

## Übersicht über die Chemie und Physik der Pektinstoffe und Besprechung der neueren Literatur 1937—1946

(18. Mitteilung über Pektinstoffe)

Von H. Pallmann und H. Deuel

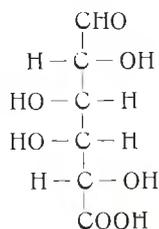
Agrikulturchemisches Institut der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich

### Inhaltsübersicht

1. Definition und Nomenklatur
2. Pektinstoffe in der Pflanze. Der Begriff «Protopektin»
3. Extraktion und Reinigung
4. Konstitution, Charakterisierung und Analyse
5. Stabilität des Pektinmakromoleküls
  - a) gegenüber Säuren
  - b) gegenüber Basen
  - c) gegenüber Oxydationsmitteln
6. Einige Eigenschaften der Pektine
  - a) Löslichkeit, Salzbildung, Koagulation
  - b) Dissoziation
  - c) Viskosität
  - d) Strömungsdoppelbrechung
  - e) Gelierung
7. Pektinenzyme
  - a) Pektinasen
  - b) Pektasen
8. Pektin-Derivate
9. Praktische Bedeutung der Pektinstoffe

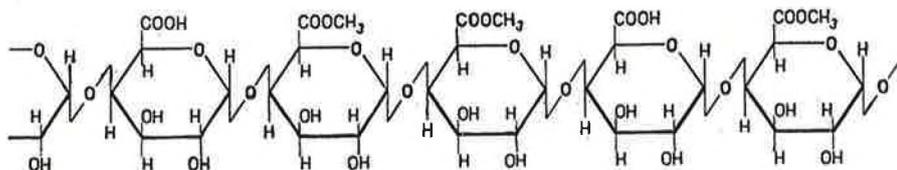
### 1. Definition und Nomenklatur

Die *Pektinstoffe* stellen eine Gruppe hochmolekularer, im Pflanzenreich weit verbreiteter Verbindungen dar, die den Polysacchariden nahestehen und zu den *Polyuroniden* gehören. Charakteristisch für alle Pektinstoffe ist die aus einer großen Anzahl von *d-Galakturonsäure*-Molekülen aufgebaute *Polygalakturonsäure*. Verschiedene, wasserlösliche Pektinstoffe, die hochpolymeren *Pektine*, besitzen die typische Eigenschaft, unter geeigneten Bedingungen mit Wasser, Zucker und Säure thermo-reversible *Nebenvalenzgele* zu bilden. Diesem Verhalten verdanken die Pektinstoffe ihren Namen (*πηκτός* = erstarrt, BRACONNOT<sup>1</sup>) und ihre wirtschaftliche Bedeutung.



*d-Galakturonsäure*

(Grundbaustein der Pektinstoffe; von SUAREZ<sup>2</sup> und EHRLICH<sup>3</sup> unabhängig voneinander entdeckt)



Teil eines Pektinmakromoleküls

Methanol als Bestandteil der Pektine wurde von VON FELLEBERG<sup>4</sup> entdeckt. Pektin = partieller Methylester der Polygalakturonsäure

<sup>1</sup> Ann. chim. phys. 2, 28, 173 (1825).

<sup>2</sup> Ch. Z. 41, 87 (1917).

<sup>3</sup> Ch. Z. 41, 197 (1917).

<sup>4</sup> Mitt. Lebensmitt. Hyg. 5, 172 (1914); Biocl. Z. 85, 118 (1918).

Die verwirrende *Nomenklatur* der älteren Literatur ist verständlich, da die Konstitution noch unbekannt war und man nicht wußte, daß, wie allgemein bei hochpolymeren Verbindungen, geringfügige Verän-

derungen des Molekulargewichtes und Substitutionsgrades deutliche Unterschiede in den Eigenschaften bewirken können. Die folgende Einteilung der Pektinstoffe<sup>5</sup> hat sich bewährt:

Tabelle 1 *Nomenklatur der Pektinstoffe*

Bezeichnung	Salz	Charakterisierung
Pektinsäure (pectic acid)	Pektat (pectate)	Unveresterte Polygalakturonsäure (höchstens 0,8 % Methoxylgruppen)
Pektin (pectinic acid, pectin)	Pektinat (pectinate)	Partiell (oder total) mit Methanol veresterte Polygalakturonsäure
Protopektin (protopectin)	—	Wasserunlösliche, im pflanzlichen Gewebe in unbekannter Weise verankert. Bildet durch Hydrolyse Pektin

Bei diesen Bezeichnungen setzt man meist ein hohes, nicht genau definiertes Molekulargewicht voraus, das für das Auftreten der charakteristischen «kolloiden» Eigenschaften nötig ist. Bei Pektinstoffen geringen Polymerisationsgrades (z. B. unter 50) spricht man von abgebauten Präparaten. — Für die *Pektinenzyme* besteht noch keine einheitliche Nomenklatur. Folgende Bezeichnungen sollen hier verwendet werden:

- a) *Pektase*, auch Pektin-Demethoxylase und Pektin-Esterase genannt, verseift Pektin und Protopektin unter Methanolabspaltung. (Entdeckt von FREMY<sup>6</sup> in *Daucus Carota*.)
- b) *Pektinase*, auch Pektolase und Polygalakturonase genannt, hydrolysiert die glykosidischen Bindungen der Pektinstoffe. (Entdeckt von BOURQUELOT und HERISSEY<sup>7</sup> in keimender Gerste.)
- c) *Protopektinase*, deren Angriffsweise unbekannt ist, verwandelt Protopektin in Pektin.

In einem kurzen Sammelreferat über neuere Untersuchungen kann die umfangreiche Pektinliteratur (mehr als 3000 botanische, chemische, medizinische und technische Arbeiten und viele hundert Patent-

schriften) nicht besprochen werden. Besonders über die älteren Arbeiten existieren viele Zusammenfassungen<sup>8</sup>.

## 2. Pektinstoffe in der Pflanze. Der Begriff Protopektin

Pektinstoffe sind wohl bei allen Phanerogamen anzutreffen. Die Angaben über das Vorkommen bei Kryptogamen sind noch genau zu prüfen. Die *wachstumsfähigen Gewebe höherer Pflanzen* sind reich an Pektin. Vor allem finden sich die Pektinstoffe in der *Mittellamelle* (als unlösliches Ca-salz) und in innigem Kontakt mit der Cellulose in der *primären Zellmembran* (als Protopektin). In die Sekundärmembran wird wenig Pektin eingelagert. Neben dem Kollenchym sind hauptsächlich die *parenchymatischen Gewebe vieler Früchte und Wurzeln* (auch vieler Stengel und Blätter) stark pektinhaltig. Die unlöslichen Pektinstoffe der Zellmembran, die z. B. mit Rutheniumrot anfärbbar sind, sind fast stets isotrop. Pektine treten, z. B. in Fruchtsäften, auch in *gelöster Form* auf. Die Pektinstoffe der Pflanze, selbst in einem einzelnen Gewebe, sind meist recht uneinheitlich. Vor allem von jungen Geweben wird Pektin gebildet<sup>9</sup>; über die Bildungsweise ist nichts bekannt. Oft wird angenommen, daß das Spurenelement Bor

<sup>5</sup> Nomenclature of pectic substances, Chem. Eng. News

<sup>6</sup> J. pharm. chim. 2, 26, 368 (1840). [22, 105 (1944).

<sup>7</sup> C. r. 127, 191 (1898).

<sup>8</sup> Über Pektinstoffe: BONNER, Bot. Review 2, 475 (1936); 12, 535 (1946); EHRLICH, Hdb. biol. Arbeitsmeth. ABDERHALDEN I, 11, 1503 (1936); RIPA, Pektinstoffe, Braunschweig 1937; NORMAN, Biochem. cellulose, polyuronides, etc., Oxford 1937; HENGLEIN, Fortschr. Chem. Phys. Techn. makromol. Stoffe 2, 1 (1942); HIRST, Soc. 70 (1942); K. H. MEYER,

Natural and synthetic high polymers, New York 1942; CHEFTEL, Utilisation ind. des fruits, etc., Paris 1943; MORRIS, Fruit preservation, London 1946; BOCK, Ch. Z. 65, 461 (1941). Über Pektinenzyme: EHRLICH, Hdb. biol. Arbeitsmeth. IV, 2, 2405 (1936); KERTESZ, Erg. Enzymforsch. 5, 233 (1936); BOCK und MEHLITZ, Meth. Fermentforsch. BAMANN-MYRBAECK 239, 1914, 2865 (1941); TAUBER, Enzyme technology, New York 1943.

<sup>9</sup> WIRTH, Ber. Schweiz. Bot. Ges. 56, 175 (1946).

dabei von Bedeutung ist. Ältere, verholzte Gewebe sind relativ arm an Pektin; für einen Übergang in Lignin liegt jedoch bisher kein Anhaltspunkt vor. Aber auch aus Holz<sup>10</sup> läßt sich Pektin isolieren. FREY-WYSSLING führt die anisotrope Schwindung des Holzes weitgehend auf die Entquellung der pektinreichen Mittellamellen zurück.

Eine der wichtigsten *Funktionen des Pektins in der Pflanze* ist wahrscheinlich, als Kittsubstanz zwischen den Zellen für einen Zusammenhalt des Gewebes zu sorgen. Enzymatischer oder chemischer Pektinabbau bedingt in vielen Fällen einen Gewebeerfall in einzelne Zellen. Vielleicht spielen die Pektinstoffe auch eine Rolle für den Wasserhaushalt, den Kationenaustausch und die Regulation des  $p_H$ . REICHSTEIN und Mitarbeiter<sup>11</sup> haben im Pektin einen Vorläufer des Vitamins C vermutet.

Die Pektinstoffe erleiden in der Pflanze verschiedenste Veränderungen, hauptsächlich wohl auf enzymatischem Wege. Viel untersucht wurde bei reifen und lagernden Früchten der Übergang von Protopektin in lösliches Pektin. Äthylen vermag diese Transformation zu beschleunigen. Im Boden und Stallmist sowie durch phytopathogene Pilze und die Darmflora von Mensch und Tier werden die Pektinstoffe rasch zerstört. Ein Abbau der Pektinstoffe ist bei der Verarbeitung vieler pflanzlicher Rohstoffe von großer Bedeutung.

Als Rohmaterialien für die industrielle Pektinergewinnung werden bisher vor allem *Apfeltrester, Schalen von Zitrusfrüchten* (Albedo) und *Zuckerrübenschnitzel* verwendet.

Für die Extraktion hochpolymeren Pektins ist die Kenntnis der Verankerung im Gewebe als sog. *Protopektin* (nach TSCHIRCH; ältere, noch oft gebrauchte Bezeichnung Pektose stammt von FREMY) wichtig. Erst durch einen Hydrolysevorgang wird aus Protopektin Pektin gebildet. Während der letzten Jahre sind keine wesentlichen Fortschritte zur Aufklärung des Protopektins gemacht worden. Es stehen sich noch die gleichen Anschauungen wie früher gegenüber. — BONNER<sup>12</sup> meint, daß Protopektin einfach aus besonders langen Pektinmakromolekülen besteht und deshalb unlöslich ist. Durch Säuren und wohl auch Enzyme soll Aufspaltung in kürzere, wasserlösliche Bruchstücke eintreten. Durch Pektinase läßt sich zwar das Protopektin angreifen, bisher aber nur unter Bildung sehr stark abgebauten Pektins<sup>13</sup>. — Zur Diskussion steht die Frage, durch welche Bindungen

die Pektinmakromoleküle zu einem nur begrenzt quellbaren, dreidimensionalen Netz im Gewebe verknüpft sind. Es kommen vor allem hetero- und homöopolare Hauptvalenzbindungen in Frage. WHISTLER, MARTIN und HARRIS<sup>14</sup> und auch HENGLEIN<sup>15</sup> vertreten die alte, oft diskutierte Ansicht, daß die Vernetzung durch Salzbrücken polyvalenter Kationen (Ca) zwischen Carboxylen verschiedener Kettenmoleküle verursacht wird<sup>16</sup>. Daß bei manchen Pflanzen die Pektinstoffe teils oder völlig in einer solchen Form vorliegen, soll nicht geleugnet werden. Für die technisch wichtigen Pektinstoffe im Apfeltrester, Zitrusalbedo usw. erscheint die Anschauung heteropolarer Bindungen ungenügend. Selbst nach Kationenentfernung (durch Waschen mit HCl-Alkohol und Alkohol oder durch Elektrodialyse) entstehen keine löslichen Pektine. Gute Lösungsmittel für Pektin und selbst Ca-Pektinat lösen Protopektin nicht<sup>17</sup>. Übrigens sind Ca-Pektinate hochveresterter Pektine wasserlöslich. — Nach PALLMANN, WEBER und DEUEL<sup>18</sup> erfolgt die Verankerung u. a. durch Bindungen, die ähnliche Stabilität wie die Methyl estergruppen besitzen. Sie erwägen folgende Möglichkeiten:

1. Mechanische Vernetzung (Verfilzung) der fadenförmigen Makromolekel des Pektins untereinander.
2. Mechanische Verfilzung der Pektinmolekel mit andern Hochpolymeren der Zellwand (Cellulose, Hemicellulosen, Lignin).
3. Esterbindungen zwischen den Carboxylen des Pektins mit alkoholischen Hydroxylen anderer Zellwandkonstituenten (Cellulose, Hemicellulose, Lignin).
4. Laktinbindungen innerhalb der verknäuelten Pektinmolekel.
5. Salzbindungen zwischen Carboxylen des Pektins und basischen Gruppen der Eiweiße.
6. Mehrwertige Ionenbrücken (Mg, Ca, Fe) zwischen Carboxylen der verknäuelten Pektinmolekel oder zwischen verschiedenen Pektin Hauptvalenzketten.
7. Nebervalenzbindungen (lose Sorptionen, H-Brücken, Hydratationsüberschneidungen, Molkohäsion usw.) zwischen Pektinmolekeln untereinander oder mit den übrigen Zellwandstoffen.

Bei der schonenden sauren und alkalischen Protopektin-Hydrolyse tritt stets eine gewisse Pektinverseifung ein. Isoliertes Pektin wird unter den gleichen Bedingungen demethoxiliert, aber nicht degradiert. Bereits durch eine sehr geringe, analytisch schwer nachweisbare Menge an homöopolaren Bindungen ist

<sup>10</sup> LÜDTKE, Holz 5, 338 (1942); FREY-WYSSLING, Holz 3, 349 (1940); 6, 197 (1943).

<sup>11</sup> Helv. 16, 561 (1933); 18, 608 (1935).

<sup>12</sup> Jahrb. wiss. Bot. 82, 377 (1936).

<sup>13</sup> COLIN und CHAUDUN, C. r. 202, 973 (1936).

<sup>14</sup> J. Res. Nat. Bur. Stand. 24, 555 (1940).

<sup>15</sup> J. makromol. Ch. 3, 1, 121 (1943).

<sup>16</sup> BOCK, Theorie und Praxis der Pektinergewinnung, Karlsruhe 1943. Diese Arbeit, die die Salztheorie durch umfangreiches Material stützen soll, war uns noch nicht zugänglich.

<sup>17</sup> FREMY, Ann. chim. phys. 3, 24, 5 (1848); s. auch OLSEN, Science 86, 468 (1937).

<sup>18</sup> Schweiz. Landw. Monatsh. 22, 306 (1944).

eine Verankerung möglich. Vorläufig läßt sich wenig darüber aussagen, ob Bindungen (Ester?) zwischen Pektinmolekülen untereinander oder mit anderen Zellwandbestandteilen (Cellulose, Hemicellulose, Lignin) bestehen. Nach LÜDTKE und FELSER<sup>19</sup> scheinen die Carboxyle der Zellwand nicht nur mit Methanol verestert zu sein. (Bilanz der Carboxyle u. a. nach der Ca-Acetat-Methode.) Auch K. H. MEYER<sup>20</sup> nimmt wegen der bedeutenden Aktivierungsenergie der Protopektin-Transformation Sprengungen von Hauptvalenzen an.

Sehr interessant sind in diesem Zusammenhang die *Ballastsubstanzen* isolierter Pektine. Oft wurde gezeigt, daß die Äquivalentgewichte der durch Verseifung erhaltenen Pektinsäuren meist bedeutend höher als der theoretische Wert von 176 sind. Berechnungen zeigen, daß die extrem gereinigten Präparate von ONO<sup>21</sup> sehr nahe bei 176 liegende Äquivalentgewichte aufweisen. SPEISER, EDDY und HILLS<sup>22</sup> und HILLS und SPEISER<sup>23</sup> zeigten, daß bei der Säureverseifung, nicht aber bei der Pektaseverseifung, eine Entfernung des Ballastes eintritt. Die Aktivierungsenergie dieses Prozesses spricht für eine Esterbindung. Auch HIRST und JONES<sup>24</sup>, LÜDTKE und FELSER<sup>25</sup> und SAEVERBORN<sup>26</sup> nehmen an, daß die Ballaststoffe (Arabinose, Galaktose) teils hauptvalenzmäßig als Seitenketten gebunden sind. Vielleicht kann der festgebundene Ballast als Rest der Protopektinverankerung gedeutet werden und als Modell für das Protopektin dienen. Diese Anschauung nähert sich übrigens wieder etwas derjenigen EHRLICH'S. Definitionsgemäß wird jedoch heute meist selbst der gebundene «Ballast» nicht zum Pektinmakromolekül gerechnet.

### 3. Extraktion und Reinigung

Die Isolierungsmethode — es gibt deren sehr viele — hängt u. a. vom Pflanzenmaterial, der angestrebten Ausbeute und den gewünschten Eigenschaften des Pektins ab. Gelöstes Pektin ist natürlich leicht vom Pflanzenmaterial abzutrennen. Auch unlösliche Pektate und Pektinate können unter Erwärmung bei

Gegenwart von Ammonoxalat, -citrat, -fluorid usw. in Lösung gebracht werden<sup>27</sup>.

Durch *Alkalibehandlung* geht, wie schon BRACONNOT zeigte, Protopektin direkt in Pektat über. BAIER und WILSON<sup>28</sup> erzielten unter Zusatz von Natrium-pyrophosphat bei Zimmertemperatur sehr hochpolymeres Pektat. Durch Einwirkung von Alkali und Ammoniak unter schonenden Bedingungen tritt kaum Verkürzung der Makromoleküle ein.

Gewöhnlich wird für die Pektinengewinnung bei *saurer Reaktion* hydrolysiert, meist bei Temperaturen über 70° C<sup>29</sup>. Schon ANDRLIK<sup>30</sup> hat gezeigt, daß bei stark saurer Reaktion bei Zimmertemperatur Pektin löslich wird. Unter 50° C tritt bei p<sub>H</sub> unter 1 (z. B. 0,1 bis 1 n HCl) Protopektinhydrolyse ohne Abbau ein<sup>31</sup>. — Wertvoll erscheint die Verwendung von *Na-hexametaphosphat* und *-tetraphosphat*<sup>32</sup>. Es genügen 1—5% Polyphosphat bezogen auf das trockene Pflanzenmaterial für den Aufschluß (z. B. bei p<sub>H</sub> 2—4, 80—90° C, 5—60 Minuten). Dieses Vorgehen eignet sich besonders für die Gewinnung elektrolytempfindlicher, schwach veresteter Pektine, und OWENS, MCCREADY und MACLAY<sup>33</sup> und MOTTERN und HILLS<sup>34</sup> kombinieren es mit einer *Pektase-Verseifung*. (Verseifung *in situ* mit der eigenen Pektase bei Zitruschalen vor der Extraktion oder mit zugesetzter Tomatenpektase bei Apfeltrester im Extrakt.) Aus Ca-haltigem Pflanzenmaterial wird auch durch Zusatz anderer Komplexbildner die Ausbeute erhöht. MATTSON<sup>35</sup> verwendete Phytin, das sich für das Weichkochen von Erbsen als wesentlich erwies. (Die Ca-ionen gehen vom Pektin an das Phytin über.)

Aus in äthylenhaltiger Luft gelagerten Früchten, deren Pektinstoffe etwas degradiert sind, hat die Isolierung schonend zu erfolgen<sup>36</sup>. — In lignifizierten Geweben sind die Pektinstoffe besonders fest verankert und kaum ohne Abbau freizulegen. Eine oxydative Ligninentfernung durch Chlor, Chlordioxyd oder Chlorit erscheint nötig<sup>37</sup>. ANDERSON extrahiert dann mit Wasser, verdünnter Säure und 5prozentigem Ammoniak.

Die Abtrennung des Pektins aus den Extrakten erfolgt durch Zerstäubungstrocknung, Ausflockung mit Alkohol oder Salzen polyvalenter Kationen. Für

<sup>19</sup> Bioch. Z. **294**, 390 (1937).

<sup>20</sup> Loc. cit.

<sup>21</sup> Bull. School Agr. For. Taihoku Imp. Univ. **1**, 1 (1940).

<sup>22</sup> J. Physical Chem. **49**, 563 (1945).

<sup>23</sup> Science **103**, 166 (1946).

<sup>24</sup> Soc. **496** (1938); 452 und 454 (1939).

<sup>25</sup> A. **549**, 1 (1941).

<sup>26</sup> Acid Polyuronides, Uppsala 1945.

<sup>27</sup> PRIMOT, C. r. **213**, 503 (1941).

<sup>28</sup> Ind. Eng. Chem. **33**, 287 (1941).

<sup>29</sup> Beispiele s.: MYERS und BAKER, Delaware Agr. Exp. Stat. Bull. **160** (1929); **168** (1931); HINTON, Fruit Pectins,

London 1939; MOSIMANN, Mitt. Lebensmitt. Hyg. **36**, 284 (1945).

<sup>30</sup> ANDRLIK, C 1895 I, 833.

<sup>31</sup> MALSCH, Bioch. Z. **309**, 283 (1941).

<sup>32</sup> SOOKNE und HARRIS, J. Res. Nat. Bur. Stand. **26**, 65 (1941); BAKER und WOODMANSEE, Fruit Prod. J. **23**, 164

<sup>33</sup> Ind. Eng. Chem. **36**, 936 (1944). [(1944).

<sup>34</sup> Ind. Eng. Chem. **38**, 1153 (1946).

<sup>35</sup> Acta agr. Suecana **2**, 185 (1946).

<sup>36</sup> HEID, Fruit Prod. J. **21**, 100 (1941).

<sup>37</sup> LÜDTKE und FELSER, Cell.-chem. **21**, 86 (1943); ANDERSON, J. Biol. Chem. **165**, 233 (1946).

schwach veresterte Pektine empfehlen MCCREADY, OWENS, SHEPARD und MACLAY<sup>38</sup> die billige Ausfällung mit Mineralsäure, die auch für alkalisch extrahierte Pektate angewandt wird.

Häufige Verunreinigungen von Pektinpräparaten sind Stärke, Hemicellulosen, Gerb- und Farbstoffe, Kieselgur und Salze. Elektrolyte und Hemicellulosen können z. T. durch Waschen mit saurem Alkohol entfernt werden. Die Stärkeentfernung gelingt durch Diastase<sup>39</sup>. Pektinlösungen können durch Aktivkohle, Kieselgur, Elektrodialyse, Ionenaustauscher oder wiederholte Umfällung gereinigt werden. Eine Bleichung ist durch Brom<sup>40</sup> oder schonender durch Chlordioxyd oder Chlorit<sup>41</sup> zu erzielen.

#### 4. Konstitution, Charakterisierung und Analyse

Die Konstitution des Pektins als *partieller Methyl-ester der Polygalakturonsäure* kann als gesichert gelten. (Polygalakturonsäure  $(C_6H_8O_6)_n$ ; Äquivalentgewicht 176,12; 40,91 % C und 4,58 % H.) BERTRAND und MALLEVRE<sup>42</sup> und SMOLENSKI<sup>43</sup> vermuteten bereits einen hochmolekularen Bau für Pektin. Als erste haben MEYER und MARK<sup>44</sup> die Formel für die Polygalakturonsäurekette im Gegensatz zu den damals anerkannten Ringstrukturen angegeben. Das Verhalten von Pektinfäden (Röntgendiagramm, Doppelbrechung)<sup>45</sup> und die Endgruppenbestimmungen von Methylierungsprodukten<sup>46</sup> sprachen auch für Fadenmoleküle. Die polymeranalogen Umsetzungen (vor allem  $HNO_3$ -Ester) von HENGLEIN und SCHNEIDER<sup>47</sup> stützten die Anschauung vom Kettenmolekül in eindringlicher Weise (Molekulargewicht  $M = 20000 - 200000$ ), ebenfalls Messungen mit der Ultrazentrifuge von SVEDBERG und GRALEN<sup>48</sup> ( $M = 25000 - 50000$ ) und SAEVERBORN<sup>49</sup> ( $M = 40000 - 400000$ ). Die Präparate erwiesen sich stets als polydispers. Besonders hochpolymer waren die freien Pektine des Apfels und der Zitronenschale, nach BAKER und KNEELAND<sup>50</sup> Preiselbeerpektin. — Durch erschöpfende Methylierung und Analyse der Hydrolyseprodukte konnte die Pyranose-Konfiguration für die Galak-

turonsäure und die  $\alpha$ -glykosidische Verknüpfung zwischen den C-Atomen 1 und 4 sichergestellt werden<sup>51</sup>. Dies steht auch mit der starken Rechtsdrehung und der Stabilität gegenüber Säuren im Einklang. Durch Behandlung mit Methanol-HCl ist ein Übergang in die Furanose-Form möglich. — Durch die Analyse von Röntgendiagrammen konnte die Konfiguration der Makromoleküle weiter präzisiert werden<sup>52</sup>. Die Identitätsperiode von 13,1 Å längs der Faserachse entspricht 3 Galakturonsäure-Bausteinen. Die Kette ist also weniger gestreckt als bei Cellulose. — Elektronenmikroskopische Aufnahmen von Nitropektinfasern veröffentlichten ERIKSSON und SAEVERBORN<sup>53</sup>.

Die Betrachtung des Pektins als heteropolares Linearkolloid (oder hochpolymere Säure) erklärt seine Eigenschaften weitgehend (Viskosität, Geliervermögen, Film- und Faserbildung, elektrolytische Dissoziation, Reaktionsvermögen usw.). Unterschiede in den Eigenschaften von Pektinen verschiedener Pflanzen müssen teils auf Differenzen der Konstitution zurückgeführt werden («Ballast», durch Hauptvalenzen gebunden). Es steht fest, daß sich z. B. Rüben- und Flachspektin durch den Gehalt an Acetylgruppen auszeichnen. Trotz hohen Molekulargewichtes besitzen diese Pektine eine schlechte Gelierkraft<sup>54</sup>. Nach KERTESZ<sup>55</sup> wurde in Deutschland (1939/45) Rübenpektine geringer Gelierfähigkeit bei geringer Ausbeute gewonnen. — Auch Pektin aus dem Mark von *Helianthus annuus*<sup>56</sup> scheint von Fruchtpektin verschieden zu sein. — Bei dem von GHOSE und KRISHNA<sup>57</sup> entdeckten «Pektin» aus Tamarindensamen handelt es sich nach verschiedenen indischen Autoren nicht um ein Polyuronid.

Zur eindeutigen *Charakterisierung* eines Pektinpräparates sind folgende Angaben nötig:<sup>58</sup>

1. *Reinheitsgrad* (Menge und Art des Ballastes).
2. *Molekulargewicht und Polydispersität*.
3. *Veresterungsgrad und Verteilung der Methyl-estergruppen*.

(Anstelle des Veresterungsgrades wird oft auch der Methoxylgehalt oder das Äquivalentgewicht angegeben.)

<sup>38</sup> Ind. Eng. Chem. **38**, 1254 (1946).

<sup>39</sup> BAKER, Delaware Agr. Exp. Stat. Bull. **204** (1936).

<sup>40</sup> NANJI und CHINYOY, Biochem. J. **28**, 456 (1934).

<sup>41</sup> PALLMANN und DEUEL, Experientia **1**, 89 (1945).

<sup>42</sup> C. r. **119**, 1012 (1894).

<sup>43</sup> C. **1924** II, 316.

<sup>44</sup> Aufbau der hochmolekularen Naturstoffe, Leipzig 1930.

<sup>45</sup> VAN ITTERSON und Mitarbeiter, Chem. Weekblad **30**, 2 (1933).

<sup>46</sup> MORELL, BAUR und LINK, J. Biol. Chem. **105**, 1 (1934).

<sup>47</sup> B. **69**, 309 (1936).

<sup>48</sup> Nature **142**, 261 (1938).

<sup>49</sup> Koll. Z. **90**, 41 (1940), 1945 loc. cit.

<sup>50</sup> Ind. Eng. Chem. **28**, 373 (1936).

<sup>51</sup> HIRST und JONES, loc. cit.; BEAVEN, JONES und SMITH,

Chem. a. Ind. **17**, 363 (1939); LUCKETT und SMITH, Soc. **1106**, 1114, 1506 (1940).

<sup>52</sup> ASTBURY, Nature **155**, 667 (1945); WUHRMANN und PILNIK, Experientia **1**, 330 (1945); PALMER und Mitarbeiter, Ann. Soc. **67**, 883, 1865, 2122 (1945); J. appl. Phys. **17**, 405 (1946).

<sup>53</sup> Acta agr. Suecana **2**, 233 (1946).

<sup>54</sup> BENNISON und NORRIS, Biochem. J. **33**, 1443 (1939); SAEVERBORN, 1945, loc. cit.

<sup>55</sup> German pectin industry during world war II, London

<sup>56</sup> COLIN und LEMOYNE, C. r. **211**, 44 (1940). | 1945.

<sup>57</sup> Nature **152**, 24 (1943); VAUQUELIN extrahierte als erster Pektin aus den Hülsen der Tamarinde. Ann. chim. **5**, 92 (1790).

<sup>58</sup> SCHNEIDER und BOCK, Z. angew. Ch. **51** 94 (1938); DEUEL, Ber. schweiz. Bot. Ges. **53**, 219 (1943); HILLS und SPEISER, loc. cit.

Enthält ein Pektin  $x$  Äquivalente unveresterte Carboxyle und  $y$  Äquivalente veresterte Carboxyle (leicht zu bestimmen durch Titration, Methoxylbestimmungen, Decarboxylierung, Ca-Pektat-Methode), so gilt:

$$\text{Gehalt an Reinpektin} = (176x + 190y) \text{ g}$$

$$\text{Veresterungsgrad} = \frac{100 \cdot y}{x + y} \text{ o/o}$$

Das Molekulargewicht ist schwierig genau zu bestimmen (Ultrazentrifuge, osmotischer Druck, Viskosität, Aldehyd-Endgruppen). Für die Polydispersität und die Verteilung der Estergruppen bestehen keine brauchbaren Methoden. Wegen der Variabilität der Kettenlänge und der verschiedenen Verteilung der Methoxylgruppen auf den Fadenmolekülen werden in einem Pektinpräparat kaum zwei Makromoleküle untereinander identisch sein. Wegen der Schwierigkeit der genauen Charakterisierung eines Pektinpräparates ist bisher aus den Analysenzahlen die Eignung als Geliermittel nicht exakt ablesbar.

Leider kann hier auf die qualitative und quantitative Pektinanalyse sowie die wichtige Herstellung und Bewertung von Gelen nicht eingegangen werden<sup>59</sup>. Die Decarboxylierungsmethode wurde von WHISTLER, MARTIN und HARRIS<sup>60</sup> und MCCREARY, SWENSON und MACLAY<sup>61</sup> verbessert. JANSEN, WAISBROT und RIETZ<sup>62</sup> und HILLS, OGG und SPEISER<sup>63</sup> beschäftigen sich mit der Methoxylbestimmung, DEUEL<sup>64</sup> bestimmte die freien und veresterten Carboxyle auf titrimetrischem Wege. Von SCHNEIDER und BOCK<sup>65</sup> wird zur Abschätzung des Molekulargewichtes die Viskosität von Nitropektin in Aceton vorgeschlagen; DEUEL und WEBER<sup>66</sup> ziehen dazu Lösungen von Natriumpektat in verdünnter Natronlauge vor. — Die optische Aktivität wurde bisher nur selten zur Analyse und Beurteilung von Pektinstoffen verwendet.

$[\alpha]_D$  beträgt für d-Galakturonsäure + 50,9 bis + 51,9°, für hochpolymere Pektinsäure jedoch + 280 bis + 290°.

## 5. Stabilität des Pektinmakromoleküls

### a) Gegenüber Säuren

Bei Reaktion in wässriger Lösung lassen sich die *Sprengung der glykosidischen Bindungen* und die *Abspaltung von Methanol* weitgehend durch die Gleichung für Reaktionen erster Ordnung beschreiben. Eingehend hat WEBER<sup>67</sup> die Einwirkungen von Säuren studiert. Schon SAUER und SANZENBACHER<sup>68</sup> konnten viskosimetrisch erst oberhalb 60° C einen deutlichen *Abbau* feststellen. MERRILL und WEEKS<sup>69</sup> bestimmten aus ihren Degradationsversuchen zwischen 70 und 100° C eine Aktivierungsenergie von rund 28000 cal/Mol und schließen daher auf eine Sprengung von Hauptvalenzen. WEBER hat aus Endgruppenbestimmungen bei  $p_H$  2,8 eine Aktivierungsenergie von 24900 und bei  $p_H$  1 von 23800 ermittelt. Die Stabilität der glykosidischen Bindungen ist ähnlich wie bei Stärke und Cellulose. — Die durch H-Ionen katalysierte *Verseifung* wurde von DEUEL<sup>70</sup>, WEBER<sup>67</sup>, SPEISER, EDDY und HILLS<sup>71</sup> und MERRILL und WEEKS<sup>72</sup> verfolgt. Der Einfluß von Salzen auf diese Hydrolyse läßt sich nicht allein durch  $p_H$ -Verschiebungen erklären. Die Aktivierungsenergie von 17400 cal/Mol nach SPEISER, EDDY und HILLS ist deutlich geringer als die der Degradation. Dagegen wird durch Erhöhung der H-Ionenaktivität die Verseifung stärker beschleunigt. Verseifung und Abbau sind zwei voneinander unabhängige Reaktionen. Man kann z. B. bei  $p_H$  unter 1 und Temperaturen unter 50° C verseifen (und Protopektin in Pektin überführen) ohne nennenswerten Kettenabbau.

Tabelle 2 *Abbau und Verseifung von Pektin in saurer Lösung*

1prozentige Pektinlösungen. Hydrolysekonstante $\times 10^3$ /Stunde (WEBER, 1944)							
	55° C		70° C		90° C		
	Abbau	Verseifung	Abbau	Verseifung	Abbau	Verseifung	
$p_H = 2,8$	0,060	0,206	0,326	1,27	2,39	6,80	
$p_H = 1$	0,242	4,53	1,07	31,5	8,44	125	

<sup>59</sup> DEUEL, Analyse der Pektinstoffe, in: *Traité de chimie végétale*, Paris, Editeur A. BRUNEL. Erscheint demnächst. Auch Angaben über Pektin Gehalt von Früchten und Zusammensetzung von Pektinpräparaten.

<sup>60</sup> J. Res. Nat. Bur. Stand. **24**, 13 (1940).

<sup>61</sup> Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. **18**, 290 (1946).

<sup>62</sup> Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. **16**, 523 (1944).

<sup>63</sup> Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. **17**, 507 (1945).

<sup>64</sup> loc. cit. 1943.

<sup>65</sup> loc. cit. 1938.

<sup>66</sup> Helv. **28**, 1089 (1945).

<sup>67</sup> Diss. Zürich, 1944.

<sup>68</sup> Koll. Z. **79**, 55 (1937).

<sup>69</sup> Am. Soc. **67**, 2244 (1945).

<sup>70</sup> loc. cit. 1943.

<sup>71</sup> loc. cit. 1945.

<sup>72</sup> J. Physical Chem. **50**, 75 (1946).

Besonders bei 100° C und darüber und in stark sauren Lösungen (n HCl oder H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und konzentrierter) treten noch andere Reaktionen auf. Dies geht schon daraus hervor, daß zwischen Jodzahl (Aldehyd) und Viskosität keine eindeutige Funktion besteht. Es gelingt auch nicht, durch saure Hydrolyse aus Pektinsäure Galakturonsäure in befriedigender Ausbeute zu gewinnen. Beim Erhitzen von Pektin in 12 -(19)-prozentiger HCl bei etwa 140° C tritt bekanntlich in 8 (2) Stunden vollständige Decarboxylierung ein. Das gebildete Furfurol wird jedoch in bedeutend geringerer Menge als bei Pentosen gebildet. — Nach REICHSTEIN und OPPENAUER<sup>73</sup> wird beim Erhitzen mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> im Autoklav auf 150° C u. a. Reduktinsäure gebildet. — Abgebaute Pektine zeigen beim Erhitzen mit und ohne Aminosäuren rasche Braunfärbung<sup>74</sup>. Leicht läßt sich Pektin auch bei Gegenwart von Säure alkohololytisch abbauen.

b) Gegenüber Basen

Durch verdünntes Alkali wird Pektin in wässriger Lösung bei Zimmertemperatur bedeutend rascher als in saurem Milieu verseift. Nach DEUEL<sup>75</sup> läßt sich diese Demethoxylierung nicht als Reaktion zweiter Ordnung beschreiben. Die «Verseifungskonstante» *V'* ist von den Konzentrationsverhältnissen abhängig. Während der Verseifung nimmt die negative Aufladung des Makromoleküls zu, die Hydroxyl-ionen können sich den restlichen Estergruppen schwerer nähern, und daher nimmt *V'* mit der Zeit ab. Durch die Fixierung vieler reaktionsfähiger und dissoziationsfähiger Gruppen in *einem* Kettenmolekül herrschen andere kinetische Verhältnisse und andere interionische Kräfte als bei niedermolekularen Verbindungen. Bei Neutralsalzzusatz wird die Abstoßung der Hydroxyl-ionen vermindert und daher die alkalische Verseifung (NaOH, NH<sub>4</sub>OH) beschleunigt<sup>76</sup>. Viskositätsverminderungen sind bei milden Bedingungen nur auf die Verseifung zurückzuführen. Bei Erhitzen mit verdünntem Alkali tritt rascher Abbau ein. Die Reaktionsverhältnisse sind hier sehr unübersichtlich.

<sup>73</sup> Helv. 16, 988 (1933); 17, 390 (1934).

<sup>74</sup> SEAYER und KERTESZ, Am. Soc. 68, 2178 (1946).

<sup>75</sup> loc. cit. 1943.

<sup>76</sup> MCCREADY, OWENS und MACLAY, Food Ind. 16, 794 (1944); LINEWEAVER, Am. Soc. 67, 1292 (1945).

<sup>77</sup> loc. cit.

<sup>78</sup> Landw. Versuchsstat. 127, 67 (1937).

<sup>79</sup> DEUEL, 1943, loc. cit.

<sup>80</sup> Nature 156, 785 (1945).

<sup>81</sup> NORMAN und NORRIS, Biochem. J. 24, 402 (1930); VAN ROBERTSON, ROPES und BAUER, Biochem. J. 35, 903 (1941); KERTESZ, Plant Physiol. 18, 308 (1943); DEUEL, Helv. 26, 2002 (1943).

<sup>82</sup> DWIGHT und KERSTEN, J. Physical Chem. 42, 1167 (1938).

Tabelle 3 Verseifung von Pektin mit Natronlauge

Bei Beginn pro Liter		
Lauge:	12,00 Milliäquivalent	
Na-Pektinat:	4,60 Milliäquivalent COONa + 14,00 Milliäquivalent COOCH <sub>3</sub> (DEUEL, 1943)	
Verseifungsdauer Minuten	18° C	65° C
	«Verseifungskonstante»	
2	9,8	58
10	6,7	39
30	4,2	19
60	3,7	12

c) Gegenüber Oxydationsmitteln

Der oxydative Abbau ist ein bedeutend komplizierterer Vorgang als der hydrolytische. Meist wurde die Degradation nur durch die Viskositätsabnahme charakterisiert. Die Methoxylgruppen sollen nach NANJII und CHINOY<sup>77</sup> das Pektin vor Oxydationen schützen. Versuche mit Halogenen und Chlordioxyd finden sich in der folgenden Tabelle.

Tabelle 4 Oxydativer Abbau von Pektin

20° C, 72 Stunden, 0,20prozentige wässrige Pektinlösungen. Oxydationsmittel 0,01 molar. (PALLMANN und DEUEL, 1945)<sup>77</sup>

Oxydationsmittel	Abnahme der spezifischen Viskosität (%)
Chlor	86,2
Brom	69,3
Jod	0,0
Chlordioxyd	0,0

Saure Permanganatlösung bei Zimmertemperatur oxydiert langsam, alkalische bedingt jedoch nach VON SCHEELE und Mitarbeiter<sup>78</sup> einen raschen Pektinzerfall. Interessant ist der sehr rasche Pektinabbau durch Perjodsäure<sup>79</sup>. Die Glykolspaltung wird hier im Gegensatz zu vielen Kohlehydraten von einer rasch erfolgenden Sekundärreaktion begleitet. Auch BROWN und Mitarbeiter<sup>80</sup> betonen, daß sich Perjodsäure zur Endgruppenbestimmung bei Pektin nicht eignet. — Erwähnt sei noch die leichte Oxydierbarkeit des Pektins durch H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, besonders bei Zusatz von Ferrosalz (Fenton-Reagens), Ascorbinsäure, Hydrazin usw.<sup>81</sup>. Dem Abbau des Pektins durch Röntgenstrahlen<sup>82</sup> dürfte ein ähnlicher Reaktionsmechanismus zugrunde liegen. (Reaktionsketten unter Bildung freier Radikale.)