Zeitschrift: Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und

Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 42 (1951)

Heft: 6

Artikel: Bestimmung von Gesamtpektin durch saure Decarboxylierung

Autor: Huber, G. / Deuel, H.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-982475

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: 21.10.2025

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

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 CO2 ab ¹⁵). Diese Reaktion kann zur quantitativen Bestimmung verwendet werden, da ein Mol Uronsäure ein Mol CO2 liefert ²⁰). Über die Decarboxylierung von Pektin finden sich in der Literatur viele Angaben ¹²)¹⁹)²¹)²⁵). Die Decarboxylierungsgeschwindigkeit nimmt mit steigender Säurekonzentration zu ²²)³³)³⁴). Beim Kochen in 12 ⁰/₀iger Salzsäure ist die Reaktion in 8 Stunden, in 20 ⁰/₀iger Salzsäure oder Chlorzinklösung in 3 bis 5 Stunden und in 57 ⁰/₀iger Jodwasserstoffsäure in 1 bis 2 Stunden beendigt ¹⁴)³²).

Die Decarboxylierung von Pektinsäure kann als protonenkatalysierte S_{E1}-Reaktion (elektrophile Substitution erster Ordnung) formuliert werden ¹⁶)¹⁷). Im sauren, wässerigen Milieu wird Pektinsäure wohl sogleich zum monomeren Baustein D-Galacturonsäure hydrolisiert. Die durch Decarboxylierung entstehende Pentose wird rasch zu Furfurol und Reduktinsäure zersetzt ¹⁷)²⁹).

Bei der Uronsäuredecarboxylierung können durch CO₂-liefernde Beimengungen Analysenfehler entstehen ³)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 Extrapolationsverfahren ³⁴) und durch Standardisierung ²⁴) den Analysenfehler zu verkleinern. Da diese Verfahren nicht ganz befriedigen ⁵)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 (t1 = 3600 sec) entwickelten CO₂-Menge (x1 = 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 ₁₁₀₀ C	$f = \left(1 - \frac{1}{e^{j_k t_1}}\right)^{\cdot 1}$
Pektinsäure	$2,165 \cdot 10^{-4}$	1,846
Alginsäure	1,564 · 10 ⁻⁴	2,334

Für die Bestimmung von x₁ beginnt man nicht sofort beim Ingangsetzen der Reaktion, sondern erst nach etwa 15 Minuten, damit während dieser Anlaufszeit die Temperatur der Reaktionslösung den konstanten Wert von 110° C annehmen kann. Die während dieser Anlaufszeit entwickelte CO₂-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.

$$a' = a + z$$
 (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 CO₂-Menge kann gravimetrisch ½ 14) 30) 31) 33) 34) und titrimetrisch 6) 9) 16) 23) 24) bestimmt werden. Nach Bestimmung der sich in den ersten 15 Minuten entwickelnden CO₂-Menge z wird die sich in einer Stunde (t₁ = 3600 sec) entwickelnde CO₂-Menge x₁ gemessen. Aus x₁ 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 CO2-liefernden unerwünschten Beimengungen CO2 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 CO2-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:

$$\frac{1,846 \cdot r}{6 \cdot r} \cdot 100 = 30,77 \, ^{0}/_{0}$$

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.	Milliäq.	x1 (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

 $x_1 = Messung$ nach 1 Stunde

 $a = x_1 \cdot f$

a' = a + z

 $x_6 = a_6 = Messung nach 6 Stunden$

 $a'_{6} = a_{6} + z$

Alle Werte sind in Milliäq. angegeben.

Versuch V	Vorgelegte	z	1-StdMethode			6-StdMethode	
versuch	Pektinsäure		Х1	a	a'	Х6	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 Milläg.)

Versuch	z	Х1	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. V. Bartholomew und A. G. Norman, Jowa 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).