Über die Bestimmung von Pektinstoffen und Alginaten in Mischung

Autor(en): **Pilnik, W. / Rothschild, G.**

Objekttyp: **Article**

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

Band (Jahr): **42 (1951)**

Heft 4

PDF erstellt am: **25.05.2024**

Persistenter Link: https://doi.org/10.5169/seals-982465

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.
Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.
Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Ein Dienst der *ETH-Bibliothek*
ETH Zürich, Rämistrasse 101, 8092 Zürich, Schweiz, www.library.ethz.ch

http://www.e-periodica.ch

Über die Bestimmung von Pektinstoffen und Alginaten in Mischung

Von *W. Pilnik* und *G. Rothschild*

(Aus dem Central Citrus Products Research Laboratory, Rehovot, Israel)

In seiner Arbeit über «Prüfung von Lebensmitteln auf Verdickungsmittel» [1]) stellt *Wyler* mit Recht fest, dass Alginate von Pektinstoffen nur schwer zu unterscheiden und zu trennen sind. Tatsächlich verhalten sich Alginsäure (Polymannuronsäure) und Pektinsäure (Polygalakturonsäure) weitgehend ähnlich. Pektin (partiell mit Methylalkohol veresterte Polygalakturonsäure) ist in seiner Reaktionsfähigkeit vom Veresterungsgrad abhängig. Ein sehr niedrig verestertes Pektin vermag auch weitgehend mit den gleichen Kationen wie ein Alginat auszufallen. Die im hiesigen Laboratorium angewandte Bestimmungsmethode beruht auf der Möglichkeit, in einer Lösung von Pektinstoffen und Alginaten Pektin spezifisch enzymatisch abzubauen und derart abzutrennen. Die Ausgangssubstanz wird in Wasser gelöst. Ein aliquoter Teil wird mit dem doppelten Volumen Alkohol oder Aceton gefällt. Der Niederschlag wird filtriert und dekarboxyliert [2]). Der erhaltene Wert an Uronsäure entspricht dem Pektin- plus Alginsäuregehalt der Lösung. Ein zweiter aliquoter Teil der Lösung wird mit einem Pektinase-Extrakt versetzt und nach einigen Stunden Einwirkungszeit wie beschrieben gefällt. Pektin ist nun zu niedermolekularen Bruchstücken abgebaut und fällt nicht mehr aus. Der Niederschlag enthält nur Alginate. Er wird dekarboxyliert; der gefundene Wert an Uronsäure entspricht dem Gehalt an Alginsäure. Schliesslich kann in einem dritten aliquoten Teil der Lösung der Veresterungsgrad titrimetrisch [3]) oder durch Methanolbestimmung, z. B. nach *von Fellenberg* [4]), ermittelt werden. Das pH der Untersuchungslösung soll zwischen 4 und 5 liegen. Dadurch ist gewährleistet, dass die Polyuronsäuren stabil in Lösung bleiben und andererseits die Pektase noch wirken kann. Eventuell müssen beim Herstellen der Lösung störende Kationen mit HCl ausgewaschen oder in der Lösung komplex gebunden werden (z. B. Zusatz von Polyphosphat bei Calciumgehalt). Pektinase wird als wässriger Extrakt eines der im Handel zur Fruchtsaftklärung erhältlichen Präparate angewendet. Es muss viskosimetrisch geprüft werden, ob das Enzympräparat Alginate nicht angreift. In Mischung mit Pektin kann mit zu verschiedenen Zeiten durchgeführten Fällungen die notwendige Minimaleinwirkungszeit bestimmt werden. Die Niederschläge lassen sich leicht mit einem feinen Tuch abfiltrieren und nach dem Auspressen auch quantitativ ablösen.

Apparaturen zur Dekarboxylierung sind häufig beschrieben worden [2]). In unserer Apparatur dient Luft als Trägergas. Diese wird mit einer Wasserstrahlpumpe durch die Apparatur gesogen und durch Passieren einer Waschflasche mit KOH 1 : 1 vom Eigengehalt an CO_2 befreit. Als Adsorptionsgefäss dient

eine schräg gelagerte Bürette, und als Adsorptionsmittel wird n/4 NaOH verwendet. Der Bürette ist ein Titriergefäss vorgeschaltet (Saugflasche), in welches nach beendeter Reaktion die Natronlauge hineinfliessen kann. Dadurch ist eine halbkontinuierliche Arbeitsweise gewährleistet, da nach jeder Bestimmung jeweils nur Dekarboxylierkolben und Titriergefäss abmontiert und gewaschen werden müssen. Es wird während 2 Stunden mit 19 %iger Salzsäure dekarboxyliert.

Die Menge des zu dekarboxylierenden Musters hängt von der Empfindlichkeit der Analysenmethode ab. Unter hiesigen Verhältnissen bewährt sich zur Dekarboxylierung eine Einwaage von 400 mg Polyuronsäure, so dass etwa 100 mg CO_2 entwickelt werden. Der Analysenfehler beträgt 2,0 %. Als Ausführungsbeispiel wird nachfolgend eine Kontrollbestimmung eines bekannten Pektin-Alginat-Gemisches angegeben. Alle Werte sind Durchschnitte von Doppelbestimmungen mit einer Genauigkeit von 1 %. Als Pektinpräparat wurde ein amerikanisches Citruspektin von 200 Geliereinheiten, als Alginat das Präparat «Manucol» der englischen Firma Albright & Wilson verwendet. Sie wurden zuerst einzeln bestimmt.

Pektin: 1,4466 g wurden in 250 cm³ Wasser gelöst. Davon wurden 100 cm³ mit der doppelten Menge Alkohol gefällt, mit einem Tuch abfiltriert, abgepresst und dekarboxyliert. Weitere 100 cm³ wurden in Wasser aufgenommen, und nach Neutralisation wurde der Veresterungsgrad titrimetrisch bestimmt. Als Indikator wurde das Gemisch von *Hinton* [5]) verwendet.

Dekarboxylierung: 0,0960 g CO_2 = 0,3840 g Pektinsäure
Verseifung: 14,75 cm³ n/10 NaOH = y
mg Pektin = mg Pektinsäure + $y \cdot 14{,}0 \cdot 10^{-1}$ = 404,6 mg

$$\% \; OHC_3 = \frac{y \cdot 31{,}0 \cdot 10^{-1}}{\text{mg Pektin}} \cdot 100 = 11{,}29\,\%$$

(14,0 = Äquiv.-Gew. CH_2,
31,0 = Äquiv.-Gew. OCH_3)

Das Pektinpräparat enthält also 66,3 % Pektinsäure oder 69,8 % Pektin mit 11,29 OCH_3.

Alginat: 1,3382 g wurden, wie beim Pektin beschrieben, behandelt und ergaben an 100 cm³ Lösung nach

Dekarboxylierung: 0,0819 g CO_2 = 0,3278 g Alginsäure.
Das Alginatpräparat enthält also 61,25 % Alginsäure.

Pektinase-Extrakt: 20 g Pektinol A der Firma Rohm & Haas, USA, wurden bei 25° C während 2 Stunden mit 100 cm³ Wasser geschüttelt und filtiert. 100 cm³ 0,5 %iger Alginatlösung wurden mit 10 cm³ des Extraktes gemischt, das pH auf 4,5 eingestellt (Johnson Indikatorpapier) und über Nacht stehen gelassen.

Die Viskosität, ausgedrückt in der Auslaufzeit aus einer Ostwaldpipette in Sekunden bei 25° C (Wasserwert 48 sek.), betrug:

direkt nach Mischen	296 sek.
nach 12 Stunden	283 sek.

Alginat wird vom Enzym nicht angegriffen.

Eine gleiche Mischung wurde mit einer 0,5 %igen Pektinlösung hergestellt. Hierbei wurde zusätzlich auf Alkoholfällbarkeit geprüft:

direkt nach Mischen	70 sek.	— Alkoholfällung positiv
nach 12 Stunden	52 sek.	— Alkoholfällung negativ

12 Stunden Einwirkungszeit genügen also für ähnliche Konzentrationen, um Pektin in erwünschter Weise abzubauen.

Das *Testgemisch* der beiden Präparate wurde in 500 cm³ Wasser gelöst und mit einigen Tropfen 1-n. HCl auf pH 4,5 eingestellt (Johnson Indikatorpapier). Zweimal 100 cm³ wurden zur Dekarboxylierung und zur Bestimmung des Veresterungsgrades mit der doppelten Menge Alkohol gefällt. 200 cm³ wurden mit 20 cm³ Enzymextrakt über Nacht stehen gelassen und dann wie beschrieben gefällt und dekarboxyliert. Die nachstehende Tabelle zeigt die Brauchbarkeit der Methode an Hand der erhaltenen Resultate:

Einwaage 2,4767 g Pektin + 2,5713 g Alginat	= 5,0480 g Gemisch
Berechnet aus Einzelanalysen 1,6430 g Pektinsäure + 1,5745 g Alginsäure	
	= 3,2175 g Uronsäuren
Dekarboxylierung des Gemisches	= 3,1800 g Uronsäuren
Dekarboxylierung des Gemisches nach Enzymeinwirkung	= 1,5648 g Alginsäure
Pektinsäure als Differenz	= 1,6152 g

Zur Verseifung von Pektin, aus 100 cm³ Lösung gefällt, wurde verbraucht:

12,7 cm³ n/10 NaOH = y

Für 500 cm³ (Gesamtmenge) : y = 63,5 cm³ n/10 NaOH

mg Pektin = mg Pektinsäure + $y \cdot 14{,}0 \cdot 10^{-1}$ = 1704,1 mg

$$\% \, OCH_3 = \frac{y \cdot 31{,}0 \cdot 10^{-1}}{\text{mg Pektin}} \cdot 100 = 11{,}55\,\% \text{ (Einzelbestimmung } 11{,}29\,\%)$$

Diese Methode eignet sich auch für rein qualitative Teste, z. B. um festzustellen, ob ein vorliegendes Präparat Pektinstoffe oder Alginate enthält. Reine Pektinase baut spezifisch nur Pektin ab, die Viskosität einer Alginatlösung würde sich daher nicht verändern. Andererseits würde eine Viskositätsabnahme sofort auf Pektin schliessen lassen. Eine Fällung mit Alkohol trotz starker Vis-

kositätsabnahme weist auf eine weitere Komponente in der Mischung hin. Inwieweit es sich dabei um Alginate handelt, kann nur die oben beschriebene quantitative Uronsäurebestimmung zeigen.

Zusammenfassung

Es wurde eine Methode beschrieben, welche erlaubt, Pektinstoffe und Alginate nebeneinander zu bestimmen. Die Methode beruht darauf, dass in einer Lösung des Gemisches Pektin oder Pektate spezifisch durch kommerzielle Pektinase-Präparate abgebaut werden können. Dadurch kann mit organischen Lösungsmitteln sowohl Pektin und Alginat zusammen, als auch Alginat allein aus der Lösung ausgefällt werden. Die Komponenten werden durch Dekarboxylierung bestimmt.

Résumé

On décrit une méthode qui permet le dosage des matières pectiques et des alginates dans des mélanges de ces corps. Cette méthode repose sur la dégradation spécifique de la pectine par des préparations commerciales de pectinase. Dans une solution qui contient des pectines et des alginates, ces derniers peuvent être précipités avec les pectines ou bien seuls. Les constituants du mélange peuvent être alors dosés séparément par décarboxylation.

Summary

A method is described which permits to determine pectic substances and alginates in mixture. It is based on the fact that pectin can be specifically degraded by commercial pectinase preparations. In a solution of both alginate can thus be precipitated together with pectin or alone. The single constituents can then be determined by decarboxylation.

Literatur

[1]) *O. Wyler*, diese Mitt. **41**, 46 (1950).
[2]) *E. Anderson* und *L. Sands*, Advances in Carbohydrate Chem. **1**, 329 (1945).
[3]) *H. Deuel*, diese Mitt. **34**, 41 (1943).
[4]) *Th. von Fellenberg*, Biochem. Z. **85**, 45 (1918).
[5]) *C. L. Hinton*, Fruit Pectins, London (1939).