

# Nachweis der Bestandteile von hydrophilen Gelier- und Verdickungsmitteln

Autor(en): **Sulser, H.**

Objektyp: **Article**

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

Band (Jahr): **48 (1957)**

Heft 1

PDF erstellt am: **09.08.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-983763>

## **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.

# Nachweis der Bestandteile von hydrophilen Gelier- und Verdickungsmitteln

Von *H. Sulser*

(Laboratorium des Eidg. Gesundheitsamtes, Bern)

## *A. Einleitung*

Die eidg. Lebensmittelverordnung definiert die Gelier- und Verdickungsmittel als «Stoffe, die imstande sind, bereits in schwacher Konzentration wasserreiche Gele, d.h. Produkte von gelee- und sulzartiger Beschaffenheit bzw. wässrige, hochviskose Lösungen zu bilden.»

Die Gelier- und Verdickungsmittel bestehen aus kettenförmigen oder vernetzten Makromolekülen, die sich im Gegensatz zu niedermolekularen Stoffen nur langsam und in kolloider Form in Wasser auflösen.

Es dürfen nur folgende hochmolekulare Naturstoffe zu Lebensmitteln zugesetzt werden: Pektinstoffe, Galactomannane (Carubin, Guaran), Stärkeprodukte, Agar-Agar, Carrageen, Alginat, Tragant, Gummi arabicum und Gelatine. Von den Derivaten hochmolekularer Naturstoffe sind zugelassen: Carboxymethylstärke, Methylcellulose, Carboxymethylcellulose.

Zum qualitativen und quantitativen Nachweis der Gelier- und Verdickungsmittel in Lebensmitteln ist es meist notwendig, sie zu isolieren. Bisher sind jedoch keine allgemein gültigen Arbeitsmethoden bekannt, da einerseits die Zusammensetzung der zu untersuchenden Proben sehr verschieden ist, andererseits die Gelier- und Verdickungsmittel sehr verschiedene Eigenschaften besitzen. Bei diesen Stoffen liegen zudem hochmolekulare Verbindungen vor, die unter milden Reaktionsbedingungen verhältnismässig reaktionsträg sind.

Unter den physikalischen Eigenschaften, die eventuell zu einer Identifizierung herangezogen werden können, sind zu nennen: mikroskopische Untersuchung, Löslichkeit, optische Aktivität, Geliervermögen. Ferner hat Letzig (1955) eine auf Viskositätsmessungen beruhende Vorprüfungsmethode angegeben, um zu entscheiden, ob in einer Untersuchungssubstanz überhaupt mit der Anwesenheit eines Verdickungsmittels zu rechnen ist oder nicht. Die wichtigste Eigenschaft zum Nachweis stellt jedoch das Flockungsverhalten dar. *Ewart-Chapman* (1952), *Deuel-Solms* (1951), *Letzig* (1955) u.a. haben Flockungstabellen ausgearbeitet. Diese Methode bietet zwar bei der Untersuchung der Gelier- und Verdickungsmittel, wenn sie in reiner Form vorliegen, keine besonderen Schwierigkeiten. Anders ist es jedoch, wenn zwei oder sogar mehrere Quellstoffe nebeneinander vorliegen. Vor allem ist es auch die Gegenwart anderer Verbindungen, in erster Linie der Eiweissstoffe, welche stört. Die beispielsweise von *Letzig* (l.c.) angegebenen Fällungsmittel dienen zum grössten Teil auch bei den Proteinen dem gleichen Zweck. Infolgedessen sollten diese Stoffe vor der Unter-

suchung entfernt werden. Es scheint jedoch keine Methode bekannt zu sein, welche dies ohne Beeinträchtigung des anschliessenden Nachweises der Verdickungsmittel (Mitfällung) besorgen kann.

Unter den chemischen Eigenschaften der Verdickungsmittel, welche für den Nachweis bzw. die quantitative Bestimmung in Frage kommen, sind zu nennen: Angreifbarkeit durch Perjodsäure, Angreifbarkeit durch Enzyme (Pektinesterase, Carubinase u.a.), Farbreaktionen, Bestimmung von Sondergruppen (Carboxyl-, Methoxyl-, Azetyl- usw.). Jedoch können in der Praxis viele Fälle vorkommen, wo diese Spezialmethoden, welche teilweise einen erheblichen apparativen Aufwand erfordern, nicht zum Ziele führen.

Es sind nun neuerdings Versuche gemacht worden [*Letzig* (1953, 1955), *Becker-Eder* (1956)], die papierchromatographische Methodik heranzuziehen und auch wir haben schon seit einiger Zeit Schritte in dieser Richtung unternommen. Die meisten Verdickungsmittel bauen sich ja grossenteils aus Kohlenhydraten und Uronsäuren auf, welche einer papierchromatographischen Untersuchung leicht zugänglich sind. Nicht die Quellstoffe als solche, sondern ihre Abbauprodukte gelangen also zum Nachweis, ein Vorgehen, wie wir es von den Proteinen her kennen.

Die folgende Tabelle 1 gibt eine Uebersicht über die niedermolekularen Bestandteile der in Frage stehenden Gelier- und Verdickungsmittel.

In den Hydrolysaten der Stärke, Stärke- und Cellulosederivaten kann papierchromatographisch durchwegs Glucose festgestellt werden. Daneben enthalten die Hydrolysate der einzelnen Derivate noch ein bzw. mehrere andere reduzierende Substanzen von unterschiedlicher Wanderungsgeschwindigkeit, so dass eine Unterscheidung möglich ist (vgl. auch *Letzig* [1953]).

Agar ist ein lineares Polysaccharid, das aus D-Galactose und kleinen Mengen L-Galactose zusammengesetzt ist (*Advances* S. 279). Agar bildet den Zellwandstoff der Meeresrotalgen und wird daraus gewonnen. Er enthält geringe Mengen Schwefelsäureester, die an Calcium und Magnesium gebunden sind.

Carubin und Guaran sind zwei technisch wichtige Galactomannane (*Deuel* 1954). Es sind Polysaccharide, die aus dem Endosperm des Samens des Johannisbrotbaumes bzw. der Guarbohne gewonnen werden. Die Makromoleküle bestehen aus Polymannosehauptketten, die als Seitengruppen einzelne Galactosebausteine tragen. Das Guaran ist reicher an derartigen Seitengruppen als das Carubin (Johannisbrotkernmehl). Die Galactomannane enthalten keine Uronsäuren.

Carrageen (Irisches Moos) ergibt bei der Hydrolyse hauptsächlich D- und L-Galactose. Daneben sind als Verunreinigungen noch kleine Mengen D-Glucose, D-Xylose und Ketosen (*Advances* S. 243), jedoch keine Uronsäuren vorhanden.

Die Alginat sind die Salze der Alginsäure, welche einen Bestandteil gewisser Meeresalgen darstellt. Während alle bisher besprochenen Verdickungs-

Tabelle 1

Verdickungsmittel	Hauptbestandteile	
	Zuckerarten	Uronsäuren
Stärke Carboxymethylstärke Methylcellulosen (Tylosen) Carboxymethylcellulose	D-Glucose	—
Agar	D-Galactose (L-Galactose)	—
Carubin	D-Galactose D-Mannose (1 : 4)	—
Guaran	D-Galactose D-Mannose (1 : 2)	—
Carrageen	D-Galactose L-Galactose D-Glucose (D-Xylose) Ketosen	—
Alginat, Alginsäure	—	D-Mannuronsäure
Pektin	D-Galactose L-Arabinose (D-Glucose) *) (L-Rhamnose) *)	D-Galacturonsäure
Tragant	D-Galactose L-Arabinose D-Xylose L-Fucose	D-Galacturonsäure
Gummi arabicum	D-Galactose L-Arabinose L-Rhamnose	D-Glucuronsäure

\*) je nach Ausgangsmaterial

mittel sich lediglich aus Zuckerarten aufbauten, treffen wir bei der Alginsäure bzw. den Alginaten überhaupt keine solchen an. Alginsäure ist eine Polyuronsäure, bestehend ausschliesslich aus D-Mannuronsäure-Einheiten. Aehnlich wie bei der Cellulose und dem Pektin liegen hier kettenförmige Makromoleküle vor.

Das Pektin wird als Polygalacturonsäure aufgefasst mit teilweise durch Methanol veresterten Carboxylgruppen. Daneben enthält es als integrierende Bestandteile D-Galactose und L-Arabinose (*Karrer 1943*). Ausserdem kann, je nach den Ausgangsstoffen, zum Teil noch D-Glucose und L-Rhamnose festgestellt werden.

Aus Tragant, einer Gummiart, wurden verschiedene Zucker isoliert, so D-Galactose, L-Arabinose, D-Xylose und L-Fucose. Es handelt sich dabei nicht um Verunreinigungen, sondern um feste Bestandteile dieses Polysaccharides, das ferner auch eine Uronsäure enthält, nämlich D-Galacturonsäure.

Dadurch und durch einen etwas andern Bestand an Zuckerarten unterscheidet sich Tragant von Gummi arabicum, das als zentrale Säure D-Glucuronsäure enthält, an welche D-Galactose, L-Arabinose und L-Rhamnose chemisch gebunden sind. Auch dieses Polymerisat besitzt sauren Charakter und ist in wechselndem Verhältnis mit Alkali- und Erdalkalitionen abgesättigt. — Ganz allgemein können die Gummiarten als Substanzen beschrieben werden, welche sich aus Zuckern, gebunden an eine Uronsäure, aufbauen (*Norman* [1929]).

Auch bei der papierchromatographischen Methode wird natürlich die Untersuchung schwieriger, wenn Gemische von Verdickungsmitteln vorliegen, da aus Tabelle 1 hervorgeht, dass einige davon einen ähnlichen Bestand an Zuckerarten bzw. Uronsäuren aufweisen. Umso wichtiger ist es, eine möglichst vollständige chromatographische Aufteilung sämtlicher Komponenten zu erzielen. Speziell der Möglichkeit einer Differenzierung zwischen Galacturon-, Glucuron- und Mannuronsäure, welche wir erzielen konnten, kommt eine Bedeutung zu. Daneben kann in gewissen Fällen auch die quantitative bzw. halbquantitative Auswertung der Chromatogramme von Nutzen sein. — Eiweißstoffe beeinträchtigen die papierchromatographische Untersuchung nicht. Dagegen muss eventuell auf Anwesenheit von Kohlenhydraten geprüft werden, die nicht aus den Verdickungsmitteln stammen. Es steht uns jedoch im Bleiessig ein Fällungsmittel zur Verfügung, mit dessen Hilfe wir eine Isolierung und Reinigung der Quellstoffe vornehmen können. Auch die Extraktion mit wässrigem Alkohol entfernt in vielen Fällen unerwünschte Zuckerarten.

Im Folgenden beschreiben wir die entwickelte Arbeitstechnik und erläutern an Hand von Chromatogrammen, wie künstliche Gemische der Verdickungsmittel des Handels bzw. Gemische der Zuckerarten zerlegt werden können. Die eigentliche praktische Anwendung der Methode zur Identifizierung von Verdickungsmitteln in Lebensmitteln soll einer spätern Arbeit vorbehalten bleiben.

## *B. Methodik*

Ein Analysengang im Sinne dieser Arbeit setzt sich aus 3 Phasen zusammen, nämlich:

1. Isolierung der Verdickungsmittel aus Lebensmitteln und Reinigung, bei möglichst geringen Verlusten.
2. Zerlegung durch Säurehydrolyse.
3. Papierchromatographische Trennung und Anfärbung der Abbauprodukte.

Zu 1: Die Isolierung bewirkt einerseits eine Anreicherung des Verdickungsmittels und andererseits die Entfernung unerwünschter Bestandteile, in erster Linie der Zuckerarten. Es ist zu bedenken, dass die Quellstoffe nur in sehr

geringen Mengen, 0,1—1 %, zu Lebensmitteln zugesetzt werden. Im Vergleich dazu sind die oft vorhandenen Zuckermengen gross und können den spätern chromatographischen Nachweis beeinträchtigen. Nach *Becker* und *Eder* (1956) lassen sich Beimischungen einfacher Zucker durch Extraktion mit 50%igem Alkohol entfernen, wodurch die Quellstoffe nicht beeinflusst werden. Sehr wirksam ist auch die Fällung. Nach unsern Erfahrungen hat sich für diesen Zweck Bleiessig bewährt, der alle Gelier- und Verdickungsmittel ausflockt, daneben aber auch Proteine. Wie schon erwähnt, stören diese aber den chromatographischen Nachweis der Zucker und Uronsäuren nicht. Die Niederschläge werden mit bleiessighaltigem Wasser ausgewaschen. Diese Reinigung kann man auch sehr wohl bei der Reinheitsprüfung der Gelier- und Verdickungsmittel einsetzen, indem z.B. ein Präparat vor und nach der Fällung mit Bleiessig der Hydrolyse unterworfen wird. Insbesondere können hierbei fremde Zuckerarten erkannt werden.

Zu 2: Bei der Hydrolyse liegt die Schwierigkeit darin, einerseits eine vollständige Aufspaltung zu erreichen, anderseits die teilweise Zersetzung der Abbauprodukte zu vermeiden. Die Polysaccharide enthalten Bindungen, deren Resistenz gegen Säuren sehr unterschiedlich ist. Am schwersten zu spalten sind die Uronsäuren, welche ausserdem im Verlauf der Hydrolyse teilweise eine Zerstörung erfahren (*Hirst* 1942). Man kann mit Ameisensäure (90—95 %) spalten (ca. 6 Stunden), welche den Vorteil hat, die Polysaccharide gut zu lösen. Anschliessend werden die Ameisensäureester mit verdünnter Säure zersetzt (*Hirst* 1955). Auf diese Weise erhielten wir besonders bei den Uronsäuren gute Resultate. Die Hydrolyse kann auch durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure erfolgen, gleichgültig ob man eine Bleiessigfällung vornimmt oder nicht. Die Schwefelsäure bewirkt eine rasche Zersetzung der Fällung unter Abscheidung von Bleisulfat. Die Stärke der Säure kann nach *Becker* und *Eder* (1956) so gewählt werden, dass man gleiche Teile Wasser und Schwefelsäure von 10 Vol.% mischt (ca. 2n). Dauer des Siedens ca. 3 Stunden. Wählt man verdünntere Schwefelsäure, so muss entsprechend länger hydrolysiert werden (bei 1n-Schwefelsäure etwa 7 Stunden). Hierauf wird mit festem Bariumcarbonat neutralisiert und im Vakuum bis zur gewünschten Konzentration eingedampft, welche sich nach der vermutlichen Menge des Verdickungsmittels richtet. Diese neutrale Lösung enthält die Abbauprodukte, nämlich Zucker und Uronsäuren (Tabelle 1). Während die Zucker ohne weitere Massnahmen direkt chromatographiert werden können, ist bei den Uronsäuren zu beachten, dass sie nicht als solche, sondern als wasserlösliche Bariumsalze vorliegen, welche aber zur Chromatographie nicht gut geeignet sind. Man muss die Säuren frei setzen, was auf dem Papier vorgenommen werden kann, indem etwas verdünnte Schwefelsäure auf die eingetrocknete neutrale Lösung getropft wird.

Zu 3: Die papierchromatographischen Trennungen wurden wieder nach dem Radial- bzw. Sektorenverfahren (*Potterat, Sulser* 1956) vorgenommen, jedoch mit einigen Abänderungen. Während bisher der Vollkreis in 8 Sektoren

aufgeteilt wurde, waren es jetzt nur 4 (vgl. Chromatogramm 1 und 2). Man erzielt dadurch eine noch stärkere radiale Ausbreitung. Die Kreisbögen werden etwas schmaler, was die Auftrennung begünstigt. Wie Chromatogramm 1 und 2 zeigen, ist auch der Schnitt der brückenartigen Verengungen ein wenig modifiziert (Dreieck bzw. Viereck). Das  $\frac{1}{4}$ -Sektorverfahren wird wie bisher entweder horizontal nach Art der üblichen Rundfiltertechnik ausgeführt (4 Brücken), oder absteigend (2 Brücken). Das letztere Verfahren ist anzuraten, wenn Substanzen mit höheren  $R_f$ -Werten getrennt werden sollen. In diesem Fall können die Brücken auch einzeln ausgeschnitten bzw. ausgestanzt werden, ohne das Papier, wie bisher, zu falten (Chromatogramm 1). Dadurch vermeidet man die manchmal störenden Ausbuchtungen der getrennten Substanzen an den Sektor-grenzen (Faltstellen). Sind es 4 Brücken (horizontal), so wird das Papier einmal in der Mitte gefaltet (Chromatogramm 2). — Da längere Kreisbögen zur Verfügung stehen, ist auch das Anfärben mit verschiedenen Reagenzien erleichtert.

Die Entwicklung der Chromatogramme erfolgt mit verschiedenen Fließmitteln, je nachdem es sich um die Trennung der Zuckerarten oder der Uronsäuren handelt. Man verwendet für die Zuckerarten Butanol/Pyridin/Benzol/Wasser (100 : 60 : 20 : 60), für die Uronsäuren Isopropylalkohol/Pyridin/Eisessig/Wasser (80:80:10:40). Papier: Schleicher & Schüll Nr. 2043a. Die Zucker werden angefärbt mit Silbernitrat, gelöst in Pyridin/Chloroform und Behandlung mit Ammoniak (*Sulser* 1956) oder mit Phthalsäure/Anilin (*Cramer* S. 69). Im letzteren Fall ist die Färbung etwas weniger intensiv, lässt aber durch Verschiedenheit der Farbtönung einige Zuckerarten voneinander unterscheiden, besonders beim Betrachten unter der UV-Lampe. Zum Anfärben der Uronsäuren besprüht man die Papiere nach dem Trocknen mit einer 0,2%igen Lösung von Naphthoresorcin in 20%iger Trichloressigsäure und erhitzt ca. 10 Minuten im Trockenschrank auf 90 bis 100° C. Nach dem anschliessenden 30minütigen Behandeln mit Wasserdampf in einem geschlossenen Gefäss bei etwa 70° C erscheinen die Uronsäuren als dunkelblaue Streifen auf hellrosa Untergrund (*Cramer* S. 71).

Für die Reinheitsprüfung und Identifizierung von technischen Präparaten ergibt sich also folgende Arbeitsweise:

### Reagentien

*Basisches Bleiacetat*: Bleiglätte wird durch Erhitzen während 3 Stunden im Muffelofen auf ca. 660° C aktiviert (Zitronengelb nach dem Abkühlen). In einen 500 ml-Erlenmeyer gibt man 80 g Bleiazetat-Kristalle, 40 g aktivierte Bleiglätte und 250 ml Wasser. Darauf kocht man 45 Minuten am Rückflusskühler. Nach Abkühlen und Filtrieren wird mit Wasser (aufgekochtem und dann abgekühltem) bis zu einer Dichte von 1,25 bei 20° C verdünnt.

*Schwefelsäure*, 10%ig (Lebensmittelbuch 4. Aufl., S. 18).

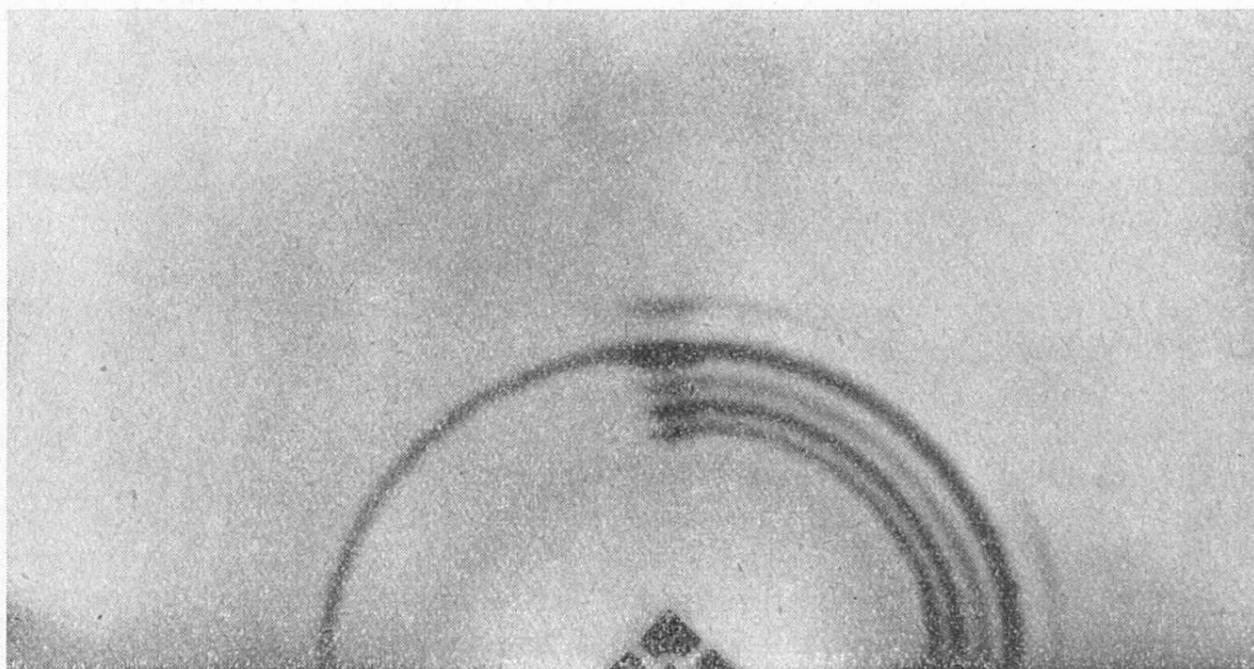
*Bariumcarbonat*, pro analysi.

### *Ausführung*

100 mg Verdickungsmittel werden in ca. 50 ml Wasser emulgiert und dann tropfenweise unter ständigem Rühren mit einigen ml Bleiessig versetzt, bis keine Fällung mehr entsteht. Hierauf lässt man 1—2 Stunden stehen und prüft erneut mit Bleiessig, ob sich ein Niederschlag bildet. Ist dies der Fall, so wird nochmals wie oben verfahren. Nach Beendigung der Fällung zentrifugiert man und wäscht anschliessend zwei- bis dreimal mit bleiessighaltigem Wasser aus. Dann wird der Niederschlag in ein Kölbchen übergeführt und mit ca. 20 ml 10%iger Schwefelsäure während 3 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Anschliessend entfernt man die Schwefelsäure durch Zusatz von festem Bariumcarbonat und zentrifugiert. Die überstehende neutrale Lösung wird abgegossen und bis auf ca. 1 ml eingedampft, worauf sie, wie oben beschrieben, chromatographiert werden kann.

### *C. Resultate*

#### 1. Chromatographie der Zucker (Testlösungen)



Chromatogramm 1



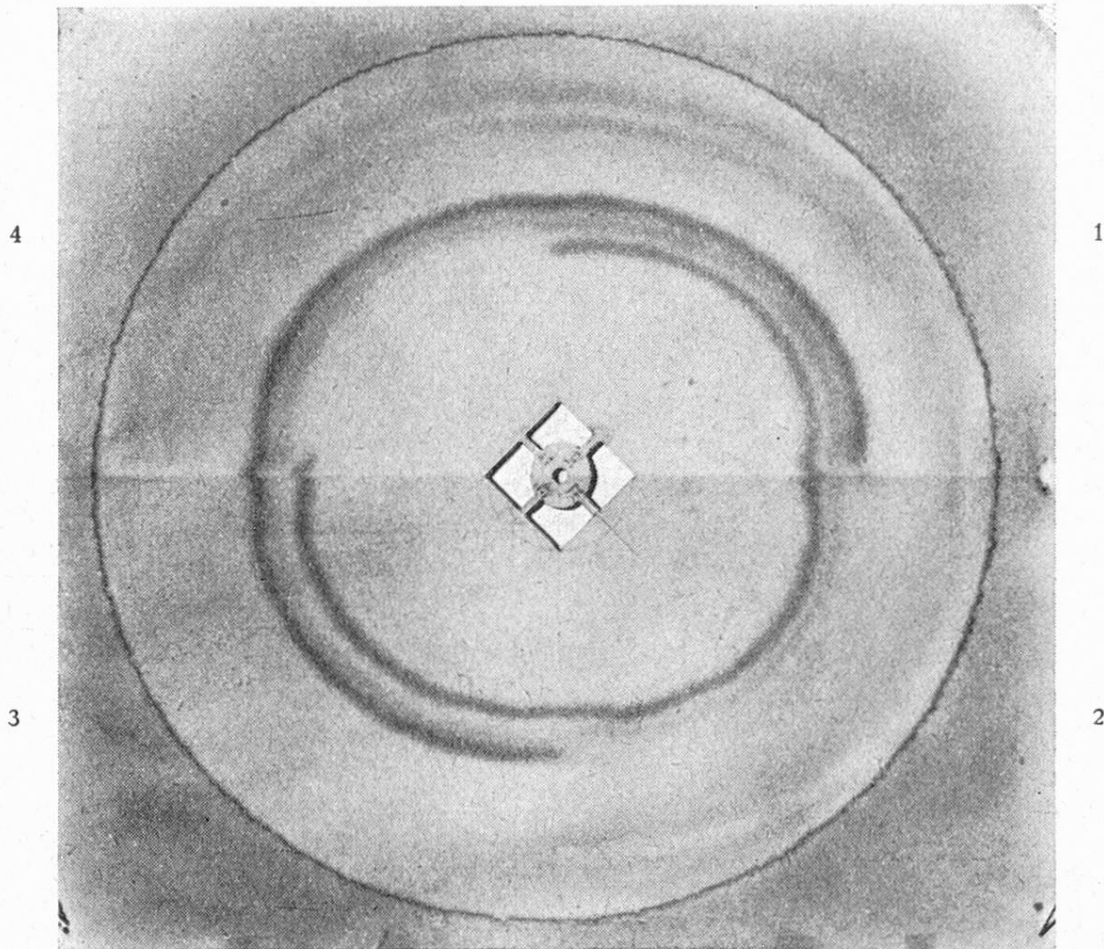
Sektor	Probe	
links	Fucose	
rechts (von innen nach aussen)	Galactose Glucose Arabinose Xylose, nicht getrennt	} je 20 $\gamma$ / 2 $\mu$ l
	Fucose, nicht getrennt Rhamnose	} je 30 $\gamma$ / 2 $\mu$ l

Fliessmittel: Butanol / Pyridin / Benzol / Wasser (100 : 60 : 20 : 60)  
 Färbung: Silbernitrat / Ammoniak

Auf dem rechten Sektor chromatographierte man das Gemisch der nach Tabelle 1 zu erwartenden Zuckerarten, mit Ausnahme von Mannose (siehe S.10). Als Vergleichsprobe enthält der linke Sektor nur Fucose. Man sieht, wie sich hier die beiden Viertel fast ohne Uebergang zu einem Halbkreis ergänzen. Von den 6 auf der rechten Seite aufgetragenen Zuckern erscheinen 4 als gut voneinander zu unterscheidende Bögen, während 2 nicht getrennt sind. Die Reihenfolge lautet von innen nach aussen: Galactose, Glucose, Arabinose, Xylose und Fucose (nicht getrennt), Rhamnose. Infolge ungleichmässigem Besprühen mit der Silbernitratlösung ist die Rhamnose etwas zu schwach angefärbt. Ein weiteres Zuckerpaar, das sich nicht trennt, besteht aus Arabinose und Mannose. Sie lassen sich aber durch Anfärben mit Phthalsäure/Anilin und Betrachten unter der UV-Lampe differenzieren. Die Mannose besitzt, wie andere Hexosen, eine recht intensive hellgelbe Farbe. Arabinose erscheint rötlich-braun, kann aber die Färbung der Mannose auch im Gemisch nicht ganz verdecken, umso mehr als ja immer eine gewisse Trennung erfolgt. Bei Xylose und Fucose (Methylpentose) können dagegen fast keine Farbunterschiede festgestellt werden. Bei den insgesamt 7 Zuckern können sich also nur in diesem Fall Schwierigkeiten ergeben, und man muss eventuell zu andern Fliessmitteln greifen. Praktisch wird dies jedoch nur in vereinzelt Fällen nötig sein, da man ja noch über die Differenzierung der Uronsäuren, welche unter obigen Bedingungen fast auf dem Startpunkt zurückbleiben, verfügt, welche wir nun besprechen wollen.

Hydrolysate lassen sich erfahrungsgemäss gleich gut chromatographisch in die Komponenten aufteilen wie Gemische der reinen Zuckerarten.

## 2. Chromatographie der Uronsäuren (Hydrolysate von Verdickungsmitteln)



Chromatogramm 2

Sektor	Probe
1	Pektin-Hydrolysat Gummi arabicum -Hydrolysat Alginsäure - Hydrolysat
2	Pektin-Hydrolysat Gummi arabicum -Hydrolysat
3	Pektin-Hydrolysat Alginsäure - Hydrolysat
4	Gummi arabicum -Hydrolysat Alginsäure - Hydrolysat

Fliessmittel: Isopropanol / Pyridin / Eisessig / Wasser (80 : 80 : 10 : 40)  
Färbung: Naphthoresorcin / Trichloressigsäure

Wie aus Chromatogramm 2 hervorgeht, kann die Trennung der Uronsäuren (vgl. Tab. 1), welche oft Schwierigkeiten bereitet hat, als befriedigend angesehen werden. Die Reihenfolge ist (von innen nach aussen): Galacturonsäure, Glucuronsäure und Mannuronsäure. Die Uronsäuren sind charakteristische und spezifische Bestandteile der entsprechenden Polysaccharide und schränken daher, wenn sie nachgewiesen werden können, die Zahl der Möglichkeiten auf einige wenige ein. Es kann also auch in Gemischen von Verdickungsmitteln mit grosser Aussicht auf Erfolg eine Identifizierung vorgenommen werden. — Die Beschaffung von reiner Mannuronsäure gelang uns leider nicht. Daher haben wir in Chromatogramm 2 allgemein statt der Uronsäuren die entsprechenden Polysaccharid-Hydrolysate aufgetragen und entwickelt.

Die Analyse von Verdickungsmitteln wird nun so vor sich gehen, dass die in Chromatogramm 1 und 2 angegebenen Testmischungen immer Seite an Seite mit der unbekannt Probe (Hydrolysat) wandern und so nachher am besten miteinander verglichen werden können. Auf diese Weise lässt sich einwandfrei feststellen, welche Uronsäuren bzw. Zucker vorhanden sind und welche fehlen. Schon durch Berücksichtigung der nicht aufgetretenen Abbauprodukte kann die Zahl der Möglichkeiten stark eingeschränkt werden. Durch Kombination der Befunde in Chromatogramm 1 und 2, in besondern Fällen eventuell auch mit Heranziehung der Fällungsreaktionen nach *Letzig* (1955), wird man dann auf die Natur der vorhandenen Verdickungsmittel schliessen, wie wir in einer spätern Arbeit zu zeigen beabsichtigen.

### *Zusammenfassung*

Es wird eine Modifizierung der in dieser Zeitschrift vor kurzem beschriebenen Radial- oder Sektorpapierchromatographie angegeben. Der Schnitt der Papiere zeigt dadurch ein etwas anderes Bild, dass man anstatt Achtel- nur Viertel-Kreissectoren verwendet. Infolge der stärkeren radialen Ausbreitung werden die Kreisbögen der getrennten Substanzen etwas schmaler. Die Grenzzonen zwischen einzelnen Sektoren treten weniger stark in Erscheinung. Die Methode wird auf die Analyse der niedermolekularen Bestandteile von Gelier- und Verdickungsmitteln angewendet und die Trennung von Galacturon-, Glucuron- und Mannuronsäure, sowie einer Reihe von Zuckerarten beschrieben.

### *Résumé*

Description d'une modification de la méthode de chromatographie radiale, décrite récemment dans ce journal, consistant à plier le papier de façon à obtenir la moitié moins de secteurs. Il en résulte des zones plus étendues, sous forme d'arcs de cercle plus étroits; en outre les zones-frontières, au contact des divers secteurs, ressortent moins.

Cette méthode a été appliquée à l'analyse des constituants de faible poids moléculaire des agents gélifiants et des agents épaississants, ainsi qu'à la séparation des acides galacturonique, glucuronique et mannuronique ainsi qu'à divers sucres.

### Summary

Description of a modification of the radial chromatography method published sometime ago in this Journal, consisting in folding the paper in such a way that the number of sectors formed is reduced by one half, this ensuring better and sharper separations.

This new method has been applied to the analysis of the low molecular weight constituents of jellyfing and thickening agents, to the separation of galacturonic, glucuronic and mannuronic acids as well as to various sugars.

### Literatur

- Advances*: Advances in Carbohydrate Chemistry **4** (1949).  
*Becker, E., Eder, M.*, Z. Lebensmittel-Untersuchung und -Forschung **104**, 187 (1956).  
*Cramer, F.*, Papierchromatographie, 2. Aufl., (1953).  
*Deuel, H., Solms, J.*, Kolloid-Z. **124**, 65 (1951).  
*Deuel, H., Solms, J., Neukom, H.*, Chimia **8**, 64 (1954).  
*Ewart, M. H., Chapman, R. A.*, Analytic. Chemistry **24**, 1460 (1952).  
*Hirst, E. L.*, J. chem. Soc. 1942, 70.  
*Hirst, E. L.*, in Paech-Tracey, Moderne Methoden der Pflanzenanalyse, 2. Bd., S. 278 (1955).  
*Karrer, P.*, Lehrbuch der organischen Chemie, 8. Aufl., S. 383, 359 (1942).  
*Letzig, E.*, Z. Lebensmittel-Untersuchung und -Forschung **96**, 178 (1953).  
*Letzig, E.*, Deutsche Lebensmittel-Rundschau **51**, 41 (1955).  
*Norman, A. G.*, Biochem. Journal **23**, 524 (1929).  
*Potterat, M.*, diese Mitteilungen **47**, 66 (1956).  
*Sulser, H.*, diese Mitteilungen **47**, 149 (1956).