

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

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 51 (1960)

Heft: 2

Artikel: Versuche mit Pyrokohlensäure-Diäthylester, einem neuen Getränkekonservierungsmittel

Autor: Mayer, K. / Lüthi, H.

DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-982914>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. 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. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

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. [Voir Informations légales.](#)

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. [See Legal notice.](#)

Download PDF: 02.02.2025

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

Versuche mit Pyrokohlensäure-Diäthylester, einem neuen Getränkekonservierungsmittel

Von *K. Mayer* und *H. Lüthi*
(Eidg. Versuchsanstalt Wädenswil)

Nach heutiger Auffassung sollte die Dosierung der schwefligen Säure in Getränken möglichst niedrig gehalten werden. Es stellt sich daher die dringliche Frage nach deren zumindest teilweisem Ersatz durch andere Stoffe. Auf der Suche nach einem neuen gärhemmenden Präparat ist es den Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen, gelungen, eine Verbindung herzustellen, welche stark gärhemmende Eigenschaften aufweist und deren Anwendung in der Getränkebehandlung vom humanmedizinischen Standpunkt aus unbedenklich erscheint. Es handelt sich bei diesem Präparat um den Diäthylester der Pyrokohlensäure ($C_2H_5O \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot OC_2H_5$), einer farblosen Verbindung von fruchtähnlichem Geruch, welche die Eigenschaft besitzt, innert kurzer Zeit hydrolytisch zu Aethanol und CO_2 aufzuspalten. Diese Hydrolyse wird durch hohe CO_2 -Drucke abgestoppt, um bei Entspannung erneut einzusetzen.

Bereits 1955 wurde in den Bayer-Laboratorien ein stark gärhemmender Effekt dieser Verbindung festgestellt. Hennig¹⁾ erhielt bei entsprechenden Versuchen ebenfalls sehr günstige Resultate, wobei sich zudem zeigte, dass die geprüften Getränke keinerlei geruchliche oder geschmackliche Veränderungen erfuhr.

Vor einiger Zeit überliess uns die Herstellerfirma freundlicherweise eine grössere Menge des erwähnten Präparates zu Prüfzwecken. Die bei einigen Versuchen erhaltenen Ergebnisse werden nachfolgend kurz wiedergegeben.

1. Versuche zur Bestimmung der wirksamen Hemmkonzentration von Pyrokohlensäure-Diäthylester *) bei einigen Getränkemikroorganismen

Es handelte sich bei diesen Versuchen darum, die Wirksamkeit verschiedener Ue 5908-Konzentrationen gegenüber einigen Getränkeorganismen abzuklären. Folgende Mikroorganismen wurden hierbei als Testkeime verwendet:

Schimmelpilze:	<i>Aspergillus niger</i> <i>Paecilomyces varioti</i>
Hefen:	<i>Saccharomyces cerevisiae</i> (Weinhefe «Fendant») <i>Rhodotorula rubra</i>
Bakterien:	<i>Acetobacter xylinum</i> «B 97» (Apfelsäure-abbauendes Bakterium)

*) Nachfolgend gelegentlich mit der Firma-Bezeichnung «Ue 5908» benannt

Tabelle 1
Wirkung einiger Ue 5908-Konzentrationen auf verschiedene Mikroorganismen

K = Ue 5908-Konzentration in %
 Z = Zellzahl pro ml
 W = Mikroorganismen-Wachstum
 (Je 2 Parallelen)

Organismen	K	Z	W	K	Z	W	K	Z	W	K	Z	W
A. niger	0,5	410	+	0,75	290	—	1	200	—	2	18	—
		41	+		29	—		20	—		2	—
Paecilomyces	0,5	320	+	0,75	170	+	1	130	—	2	60	—
		32	+		17	+		13	—		6	—
Sacch. cerev. («Fendant»)	0,05	1220	+	0,1	1320	+	0,2	250	+	0,3	150	—
		122	+		132	—		25	+		15	—
Rhod. rubra	0,05	210	+	0,075	180	+	0,1	5000	—	0,3	25	—
		21	+		18	—		500	—		3	—
Acetobact. xylinum	0,1	140	+	0,2	8000	+	0,3	6400	—			
		14	+		800	—		640	—			
B. 97	0,025	1900	+	0,05	1200	—	0,1	92	+			
		190	+		120	—		9	—			

Methodik

Durch Suspension in Traubensaft wurden die Keimkonzentrationen k und $k/10$ hergestellt (Kontrolle der Zellzahlen durch Anlegen von Verdünnungsreihen und Giessen von Agarplatten), worauf die Zugabe der zur gewünschten Konzentration benötigten Desinfektionsmittelmenge in Form einer entsprechenden Ue 5908-Traubensaftlösung erfolgte. Die Einwirkungszeit betrug immer 5 Stunden. Hierauf wurden die Zellen zentrifugiert und mit 10 ml sterilem destilliertem Wasser gewaschen, um danach nochmals in 5 ml Wasser aufgeschwemmt zu werden. 0,5 ml dieser Suspensionen wurden in Röhrchen mit sterilem Traubensaft (pH 4,5) überführt. Die Kontrolle auf Zellwachstum geschah mehrmals während der darauffolgenden vier Wochen.

Die bei vier Versuchen mit verschiedenen Ue 5908-Konzentrationen erhaltenen Resultate sind in Tabelle 1 dargestellt.

Aus den Daten der Tabelle 1 geht hervor, dass die wirksamen Konzentrationen je nach Mikroorganismus stark schwanken. Während zur Abtötung des apfelsäureabbauenden Bakteriums bereits 0,05 ‰ Ue 5908 genügen, wird beispielsweise die Weinhefe «Fendant» erst bei 0,3 ‰ unterdrückt. Bei den Testpilzen erweist sich sogar die 0,75- bzw. 1,0 ‰ige Konzentration als notwendig.

2. Versuche zur Abklärung der Wirksamkeit von Ue 5908 nach verschiedenen Zerfallszeiten

In einer weiteren Versuchsserie wurde die Wirksamkeit von Ue 5908 nach verschieden langen Zerfallszeiten in Apfelsaft und Weisswein untersucht. Die Weinhefe «Fendant» diente als Testorganismus; die Ue 5908-Konzentration betrug 0,3 ‰. Als Kriterium für die Wirksamkeit des Desinfektionsmittels wurde der Anteil überlebender Zellen nach 1stündiger Behandlungsdauer benützt.

Wie aus den in Tabelle 2 aufgeführten Daten hervorgeht, lässt sich ein Rückgang der Präparataktivität bereits nach 2stündiger Zerfallsdauer feststellen. Nach 15 Stunden ist die Wirksamkeit zum grössten Teil verschwunden. Es darf angenommen werden, dass die Unterschiede zwischen der Anzahl überlebender Zellen in Apfelsaft und Rotwein alkoholbedingt waren.

3. Versuche zur Bestimmung der Zerfallsdauer von Ue 5908 in einigen Getränken

Wie die vorhergehenden Versuche gezeigt hatten, geht mit zunehmender Zerfallsdauer ein entsprechendes Nachlassen der Desinfektionswirkung einher. Es war deshalb von Interesse, weitere Anhaltspunkte hinsichtlich der Zerfallsverhältnisse zu gewinnen.

Gemäss einer Angabe der Firma Bayer zerfällt Pyrokohlensäurediäthylester in wässriger Lösung nach folgendem Reaktionsschema:

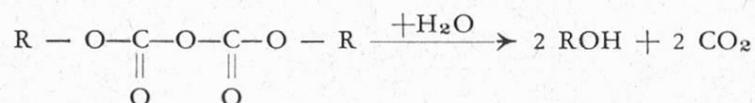


Tabelle 2

Prüfung der Aktivität von Ue 5908 nach verschiedenen langen Zerfallszeiten

*) A = Apfelsaft (pH 3,4)
 W = Weisswein (pH 3,7, 9 Vol. % Alkohol)

Zerfallszeit Std.	Getränk)	Anzahl Hefen vor Behandlung /ml	Zellzahl nach Behandlung /ml	Ueberlebende Zellen %
0	A	35 000	0	0
0	W		0	0
0,5	A		0	0
0,5	W		0	0
1	A		0	0
1	W		0	0
2	A		230	0,7
2	W		170	0,5
3	A		260	0,7
3	W		230	0,7
6	A	19 200	2 300	6,6
6	W		1 400	4,0
15	A	13 800	12 000	63
15	W		4 700	24
24	A		10 300	75
24	W		5 000	36

Die Menge zerlegten Präparats lässt sich somit über die anfallenden CO₂-Volumina ermitteln. Zur Gewinnung präziser Anhaltspunkte hinsichtlich der Zersetzungsgeschwindigkeit wurde daher in einigen weiteren Versuchen die Warburg-Methode benützt.

Methodik

In einigen mit bestimmten Ue 5908-Mengen versetzten Getränken (Weisswein, Traubensaft, Apfelsaft) wurden in regelmässigen Zeitintervallen CO₂-Messungen mit Hilfe der «direkten» Methode nach Warburg²⁾ vorgenommen. Um ein Zersetzen des Pyrokohlensäureesters vor Versuchsbeginn möglichst auszuschliessen, wurden die «Stammlösungen» mit wasserfreiem Alkohol hergestellt. In einem zweiten Wasserbad von Versuchstemperatur wurden die Versuchsflüssigkeiten und -Gefässe auf die Reaktionstemperatur (15° C) gebracht, so dass die Manometer nach Anschluss der Kölbchen ohne längere Temperaturausgleich-Frist geschlossen werden konnten. Die Gefässe wurden jeweils unmittelbar vor dem Ablesen 10 mal geschüttelt, um das allfällig im Substrat gelöste CO₂ auszutreiben. Die Ue 5908-Versuchskonzentrationen betragen 0,5 und 1,0 %. Sämtliche Experimente wurden bei 15° C durchgeführt.

Ergebnisse

Einige Versuche zeigten übereinstimmend eine verhältnismässig rasche Hydrolyse des Präparates. Die Zerfallsgeschwindigkeit scheint dabei weder durch die Art der Getränke, noch durch deren pH-Wert nennenswert beeinflusst zu werden. Von grosser Bedeutung ist ferner, dass der Zerfall schon nach kurzer Zeit — in unseren Versuchen nach längstens 24 Stunden — vollständig ist.

Nachstehend werden einige ausgewählte Daten eines Versuches, welcher der Abklärung des pH-Einflusses und des Zerfallsgrades zu verschiedenen Zeitpunkten diente, aufgeführt.

Tabelle 3

Hydrolyse von Ue 5908 in Traubensaft mit verschiedenen pH-Werten

(0,5 ‰ Ue 5908, t = 15° C, je 2 Parallelen)

Zerfallszeit Std.	% Ue 5908 zerfallen					
	pH 2,5	pH 3,0	pH 3,3	pH 3,6	pH 4,0	pH 4,5
0,25	9,3	10,2	9,1	12,4	10,8	9,1
0,50	21,2	24,5	23,6	27,2	29,1	22,7
0,75	28,3	32,0	32,2	35,8	35,8	33,8
1	34,9	39,5	40,2	43,9	45,7	43,5
2	50,6	56,1	57,6	62,3	63,1	62,5
3	63,6	69,5	72,4	73,3	76,6	75,5
4	73,1	78,4	82,1	82,3	84,3	83,2
6	83,9	86,3	91,6	89,2	89,6	86,8
8	87,4	89,4	96,0	92,1	91,6	88,3
⋮						
22	90,5	92,5	97,4	92,3	92,3	88,3

Aus den Daten in Tabelle 3 geht hervor, dass das pH des behandelten Getränks praktisch ohne Einfluss auf die Zerfallsgeschwindigkeit war. Die leichte Intensivierung der Hydrolyse bei pH 3,3 — 4,0, welche auch in weiteren Versuchen wiedergefunden wurde, erscheint belanglos.

Das Versuchsergebnis zeigt weiter, dass der Zerfall des Präparates bereits nach 22 Stunden abgeschlossen war (Beim Vergleich der entsprechenden Werte, welche durchwegs unter 100 ‰ liegen, muss berücksichtigt werden, dass ein geringer, unkontrollierbarer Verlust an CO₂ trotz der Verwendung einer möglichst geeigneten Versuchsmethodik kaum zu vermeiden war).

Von Bedeutung ist ferner der Umstand, dass schon nach 1stündigem Zerfallen nur noch etwa 60 ‰, nach 3 Stunden noch etwa 30 ‰ der ursprünglichen Desinfektionsmittelmenge vorliegen. Bei der Anwendung in der Praxis, beispielsweise vor der Getränkeabfüllung in Flaschen, müsste diesem Umstand Rechnung getragen werden.

Schlussfolgerungen

Pyrokohlensäurediäthylester ist gegenüber den geprüften Mikroorganismen stark wirksam. Die Verbindung zerfällt hydrolytisch relativ rasch und vollständig zu CO₂ und Aethanol. Angesichts des Umstandes, dass der Pyrokohlensäurediäthylester in physiologisch harmlose Komponenten zerfällt, erscheint eine Verwendung zur Getränkebehandlung unbedenklich. Sollten sich jedenfalls die bisherigen günstigen Erfahrungen in Grossversuchen — mit einer natürlichen, breiten Mikroorganismenflora — bestätigen, so wäre es zu begrüssen, wenn dieses Präparat zum teilweisen Ersatz der schwefligen Säure herangezogen werden könnte.

Zusammenfassung

Einige Versuche mit dem neuen, durch die Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen, entwickelten gärhemmenden Präparat «Ue 5908» (Pyrokohlensäurediäthylester) ergaben:

Die zur Abtötung verschiedener Getränkeorganismen in Traubensaft benötigte Konzentration variierte je nach Keimart zwischen 0,05 ‰ (Bakterium) und 1,0 ‰ (Schimmelpilz). Die geprüfte Kulturweihenfe «Fendant» wurde durch die 0,3 ‰ige Konzentration unterdrückt.

Der in wässriger Lösung rasch ablaufende Präparat-Zerfall hat zur Folge, dass die Wirksamkeit schon nach einigen Stunden stark absinkt. In einem vorgängig beschriebenen Versuch waren nach 1stündiger Zerfallszeit 40 ‰, nach 3 Stunden bereits 70 ‰ hydrolysiert. Der Zerfall war nach 8 Stunden grösstenteils, nach 22 Stunden ganz vollzogen.

Résumé

Des essais ont été faits pour se rendre compte du pouvoir stérilisant de l'ester diéthylique de l'acide pyrocarbonique (produit «Ue 5908» de la maison Bayer à Leverkusen).

La quantité d'ester à utiliser varie suivant les organismes à tuer et va de 0,05 ‰ pour les bactéries à 1 ‰ pour les moisissures, dans le jus de raisin. Cet ester s'hydrolyse assez rapidement en milieu aqueux en donnant de l'éthanol et de l'anhydride carbonique; c'est ainsi qu'il est complètement détruit en 22 heures, 40 ‰ en étant hydrolysés en 1 h. et 70 ‰ en 3 h.

Summary

Examination of the capability of pyrocarbonic acid diethyl ester of arresting the process of fermentation in grape juice has been made.

The quantity of ester to be used depends upon the kind of microorganism and varies from 0,05 ‰ for bacteria to 1 ‰ for molds.

This ester is rapidly hydrolyzed in aqueous medium, giving ethanol and CO₂; it is completely destroyed in 22 hours.

Literatur

- ¹⁾ K. Hennig, 1959: Pyrokohlensäurediäthylester, ein neues gärhemmendes Mittel. Deutsche Lebensmittel-Rundschau, 12, 297.
- ²⁾ W. W. Umbreit, R. H. Burris und J. F. Stauffer, 1951: Manometric Techniques and Tissue Metabolism. Burgess Publishing Co., Minneapolis, 7. Aufl.