben sensorisch sehr gute Resultate.

Zwetschgen

Die Zwetschgen wurden mit allen Steinen eingemaischt und vor der Destillation teilweise oder nicht entsteht. Die Abbildung 5 stellt die auf einer Anlage der

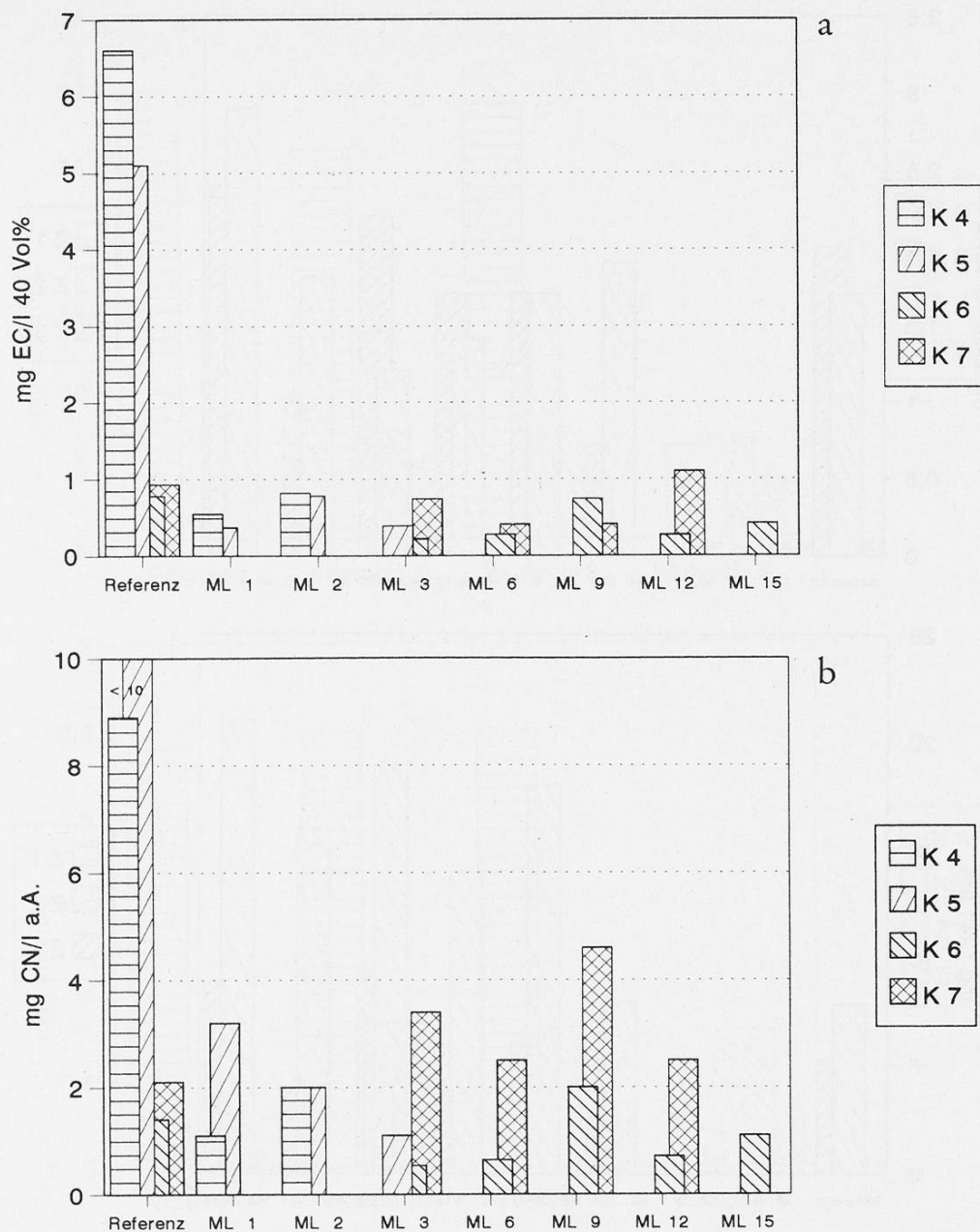


Abb. 4. Einfluss der Lagerungsdauer der Maischen auf die Gehalte an Urethan (Abb. 4a) und Cyanid (Abb. 4b) in Kirschdestillaten. Gebrannt wurde auf Brennhäfen der Variante 2 (vgl. Abb. 1). Für die Beschreibung der Maischen siehe Tabelle 1.
ML 1 = Mittellauf der 1. Füllung

Variante 2 gewonnenen Resultate dar. Bei den Versuchen mit den Maischen Z2 und Z3 wurden die Proben nach jedem dritten bzw. nach jedem fünften Brand gezogen.

Die längere Lagerzeit der Zwetschgenmaischen wirkte sich klar negativ aus. Die Blausäurewerte der Versuchsbrände stiegen um mehr als das Zehnfache (Abb. 6), und die Urethanwerte sind auch wesentlich höher.

Die Resultate der Maischen Z2 und Z3 zeigen, dass das Entfernen eines Anteils der Steine unmittelbar vor der Destillation den Urethangehalt nicht signifikant beeinflusst. Die Konzentrationen an Diacetyl (2,3-Butandion) und 2,3-Pentandion

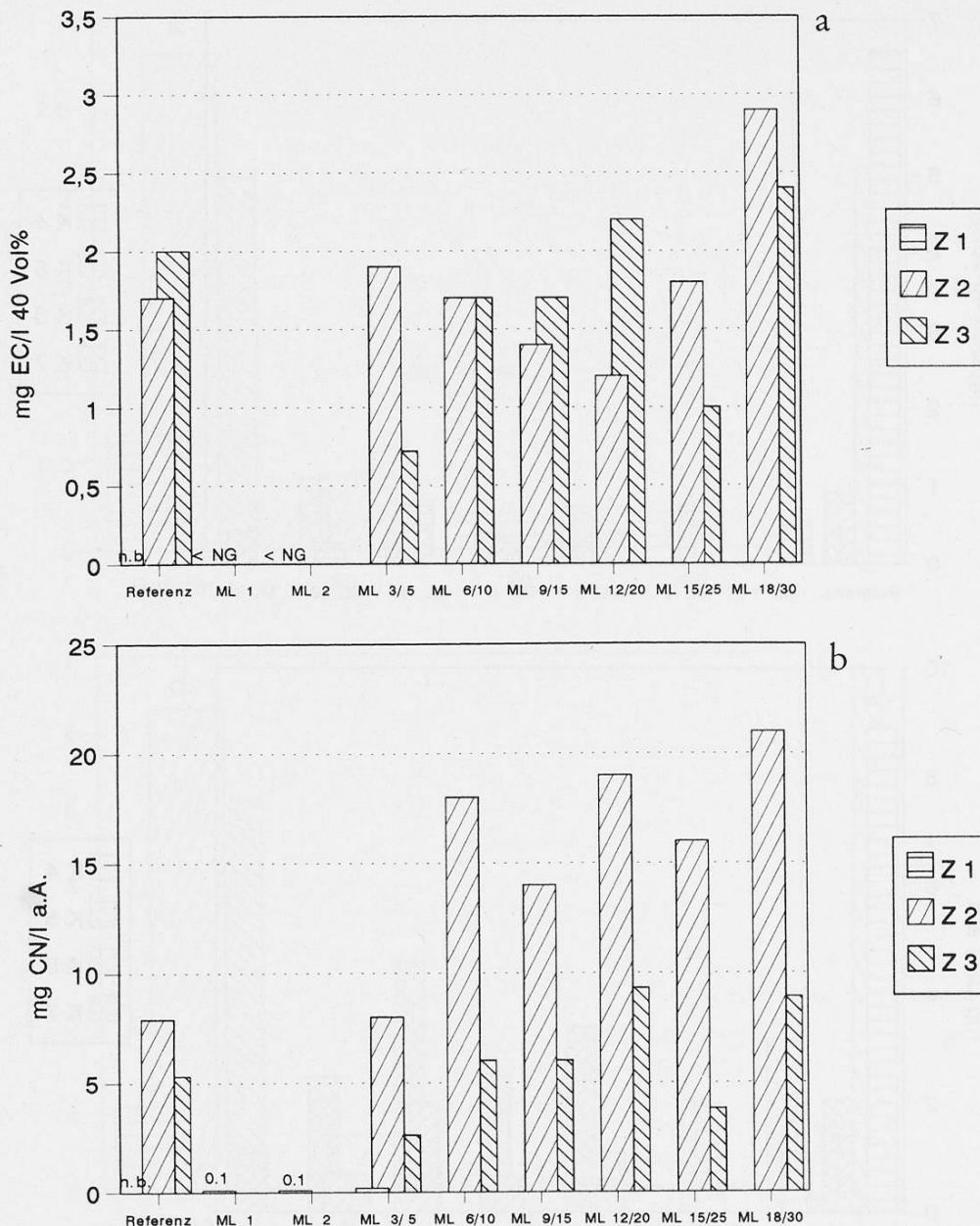


Abb. 5. Konzentrationen von Urethan (Abb. 5a) und Cyanid (Abb. 5b) in Zwetschgendestillaten (vgl. Tabelle 1). Gebrannt wurde nach Variante 2.

n.b. = nicht bestimmt
 < NG = kleiner als Nachweisgrenze
 ML 1 = Mittellauf der 1. Füllung

(Abb. 6) der Maischen Z1 und Z2 nahmen in der acht bis neun Wochen längeren Lagerzeit nur wenig ab. Dies war aufgrund der Arbeit von Battaglia et al. (14) zu erwarten. Die Autoren hatten einen konstanten Gehalt beider Verbindungen in der Maische ab dem 33. Tag beobachtet. Der deutlich höhere Blausäuregehalt der Maische Z2 schien auf die Konzentration der Dicarbonylverbindungen keinen entscheidenden Einfluss zu haben. Offenbar haben die hohen Blausäuregehalte den Katalysator überfordert, ist doch sein Einfluss auf die Urethanwerte nur beschränkt sichtbar.

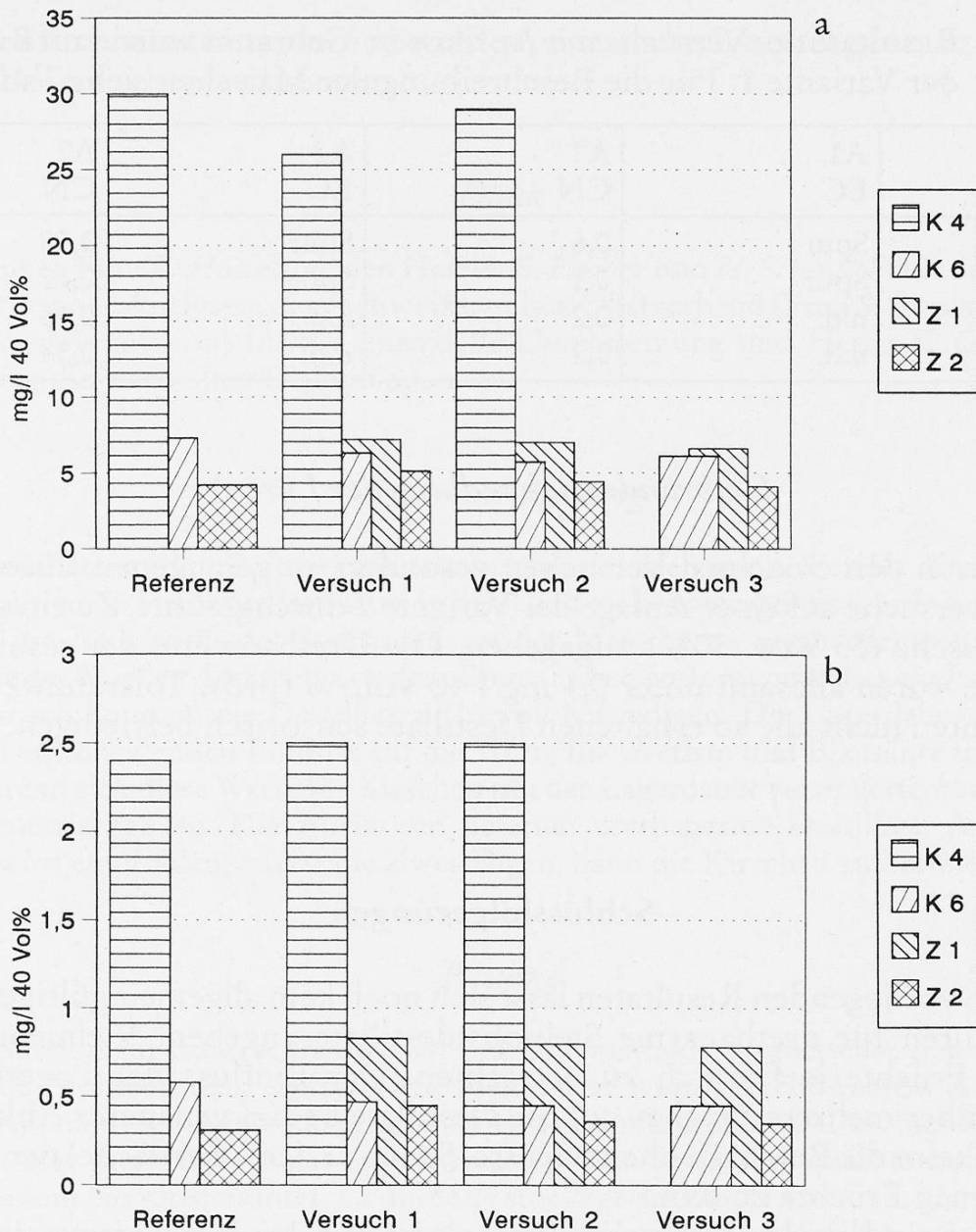


Abb. 6. Einfluss der Lagerung auf die Werte für 2,3-Butandion (Abb. 6a) und 2,3-Pentandion (Abb. 6b) ausgewählter Destillate. Für die Beschreibung der Maischen siehe Tabelle 1

Sensorisch waren alle Zwetschgendestillate einwandfrei.

Aprikosen

Es ist üblich, Aprikosen mit zumindest einem Teil Aprikosenpüree einzumaischen. Verglichen wurden die Werte einer steinlosen Maische (A1) mit einer Maische mit ca. 30% Steinen (A2) (Tabelle 2).

Bezüglich den vorgesehenen Toleranz- und Grenzwerten für Urethan bieten Aprikosen keine Probleme.

Tabelle 2. Resultate der Versuche mit Aprikosen. Gebrannt wurde auf Brennhäfen der Variante 1. Für die Beschreibung der Maischen siehe Tabelle 1

	A1 EC	A1 CN	A2 EC	A2 CN
Referenz	Spur	0,6	Spur	0,38
ML1	Spur	0,1	Spur	0,12
ML2	n.d.	0,2	n.d.	0,15
ML3	n.d.	0,2	n.d.	0,34

Umbrände (Behandlung der Lüren)

Mit den in den einzelnen Versuchen gesondert aufgefangenen Lüren wurden Umbrandversuche auf einer Anlage der Variante 2 durchgeführt. Zu einigen Lüren wurde Maische (33 bzw. 50%) zugegeben. Die Urethanwerte der resultierenden Mittelläufe waren allesamt unter 0,4 mg/l 40 Vol.-% (prov. Toleranzwert). Allerdings konnten nicht alle so erhaltenen Destillate sensorisch befriedigen.

Schlussfolgerungen

Mit den vorliegenden Resultaten lässt sich noch kein allgemeingültiges Herstellungsverfahren für urethanarme Steinobstdestillate angeben. Vielmehr sind die einzelnen Früchte je für sich zu betrachten. Der Einfluss der Lagerdauer der Maischen über mehrere Wochen auf die Destillate bedarf genauerer Abklärungen. Wichtig scheint die Beschaffenheit (Grösse, Struktur der Oberfläche) der Steine der verschiedenen Früchte zu sein.

Die Wirksamkeit des Kupferkatalysators ist mit den Ergebnissen der (wenige Wochen alten) Kirschenmaischen gut belegt. Dabei erwies sich dessen Anordnung über dem Dephlegmator (Variante 2) als vorteilhaft. Für die ungenügende Leistung des Katalysators bei den länger gelagerten Kirschenmaischen (K6 und K7) lässt sich keine plausible Erklärung geben. Der hohe Blausäuregehalt der aus den Zwetschenmaischen Z2 und Z3 gewonnenen Destillate lässt auf eine Überforderung des Katalysators schliessen. Der Aspekt der Reinigung der Katalysatoren bedarf noch genauerer Abklärungen.

Das (teilweise) Entsteinen der Früchte vor dem Einmaischen ergibt eine merkliche Verminderung des Urethangehaltes in den Destillaten. Allerdings vermögen die Destillate mit Ausnahme der Aprikosen sensorisch nicht ganz zu befriedigen. Auch ist die Kombination mit der Destillation über den Kupferkatalysator immer noch notwendig. Die besten Resultate hinsichtlich Sensorik und Urethangehalt wurde mit der Maische K4 (Lagerdauer 8 Wochen, Steinanteil vor der Destillation von 100% auf 30% reduziert) erhalten.

Im Moment müsste empfohlen werden, zuerst die Zwetschgenmaischen, dann die Kirschenmaischen zu brennen.

Dank

Wir danken Frau *K. Hostettler*, den Herren *E. Fischer* und *H. Schmucki* für die sorgfältige Durchführung der Analysen, dem Schweizerischen Obstverband (Frau *S. Braun*, Vertreterin der Qualitätskommission) für die finanzielle Unterstützung und Herrn *K. Glönkler* (Fa. Holstein) für die wertvollen Diskussionen.

Zusammenfassung

Die Destillation über Kupferkatalysatoren ist ein vielversprechender Ansatz, um das Urethanproblem in Steinobstdestillaten in den Griff zu bekommen. Es wurde untersucht, ob zusätzlich die Reduktion des Steinanteils in der Maische zu urethanärmeren Destillaten führen könnte. Wurden die Steine vor dem Einmaischen entfernt, war dies eindeutig der Fall, aber sensorisch konnten die Destillate nicht voll befriedigen. Die Lagerdauer der Maische hatte einen entscheidenden Einfluss auf die Werte für Urethan und Blausäure in den Destillaten. Während sich diese Werte für Kirschen mit der Lagerdauer verringerten, stiegen sie bei Zwetschgenmaischen an. Die Aprikosen lieferten urethanarme Destillate. Aufgrund der Resultate wird empfohlen, zuerst die Zwetschgen, dann die Kirschen zu brennen.

Résumé

La distillation sur catalyseurs de cuivre est une méthode prometteuse pour résoudre le problème de l'uréthane dans les fruits à noyaux. Nous avons cherché à savoir si le fait d'ôter les noyaux du moût produit un distillat contenant moins d'uréthane. C'est bien le cas lorsque les noyaux sont supprimés avant la fermentation. Par contre, les qualités sensorielles des distillats ne sont pas satisfaisantes. La durée de stockage des moûts a une très grande influence sur la concentration d'uréthane et d'acide hydrocyanique dans les distillats.

Si, pour les cerises, ces concentrations diminuent avec la durée du stockage, elles augmentent dans le cas des pruneaux. Les distillats d'abricots produisent par contre peu d'uréthane. Sur la base de ces résultats, on peut recommander de distiller le moût de pruneaux le plus rapidement possible. Le moût de cerises peut être conserver plus longtemps.

Summary

The distillation using copper catalysts is a promising attempt to solve the problem with urethane in stone-fruit spirits. It was investigated whether the reduction of the stones in the mash would yield distillates with less urethane. This was the case when the stones were removed before fermentation. But the sensory quality of the spirits wasn't satisfactory. The duration of the storage of the mashes had a remarkable influence on the concentrations of urethane and hydrocyanic acid found in the distillates. Whereas these concentrations were lower upon storage for cherries, they increased in the case of plums. Apricots yielded spirits

with little urethane. Based on the presented results, it is recommend to distill the plum mashes as soon as possible. The cherry mashes may be stored for a longer time.

Literatur

1. *Zimmerli B. and Schlatter, J.:* Ethyl carbamate: analytical methodology, occurrence, formation, biological activity and risk assessment. *Mut. Res.* **259**, 325–350 (1991).
2. Anonym: Zum natürlichen Vorkommen von Ethylcarbamat (Urethan) in Lebensmitteln und dessen toxikologische Bedeutung. *Bull. Bundesamt für Gesundheitswesen* Nr. 47, 634–643 (1991).
3. Bundesamt für Gesundheitswesen: Kreisschreiben Nr. 7 vom 9. März 1990.
4. Bundesamt für Gesundheitswesen: Kreisschreiben Nr. 9 vom 21. September 1987.
5. *Baumann, U. und Zimmerli, B.:* Entstehung von Urethan (Ethylcarbamat) in alkoholischen Getränken. *Schweiz. Z. Obst-, Weinbau* **122**, 602–607 (1986).
6. *Baumann, U. und Zimmerli, B.:* Zur Bildungsweise von Ethylcarbamat (Urethan) in Steinobstdestillaten. *Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg.* **78**, 317–324 (1987).
7. *Baumann, U. und Zimmerli, B.:* Beschleunigte Ethylcarbamatbildung in Spirituosen. *Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg.* **79**, 175–185 (1988).
8. *Tanner, H., Brunner, H.R. und Bill, R.:* Zur Herstellung von urethanarmen Steinobstdestillaten. *Schweiz. Z. Obst-, Weinbau* **123**, 661–665 (1987).
9. Deutsches Patent, Offenlegungsschrift DE 37 34 400 A1 vom 27.4.1989 (Anmelder: Christoph N.).
10. Deutsches Patent, Offenlegungsschrift DE 37 05 954 A1 vom 8.9.1988 (Anmelder: Christoph N.).
11. *Tuor, A.:* unveröffentlichte Resultate (1986).
12. *Tanner, H.:* Möglichkeiten zur Reduktion des Urethangehaltes in Steinobstdestillaten. *Schweiz. Z. Obst-, Weinbau* **122**, 260–262 (1986).
13. Schweizerisches Lebensmittelbuch,
 - a) nach Kapitel 31 Methode 12 (1991),
 - b) Kapitel 32 provisorische Methode mit Belichtung (1991),
 - c) Kapitel 32 Methode 8 (1990). Eidg. Drucksachen- und Materialzentrale, Bern.
14. *Battaglia, R., Beck, R. und Kenel, A.:* Die Bildung von Ethylcarbamat bei der Vergärung von Zwetschgenmaischen. *Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg.* **79**, 343–353 (1988).

H. Dörig
DIWISA
Distillerie Willisau SA
CH-6130 Willisau

A. Tuor
Dr. Th. Kaufmann
Kantonales Laboratorium
Vonmattstrasse 16
CH-6002 Luzern