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

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 72 (1981)

Heft: 1

Artikel: Ester aus Zuckern und Fruchtsäuren in Lebensmitteln = Esters of sugars and fruit acids in foods

Autor: Maier, H.G. / Nguyen-Thi, H. / Abidin, I.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-984606

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. 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. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

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. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

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. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 13.07.2025

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

Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. 72, 99—107 (1981)

H. G. Maier, H. Nguyen-Thi und *I. Abidin,* Institut für Lebenmittelchemie der Technischen Universität, Braunschweig

Ester aus Zuckern und Fruchtsäuren in Lebensmitteln

Esters of Sugars and Fruit Acids in Foods

Allgemeines

In einer ganzen Reihe von Lebensmitteln, so in Obst, Wein und Honig, kommen nennenswerte Mengen von Zuckern und Fruchtsäuren nebeneinander vor. Man könnte erwarten, daß entsprechend dem Estergleichgewicht auch ihre Ester vorhanden sind. Über solche Ester ist aber bisher nur wenig bekannt. Wir kennen wohl verschiedene Ester von Zuckern, insbesondere von Glucose, mit Phenolcarbonsäuren, ferner synthetisch dargestellte Ester aus Zuckern und Fettsäuren, die als Emulgatoren verwendet werden. Auch Ester aus Fruchtsäuren sind in der Natur weit verbreitet, insbesondere Chinasäureester. Hier dienen die Fruchtsäuren aber als Alkoholkomponente, die Säurekomponenten sind normalerweise Phenolcarbonsäuren. Beispiele sind die Chlorogensäuren, die Chicoréesäure und die Dactylifersäure. Im folgenden soll von Estern die Rede sein, die aus Zuckern oder Zuckeralkoholen als Alkoholkomponente und Fruchtsäuren, insbesondere Citronen- und Äpfelsäure, als Säurekomponente aufgebaut sind. *Berthelot* (1) hat wohl als erster versucht, solche Ester durch Erhitzen von Weinsäure mit verschiedenen Zuckern darzustellen. Er charakterisierte die erhaltenen Produkte lediglich durch Elementaranalysen. *E. Fischer* (2) wies auf die mögliche Existenz solcher Ester in der Natur allgemein hin. *Feldmann* und *H. O. L. Fischer* (3) stellten dann das Diacetonderivat eines Esters aus Milchsäure und Fructose dar. Die bisher gründlichsten Untersuchungen führten *Anet, Ingles* und *Reynolds* (4, 5) aus. Sie isolierten je 4 Monoester aus Glucose und Äpfelsäure, Fructose und Äpfelsäure sowie Saccharose und Äpfelsäure aus erhitzten wässerigen Lösungen. Die meisten dieser Ester konnten auch in gefriergetrockneten Aprikosen nachgewiesen werden. Die Säure wurde hierbei meistens an die primären OH-Gruppen der Zucker gebunden. Dies stellte auch *Woelke* (6) bei solchen Estern fest, die nach dem Erhitzen konzentrierter wässeriger Lösungen von Bernsteinsäure oder höherer Homologer und Glucose sowie Adipinsäure und Fructose oder Mannit gebildet wurden.

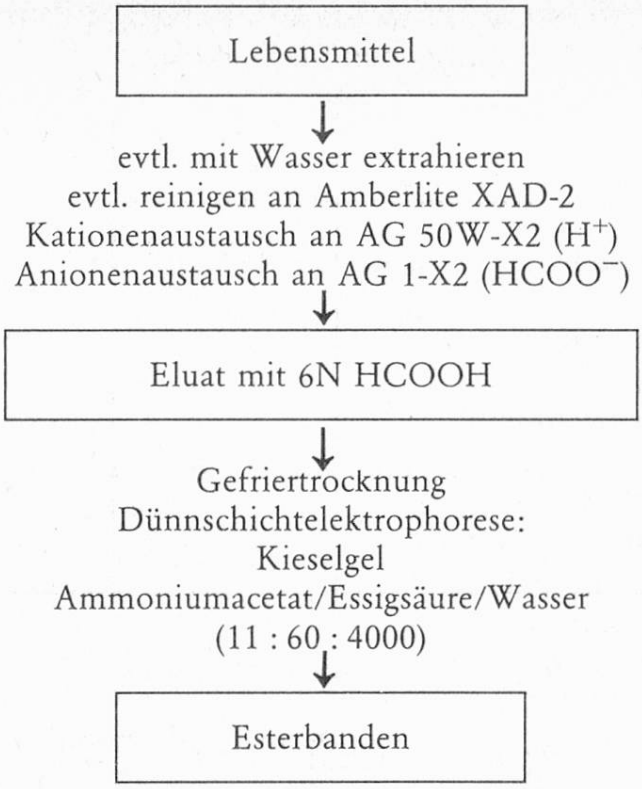
Daß im Wein und in Fruchtsäften solche Ester vorhanden sind, wurde im Verlauf der letzten 12 Jahre von einigen Autoren vermutet (7) oder nahegelegt (8—11). Es handelt sich dabei um Ester der Äpfel-, Citronen-, Isocitronen- und Milchsäure.

Die Gehalte, die durch alkalische Hydrolyse gefunden wurden, lagen bei Fruchtsäften um 0—800 mg/l, bei Konzentraten um 0—19 g/kg. Von den betreffenden Säuren lagen 0—32% in gebundener Form vor. Hohe Gehalte an Estern finden sich auch in sauren Hartkaramellen (12). Beim Kochen dieser Bonbons verestert die Citronensäure zu 5—10%, die Milchsäure liegt zu 25—30% gebunden vor, allerdings zum Teil als Lactylmilchsäuren. Etwa die Hälfte der Ester einer Schmelze von Glucose mit Citronensäure bildeten nach GC/MS-Analysen 2 Glucosemonocitrate mit der üblichen Bindung am C_6 der Glucose (13). Etwa ¼ der gesamten Ester waren weitere niedermolekulare, d. h. als Trimethylsilylverbindungen unter den Bedingungen der Gaschromatographie flüchtige Verbindungen. Der Rest war anscheinend höhermolekular, da nicht flüchtig.

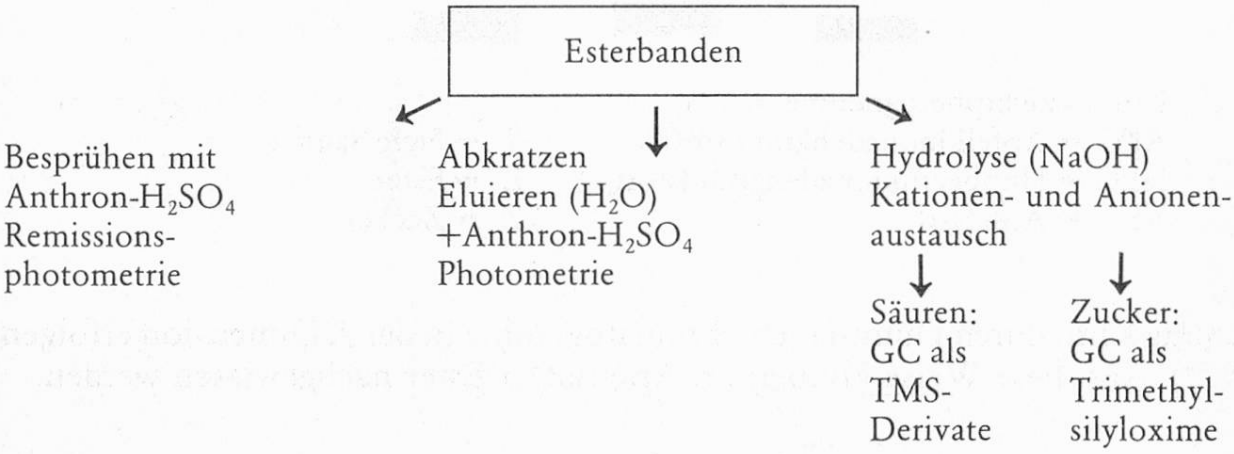
Prinzipiell ähnliche Verhältnisse fanden wir bei andersartigen Schmelzen. Bei solchen aus Sorbit und Äpfelsäure überwiegen die höhermolekularen Ester. Zu ihrer Analyse und zur präparativen Isolierung eignet sich am besten die Hochdruck-Flüssigkeitschromatographie (14). Auch in wässerigen Lösungen von Zukkern und Säuren bilden sich Ester. In konzentrierten Lösungen von Glucose und Citronensäure verestern in kurzer Zeit bei Zimmertemperatur etwa 1% der Säuregruppen, bei 70 °C etwa 2%. Bei Konzentrationen, wie sie ungefähr in Fruchtsäften vorliegen, sind die Gehalte an Estern zunächst deutlich geringer. Nach mehreren Stunden bis Tagen wird das Gleichgewicht erreicht, und dann sind ebenfalls 1—24% der Säuregruppen verestert. Diese Untersuchungen wurden durch Titration vor und nach der Hydrolyse mit mehreren Zuckern und Säuren ausgeführt.

Nachweis und Bestimmung

Schwieriger als in Modellsystemen ist der exakte Nachweis und die Bestimmung der Ester in komplizierter zusammengesetzten Lebensmitteln. Die Titration vor und nach der Hydrolyse genügt nicht. Die Trennung von den im Überschuß vorhandenen Edukten und von störenden Lebensmittelbestandteilen, unter denen sich andere Ester und Glykoside befinden, ist nicht leicht. Wir beschränkten uns deshalb auf den Nachweis saurer Ester. Sie konnten durch Ionenaustausch und nachfolgende Dünnschichtelektrophorese von den Edukten getrennt werden (Abb. 1). Dabei muß möglichst schnell und wo möglich mit Eiskühlung gearbeitet werden, weil die isolierten Ester innerhalb von Stunden bis Tagen in merklichem Ausmaß hydrolytisch gespalten werden. Die Detektion erfolgte durch Besprühen mit Anthron-Schwefelsäure oder mit einem pH-Indikator, der Beweis, daß es sich um Ester handelt, durch Hydrolyse nach dem Abkratzen und Gaschromatographie der Spaltprodukte (15). Auf diese Weise ließen sich die Gehalte an sauren Estern auch annähernd quantitativ bestimmen (Abb. 2). Genauer noch und für Serienanalysen günstiger gelingt die Bestimmung der gebundenen Zucker durch die Reaktion mit Anthron-Schwefelsäure, die unter geeigneten Bedingungen die Hexosereste von Glucose, Fructose und Saccharose gleichzeitig erfaßt (16). Für orientierende Untersuchungen benützten wir am häufigsten die remissionspektralphotometrische Bestimmung der mit Anthron-Schwefelsäure gefärbten Esterbanden.



Analysenschema 1. Isolierung saurer Ester aus Lebensmittel



Analysenschema 2. Bestimmung von Bestandteilen saurer Ester

Qualitativ untersucht wurden die Preßsäfte von 18 Obstarten, die Wasserextrakte von Weinbeeren, 3 Weine und 3 Honigarten. Quantitativ war diese Methode nicht in allen Fällen auswertbar, weil die Banden der Ester oft nicht von den Banden farbiger anderer Substanzen genügend getrennt wurden. Die Verwendung eines unspezifischen Adsorberharzes brachte nur in einigen dieser Fälle Abhilfe. Gefunden wurden Gehalte an gebundenen Zuckern, berechnet als Hexose,von 8 mg/l (Trauben) bis 3350 mg/kg (Korinthen). Die Tabelle 1 zeigt Beispiele. Diese Zuckerreste gehören normalerweise verschiedenen Estern an (17). Schon im Dünnschichtpherogramm zeigen sich je nach Lebensmittel 1—4 Esterbanden (Abb. 1). Eine weitere

Tabelle 1. Massenkonzentrationen an esterartig gebundenen Zuckern (mg/l ber. als Hexose)

	Photometrisch	Remissionsphotometrisch	Gaschromatographisch
Schmelze aus Glucose+Citronensäure	46 800		
Korinthen (mg/kg)		3 350	
Apfellimonadengrundstoff	2 540	2 540	1 910
Sultaninen (mg/kg)		2 143	
Mango (mg/kg eßbarer Anteil)		1 090	
Apfelsaft Handel	120		140
Orangensaftkonzentrat			70
Traubensaft Handel			8

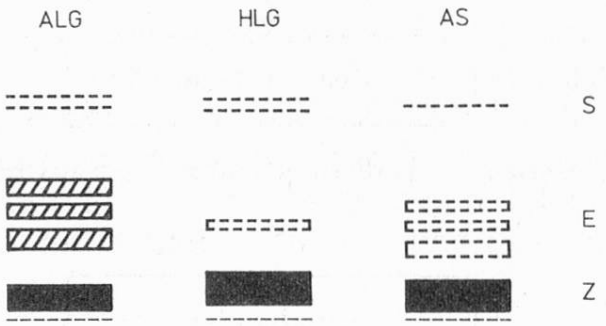


Abb. 1. Dünnschichtpherogramme
ALG = Apfellimonadengrundstoff
HLG = Himbeerlimonadengrundstoff
AS = Apfelsaft
S = Freie Säuren
E = Ester
Z = Zucker

Trennung kann durch Dünnschichtchromatographie in der 2. Dimension erfolgen (Abb. 2). Auf diese Weise können im Apfelsaft 5 Ester nachgewiesen werden.

Apfelsaftuntersuchungen

Frische Apfelsäfte wurden von uns besonders intensiv untersucht. Gaschromatographisch ließen sich in den Estern Fructose, Glucose, Äpfelsäure und Citronensäure sowie geringe Mengen von Saccharose und Sorbit nachweisen, also diejenigen Verbindungen, die auch als Edukte im Apfelsaft in den größten Konzentrationen vorhanden sind, und zwar jeweils sehr grob betrachtet auch in den entsprechenden Mengenverhältnissen. Verschiedene Apfelsorten unterschieden sich beträchtlich im Gesamtgehalt an gebundenen Zuckern. Dies kann vor allem auf den unterschiedlichen Gehalt an freien Säuren zurückgeführt werden (Abb. 3). Trägt man die Gehalte an gebundenen Zuckern in den sauren Estern gegen den

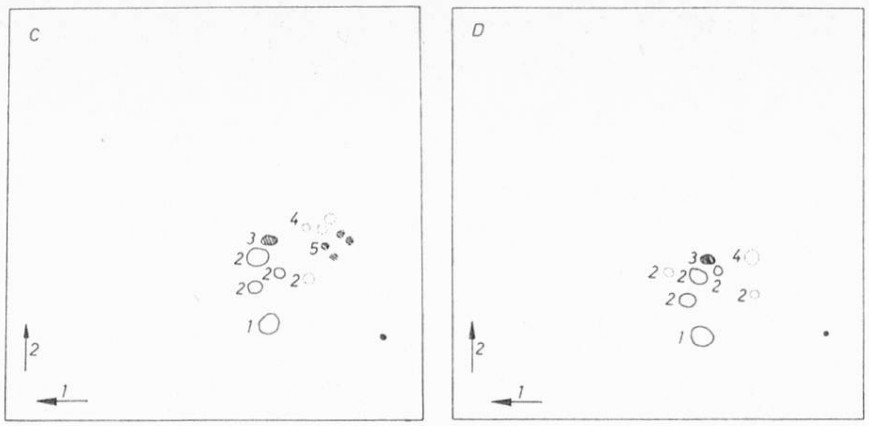


Abb. 2. Zweidimensionale Trennung des Ionenaustauschereluats von
C = Apfelsaft des Handels
D = frisch gepreßter Apfelsaft (Red Delicious)
1 = Zucker
2 = Ester
3 = Galakturonsäure
4 = unbekannt
5 = mutmaßliche Pektinbruchstücke
1. Dimension: Dünnschichtchromatographie mit n-Butanol / Essigsäure / Wasser (50 : 25 : 25)
2. Dimension: Dünnschichtelektrophorese

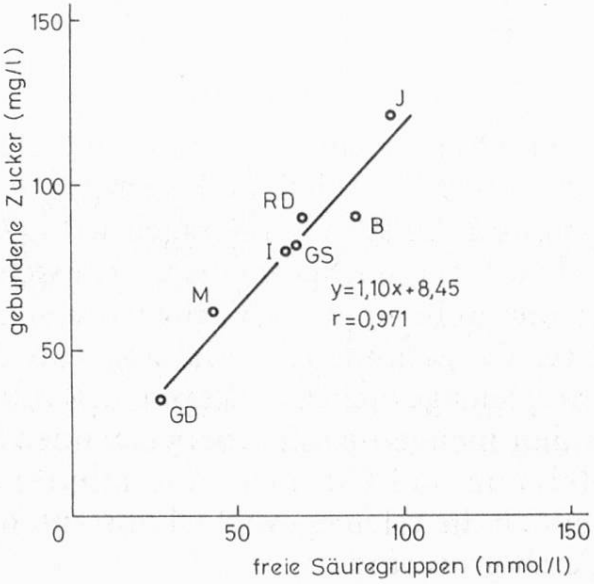


Abb. 3. Gehalt an esterartig gebundenen Zuckern bei frischen Apfelpreßsäften in Abhängigkeit vom Gehalt an freien Säuren
J = Jonathan
B = Boskoop
RD = Red Delicious
GS = Granny Smith
I = Ingrid Marie
M = Morgenduft
GD = Golden Delicious

titrimetrisch ermittelten Gehalt an freien Säuregruppen im Saft auf, so ergibt sich eine einigermaßen gute lineare Beziehung für alle untersuchten Apfelsorten. Da sich die untersuchten Apfelsäfte weniger in den Gehalten an Zuckern, mehr aber in den Gehalten an Säuren unterscheiden, ist dies verständlich. Eine noch bessere

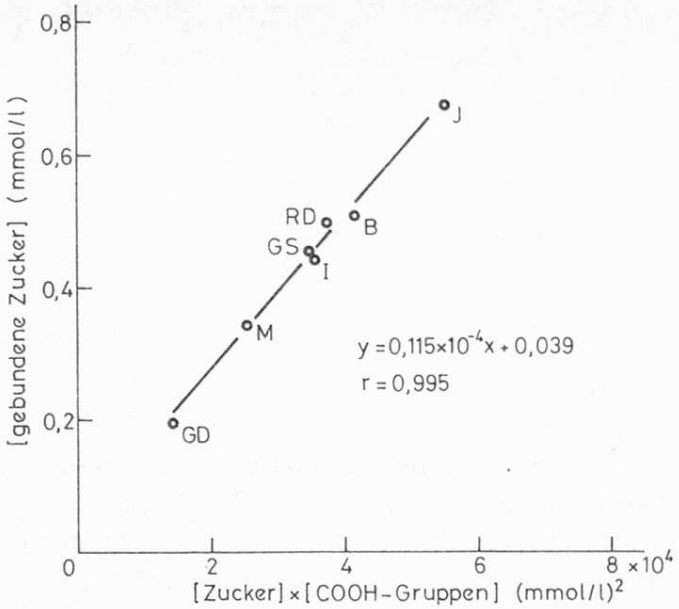


Abb. 4. Gehalt an esterartig gebundenen Zuckern bei frischen Apfelpreßsäften in Abhängigkeit von den Gehalten an freien Säuren und Zuckern

J = Jonathan
B = Boskoop
RD = Red Delicious
GS = Granny Smith
I = Ingrid Marie
M = Morgenduft
GD = Golden Delicious

Beziehung sollte man erhalten, wenn man auch die Gehalte an Zuckern berücksichtigt. Dies ist der Fall, wenn der Gehalt an Estern gegen das Produkt der Gehalte an freien Säuregruppen und Zuckern aufgetragen wird (Abb. 4). So müßte es bei Vorliegen eines einfachen Estergleichgewichts und ausschließlicher Bildung eines 1+1-Esters sein, nicht aber unbedingt bei Vorliegen von mindestens 5 Estern. Die einfachste Erklärung für die gefundene Beziehung wäre die, daß tatsächlich normale unabhängige Estergleichgewichte vorliegen, daß nur oder fast nur 1+1-Ester entstehen, wobei aus den mengenmäßig überwiegenden Edukten Glucose, Fructose, Saccharose, Äpfelsäure und Citronensäure mindestens 6 Ester zu erwarten wären, und daß schließlich die Gleichgewichtskonstanten aller dieser Estergleichgewichte praktisch gleich groß sind.

Diese einfachste Erklärung ließ sich noch nicht stichhaltig beweisen. Bei Modellversuchen konnten zwar in wässerigen Lösungen bis jetzt nur 1+1-Ester nachgewiesen werden. Die Gleichgewichtskonstanten der für Apfelsaft wichtigsten Systeme Fructose/Äpfelsäure und Glucose/Äpfelsäure sind dabei gleich groß, und auch ungefähr so groß wie die aus den Apfelsäften berechneten. Legt man diese Konstanten zugrunde, so lassen sich die Gehalte an Estern in verschiedenartigen Lebensmitteln aus den Gehalten an Zuckern und titrierbaren Säuren wenigstens der Größenordnung nach abschätzen. Die berechneten Werte stimmen größenordnungsmäßig mit den meisten unserer experimentellen Befunde — Ausnahmen bilden Traubensaft und Wein — und mit den Literaturangaben überein. Die Gehalte an esterartig gebundenen Zuckern liegen demnach in Fruchtsäften bei 0,01—0,1 g/l, in Fruchtsaftkonzentraten bei 0,1—10 g/l, in Honig bei etwa 1 g/kg und in Trok-

kenfrüchten bei 1—10 g/kg. Da wir nur relativ wenige Lebensmittel bis jetzt quantitativ untersucht haben, müssen diese Angaben allerdings als vorläufig betrachtet werden. Nicht anwendbar sind solche Berechnungen auf Hartkaramellen, weil bei deren Herstellung nie Gleichgewichtsbedingungen erreicht werden und weil hierbei mit Sicherheit aus einem Säure/Zucker-Paar mehrere Ester entstehen.

Nachbemerkung

Nach der Drucklegung erfuhren wir von einer weiteren Arbeit über Ester von Zuckern sowie Sorbit und Weinsäure (18).

Dank

Die Untersuchungen wurden von der Stiftung Volkswagenwerk und vom Verband der Chemischen Industrie finanziell unterstützt.

Zusammenfassung

Ester aus Zuckern und Fruchtsäuren sind bis jetzt in gefriergetrockneten Aprikosen und in Hartkaramellen gefunden worden. Ihr Vorkommen in Wein und Fruchtsäften, speziell in Konzentraten, wurde vermutet. Der Nachweis und die Bestimmung von sauren Estern in zahlreichen Lebensmitteln erfolgt durch Ionenaustausch, gefolgt von Dünnschichtelektrophorese und Gaschromatographie oder Photometrie. Gehalte bis zu 3,3 g/kg in Korinthen wurden gefunden. In Apfelsäften sind die Ester aus den Zuckern und Säuren zusammengesetzt, die auch in der freien Form die Hauptbestandteile darstellen. Ihr Gehalt hängt vom Produkt aus den Gehalten an Zuckern und freien Säuren ab. Dies deutet auf das Vorliegen von Estergleichgewichten hin.

Résumé

Des esters, constitués de sucres et d'acides présents dans les fruits, ont été trouvés dans des abricots lyophilisés et des caramels durs. Leur présence dans le vin et dans les jus de fruits, en particulier dans les produits concentrés, avait été présumée. L'identification et le dosage des esters acides sont effectués dans de nombreux aliments par échange d'ions, suivi d'électrophorèse en couche mince et de chromatographie en phase gazeuse ou de photométrie. Dans des raisins de corinthe on a trouvé des teneurs allant jusqu'à 3,3 g d'esters/kg. Dans des jus de pommes, les esters sont constitués de sucres et d'acides, principalement présents sous leur forme libre. Leur teneur dépend du produit et des teneurs en sucres et en acides libres. Ceci indique l'existence d'états d'équilibre pour les esters.

Summary

Esters of sugars and fruit acids have been found till now in freeze dried apricots and in candies. Their existence has been supposed in wine and fruit juices, especially in concentrates. The detection and determination of acid esters in various foods is achieved by ion exchange followed by thin layer electrophoresis and gas chromatography or photometry. Contents up to 3.3 g/kg in currants have been found. In apple juices the esters are composed of sugars and acids which are the main compounds also in the free form. Their content is a function of the product of free acid and sugar contents. These points to the existence of ester equilibriums.

Literatur

1. *Berthelot, M.:* Sur les combinaisons de l'acide tartriques avec les matières succrées. Ann. Chim. Phys. **54**, 74–87 (1858).
2. *Fischer, E.:* Synthese von Depsiden, Flechtenstoffen und Gerbstoffen. Ber. Deut. Chem. Ges. **46**, 3253–3289 (1913).
3. *Feldmann, L.* and *Fischer, H. O. L.:* Esters of DL-lactic acid with glycerol and fructose. Arch. Biochem. Biophys. **14**, 117–124 (1947).
4. *Anet, E. F. L. J.* and *Reynolds, U. T. M.:* Chemistry of non-enzymic browning. I. Reactions between amino acids, organic acids, and sugars in freeze-dried apricots and peaches. Australian J. Chem. **10**, 182–192 (1956).
5. *Ingles, D. L.* and *Reynolds, T. M.:* Chemistry of non-enzymic browning. IX. Studies of sugar mono-esters of malic acid found in browned freeze-dried apricots. Australian J. Chem. **12**, 483–490 (1959).
6. *Woelke, E.:* Zur partiellen Veresterung von D-Glucose mit Dicarbonsäuren, insbesondere mit Adipinsäure. Dissertation Technische Universität Braunschweig 1961.
7. *Olschimke, D., Niesner W.* und *Junge, C.:* Bestimmung der Äpfelsäure in Weinen und Traubensäften. Deut. Lebensm. Rundschau **65**, 383–384 (1969).
8. *Postel, W., Drawert, F.* und *Hagen, W.:* Enzymatische Untersuchungen über den Gehalt an L(+)- und D(–)-Lactat in Weinen. Z. Lebensm.-Untersuch. Forsch. **150**, 267–273 (1973).
9. *Boehringer/*Mannheim: Biochemica-Dienst Nr. 28, Juli 1975.
10. *Bergner-Lang, B.:* Neue Ergebnisse zur Bestimmung der Isocitronensäure in Citrusfrüchten. Deut. Lebensm. Rundschau **73**, 211–216 (1977).
11. *Baumann, G.:* Veränderung der Säuregehalte in Fruchtsaftkonzentraten. Industr. Obst- und Gemüseverw. **64**, 205–210 (1979).
12. *Maier, H. G.* und *Ochs, H.:* Bildung von Estern aus Genußsäuren und Zuckern bzw. Polyalkoholen. Süßwaren **18**, 925–928 (1973).
13. *Maier, H. G.* und *Ochs, H.:* Zur Struktur der beim Erhitzen gebildeten Ester aus Glucose und Citronensäure. Chem. Mikrobiol. Technol. Lebensm. **2**, 79–82 (1973).
14. *Maier, H. G.* und *Rohrdanz, D.:* Trennung von Estern aus Sorbit und organischen Säuren durch Hochdruck-Flüssigkeitschromatographie. Chem. Mikrobiol. Technol. Lebensm. **6**, 129–130 (1980).
15. *Abidin, I.:* Ester aus Zuckern und Fruchtsäuren in Fruchtsäften, insbesondere in Apfelsaft. Dissertation Technische Universität, Braunschweig 1979.

16. *Abidin, I.* und *Maier, H. G.:* Gleichzeitige Bestimmung von Fructose, Glucose und Saccharose mit der Anthronreaktion. Chem. Mikrobiol. Technol. Lebensm. **6**, 121–123 (1980).
17. *Maier, H. G., Abidin, I.* und *Nguyen-Thi, H.:* Ester aus Zuckern und Fruchtsäuren in zuckerreichen Lebensmitteln. Z. Lebensm. Unters. Forsch. **169**, 36 (1979).
18. *Hadorn, H.:* Studien über das Verhalten der Säuren beim Konzentrieren von Traubensäften. Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. **37**, 190–204 (1946).

Prof. Dr. H. G. Maier
H. Nguyen-Thi
Dr. I. Abidin
Institut für Lebensmittelchemie
der Technischen Universität
Fasanenstraße 3
D-3300 Braunschweig