

# Ethylcarbamat-Monitoring in Steinobstdestillaten 2004-2005

Autor(en): **Amstutz, Richard / Dähler, Edith / Immoos, Walter**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Mitteilungen aus Lebensmitteluntersuchungen und Hygiene =  
Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène**

Band (Jahr): **99 (2010)**

Heft 1

PDF erstellt am: **17.09.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-982063>

## **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.

## Ethylcarbamat-Monitoring in Steinobstdestillaten 2004-2005

Richard Amstutz<sup>1</sup>, Edith Dähler<sup>1</sup>, Walter Immoos<sup>1</sup>, Johnny Knecht<sup>1</sup>, Daniel Andrey<sup>1</sup>, Markus Kaufmann<sup>2</sup> und Daniel Herren<sup>3\*</sup>

<sup>1</sup> Laboratorium der Urkantone, 6440 Brunnen

<sup>2</sup> Bundesamt für Gesundheit, 3003 Bern

<sup>3</sup> Swissmedic, Schweizerisches Heilmittelinstitut, 3000 Bern 9

### Einleitung

Ethylcarbamat (Urethan,  $\text{NH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ ) ist der Ethylester der Carbamidsäure ( $\text{NH}_2\text{COOH}$ ). Die Tatsache, dass Ethylcarbamat kanzerogen ist, wurde 1943 zufällig an mit Ethylcarbamat narkotisierten Mäusen entdeckt (1). Mitte der 1970er Jahre wurde erstmals gezeigt, dass Urethan natürlicherweise in (fermentierten) Lebensmitteln wie Brot, Joghurt, Wein oder Orangensaft vorkommen kann (2). Allerdings wurden in den damals untersuchten Lebensmitteln Werte im tiefen  $\mu\text{g}/\text{kg}$  Bereich festgestellt, was eine erhöhte Aufmerksamkeit seitens der Gesundheitsbehörden nicht erforderlich machte. Dies änderte sich 1985, als von den kanadischen Behörden in gewissen alkoholischen Getränken und insbesondere in Steinobstbränden sehr viel höhere Werte, nämlich solche im  $\text{mg}/\text{kg}$  Bereich, gemessen wurden (3). Eine intensive Forschungsaktivität zu Vorkommen, Bildung, biologischer Aktivität und Toxikologie setzte ein (4-6). Das kanadische Liquor Control Board führte 1985 für Obstbrände einen Grenzwert von  $0.4\text{mg}$  Ethylcarbamat/L ein.

Die Einführung eines entsprechenden Grenz- oder Toleranzwertes in der Schweiz erschien unverhältnismässig, da unklar war, mit welchen technischen Mitteln der Ethylcarbamatgehalt in alkoholischen Getränken beschränkt werden konnte (7,8). In den späten 1980er und 1990er Jahren nahmen sich die Industrie und die Forschung des Problems an und suchten nach technischen Möglichkeiten zur Vermeidung oder doch zur Reduktion der Ethylcarbamatkonzentration in Steinobstbränden (9,10).

Auch weil eine wissenschaftliche Neubeurteilung von Ethylcarbamat ergeben hat, dass die damit verbundenen gesundheitlichen Risiken möglicherweise grösser sind als bis dann angenommen, wurde in der Schweiz auf den 1.1.2003 ein Grenzwert für Ethylcarbamat in Spirituosen von  $1\text{mg}/\text{L}$  eingeführt. In der Europäischen Union gibt es

---

\* Korrespondenzadresse: Dr. Daniel Herren,  
Swissmedic, Schweizerisches Heilmittelinstitut, Hallerstrasse 7, 3000 Bern 9  
e-mail: [daniel.herren@swissmedic.ch](mailto:daniel.herren@swissmedic.ch)

keinen harmonisierten Grenzwert für Ethylcarbamat in Spirituosen, einzelne Länder haben eigene Bestimmungen erlassen, so beispielsweise Deutschland mit einem Richtwert von 0.8mg/L in Obstdestillaten (11). Der wissenschaftliche Ausschuss „Kontaminanten in der Lebensmittelkette“ der Europäischen Lebensmittelsicherheitsbehörde (EFSA) hielt in einem Bericht im Jahr 2007 fest, dass Ethylcarbamat in Steinobstdestillaten eine Gesundheitsgefährdung darstellt (11).

Die Bildung von Ethylcarbamat in Steinobstdestillaten kann vor, während und nach der Destillation geschehen (5). Bereits in der Maische werden geringe Konzentrationen von Ethylcarbamat gefunden. Wahrscheinlich ist die Bildung dieses Urethans auf die Hefe zurückzuführen, die bei der Argininsynthese Carbamylphosphat bildet, eine Vorläufersubstanz von Ethylcarbamat.

Da der Siedepunkt von Ethylcarbamat bei 185°C liegt, tritt bei der Destillation ein Teil des Ethylcarbamats aus der Maische mit dem Nachlauf ins Destillat über. Die Konzentration dieses "primären" Ethylcarbamats ist abhängig davon, bei welchem Alkoholgehalt des Destillates auf Nachlauf umgeschaltet wird und wie viel Nachlauf genommen wird. Wenn der urethanreiche Nachlauf bei der nächsten Destillation der Maische zugefügt wird, erfolgt damit eine sukzessive Anreicherung des Urethans im Destillat. Um diesen Vorgang zu verhindern, müssen die Nachläufe entweder separat umgebrannt oder zur Entfernung des Urethans mit Aktivkohle behandelt werden.

Die wichtigste Vorläuferverbindung, die zur Bildung von Ethylcarbamat in Steinobstbränden führt, stellt aber Cyanid (CN<sup>-</sup>) dar, das durch enzymatische und thermische Spaltung aus cyanogenen Glykosiden wie beispielsweise Amygdalin entsteht. Das so freigesetzte Cyanid wird zu Cyanat (OCN<sup>-</sup>) oxidiert. Für die Oxidation von Cyanid zu Cyanat in Steinobstbränden werden in der Literatur zwei Wege als wahrscheinlich vorgeschlagen (12). Als wichtigster gilt eine katalytische Reaktion, wobei Kupfer(II)-Ionen als Katalysatoren an der Reaktion beteiligt sind. Die zweite Reaktion führt über unter Lichteinfluss gebildete Radikale ungesättigter organischer Verbindungen im Destillat. Das gebildete Cyanat reagiert anschliessend mit Ethanol zum "sekundären" Ethylcarbamat. Die Bildung von sekundärem Ethylcarbamat ist also abhängig von der Konzentration von Kupfer(II)-Ionen und ungesättigten organischen Verbindungen im Destillat, von der Belichtung des Destillats, von seiner Temperatur und seines pH (13).

Diese Chemie lässt viele Varianten offen, wie der Gehalt von Ethylcarbamat im Steinobstbrand reduziert werden kann. Darunter fallen i) alle Massnahmen der guten Herstellungspraxis wie die Verwendung von qualitativ hochwertigem, nicht verdorbenem Rohmaterial und die Einhaltung eines hohen Hygienestandards während der Gärung und der Lagerung der Maische, ii) alle Massnahmen zur Reduktion der Bildung von Cyanid in



der Maische wie Vermeidung vom Verletzen und Zerschlagen der Steine, gegebenenfalls Entsteinung des Brennobstes, iii) die Absorption des in der Maische gebildeten Cyanids während dem Brennvorgang an speziellen Kupfer-„Katalysatoren“ (obwohl sich der Begriff „Katalysator“ eingebürgert hat, handelt es sich eigentlich um einen Reaktor, da das Kupfer bei der Reaktion mit der Blausäure „verbraucht“ wird), (iv) eine langsam geführte Destillation und v) die Lagerung der Brände im Dunkeln resp. die Abfüllung in dunkelgrüne Flaschen (9,14).

Mit dem Ziel, eine Übersicht über die Gehalte an Ethylcarbamat der Steinobstbrände, die nach dem 1.1.2003 in der Schweiz gebrannt worden sind, zu erhalten, führte das Bundesamt für Gesundheit (BAG, Bern) vom 1. August 2004 bis am 31. März 2005 in der Schweiz ein Monitoring durch. Bei der Probenerhebung durch die Eidgenössische Alkoholverwaltung (EAV, Bern) wurde den Brennern ein Fragebogen zur Herstellung der Destillate abgegeben. Schliesslich wurden im gleichen Zeitraum durch die Schweizerischen Zollbehörden Steinobstdestillate, die aus dem Ausland in die Schweiz eingeführt wurden, zur Bestimmung des Ethylcarbamatgehalts erhoben. Die Analysen der Steinobstdestillate und die Auswertung der Fragebogen erfolgten durch das Laboratorium der Urkantone (LdU, Brunnen).

## **Methode**

### *Probenerhebung Inland-Monitoring*

Zwischen dem 1. August 2004 und 31. März 2005 wurden von der Eidgenössischen Alkoholverwaltung in Bern (EAV) in 98 gewerblichen Betrieben und 10 landwirtschaftlichen Betrieben total 112 Steinobstdestillate erhoben.

### *Probenerhebung Zollkampagne*

Die Schweizerischen Zollorgane wurden angewiesen, zwischen dem 1. August 2004 und dem 31. März 2005 Steinobstdestillate aus dem Ausland zu erheben. Insgesamt wurden 19 Steinobstdestillate untersucht, wovon 3 Proben aus Bulgarien, 2 aus Deutschland, 11 aus Frankreich und 3 aus Serbien und Montenegro stammten.

Um eine Bildung von Ethylcarbamat vom Zeitpunkt der Probenahme bis zu dessen Bestimmung im Labor möglichst zu verhindern, wurden die Proben unmittelbar nach Probenahme ins Labor geschickt und dort bis zur Messung kühl (5°C) und dunkel gelagert.

### *Fragebogen Inland-Monitoring*

Bei der Probenahme wurden mittels eines Fragebogens die folgenden Daten erfasst: 1) Jahresproduktion an Steinobstbrand, 2) Chargengrösse des beprobten Steinobstbrandes, 3) Herkunft des eingesetzten Steinobstes, 4) Verwendung eines Katalysators,

5) Reinigungsart des Katalysators, 6) Gradstärke, bei der vom Vorlauf auf den Mittellauf umgeschaltet wird, 7) Gradstärke, bei der vom Mittellauf auf den Nachlauf umgeschaltet wird, 8) Behandlung der Nachläufe mit Aktivkohle, 9) Bemerkungen.

## **Quantitative Analyse von Ethylcarbamat**

### *Chemikalien*

Ethanol absolut zur Analyse von Merck (Darmstadt, Deutschland), Ethylcarbamat >99% Fluka (Sigma-Aldrich Co., St. Louis, MO, USA), Pyrazol 98% Aldrich (Sigma-Aldrich Co., St. Louis, MO, USA)

### *Kalibrationslösungen*

Zu je 20mL der Kalibrationslösungen von 0.1, 0.5, 1.0, 1.5 und 2.0µg/mL Ethylcarbamat in Ethanol 40% (v/v) wurde jeweils 1.0mL interne Standardlösung 20.0µg/mL Pyrazol in Ethanol 40% (v/v) gegeben.

### *Probenvorbereitung*

Zu 20mL ggf. auf Ethanol 40% (v/v) eingestellter Probe wurde jeweils 1.0mL interne Standardlösung 20.0µg/mL Pyrazol in Ethanol 40% (v/v) gegeben. Die so vorbereiteten Proben wurden in ein GC-Vial abgefüllt und ohne weitere Reinigungsschritte direkt in den Gaschromatographen eingespritzt.

### *Lichtinduzierte Bildung von Ethylcarbamat*

50mL der auf 40% (v/v) Ethanol eingestellten Probe wurden in eine weisse 50mL Pyrexglasflasche abgefüllt und während 7 Tagen in einer Belichtungsbox (innen schwarz ausgekleideter Kunststoffzylinder, Ø = 30cm, Höhe = 45cm) belichtet. Lampe 20W, 1200L, Lichtfarbe 82 (15,16).

### *Endbestimmung mit GC/NPD*

Die Endbestimmung erfolgte mit einem GC 8000, ausgerüstet mit einem Split/Splitlos Injektor, einem NP-Detektor (alles Carlo Erba, Milano, Italien) und einem A200S Autosampler (CTC Analytics, Zwingen, Schweiz). Es wurde eine 25m x 0.32mm i.d. PERMABOND FFAP 0.25µm Säule (Macherey-Nagel, Düren, Deutschland) verwendet. 1µL Splitlos-Injektion bei 220°C, Ofentemperatur 75°C (1min), Temperaturprogramm 4.5°C/min auf 134°C (0min) und 10°C/min auf 220°C (10min).

Die Chromatographie beruht auf der Methode von Bertrand und Barros (17). Ein typisches Chromatogramm ist in Abbildung 1 aufgeführt.

### *Validierungsergebnisse*

Linear im überprüften Bereich von 0.1 bis 2.0mg/L, Korrelationskoeffizient 0.999, Spezifität: keine Matrixpeaks im Bereich der Retentionszeit von Ethylcarbamat für Steinobstbrände (Abbildung 1), Laborpräzision 3.0%, Gesamtwiederfindung 99.1± 1.9%

(2 Serien, n=12), Bestimmungsgrenze 0.2mg/L (relative Standardabweichung 10%, n=6), Nachweisgrenze 0.1mg/L (S/N  $\approx$  3). In einem Ringversuch mit 7 teilnehmenden Laboratorien und freier Methodenwahl mit 3 Kirschen- sowie einem Zwetschgendestillat mit bestimmten Gehaltsmittelwerten zwischen 0.5mg/L und 1.0mg/L wurden durchwegs Resultate innerhalb von  $\pm$  5% vom Mittelwert erreicht.

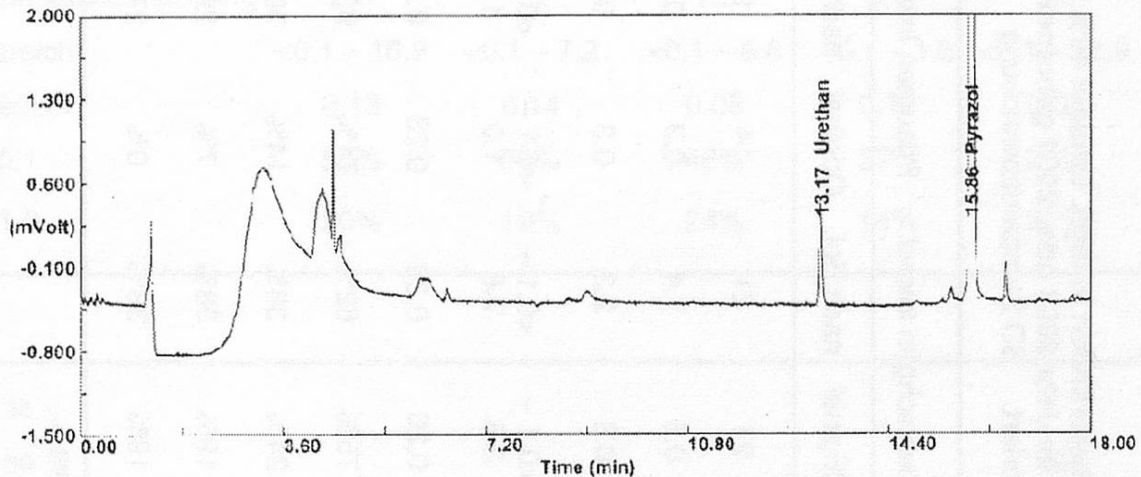


Abbildung 1: Typisches Chromatogramm einer Ethylcarbamatbestimmung mit GC/NPD (im Chromatogramm mit Urethan bezeichnet)

### *Quantitative Analyse von Cyanid*

Die Bestimmung erfolgte mit dem Dr. Lange Küvettentest und entspricht der Methode des Schweizerischen Lebensmittelbuchs (18).

## **Resultate**

### *Inland-Monitoring*

Aus dem Inland-Monitoring wurden total 112 Proben vor und nach der Belichtung auf Ethylcarbamat untersucht, und zwar 69 Kirschen-, 21 Zwetschgen-, 14 Pflaumen- und 8 Aprikosenbrände. Die Resultate sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Alle beprobten Steinobstdestillate wurden im Jahr 2003 oder im Jahr 2004 gebrannt. Die Angaben der Ethylcarbamatkonzentrationen beziehen sich durchwegs auf Ethanol 40% (v/v). Sie schwankten zwischen  $<0.1$ mg/L und 2.8mg/L vor der Belichtung und zwischen  $<0.1$ mg/L und 18.5mg/L nach der Belichtung. Im Durchschnitt wiesen die Proben vor der Belichtung eine Konzentration von 0.4mg Ethylcarbamat/L auf, nach der Belichtung 1.2mg/L.



Tabelle 1: Ethylcarbamatkonzentrationen von 112 schweizerischen Steinobstbränden in mg/L Ethanol 40% (v/v) vor der Belichtung (Original) sowie nach der Belichtung (nach Bel.). Alle Spirituosen wurden im Jahr 2003 oder 2004 gebrannt. Die Proben wurden zwischen dem 1. August 2004 und dem 31. März 2005 erhoben und umgehend analysiert. SD Standardabweichung

	Alle Proben Inland		Kirschen Inland		Zwetschgen Inland		Pflaumen Inland		Aprikosen Inland	
	Original	nach Bel.	Original	nach Bel.	Original	nach Bel.	Original	nach Bel.	Original	nach Bel.
N	112	112	69	69	21	21	14	14	8	8
Mittelwert [mg/L EtOH 40%]	0.4	1.2	0.4	1.1	0.5	1.4	0.3	0.6	0.3	2.8
SD [mg/L EtOH 40%]	2.2	2.2	0.4	1.4	0.8	2.2	0.3	0.5	0.5	6.4
Bereich [mg/L EtOH 40%]	<0.1 – 2.8	<0.1 – 18.5	<0.1 – 1.5	<0.1 – 7.8	<0.1 – 2.8	<0.1 – 7.8	<0.1 – 1.0	<0.1 – 1.8	<0.1 – 1.6	<0.1 – 18.5
Median [mg/L EtOH 40%]	0.23	0.41	0.27	0.55	0.20	0.38	0.23	0.35	0.14	0.15
Anteil ≥ 0.1	71%	91%	75%	84%	75%	62%	71%	93%	50%	63%
Anteil > 0.4	29%	50%	33%	58%	24%	38%	14%	36%	25%	38%
Anteil > 0.8	16%	38%	17%	42%	19%	38%	7%	29%	13%	25%
Anteil > 1.0	13%	33%	13%	38%	19%	33%	0%	21%	13%	13%

Tabelle 2: Zunahme der Ethylcarbamatkonzentration von 112 schweizerischen Steinobstdestillaten nach 7 Tage Belichtung in der Box in mg/L Ethanol 40% (v/v)

	Alle Proben Inland	Kirschen Inland	Zwetschgen Inland	Pflaumen Inland	Aprikosen Inland
N	112	69	21	14	8
Mittelwert	0.8	0.7	0.9	0.4	2.5
Standardabweichung	2.0	1.2	1.6	0.6	5.9
Bereich	<0.1 – 16.9	<0.1 – 7.2	<0.1 – 6.6	<0.1 – 1.6	<0.1 – 16.9
Median	0.13	0.14	0.08	0.12	0.03
≥ 0.1	54%	58%	48%	57%	38%
> 1.0	20%	19%	24%	14%	25%

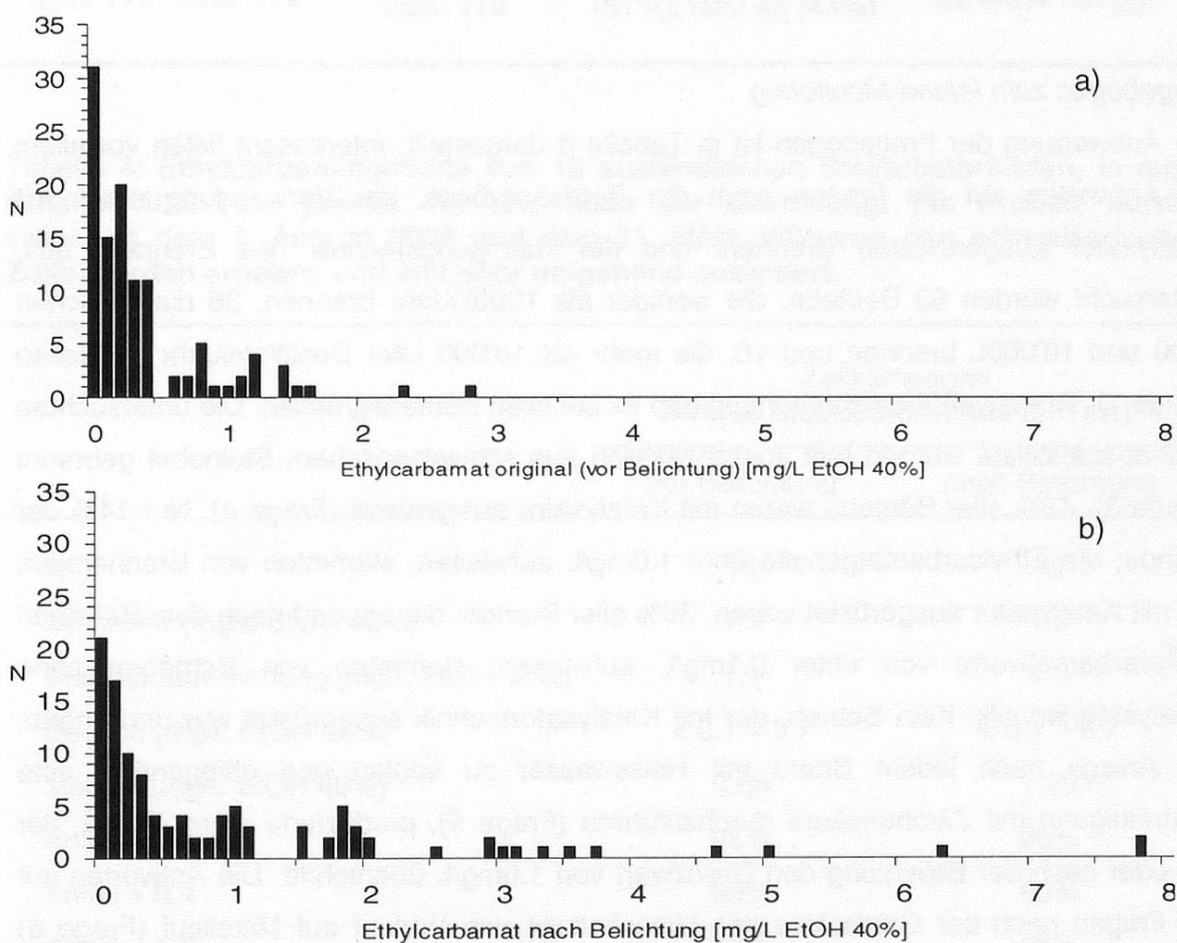


Abbildung 2: Statistische Verteilung der Ethylcarbamatgehalte von 112 schweizerischen Steinobstbränden von 2003 / 2004. Anzahl Proben N als Funktion der Konzentration in mg/L Ethanol 40% (v/v), a) vor und b) nach der Belichtung.



Die Ethylcarbamatgehalte nahmen also nach der Belichtung im Durchschnitt um 0.8mg/L zu (Tabelle 2). 13% der Proben wiesen vor der Belichtung einen Ethylcarbamatgehalt von mehr als 1.0mg/L auf, was eine Überschreitung des schweizerischen Grenzwertes bedeutet. Nach der Belichtung wurde in 33% der Proben ein Gehalt von mehr als 1.0mg/L gemessen. Bemerkenswert ist, dass immerhin 5 Proben, die vor der Belichtung weniger als 0.1mg/L Ethylcarbamat aufwiesen, nach der Belichtung einen Wert über dem Grenzwert erreichten. In Abbildung 2 sind die Resultate der Ethlycarbamatbestimmungen vor und nach der Belichtung der 112 Proben inländischer Steinobstdestillate graphisch dargestellt.

Zudem wurden 107 Proben vor der Belichtung auf Cyanid untersucht. Es wurden Cyanidkonzentrationen zwischen <0.13mg/L Ethanol abs. und 67mg/L Ethanol abs. gemessen. 52 Proben (49%) wiesen eine Konzentration von weniger als 1mg/L Ethanol abs. und eine Ethylcarbamatkonzentration von weniger als 1.0mg/L auf. Von diesen 52 Proben wiesen nur 2 Proben (4%) nach der Belichtung eine Ethylcarbamatkonzentration von mehr als 1.0mg/L (je 1.1mg/L) auf.

#### *Fragebogen zum Inland-Monitoring*

Die Auswertung der Fragebogen ist in Tabelle 3 dargestellt. Interessant fielen vor allem die Antworten auf die Fragen nach der Betriebsgrösse, der Verwendung eines mit Katalysator ausgerüsteten Brenners und der Reinigungstechnik des Brenners aus. Untersucht wurden 60 Betriebe, die weniger als 1000L/Jahr brennen, 36 die zwischen 1000 und 10'000L brennen und 16, die mehr als 10'000 Liter Destillate/Jahr herstellen (Frage 1). Grenzwertüberschreitungen gab es bei allen Betriebsgrössen. Die untersuchten Steinobstdestillate wurden fast ausschliesslich aus schweizerischem Steinobst gebrannt (Frage 3). 48% aller Betriebe waren mit Katalysator ausgerüstet (Frage 4). Nur 14% der Brände, die Ethylcarbamatgehalte über 1.0mg/L aufwiesen, stammten von Brennereien, die mit Katalysator ausgerüstet waren. 35% aller Brände, die vor und nach dem Belichten Ethlycarbamatwerte von unter 0.1mg/L aufwiesen, stammten von Betrieben ohne Katalysatortechnik. Kein Betrieb, der mit Katalysatortechnik ausgerüstet war und angab, die Anlage nach jedem Brand mit Heisswasser zu spülen und gelegentlich eine Feinreinigung mit Zitronensäure durchzuführen (Frage 5), produzierte einen Brand, der vor oder nach der Belichtung den Grenzwert von 1.0mg/L überschritt. Die Antworten auf die Fragen nach der Gradstärke des Umschaltens von Vorlauf auf Mittellauf (Frage 6) resp. von Mittellauf auf Nachlauf (Frage 7) fielen sehr heterogen aus und wurden nicht ausgewertet. Praktisch keine Brennerei setzt auf die Aktivkohletechnik (Frage 8).

Tabelle 3: Zusammenhang zwischen Betriebsgrösse, Verwendung eines Katalysators sowie Reinigungsart des Katalysators und gefundenen Ethylcarbamatgehalten von 112 schweizerischen Steinobstdestillaten, in mg/L Ethanol 40% (v/v) jeweils vor und nach der Belichtung. Auswertung eines durch die Brenner ausgefüllten Fragebogens.

Ethylcarbamats vor Bel.	Ethylcarbamats nach Bel.	Betriebsgrösse [L/Jahr] <1'000, 1'000 - 10'000, >10'000	Katalysator [ja] aufgeschlüsselt nach Betriebsgrösse	Heissreinigung nach jedem Brand, Reinigung mit Zitronensäure [ja]
<0.1: <b>31</b>	<0.25: <b>26</b>	15, 7, 4	8, 6, 3; total <u>17</u> (65%)	12 (71% von <u>17</u> )
	>1.0: <b>5</b>	1, 2, 2	0, 0, 1; total <u>1</u> (20%)	0 (0% von <u>1</u> )
0.1 - 1.0: <b>67</b>	<1.0: <b>49</b>	28, 14, 7	8, 8, 7; total <u>23</u> (46%)	15 (65% von <u>23</u> )
	>1.0: <b>18</b>	9, 7, 2	1, 2, 2; total <u>5</u> (28%)	1 (20% von <u>5</u> )
>1.0: <b>14</b>	>1.0: <b>14</b>	7, 6, 1	1, 1, 0; total <u>2</u> (14%)	0 (0% von <u>2</u> )
total: <b>112</b>	total: <b>112</b>	60, 36, 16; total: <b>112</b>	18 (30%), 17 (47%), 13 (81%); total <u>48</u> (43%)	28 (58% von <u>48</u> )

Tabelle 4: Ethylcarbamatgehalte von 19 ausländischen Steinobstbränden, in mg/L Ethanol 40% (v/v) jeweils vor und nach der Belichtung. Die Proben wurden zwischen dem 1. August 2004 und dem 31. März 2005 von den schweizerischen Zollbehörden erhoben und im Labor umgehend analysiert.

	Zollkampagne Diverse Steinobstdestillate (s. Text)	
	vor Belichtung	nach Belichtung
N	19	19
Mittelwert [mg/L EtOH 40%]	1.3	1.6
Standardabweichung [mg/L EtOH 40%]	1.1	1.3
Bereich [mg/L EtOH 40%]	< 0.1 – 3.7	< 0.1 – 5.2
Median [mg/L EtOH 40%]	0.66	1.20
Anteil ≥ 0.1	95%	95%
Anteil > 0.4	89%	89%
Anteil > 0.8	47%	58%
Anteil > 1.0	42%	53%

### Zollkampagne

Die Resultate der 19 Proben aus der Zollkampagne sind in Tabelle 4 wiedergegeben. Im Durchschnitt wurden 1.3mg/L vor und 1.6mg/L Ethylcarbamat nach der Belichtung pro Probe gemessen. 8 der Proben (42%) wiesen vor der Belichtung eine Ethylcarbamatkonzentration von mehr als 1.0mg/L Ethylcarbamat auf. Die Ethylcarbamatgehalte nahmen nach der Belichtung im Durchschnitt um 0.3mg/L zu (Tabelle 5).

Tabelle 5: Zunahme von Ethylcarbamat in 19 ausländischen Steinobstdestillaten nach 7 Tage Belichtung in der Belichtungsbox, in mg/L Ethanol 40% (v/v)

Zollkampagne  
Diverse Steinobstdestillate (s. Text)

N	19
Mittelwert [mg/L EtOH 40%]	0.3
Standardabweichung [mg/L EtOH 40%]	0.5
Bereich [mg/L EtOH 40%]	< 0.1 – 1.6
Median [mg/L EtOH 40%]	0.20
Anteil $\geq 0.1$	58%
Anteil $>1.0$	11%

### Diskussion

#### Quantitative Analyse von Ethylcarbamat

Die eingesetzte GC-NPD Methode zur Bestimmung von Ethylcarbamat in Steinobstbränden hat sich als sehr einfach und zuverlässig erwiesen. Als Probenvorbereitung gilt es einzig, die Probe gegebenenfalls auf einen Ethanolgehalt von 40% v/v einzustellen und den internen Standard zuzugeben, ein Probenreinigungsschritt, wie z.B. für technisch ausgefeilte GC/MS/MS-Methoden üblich (19), entfällt. Die Nachweisgrenze von 0.1mg/L ist für die Problemstellung ausreichend, die Methode ist für Steinobstbrände spezifisch und präzise. Die Wiederfindungsrate ist mit 99% (bei 1.0mg/L) sehr gut.



### *Inland-Monitoring*

Die Untersuchung zeigte eine breite Verteilung der Ethylcarbamatgehalte zwischen <0.1mg/L und 18.5mg/L. Allerdings wurden in der vorliegenden Studie nur 13% Proben mit einem Gehalt über dem schweizerischen Grenzwert von 1.0mg/L gefunden. 33% sind es nach der Belichtung. Dies ist bedeutend weniger als in einer früheren schweizerischen Studie (13), bei der 135 Steinobstdestillate, vorwiegend aus den Jahren 1985 und 1986, untersucht wurden. Eine Nachanalyse dieser Daten ergab, dass damals 26% aller Proben einen Gehalt von über 1.0mg/L aufwiesen (Tabelle 6).

**Tabelle 6: Ethylcarbamatgehalte von 133 schweizerischen Steinobstdestillaten ohne Belichtung, vorwiegend 1985 und 1986 gebrannt, in mg/L Ethanol 40% (v/v) (13)**

Studie 1986, alle Proben, ohne Belichtung	
N	133
Mittelwert [mg/L EtOH 40%]	0.9
Standardabweichung [mg/L EtOH 40%]	1.2
Bereich [mg/L EtOH 40%]	< 0.1 – 9.5
Median [mg/L EtOH 40%]	0.5
Anteil $\geq 0.1$	95%
Anteil > 0.4	63%
Anteil > 0.8	38%
Anteil >1.0	26%

Interessant fällt auch ein Vergleich mit der kürzlich publizierten Studie von Lachenmaier et al. (20) aus. In dieser Studie lagen 22% der Proben aus dem Jahr 2003 und 40% der Proben aus dem Jahr 2004 über dem Richtwert Deutschlands von 0.8mg Ethylcarbamate/L. Allerdings ist zu bemerken, dass diese Studie eher auf die kleinen Distillerien ausgerichtet war und keine Beprobung von grossen Betrieben vorgenommen wurde. In der vorliegenden Studie wiesen vor der Belichtung nur 16% der Proben einen Gehalt von mehr als dem Richtwert Deutschlands auf, nach der Belichtung waren es 38%. In der erwähnten schweizerischen Studie aus den Jahren 1985 und 1986 lagen 38% ohne Belichtung über diesem Wert. Es lässt sich somit feststellen, dass die Massnahmen der Betriebe zur Reduktion des Ethylcarbamatgehalts Früchte tragen.

Die Zunahme des Ethylcarbamatgehalts nach der Belichtung kann immer noch beträchtlich sein (Tabelle 2), bei 20% aller Proben betrug er mehr als 1.0mg/L. 21% der

Destillate, die vor dem Belichten einen Ethylcarbamatgehalt von weniger als 1.0mg/L aufwiesen, überschreiten diesen Grenzwert potentiell bei unsachgemässer Lagerung in weissen Flaschen. Von den handelsüblichen Flaschen verhindern die dunkelgrünen („antikgrünen“) die Bildung von Ethylcarbamat am Effizientesten (unpublizierte Resultate D. Andrey). Da die Proben der vorliegenden Studie nicht vom Markt, sondern direkt beim Hersteller erhoben wurden, bleiben die Probleme der Lagerung weitgehend unerfasst.

Eine Cyanidkonzentration vor der Belichtung von weniger als 1mg/L Ethanol abs., welche bei 52 der 107 untersuchten Proben (49%) gemessen wurde, führt zu Destillaten, die den schweizerischen Grenzwert nicht überschreiten. Bei beiden Proben, in denen nach der Belichtung ein Wert über dem Grenzwert gemessen wurde, liegt die Grenzwertüberschreitung noch innerhalb der analytischen Messunsicherheit von 0.1mg/L. Somit kann der Brenner durch eine einfache und billige Bestimmung der Cyanidkonzentration unmittelbar nach der Destillation feststellen, ob ein bestimmtes Destillat potentiell den Grenzwert für Ethylcarbamat übersteigt oder nicht.

#### *Fragebogen zum Inland-Monitoring*

Die vorliegende Studie zeigt, dass auch ohne Katalysatortechnik Brände mit sehr tiefen Ethylcarbamatgehalten hergestellt werden können. Die Verwendung eines Katalysators schliesst aber Gehalte von mehr als 1.0mg/L nicht aus. Die Auswertung der Fragebogen zeigt deutlich, dass auch Anlagen, die mit Katalysator ausgerüstet sind, nur einwandfreie Destillate liefern, wenn sie sehr sorgfältig und korrekt gereinigt werden. Eine Reinigung mit Heisswasser nach jedem Brand und eine gelegentliche Feinreinigung mit Zitronensäure scheinen unabdingbar zu sein. Der Einsatz von Lauge reicht in der Regel nicht aus, um die weisse Schicht auf dem „Katalysator“, bei der es sich um an der Kupferoberfläche chemisch gebundenes Cyanid handelt, abzulösen. Die sehr unterschiedlichen Antworten auf die Frage der Reinigung zeigen deutlich auf, dass die gute Herstellungspraxis für das Brennen von auch bezüglich Ethylcarbamat einwandfreien Bränden noch nicht von allen Betrieben eingehalten wird. Dabei handelt es sich um Massnahmen, die keinen grossen (finanziellen) Aufwand bedeuten!

#### *Zollkampagne*

Der Umfang der im Rahmen der Zollkampagne untersuchten Proben war bedeutend kleiner als derjenige des Inland-Monitorings. Trotzdem zeigt sich, dass der durchschnittliche Ethylcarbamatgehalt mit 1.3mg/L deutlich über dem inländischer Brände (0.4mg/L) liegt. Allerdings ist das Bildungspotential von Ethylcarbamat der ausländischen Brände durch die Belichtung mit 0.3mg/L wesentlich tiefer als dasjenige der inländischen

Brände (0.8mg/L). Dieser Umstand und teilweise auch die hohen Gehalte ausländischer Ware sind auf falsche, d. h. dem Licht ausgesetzte Lagerung zurück zu führen.

### *Fazit*

Auch nach bald zwanzigjähriger Diskussion über das Thema Ethylcarbammat ist das Problem in den Steinobstbränden noch nicht gelöst. Allerdings ist doch ein Trend zu Bränden mit tieferen Gehalten feststellbar. Auch teure Nachrüstungen oder gar Neuanschaffungen von Brennhäfen garantieren nicht, dass damit bezüglich Ethylcarbammat einwandfreie Brände hergestellt werden. Eine Beachtung der vieldiskutierten guten Herstellungspraxis und einwandfreie Rohstoffe sind unabdingbar für die Herstellung gesetzeskonformer Destillate. Auch für kleine Betriebe sind dies Massnahmen, die ohne grossen finanziellen Aufwand eingehalten werden können. Dass es möglich ist, Brände mit Gehalten unter 0.1mg/L mit einer Anlage ohne Katalysator herzustellen, sollte die Anstrengungen in diese Richtung intensivieren. Auf eine Abfüllung der Destillate in dunkelgrüne Flaschen sollte nicht verzichtet werden. Eine einfache und billige Methode um festzustellen, ob ein Destillat bezüglich Ethylcarbammat den schweizerischen Grenzwert möglicherweise übersteigt, stellt die Bestimmung der Cyanidkonzentration vor der Belichtung dar. Liegt diese unter 1.0mg/L Ethanol abs., dann stellt die Einhaltung des Grenzwertes auch nach der Belichtung in der Regel kein Problem dar.

### **Zusammenfassung**

Ethylcarbammat (Urethan,  $\text{NH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ ) ist eine seit 1943 als kanzerogen bekannte Substanz, die in vielen fermentierten Lebensmitteln vorkommt. Konzentrationen, die für die Konsumenten toxikologisch relevant sind, werden in Steinobstdestillaten gefunden. In der Schweiz gilt seit 2003 ein Grenzwert von 1.0mg/L 40% (v/v) in Spirituosen. Im Rahmen eines Monitorings wurden 2004/2005 112 inländische und 19 ausländische Steinobstdestillate auf Ethylcarbammat und Cyanid, der wichtigsten Vorläufersubstanz von Ethylcarbammat in Spirituosen, untersucht. Die Ethylcarbammatkonzentrationen der inländischen Destillate schwankten zwischen <0.1mg/L und 2.8mg/L vor der Belichtung und zwischen <0.1mg/L und 18.5mg/L nach der Belichtung. 13% der Proben wiesen vor der Belichtung einen Ethylcarbammatgehalt von mehr als 1.0mg/L auf, nach der Belichtung wurden in 33% der Proben ein Gehalt von mehr als 1.0mg/L gemessen. 42% der ausländischen Proben wiesen vor der Belichtung eine Ethylcarbammatkonzentration von mehr als 1.0mg/L auf. Eine Cyanidkonzentration vor der Belichtung von weniger als 1mg/L Ethanol abs. führt zu Destillaten, die den schweizerischen Grenzwert nicht



überschreiten. Die Auswertung eines Fragebogens, der an die schweizerischen Brenner abgegeben wurde, ergab, dass die Beachtung der guten Herstellungspraxis für die Herstellung gesetzeskonformer Destillate unabdingbar ist.

#### **Résumé « Monitoring du carbamate d'éthyle dans des eaux-de-vie en 2004/2005 »**

Le carbamate d'éthyle (uréthane,  $\text{NH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ ), une substance connue pour être cancérigène depuis 1943, est présente dans des nombreux aliments fermentés. On en trouve des concentrations à caractère toxicologique pour les consommateurs dans les eaux-de-vie de fruits à noyau. La Suisse applique depuis 2003 à cette substance une valeur limite de 1,0 mg/l 40% (v/v) dans les spiritueux. En 2004/2005, 112 eaux-de-vie de fruits à noyau suisses et 19 produits étrangers ont, dans le cadre d'un monitoring, fait l'objet d'analyses à la recherche de carbamate d'éthyle mais aussi de cyanure, le principal précurseur du carbamate d'éthyle dans les spiritueux. Les concentrations en carbamate d'éthyle dans les eaux-de-vie suisses se situaient entre <0,1 mg/l et 2,8 mg/l avant exposition à la lumière et entre <0,1mg/l et 18,5 mg/l après exposition. 13% des échantillons faisaient état avant exposition d'une teneur en carbamate d'éthyle de plus de 1,0 mg/l et 33% de plus de 1,0 mg/l après exposition. Quant aux échantillons de produits étrangers, 42% ont fait apparaître des concentrations de plus de 1,0 mg/l avant exposition. Une concentration de cyanure avant exposition à la lumière qui est inférieure à 1 mg/l d'éthanol abs. produit des eau-de-vie qui respectent la valeur limite applicable en Suisse. L'évaluation d'un questionnaire remis aux distillateurs suisses a révélé que le respect des bonnes pratiques de fabrication était indispensable pour obtenir des eau-de-vie conformes à la législation.

#### **Summary "Monitoring of ethyl carbamate in stone fruit spirits in 2004 and 2005"**

Ethyl carbamate (urethane,  $\text{NH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ ) is known to be carcinogenic since 1943. It is widespread in fermented food and beverage. Toxicologically significant concentrations for consumers are found in stone fruit spirits. In 2003 Switzerland has established a maximum permissible value of 1.0mg/L in spirits. By means of a national monitoring study carried out in 2004 and 2005, 112 Swiss and 19 foreign stone fruit spirits have been analysed for their contents of ethyl carbamate and cyanide, the most important precursor substance of ethyl carbamate. The concentration of ethyl carbamate in Swiss stone fruit spirits varied between <0.1mg/L and 2.8mg/L before exposure to light and between <0.1mg/L and 18.5mg/L after light exposure. The ethyl carbamate levels of 13% of the samples were above the maximum permissible value of 1.0mg/L before light exposure and 33% after light exposure. In 42% of the foreign stone fruit spirits ethyl carbamate

levels of above 1.0mg/L before light exposure have been determined. Cyanide concentrations of less than 1mg/L ethanol abs. resulted in distillates which lay below the Swiss maximum permissible value. The evaluation of a questionnaire which was handed out to the Swiss distillers showed that the compliance to good manufacturing practice is crucial for the production of spirits conforming to the law.

**Keywords:** ethyl carbamate, urethane, cyanide, spirit, stone fruit spirit

## Literatur

- 1 *Nettleship A., Henshaw P.S., and Meyer H.L.:* Introduction of pulmonary tumours in mice with ethyl carbamate (urethane). *J. Natl. Cancer Inst.* 4, 309-319 (1943)
- 2 *Ought S.O.:* Ethylcarbamate in Fermented Beverages and Foods. *J. Agric. Food Chem.* 24, 323-331 (1976)
- 3 *Conacher H.B.S., and Page B.D.:* Ethyl carbamate in alcoholic beverages: A Canadian case history. Proceedings of Euro Food Tox II, Interdisciplinary Conference on Natural Toxicants in Food, Zurich, Switzerland, October 15-18, 1986, European Society of Toxicology, Schwerzenbach, Switzerland 237-242 (1986)
- 4 *Schlatter J. and Lutz W.K.:* The Carcinogenic Potential of Ethyl Carbamate (Urethane): Risk Assessment at Human Dietary Exposure Levels. *Fd. Chem. Toxic.* 28, 205-211 (1990)
- 5 *Zimmerli B. and Schlatter J.:* Ethylcarbamate: analytical methodology, occurrence, formation, biological activity and risk assessment. *Mutation Res.* 259, 325-350 (1991)
- 6 *Battaglia R., Conacher H.B.S. and Page B.D.:* Ethyl carbamate (urethane) in alcoholic beverages and foods: a review. *Food Addit. Contam.* 7(4), 477-496 (1990)
- 7 Ethylcarbamate (EC, Urethane) in Steinobstdestillaten: Stand des Wissens und gesetzliche Höchstmengenbegrenzung. *Bulletin des BAG* 29, 11 (1995)
- 8 Ethylcarbamate in Steinobstdestillaten: Stand der Abklärungen. *Bulletin des BAG* 31, 484 (1991)
- 9 *Hesford F.:* Massnahmen zur Verminderung des Ethylcarbamatgehalts in Steinobstbränden. *Kleinbrennerei* 6, 14-15 (1998)
- 10 *Dürr P.:* Einmaischen zum Brennen. *Schweiz. Z. Obst-Weinbau* 14, 333-335 (2000)
- 11 *EFSA:* Ethyl carbamate and hydrocyanic acid in food and beverages. *EFSA J.* 551, 1-44 (2007)
- 12 *Aresta M., Boscolo M., and Franco D.W.:* Copper (II) Catalysis in Cyanide Conversion into Ethyl Carbamate in Spirits and Relevant Reactions. *J. Agric. Food Chem.* 49, 2819-2824 (2001)
- 13 *Andrey D.:* A simple gas chromatography method for the determination of ethylcarbamate in spirits. *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* 185, 21-23 (1987)

- 14 *Dürr P.*: Ethylcarbamate in stone-fruit distillates. In: *Elaboration et connaissance des spiritueux: recherche de la qualité, tradition et innovation*. Cantagrel R. (Ed.). Lavoisier-Tec & Doc, Paris. 328-329 (1993)
- 15 *Baumann U., Zimmerli B.*: Beschleunigte Ethylcarbamatbildung in Spirituosen. *Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg.* 79, 175-185 (1988)
- 16 Schweizerisches Lebensmittelbuch Ausgabe Juli 2000, Kapitel 32, Untersuchungsmethode 10.1 Bestimmung des Ethylcarbamatgehalts in Spirituosen, GC, Anhang: Bildungspotential von Ethylcarbamat unter Lichteinfluss
- 17 *Bertrand A. et Barros P.*: Dosage du Carbamate d'Éthyle dans les Vins et les Eaux-de-Vie. *Conn. Vigne Vin* 22, 39-47 (1988)
- 18 Schweizerisches Lebensmittelbuch Ausgabe Juli 2000, Kapitel 32, Untersuchungsmethode 8 Bestimmung der Gesamtblausäure von Spirituosen, photometrisch
- 19 *Lachenmeier D.W., Frank W., and Kuballa T.*: Application of tandem mass spectrometry combined with gas chromatography to the routine analysis of ethyl carbamate in stone-fruit spirits. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 19, 108-122 (2005)
- 20 *Lachenmeier D.W., Schehl B., Kuballa T., Frank W., and Senn T.*: Retrospective trends and current status of ethyl carbamate in German stone-fruit spirits. *Food Addit. Contam.* 22(5), 397-405 (2005)