

# Absinth: Abschätzung des Thujongehaltes von Absinthgetränken nach historischen Rezepten

M. Gimpel\*, Y. Hönersch, H.-J. Altmann, R. Wittkowski und C. Fauhl-Hassek

Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR), 56 – Produktidentität, Rückverfolgbarkeit und neuartige Lebensmittel, Thielallee 88–92, D-14195 Berlin

## Zusammenfassung

Die Bitterspirituose Absinth wurde Anfang des zwanzigsten Jahrhunderts in weiten Teilen Europas und in den USA verboten, weil bei chronischem Missbrauch Symptome wie Halluzinationen, Krämpfe und psychotische Erkrankungen beobachtet wurden. Als Ursache für diese Symptome wird das Monoterpen Thujon kontrovers diskutiert, das aus dem für die Absinthherstellung verwendeten Wermut (*Artemisia absinthium*) stammt.

Über den tatsächlichen Thujon-Gehalt der damaligen Absinthe ist allerdings wenig bekannt. Es werden Gehalte von bis zu 260 mg/l angenommen, die bisher aber nicht bestätigt werden konnten. Um beurteilen zu können, inwieweit Thujon damals für die beschriebenen Symptome überhaupt verantwortlich sein konnte, wurden in der vorliegenden Arbeit verschiedene Rohstoffe sowie zahlreiche nach historischen Absinth-Rezepten hergestellte Spirituosen auf ihren Thujongehalt untersucht.

Die drei im Modellmaßstab nach historischen Rezepten destillativ hergestellten Absinthe enthielten zwischen 61 bis 101 mg Thujon/kg. Für die Absinthsorten, die damals unter der Verwendung von Wermutöl hergestellt wurden, wurden mögliche Thujonkonzentrationen von 2 bis 3842 mg/kg berechnet. Aufgrund dieser Thujonkonzentrationen, die um bis zu 100fach über den heute für Bitterspirituosen erlaubten 35 mg/kg liegen, scheint es durchaus möglich, dass Thujon vor dem Absinthverbot in nicht unerheblichem Maße für den Absinthismus verantwortlich war.

## Summary

Absinthe, an alcoholic beverage counted among the so called "Bitter Spirits", was banned in many parts of Europe and the United States in the early 20<sup>th</sup> century owing to manifestations of hallucinations, spasms, convulsions and psychotic diseases symptoms coming along with excessive consumption (abuse).

Thujone, a monoterpene and component of natural oil of wormwood (*Artemisia absinthium*) used for absinthe fabrication, evokes controversy as to the cause of those symptoms.

Little is known however about the effective thujone concentration of absinthe at that time. So far supposed contents of up to 260 mg/l could not be confirmed though.

In order to evaluate if, or rather to which extent thujone can still be considered to be the cause of the symptoms described, a range of basic materials and a number of vintage absinthe recipes were tested for their thujone content in the present study.

The three absinthe spirits prepared according to the scale model of historical recipes based on distillation – one way of production – contained thujone in the range of 61 and 101 mg/kg.

Calculation from the reproduced samples reveals that absinthe made in another way of production, with essential oil of wormwood, is likely to have contained thujone concentrations of between 2 and 3842 mg/kg in the past. Given those large thujone concentrations exceeding by up to a hundred-fold the statutory maximum limit of 35 mg/l determined for bitter spirits (in Germany), it does not seem far-fetched to consider thujone as being a non-negligible cause of absinthism before the ban on absinthe.

**Keywords:** Absinth, *Artemisia absinthium*, Thujon, Wermut / absinthe, *Artemisia absinthium*, thujone, wormwood

## Einleitung

Seit der Aufhebung des Absinth-Gesetzes erfreut sich das hochprozentige, zumeist grünfarbene Getränk Absinth wieder wachsender Beliebtheit. War Absinth anfangs nur in Spezialgeschäften und über das Internet zu beziehen, ist er mittlerweile auch im Supermarkt erhältlich. Inzwischen sind über 100 Sorten aus mehr als zehn Ländern auf dem Markt.

Absinth ist 1923 in Deutschland durch das Absinth-Gesetz verboten worden, nachdem der chronische Missbrauch mit Symptomen wie visuellen und auditorischen Halluzinationen, epileptiformen Anfällen und psychotischen Erkrankungen (Absinthismus) in Verbindung gebracht wurde. In Belgien (1905), der Schweiz (1908), den Niederlanden (1910), den USA und Italien (1913) und Frankreich (1915) wurde Absinth bereits früher verboten.

Für die neurotoxische Wirkung des vor 1923 konsumierten Absinthes wird das Monoterpen Thujon, das aus dem klassischerweise zur Absinthherstellung verwendeten Wermut (*Artemisia absinthium*) stammt, verantwortlich gemacht. Das Gesetz über den Verkehr mit Absinth wurde 1981 außer Kraft gesetzt und seit 1991 sind Höchstmengen für Thujon in alkoholischen Getränken in der Aromen-Verordnung festgelegt<sup>1)</sup>. Demnach darf Thujon bis zu 5 mg/kg in alkoholischen Getränken mit einem Alkoholgehalt von bis zu 25 %vol, bis zu 10 mg/kg in alkoholischen Getränken mit einem Alkoholgehalt von mehr als 25 %vol und bis zu 35 mg/kg in Bitterspirituosen enthalten sein.

Ob und in welchem Maße das Thujon für die Symptome des Absinthismus verantwortlich war, ist bis heute nicht abschließend geklärt. Zum einen fehlen gesicherte Kenntnisse über den Thujongehalt damaliger, also vor dem Verbot konsumierter, Absinthe. Zum anderen sind andere Faktoren wie der Methanolgehalt und die Verwendung gesundheitsschädlicher Zusatzstoffe wie Antimonchlorid und Kupfersulfat oder der chronische Alkoholmissbrauch als Ursache für den Absinthismus möglich.

\* Melanie Gimpel geb. Lang, E-Mail: melanie.lang@bfr.bund.de

Tab. 1 Gehalt an ätherischem Öl und Gesamtthujon in *Artemisia absinthium*

Gehalt an ätherischem Öl	Thujongehalt des ätherischen Öls	Literatur-Quelle	mg Thujon/g Kraut (berechnet)
0,2–1 %	40–70 %	[6]	0,8–7,0
0,2–1,5 %	bis über 40 % <sup>a)</sup>	[7]	bis 6,0
0,2–0,6 %	k. A.	[9]	–
0,3–0,5 %	bis 70 %	[8]	bis 3,5
0,25–1,32 %	3–12 %	[10]	0,1–1,6

<sup>a)</sup> gilt nur für  $\alpha$ -Thujon

Über die tatsächliche Thujonkonzentration damaliger Absinthe ist nicht viel bekannt. Bislang wurden Gehalte von bis zu 260 mg/l angenommen<sup>2)</sup>. *Lachenmeier* et al.<sup>3)</sup> allerdings ermittelten nach drei historischen Rezepturen relativ niedrige Thujongehalte von lediglich bis zu 4,3 mg/l.

In einer Studie zur derzeitigen „Belastungssituation von Absinth mit Thujon“ des Vorgängerinstituts des Bundesinstituts für Risikobewertung (BfR), dem BgVV, wurden 30 der heute erhältlichen Absinthsorten analysiert<sup>4)</sup>. Dabei stellte sich heraus, dass 25 Sorten weniger als 10 mg Thujon/l enthielten, davon zwölf sogar weniger als 1 mg/l und fünf weitere enthielten kein Thujon. Ein Absinth überschritt die erlaubte Höchstgrenze mit mehr als 45 mg/l. Die Untersuchungen von *Kröner* et al., *Emmert* et al. und *Lachenmeier* et al.<sup>5)</sup> bestätigen diese Ergebnisse: Von insgesamt 80 Absinth-Proben enthielten 41 weniger als 2 mg Thujon/kg, 21 Proben enthielten zwischen 2 und 10 mg/kg und 11 Proben zwischen 10 und 35 mg/kg. In sieben der 80 Absinth-Proben wurden mehr als die erlaubten 35 mg Thujon/kg Absinth gefunden.

Zur Bewertung des gesundheitlichen Risikos heutiger Absinth-Sorten und dem potenziellen Einfluss des Thujongehaltes wurde die retrospektive Abschätzung der Thujongehalte von historischen Absintharten vor dem Verbot von 1923 durchgeführt.

Für diese Abschätzung wurden potenzielle Einflussfaktoren auf den Thujongehalt von Absinth analysiert. Sowohl die Art der zur Herstellung verwendeten Rohstoffe, wie frische und getrocknete Wermutkräuter und ätherisches Wermutöl, als auch die eingesetzten Herstellungstechnologien können den Thujongehalt von Absinth beeinflussen. Deshalb wurden sowohl verschiedene Rohstoffe (Wermutkraut, Wermutöl) untersucht als auch Absinthe nach unterschiedlichen historischen Rezepturen hergestellt und ihr Thujongehalt analysiert.

Die Ermittlung des Thujongehaltes erfolgte mit einer für Thujon in Absinth optimierten Headspace-GC-Methode.

#### Rohstoffe: Wermutkraut und Wermutöl

Als Wermutkraut werden die oberirdischen Pflanzenteile von *Artemisia absinthium* (Compositae, Asteraceae) bezeichnet. Dieser Halbstrauch mit silbrig behaarten Blättern und Trieben und gelben, kugeligen Blüten ist in Südeuropa, Nordafrika, Nord- und Südamerika und Teilen

von Asien weit verbreitet und wird vielfach in großem Maße angebaut<sup>6,7)</sup>. Das Kraut riecht durchdringend aromatisch und schmeckt würzig und stark bitter<sup>8)</sup>. Wermut enthält ein dunkelgrünes bis braunes oder blaues ätherisches Öl, dessen Zusammensetzung je nach Herkunft (Chemotyp) stark variieren kann. In Höhenlagen bis 1000 m ist Thujon der vorherrschende Bestandteil des Öles, in den Westalpen über 1000 m Höhe wachsende

Pflanzen enthalten *cis*-Epoxyocimen als Hauptkomponente. Weitere Bestandteile sind u. a. Thujylalkohol, Absinthin, Phellandren, Cadinen, Pinen, Azulene, Cineol, Salicylsäure. Neben dem Chemotyp der Pflanze ist der Erntezeitpunkt ein wichtiger Faktor für den Thujongehalt. Beim Übergang zur Blüte und zur Fruchtreife erfolgt eine Umstellung der Stoffwechselforgänge, die sich oft in einem Ansteigen oder Absinken pharmazeutisch relevanter Stoffe äußern kann<sup>6-10)</sup>. In der Literatur werden Angaben zu den Anteilen von ätherischem Öl in *Artemisia absinthium* von 0,2 bis 1,5 % und einem Thujongehalt dieses Öles von 3 bis 70% gemacht (s. Tab. 1).

Wermutöl von *Artemisia pontica* (römischer Wermut, kleiner Wermut) weist einen wesentlich geringeren Thujongehalt auf als das Öl von *Artemisia absinthium*<sup>6,8,9)</sup>.

#### Herstellungsarten

Für die Absinthherstellung vor 1923 sind zwei grundlegende Herstellungsarten zu unterscheiden, die Fabrikation auf dem „warmen Weg“ und dem „kalten Weg“:

Für die Herstellung auf dem warmen Weg wurden frisches oder getrocknetes Wermutkraut und andere Kräuter wie z. B. Anis, Fenchel und Zitronenmelisse mit Alkohol mazeriert und die Aromakomponenten anschließend destilliert. Das Destillat wurde häufig durch Zusatz von Tinkturen aus Wermut, Melisse, Ysop oder anderen grünen Kräutern gefärbt<sup>11-13)</sup>. Auch Stoffe wie Kupfersulfat, Indigo und grünes Anilin kamen zum Einsatz.

Für die Herstellung auf kaltem Weg wurden verschiedene Pflanzenauszüge wie z. B. ätherische Öle mit Alkohol und Wasser gemischt<sup>11,12,14)</sup>.

#### Material und Methoden

##### Chemikalien

Die Chemikalien (-)- $\alpha$ -Thujon (puriss.,  $\geq 98,5\%$ ),  $\alpha$ + $\beta$ -Thujon (techn.) und Pelargonsäuremethylester (puriss.,  $\geq 99\%$ ) und wurden von *Fluka* bezogen.

##### Wermutkraut

Es wurden fünf über den Handel bezogene getrocknete Wermutkraut-Proben und vier weitere frische Proben (davon zwei aus dem Botanischen Garten Berlin) auf ihre Thujon-

konzentration untersucht. Das Kraut wurde sowohl frisch, als auch getrocknet und nach mehrmonatiger Lagerung untersucht.

Für die Extraktion des Thujons aus dem Wermutkraut wurde die Accelerated Solvent Extraction (ASE) durchgeführt. Hierzu wurde die Dionex Applikationsnote „Extraktion von Naturstoffen aus Pflanzen“ modifiziert<sup>15,16</sup>. Je 2,5 g Wermut-Kraut wurden hierzu mit 4 g Diatomeenerde gemischt und in der Extraktionszelle zweimal mit Ethanol bei 100 °C extrahiert, die Extrakte in einem 100 ml Messkolben vereinigt und mit Ethanol aufgefüllt. Die ASE-Extrakte wurden anschließend auf 15 %vol Alkohol eingestellt und mittels Headspace-GC vermessen.

#### Wermutöl

Es wurde der Thujongehalt von zehn verschiedenen Wermutölen aus dem Handel bestimmt. Das Wermutöl wurde nach Lösung in Ethanol und Verdünnung mit bidest. Wasser auf 15 %vol Alkohol mittels Headspace-GC vermessen.

#### Herstellung von historischen Absinth-Sorten im Modellmaßstab

Um den Thujongehalt der Absinthe aus frischem und getrocknetem Wermutkraut abschätzen zu können, wurden drei Original-Rezepte von auf warmen Weg hergestellten Absinthen im Modellmaßstab reproduziert. Dafür wurden folgende Rezepte mit hohen Wermutanteilen und unterschiedlichen Herstellungsmethoden ausgewählt:

- 1) Schweizer Absinth von Pontarlier nach Duplais von 1875<sup>11)</sup>
- 2) Absynth von 1921<sup>13)</sup>
- 3) Schweizer Absinth von Montpellier von 1884<sup>12)</sup>

Die einzusetzenden Mengen wurden für 0,5 Liter Endprodukt berechnet und die Destillation mit einer Glasdestille durchgeführt. Von allen drei Absinthen und den jeweiligen Zwischenstufen wurden Aliquote abgenommen und nach ihrer Verdünnung auf ihren Gehalt an Thujon untersucht.

#### Berechnung des Thujongehaltes von auf kaltem Weg hergestellten Absinthen

Zur Berechnung des möglichen Thujongehaltes von Absinthen, die auf kaltem Weg unter Verwendung von Wermutöl hergestellt wurden, wurden die Ergebnisse der Vermessung der Wermutöle aus dem Handel zugrunde gelegt. Aus dem Mittelwert der Thujonkonzentrationen dieser Öle wurden die Thujonkonzentrationen von 16 verschiedenen Absinth-Rezepturen aus sechs Fachbüchern von 1875 bis 1923 berechnet. Die Berechnung der Thujonkonzentrationen in mg/kg erfolgte mit einer experimentell ermittelten Durchschnittsdichte von verschiedenen Absinthgetränken von 0,9 g/cm<sup>3</sup>.

#### Headspace-GC

Je 5 ml der wie oben beschrieben vorbereiteten Proben werden in eine 20 ml

Headspace-Bördelkappen-Probenflasche pipettiert und nach der Zugabe von 50 µl Pelargonsäuremethylester-Lösung (0,01 %ig in Ethanol) verschlossen und geschüttelt.

Der Hewlett Packard Headspace Sampler HP 7694 wurde mit folgenden Parametern betrieben:

Temperaturen: Sample Oven 80 °C; Sample Valve 130 °C; Transfer Line 130 °C; Zeiten: Sample Equilibration 10,0 min; Vial Pressurization 0,20 min; Loop Fill 0,20 min; Loop Equilibration 0,05 min; Sample Inject: 1,00 min; Oven Stabilisation 1,00 min.

Die gaschromatographische Trennung und Detektierung erfolgte mit einem Hewlett Packard GC System HP 6890 Series mit FID mit folgenden Parametern:

Trennsäule: J & W DB5-Kapillarsäule (55 m x 32 mm i. D.; d = 25 µm)

Injektor: Temperatur 250 °C, Split 1:2

Detektor: FID, Temperatur 300 °C

Trärgas: 2 ml/min Helium

Make-up-Gas: 25 ml/min Stickstoff

Brenngase: 30 ml/min Wasserstoff, 300 ml/min Luft

Temperatur- 35 °C (5 min isotherm) → 10 °C/min auf

Programm: 80 °C (1 min isotherm) → 20 °C/min auf 120 °C (1 min isotherm) → 30 °C/min auf 250 °C (3 min isotherm)

## Ergebnisse und Diskussion

### Untersuchung des Wermutkrauts

Alle fünf Proben des über den Fachhandel bezogenen, getrockneten Wermutkrauts enthielten Thujonkonzentrationen unterhalb der Nachweisgrenze von 0,1 mg/g Kraut. Die Thujonkonzentrationen der übrigen Wermut-Proben sind in Tabelle 2 dargestellt.

Von Kraut A und B wurden jeweils zwei Proben untersucht, die zu verschiedenen Zeitpunkten geerntet wurden. Drei im frischen Zustand untersuchte Proben enthielten zwischen 0,77 und 2,66 mg Thujon/g Wermutkraut. Im getrockneten Zustand wurden für die sechs Proben Thujonkonzentrationen von unter 0,1 bis 4,8 mg je g Trockenkraut gemessen. Nach Umrechnung der Literaturangaben aus Tabelle 1 ergeben sich 0,1 bis 7,0 mg Thujon je g Wermutkraut. Wie für Wermut typisch, überwog bei allen Kräutern der Anteil des β-Thujons mit 96–98 % des Gesamthujons. Die Thujongehalte der untersuchten Wermutproben passen demnach gut in das Spektrum der Literaturdaten<sup>6–8,10)</sup>.

Tab. 2 Gesamthujongehalte der analysierten Wermutkräuter

Probe	Thujon-Gehalt <sup>c)</sup> [mg/g Kraut]					
	Kraut A <sup>a)</sup>	Kraut A <sup>b)</sup>	Kraut B <sup>a)</sup>	Kraut B <sup>b)</sup>	Kraut C	Kraut D
frisch	n.a.	0,77	2,66	1,85	n.a.	n.a.
getrocknet	1,88	1,79	4,33	3,42	< 0,1	4,82
4 Mon. gelagert	n.a.	1,65	n.a.	2,48	n.a.	n.a.

<sup>a)</sup> Sommerernte; <sup>b)</sup> Herbsterte; <sup>c)</sup> Anteil des β-Thujons jeweils 96–98 %, Anteil des α-Thujons 2–4 %

Tab. 3 Thujongehalte der analysierten Wermutöle aus dem Handel

Probe	Gehalt				Anteil am Gesamt-Thujon	
	Gesamt-Thujon		$\alpha$ -Thujon	$\beta$ -Thujon	$\alpha$ -Thujon	$\beta$ -Thujon
	[mg/g]	[% m/m]	[% m/m]	[% m/m]	[% m/m]	[% m/m]
1	383	38,3	1,9	36,3	5,1	94,9
2	414	41,4	2,6	38,8	6,2	93,8
3	148	14,8	12,2	2,6	82,2	17,8
4	420	42,0	2,2	39,8	5,2	94,8
5	486	48,6	4,4	44,2	9,0	91,0
6	394	39,4	2,1	37,3	5,3	94,7
7	387	38,7	2,0	36,7	5,1	94,9
8	346	34,6	1,8	32,8	5,2	94,8
9	445	44,5	10,1	34,4	22,7	77,3
10	461	46,1	8,5	37,6	18,5	81,5

Zur Abschätzung des Lagereinflusses auf die Thujonkonzentration von Wermut wurden Kraut A<sup>b)</sup> nach 4-monatiger Lagerung in einem luftdichten Gefäß und Kraut B<sup>b)</sup> nach 4-monatiger Lagerung im lose bedeckten Gefäß ein zweites Mal vermessen. Nach der Lagerung in einem verschlossenen Gefäß konnte eine Abnahme des Thujongehaltes im trockenen Kraut um 8 % beobachtet werden, während sich der Thujongehalt nach einer offenen Lagerung um 27 % verringerte.

In den Rohstofflagern der Hersteller werden die Pflanzenteile üblicherweise in Säcken aus festem Packpapier aufbewahrt und zum Verkauf in den Fachgeschäften in Pappkisten oder

Dosen. Deshalb ist davon auszugehen, dass sich der Thujongehalt von geschnittenem, getrocknetem Wermut bei mehrmonatiger bis mehrjähriger Lagerung drastisch verringert. Dies und die Tatsache, dass zur Herstellung der Wermutdroge zu medizinischen Zwecken speziell thujonarme Sorten gezüchtet werden, kann erklären, warum in den kommerziell erworbenen Wermutkraut-Proben kein Thujon gefunden werden konnte.

#### Untersuchung der Wermutöle

Die Thujonkonzentrationen der über den Handel bezogenen Wermutöle sind in Tabelle 3 dargestellt. Von zehn unter-

suchten Wermutöl-Proben enthielten neun zwischen 34,6 und 48,6 % Thujon, nur ein Öl enthielt mit knapp 15 % deutlich weniger Thujon.

Bei diesem Öl überwiegt im Gegensatz zu den anderen Proben das  $\alpha$ -Isomer mit einem Anteil von 82,2 % am Gesamtthujon. In sieben der anderen Wermutöle liegt der Anteil des  $\alpha$ -Isomers bei unter 10 %, in zwei weiteren bei ca. 20 %. Bei dem Öl mit dem relativ geringen Anteil von 14,8 % handelt es sich nach Rücksprache mit dem Hersteller um speziell rektifizierte Ware, der Thujon entzogen wurde. Bei diesem Öl überwiegt das  $\alpha$ -Isomer mit einem Anteil von

Tab. 4 Mögliche Thujongehalte von Absinth mit ätherischem Wermutöl

Rezept Nr.	Lit.	Name	Absinth-Volumen [l]	Wermutöl-Menge [g]	Alkohol Absinth [%vol]	Thujongehalt <sup>a)</sup> [mg/kg]	Thujongehalt <sup>b)</sup> [mg/kg]	
1	[11]	Extrait d'Absinthe suisse	ca. 6	15	ca. 65	1153	83	
2	[12]	Turiner Absinth-Essenz I	ca. 11,8	3	80–90	118	9	
3		Wiener Absinth-Essenz		3,5	80–90	137	10	
4		Schweizer Absinth I		15	80–90	587	42	
5		Schweizer Absinth II		20	80–90	781	56	
6		Schweizer Absinth-Essenz II		25	90	960	69	
7		Doppelabsinth-Essenz I		ca. 12	100	90	3842	278
8		Doppelabsinth-Essenz II			80	90	3074	222
9		Doppelabsinth-Essenz III			60	90	2306	167
10		[13]		Absinth-Likör französisch	ca. 95	30 <sup>c)</sup>	ca. 50	> 146
11	[18]	Französischer Absinth	100	25	60	116	8	
12		Absinth-Likör		20	48	92	7	
13	[25]	Absinth	15	25	40	769	56	
14	[19]	Likörkomposition mit Französischem Absinthöl	100	32,5	55	150	11	
15		Likörkomposition mit Schweizer Absinthöl		25	55	116	8	
16		Zitronenabsinth		7,5	45	34	2	

<sup>a)</sup> Kalkuliert mit einem ( $\alpha$ - und  $\beta$ -)Thujongehalt des Wermutöles von 41,5 %; <sup>b)</sup> Kalkuliert mit einem ( $\alpha$ - und  $\beta$ -)Thujongehalt des Wermutöles von 3,0 %;

<sup>c)</sup> Zusätzliche Verwendung von Wermutinktur geht nicht in die Berechnung ein

82,2 % deutlich das  $\beta$ -Isomer mit 17,8 %. Eine Trennung ist aufgrund der unterschiedlichen Siedepunkte möglich. Der Siedepunkt von  $\alpha$ -Thujon liegt bei einem Vakuum von 17 Torr bei 83,8–84,1 °C, der Siedepunkt von  $\beta$ -Thujon bei 85,7–86,2 °C<sup>17)</sup>.

Der Mittelwert des Gesamthujongehaltes liegt bei 41,5 %, ohne Berücksichtigung des stark abweichenden Wertes von 14,8 %. Dieser Wert stimmt mit den meisten in der Literatur angegebenen Thujongehalten von Wermutöl gut überein<sup>6–8)</sup>.

#### Herstellung auf dem „kalten Weg“ – Berechnung der Thujonkonzentration

Zur Herstellung von Absinth auf dem kalten Weg wurden damals Pflanzenauszüge mit Wasser und Alkohol gemischt. Aus 16 historischen Rezepten aus fünf verschiedenen Quellen<sup>11–13,18,19)</sup> wurde anhand der eingesetzten Mengen von Wermutöl auf das Gesamtvolumen des Absinthes der Thujongehalt des Getränkes modellhaft berechnet (s. Tab. 4). Hierfür wurde zum einen der Mittelwert der heute erhältlichen Wermutöle von 41,5 % und zum anderen der niedrigste Literaturwert zur Berechnung eingesetzt.

Die Abschätzung der Thujonkonzentrationen der historischen Absinthe auf der Basis verschiedener möglicher Thujonkonzentrationen der Wermutöle zeigt eine große Bandbreite an möglichen Thujongehalten. Es wurden für die verschiedenen Rezepturen Gehalte von 34 mg/kg Thujon bis 3842 mg/kg berechnet. Der heute geltende Höchstwert für Bitterspirituosens wird also nur von einem der sechzehn Absinthe eingehalten. Sieben Sorten enthalten zwischen 92 und 150 mg/kg Thujon, die übrigen acht haben Thujonkonzentrationen zwischen 587 mg/kg und 3842 mg/kg. Bei einer Berechnung des Thujongehaltes der Absinthe mit denselben Rezepturen, jedoch mit dem niedrigsten Literaturwert für den Thujongehalt des Wermutöls ergeben sich Thujongehalte von 2 bis 278 mg/kg. Selbst wenn extrem thujonarme Wermutöle eingesetzt wurden, könnten bei einigen Rezepturen erheblich höhere Thujonkonzentrationen als die heute zulässigen 35 mg/kg erreicht worden sein.

Die Absinth-Essenzen mit den Rezept-Nummern sechs bis neun wurden laut dem ihm entnommenen Handbuch nicht zur Liqueur-Fabrikation eingesetzt, sondern kamen als *Extrait d'Absinth* in den Handel. Diese Produkte wurden also in dieser Konzentration, nach der üblichen Verdünnung mit Wasser, konsumiert.

In anderen Rezepten wurden jedoch zur Herstellung von Absinth und Absinth-Liqueuren Absinth-Öl und Absinth-Essenzen verwendet<sup>13,20,21)</sup>. Dabei handelte es sich teilweise um käufliche Fertigmischungen, die nur noch mit Alkohol, Wasser und Zucker vermischt werden mussten. Zwei in Goettler's *Spirituosens-Lexikon*<sup>19)</sup> beschriebene Rezepte von Absinthölen enthielten 50 und 65 % Wermutöl, könnten

Tab. 5 ( $\alpha$ - und  $\beta$ -)Thujongehalte der Absinthe und deren Zwischenstufen

Probe	Gehalt [mg/l]			
	Absinth 1a (+Cu)	Absinth 1b (-Cu)	Absinth 2	Absinth 3
Mazerat	71,3 <sup>a)</sup>	71,3 <sup>a)</sup>	n.a.	68,6
Destillat	63,0	59,0	81,3	43,4
gefärbtes Destillat	134,7	129,4	87,6	51,5 <sup>b)</sup>
Endprodukt	87,9	83,8	56,3	51,5 <sup>b)</sup>
	Gehalt [mg/kg]			
Endprodukt	100,8	96,5	61,1	60,9

<sup>a)</sup> Mazerat Absinth 1a und 1b identisch; <sup>b)</sup> Mit Färbung des Destillats war der Absinth fertig

also im Mittel ca. 21 bzw. 27 % Thujon enthalten haben (mit 41,5 % Thujon im Wermutöl). Für Absinth-Essenzen können die Konzentrationen der Rezepte 6 bis 9 aus Tabelle 5 angenommen werden. Es wurden die Thujonkonzentrationen für 12 Rezepte aus drei unterschiedlichen Quellen mit diesen Daten kalkuliert, wobei Konzentrationen von 11 bis 1093 mg/kg Thujon in Absinth bzw. Absinth-Liqueur ermittelt wurden.

#### Herstellung auf dem „warmen Weg“: Untersuchung der Absinthe und der Zwischenstufen bei der Herstellung

Die drei auf warmem Weg hergestellten Absinthe und ihre jeweiligen Zwischenstufen wurden auf ihren Thujongehalt untersucht; die dabei ermittelten Werte sind in Tabelle 5 zusammengestellt.

Die drei im Modellmaßstab nach historischen Rezepturen hergestellten Absinthe enthielten 60,9 bis 100,8 mg Thujon/kg, wobei wie auch beim Wermutkraut der Anteil des  $\beta$ -Isomeres mit 96–98 % deutlich größer war als der des  $\alpha$ -Isomeres.

Somit überschreiten alle Modell-Absinthe den heute gesetzlich festgelegten Höchstwert von 35 mg/kg in Bitterspirituosens deutlich. Zu ihrer Herstellung wurde getrocknetes oder frisches Wermutkraut mit Gehalten von 2,48 mg/g Kraut bis 3,24 mg/g Kraut verwendet. Laut Literatur sind Thujongehalte von bis zu 7 mg/g Wermutkraut, also rund doppelt soviel wie das von uns verwendete Kraut, möglich. Deshalb scheint ein Thujongehalt von 200 mg/kg Absinth bei einer Herstellung auf warmen Weg durchaus wahrscheinlich.

Zur Abschätzung des Einflusses der einzelnen Verfahrensschritte auf den Gesamt-Thujongehalt wurde der prozentuale Massenübergang des Thujons betrachtet. Anhand der verschiedenen Herstellungsprozeduren sind die drei Hauptschritte Mazeration, Destillation und Färbung zu betrachten, die den Thujongehalt maßgeblich beeinflussen können. In der folgenden Abbildung ist, ausgehend vom praktisch ermittelten Gehalt der Rohstoffe, die prozentuale Wiederingang der absoluten Thujonkonzentration in den einzelnen Fraktionen angegeben.

- Mazeration: Die Mazerationen für die Herstellung der drei Absinthe erfolgten unter verschiedenen Bedingungen. Für Absinth Nr. 1 wurde getrocknetes Kraut mit Alkohol

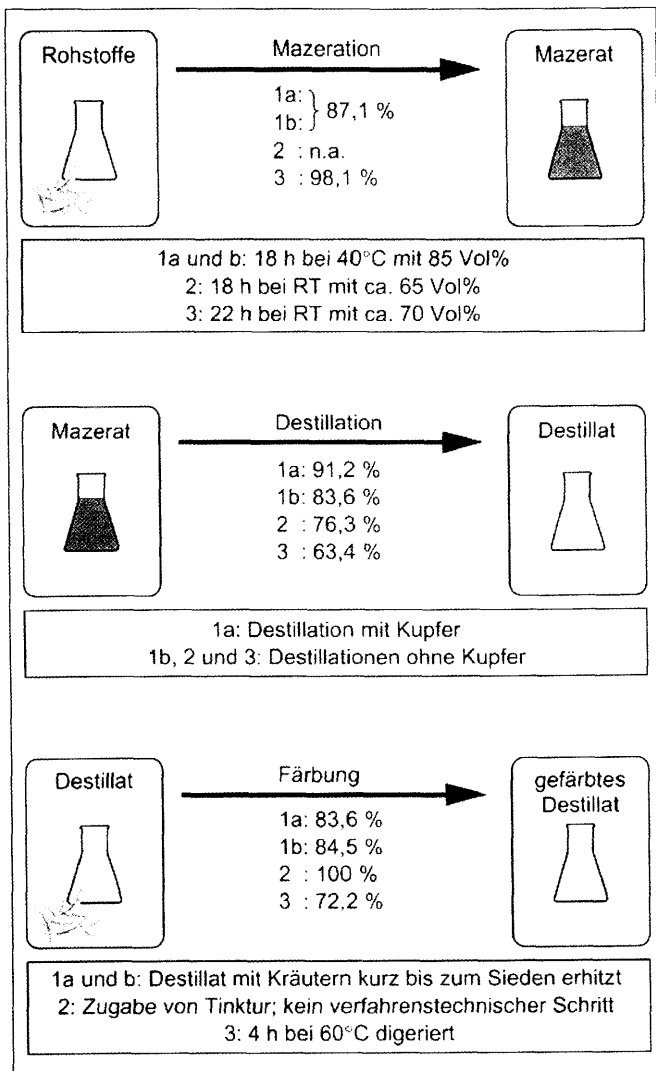


Abb. 1 Massenfluss des Thujons bei der Absinthherstellung

von 85%vol bei 40°C mazeriert. Bei den anderen beiden Absintharten wurde frisches Kraut verwendet und dieses bei Raumtemperatur mazeriert. Die Alkoholgehalte betragen bei Absinth Nr. 2 ca. 65%vol und bei Absinth Nr. 3 ca. 70%vol. Da Thujon praktisch unlöslich ist in Wasser aber sehr gut löslich in Alkohol, wäre ein größerer Massenfluss beim Absinth Nr. 1 zu erwarten gewesen. Doch trotz des geringeren Ethanolgehalts ist die Massenwiederfindung beim Absinth Nr. 3 höher.

- **Destillation:** Die Wiederfindung beim Destillationsschritt liegt bei 63,4 bis 91,2%. Der Alkoholgehalt der Vorlage scheint keinen Einfluss auf den Massenfluss des Thujons zu haben. Der Wert der Wiederfindung bei der Destillation mit Kupfer ist um 7,6% höher als der Wert der Destillation ohne Kupfer. Deshalb ist anzunehmen, dass die Art der verwendeten Materialien bei der Herstellung von Absinth einen Einfluss auf den Thujongehalt hat.

- **Färbung:** Die Färbung der Absinthe erfolgte auf drei unterschiedliche Arten. Bei Absinth Nr. 1 wurde das Destillat mit den getrockneten Färbekräutern für kurze Zeit bis zum Sieden erhitzt, während Absinth Nr. 3 mit frischem Wermut für 4 h auf 60°C erhitzt wurde. Unter Einwirkung der hö-

heren Temperatur sind die Werte der Wiederfindung über 10% höher. Grund dafür könnte eine beschleunigte Reaktionskinetik durch die erhöhte Temperatur sein, ebenfalls könnte die Löslichkeit des Thujons im Alkohol verbessert werden. Zur Färbung des Absinths Nr. 2 wurde grüne Wermuttinktur zugegeben, daher beträgt der Wert der Wiederfindung 100%.

Der Einsatz von frischem oder getrocknetem Wermutkraut scheint in keinem der Herstellungsschritte einen Einfluss auf den Thujongehalt zu nehmen.

Der Massenübergang von Thujon war bei allen untersuchten Verarbeitungsschritten deutlich größer als 60%, so dass – auch aufgrund des eindeutig experimentellen Charakters der durchgeführten Untersuchungen – davon ausgegangen werden muss, dass der Thujongehalt des verwendeten Wermutkrauts auch den Thujongehalt von destillativ hergestellten Absintharten bestimmt.

### Abschließende Betrachtung

Abschließend kann festgestellt werden, dass nach den hier vorgestellten Untersuchungen die Absinthe vor dem Verbot von 1923 offensichtlich stärker mit Thujon belastet waren als es die heute im Handel erhältlichen Absintharten sind. Die zur Abschätzung der Thujongehalte von Absinth untersuchten Rohstoffe Wermutkraut und Wermutöl enthielten Thujonkonzentrationen, die aufgrund der Literaturwerte zu erwarten waren. Die aus dem Handel bezogenen Wermutöle enthielten 14,8 bis 48,6% Thujon. In den nicht über den Handel, sondern frisch bezogenen Wermutkräutern wurden unter 0,1 bis 4,8 mg Thujon je g Kraut gemessen.

Sowohl die experimentell ermittelten Thujongehalte der Wermutkräuter als auch die Thujonkonzentrationen der untersuchten Wermutöle stimmen gut mit den bisherigen Literaturdaten überein. So kann davon ausgegangen werden, dass diese Werte einen guten Richtwert für die Abschätzung der Thujongehalte anhand der historischen Rezepte darstellen. Allerdings ist hier grundsätzlich anzumerken, dass keine Daten über den Thujongehalt der damals verwendeten Rohstoffe vorliegen. Dies gilt sowohl für die Kräuter als auch für die essenziellen Öle, die für die Absinthherstellung eingesetzt wurden.

Die aus diesen Kräutern im Modellmaßstab nach verschiedenen historischen Rezepten hergestellten Absinthe enthielten mit 60,9 bis 100,8 mg/kg deutlich mehr Thujon als die heute erhältlichen Absinthe, die lediglich bis zu 35 mg/kg Thujon enthalten dürfen. *Lachenmeier et al.*<sup>3)</sup> fanden bei ähnlichen Modellversuchen jedoch deutlich geringere Konzentrationen von maximal 4,3 mg/l. Dieser Unterschied könnte auf die unterschiedlichen Thujongehalte der verwendeten Rohstoffe zurückzuführen sein.

Wesentlich höhere Thujonkonzentrationen wurden für Absinthrezepturen, die unter Zusatz von ätherischen Ölen hergestellt wurden, berechnet. Diese Herstellungsform war

aufgrund ihrer geringen Ansprüche an die apparative Ausstattung – es war keine Destille notwendig – durchaus verbreitet. Für die Berechnung wurden sowohl der Mittelwert der untersuchten Wermutöle als auch exemplarisch eine besonders niedrige Thujonkonzentration für ein Wermutöl eingesetzt. Aus 16 Rezepten wurden auf diese Weise Thujongehalte zwischen 2 und 3842 mg/kg berechnet. Daraus ergibt sich ein bis zu hundertfach höherer Gehalt in den damaligen Absinthgetränken als es heute zulässig wäre.

Der Wissenschaftliche Lebensmittelausschuss der EU hat in seiner Bewertung die vorhandenen toxikologischen Daten zu Thujon als nicht ausreichend für die Ableitung einer tolerierbaren täglichen Aufnahmemenge (TDI/ADI) bezeichnet<sup>22)</sup>. Demgegenüber wurde vom Expertenkomitee für Aromastoffe des Europarats für Thujon ein TDI von 5–10 µg pro kg Körpergewicht auf der Basis eines no observed effect levels für krampfauslösende Wirkung in einer 14-wöchigen Studie zur subchronischen Toxizität bei männlichen und weiblichen Ratten unter Anwendung eines Sicherheitsfaktors von 500 diskutiert<sup>23)</sup>. Zurzeit laufen umfangreiche toxikologische Studien mit Thujon in den USA im Rahmen des National Toxicology Program auf deren Basis dann die Ableitung sicherer Aufnahmemengen vorgenommen werden kann.

Ausgehend von einem besonders stark belasteten Absinth mit 3500 mg/kg ( $\approx$  3150 mg/l) Thujon nähme man mit fünf Gläsern à 2 cl ungefähr 315 mg Thujon auf. Bei einem 70 kg schweren Menschen sind das 4,5 mg/kg Körpergewicht. Somit handelt es sich um eine erhebliche Belastung mit Thujon.

*Dettling et al.*<sup>24)</sup> untersuchten an 25 Personen den Einfluss von  $\alpha$ -Thujon auf die Konzentrationsfähigkeit (attention performance). Den Versuchspersonen wurden Getränke ohne Thujon, mit 10 mg/l  $\alpha$ -Thujon und mit 100 mg/l  $\alpha$ -Thujon verabreicht. Dabei sollten die Personen jeweils soviel zu sich nehmen, dass sie mit den thujonhaltigen Getränken 0,028 mg Thujon/kg Körpergewicht (10 mg/l) bzw. 0,28 mg/kg (100 mg/l) zu sich nahmen. Alle Getränke enthielten 16 g Alkohol/l, so dass die Versuchspersonen 30 min nach Aufnahme eine mittlere Blutalkoholkonzentration von 0,4‰ hatten. *Dettling et al.*<sup>24)</sup> fanden bei den Aufmerksamkeitstests keine Unterschiede zwischen der Aufnahme ohne Thujon und mit wenig Thujon, aber signifikante Unterschiede zu der Aufnahme von 0,28 mg Thujon/kg Körpergewicht. Im oben genannten Beispiel – Absinth mit 3500 mg Gesamtthujon/kg – wurde etwa das 15fache dieser Konzentration als mögliche Thujonaufnahme bei Genuss eines hoch thujonhaltigen Absinthes berechnet.

Unter der Annahme, dass Absinth nicht immer in moderaten Mengen konsumiert wurde, sondern in einigen Fällen sicher um ein vielfaches mehr als der im Beispiel angenommenen 100 ml pro Tag und der Möglichkeit, dass sich die nervenschädigenden Effekte des Thujons durch den ebenfalls hohen Alkoholgehalt von Absinth noch verstärkt haben könnten, scheint es durchaus möglich, dass Thujon in

nicht unerheblichen Maße für den Absinthismus verantwortlich gewesen ist.

## Literatur

- 1) Aromen-Verordnung vom 22.12.1981: Änderung vom 29.10.1991, Bundesgesetzblatt 1991: Teil I S. 2045.
- 2) *W. N. Arnold*: Absinthe. *Sci. Amer.* **260** (6), 112–117 (1989).
- 3) *Lachenmeier, D. W., J. Emmert, T. Kuballa and G. Sartor*: Thujone – Cause of absinthism? *Forensic Sci. Int.* **158** (1), 1–8 (2006).
- 4) *Lang, M., C. Faulstich und R. Wittkowski* (Hrsg.): Belastungssituation von Absinth mit Thujon. BgVV-Heft. Bundesinstitut für gesundheitlichen Verbraucherschutz und Veterinärmedizin, Berlin (2002).
- 5) *Lachenmeier, D. W., W. Frank, C. Athanasakis, S. A. Padosch, B. Madea, M. A. Rothschild und L. U. Kröner*: Absinth – ein Getränk kommt wieder in Mode: toxikologisch-analytische und lebensmittelrechtliche Bewertungen. *Deut. Lebensm.-Rundsch.* **110** (4), 117–129 (2004).
- 6) *Römpp Chemie Lexikon*: CD-ROM, Version 1.0. Georg Thieme Verlag, Stuttgart/New York (1995).
- 7) *von Bruchhausen, F.* et al. (Hrsg.): *Hagers Handbuch der pharmazeutischen Praxis*. Bd. 4, Drogen: A–D. 5. Aufl. Springer Verlag, Berlin/Heidelberg/New York/London/Paris/Tokyo/Hong Kong/Barcelona/Budapest: (1992).
- 8) *Hänssel, R.*: *Phytopharmaka: Grundlagen und Praxis*. 2. Aufl. Springer Verlag, Berlin/Heidelberg/New York/London/Paris/Tokyo/Hong Kong/Barcelona/Budapest (1991).
- 9) *Steinegger, E. und R. Hänssel*: *Pharmakognosie*. Springer Verlag, Berlin/Heidelberg/New York/London/Paris/Tokyo/Hong Kong/Barcelona/Budapest (1992).
- 10) *Hoppe, H. A.*: *Drogenkunde*. Bd.1, Angiospermen. 8. Aufl. Walter de Gruyter, Berlin/New York (1975).
- 11) *Stammer, K.*: *Die Branntweinbrennerei und deren Nebenzweige*. Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn, Braunschweig (1875).
- 12) *Gaber, A.*: *Die Liqueur-Fabrikation*. A. Hartleben's Verlag, Wien, Pest, Leipzig (1894).
- 13) *Moewes'* *Likörfabrikation*. Verlagsbuchhandlung Paul Parey, Berlin (1921).
- 14) *Hamm, W.* (Hrsg.): *Illustriertes Rezept-Handbuch der praktischen Destillation für Industrie, Land- und Hauswirtschaft*. Arnoldische Buchhandlung, Leipzig (1863).
- 15) *Höfler, F.*: *Beschleunigte Lösemittelextraktion (ASE)*. Dionex GmbH, Idstein (2000).
- 16) *Applikationsnote 335: Extraktion von Naturstoffen aus Pflanzen mit ASE*. Firmenschrift Dionex.
- 17) *The Merck Index: An encyclopedia of chemicals, drugs, and biologicals*. 13th Ed., Merck & Co. Inc., Whitehouse Station, NJ (2001).
- 18) *Goettler, H.* (Hrsg.): *Rezeptbuch für Destillateure*. Kommissionsverlag D. Meininger Neustadt an der Haardt (1919).
- 19) *Goettler, H.*: *Lexikon der Spirituosen- und alkoholfreien Getränke-Industrie*. Verlag Oskar Born, Leipzig (1923).
- 20) *Engelhardt, A.* (Hrsg.): *Handbuch der praktischen Likör-Fabrikation*. Verlag von Otto Spamer, Leipzig (1900).
- 21) *Schimmel & Co.*: *Die Bereitung von Liqueuren, Branntweinen, Arac, Cognac, Franzbranntwein, Rum etc auf kaltem Wege*. Leipzig (1888).
- 22) *Scientific Committee on Food – Working Group on Flavorings*. Opinion of the Scientific Committee on Food on Thujone SCF/CS/FLAV/FLAVOUR/23 ADD2 Final (2002).
- 23) *Committee of Experts on Flavouring Substances*, 44<sup>th</sup> Meeting, Strasbourg 12–16. April 1999, Revised Detailed Datasheet on Thujone.
- 24) *Dettling, A., H. Grass, A. Schuff, G. Skopp, P. Strobeck-Kuehner and H.-T. Haffner*: Absinthe: Attention Performance and Mood under the Influence of Thujone. *J. Stud. Alcohol* **65**, 573–581 (2004).
- 25) *E. Wander*: *Das große Buch der Likörfabrikation*. Hugo Steinkopff Verlag, Berlin (1904).