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

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 85 (1994)

Heft: 1

Artikel: Ethylcarbamat in Brot und Getränken = Ethyl carbamate in bread and beverages

Autor: Groux, Philippe M.J. / Zoller, Otmar / Zimmerli, Bernhard

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-982748

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 23.08.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. **85**, 69–80 (1994)

Philippe M.J. Groux, Institut für Biochemie, Abteilung für Lebensmittelchemie, Universität Bern, Bern; *Otmar Zoller* und *Bernhard Zimmerli,* Bundesamt für Gesundheitswesen, Sektion Lebensmittelchemie, Bern

Ethylcarbamat in Brot und Getränken

Ethyl Carbamate in Bread and Beverages

Key words: Ethyl Carbamate, Urethane, Bread, Beer, Juices

Einleitung

Ethylcarbamat ($NH_2COOCH_2CH_3$, EC, CAS-Nr. 51-79-6), auch Urethan genannt, ist der Ethylester der an sich instabilen Carbaminsäure. In der Lebensmitteltoxikologie erlangte EC erstmals eine Bedeutung, als seine Bildung bei der Kaltsterilisation von Wein und Fruchtsäften mittels Pyrokohlensäurethylester nachgewiesen wurde (1). In diesem Zusammenhang wurde erstmals gezeigt, dass Ethylcarbamat in verschiedenen fermentierten Lebensmitteln wie Brot, Joghurt und Wein auch natürlicherweise im unteren ppb-Konzentrationsbereich vorkommt (2). Seit Ende der achtziger Jahre sind insbesondere alkoholische Getränke bezüglich EC ins Blickfeld geraten und entsprechend untersucht worden (3–8), für eine Übersicht siehe (3). EC hat sich in verschiedenen Tierarten und bei unterschiedlichen Verabreichungsformen als potentes genotoxisches Kanzerogen erwiesen. Gemäss den heutigen Gepflogenheiten werden solche Stoffe möglichst aus Lebensmitteln verbannt. Eine 1989 vorgenommene Risikoabschätzung für den Menschen basierte im wesentlichen auf den Ergebnissen einer einzigen Studie an Mäusen und Ratten. Aus den Daten dieser Studie wurde für den Menschen eine «virtuell sichere Dosis» (VSD)[1] von 20 bis 80 ng/kg Körpergewicht/Tag geschätzt (9). Inzwischen ist eine neue Tierstudie an Mäusen publiziert worden, deren Ergebnisse aber am Resultat der obigen Risikoabschätzung nichts ändert (10). Im

[1] Die «virtuell sichere Dosis» entspricht der anhand von Tierexperimenten berechneten Dosis, die bei lebenslanger Verabreichung theoretisch zu einem zusätzlichen Tumorrisiko von 10^{-6} führt, d. h. zu theoretisch einem zusätzlichen Tumor pro 1 Million lebenslang exponierter Personen.

Hinblick auf das Vorkommen von EC in Alkoholika haben die kanadischen Gesundheitsbehörden als bisher einzige Gesundheitsbehörde eine duldbare tägliche Dosis von 300 ng pro kg Körpergewicht angewendet (11). Zurzeit sind in den USA im Rahmen des «National Toxicology Program» umfangreiche Abklärungen zur Toxikologie und Kanzerogenität von Ethylcarbamat im Gange. Im Hinblick auf die zu erwartenden Ergebnisse dieser Studien ist es von grosser Wichtigkeit, die Grundbelastung der Bevölkerung durch diesen Stoff zu kennen, wobei unter den nichtalkoholischen Lebensmitteln Brot mit dem vermutlich grössten EC-Beitrag im Vordergrund steht. Darauf deuten entsprechende Untersuchungen von fermentierten nichtalkoholischen Lebensmitteln, insbesondere in den Vereinigten Staaten, in Kanada, in Grossbritannien und in Dänemark (12–16). Mit dem EC-Gehalt beschäftigt sich neben den vier oben genannten Ländern wegen der Sojasauce auch Japan (17). In der Schweiz wurden bisher erst wenige orientierende Untersuchungen vorgenommen (5).

Es gibt zahlreiche Analysenmethoden, die primär im Zusammenhang mit der EC-Bestimmung in alkoholischen Getränken entwickelt und in (3, 18) zusammengestellt wurden. Sie basieren meistens auf der Kopplung Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS). In der vorliegenden Arbeit verwenden wir als analytische Methode ein Verfahren, das auf einer wässerigen Extraktion mit anschliessender Elution aus einer ChemElut-Säule mit Dichlormethan und einer GC-MS-Kopplung mit Chemischer Ionisation basiert. Als Grundlage diente eine Methode für alkoholische Getränke, die früher publiziert wurde (19). Die Kalibrierung erfolgt mit Ethylcarbamat wobei 1-^{13}C,^{15}N-EC als interner Standard dient. Details, Leistungsfähigkeit und Richtigkeit der Methode sollen an anderer Stelle umfassend dargestellt werden (20).

Experimentelles

Material/Chemikalien

Raffel von Zyliss (Lyss, Schweiz)
Polytron Modell PT 18/2 von Kinematica (Luzern, Schweiz)
Rotationsverdampfer Rotavapor von Büchi (Flawil, Schweiz)

GC-MS:GC:	Varian 3400, von Varian (Harbor City CA, USA), ausgerüstet mit Autosampler A200S von CTC Analytics (Zwingen, Schweiz) und Injektor nach Lauber (21).
MS:	Modell ITS40 (Ion-Trap) mit Chemischer Ionisation von Finnigan Mat (San José CA, USA)
Säule:	DBWAX 30 m, 0,25 mm, Filmdicke 0,25 µm von J&W Scientific (Folsom CA, USA)

Transferline:	fused silica, 1 m, 0,18 mm
Temperaturprogramm:	2 Minuten bei 40 °C, innert 7 Minuten auf 110 °C heizen, dann innert 11 Minuten auf 143 °C, schliesslich innert 5 Minuten auf 240 °C und fünfzehn Minuten bei dieser Temperatur bleiben.
Injektortemperatur:	180 °C
Transferlinetemperatur:	245 °C
Trägergas: Helium, Druck:	0,83 bar

markiertes Ethylcarbamat: 1-^{13}C,^{15}N-Ethylcarbamat (99%) von Cambridge Isotope Laboratories (Woburn MA, USA)
Ethylcarbamat von Aldrich Chemical Co. Inc. (Milwaukee, Wisconsin, USA)
n-Propylcarbamat von ICN Biomedicals Inc. (Costa Mesa CA, USA)
ChemElut-Säulen (6 ounces, 50 ml) von Varian (Harbor City CA, USA)
Dichlormethan B&J Brand High Purity Solvent von Baxter Healthcare Corporation (Muskegon MI, USA)

Jede Charge von Lösungsmitteln und ChemElut-Säulen muss vor der Verwendung unbedingt auf einen eventuellen Ethylcarbamatgehalt geprüft werden (Reagenzienblindwert).

Probenerhebung und -aufarbeitung

Alle Lebensmittel stammen aus Grossverteilerläden der Stadt Bern, ausser einige Brote aus der Westschweiz (Lemanisches Becken) und wenige Säfte, die in sogenannten Bioläden eingekauft wurden. Je nach Haltbarkeit des Lebensmittels wird das frische oder das luftgetrocknete Lebensmittel analysiert. Brot wird in Tranchen geschnitten, Krume und Kruste getrennt und offen bei Raumtemperatur während 7 Tagen luftgetrocknet, anschliessend mit der Raffel zerkleinert. Die Probe wird genau eingewogen (beim Brot 7 g), nach der Zugabe von 1 ml «markierter Ethylcarbamat»-Lösung (45,7 ng/ml, in Aceton) mit 60 ml Wasser gemischt, fünf Minuten homogenisiert und anschliessend so zentrifugiert, dass die feste und die flüssige Phase getrennt sind (15 min bei 900 g).

Der wässerige Überstand wird mit einer 50-ml-Pipette auf eine ChemElut-Säule gegeben. Nach 15 Minuten Einwirkzeit wird mit 150 ml Dichlormethan eluiert. Nach der Zugabe des n-Propylcarbamat-Standards (1 ml, 200 ng/ml, in Aceton) wird im Rotationsverdampfer auf 3 ml, anschliessend durch Stickstoffaufblasen bei Raumtemperatur auf 1 ml eingeengt.

Säfte (50 ml) müssen nur zentrifugiert werden, wenn sie trübe sind, sonst können sie direkt auf die ChemElut-Säule gegeben werden, ebenso alkoholfreies Bier.

Probeanalyse

Die Proben werden mittels GC-MS mit chemischer Ionisation (Methan) analysiert (splitless mode, Splitventil eine Minute geschlossen). Die Quantifizierung erfolgt mit den zwei Ionen m/z 62 und m/z 90 bzw. m/z 64 und m/z 92. Der Ethylcarbamatgehalt wird unter Berücksichtigung des internen Standards («markiertes Ethylcarbamat») bzw. seiner Wiederfindung auf eine Eichgerade bezogen bestimmt. Das Massenspektrum dient der Identifizierung der Substanz. Zu jeder Messserie wurden mehrere Blindwerte bestimmt.

Qualitätskontrolle

In unserem Laboratorium wurden mit dieser Methode verschiedene Brotproben analysiert, die auch von einem ausländischen Laboratorium mit einer mehrere Extraktreinigungsschritte umfassenden Methode analysiert wurden. Zur Bestimmung diente Kapillargaschromatographie gekoppelt mit einem TEA-Detektor (TEA = Thermo Energy Analyzer).

Dieser Vergleichversuch beinhaltete 39 Proben mit EC-Gehalten von 0,5 bis 7,6 ppb. Die Gegenüberstellung (y = unsere Resultate; x = Resultate des anderen Laboratoriums) $y = a + bx$ ergab $a = 0{,}302 \pm 0{,}192$ und $b = 1{,}024 \pm 0{,}064$. Nach dem t-Test sind weder a ($t_a = 0{,}38$) noch b ($t_b = 1{,}57$) signifikant von Null bzw. von 1 verschieden ($t_{95\%,35} = 2{,}03$).

Zu jeder Messserie wurde zudem ein Standardbrot mitanalysiert. Als Standardbrot diente ein Brot, das innerhalb und ausserhalb unseres Laboratoriums mehrmals analysiert worden war. Im Total wurden je 10 Proben der Krume und der Kruste bestimmt. Alle Werte wichen höchstens 0,2 ppb (Krume) bzw. 0,3 ppb (Kruste) vom mittleren Gehalt ab (Krume: 1,0 ppb; Kruste: 6,0 ppb).

Resultate

Getränke

Über den Ethylcarbamatgehalt nichtalkoholischer Getränke wurde bisher wenig publiziert. Der Grund war häufig der tiefe Gehalt, der unter der Nachweisgrenze lag. Die hier beschriebene Methode erlaubt die Betrachtung dieser Getränke ohne den grossen Aufwand, der bei den anderen Methoden notwendig ist. In Tabelle 1 sind unsere Resultate von Getränken und Brot zusammengestellt. Die erhaltenen Werte für Bier (alkoholfrei und alkoholhaltig) entsprechen den bisher bekannten Resultaten.

Brot

Der EC-Gehalt der Krume und der Kruste wurde in der Regel getrennt (41 Brote von 48) bestimmt. Ein frisches Brot enthält im Mittel ca. 30% Wasser. Das Trok-

Tabelle 1. Ethylcarbamatgehalt von Fruchtsäften, Bier und Brot (bezogen auf Frischmasse)

Lebensmittel	Anzahl	Anzahl positive Proben	maximaler Wert (ppb)	Mittelwert der positiven Proben (ppb)
Apfel- und Birnensäfte [1,2]	6	0 (0%)	–	–
Zitrussäfte [1]	7	2 (29%)	0,1	0,1
Traubensäfte [1]	6	4 (67%)	0,2	0,1
andere Fruchtsäfte [1,2]	8	4 (50%)	0,2	0,1
Gemüsesäfte [1,2]	3	3 (100%)	0,1	0,1
alkoholfreies Bier [1]	4	4 (100%)	0,7 (0,1)[4]	0,3
alkoholhaltiges Bier [1]	5	5 (100%)	4,7 (0,9)[4]	2,7
Brot [3]	48	48 (100%)	27 (0,5)[4]	5,2 (2,3)[5]

[1] Nachweisgrenze: 0,06 ppb
[2] inklusive Mischungen
[3] Nachweisgrenze: 0,5 ppb
[4] in Klammern: tiefster gemessener Wert
[5] in Klammern: Median

kenmassenverhältnis von Kruste zu Krume ist praktisch 1:1, denn im Mittel besteht ein Brot aus 49,3% Kruste und 50,7% Krume (Trockenmassen, unter Trockenmasse ist fortan immer die luftgetrocknete Masse gemeint). 38 Brote (93% der Brote, die getrennt wurden) wiesen Verhältnisse zwischen 6:4 und 4:6 auf, ein Brot wies ein Verhältnis von 7:3 auf, eines 6,4:3,6 und eines 3,6:6,2. Diese Parameter wurden bei der Bestimmung des Gehaltes des gesamten Brotes berücksichtigt.

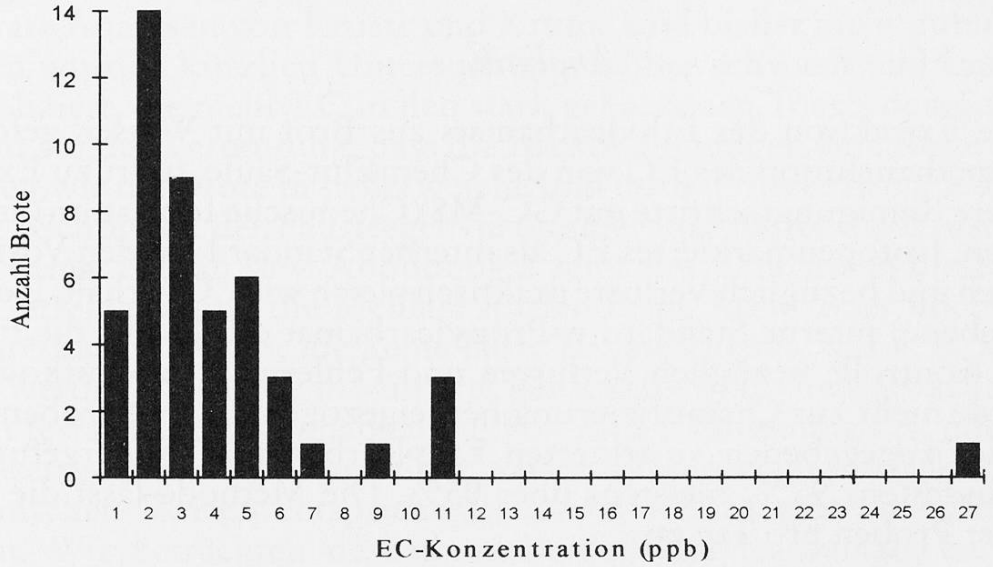

Abb. 1. Histogramm der EC-Gehalte in Brot (Frischmasse)

Die grosse Mehrheit der Brote (Krume und Kruste) zeigt Konzentrationen von bis zu 6 ppb (Abb. 1). Der tiefste Wert mit 0,5 ppb fand sich in einem hellen Weissmehlbrot mit weicher Kruste (Tessinerbrot), den höchsten Gehalt mit 27 ppb zeigte ein dunkles Ruchmehlbrot mit harter Kruste (Bauernbrot).

In der Kruste wurden bezogen auf Trockenmassen praktisch immer höhere EC-Konzentrationen gemessen als in der Krume. In Abbildung 2 sind die prozentualen Beiträge der Krume und der Kruste zum Totalgehalt der einzelnen Brote dargestellt.

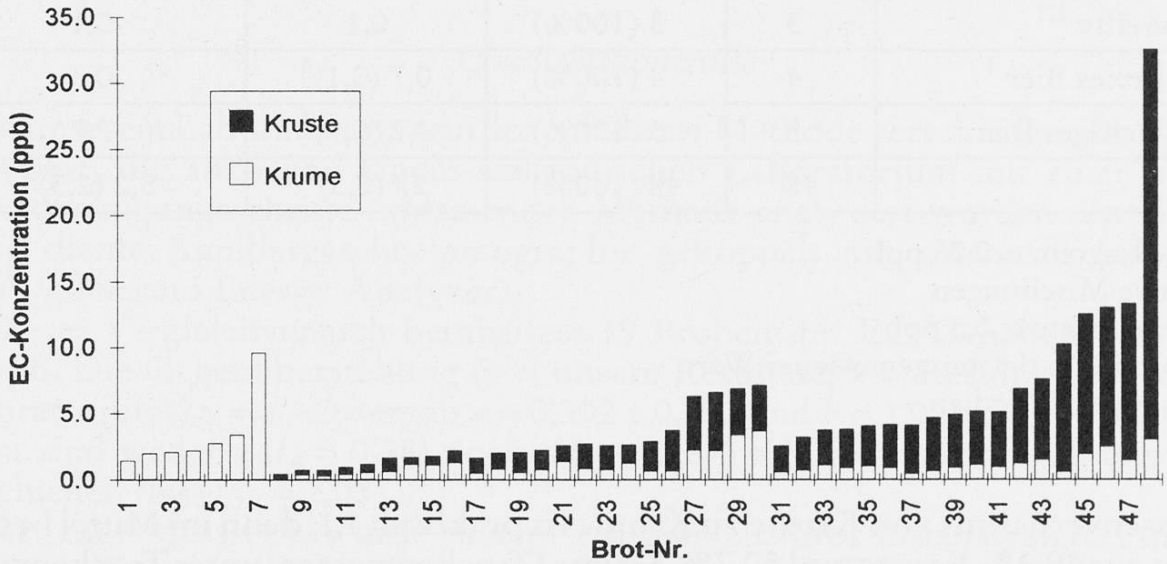

Abb. 2. Ethylcarbamatkonzentration verschiedener Brote auf ihre Trockenmasse berechnet. Die Brote Nr. 1 bis 7 wurden nicht in Krume und Kruste geteilt, die Brote 8 bis 30 wurden als «helle Brote» eingestuft, die Brote von 31 bis 48 als «dunkle Brote»

Diskussion

Analytik

Die direkte Extraktion des Ethylcarbamats aus Brot mit Wasser, gefolgt von einer Dichlormethanelution des EC von der ChemElut-Säule, führt zu Extrakten, die ohne weitere Reinigungsschritte mit GC-MS (Chemische Ionisation) analysiert werden können. Isotopenmarkiertes EC als interner Standard hat den Vorteil, dass es sich chemisch und bezüglich Verluste praktisch gleich wie EC verhält. Der zweite (später zugegebene) interne Standard n-Propylcarbamat erfüllt nur die Funktion einer raschen Kontrolle bezüglich Verlusten und Fehlern ab der Aufkonzentrierung und wurde nicht zur Quantifizierung herbeigezogen. In Brotproben werden 70 bis 80% des zugegebenen «markierten Ethylcarbamats» wiedergefunden, in Getränken mindestens 90%, meistens über 95%. Die Methode lässt die Bestimmung mehrerer Proben pro Tag zu.

Die Übereinstimmung mit den Resultaten des ausländischen Laboratoriums ist in Anbetracht der sehr geringen Gehalte und der verschiedenen Methode erstaunlich gut.

Getränke

Die höchsten EC-Konzentrationen in nichtalkoholischen Getränken wurden in alkoholfreiem Bier (Alkoholgehalt bis 0,5%) gefunden. Alkoholhaltiges Bier enthält ca. 10mal mehr EC als alkoholfreies Bier (Tabelle 1). Dies ist in Übereinstimmung mit dem ebenfalls ca. 10mal höheren Alkoholgehalt. Es gibt zwei Verfahren, alkoholfreies Bier zu produzieren. Einigen Bieren wird nach abgeschlossener Gärung der Alkohol wieder entzogen. Weil dabei aber auch biertypische Geschmacksstoffe verloren gehen, verwenden die Brauereien in der Regel ein speziell gebrautes Rohbier, das einen höheren Anteil an Geschmacksstoffen enthält. Andere Bierhersteller nutzen die biologische Eigenschaft der Hefe aus, bei niedrigen Temperaturen von vornherein weniger Alkohol zu bilden. Es wäre einleuchtend, wenn Biere, denen Alkohol entzogen wurde, höhere EC-Gehalte aufweisen würden, da Alkohol notwendig ist, um Ethylcarbamat zu bilden (18). Obwohl nur 4 Proben alkoholfreies Bier untersucht wurden, deuten die Resultate darauf hin, dass die Art und Weise der Herstellung einen Einfluss auf den EC-Gehalt hat.

Frucht- und Gemüsesäfte enthalten so kleine Mengen Ethylcarbamat, dass ihr Konsum als unproblematisch angesehen werden kann.

Brot

Die vorliegenden Ergebnisse mit einem mittleren EC-Gehalt von rund 5 ppb (Frischmasse) und einem Konzentrationsbereich von 0,5–27 ppb bestätigen weitgehend die in der ersten, 1986 durchgeführten, orentierenden Untersuchung an 10 Proben gemessenen Werte von im Mittel 7 ppb (Bereich 3–15 ppb) (5).

Separate Analysen von Kruste und Krume sind bisher nicht publiziert worden. Hingegen wurden kürzlich Untersuchungen über schwach und stark getoastetes Brot publiziert, die mehr EC in den stark gebackenen Toasts demonstrierten (16). Basierend auf der Vermutung, dass die Backbedingungen eine Rolle spielen könnten, teilten wir die Brote in helle/weiche und dunkle/harte Brote ein und betrachteten die Richtigkeit der Faustregel «je dunkler und härter die Kruste, desto mehr Ethylcarbamat enthält sie». Abbildung 2 zeigt eine Tendenz in dieser Hinsicht.

Die Getreideart und die Mehlart spielen keine Rolle, oder höchstens indirekt durch ihre Backfähigkeit, die keine harte Kruste zulässt, was z. B. beim Mais der Fall ist. Werden die Brote in «dunkel gebacken» und «hell gebacken» eingeteilt, lässt sich feststellen, dass unabhängig von dieser Einteilung fast alle Brote in der Krume weniger als 2 ppb enthalten, was etwa den englischen, kanadischen und amerikanischen Werten entspricht (2, 12, 13, 16). Es gibt aber Brote, die mehr enthalten. Wir betrachten deshalb nicht den Ethylcarbamatgehalt der Kruste, sondern das auf die Trockemassen bezogene Konzentrationsverhältnis Kruste vs

Krume (Abb. 3), denn so lässt sich der Einfluss der Backbedingungen besser betrachten. Aus Abbildung 2 ist ersichtlich, dass einerseits Brote gefunden wurden, die über 5 ppb Ethylcarbamat enthalten, aber deren Verhältnis Kruste vs Krume höchstens 2:1 beträgt, während andererseits andere Brote bei einem Gehalt unter 5 ppb ein Verhältnis von 3:1 oder mehr aufweisen.

Der Mittelwert des Verhältnisses beträgt bei den «hellgebackenen» Broten 2,0 ± 0,9, bei den «dunkelgebackenen» Broten 6,1 ± 2,40. Da die Varianzen (s^2) verschieden sind, lässt sich der t-Wert und der ν-Wert für die Bestimmung der Signifikanz des Unterschiedes mit der Formel für ungleiche Varianzen berechnen (22). Der Unterschied erweist sich als signifikant. Wenig gebackene Brote wie das Tessinerbrot oder die Züpfe haben deshalb ein Verhältnis des Ethylcarbamatgehaltes Kruste vs Krume, das höchstens 2:1 beträgt. Die grosse Mehrheit der Brote haben ein Verhältnis von 3:1 bis 5:1, 3:1 entspricht dem Toasteffekt (13, 16).

Die Brotform hat einen Einfluss auf das Gewicht der Beiträge der Krume und der Kruste an der Gesamtkonzentration eines Brotes. Während langgestreckte Brote (z. B. «Pariserbrot») mehr Kruste als Krume (Trockenmassen) enthalten, überwiegt der Krumenanteil bei runden Broten («Berner Ruchbrot»).

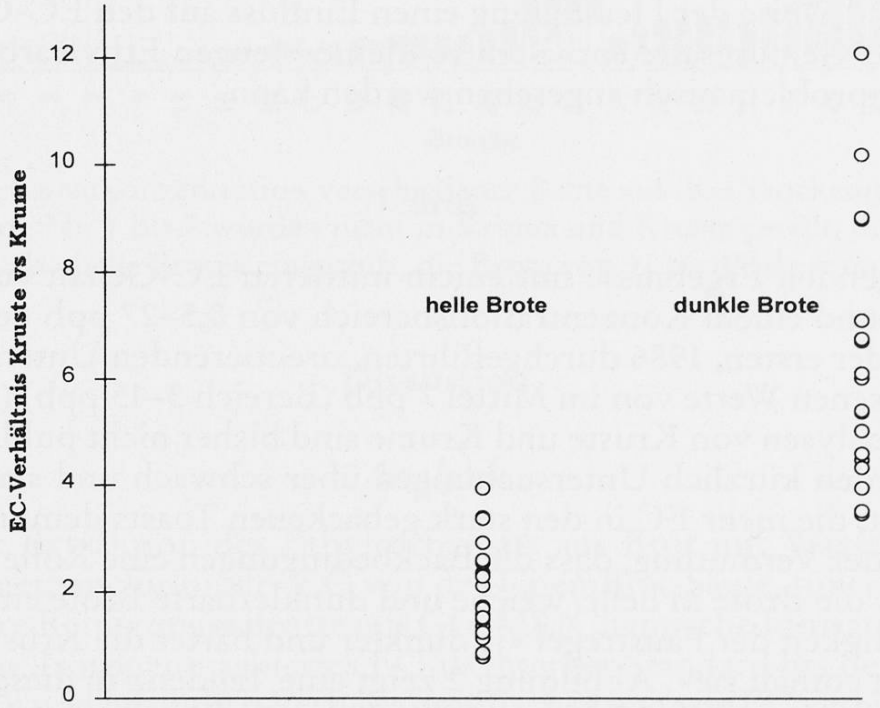

Abb. 3. Ethylcarbamatverhältnis bei Broten, die in «dunkel gebackene» und «hell gebackene Brote» unterteilt wurden (bezogen auf Trockenmassen)

Zufuhrabschätzung

Die Untersuchungsergebnisse erlauben eine Abschätzung der täglichen Ethylcarbamatzufuhr eines «Durchschnittsschweizers». Daten des täglichen Konsums aus (23) (Tabelle 2).

Tabelle 2. Abschätzung der Ethylcarbamataufnahme des «Durchschnittsschweizers» beim Konsum nichtalkoholischer fermentierter Lebensmittel

Lebensmittel	täglicher Pro-Kopf-Konsum (g oder ml)	durchschnittlicher Gehalt (ppb)	höchster Gehalt (ppb)	mittlere Zufuhr pro Tag (ng)	maximale Zufuhr pro Tag (ng)
Brot	140	5	26	700	3640
Zitrussäfte	39	< 0,1	0,1	< 4	4
Apfel- und Birnensäfte	39	< 0,1	0,1	< 4	4
Traubensäfte	5	0,1	0,2	0,5	1
andere Säfte	4	< 0,1	0,1	< 0,4	0,8
alkoholfreies Bier	5	0,4	0,7	2	3,5
Total				ca. 710	ca. 3650

Im Extremfall nimmt der «Durchschnittsschweizer» täglich höchstens knappe 4000 ng Ethylcarbamat ein. Gemäss *Schlatter* und *Lutz* (9) können aber 1200–5000 ng noch als duldbar betrachtet werden, die kanadischen Richtlinien lassen gar 20 000 ng zu. Diese Richtlinie lässt sich im übrigen auch kaum erreichen, wenn Extremfälle berechnet werden. So sind Bauarbeiter bekannterweise grosse Brotkonsumenten, könnten sich also einer grösseren EC-Menge aussetzen.

Schlussfolgerungen

In nichtalkoholischen Lebensmitteln wurde erfreulich wenig Ethylcarbamat nachgewiesen. Den grössten Beitrag an der täglichen Belastung leistet das Brot, gefolgt vom alkoholfreien Bier. Dieser Beitrag ist aber sehr gering, sobald alkoholische Getränke konsumiert werden. Gewisse nichtalkoholische Lebensmittel sollen noch untersucht werden, ebenso die Ursachen für die Entstehung von EC im Brot.

Die genotoxischen kanzerogenen Stoffe stehen heute zwar im Vordergrund des Interesses von Behörden und Öffentlichkeit, bisher lassen sich aber wenige der ca. 16 000 jährlichen Krebstodesfälle in der Schweiz durch diese Stoffe erklären. Zwar weisen zahlreiche epidemiologische Befunde darauf hin, dass die Art der Ernährung einen gewichtigen Faktor bei menschlichen Tumorerkrankungen darstellt (24), aber die genotoxischen kanzerogenen Stoffe scheinen wenig teil an diesem Gewicht zu haben, denn *Lutz* und *Schlatter* (25) haben die verschiedenen kanzerogenen Substanzen in Lebensmitteln modellmässig miteinander verglichen und betrachteten deren Bedeutung bezüglich den genannten Tumorerkrankungen ba-

sierend auf Expositionsdaten des Menschen und Extrapolation von tierexperimentellen Daten. Der Hauptteil dieser Erkrankungen scheint demzufolge der Über- bzw. Fehlernährung zuzuschreiben zu sein. Ein gewisses Gewicht erhält auch der Alkohol, während die genotoxischen kanzerogenen Stoffe je nur wenige Fälle ausmachen. Ethylcarbamat befindet sich im Mittelfeld dieser genotoxischen kanzerogenen Stoffe.

Von einer ernsthaften Gesundheitsgefährdung durch EC in nichtalkoholischen Lebensmitteln kann beim heutigen Stand der Kenntnisse also kaum gesprochen werden. Es ist aber ratsam, die neuen Erkenntnisse über die kanzerogenen Eigenschaften abzuwarten.

Dank

Unser Dank geht an Herrn PD Dr. *Jürg Lüthy*, Institut für Biochemie, Abteilung Lebensmittelchemie, Universität Bern, sowie an die Herren *Peter Rhyn* für die Daten über den Methodenvergleich und *Albert Alt* für die Hilfe bei der Analysemethode (beide BAG, Sektion Lebensmittelchemie). Diese Arbeit wird im Rahmen des BAG-Forschungauftrags FE 316-91-347 finanziell unterstützt.

Zusammenfassung

Nachdem von alkoholischen Getränken her eine potentielle Gefährdung der Gesundheit durch Ethylcarbamat bekannt wurde, beschlossen wir, die Gehalte gewisser nichtalkoholischer fermentierter Lebensmittel zu untersuchen. Eine Allroundmethode, basierend auf einer wässerigen Extraktion mit anschliessender Elution mit Dichlormethan und Analyse mittels GC-MS (Chemische Ionisation mit Methan), erlaubt es, sehr verschiedene Lebensmittel wie Brot, Bier sowie Frucht- und Gemüsesäfte unter ähnlichen Bedingungen zu analysieren. Frucht- und Gemüsesäfte (n = 30, Gehalt unter 0,2 ppb) enthalten so kleine Mengen Ethylcarbamat, dass dieser Konsum als unproblematisch angesehen werden kann. Alkoholfreies Bier (n = 4, Bereich 0,1–0,7 ppb) enthält viel weniger Ethylcarbamat als alkoholhaltiges Bier (n = 5, Bereich 0,9–4,7 ppb). Im Brot (n = 48, Bereich 0,5–27 ppb, Mittelwert = 5,2 ppb) wurden etwas höhere Werte gefunden als erwartet. Aber von einer Gesundheitsgefährdung kann beim heutigen Stand der Kenntnisse nicht gesprochen werden. Andere nichtalkoholische Lebensmittel werden noch analysiert. Um eindeutigere Aussagen über die Gefährdung durch Ethylcarbamat machen zu können, müssen neue Erkenntnisse über die kanzerogenen Eigenschaften abgewartet werden.

Résumé

Suite au fait que la présence de carbamate d'éthyle dans certaines boissons alcoolisées pouvait représenter un danger pour la santé, nous avons déterminé la teneur en carbamate d'éthyle de certains aliments sans alcool. Une méthode polyvalente basée sur une extraction avec de l'eau, suivie d'une élution avec du dichlorométhane et d'une analyse par GC-MS (ionisation avec du méthane) nous permet d'analyser des aliments différents tel le pain, la bière et les jus de fruits et de légumes sous des conditions similaires. Les jus (n = 30, teneur

en-dessous de 0,2 ppb) contiennent tellement peu de carbamate d'éthyle que leur consommation semble sans problèmes. La bière sans alcool ($n = 4$, teneur entre 0,1 et 0,7 ppb) contient bien moins de carbamate d'éthyle que la bière avec alcool ($n = 5$, teneur entre 0,9 et 4,7 ppb). Le pain ($n = 48$, teneur entre 0,5 et 27 ppb, moyenne = 5,2 ppb) contient plus de carbamate d'éthyle que prévu. Mais ceci ne signifie pas un danger pour la santé. Nous voulons analyser d'autres aliments sans alcool. Des prises de position plus précises ne seront possibles qu'après que les capacités cancérigènes du carbamate d'éthyle seront mieux connues.

Summary

As the occurrence of ethyl carbamate in alcoholic beverages was known, we decided to analyze non-alcoholic, fermented foods. A polyvalent method based on an aqueous extraction followed by an elution with dichloromethane and an analysis by GC-MS (chemical ionization with methane) allows the analysis of various foods like bread, beer and fruit and vegetable juices. Fruit and vegetable juices show such a low concentration of ethyl carbamate that they cannot be considered as problematic. Alcohol-free beer ($n = 4$, range from 0.1 to 0.7 ppb) contains much less ethyl carbamate than alcoholic beer ($n = 5$, range from 0.9 to 4.7 ppb). We found higher concentrations in bread than expected ($n = 48$, range from 0.5 to 27 ppb, average = 5.2 ppb). The concentration of ethyl carbamate in non-alcoholic foods cannot be considered as dangerous for health. Further foods will be analyzed. Detailed statements about the health hazard by ethyl carbamate will be possible as soon as new results about the carcinogenicity will be available.

Literatur

1. *Anonymous:* Evaluation of mercury, lead, cadmium and the food additives amaranth, diethyl pyrocarbonate and acotylgallate. WHO Food Additives Series **4**, 67–74 (1972).
2. *Ough, C.S.:* Ethylcarbamate in fermented foods I. Naturally occurring ethylcarbamate. J. Agric. Food Chem. **24**, 323–328 (1976).
3. *Battaglia, R., Conacher, H.B.S.* and *Page, D.:* Ethylcarbamate (urethane) in alcoholic beverages and foods: a review. Food Add. Contam. **7**, 477–496 (1990).
4. *Baumann, U.* and *Zimmerli, B.:* Entstehung von Urethan (Ethylcarbamat) in alkoholischen Getränken. Schweiz. Z. Obst-, Weinbau **122**, 602–607 (1986).
5. *Zimmerli, B., Baumann, U., Nägeli, P.* and *Battaglia, R.:* Occurrence and formation of ethyl carbamate (urethane) in fermented foods. Some preliminary results. In: Proceedings of Euro Food Tox II, Zürich, October 15–18. Institut für Toxikologie Schwerzenbach, 243–248 (1986).
6. *Tanner, H.:* Möglichkeiten zur Reduktion des Urethangehaltes in Steinobstdestillaten. Schweiz. Z. Obst-, Weinbau **122**, 260–262 (1986).
7. *Christmann, M.:* Urethangehalt in deutschen Weinen. Weinwirtschaft-Technik **124**, 6–7 (1988).
8. *Clegg, B.S.* and *Frank R.:* Detection and quantitation of trace levels of ethyl carbamate in alcoholic beverages by selected ion monitoring. J. Agric. Food Chem. **36**, 502–505 (1988).
9. *Schlatter, J.* and *Lutz, W.K.:* The carcinogenic potential of ethyl carbamate (urethane): risk assessment at human dietary exposure levels. Food Chem. Toxicol. **28**, 205–211 (1990).

10. *Inai, K., Arihiro, K., Takeshima, Y., Khatun N.* and *Mishisaka, T.:* Quantitative risk assessment of carcinogenicity of urethane (ethyl carbamate) on the basis of long term oral administration to B6C3F1 mice. Jpn. J. Cancer Res. **82**, 380–385 (1991).
11. *Anonymous:* Health and Welfare (Ottawa, Canada) News release, December 9 (1985).
12. *Dennis, M.J., Howarth, N., Key, P.E., Pointer, M.* and *Massey, RC.:* Investigation of ethyl carbamate levels in some fermented foods and alcoholic beverages. Food Add. Contam. **6**, 383–389 (1989).
13. *Canas, B.J., Harvey, D.C., Robinson, L.R., Sullivan, M.P., Joe, F.L. Jr.* and *Diachenko, G. W.:* Ethylcarbamate levels in selected foods and beverages. J. Assoc. Offic. Anal. Chem. **72**, 873–876 (1989).
14. *Hartmann, T.G.* and *Rosen, R.T.:* Determination of ethyl carbamate in commercial protein based condiment sauces by gas chromatography-mass spectrometry. J. Food Safety **9**, 173–182 (1989).
15. *Vahl, M.:* A survey of ethyl carbamate in beverages, bread and acidified milks sold in Denmark. Food Add. Contam. **10**, 585–592 (1993).
16. *Sen, Nirinsha P., Seaman, Stephen W., Boyle, Mark* and *Weber, Dorcas:* Methyl carbamate and ethyl carbamate in alcholic beverages and other fermented foods. Food Chemistry **48**, 359–366 (1993).
17. *Matsudo, T., Aoki, T., Abe, K., Fikuta, N., Higuchi, T., Sasaki, M.* and *Uchida, K.:* Determination of ethyl carbamate in soy sauce and its possible precursor. J. Agric. Food Chem. **41**, 352–356 (1993).
18. *Zimmerli, B.* and *Schlatter, J.:* Ethyl carbamate: analytical methodology, occurrence, formation, biological activity and risk assessment. Mut. Res. **259**, 325–350 (1991).
19. *Baumann, U.* and *Zimmerli, B.:* Gaschromatographische Bestimmung von Urethan (Ethylcarbamat) in alkoholischen Getränken. Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. **77**, 327–332 (1986).
20. *Groux, P.M.J., Rhyn, P., Alt, A., Zoller, O.* and *Zimmerli, B.:* Determination of ethyl carbamate in fermented foods by chemical ionization mass spectrometry (in preparation).
21. *Degen, P.H., Risser, F.* and *Lauber J.W.:* Improved determination of brofaromine by capillary gas chromatography and by utilization of a multi-purpose injector. J. Chromatog. **623**, 191–195 (1992).
22. *Sachs, L.:* Statistische Methoden. Fünfte, überarbeitete Auflage. Taschenbuch Springer-Verlag, Berlin. 1982.
23. *Erard, M., Dick, R.* und *Zimmerli, B.:* Studie zum Lebensmittel-Pro-Kopf-Verzehr der Schweizer Bevölkerung. Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. **77**, 88–130 (1986).
24. *Doll, R.* and *Peto, R.:* The causes of cancer: quantitative estimates of avoidable risks of cancer in the United States today. J. Natl. Cancer Inst. **66**, 1191–1309 (1981).
25. *Lutz, W.K.* and *Schlatter, J.:* Chemical carcinogens and overnutrition in diet-related cancer. Carcinogenesis **31**, 2211–2216 (1992).

Philippe M.J. Groux
Dr. Otmar Zoller
Dr. Bernhard Zimmerli
Bundesamt für Gesundheitswesen
Abteilung Lebensmittelwissenschaft
Sektion Lebensmittelchemie
Postfach
CH-3000 Bern 14