

## Ethylcarbamat in Steinobstbränden

Grundlagenpapier der Arbeitsgruppe Spirituosen

Stand: 2010

### Einführung

Ethylcarbamat (EC), auch Urethan genannt, wurde 1985 von kanadischen Behörden aufgrund seiner Kanzerogenität erstmals in Lebensmitteln mengenmäßig limitiert. 1986 führten auch die deutschen Behörden einen sog. „technischen Richtwert“ für Steinobstbrände mit 0,4 mg/L EC ein. Die für die Lebensmittelüberwachung zuständigen Obersten Landesbehörden beschlossen im selben Jahr, dass bei einer EC-Konzentration von mehr als dem Doppelten dieses technischen Richtwertes, d. h. ab 0,8 mg/L, ein Steinobstbrand nach § 17 Abs. 1 Nr. 1 LMBG (1) als „nicht zum Verzehr geeignet“ zu beurteilen sei.

Auf europäischer Ebene existiert bisher keine gesetzliche Höchstmenngenregelung. In der Schweiz wurde zum 1. Januar 2003 ein Grenzwert von 1 mg/L eingeführt.

Die Empfehlung 2010/133/EU der Kommission vom 02.03.2010 zur Prävention und Reduzierung von Ethylcarbamat in Steinobstbränden (2) beschreibt einen so genannten „Verhaltenskodex“ für eine bewährte Herstellungspraxis, deren Einhaltung nachweislich zu einem geringeren EC-Gehalt führen kann. Hiernach wird es als realistisch eingestuft, bei Anwendung der beschriebenen Verfahren, einen EC-Gehalt von maximal 1 mg/L in trinkfertigen Spirituosen einzuhalten.

### Bildungsweise, technologische Maßnahmen zur Vermeidung bzw. Reduzierung von EC sowie Beanstandungsquoten

Bei EC handelt es sich um eine in Spuren ubiquitär in alkoholischen Getränken und anderen fermentierten Lebensmitteln (z. B. Joghurt) vorkommende Komponente. Im Verlauf der Fermentation entsteht EC durch den Stoffwechsel von Mikroorganismen u. a. aus den Aminosäuren Ornithin und Citrullin. Da die EC-Gehalte in Steinobstbränden um das 100- bis 1000-fache über den Werten liegen, die in anderen Lebensmitteln vorgefunden werden, kommt der Minimierung dieser Substanz gerade in solchen Erzeugnissen besondere Priorität zu.

In Bränden aus Steinobst erfolgt die EC-Bildung vor allem aus der Vorstufe Blausäure (Cyanid), die in den Steinen, als Amygdalin gebunden, natürlicherweise vorhanden ist. Durch Lichteinwirkung und in Anwesenheit von Ethanol setzt die radikalische Umsetzung zu EC ein, die, einmal initiiert, auch im Dunkeln weiterlaufen kann. Von zentralem Einfluss auf die Konzentration des gebildeten EC ist der Gehalt an Blausäure. Daneben sind weitere Inhaltsstoffe wie z. B. Benzaldehyd sowie Kupfer-Ionen im Destillat von Bedeutung (3).

In den letzten mehr als 20 Jahren seit dem Bekanntwerden der Problematik wurden mehrere, auch für kleine Brennereibetriebe durchführbare technologische Verfahren zur EC-Reduzierung entwickelt und in Fachzeitschriften publiziert. Als wirkungsvollste Maßnahmen sind die Verwendung von Kupfer-Katalysatoren bzw. Kupfersalzen zur Bindung der Blausäure sowie das sog. „Dampfwashverfahren“ zu nennen (4 - 7). Prophylaktische Maßnahmen, wie die Verhinderung der Zerstörung der Steine bei der Zerkleinerung der Früchte, der Zusatz von Reinzuchthefer zur Vergärung, eine kurze Standzeit der vergorenen Maische bis zum Brenn-

termin sowie das frühzeitige Abtrennen von Nachlauf bei der Destillation, bieten ebenfalls einen gewissen Schutz vor zu hohen Blausäure- bzw. EC-Gehalten. Ein absoluter Lichtausschluss ist meist in der Realität nicht praktikierbar. Mehrere Merkblätter mit Hinweisen zur Reduzierung von EC wurden erstellt, so dass sich jeder Hersteller über geeignete Maßnahmen zur Vermeidung bzw. Reduzierung von EC informieren kann (8, 9). Aus Praxiserfahrungen ist bekannt, dass, abhängig von Zusammensetzung sowie Lagerbedingungen von Steinobstdestillaten, im ungünstigsten Fall aus 1 mg Blausäure bis zu 0,4 mg EC gebildet werden können. Daher sollte es das Ziel aller Maßnahmen sein, den Gehalt an Blausäure im Destillat auf Werte unter 1 mg/L zu senken. Dies ist nach dem Stand der Technik möglich.

Betrachtet man die Entwicklung der EC-Gehalte in Steinobstbränden über die Jahre, so ist zu erkennen, dass der mittlere Gehalt seit Erfassung der Komponente deutlich zurückgegangen ist. Die Probenzahl mit Werten über 0,8 mg/L liegt jedoch mit 25 bis 40 % immer noch sehr hoch (10 - 12).

### **Toxikologische Bewertung (Auszüge aus verschiedenen Studien)**

EC ist nur mäßig akuttoxisch; entscheidend sind jedoch seine in vitro belegte Mutagenität sowie die Kanzerogenität, die im Langzeit-Tierversuch an verschiedenen Säugetier-Spezies bestätigt wurde. Die IARC (International Agency for Research on Cancer) (13) stufte EC als "wahrscheinlich humankanzerogen" in die Gruppe 2A ein; die Arbeitsstoff-Kommission der DFG (14) klassifizierte die Substanz in Gruppe 2 der krebserregenden Arbeitsstoffe sowie als Keimzellmutagen der Kategorie 3A. Damit kann eine gesundheitliche Gefährdung nachfolgender Generationen i. S. von Art. 14 Abs. 4 a VO (EG) Nr. 178/2002 (15) angenommen werden.

Aufgrund der toxikologischen Datenlage ist ein unbedenklicher, sicherer Aufnahmegrenzwert (ADI), basierend auf einer Wirkungsschwelle, nicht festzulegen. Es kann nur angestrebt werden, den EC-Gehalt so niedrig zu halten, wie dies nach dem Stand der Technik erreichbar ist (ALARAPrinzip) (16).

Zur Risikoabschätzung von Kontaminanten wurde von dem „Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives“ (16) in einem Konzept die Berechnung eines „Margin of Exposure“ (MOE) vorgestellt. Dieser MOE stellt den Quotienten aus der unteren statistischen Vertrauensgrenze (z. B. 95 %) einer Benchmark-Dosis („Benchmark Dose Lower Confidence Limit“, BMDL), die einer definierten Krebshäufigkeit im Tierversuch (z. B. 10 %) zugeordnet werden kann, und der zu bewertenden Aufnahmemenge dar.

Bei berechneten MOE-Werten von mehr als 10 000 werden aufgenommene Mengen von Kontaminanten als gesundheitlich unbedenklich erachtet.

Zur Risikoabschätzung wird für EC folgendes Expositionsbeispiel dargestellt: Nimmt ein 60 kg schwerer Erwachsener täglich eine Menge von 20 ml (entspricht einem Schnapsglas) eines Steinobstbrandes zu sich, der 0,8 mg/L EC enthält, so ergibt sich ein MOE von nur 1125, bei höheren EC-Gehalten sinkt dieser Wert noch weiter ab. Damit resultieren MOE-Werte, die als gesundheitlich bedenklich anzusehen sind. Die EFSA (17) hat diese Bewertung der JECFA bestätigt.

### **Beurteilung nach aktueller Rechtslage**

Nach dem Inkrafttreten der Kontaminanten-Kontroll-Verordnung (18) im Jahr 1993 wurden Steinobstbrände mit EC-Gehalten über 0,8 mg/L – in Analogie zu polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) in Olivenöl - nach Art. 2 Abs. 2 VO (EWG) Nr. 315/93

(Kontaminanten-Kontroll-Verordnung) (18) beurteilt. Danach sind Kontaminanten auf so niedrige Werte zu begrenzen, wie sie durch gute Herstellungspraxis auf allen Produktionsstufen erreicht werden können. Gleichzeitig wurde darauf verwiesen, dass es sich bei EC um einen kritischen Lenkungspunkt i. S. des nach Art. 5 Abs. 1 der Verordnung (EG) Nr. 852/2004 (19) zu erstellenden HACCP-Konzeptes handelt.

Der Grenzwert für Blausäure, die Vorstufe des EC, wurde zwar mit der Novellierung des Spirituosenrechts durch die Verordnung (EG) Nr. 110/2008 (2) für Steinobst- und Steinobsttresterbrände von 10 g/hl r. A. auf 7 g/hl r. A. (entsprechend 28 mg/L eines 40 %-igen Produktes) gesenkt. Unter Berücksichtigung der Tatsache, dass der Blausäuregehalt unter 1 mg/L liegen sollte, um EC-Gehalte über 1 mg/L zu vermeiden, erscheint der derzeitige EU-weit geregelte Grenzwert für die Blausäure als nicht konform mit der Empfehlung 2010/133/EU (2) und damit als wenig wirkungsvoll.

Nach Art. 14 der VO (EG) Nr. 178/2002 (13) unter Berücksichtigung der Empfehlung 2010/133/EU (2) ergibt sich eine neue Beurteilungsgrundlage:

EC-Gehalte, die über dem im Verhaltenskodex zur Prävention und Reduzierung von EC (2) empfohlenen Zielwert von 1 mg/L liegen, sind eine Kontamination, die nach guter Herstellungspraxis im Sinne von Art. 2 Abs. 2 der VO (EWG) Nr. 315/93 (18) vermeidbar ist. Derartige Spirituosen sind daher i. S. von Art. 14 Abs. 5 der VO (EG) Nr. 178/2002 (15) als für den Verzehr durch den Menschen inakzeptabel zu beurteilen. Ein solches Erzeugnis stellt ein für den Verzehr durch den Menschen ungeeignetes Lebensmittel dar und gilt somit als nicht sicher. Es erfolgt daher eine Beurteilung nach Art. 14 Abs. 2 b i. V. mit Abs. 1 der VO (EG) Nr. 178/2002 (15).

### Zitierte Rechtsvorschriften, Literatur und Internetquellen

(1) Gesetz über den Verkehr mit Lebensmitteln, Tabakerzeugnissen, kosmetischen Mitteln und sonstigen Bedarfsgegenständen (Lebensmittel- und Bedarfsgegenständegesetz – LMBG) in der Fassung der Bekanntmachung vom 9. September 1997 (BGBl. I S. 2296) BGBl. III/FNA 2125-401-2

(2) Empfehlung 2010/133/EU zur Prävention und Reduzierung von Ethylcarbamat in Steinobstbränden und Steinobstrestern und zur Überwachung des Ethylcarbamatgehalts in diesen Getränken.

<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2010:052:0053:0057:DE:PDF>

(3) Christoph N, Schmitt A, Hildenbrand K: Ethylcarbamat in Obstbranntweinen (Teil 1, 2, 3). Alkohol-Industrie 100 (1987) 369-373 (Teil 1), 404-411 (Teil 2); 101 (1988) 342-347 (Teil 3)

(4) Pieper HJ, Seibold R, Luz E: Reduzierung von Ethylcarbamat bei der Herstellung von Obstbränden, Stuttgart, Verlag Ulmer, 1991

(5) Christoph N, Bauer-Christoph C: Maßnahmen zur Reduzierung des Ethylcarbamatgehaltes bei der Herstellung von Steinobstbränden. Teil I: Kleinbrennerei 50 H. 11 (1998) 9-13; Teil II: Kleinbrennerei 51 H. 1 (1999) 5-9

(6) Nusser R, Gleim P, Tramm A, Adam L, Engel K-H: Die Entfernung von Blausäure "Neues Dampfwaschverfahren". Kleinbrennerei 53 H. 9 (2001) 6

(7) Jung O, Adam L: Analytische Kennzahlen "Ethylcarbamat – so vermeiden Sie Beanstandungen". Kleinbrennerei 57 H. 8 (2005) 4

- (8) BGVV Pressedienst (1999) BgVV fordert alle Hersteller von Steinobstbränden auf, die Ethylcarbamat-Gehalte in Spirituosen zu senken
- (9) BGVV (1999) Maßnahmen zur Reduzierung von Ethylcarbamt in Steinobstbränden  
[http://www.bfr.bund.de/cm/234/massnahmen\\_zur\\_reduzierung\\_von\\_ethylcarbammat\\_in\\_steinobstbränden.pdf](http://www.bfr.bund.de/cm/234/massnahmen_zur_reduzierung_von_ethylcarbammat_in_steinobstbränden.pdf)
- (10) Lachenmeier D W, Schehl B, Kuballa T, Frank W, Senn T: Retrospective trends and current status of ethyl carbamate in German stone-fruit spirits. Food Additives and Contaminants 22 (2005) 397-405
- (11) Bauer-Christoph C in: Alkohol-Jahrbuch 2008, Hrsg. F. Eckert, Zimmermann Druck und Verlag GmbH, Balve
- (12) Bauer-Christoph C: [http://www.lgl.bayern.de/lebensmittel/spirituosen\\_2008.htm](http://www.lgl.bayern.de/lebensmittel/spirituosen_2008.htm)
- (13) International Agency for Research on Cancer (IARC 2007) IARC Monographs Vol. 96. Alcohol Consumption and Ethyl Carbamate (Urethane). IARC, Lyon, Frankreich
- (14) DFG (2004) Arbeitsstoff-Kommission der Deutschen Forschungsgemeinschaft: Toxikologischerarbeitsmedizinische Begründungen von MAK-Werten: Ethylcarbammat (Urethan). MAK, 19. Liefgr.
- (15) Verordnung (EG) Nr. 178/2002 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 28. Januar 2002 zur Festlegung der allgemeinen Grundsätze und Anforderungen des Lebensmittelrechts, zur Errichtung der Europäischen Behörde für Lebensmittelsicherheit und zur Festlegung von Verfahren zur Lebensmittelsicherheit (ABl. Nr. L 31 S. 1)
- (16) WHO (2005) Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives 64th meeting: 2.3 Ethyl carbamate. Rome 8 - 17 February 2005  
[https://www.who.int/ipcs/food/jecfa/summaries/summary\\_report\\_64\\_final.pdf](https://www.who.int/ipcs/food/jecfa/summaries/summary_report_64_final.pdf)
- (17) EFSA (2007) Opinion of the Scientific Panel on Contaminants in the Food chain on a request from the European Commission on ethyl carbamate and hydrocyanic acid in food and beverages, The EFSA Journal (2007) 551, 1-44  
<http://www.efsa.europa.eu/en/scdocs/doc/551.pdf>
- (18) Verordnung (EWG) Nr. 315/93 des Rates vom 8. Februar 1993 zur Festlegung von gemeinschaftlichen Verfahren zur Kontrolle von Kontaminanten in Lebensmitteln (ABl. Nr. L 37 S. 1) EU-Dok.-Nr. 3 1993 R 0315
- (19) Verordnung (EG) Nr. 852/2004 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 29. April 2004 über Lebensmittelhygiene (ABl. Nr. L 139 S. 1)
- (20) Verordnung (EG) Nr. 110/2008 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 15. Januar 2008 zur Begriffsbestimmung, Bezeichnung, Aufmachung und Etikettierung von Spirituosen sowie zum Schutz geografischer Angaben für Spirituosen und zur Aufhebung der Verordnung (EWG) Nr. 1576/89/ (ABl. Nr. L 39 S. 16)

(Ersetzt die Fassung in: Lebensmittelchemie 60, 26-27 (2006))