



ETHYLCARBAMAT

Ein Marker für schlechte Destillatqualität?

Ethylcarbamat ist als potenziell krebserregend eingestuft. Daher gelten Destillate mit mehr als 1 mg/Liter als nicht verkehrsfähig. Das betrifft vor allem Steinobstbrände. An der Lehr- und Versuchsanstalt für Wein- und Obstbau Weinsberg (LVWO) ist man der Frage nachgegangen, ob eine Beziehung zwischen dem Ethylcarbamatgehalt und der Destillatqualität besteht.

Ethylcarbamat, auch Urethan genannt, ist eine Substanz, die in Wein, Bier, Destillaten, aber auch in Brot, Joghurt und anderen Lebensmitteln vorkommt. Ethylcarbamat wurde zuerst im 19. Jahrhundert synthetisiert und findet bis heute Verwendung als Lösungsvermittler bei Pestiziden, in Kosmetika und in der Arzneistoffsynthese. In verschiedenen Studien wurden Ethylcarbamate karzinogene oder andere gesundheitsschädliche Wirkungen zugesprochen. Die

„ “
Für Ethylcarbamat existiert kein gesetzlicher Grenzwert.

Martin Pour Nikfardjam

IARC (World Health Organization's International Agency for Research on Cancer) hat daher Ethylcarbamate in die Gruppe 2A der Kanzerogene aufgenommen (IARC, 2010), die EU nahm Ethylcarbamate in die Kategorie 1B als „potenziell kanzerogen“ auf, genau wie auch Glyphosat und Acrylamid (EU, 2018).

Bis heute existiert in Deutschland allerdings kein gesetzlicher Grenzwert, aber die Empfehlung (EU) Nr. 2016/22 der Kommission zur Prävention und Reduzierung der Ethylcarbamatkonzentrationen weist darauf hin, dass bei Anwendung der guten Herstellungspraxis (GMP) ein Wert

von 1 mg/L Ethylcarbamate in Destillaten leicht unterschritten werden kann. Daher werden nach Verordnung (EG) Nr. 178/2002 Produkte als nicht mehr sicher für den Verbraucher angesehen, wenn ein Gehalt von 1 mg/L überschritten wird.

ENTSTEHUNG ETHYLCARBAMAT

Die Vorstufen von Ethylcarbamate können aus verschiedenen Stoffen zu unterschiedlichen Zeiten des Produktionsprozesses entstehen. Im Allgemeinen entsteht Ethylcarbamate aus der Reaktion von stickstoffhaltigen Substanzen, wie Harnstoff, der Aminosäure Citrullin oder Blausäure, mit Ethanol. Komplexe stickstoffhaltige Substanzen entstammen in der Regel dem Abbau von Aminosäuren, während die Blausäure aus dem Amygdalin der Fruchtkerne entsteht. Amygdalin kommt in unterschiedlichen Konzentrationen in Fruchtkernen vor: Pflaume (4.100 mg/100 g), Aprikose (2.394 mg/100 g), Kirsche (2.306 mg/100 g) und Apfel (739 mg/100 g). Das Amygdalin wird durch das in den Früchten enthaltene Enzymgemisch Emulsin gespalten, was zu zwei Molekülen Glucose, einem Molekül Benzaldehyd und einem Molekül Blausäure führt. Die Blausäure oxidiert in der Folge zu Cyansäure, welche dann mit Ethanol zu Ethylcarbamate reagiert. Dieser Prozess wird insbesondere durch UV-Licht induziert und kann daher auch erst einsetzen, wenn das abgefüllte Produkt sich bereits im Verkauf oder gar

schon beim Verbraucher befindet. In Gegenwart von Kupfer wird die Blausäure in Form von Komplexen gebunden und damit die Bildung von Ethylcarbamate verhindert. Daher sind die Destillationsgeräte vielfach aus Kupfer gefertigt, oder Kupfersalze werden vor der Destillation der Maische zugesetzt, um die Bildung von Ethylcarbamate zu verhindern. Tatsächlich ist aber immer noch eine zu harsche Behandlung der Kerne der Hauptgrund für die Bildung von Ethylcarbamate.

Tabelle 1: Ergebnisse der ANOVA ($p < 0.05$) auf Ethylcarbamate-Gehalt [$\mu\text{g/L}$] und Fruchtart

Frucht	Ethylcarbamate [$\mu\text{g/L}$]
Kirsche	287 a
Mirabelle	181 a
Pflaume	124 a
Pr > F (Model)	0,306
Signifikant	nein

Tabelle 2: Ergebnisse der ANOVA ($p < 0.05$) auf Ethylcarbamate-Gehalt [$\mu\text{g/L}$] und Medaille in der Landesprämierung-

Medaille	Ethylcarbamate [$\mu\text{g/L}$]
Gold	233 a
Silber	224 a
Bronze	136 a
Pr > F (Model)	0,598
Signifikant	nein

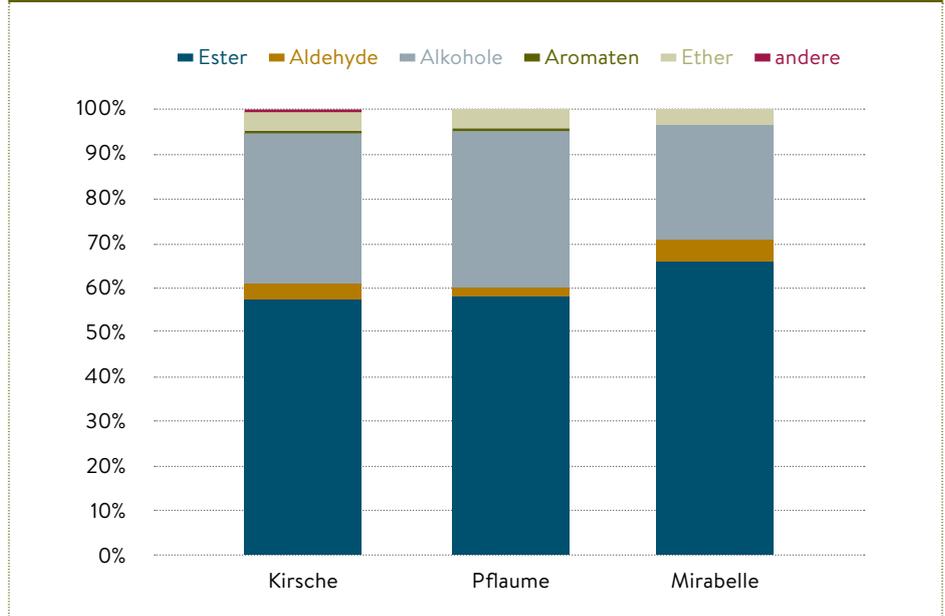
Aufgrund dieser Erkenntnisse stellte sich uns die Frage, ob ein hoher Gehalt an Benzaldehyd - bedingt durch eine verstärkte Kernextraktion - zwangsläufig auch ein erhöhtes Ethylcarbamat-Risiko mit sich bringt und ob das Aroma von Ethylcarbamat-haltigen Destillaten zwangsläufig durch negative Aromastoffe gekennzeichnet ist.

Für unsere Untersuchungen zogen wir daher 60 Destillate heran, die zum 2019er Wettbewerb des Landesverbands der Klein- und Obstbrenner Nord-Württemberg e. V. (Owen/Germany) eingereicht wurden, und eine Bronze-, Silber- oder Gold-Medaille im Rahmen dieses Wettbewerbs erhielten. Der Gehalt an Ethylcarbamat wurde mit Hochdruckflüssigkeitschromatographie (HPLC) bestimmt, die Aromastoffzusammensetzung analysierten wir mittels Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC/MS). Die Sensorik fand in unserem hauseigenen Sensorikstudio statt. Jeweils 13 Personen verkosteten die Proben nach dem DLG-5-Punkte-Schema. Darüber hinaus wurden die Proben auch einer quantitativen deskriptiven Sensorik unterzogen, wobei ein besonderer Schwerpunkt auf den Parametern „Benzaldehyd“ und „Fruchtigkeit“ lag. Die 60 Proben wurden in 14 Serien zu 4 oder 5 Proben codiert und in randomisierter Reihenfolge verkostet. Die Datenaufzeichnung und -auswertung erfolgte mit der Software Fizz, die statistische Auswertung der Analyse- und Sensorikdaten mit der Software XLStat.

ERGEBNISSE

Die Ergebnisse der HPLC-Analytik sind in Abbildung 1 als sogenannter Whisker-Boxplot dargestellt. Die Box entspricht dem Bereich, in dem die mittleren 50 % der Daten liegen. Der Mittelwert ist durch ein Kreuz, der Median durch einen horizontalen Strich innerhalb der Box dargestellt. Durch die Antennen werden die außerhalb der Box liegenden Werte dargestellt. Ausreißer sind gekennzeichnet durch Kreise, Extremwerte durch Sterne. Die Gehalte an Ethylcarbamat in den Proben reichten von nicht detektierbar bis 2.121 µg/L. Der Mittelwert lag bei 195 µg/L, die Standardabweichung bei 332 µg/L. Die im Mittel höchsten Gehalte zeigten die Kirschdestillate mit einem Wert von 287 µg/L. Die niedrigsten mittleren Gehalte konnten in Pflaumen mit 124 µg/L detektiert werden. Diese Ergebnisse sind

Abbildung 2: Prozentuale Zusammensetzung der Aromastoffe in den untersuchten Destillaten [% der Gesamtfläche in GC/MS-Analyse]



somit in guter Übereinstimmung mit bereits publizierten Werten.

Nur zwei der 60 Proben lagen über dem Grenzwert von 1 mg/L: ein Kirschdestillat mit 2.121 µg/L und ein Mirabellengeist mit 1.069 µg/L. Dies entspricht einem Anteil von 3,3% der gesamten Proben. Eine statistische Analyse der Daten (ANOVA) führte keine signifikanten Unterschiede zwischen den Früchten hinsichtlich Ethylcarbamat-Gehalt zutage, auch wenn die Ethylcarbamat-Gehalte in Kirschprodukten mehr als doppelt so hoch waren wie in Pflaumen-Produkten (Tabelle 1). Betrachtet man die Herkunft der Proben, konnte in der Region Ost-Württemberg um die Stadt Heidenheim eine Häufung von Proben mit hohen Ethylcarbamat-Gehalten

festgestellt werden. In dieser Region werden vielfach noch keine Kupfer-Katalysatoren zum Abbinden der Blausäure verwendet, was die höheren Gehalte an Ethylcarbamat erklären könnte. Sehr interessant war die Tatsache, dass Destillate mit höheren Medaillenrängen tendenziell auch höhere Gehalte an Ethylcarbamat aufwiesen. Zwar war dieser Trend nicht statistisch gesehen signifikant, fiel aber insbesondere im Vergleich Bronze- gegen Goldmedaille auf (Tabelle 2).

AROMAZUSAMMENSETZUNG

Den Hauptteil des Aromas bildet die Stoffgruppe der Ester, gefolgt von Alkoholen, Ethern und Aldehyden (Abbildung 1).

Carl
123 x 65 mm
4c

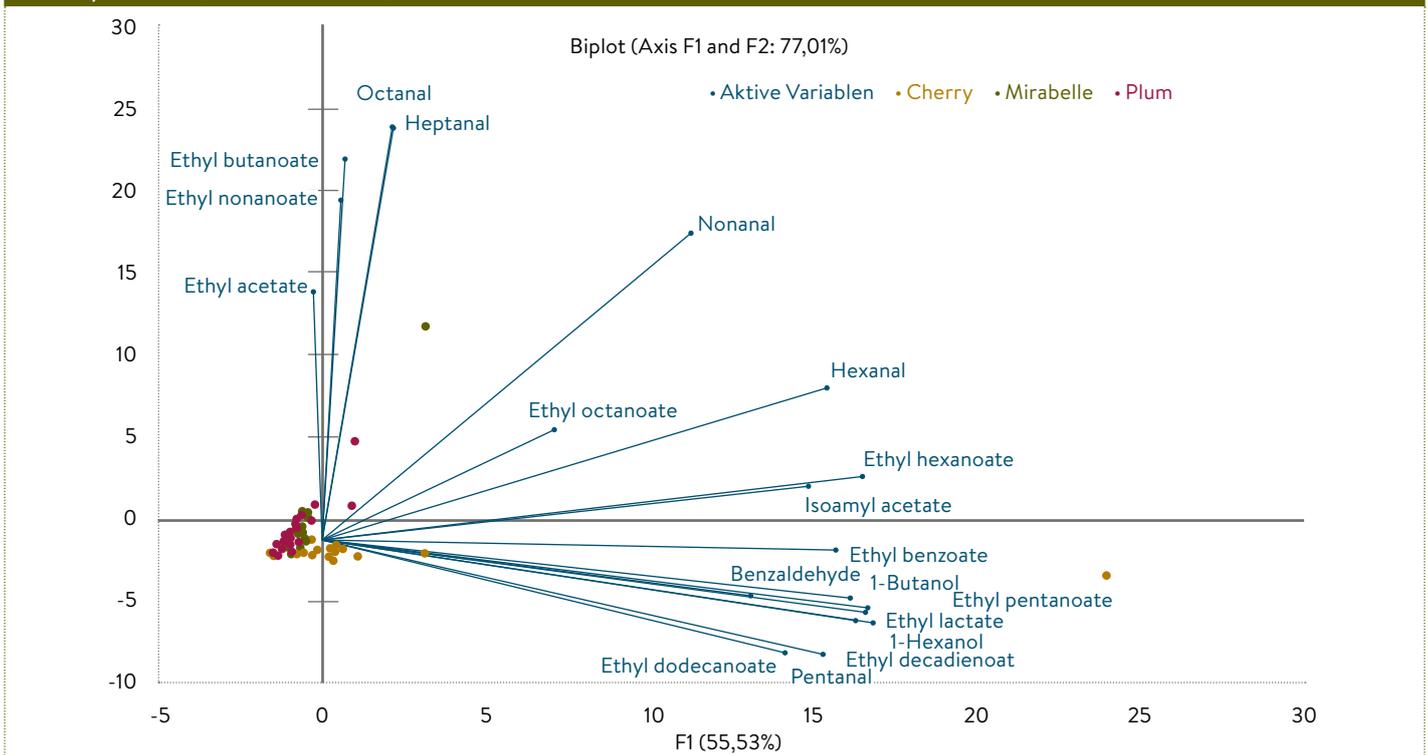
Tabelle 3: Ergebnisse der ANOVA ($p < 0,05$) auf verschiedene Sensorikattribute bei unterschiedlichen Medaillenrängen

	Aroma Benzaldehyd	Aroma Fruchtintensität	DLG 5 Punkte	Geschmack Benzaldehyd	Geschmack Fruchtintensität
Gold	2,638 b	2,412 a	2,901 ab	2,118 a	2,000 a
Silber	1,869 a	2,349 a	3,011 b	1,782 a	1,998 a
Bronze	1,885 a	2,177 a	2,686 a	1,793 a	1,720 a
Pr > F(Model)	0,032	0,555	0,204	0,033	0,078
Signifikant	Ja	Nein	Nein	Ja	nein

„ “
 Blindtext Werte sind wichtig, Text Zuckergehalt und Blindtext des Blind

Vorname Name

Abbildung 4: Hauptkomponentenanalyse der Destillate, nur die wichtigsten Einflussfaktoren sind dargestellt (Cherry: Kirsche; Plum: Pflaume; Mirabelle: Mirabelle)



Dies stimmt gut mit bereits publizierten Daten überein. Eine auf Basis dieser Analysedaten durchgeführte Hauptkomponentenanalyse konnte keine Trennung der Früchte aufgrund ihrer Aromastoffzusammensetzung erreichen. Es kam sogar teilweise zu starken Überlappungen der Bereiche, besonders bei Pflaume und Mirabelle. Dies ist allerdings auch nicht verwunderlich, da beide Früchte nahe Verwandte sind: Pflaume *Prunus domestica* subsp. *Domestica* und Mirabelle *Prunus domestica* subsp. *Syriaca*. Kirsche ließ sich hingegen gut von den anderen beiden Früchten separieren.

Mirabellen sind laut Hauptkomponentenanalyse insbesondere gekennzeichnet durch Octanal, Heptanal, Ethylbutanoat, Ethylnonanoat und Ethylacetat (Abbildung 2). Diese Stoffe führen zu Aromaein-

drücken, wie Zitrus, Honig, fruchtig und fettig. Insbesondere die an Orangen erinnernde Substanz Nonanal ist eine charakteristische Komponente, die zur Abtrennung von Pflaumen führt.

Pflaumen sind nach unseren Untersuchungen besonders geprägt durch Isoamylacetat und Ethylhexanoat. Beide Verbindungen weisen deutliche Noten nach Bananen und Ananas auf. Es kann vermutet werden, dass sich die Früchte, die zur Herstellung dieser Produkte herangezogen wurden, in einem besonders reifen Zustand befanden, da keine grünen Aromen in größeren Mengen in den Proben detektiert werden konnten.

Eine ganze Reihe von Substanzen ist für die Trennung von Kirschdestillaten von den anderen beiden Gruppen verantwortlich. Besonders die Ethylester Ethylocta-

noat, Ethyldecanoat, Ethyldodecanoat, Ethylpentanoat und Pentanal sowie 1,1-Diethoxyethan sind in diesem Zusammenhang erwähnenswert. Während die Ethylester hauptsächlich zur fruchtigen Note beitragen, zeigen die beiden letztgenannten Substanzen eher scharfe und grüne Noten. Dies deckt sich gut mit bisher publizierten Daten.

Sehr interessant war in diesem Zusammenhang, dass Benzaldehyd nur bei Kirsche einen signifikanten Einfluss auf die Trennung der Gruppen hatte. Ist doch die Substanz fruchtübergreifend bedeutend für das Aroma von Steinfrüchten.

Eine mit allen Analysedaten durchgeführte Korrelationsanalyse konnte keine Zusammenhänge zwischen Ethylcarbamaten und den einzelnen Aromastoffen oder Benzaldehyd im Besonderen herstellen.

Die Bildung dieser Substanzen läuft folglich unabhängig voneinander.

SENSORIK

Es ergab sich eine gute Korrelation zwischen Benzaldehyd und den Sensorikergebnissen. Besonders bei Pflaume und Mirabelle zeigten sich hohe Gehalte an Benzaldehyd, wenn die Produkte hohe Punktzahlen in der Sensorik erhielten und eine Gold- oder Silbermedaille im Landeswettbewerb erreichten (Tabelle 3). Die Substanz spielt somit eine wichtige, qualitätsentscheidende Rolle in Bezug auf Geruch, Geschmack und die sensorische Bewertung in Wettbewerbssituationen.

DISKUSSION

Eine unserer Vermutungen für dieses Projekt war, dass eine zu starke Beanspruchung der Kerne während der Herstellung unweigerlich auch zu höheren Ethylcarbammat-Gehalten führen könnte. Durch eine harsche Kernbehandlung sollte auch das Gesamtaroma negativ beeinträchtigt werden. Aber hohe Ethylcarbammat-Gehalte können unseren Untersuchungen zufolge nicht als Marker für eine schlechte Produktqualität herangezogen werden, da Produkte mit hohen Ethylcarbammat-Gehalten nicht automatisch sensorisch abgewertet wurden. Tatsächlich zeigten einige sehr positiv bewertete Destillate auch recht hohe Gehalte an Ethylcarbammat.

Darüber hinaus konnte keine Korrela-

tion zwischen Ethylcarbammat und Benzaldehyd gefunden werden. Das führt zu den folgenden Vermutungen: Erstens könnte Ethylcarbammat auch aus anderen Vorstufen als Amygdalin entstanden sein, zum Beispiel aus Harnstoff. Zweitens könnte Kupfer einen Teil der Blausäure abgeben haben, aber eben nicht vollständig. Drittens – und weitaus am interessantesten – da aus einem Molekül Amygdalin bei der Spaltung je ein Molekül Benzaldehyd und ein Molekül Blausäure entsteht, sollte eine klare Korrelation zwischen Benzaldehyd und Ethylcarbammat-Gehalt bestehen. Dem ist jedoch nicht so.

Auch zu anderen Aromastoffen als Benzaldehyd ergaben sich keine Korrelationen mit Ethylcarbammat. Die Bildung dieser Stoffe läuft folglich unabhängig voneinander. Zwangsläufige Rückschlüsse von Gehalten einzelner Aromen auf Ethylcarbammat-Gehalte und umgekehrt sind somit nicht möglich.

FAZIT

Als Fazit kann festgehalten werden, dass von 60 untersuchten Proben nur zwei (= 3,3 %) den Grenzwert von 1 mg/L überschritten. Laut statistischer Auswertung aller Daten ergibt sich keinerlei Korrelation zwischen den untersuchten Aromastoffen und Ethylcarbammat. Daher können hohe Gehalte an Benzaldehyd oder andere Aromastoffe als Marker für eine relativ starke Kernbeanspruchung nicht als Indiz für potentiell hohe Ethylcarbammat-Gehalte

herangezogen werden. Darüber hinaus zeigt sich keine negative Korrelation zwischen der Sensorik und den Gehalten an Ethylcarbammat. Destillate mit hohen Ethylcarbammat-Gehalten können daher durchaus positive Bewertungen Wettbewerben erhalten. Ethylcarbammat allein eignet sich daher nicht als zuverlässiger Marker für schlechte Aromaqualität, und umgekehrt deutet eine schlechte Aromaqualität nicht automatisch auf hohe Ethylcarbammat-Gehalte hin.

Text/Grafik: **Martin Pour Nikfardjam et al.**

Bild: **Philipp Schwarz**



**Martin Pour
Nikfardjam**

Dr. Martin Pour Nikfardjam leitet an der Staatlichen Lehr- und Versuchsanstalt für Wein- und Obstbau Weinsberg (LWVO) in der Abteilung für Frucht- und Weintechnologie die Analytik.

Danksagung

Die Autoren bedanken sich bei Jürgen Belz für die Mithilfe im Rahmen dieses Projektes und dem Landesverband der Klein- und Obstbrenner Nord-Württemberg e.V. für die Bereitstellung der Proben.

Unicobres
186 x 86 mm
4c