

Beschleunigte Ethylcarbamatbildung in Spirituosen = Accelerated formation of ethyl carbamate in spirits

Autor(en): **Baumann, U. / Zimmerli, B.**

Objektyp: **Article**

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

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

Heft 2

PDF erstellt am: **21.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-982583>

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.

Beschleunigte Ethylcarbamatbildung in Spirituosen

Accelerated Formation of Ethyl Carbamate in Spirits

U. Baumann und *B. Zimmerli*
Bundesamt für Gesundheitswesen, Bern

Einleitung

Seit 1985 ist bekannt, dass Ethylcarbamat, eine im Tierversuch kanzerogene Substanz, in alkoholischen Getränken vorkommen kann (1). Relativ hohe Ethylcarbamatgehalte, bis zu mehreren mg/l, konnten in *Steinobstdestillaten* nachgewiesen werden (2–6). Bald wurde erkannt, dass die Ethylcarbamatbildung grösstenteils erst im Destillat unter dem Einfluss des Lichtes stattfindet (5, 7). Diese lichtabhängige Ethylcarbamatbildung ist ein relativ langsamer Prozess, der auch nach Lagerzeiten am Tageslicht von 100 Tagen meist noch nicht abgeschlossen ist (7). Um den Konsumenten vor dem unerwünschten Stoff zu schützen, genügt es unseres Erachtens nicht, den bereits im Verkaufsprodukt vorhandenen Ethylcarbamatgehalt als alleiniges Kriterium für die Beurteilung zu verwenden, sondern es sollte der potentielle, das heisst der unter dem Einfluss des Lichtes erst entstehende Ethylcarbamatanteil für die Beurteilung mitberücksichtigt werden. Ziel dieser Arbeit war es, eine Methode zu finden, die den Gesamtethylcarbamatgehalt, das heisst die Summe des präformierten und potentiellen Anteils, zu bestimmen gestattet. Eine solche Methode würde ferner erlauben, neuere technologische Verfahren zur Herstellung ethylcarbamatarmer, lichtstabiler Spirituosen, kurzfristig auf ihre Tauglichkeit zu evaluieren.

Analytik

Urethanbestimmungen

Zur Bestimmung der Urethangehalte kam die Methode von *Baumann* und *Zimmerli* (2) sowie das Clean-up-Verfahren von *Andrey* (3) zur Anwendung.

Resultate und Diskussion

Lichtinduzierte Ethylcarbamatbildung

Wie einleitend erwähnt, findet in dem Tageslicht ausgesetzten Steinobstdestillaten meist eine drastische Erhöhung des Ethylcarbamatgehaltes statt. Diese Zunahme ist trotz Lagerzeiten am Tageslicht von 100 Tagen im typischen Fall nicht abgeschlossen (7). In Tabelle 1, Kolonne 4, und Tabelle 2, Kolonne 3, sind Ethylcarbamatgehalte angegeben, die sich in Steinobstdestillaten nach 120tägiger Lagerzeit an einem nach Osten ausgerichteten Fenster einstellten.

Da für die Beurteilung eines Produktes der lichtinduzierbare Ethylcarbamatanteil mitberücksichtigt werden sollte, die dafür nötigen Tageslichtexpositionszeiten jedoch sehr lange sind, suchten wir Lichtquellen, unter deren Einfluss die photochemische Ethylcarbamatbildung beschleunigt abläuft.

Belichtung mit Quecksilber-Hochdrucktauchlampe

Erste Versuche wurden mit einer Quecksilber-Hochdrucktauchlampe (Heraeus TQ 150 Bestell-Nr. 001 725) mit Glastauchrohr (Heraeus Bestell-Nr. 003 329) und Quarzkühlrohr (Heraeus Bestell-Nr. 003 333) mit Vorschaltgerät (Heraeus Bestell-Nr. 015 378) durchgeführt. Die mit Leitungswasser gekühlte Lampe tauchte dabei in ein Zentrifugenglas mit einem inneren Durchmesser von 50 mm und einer Höhe von 150 mm enthaltend 80 ml Spirituosenprobe. Während der Belichtung wurden die Proben mit Hilfe eines Magnetrührers gerührt. Durch die gekühlte Lampe stellte sich während der Belichtung in der Spirituosenprobe jeweils eine Temperatur von 18 °C ein. In Abbildung 1 ist die Ethylcarbamatkonzentration in einem Kirsch in Abhängigkeit der Belichtungsdauer dargestellt.

Interessant ist die Tatsache, dass in den Proben, die durch Belichtung bei 18 °C erhalten wurden, die Ethylcarbamatkonzentrationen auch im Dunkeln weiter anstiegen. Die nach Dunkelreaktionszeiten von 24 Stunden resultierenden Ethylcarbamatgehalte sind ebenfalls in Abbildung 1 eingetragen. Offensichtlich wurden unter dem Einfluss der intensiven Belichtung Zwischenprodukte gebildet (vermutlich Peroxide (7)), die in einer nachfolgenden Dunkelreaktion zu Ethylcarbamat führten. Um die Dunkelreaktion beschleunigt ablaufen zu lassen, erfolgte hierauf die Belichtung bei 60°. Zu diesem Zweck wurden die zu belichtenden Proben in Schliffreagenzgläser gefüllt, die Gläser mit Schliffstopfen verschlossen und mit Hilfe eines Drahtes am Kühlrohr der Lampe fixiert. Zur Thermostatisierung wurde das Ganze in einen Thermostaten mit 60grädigem Wasser gestellt. Durch die Temperaturerhöhung in den Kirschproben von 18 auf 60 ° konnte tatsächlich die Ethylcarbamatbildung stark beschleunigt werden (siehe Abb. 1). In den auf diese Weise bestrahlten Kirschproben fanden beim Lagern im Dunkeln keine Ethylcarbamatkonzentrationserhöhungen mehr statt.

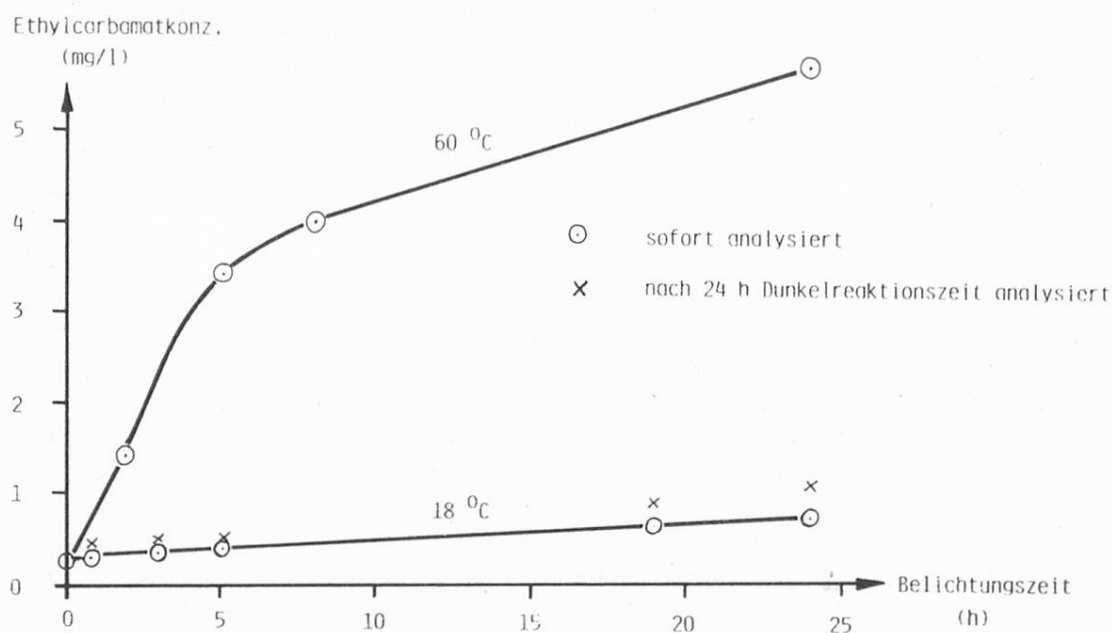


Abb. 1. Ethylcarbamatbildung in einer Kirschprobe unter dem Einfluss des Lichtes einer Quecksilber-Hochdrucktauchlampe bei verschiedenen Temperaturen

Im weiteren wurden verschiedene Steinobstdestillate 24 Stunden bei 60 Grad dem Licht der Quecksilber-Hochdrucktauchlampe ausgesetzt. Die dabei erhaltenen Ethylcarbamatgehalte sind in Tabelle 1, Kolonne 5, bzw. Tabelle 2, Kolonne 4, zusammengestellt.

Auf der weiteren Suche nach einem geeigneten Simulationsexperiment für die tageslichtabhängige Ethylcarbamatbildung machte uns *Andrey* (11) auf die Tauglichkeit einer Philips-Sparlampe aufmerksam.

Belichtung mit Philips-Sparlampe PL-11

Die exakte Versuchsanordnung kann der untenstehenden Abbildung 2 entnommen werden. Während der Belichtung stellt sich in der Belichtungsbox eine Temperatur von 30 ± 2 Grad ein.

Die nach 7tägiger Belichtung mit der Sparlampe resultierenden Ethylcarbamatkonzentrationen sind in Tabelle 1, Kolonne 6, und Tabelle 2, Kolonne 5, zusammengefasst. Nach der 7tägigen Belichtung stellten sich Ethylcarbamatkonzentrationen ein, die in der Grössenordnung den nach 120tägiger Tageslichtexposition zu beobachtenden in etwa entsprachen.

Durch Chemikalien beschleunigte Urethanbildung

Ascorbinsäure

Als Arbeitshypothese wurde von uns vorgeschlagen, dass Ascorbinsäure allenfalls ein taugliches Mittel sein könnte, vicinale Dicarbonylverbindungen, die

nach unserer Ansicht massgeblich an der lichtabhängigen Ethylcarbamatbildung beteiligt sind (10), zu den entsprechenden Glycolen zu reduzieren. Entsprechende Versuche waren jedoch nicht erfolgreich. Vielmehr stellte *Tanner* (8) fest, dass nach Zugabe von Ascorbinsäure zu Steinobstdestillaten eine bereits im Dunkeln bei Zimmertemperatur ablaufende Ethylcarbamatbildung stattfindet. Diese Erkenntnis wurde in der Folge von *Tanner* (8) für ein Verfahren verwendet, ethylcarbamatarme, lichtstabile Steinobstdestillate zu gewinnen. Bei der ascorbinsäureabhängigen Ethylcarbamatbildung handelt es sich um eine langsame, Wochen beanspruchende Reaktion. Es wurde deshalb versucht, diese Reaktion durch Erhöhen der Temperatur beschleunigt ablaufen zu lassen. Es zeigte sich, dass in Kirschproben, die mit 5 g Ascorbinsäure pro Liter versetzt wurden, bereits nach 2stündigem Erwärmen im strömendem Wasserdampf ein Ethylcarbamatplateauwert erreicht wurde. In Tabelle 1, Kolonne 7, und Tabelle 2, Kolonne 6, sind so erhaltene Ethylcarbamatkonzentrationen in Steinobstdestillaten zusammengestellt.

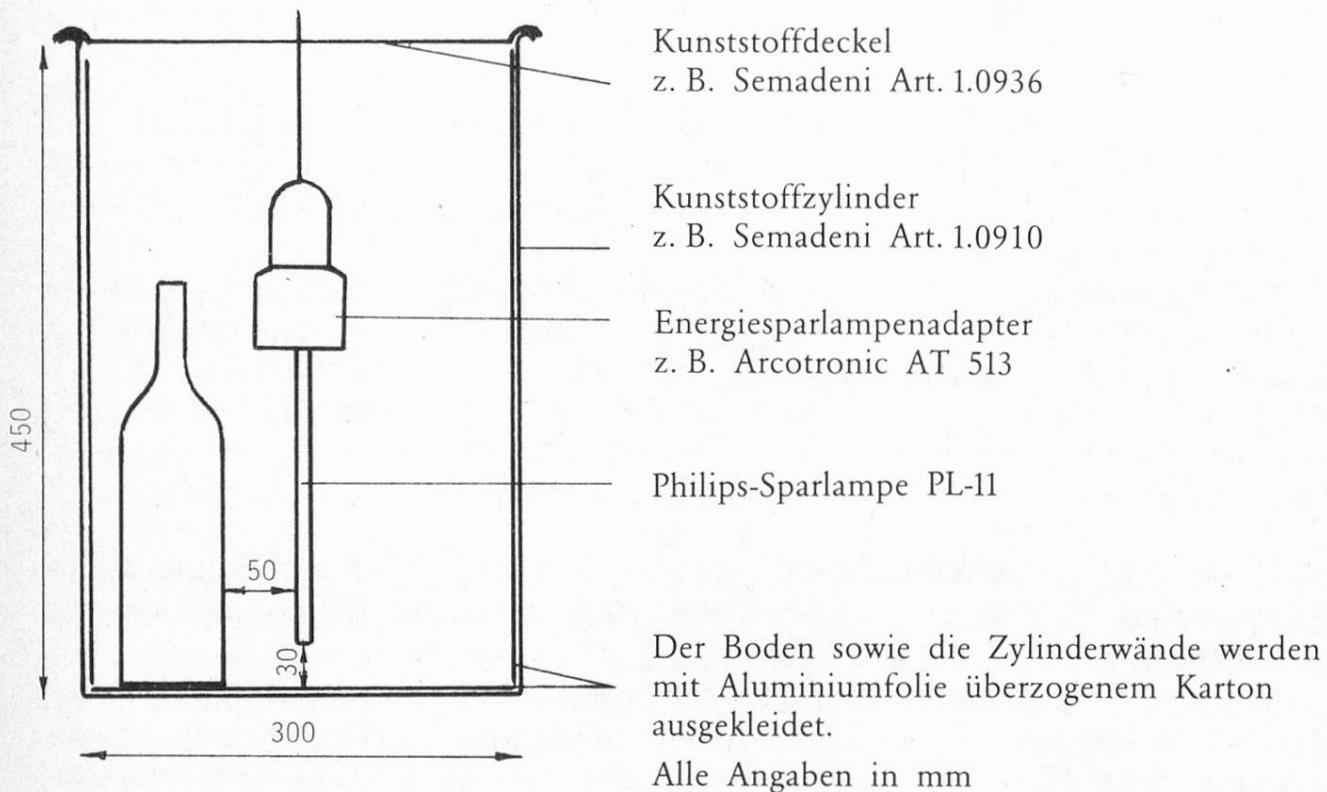


Abb. 2. Belichtungsbox für die beschleunigte Ethylcarbamatbildung

Wasserstoffperoxid

Nach Beobachtungen von *Tanner* (9) vermag Peressigsäure die Ethylcarbamatbildung in Steinobstbranntweinen auszulösen. In Analogie dazu versuchten wir, die Ethylcarbamatbildung durch Zugaben von Wasserstoffperoxid einzuleiten. Tatsächlich findet unter dem Einfluss des Wasserstoffperoxids in Steinobstdestil-

laten bei Zimmertemperatur ein allmählicher Anstieg der Ethylcarbamatkonzentration statt. Zur Beschleunigung dieser Reaktion wurden die 1% Wasserstoffperoxid enthaltenden Proben gut verschlossen im strömenden Wasserdampf erwärmt. Bereits nach Erhitzungszeiten von 2 Stunden resultierten meist Ethylcarbamatplateauwerte. Entsprechend erhaltene Daten sind aus Tabelle 1, Kolonne 8, ersichtlich.

Methylglyoxal

Dass Methylglyoxal in Ethanol und Blausäure enthaltenden Lösungen zur Bildung von Ethylcarbamat führt, wurde früher gezeigt (10). In mit Methylglyoxal versetzten Steinobstdestillaten fand dementsprechend ein Anstieg der Ethylcarbamatkonzentration statt. Werden Spirituosen mit 1% Methylglyoxal versetzt und die Mischung gut verschlossen 2 Stunden im strömenden Wasserdampf erwärmt, resultieren meist Ethylcarbamatplateauwerte. In Tabelle 1, Kolonne 9, sind entsprechend erhaltene Werte zusammengestellt.

Schlussfolgerungen

Wie aus Tabelle 1 ersichtlich, existieren verschiedene Möglichkeiten, die Ethylcarbamatbildung in Spirituosen beschleunigt ablaufen zu lassen.

Um dasjenige Verfahren herauszufinden, das die tageslichtabhängige Ethylcarbamatbildung am besten simuliert, wurden die jeweils erhaltenen Ethylcarbamatkonzentrationen mit den nach 120tägiger Tageslichtexposition resultierenden verglichen. So erhaltene Korrelationskoeffizienten sind am Schluss der Tabelle 1 angeführt. Mit einem Korrelationskoeffizienten von 0,82 erwies sich die Belichtung mit der Philips-Sparlampe PL-11 als geeignetstes Simulationsexperiment. Unter dem Licht der Sparlampe erfolgte die Ethylcarbamatbildung ca. 10mal schneller als am Tageslicht.

Im weiteren wurden die jeweils erhaltenen Ethylcarbamatkonzentrationen mit den entsprechenden Gesamtblausäuregehalten korreliert. Überraschenderweise ergaben sich ausgezeichnete Korrelationen, sowohl bei der Belichtung mit der Quecksilber-Hochdrucktauchlampe als auch bei den mit Chemikalien induzierten Ethylcarbamatbildungen (siehe Tabelle 1), das heisst, diese Verfahren spiegeln im wesentlichen den Gesamtblausäuregehalt wieder. Die sehr schlechte Korrelation der sich am Tageslicht bzw. am Licht der Sparlampe einstellenden Ethylcarbamatkonzentrationen mit den entsprechenden Gesamtblausäuregehalten legen die Vermutung nahe, dass dabei weitere Stoffe für die Ethylcarbamatbildung geschwindigkeitsbestimmend sind.

Beurteilung von Steinobstdestillaten, die nach Spezialverfahren gewonnen wurden

Steinobstdestillate, die nach der Ascorbinsäuremethode gewonnen wurden

Wie erwähnt, publizierte *Tanner* ein Verfahren, mit dem ethylcarbamatarme, lichtstabile, organoleptisch einwandfreie Spirituosen hergestellt werden können

(8). Das Prinzip der Methode besteht darin, dass den nach herkömmlichen Verfahren hergestellten Steinobstdestillaten 5 g Ascorbinsäure pro Liter zugesetzt werden und dass nach einer Lagerzeit von 4–5 Wochen im Dunkeln erneut destilliert wird.

Tabelle 1. Beschleunigte Ethylcarbamatbildung in Steinobstdestillaten

Kolonnen-Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Probe	Blau- säure ¹ (mg/l)	Diac. ² (mg/l)	Ethylcarbamatkonzentration (mg/l)						Methyl- glyoxal
			direkt	Tagesl. 120 d	Hg-L. 24 h	PL-11 7 d	Ascorb.	H ₂ O ₂	
Mirabellen	3,6	1,3	1,7	4,7	3,5	4,3	2,2	2,1	3,1
Aprikosen	8,6	1,7	1,1	3,6	6,1	2,8	2,0	3,5	4,1
Zwetschgcn	3,4	4,6	0,8	3,6	3,0	3,4	1,6	1,3	2,3
Pflümli	7,0	1,9	0,9	6,8	5,1	3,8	2,1	2,5	4,3
Kirsch 1	5,6	2,7	0,4	1,5	2,9	1,5	1,2	2,0	2,4
Kirsch 2	7,8	5,4	0,2	3,9	5,2	2,6	2,4	1,7	3,6
Kirsch 3	1,6	2,7	0,3	2,7	2,0	2,7	1,0	0,7	1,2
Kirsch 4	5,8	2,1	0,2	3,3	3,5	1,8	2,0	0,7	2,7
Kirsch 5	5,8	2,0	0,3	2,5	2,8	1,7	1,7	2,3	3,4
Kirsch 6	20,4	8,2	0,2	4,8	7,9	3,1	4,6	10,8	7,1
Kirsch 7	20,4	7,3	0,2	4,4	8,0	3,4	4,9	11,6	8,1
Kirsch 8	20,0	6,9	0,2	5,6	8,9	4,0	4,8	10,9	7,9
Korrelation mit den Ethylcarbamat- konzentrationen nach 120 d Tageslichtexp. Korrelationskoeffizienten					0,61	0,82	0,56	0,44	0,58
Korrelation mit den Gesamt- blausäurekonzentrationen Korrelationskoeffizienten				0,45	0,95	0,31	0,97	0,98	0,98

¹ Die Bestimmung der Gesamtblausäure erfolgte nach Lit. 12.

² Die Bestimmung des Diacetylgehaltes erfolgte nach Lit. 13.

In der folgenden Tabelle 2 sind Blausäure- bzw. Ethylcarbamatgehalte in mit Ascorbinsäure (A) hergestellten Spirituosen den entsprechenden ohne Ascorbinsäure (T) gewonnenen, gegenübergestellt.

Durch die Anwendung der Ascorbinsäure werden die Blausäure- sowie die Ethylcarbamatgehalte massiv verringert. Trotz der Belichtung der Proben in 50-ml-Klarglaszylinder in der auf Seite 178 beschriebenen Belichtungsbox stiegen die Ethylcarbamatgehalte in keinem Fall über 0,4 mg/l. In den entsprechenden

traditionellen Proben wurden nach der Belichtung Ethylcarbamatkonzentrationen festgestellt, die regelmässig über 0,4 mg/l lagen, im Mittel bei 1,7 mg/l.

Tabelle 2. Beschleunigte Ethylcarbamatbildung in traditionell (T) und unter Verwendung von Ascorbinsäure (A) hergestellten Steinobstdestillaten

Kolonnen-Nr.	1	2	3	4	5	6	
Probe	Blau- säure ² (mg/l)	direkt	Ethylcarbamatkonzentration (mg/l)				
			Tagesl. 120 d	Hg-L. 24 h	PL-II 7 d	Ascorb.	
Pflümli T	1,5	0,27	1,4	1,8	1,1	1,8	
Pflümli A	0,2	0,04	0,3	0,3	0,3	0,2	
Zwetschgenw. 1 T	1,8	0,13	0,9	1,3	0,5	1,5	
Zwetschgenw. 1 A	0,1	0,07	0,2	0,3	0,2	0,1	
Zwetschgenw. 2 T	3,2	2,20			3,0		
Zwetschgenw. 2 A	0,3	0,29			0,4		
Zwetschgenw. 3 T	3,1	2,06			2,9		
Zwetschgenw. 3 A	0,2	0,24			0,4		
Kirsch 1 T	3,1	0,32	1,1	2,3	0,7	2,7	
Kirsch 1 A	0,1	0,07	0,2	0,1	0,1	0,1	
Kirsch 2 T	2,6	0,2		1,6	0,7	2,2	
Kirsch 2 A	0,1	0,1		0,2	0,1	0,2	
Kirsch 3 T	6,4	0,59			2,8		
Kirsch 3 A	nn ¹	0,08			0,1		
Kirsch 4 T	0,4	0,87			1,5		
Kirsch 4 A	nn	0,06			0,1		
Kirsch 5 T	0,2	1,82			1,8		
Kirsch 5 A	nn	0,07			0,1		
Korrelation mit den Ethylcarbamatkonzentrationen nach 120 d Tageslichtexp.							
Korrelationskoeffizienten					0,93	0,96	0,90
Korrelation mit den Gesamtblausäurekonzentrationen							
Korrelationskoeffizienten				0,81	0,95	0,73	0,98

¹ nn = <0,1 mg/l.

² Die Bestimmung der Gesamtblausäure erfolgte nach Lit. 12.

Steinobstdestillate erhalten durch Destillation über eine Kupfer-Raschigringkolonne

Ritzmann und Fäß (14) gelang es, durch Verwendung von mit Kupfer-Raschigring-gefüllten Destillationskolonnen ethylcarbamatar- und blausäurearme Destillate zu erhalten. Die so gewonnenen Produkte wiesen sehr tiefe Blausäurekonzentrationen auf und zeigten auch bei Tageslichtexposition nur sehr geringe Ethylcarbamatzuwachsraten (14).

Nach dem beschriebenen Verfahren erhaltene Proben sowie entsprechende Vergleichsproben wurden auf 40 Vol.-% Ethanol verdünnt und in 50-ml-Klarglaszylinder 7 Tage in die Belichtungsbox gestellt (siehe Seite 178). In Tabelle 3 sind die so erhaltenen Daten zusammengestellt.

Tabelle 3. Lichtstabilität von Kirschproben, die über eine Kupfer-Raschigringkolonne destilliert wurden

Probe	Ethylcarbamatkonzentration (mg/l)	
	direkt	PL-11 7 d
Kirsch 1 traditionell	0,46	1,29
Kirsch 1 über Kupfer-Dest.-Kolonne	-	0,05
Kirsch 2 traditionell	0,24	0,59
Kirsch 2 über Kupfer-Dest.-Kolonne	-	0,08

- = nicht gemessen

Die mit der Kupfer-Raschigringkolonne erhaltenen Produkte erwiesen sich auch unter dem harten Belichtungstest in der Belichtungsbox als ausserordentlich lichtstabil.

Bemerkungen zu den Spezialverfahren

Sowohl das Ascorbinsäureverfahren nach Tanner (8) als auch die Destillation über eine Kupfer-Raschigringkolonne nach Ritzmann und Fäß (14) ergaben ethylcarbamat- und blausäurearme, lichtstabile Produkte. Durch das weitgehende Fehlen des bei der lichtabhängigen Ethylcarbamatbildung beteiligten Eduktes Blausäure stellt die Lichtbeständigkeit dieser Spirituosen keine Überraschung dar. Vielmehr scheint die Frage berechtigt, ob die potentielle Ethylcarbamatbildung nicht einfacher über eine Gesamtblausäurebestimmung beurteilt werden könnte als über ein Belichtungsexperiment, was auch schon vorgeschlagen wurde (15, 16). Diese Vorgehensweise würde allerdings dazu führen, dass nur neue technologische Verfahren zur Gewinnung ethylcarbamatarmer, lichtstabiler Spirituosen erfolgreich wären, die lediglich auf der Reduktion des Eduktes Blausäure basieren. Verfahren, die auf der Verminderung anderer Edukte, z. B. der vicinalen Dicar-

bonylverbindungen basieren, wären dadurch zum vornherein ausgeschlossen. Auch die Möglichkeit, der lichtabhängigen Ethylcarbamatbildung durch die Verwendung einer lichtundurchlässigen Verpackung zu begegnen, wäre dadurch verunmöglicht.

Um, im Interesse eines präventiven Gesundheitsschutzes, den Verfahren zur Reduktion des Ethylcarbamatgehaltes in Spirituosen rasch zum Durchbruch zu verhelfen, wurde mit dem Kreisschreiben Nr. 9 vom 21. Sept. 1987 des Bundesamtes für Gesundheitswesen (17) auf 1. Januar 1990 ein Ethylcarbamattoleranzwert von 0,4 mg/l bzw. ein Ethylcarbamatgrenzwert von 0,8 mg/l in Aussicht gestellt. Da der Konsument auch vor dem, unter dem Einfluss des Lichtes leicht gebildeten Ethylcarbamat geschützt werden muss, verstehen sich die obigen Limiten für definiert belichtete Spirituosenproben. Die standardisierte Belichtung erfolgt wie auf den Seiten 177/78 beschrieben bzw. mit dem Nachtrag vom 2. Febr. 1988 zum Kreisschreiben Nr. 9 vom 21. 9. 1987 mitgeteilt.

Dank

Für die exakte und speditive Durchführung der experimentellen Arbeiten möchten wir Herrn *D. Schöni* herzlich danken.

Dank gebührt auch den Vertretern der Brennereien, die die neuen Verfahren zur Herstellung ethylcarbamatarmer Destillate angewandt haben und uns entsprechende Proben zur Analyse überliessen.

Zusammenfassung

Unter dem Einfluss des Lichtes ist in Steinobstdestillaten normalerweise eine starke Zunahme des Ethylcarbamatgehaltes zu beobachten. Zur gesundheitlichen Beurteilung einer Spirituose sollte deshalb nicht nur die präformierte, sondern auch die durch Licht induzierbare Ethylcarbamatmenge mitberücksichtigt werden. Da die Ethylcarbamatbildung am Tageslicht sehr langsam verläuft, war es Ziel dieser Arbeit, Verfahren zu suchen, um diese Reaktion zu beschleunigen. Dies kann erreicht werden durch Bestrahlung mit Kunstlicht bei erhöhter Temperatur, aber auch durch Chemikalienzusätze von z. B. Ascorbinsäure, Wasserstoffperoxid und Methylglyoxal mit gleichzeitigem Erwärmen. Mit Hilfe dieser Verfahren wurden Spirituosen, die nach neuen technologischen Verfahren hergestellt wurden, auf ihre Lichtbeständigkeit geprüft.

Résumé

La concentration du carbamate d'éthyle dans les eaux-de-vie de fruits à noyau augmente lentement, lors du stockage, sous l'effet de la lumière du jour. La part du carbamate d'éthyle potentiel sera comprise dans les limites officielles qui entreront en vigueur en 1990. En vue du contrôle des denrées alimentaires, le but de la présente étude a été de développer des procédés accélérant la formation du carbamate d'éthyle induite par la lumière dans des échantillons d'eaux-de-vie de fruits à noyau du commerce. Ces procédés seront aussi utiles

pour l'appréciation des méthodes expérimentales développées et/ou des nouvelles technologies de fabrication.

La formation de carbamate d'éthyle peut être notablement augmentée sous l'effet d'une irradiation des échantillons par la lumière artificielle, à une température élevée, ainsi que par l'adjonction d'acide ascorbique, de peroxyde d'hydrogène ou de méthylglyoxal et chauffage. Ces procédés ont été appliqués à des eaux-de-vie de fruits à noyau produites par des technologies traditionnelles et non traditionnelles.

Summary

The concentration of ethyl carbamate in traditionally produced stone-fruit brandies rises slowly with storage time in daylight. The part of potential ethyl carbamate will be from 1990 on included in the provisional official limits. In view of food control purposes, it was the aim of this study to develop procedures to accelerate the light-induced formation of ethyl carbamate in commercial samples of stone-fruit brandies. Such procedures will also be helpful for the evaluation of new manufacturing processes.

By the irradiation of the samples with artificial light at elevated temperature, as well as by the addition of ascorbic acid, hydrogen peroxide, or methyl glyoxal and heating the rate of formation of ethyl carbamate could be markedly enhanced. The procedures have been applied to stone fruit-brandies which have been produced by traditional and non-traditional technological processes.

Literatur

1. Health and Welfare (Ottawa, Canada). News release, December 1985.
2. *Baumann, U.* und *Zimmerli, B.*: Gaschromatographische Bestimmung von Urethan (Ethylcarbamat) in alkoholischen Getränken. *Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg.* **77**, 327–332 (1986).
3. *Andrey, D.*: A simple gas chromatography method for the determination of ethylcarbamate in spirits. *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* **185**, 21–23 (1987).
4. *Christoph, N., Schmitt, A.* und *Hildenbrand, K.*: Untersuchungen zur Bildung und zum Destillationsverhalten von Ethylcarbamat bei der Branntweinherstellung. *Alkohol-Ind.* **99**, 347–354 (1986).
5. *Mildau, G., Preuss, A., Frank, W.* und *Heering, W.*: Ethylcarbamat (Urethan) in alkoholischen Getränken: Verbesserte Analyse und lichtabhängige Bildung. *Deutsche Lebensmittel-Rundsch.* **83**, 69–74 (1987).
6. *Adam, L.* und *Postel, W.*: Gaschromatographische Bestimmung von Ethylcarbamat (Urethan) in Spirituosen. *Branntweinwirtsch.* **127**, 66–68 (1987).
7. *Baumann, U.* und *Zimmerli, B.*: Zur Bildungsweise von Ethylcarbamat (Urethan) in Steinobstdestillaten. *Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg.* **78**, 317–324 (1987).
8. *Tanner, H., Brunner, H. R.* und *Bill, R.*: Zur Herstellung von urethanarmen Steinobstdestillaten. *Schweiz. Zeitschrift für Obst- und Weinbau* **123**, 661–665 (1987).
9. *Tanner, H.*, Forschungsanstalt für Obst-, Wein- und Gartenbau, Wädenswil: Mündliche Mitteilung 1986.
10. *Baumann, U.* und *Zimmerli, B.*: Entstehung von Urethan (Ethylcarbamat) in alkoholischen Getränken. *Schweiz. Z. Obst- u. Weinb.* **122**, 602–607 (1986).

11. *Andrey, D.*, Kantonales Laboratorium der Urkantone, Brunnen: Mündliche Mitteilung 1987.
12. *Wurzinger, A.* und *Bandion, F.*: Zur quantitativen Bestimmung der Gesamtblausäure in Obstdestillaten und Obstbranntweinen. *Mitt. Klosterneuburg* **35**, 42–43 (1985).
13. Schweizerisches Lebensmittelbuch, Kapitel 31, Untersuchungsmethode 19. Eidg. Drucksachen- und Materialzentrale, Bern 1970.
14. *Ritzmann, E.* und *Fäh, A.*: Herstellung von Steinobstdestillaten mittels einer Raschig-ring-Kolonne. *Früchte u. Gemüse* **29**, 530–531 (1987).
15. *Christoph, N.*, *Schmitt, A.* und *Hildenbrand, K.*: Ethylcarbamat in Obstbranntweinen (Teil 1). *Alkohol-Ind.* **100**, 369–373 (1987).
16. *Christoph, N.*, *Schmitt, A.* und *Hildenbrand, K.*: Ethylcarbamat in Obstbranntweinen (Teil 2). *Alkohol-Ind.* **100**, 404–411 (1987).
17. Bulletin des Bundesamtes für Gesundheitswesen Nr. 43, S. 389–390 (1987).

Dr. B. Zimmerli
Bundesamt für Gesundheitswesen
Abteilung Lebensmittelkontrolle
Sektion Lebensmittel- und Radiochemie
Postfach
CH-3000 Bern 14