

Bestimmung von Gesamtpektin durch saure Decarboxylierung

Autor(en): **Huber, G. / Deuel, H.**

Objektyp: **Article**

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

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

Heft 6

PDF erstellt am: **12.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-982475>

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.

Bestimmung von Gesamtpektin durch saure Decarboxylierung

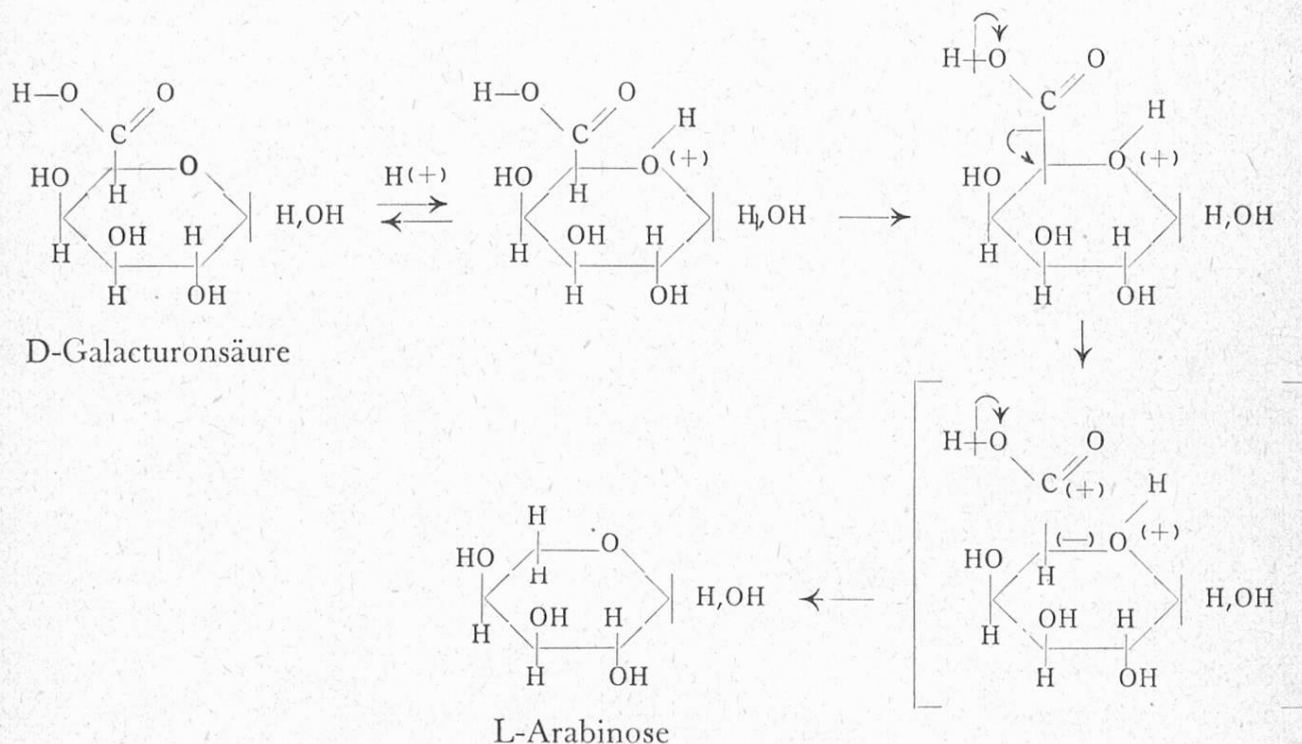
Von G. Huber und H. Deuel

(Agrikulturchemisches Institut der Eidgenössischen Technischen Hochschule, Zürich)

A. Allgemeines

Uronsäuren spalten beim Kochen in Mineralsäuren CO_2 ab¹⁵⁾. Diese Reaktion kann zur quantitativen Bestimmung verwendet werden, da ein Mol Uronsäure ein Mol CO_2 liefert²⁰⁾. Über die Decarboxylierung von Pektin finden sich in der Literatur viele Angaben¹²⁾¹⁹⁾²¹⁾²⁵⁾. Die Decarboxylierungsgeschwindigkeit nimmt mit steigender Säurekonzentration zu²²⁾³³⁾³⁴⁾. Beim Kochen in 12 %iger Salzsäure ist die Reaktion in 8 Stunden, in 20 %iger Salzsäure oder Chlorzinklösung in 3 bis 5 Stunden und in 57 %iger Jodwasserstoffsäure in 1 bis 2 Stunden beendet¹⁴⁾³²⁾.

Die Decarboxylierung von Pektinsäure kann als protonenkatalysierte $\text{S}_{\text{E}1}$ -Reaktion (elektrophile Substitution erster Ordnung) formuliert werden¹⁶⁾¹⁷⁾. Im sauren, wässrigen Milieu wird Pektinsäure wohl sogleich zum monomeren Baustein D-Galacturonsäure hydrolysiert. Die durch Decarboxylierung entstehende Pentose wird rasch zu Furfurol und Reduktinsäure zersetzt¹⁷⁾²⁹⁾.



Bei der Uronsäuredecarboxylierung können durch CO_2 -liefernde Beimengungen Analysenfehler entstehen³⁾²⁷⁾³⁴⁾. Diese sind um so grösser, je grösser der Anteil der Beimengungen und je länger die Reaktionszeiten sind. Es wurde

schon versucht, durch möglichst gründliche Vorreinigung des Pektinpräparates³⁵⁾, durch graphische Extrapolationsverfahren³⁴⁾ und durch Standardisierung²⁴⁾ den Analysenfehler zu verkleinern. Da diese Verfahren nicht ganz befriedigen⁵⁾¹¹⁾, wird in der vorliegenden Arbeit mit Hilfe der Reaktionskinetik eine neue Methode vorgeschlagen.

B. Grundlagen und Durchführung der modifizierten Decarboxylierungsmethode

Das Prinzip der modifizierten Decarboxylierungsmethode besteht darin, dass nur am Anfang während der intensivsten CO₂-Entwicklung CO₂ bestimmt wird. Die CO₂-Bildung von Nichturonsäuren fällt in diesem Bereiche weniger ins Gewicht als im Verlauf einer langdauernden Reaktion. Die End-CO₂-Ausbeute wird aus der monomolekularen Reaktionsgleichung rechnerisch ermittelt. Aus der Geschwindigkeitskonstanten k der Reaktion lässt sich bei Kenntnis der in einer Stunde ($t_1 = 3600$ sec) entwickelten CO₂-Menge ($x_1 =$ Menge der in 1 Stunde decarboxylierten Säure in Milliäq.) die Ausgangsmenge der Säure a in Milliäq. wie folgt berechnen:

$$k = \frac{\log a - \log (a - x_1)}{t_1 \cdot \log e}$$

$$a = x_1 \cdot \left(1 - \frac{1}{e^{kt_1}}\right)^{-1}$$

Der Ausdruck $\left(1 - \frac{1}{e^{kt_1}}\right)^{-1} = f$ ist für eine bestimmte Uronsäure konstant.

In Tabelle 1 wird f für Pektinsäure und Alginsäure angegeben.

Tabelle 1
Faktoren zur Uronsäurebestimmung

Temperatur: 110° C (Siedepunkt) HCl-Konzentration: 20,24 % Reaktionszeit: 1 Stunde

Uronsäure	$k_{110^\circ \text{C}}$	$f = \left(1 - \frac{1}{e^{kt_1}}\right)^{-1}$
Pektinsäure	$2,165 \cdot 10^{-4}$	1,846
Alginsäure	$1,564 \cdot 10^{-4}$	2,334

Für die Bestimmung von x_1 beginnt man nicht sofort beim Ingangsetzen der Reaktion, sondern erst nach etwa 15 Minuten, damit während dieser Anlaufzeit die Temperatur der Reaktionslösung den konstanten Wert von 110°C annehmen kann. Die während dieser Anlaufzeit entwickelte CO_2 -Menge z wird gesondert bestimmt. Sie entspricht der Menge an zersetzter Uronsäure bis zum Beginn der kinetischen Messung. Zur Berechnung der gesamten Menge an Uronsäure im Präparat (a') hat man die Summe aus a und z zu bilden.

$$a' = a + z \text{ (in Milliäq.)}$$

Die Decarboxylierung wird auf die beschriebene Weise in azeotrop-siedender 20—24 %iger Salzsäure bei 110°C (Badtemperatur 130°C) durchgeführt. Die abgespaltene CO_2 -Menge kann gravimetrisch ^{2) 14) 30) 31) 33) 34)} und titrimetrisch ^{6) 9) 16) 23) 24)} bestimmt werden. Nach Bestimmung der sich in den ersten 15 Minuten entwickelnden CO_2 -Menge z wird die sich in einer Stunde ($t_1 = 3600 \text{ sec}$) entwickelnde CO_2 -Menge x_1 gemessen. Aus x_1 und z lässt sich die Menge a' Uronsäure im Präparat nach obenstehenden Formeln berechnen.

Die dargelegte Decarboxylierungsmethode erlaubt eine Senkung des Analysenfehlers um ca. 70 %, verglichen mit einer 6 Stunden dauernden Decarboxylierung. Unter der Annahme, dass die CO_2 -liefernden unerwünschten Beimengungen CO_2 nach einer Reaktion nullter Ordnung, d.h. proportional der Zeit, abspalten ^{16) 34)}, lässt sich dies wie folgt ermitteln. r sei der Analysenfehler, verursacht durch CO_2 -Abspaltung von Beimengungen in einer Stunde, p derjenige bei Anwendung der hier beschriebenen Methode und q derjenige bei einer 6 stündigen Decarboxylierung.

Zuviel Uronsäure bei der beschriebenen Methode:

$$p = 1,864 \cdot r$$

Zuviel Uronsäure bei gewöhnlicher Decarboxylierung während 6 Stunden:

$$q = 6 \cdot r$$

Fehler der neuen Methode in % der Fehler der üblichen:

$$\frac{1,846 \cdot r}{6 \cdot r} \cdot 100 = 30,77 \%$$

C: Anwendungsbeispiele

An den folgenden Beispielen soll die Brauchbarkeit der vorgeschlagenen Methode gezeigt werden. — Tabelle 2 zeigt, dass die Pektinkonzentration keinen Einfluss auf die Genauigkeit der Messung hat.

Tabelle 2

Einfluss der Pektinsäurekonzentration auf die Decarboxylierungsreaktion

Vorgelegte g	Pektinsäure Milliäq.	z Milliäq.	x ₁ (nach 1 Std.) Milliäq.	a (ber.) Milliäq.	a' (ber.) Milliäq.
0,200	0,860	0,051	0,435	0,803	0,854
0,400	1,720	0,103	0,869	1,606	1,709
0,600	3,440	0,207	1,740	3,213	3,420

Aus Tabelle 3 geht hervor, dass die Analysenfehler von CO₂-liefernden Beimengungen (D-Galactose, Acetylcellulose) bei der Decarboxylierung nach der hier angegebenen gegenüber der üblichen Methode bedeutend gesenkt werden können.

Tabelle 3

Einfluss von CO₂-liefernden Beimengungen auf die Pektinsäureanalyse durch Decarboxylierung

- Versuch: (1) 0,200 g Pektinsäure
 (2) 0,200 g Pektinsäure + 0,200 g D-Galactose
 (3) 0,200 g Pektinsäure + 0,200 g Acetylcellulose

z = Messung nach 15 Minuten

x₁ = Messung nach 1 Stunde

a = x₁ · f

a' = a + z

x₆ = a₆ = Messung nach 6 Stunden

a'₆ = a₆ + z

Alle Werte sind in Milliäq. angegeben.

Versuch	Vorgelegte Pektinsäure	z	1-Std.-Methode			6-Std.-Methode	
			x ₁	a	a'	x ₆	a' ₆
1	0,856	0,040	0,442	0,816	0,856	0,820	0,860
2	0,856	0,042	0,466	0,860	0,902	0,962	1,004
3	0,856	0,044	0,462	0,853	0,897	0,936	0,984

Wird Zuckerrübenschnitzeln Pektinsäure zugesetzt, so entspricht bei der Decarboxylierung die Gesamt-CO₂-Ausbeute der Summe der CO₂-Ausbeuten aus Zuckerrübenschnitzeln und zugesetzter Pektinsäure (Tabelle 4). Der gefundene Wert von 1,870 Milliäq. stimmt mit dem zu erwartenden Wert von 1,016 + 0,860 = 1,876 in befriedigender Weise überein. Dieses Beispiel zeigt, wie auch diejenigen der Tabellen 2 und 3, dass die vorgeschlagene vereinfachte Decarboxylierungsmethode bei der Pektinsäureanalyse gute Ergebnisse zeitigt.

Tabelle 4

Decarboxylierung von Zuckerrübenschnitzeln und Pektinsäure

Versuch: (1) 1 g Zuckerrübenschnitzel
 (2) 1 g Zuckerrübenschnitzel mit 0,200 g Pektinsäure
 (entsprechend 0,860 Milläq.)

Versuch	z	x ¹	a	a'
1	0,110	0,491	0,906	1,016
2	0,151	0,931	1,719	1,870

D. Diskussion

Der Uronsäurebestimmung durch Decarboxylierung kommt für die Analyse des Protopektins ⁷⁾¹³⁾²⁷⁾²⁸⁾ (z.B. in Kakaoschalen, Tabakblättern usw.) grosse Bedeutung zu. Sie hatte allerdings bisher den Nachteil, dass relativ grosse Fehler durch CO₂-liefernde Beimengungen entstehen konnten und ihre Anwendung zeitraubend war. Ausserdem musste die Reaktionsdauer willkürlich gewählt werden. Die besprochene vereinfachte Decarboxylierungsmethode erlaubt eine wesentliche Senkung des durch CO₂-liefernde Beimengungen entstehenden Fehlers und ermöglicht ausserdem ein rasches Arbeiten. — Es sei aber trotzdem darauf hingewiesen, dass die Pektinbestimmung in Extrakten vorteilhafter mit Hilfe von Ionenaustauschern durchgeführt wird ¹⁾. Bei dieser Methode wird eine Pektinlösung zur Entfernung niedermolekularer Elektrolytbeimengungen ⁸⁾ nacheinander über Schichten von Kationen- und Anionenaustauschern perkoliert, und anschliessend werden die Carboxylgruppen titriert. Diese titrimetrische Methode dürfte sich u.a. auch für Pektinbestimmungen in Zuckersäften besser eignen als die Decarboxylierung nach mühsamer Vorreinigung ³⁵⁾.

Die vorliegende Arbeit wurde durch Mittel aus dem Weinbaufonds des Eidg. Volkswirtschaftsdepartementes ermöglicht. Wir danken bestens für diese Unterstützung.

Zusammenfassung

Zur Bestimmung des Gesamtpektins wird eine modifizierte Methode der sauren Decarboxylierung vorgeschlagen. Diese erlaubt eine Senkung des durch CO₂-liefernde Beimengungen entstehenden Fehlers auf ca. 30 %. Die CO₂-Abspaltung wird nur während einer Stunde gemessen und daraus die Endausbeute nach der Gleichung für Reaktionen erster Ordnung berechnet. Die Handhabung der Methode, welche ein rasches Arbeiten erlaubt, wird an einigen Beispielen erläutert.

Résumé

Une méthode modifiée de décarboxylation en milieu acide est proposée pour la détermination de la teneur totale des matières pectiques. Cette méthode permet de réduire d'environ 30 % les erreurs causées par les composants étrangers, donnant du CO₂.

La production de CO₂ n'est mesurée qu'une heure durant et la production totale est calculée selon la formule des réactions monomoléculaires. Cette méthode, qui permet un travail rapide, est illustrée par quelques exemples.

Literatur

- 1) *L. Anyas-Weisz, J. Solms und H. Deuel*, diese Mitt. **42**, 91 (1951).
- 2) *W. U. Bartholomew und A. G. Norman*, Iowa State Coll. J. Sci. **15**, 244 (1941); ref. C. A. **36**, 4442 (1943).
- 3) *W. G. Campbell, E. L. Hirst und G. T. Young*, Nature **142**, 912 (1938).
- 4) *H. Colin und S. Lemoine*, Bull. Ass. Chimists **55**, 433 (1938).
- 5) *H. Colin und S. Lemoine*, Bull. Ass. Chimists **56**, 385 (1939).
- 6) *C. M. Conrad*, Am. Soc. **53**, 2090 (1931).
- 7) *H. Deuel, G. Huber und L. Anyas-Weisz*, Helv. **33**, 563 (1950).
- 8) *H. Deuel, J. Solms und L. Anyas-Weisz*, Helv. **33**, 2171 (1950).
- 9) *A. Dickson, H. Otterson und K. P. Link*, Am. Soc. **52**, 775 (1930).
- 10) *W. H. Dore*, Am. Soc. **48**, 232 (1926).
- 11) *A. Eberle*, Diss. ETH, Zürich 1950.
- 12) *F. Ehrlich und F. Schubert*, B. **62**, 1974 (1929).
- 13) *E. Frémy*, Ann. chim. phys. **24**, 5 (1848).
- 14) *K. Freudenberg, H. Gudjons und G. Dumpert*, B. **74**, 245 (1941).
- 15) *A. Günther, G. de Chalmot und P. Tollens*, B. **25**, 2569 (1892).
- 16) *G. Huber*, Diss. ETH, Zürich 1951.
- 17) *G. Huber und H. Deuel*, Helv. **34**, 853 (1951).
- 18) *C. D. Hurd und L. Isenhower*, Am. Soc. **54**, 322 (1932).
- 19) *Z. I. Kertesz*, The Pectic Substances, New York 1951.
- 20) *K. U. Lefèvre und B. Tollens*, B. **40**, 4513 (1907).
- 21) *E. Letzig*, Z. Lebensmitt. **91**, 325 (1950).
- 22) *K. P. Link und C. Niemann*, Am. Soc. **52**, 2474 (1930).
- 23) *R. M. McCready, H. A. Swenson und W. D. Maclay*, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. **18**, 290 (1946).
- 24) *R. C. Meade, U. B. Fish und R. B. Dustman*, Plant Physiology **23**, 98 (1948).
- 25) *D. R. Nanji, F. I. Paton und A. R. Ling*, J. Soc. Chem. Ind. **44**, 253 (1925).
- 26) *H. Neff*, Zucker **4**, 184 (1951).
- 27) *A. G. Norman*, Nature **143**, 284 (1939).
- 28) *H. Pallmann und H. Deuel*, Chimia **1**, 27 (1947).
- 29) *T. Reichstein und R. Oppenauer*, Helv. **16**, 988 (1933).
- 30) *S. Säverborn*, Diss. Uppsala 1945.
- 31) *E. W. Taylor, W. F. Fowler, P. A. McGee und W. O. Kenyon*, Am. Soc. **69**, 342 (1947).
- 32) *B. Vollmert*, Makrom. Ch. **3**, 140 (1949).
- 33) *F. Weber*, Diss. ETH, Zürich 1944.
- 34) *R. K. Whistler, A. R. Martin und M. Harris*, J. Res. Nat. Bur. Stand. **24**, 13 (1940).
- 35) *W. Willenberg*, Zucker **4**, 159 (1951).