

13. May & Baker Ltd., Dagenham UK, Deutsche Offenlegungsschrift 1955390 (1970).
14. Ajinomoto. Jap. Patentschrift 36148/70.
15. Hodge, J.E.: The Chemistry and Physiology of Flavors, S. 481. Westport Coun.: AVI Publishing Co. 1967.

Dr. H. Sulser
 Forschungs-Institut der Knorr N ahrungsmittel AG
 CH-8050 Zürich
 Leutschenbachstr. 46

Kurze Originalmitteilung

 ber die Bildung von Carbamins ure thylester (Urethan) in Getränken nach Behandlung mit Pyrokohlens uredi thylester

E. FISCHER

Mitteilung aus dem Institut für Strahlentechnologie der Bundesforschungsanstalt
 für Lebensmittelfrischhaltung, Karlsruhe (BRD)

Eingegangen am 7. März 1972

On the Formation of Carbamic Acid Ethylester (Urethane) in Beverages after Treatment with Diethyl Pyrocarbonate

Summary. The isotope dilution analysis of ethyl urethane concentrations in aqueous solutions of ammonium chloride adjusted to different pH-values, and in orange juice, grapefruit juice and wine gave values which were 1/10 to 1/100 of those recently reported by Swedish authors [5, 6].

Zusammenfassung. Die Isotopenverdünnungsanalyse von  thylurethan-Konzentrationen in wäßrigen Lösungen von Ammoniumchlorid bei unterschiedlichen pH-Werten und in Orangensaft, Grapefruitsaft und Wein lieferte Werte, welche 1/10 bis 1/100 derjenigen betragen, die kürzlich von schwedischen Autoren veröffentlicht wurden [5, 6].

Im Rahmen unserer Arbeiten [1–4] über den Pyrokohlens uredi thylester (PKE) hatten wir begonnen, dessen Umsetzungen mit Aminosäuren und Ammoniak zu untersuchen, als wir auf die Veröffentlichungen von Löfroth u. Gejvall [5, 6] aufmerksam wurden. Da der von Löfroth in Fruchtsaft, Wein und Bier nach PKE-Anwendung gefundene Urethangehalt weit höher ist, als nach früheren Veröffentlichungen [7] zu erwarten war, haben wir die Frage der Urethan-Bildung umgehend an Modellen und Originalgetr anken mit einem ^{14}C -Carbonyl-markierten PKE untersucht. Unsere Arbeiten sind noch nicht abgeschlossen; sie lassen aber erkennen, daß die von Löfroth angegebenen Urethan-Gehalte stark, teilweise um den Faktor 100, überhöht sind.

Die für die Urethanbildung maßgeblichen Faktoren sind die NH_4^+ -, die PKE-Konzentration und der pH-Wert des Milieus. Hiernach bereits sind die von Löfroth bei Wein und Bier gefundenen hohen Urethangehalte von 2,6 bzw. 1,3 mg/l mit den bei Orangensaft, trotz weit höherem NH_4^+ -Gehalt bei gleicher PKE-Menge und etwa gleichem pH-Wert, gefundenen niedrigeren Urethan-Gehalten von 0,18 bzw. 0,46 mg/l nicht zu vereinbaren.

Vorversuche, bei denen 300 mg/l ^{14}C -PKE in Gegenwart von 30 mg/l NH_4^+ -Ionen in Wasser von unterschiedlichem pH-Wert hydrolysiert wurden, zeigten, daß es mit der auch von Löfroth angewendeten Isotopenverd unnungsmethode mit nicht radioaktivem Urethan als Trägermaterial erforderlich ist, nach der Äther-Extraktion das Urethan mehr als 12mal aus Petroläther umzukristallisieren, damit ein Urethan mit der für diese Methode unbedingt erforderlichen konstanten spezifischen Aktivität erhalten wird. Nach der von Löfroth angegebenen Arbeitsweise, wobei wir jedoch bis zur Konstanz der spezifischen Aktivität umkristallisierten, wurden für die wäßrige Ammoniumchloridlösung die folgenden Urethan-Gehalte gefunden:

pH-Wert 3,0	0,0098 mg/l,
pH-Wert 3,5	0,030 mg/l,
pH-Wert 4,0	0,086 mg/l.

Die Reinigung des aus Originalgetr anken extrahierten Urethans erwies sich als noch schwieriger. Orangensaft (pH-Wert 3,5, NH_3 -Gehalt 22 mg/l), Grapefruitsaft (pH-Wert 3,0, NH_3 -Gehalt 16 mg/l) und Mosel-Wein (pH-Wert 3,2, NH_3 -Gehalt 25 mg/l) wurden bei 15  C mit 300 mg/l ^{14}C -PKE hoher spezifischer Aktivität versetzt. Das in den Getränken gebildete ^{14}C -Urethan wurde

nach dem Zusatz von inaktivem Urethan mit Äther extrahiert und nach verschiedenen Methoden bis zur konstanten spezifischen Aktivität gereinigt. Messungen der Radioaktivität erfolgten im Flüssigkeitsszintillationspektrometer. Bisher wurden folgende Urethan-Werte gefunden (Mittelwerte mehrerer Proben):

Orangensaft	0,014 mg/l (10 mal krist.),
Grapefruitsaft	0,012 mg/l (10 mal krist.),
Mosel-Wein	0,040 mg/l (24 mal krist.).

Diese Werte liegen nicht nur wesentlich niedriger als die von Löfroth u. Gejvall [6] gefundenen Werte, sondern auch unter der von diesen Autoren angegebenen Nachweisgrenze von 0,05 mg/l. Wir vermuten, daß die überhöhten Werte der schwedischen Autoren auf einer unzureichenden Reinigung des extrahierten Urethans beruhen.

Die Untersuchungen über die Urethan-Bildung werden mit weiteren Getränken fortgesetzt. Hierüber soll zu einem späteren Zeitpunkt in dieser Zeitschrift ausführlicher berichtet werden. Wegen der Bedeutung der lebensmittelrechtlichen Fragen, die durch die Mitteilungen [5] und [6] aufgeworfen wurden, erschien uns die frühzeitige Veröffentlichung von Teilergebnissen als geboten.

Literatur

1. Fischer, E.: Diese Z. **142**, 31—36 (1970).
2. — Diese Z. **144**, 262—268 (1970).
3. Schelenz, R., Fischer, E.: Diese Z. **145**, 279—288 (1971).
4. — — Diese Z. **147**, 145—153 (1971).
5. Gejvall, T., Löfroth, G.: Environ. Mutagen Soc. News Lett. **5**, Nov. 1971.
6. Löfroth, G., Gejvall, T.: Science **174**, 1248—1250 (1971).
7. Pauli, O., Genth, H.: Diese Z. **132**, 216—227 (1966).

Dr. E. Fischer
 Institut für Strahlentechnologie
 der Bundesforschungsanstalt für
 Lebensmittelfrischhaltung
 D-7500 Karlsruhe
 Engesserstraße 20

Buchbesprechungen*

Die Bestandteile der Lebensmittel und deren Bestimmung

R. E. Ruria und N. Bellanca: Fenarolis Handbuch der Aromabestandteile. (Fenaroli's handbook of flavor ingredients.) 803 S., Cleveland: Chemical Rubber Co. \$ 36,00).

Das sehr gut ausgestattete und übersichtlich angelegte Handbuch ist aus den 1968-1969 erschienenen Werken Fenarolis über Aromastoffe und Aromatisierung hervorgegangen. Die Literatur ist bis 1968 berücksichtigt. Das Werk beginnt mit sehr kurz gehaltenen, aber gut ausgewählten allgemeinen Betrachtungen (26 S.), u. a. über Definitionen, Wahrnehmungsmechanismus, Identifizierung, Potenzierung, Einteilung und Herstellung von Aromen. Diese Kapitel können nur Anhaltspunkte geben. Infolge der raschen Entwicklung der Forschung, z. B. auf dem Gebiet der Biogenese, fehlen auch einige wesentliche neuere Gesichtspunkte. Der Hauptteil des Buches besteht aus den tabellarisch angeordneten Beschreibungen von etwa 200 natürlichen Aromadrogen (223 S.) und von etwa 750 synthetischen Aromastoffen (381 S.). Die Auswahl erfolgte so, daß möglichst alle in den USA praktisch verwendeten und von der FDA erlaubten Substanzen (mit Angabe der rechtlichen Situation in den USA) beschrieben werden. Von den Drogen (meist Pflanzenteile) werden angegeben die lateinischen, französischen, deutschen, spanischen und italienischen Namen, die Familie, die Beschreibung der Droge und des verwendeten Teils, die physikalischen Eigenschaften und (unvollständig) die chemische Zusammensetzung des ätherischen Öls, die sensorische Charakteristik und (ausführlich, mit Konzentrationsangaben) die Anwendung in Lebensmitteln. Von den synthetischen Stoffen finden sich die Summen- und Strukturformeln, das Molekulargewicht, Angaben über Aussehen und allgemeine Eigenschaften, Löslichkeit, Sensorik, Synthese, Vorkommen in der Natur, Anwendung (Konzentrationsangaben) und (jedenfalls bei den meisten Substanzen) über Schmelzpunkt, Siedepunkt, Flammpunkt, spez. Gewicht, Brechungsindex und optische Drehung, gelegentlich auch Reinheitskriterien. Der letzte Teil (119 S.) behandelt die Anwendung der Aromastoffe in Lebensmitteln, und zwar

* Einschließlich Besprechungen von *Diplomarbeiten* und *Dissertationen*