

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

(18. Mitteilung über Pektinstoffe)

Von H. Pfallmann und H. Deuel

(Schluß)

Agrikulturchemisches Institut der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich

6. Einige Eigenschaften der Pektine

Die verschiedensten *Eigenschaften* lassen sich *als Funktion der Kettenlänge und der Aufladung des Makromoleküls* studieren. Das *Molekulargewicht* kann durch hydrolytischen, oxydativen und enzymatischen Abbau, der *Veresterungsgrad* durch saure, alkalische und enzymatische Verseifung vermindert werden. Durch Hauptvalenzvernetzungen und Veresterungen lassen sich die Präparate im entgegengesetzten Sinne verändern. Die Eigenschaften werden auch durch die *Polymolekularität* und die Art der *Verteilung der Estergruppen* im Makromolekül beeinflusst. Während durch Säure und Alkali die Estergruppen nach den Gesetzen der Wahrscheinlichkeit hydrolysiert werden, verseift das Enzym Pektase bevorzugt benachbarte Methoxylgruppen eines Fadenmoleküls nacheinander. SCHULTZ, LOTZKAR, OWENS und MACLAY⁸³ haben darauf als erste hingewiesen. *Enzymatisch verseifte Pektine* weisen daher eine *ungleichmäßige Verteilung der Estergruppen* auf und zeigen, verglichen mit sauer oder alkalisch verseiften Pektinen gleichen Molekulargewichtes, gleicher Polymolekularität und gleichen Veresterungsgrades, abweichende Eigenschaften. (Schwächere Dissoziation, veränderte elektrophoretische Wanderung, Viskositätsanstieg im sauren Reaktionsbereich, leichtere Ausflockung durch Elektrolyte, veränderte Gelierfähigkeit und raschere und stärkere Hydrolyse durch das Enzym Pektinase.)

a) Löslichkeit, Salzbildung, Koagulation

In den meisten organischen Lösungsmitteln sind die Pektine unlöslich, in Glycerin und Formamid sind sie quellbar oder löslich. In 84prozentiger Phosphorsäure löst sich Pektin. Die Dispergierbarkeit in Wasser wird durch Zucker beeinflusst⁸⁴.

Je höher der Veresterungsgrad (bei konstantem Molekulargewicht) oder je kleiner das Molekulargewicht (bei konstantem Veresterungsgrad) ist, desto leichter sind die Pektine wasserlöslich und desto schwerer werden sie durch Elektrolyte ausgeflockt.

Die Pektinate und Pektate der Alkalien, des Ammoniaks, Nikotins und Morphins sind wasserlöslich. Die Salze des Triäthanol- und Propylamins⁸⁵ zeichnen sich dadurch aus, daß sie erst durch Alkohol von mehr als 60 % gefällt werden. Bereits in 0,1 n NaOH ist Na-pektat nicht mehr löslich. Durch $\text{Ca}(\text{OH})_2$ wird Pektin verseift und als Ca-pektat ausgefällt (zur Klärung von Säften verwendet).

Bei der Pektinkoagulation durch Elektrolyte gelten die bekannten Kationenreihen der Kolloidchemie. Pektin mit einem Veresterungsgrad von 20 % wird bereits durch NaCl gefällt, von 50 % mit CaCl_2 , von 70 % erst mit AlCl_3 . Pektin vom Veresterungsgrad 100 % ist elektrolytunempfindlich (unveröffentlichte Versuche). Pektate und schwach veresterte Pektine können durch Säure ausgefällt werden. Hochpolymere Pektinsäure ist wasserunlöslich. Die Erscheinung, daß durch Veresterung die Löslichkeit erhöht wird, ist vielleicht auf geringere Assoziationen zwischen den Makromolekülen (H-Brücken) zurückzuführen.

⁸³ J. Physical Chem. 49, 554 (1945).

⁸⁴ WOODMANSEE, BAKER und Mitarbeiter, Food Ind. 18, 356 (1946).

⁸⁵ STUEWER und OLSEN, J. Am. Pharm. Assoc. 29, 303 (1940).

— Verschiedene Alkaloide und Farbstoffe sind Koagulatoren des Pektins⁸⁶. — Durch Kationenbindung kann Pektin entgiftend wirken. *Oral* verabreichtes, radioaktives Blei wird bei Gegenwart von Pektin wenig resorbiert⁸⁷. Nach MÜLLER⁸⁸ verhindert Pektin die Diffusion von Zinkisotop 63 in die Gewebe. (Isolierte biologische Strahlenwirkung.)

Durch Elektrolyte kann Pektin auch umgeladen werden, besonders leicht durch Thoriumsalz (4wertig) und Hexol (6wertiges komplexes Co-salz)⁸⁹. Mit *Gummi arabicum* und Gelatine können Koazervate gebildet werden. Pektine reagieren auch mit dem

hochpolymere Säuren besitzen jedoch keine bestimmte Dissoziationskonstante. (Tab. 5.)

Auch SOOKNE und HARRIS⁹⁸ und SARIC und SCHOFFIELD⁹⁹ erhielten bei Titrationen im heterogenen System ähnliche Anomalien. — Die Pektine können also sowohl eine höhere als auch eine geringere «Dissoziationskonstante» als die monomere Galakturonsäure aufweisen ($K = 3,25$ bis $3,81 \cdot 10^{-4}$ nach KARRER und SCHWARZENBACH¹⁰⁰ und SPEISER, HILLS und EDDY). Die scheinbare «Dissoziationskonstante» nimmt bei abnehmender Pektinkonzentration, abnehmendem Veresterungsgrad und steigendem Neutralisations-

Tabelle 5 Inkonzanz der «Dissoziationskonstanten» des Pektins

NG = Neutralisationsgrad; VG = Veresterungsgrad; PK = Pektinkonzentration

Autor	Variation von	Extremwerte der «Dissoziationskonstanten» (10^4)
BONNER, 1935 ⁹⁴	NG	0,7 — 17
STUEWER, 1938 ⁹⁵	PK	0,5 — 2,9
HINTON, 1940 ⁹⁶	NG, PK	2,0 — 6,0
DEUEL, 1943 ⁹⁴	NG, PK, VG	0,2 — 8,0
SAEVERBORN, 1945 ⁹⁴	PK	0,6 — 7,8
SPEISER, HILLS und EDDY, 1945 ⁹⁷	NG, PK	0,1 — 3,5
SCHULTZ, LOTZKAR, OWENS und MACLAY, 1945 ⁹⁴	VG	0,9 — 2,1

Paraglobulin des Blutes und beschleunigen die Erythrocytensenkung um so mehr, je höher ihr Molekulargewicht ist⁹⁰.

Die Löslichkeit von Sulfanilamiden und anderen Verbindungen in Wasser wird durch Pektin erhöht⁹¹. — Pektin erleichtert die Züchtung von großen Salmiakkristallen⁹²; trotz starker Erhöhung der Viskosität verlangsamt es die Kristallisationsgeschwindigkeit von Zucker nur wenig⁹³.

b) Dissoziation

Die Titrationskurven von Pektinen sind denen einbasischer, schwacher Säuren ähnlich. Die Pektine als

grad ab. Der Einfluß des Polymerisationsgrades wäre sicher erst bei stark abgebauten Pektinen meßbar. (p_H -Veränderungen beim enzymatischen Pektinabbau in Abwesenheit von Pektase.)

c) Viskosität

Der Einfluß der verschiedenen Faktoren auf die Viskosität kann durch die Beeinflussung des Knäuelungszustandes, der Aufladung und der Hydratation des einzelnen Fadenmoleküls und durch die Aggregation zwischen den Makromolekülen verständlich gemacht werden. Die viskosimetrische Bestimmung stellt eine empfindliche Methode zur Feststellung ge-

⁸⁶ BUNGENBERG DE JONG, Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam **45**, 593 (1942).

⁸⁷ SHIELDS und Mitarbeiter, J. Nutr. **18**, 87 (1939); MURER und CRANDALL, J. Nutr. **23**, 249 (1942).

⁸⁸ Experientia **1**, 199 (1945); **2**, 372 (1946).

⁸⁹ BONNER, Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam **38**, 346 (1935); BUNGENBERG DE JONG und Mitarbeiter, Koll. Beih. **47**, 254 (1938) und Koll. Z. **91**, 311 (1940).

⁹⁰ WUNDERLY, Schweiz. Z. Path. Bakt. **6**, 437 (1943); Helv. **27**, 417 (1944); Viertelj. Naturf. Ges. Zürich **89**, 170 (1944); WUNDERLY und WUHRMANN, Schweiz. Med. Wschr. **74**, 185, 1289 (1944).

⁹¹ BECHER und LEYA, Experientia **2**, 459 (1946).

⁹² EHRLICH, Z. anorg. Ch. **203**, 26 (1931).

⁹³ INOELMAN, SVEDBERG-Festschrift 154 (1945); VAN HOOK, Ind. Eng. Chem. **38**, 50 (1946).

⁹⁴ loc. cit.

⁹⁵ J. Physical Chem. **42**, 305 (1938).

⁹⁶ Biochem. J. **34**, 1211 (1940).

⁹⁷ J. Physical Chem. **49**, 328 (1945).

⁹⁸ J. Res. Nat. Bur. Stand. **25**, 47 (1940).

⁹⁹ Proc. Roy. Soc. A **185**, 431 (1946).

¹⁰⁰ Helv. **17**, 58 (1934).

ringer Veränderungen der Struktur der Lösung dar. Es zeigen sich viele Beziehungen zu anderen Eigenschaften. Soll die Viskosität zur *Abschätzung relativer Molekulargewichte* Verwendung finden, so muß unter genau standardisierten Bedingungen gearbeitet werden (z. B. nach völliger Verseifung in 0,05 n NaOH). - - Wegen der Fülle des Materials¹⁰¹ soll nur der Einfluß einiger Faktoren auf die *Zähigkeitszahl Z* (spezifische Viskosität/Pektinkonzentration) aufgezählt werden:

Kettenlänge. *Z* steigt *cet. par.* mit dem Molekulargewicht an. Diese Beziehung ist nicht linear.

Veresterungsgrad. *Z* sinkt mit fallendem Veresterungsgrad, wenn nicht durch anwesende Elektrolyte die «Viskosität» als Zeichen einer beginnenden Koagulation ansteigt.

Pektinkonzentration. Bei einer mittleren Konzentration (z. B. 0,5prozentige Pektinlösung) zeigt *Z* ein Minimum. Der Anstieg bei höherer Konzentration ist auf gegenseitige Beeinflussung der Makromoleküle, der Anstieg bei geringerer Konzentration (der durch Elektrolytzusatz verschwindet) auf erhöhte Aufladung der Fadenmoleküle zurückzuführen. Die Gleichung von ARRHENIUS gilt nur angenähert. Die Viskosität konzentrierter Pektinlösungen (1 und mehr %) als Funktion des p_H ergibt unregelmäßige Kurven, die bei verdünnten Lösungen oder erhöhten Temperaturen nicht auftreten.

Elektrolytzusatz. Durch Säure und Salze wird *Z* um so mehr erniedrigt, je höher die Ionenaktivität ist. Koagulation bewirkende Elektrolyte können in geringer Konzentration *Z* stark erhöhen. — *Z* steigt mit steigendem p_H bis etwa $p_H = 6,5$, wenn die p_H -Einstellung durch Säure- und Laugenzusatz erfolgt. Bei Puffern stets gleicher Aktivität ist die p_H -Abhängig-

keit gering. — Überschuß an starken Basen erniedrigt *Z* durch Verseifung und Verminderung der Aufladung.

Temperatur. Dieser Einfluß ist wie allgemein für Moleküllkolloide bei verdünnten Pektinlösungen gering. Bei konzentrierten Lösungen sinkt *Z* stark mit steigender Temperatur.

Strömungsbedingungen. Abweichungen vom HAGEN-POISEUILLESchen Gesetz sind besonders bei konzentrierten Lösungen und bei Lösungen ohne Elektrolytzusatz deutlich. Die Orientierung der Fadenmoleküle in der Strömungsrichtung und das Zerreißen von Strukturen ist dafür verantwortlich.

d) *Strömungsdoppelbrechung*

Untersuchungen wurden von BOEHM¹⁰², HORN¹⁰³, SNELLMANN und SAEVERBORN¹⁰⁴ und vor allem PILNIK¹⁰⁵ ausgeführt. Pektin zeigt in Wasser positive, Nitropektin in Aceton negative Strömungsdoppelbrechung. Die Doppelbrechung steigt mit dem Geschwindigkeitsgradienten an. Der Orientierungswinkel, der sich zur Bewertung von Pektinen nicht eignet, übersteigt nie 70°. Dies spricht für Polydispersität. Allgemein zeigten Strömungsdoppelbrechung und Viskosität einen parallelen Verlauf. Beide Größen sinken bei Molekülabbau, bei alkalischer Verseifung und bei Kochsalzzusatz, und steigen bei Neutralisation der Carboxyle und bei elektrodialytischer Reinigung. Schwach veresterte Pektine und Pektate zeigen jedoch bei geringem Kochsalzzusatz deutliche Zunahme der Strömungsdoppelbrechung und des Orientierungswinkels. Eine beginnende Koagulation läßt sich also eher strömungsoptisch als viskosimetrisch erfassen. (Tab. 6.)

Tabelle 6 Strömungsdoppelbrechung beim enzymatischen Pektinabbau

0,284 % Pektin mit Veresterungsgrad 73 %, 20°C. 0,01 n NaCl. Geschwindigkeitsgradient 5800 sec⁻¹ (PILNIK, 1946)

<i>Spezifische Viskosität</i>	<i>Positive Strömungsdoppelbrechung (n_v - n_a) 10⁸</i>	<i>Orientierungswinkel Grad</i>
2,28	0,408	60,5
1,22	0,253	60,5
0,99	0,183	60,5
0,64	0,141	65,5

¹⁰¹ BAKER und GOODWIN, Delaware Agr. Exp. Stat. Bull. 216 (1939); KORTSCHAK, Am. Soc. 61, 681, 2313 (1939); SAEVERBORN, 1940, loc. cit.; MALSCH, 1941, loc. cit.; DEUEL, Ber. Schweiz. Bot. Ges. 53, 219 (1943); OWENS und Mitarbeiter, Am. Soc. 66, 1178 (1944) und 68, 1628 (1946); DEUEL und WEBER, 1945, loc. cit.; SAEVERBORN, 1945, loc. cit.; SCHULTZ, LOTZKAR, OWENS und MACLAY, 1945, loc. cit.; LOTZKAR,

SCHULTZ, OWENS und MACLAY, J. Phys. Chem. 50, 200 (1946).

¹⁰² Arch. exp. Zellforsch. 22, 520 (1939).

¹⁰³ Diss. Bern, 1940.

¹⁰⁴ Kofl. Beih. 52, 467 (1941).

¹⁰⁵ Mitt. Lebensmitt. Hyg. 36, 149 (1945); Ber. Schweiz. Bot. Ges. 56, 208 (1946).

e) Gellierung

In den letzten Jahren haben auch *Pektine geringen Veresterungsgrades und methoxylfreie Pektate* zu Gellierungszwecken Verwendung gefunden. Diese Pektine eignen sich besonders in Gegenwart von Salzen polyvalenter Kationen (Ca) für *zuckerarme Systeme*, die mit hochverestertem Pektin keine Gele bilden. Die Gelees sind hier keine Nebenvalenzgele, sondern *heteropolare Hauptvalenzgele*. (Schon lange ist die Gewinnung von Gelen aus Pektin durch Pektase und Ca-salze bekannt.) Als erste haben MYERS und BAKER¹⁰⁶ bewiesen, daß die Methoxylgruppen für die Gellierung nicht nötig sind. OLSEN, STUEWER, FEHLBERG und BEACH¹⁰⁷, BAKER und GOODWIN¹⁰⁸ und OWENS und MACLAY¹⁰⁹ haben den Einfluß des Veresterungsgrades auf zuckerreiche Gele studiert. Der Veresterungsgrad beeinflußt Geliertgeschwindigkeit, Säurebedarf und Zuckertoleranz. Verschiedene Studien und viele Rezepte liegen für die Gewinnung trockensubstanzarmer Gele vor¹¹⁰. Die Gelees sind noch nicht in jeder Hinsicht befriedigend (Synaerese). Durch enzymatische Demethoxylierung erhaltene Pektine, die meist weichere Gele als alkalisch und sauer verseifte Pektine geben, versucht man durch Polyphosphatzusätze usw. zu verbessern.

Die Abhängigkeit der Geliereigenschaften von verschiedensten Faktoren ist ein interessantes, längst nicht geklärtes Problem¹¹¹. Von praktischem Wert ist die Verlangsamung der Gellierung z. B. durch Nacitrat-Zusatz. McDOWELL¹¹² beobachtete raschere Gellierung bei erhöhter Temperatur. DEUEL und WEBER¹¹³ bestimmten Viskosität, Endgruppen und Gelfestigkeit beim enzymatischen Abbau. Verschiedene Autoren beschreiben Apparate, die die Gelfestigkeit in Einheiten des CGS-Systems anzugeben gestatten. SAEVERBORN¹¹⁴ untersuchte in einem eleganten SCHWEDOFF-Apparat (Doppelzylinder) u. a. die Erhöhung der Gelfestigkeit durch Zusatz eines komplexen Kobaltsalzes mit 3wertigen Kationen. (Tab. 7.)

Auch heute gilt noch wie 1933:¹¹⁵ «*The usual commercial practice of determining pectin grade has always been more of an art than a science.*» Auch die

¹⁰⁶ Delaware Agr. Exp. Stat. Bull. **187** (1934).

¹⁰⁷ Ind. Eng. Chem. **31**, 1015 (1939).

¹⁰⁸ Delaware Agr. Exp. Stat. Bull. **234** (1941).

¹⁰⁹ J. Colloid Sci. **1**, 313 (1946).

¹¹⁰ HILLS, WHITE und BAKER, Proc. Inst. Food Techn. **47** (1942); KAUFMANN, FEHLBERG und OLSEN, Food Ind. **14**, Nr. 12, 57 (1942); MCCREADY, OWENS und MACLAY, Science **97**, 428 (1943) und loc. cit. 1944; EICHENBERGER, Mitt. Lebensmitt. Hyg. **34**, 33 (1943); BAKER und GOODWIN, Delaware Agr. Exp. Stat. Bull. **246** (1944); SPEISER und EDDY, Ann. Soc. **68**, 287 (1946).

¹¹¹ OLSEN, J. Physical Chem. **38**, 919 (1934); STUEWER, BEACH und OLSEN, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. **6**, 143 (1934); LAMPITT und MONEY, J. Soc. Chem. Ind. **56**, 290 (1937); **58**,

Tabelle 7
Einfluß von $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ auf die Gelfestigkeit

1 % Apfelpektin. 70 % Glycerin. Kein Säurezusatz
(SAEVERBORN, 1945)

Milliäquivalent Co-satz pro 1 kg Gelee	p _H	Schubmodul (10 ⁻³)
1,0	2,67	0,14
3,3	2,70	2,9
6,7	3,06	16,1
13,3	3,66	52,0

Theorie der Gelbildung ist noch wenig fortgeschritten. JOSEPH¹¹⁶ betrachtet die Gellierung als eine mißglickte Ausfällung. Säure und Zucker destabilisieren das Pektin. Bei Zimmertemperatur ist auch Pektin in Lösungen, die gleich viel Zucker und Säure wie gewöhnlich Gele enthalten, unlöslich. HINTON¹¹⁷ vertritt die Auffassung, daß bei den Nebenvalenzgelen nur das nicht dissoziierte Pektin zur Gelfestigkeit beiträgt. Die Art der Nebenvalenzkräfte (H-Brücken) und die Bedeutung der freien und veresterten Carboxylgruppen ist noch wenig verständlich.

7. Pektinenzyme

a) Pektinasen

Die Pektinase-Präparate des Handels werden vor allem aus Schimmelpilzen gewonnen. Nach ISBELL und FRUSH¹¹⁸ sind auch die nach der Penicillin-Abtrennung anfallenden Lösungen eine brauchbare Quelle. Das Enzym findet sich bei Mikroorganismen der Darmflora, des Bodens und Stallmistes, bei vielen phytopathogenen Pilzen, im Emulsin, in Pollenkörnern vieler Pflanzen und im Lebersekret der Weinbergsschnecke. Diastasepräparate sind meist pektinasehaltig.

Bei der Hydrolyse der glykosidischen Bindungen des Pektins durch Pektinase nehmen die positive optische Aktivität, die Viskosität und das Geliervermögen ab, die Menge an Aldehydgruppen nimmt zu. Alle diese Veränderungen können für eine Aktivitätsbestimmung des Enzyms verwendet werden¹¹⁹. Meist

29 (1939); CAMPBELL, J. Soc. Chem. Ind. **57**, 413 (1938); HINTON, 1939, loc. cit.

¹¹² Nature **148**, 780 (1941).

¹¹³ 1945, loc. cit.

¹¹⁴ 1945, loc. cit.

¹¹⁵ OLSEN, Ind. Eng. Chem. **25**, 699 (1933).

¹¹⁶ J. Physical Chem. **44**, 409 (1940).

¹¹⁷ 1940, loc. cit.

¹¹⁸ ISBELL u. FRUSH, J. Res. Nat. Bur. Stand. **33**, 389 (1944).

¹¹⁹ EHRlich, Enzymologia **3**, 185 (1937); KERTESZ, Ann. Soc. **61**, 2544 (1939); WEBER und DEUEL, Mitt. Lebensmitt. Hyg. **36**, 368 (1945); WEITNAUER, Helv. **29**, 1382 (1946); DEUEL und WEBER, Helv. **29**, 1872 (1946); SIZER, Science **104**, 488 (1946).

Tabelle 8 Einfluß der Alkalichloride auf den enzymatischen Pektinabbau

18 ° C. pH = 3,1. 2,5 Std. 0,8 % Pektin. Veresterungsgrad 72 %. 1/23 n Alkalichlorid (PALLMANN, MATUS, DEUEL und WEBER, 1946)

Alkalichlorid	Viskosität der mit Chlorid abgebauten Lösung in % der ohne Chlorid abgebauten Lösung
Li	87,4
Na	74,4
K	68,3
Rb	61,8
Cs	59,5

enthalten die Präparate noch Pektase¹²⁰, die durch Säurebehandlung¹²¹ oder Adsorption an Kationenaustauscher¹²² entfernt werden kann. Pektinase arbeitet optimal bei p_H 3,5—4,2. Am Neutralpunkt ist sie inaktiv, durch verdünnte Lauge wird sie rasch zerstört. Je höher der Veresterungsgrad des Pektins ist, desto langsamer wird Pektin durch Pektinase hydrolysiert.¹²³ Völlig verestertes Pektin wird von Pektinase nicht angegriffen. Pektase beschleunigt den enzymatischen Abbau¹²⁴, ebenfalls Elektrolytzusatz. (Tab. 8.)

Pektinase dient zur Erleichterung der Filtration bei der Herstellung klarer Obstsäfte. U. a. ist das Enzym, wie EHRlich als erster zeigte, zur Galakturonsäure-Gewinnung aus Pektin oder pektinhaltigem Pflanzenmaterial geeignet¹²⁵. Die Galakturonsäure kann dann als Ausgangsmaterial für l-Ascorbinsäure und Altronsäure dienen¹²⁶.

b) Pektasen

Pektase findet sich in Zitruschalen, Tomaten, Kartoffelkraut, Tabak, Kleearten, Milchsaft von *Carica Papaya* usw. Auch Pilze¹²⁷ bilden dieses Enzym. Durch Behandlung von Zitruschalen mit verdünntem NaCl bei p_H 8 kann sehr aktive Pektase abgetrennt werden¹²⁸. Eingehend haben KERTESZ¹²⁹ die Tomatenpektase und HOLDEN¹³⁰ die Tabakpektase studiert.

Durch Pektase wird Pektin unter Methanolabspaltung verseift; in Gegenwart von Salzen polyvalenter Kationen tritt Gelierung ein. Auf die ungleichmäßige Verteilung der Estergruppen nach partieller Demethoxylierung mit Pektase wurde bereits hingewiesen. Das Enzym scheint spezifischer zu wirken, als oft angenommen wird. Die meisten Pektasen haben ihr p_H-Optimum bei 7. Durch Neutralsalze wird das Enzym sehr stark aktiviert.¹³¹ Zur Aktivitätsbestimmung eignet sich die Titration.

Die fermentative Pektinverseifung kann für analytische Zwecke, für die Fruchtsaftklärung, Kaltgelierung und Gewinnung niederveresterter Pektine verwendet werden. Selbstklärungen und Spontan-gelierungen von Fruchtsäften sind auf die Pektase zurückzuführen.

8. Pektin-Derivate

Methylierungsprodukte der Pektinstoffe (Ester, Äther und Glykosid) sind wiederholt hergestellt worden. Die erschöpfende Methylierung hat für die Konstitutionsermittlung, wie bereits erwähnt, Verwendung gefunden. Dabei tritt jedoch stets starke Degradation ein. BUSTON und NANJ¹³² erhielten durch Einwirkung von Methyljodid und Methanol auf Agpektat gelierfähiges Pektin. HINTON¹³³ verwendete Dimethylsulfat für diesen Zweck. JANSEN und JANG¹³⁴ zeigten, daß bei 25 ° C durch Methanol-HCl Pektinsäure bedeutend langsamer als Galakturonsäure verestert wird.

Von erfolgreichen Veresterungen der Carboxylgruppen der Pektinstoffe mit anderen Alkoholen finden sich bisher in der Literatur noch keine Angaben. — Bemerkenswert sind die Derivate mit Peptidbindungen, die MICHEEL und DÖRNER¹³⁵ aus Pektinen und Eiweißen bzw. Estern von Aminosäuren herstellten. Völlig mit Methanol verestertes Pektin wurde über das Hydrazid in das Säureazid übergeführt, das dann leicht mit Aminogruppen reagiert. Die komplizierten Reaktionsprodukte dienen immunologischen Zwecken. CARSON^{135a} gelang die Darstellung von

¹²⁰ FISH und DUSTMAN, Am. Soc. 67, 1155 (1945).

¹²¹ JANSEN und MACDONNELL, Arch. Biochem. 8, 97 (1945).

¹²² MCCOLLOCH und KERTESZ, J. Biol. Chem. 160, 149 (1945).

¹²³ JANSEN und MACDONNELL, 1945, loc. cit.; WEBER und DEUEL, 1945, loc. cit.; PALLMANN, MATUS, DEUEL und WEBER, R. 65, 633 (1946).

¹²⁴ JANSEN, MACDONNELL und JANG, Arch. Biochem. 8, 113 (1945).

¹²⁵ MOTTERN und COLE, Am. Soc. 61, 2701 (1939); MANVILLE und Mitarbeiter, Am. Soc. 61, 2973 (1939); PIGMAN, J. Res. Nat. Bur. Stand. 25, 301 (1940); RIETZ und MACLAY, Am. Soc. 65, 1242 (1943); FRUSH und ISBELL, J. Res. Nat. Bur. Stand. 33, 401 (1944).

¹²⁶ ISBELL, J. Res. Nat. Bur. Stand. 33, 45 (1944); REGNA und CALDWELL, Am. Soc. 66, 244 (1944).

¹²⁷ THORNBERRY, Phytopath. 28, 202 (1938). {389 (1945).

¹²⁸ MACDONNELL, JANSEN und LINEWEAVER, Arch. Biochem. 6,

¹²⁹ KERTESZ, J. Biol. Chem. 121, 589 (1937); Food Res. 3, 481 (1938); 4, 113 (1939); MCCOLLOCH, MOYER und KERTESZ, Arch. Biochem. 10, 479 (1946).

¹³⁰ HOLDEN, Biochem. J. 39, 172 (1945); 40, 103 (1946).

¹³¹ LINEWEAVER und BALLOU, Arch. Biochem. 6, 373 (1945).

¹³² Biochem. J. 26, 2090 (1932).

¹³³ 1939, loc. cit.

¹³⁴ Am. Soc. 68, 1475 (1946).

¹³⁵ Z. physiol. Ch. 280, 92 (1944).

^{135a} Am. Soc. 68, 2723 (1946).

n-Alkylamiden der Polygalakturonsäure. (Äthyl-, Propyl-, Butyl-, Hexyl- und Oktylamid.)

Verschiedene Untersuchungen sind über die *Veresterung der alkoholischen Hydroxylgruppen der Pektinstoffe mit anorganischen und organischen Säuren* ausgeführt worden. Bereits 1833 hat BRACONNOT¹³⁶ Nitrate hergestellt, wenn er auch selbst von Pektinsäure spricht. SMOLENSKI und PARDO¹³⁷ gewannen das in verdünntem Alkali lösliche Dinitrat mit rauchender Salpetersäure. Eingehend haben sich HENGLEIN und seine Mitarbeiter¹³⁸ mit den Nitropektinen befaßt. Diese Untersuchungen waren für den Nachweis des hochpolymeren Baus der Pektine von Bedeutung. Die acetonischen Lösungen der Nitropektine bieten jedoch gegenüber wässrigen Pektinlösungen bei der viskosimetrischen Pektinbewertung keine Vorteile. — BERGSTRÖM¹³⁹ und KARRER, KÖNIG und USTERI¹⁴⁰ stellten *Schwefelsäureester* von Pektinstoffen dar. Diese Präparate zeigen Heparinwirkung und wirken also antagonistisch zu den Pektinen, die zur Blutstillung verwendet werden.

Von *Acylierungen mit Monocarbonsäuren* wurde öfters berichtet. SMOLENSKI und PARDO¹⁴¹ beschrieben als erste das Diacetat, SCHNEIDER und ZIERVOGEL¹⁴² stellten Acetyl- und Formylpektin aus Nitropektin her. CARSON und MACLAY¹⁴³ erhielten mit Hilfe von Säureanhydriden das *Diacetat, Dipropionat* und *Dibutyryl*, mit Säurechloriden das *Laurat, Myristat, Palmitat* und *Benzoat*. Sehr bewährt hat sich dabei die Acylierung in Gegenwart von Formamid als Dispergierungsmittel.

Pektinderivate haben bisher in der Industrie noch keine Verwendung gefunden.

9. Praktische Bedeutung der Pektinstoffe

Die Bedeutung der Pektinstoffe bei der Verarbeitung pflanzlicher Produkte weist eine positive und eine negative Seite auf. Oft sind die Pektine höchst *unerwünscht*, und auf verschiedene Weise versucht man sie abzubauen oder zu entfernen (durch chemische Behandlung, Enzympräparate, Wachstum von Mikroorganismen). Bei der Gewinnung von Rohr- und Rübenzucker und der Herstellung von Fruchtsäften kann das Pektin stören. Bei der Fermentation von Kaffee, Kakao und Tabak sowie bei der Isolierung von Textilfasern aus Flachs, Hanf,

Jute und Ramie ist eine Pektindegredation wesentlich. Für das Weichkochen verschiedener Lebensmittel ist die Zerstörung der Kittsubstanz Pektin notwendig. Die Hartschaligkeit vieler Leguminosensamen soll durch die Pektinstoffe im unteren Teil der Palisadenschicht hervorgerufen werden.

Die Pektinstoffe spielen andererseits für die Konsistenz verschiedenster pflanzlicher Lebensmittel eine wichtige Rolle. Der Zusammenhalt besonders junger pflanzlicher Gewebe, der durch die Pektinstoffe der Mittellamelle bewirkt wird, läßt bei der Konservenherstellung oft zu wünschen übrig. Es gelang, durch Behandlung der Früchte mit verdünnten Ca-Salzlösungen, die Festigkeit der Gewebe stark zu erhöhen. Die Bildung unlöslichen Ca-Pektates und -Pektinates ist dafür verantwortlich zu machen.¹⁴⁴ In der Praxis werden bereits Tomaten, Äpfel und Erdbeeren auf diese Art behandelt. Bei der Herstellung von Tomaten- und Orangensäften ist lösliches, hochmolekulares Pektin erwünscht. Die Säfte sollen viskos sein, damit die suspendierten Fruchteilchen nur langsam sedimentieren. Durch kurzes Erwärmen muß dazu die fruchteigene Pektase inaktiviert werden. — Bei der Herstellung und Lagerung von Pektinrohstoffen ist die Pektinerhaltung ein wichtiges, viel untersuchtes Problem.¹⁴⁵

Kurz sei noch die *Verwendung* isolierter Pektine erwähnt. In der Lebensmittelindustrie und im Haushalt dienen sie als *Geliermittel* für Konfitüren und Gelees. Niederveresterte Pektine eignen sich gut für die Gelierung ohne oder mit wenig Zucker. Die Pektine werden auch in der Milchwirtschaft und zur Glaceherstellung gebraucht. — In verschiedensten Industrien können Pektine folgenden Zwecken dienen: Salbengrundlage, Emulgator, Schlichtmittel, Klebstoff, Latex-Aufräumung, Papierimprägnierung, Verdickungs- und Haftmittel, Spezialfasern, plastische Massen. — Umfangreich ist die Literatur über die Brauchbarkeit der Pektine in der *Medizin*¹⁴⁶. Gut bewährt haben sie sich bei Magen-Darm-Erkrankungen, besonders zur Diarrhoe-Bekämpfung bei kleinen Kindern; sie sind übrigens auch verdaulich (Darmflora). Zur Wundbehandlung und Blutstillung ist das Pektin viel empfohlen worden.

Die Chemie der Pektinstoffe zeigt, daß man leicht Präparate verschiedenster Eigenschaften herstellen kann. So dürften sich die «anpassungsfähigen» Pektine noch für manche Anwendung eignen.

¹³⁶ A. 7, 245 (1833).

¹³⁷ Roc. Chem. 12, 902 (1932).

¹³⁸ HENGLEIN und SCHNEIDER, 1936, loc. cit.; SCHNEIDER und FRITSCHI, B. 69, 2537 (1936); 70, 1611 (1937); SCHNEIDER und BOCK, B. 70, 1617 (1937); 71, 1353 (1938); BOCK und Mitarbeiter, Z. angew. Ch. 53, 432 (1940); J. pr. 155, 225 (1940); 158, 8 (1941).

¹³⁹ Z. physiol. Ch. 238, 163 (1936).

¹⁴⁰ Helv. 26, 1296 (1943).

¹⁴¹ 1932, loc. cit., s. auch HÜBLER, Diss. Heidelberg 1940.

¹⁴² B. 69, 2530 (1936).

¹⁴³ Am. Soc. 67, 787 (1945); 68, 1015 (1946).

¹⁴⁴ LOCONI und KERTESZ, Food Res. 6, 499 (1941).

¹⁴⁵ MORRIS, 1946, loc. cit.

¹⁴⁶ POWERS und Mitarbeiter, Bull. Nat. Form. Comm. 9, 1 (1940).