

groß genug sind, um eine an Eiweiß gebundene Ascorbinsäure annehmen zu können. E. PFANKUCH¹ hat nachgewiesen, daß in Preßsäften abbaukranker Knollen eine Erhöhung der Ascorbinsäure-Konzentration nicht zu erkennen ist; er führt die erhöhte Reduktionskraft der abbaukranken Knollen auf eine erhöhte Dehydrogenaseaktivität zurück.

Zusammenfassung.

Die Sandverreibung des frischen Pflanzenmaterials wurde durch eine Verreibung mit Natriumchlorid ersetzt.

Unter sonst gleichen Bedingungen ist nach den Methoden von W. K. SCHWARZE und E. GÜNTHER bei genauen, möglichst gleichmäßigen Probenahmen eine schwer nachweisbare, nur durch Hydrolyse frei werdende, an Eiweiß gebundene Ascorbinsäure in Kartoffeln, Blumenkohl, Wachsbohnen und Äpfeln analytisch nicht erfaßbar.

Über den Pektingehalt der Feigen.

Von
G. SCHADE.

Mitteilung aus dem Institut für Chemische Technik der Technischen Hochschule, Karlsruhe.

(Eingegangen am 3. April 1954.)

In den Ländern des Mittelmeeres mit Feigenanbau ist es üblich, bei der Marmeladebereitung schlecht gelierenden Früchten Feigen zuzusetzen, wodurch höhere Geleeigenschaften erreicht werden. Neben dem erheblichen Zuckergehalt kann als Ursache hierfür ein relativ hoher Gehalt der Feigen an hochwertigem Pektin in Betracht gezogen werden. Da bisher keine quantitativen Angaben über den Pektingehalt von im Einzelhandel erhältlichen getrockneten Feigen vorliegen, wurden Menge und Eigenschaften des aus ihnen gewonnenen Pektins untersucht.

Als analytische Methode wurde im folgenden die der Uronsäure- und Methoxylbestimmung nach B. VOLLMERT² benutzt, die auf der Decarboxylierung der Polyuronsäuren und der gleichzeitigen Bildung von Methyljodid aus den vorhandenen Ester- und Äther-Methoxygruppen durch siedende Jodwasserstoffsäure beruht. Untersuchungen von R. WAHL³ und A. SCHOELLER⁴ zeigen, daß diese Uronsäurebestimmung bei Abwesenheit von Carbonaten und Oxalaten praktisch spezifisch ist. Dagegen wird bei der Bestimmung des Methoxylgehaltes der Feigen und der nach der Extraktion des Pektins erhaltenen Rückstände auch der Methoxylgehalt der Begleitstoffe mit erfaßt. Deshalb berechnet man zweckmäßig die Ausbeuten bei der Extraktion nicht auf Reinpektin, sondern auf Pektinsäure (= unveresterte Polygalakturonsäure).

Nachdem die Abwesenheit von Carbonaten und Oxalaten in den Feigen festgestellt worden war, wurden bei zwei handelsüblichen Feigensorten die Ergebnisse der Tab. I erhalten.

Es ist bekannt, daß bei Temperaturen über 50°C — weitgehend unabhängig von den übrigen Extraktionsbedingungen — eine Spaltung der Pektinketten und damit eine Wertminderung der erhaltenen Produkte eintritt. Deshalb wurde bei den anschließend durchgeführten Extraktionsversuchen die Temperatur konstant auf 50°C gehalten. Außerdem wurde stets Salzsäure zur Extraktion verwendet und der p_H -Wert der Maische sowie die Extraktionsdauer variiert.

¹ PFANKUCH, E.: *Biochem. Z.* **279**, 115 (1935).

² VOLLMERT, B.: *Diese Z.* **89**, 397 (1949).

³ WAHL, R.: *Süddtsch. Tabak-Ztg. Beiheft Tabak-Forschung 1950*, 7.

⁴ SCHOELLER, A.: Die Bestimmung der Uronsäure in Stroh und Strohzellstoffen, Dipl.-Arbeit Techn. Hochsch. Karlsruhe, 1952.

Die zunächst mit den Feigen I durchgeführten Extraktionsversuche ergaben ein ziemlich stark ausgeprägtes Maximum der Ausbeute an Galakturonsäure bei p_H 2,0 der Maische. Dieses Maximum wurde nach etwa 55 Std. Extraktionsdauer erreicht und blieb längere Zeit annähernd konstant. Die Fällung des Pektins erfolgte stets durch Zusatz des gleichen Volumens Methanol zum Filtrat der Maische, wobei allerdings die niedermolekularen Anteile des Pektins in Lösung blieben. In dem auf diese Weise gewonnenen Pektin waren maximal 29,5% der eingebrachten Polyuronsäuren (siehe Tab. 2) mit einem Veresterungsgrad von 56% enthalten.

Tabelle I. Beschaffenheit der verwendeten Feigen.

Gehalt	Feigen I	Feigen II
Wasser %	36,0	30,5
Pektinsäure i. Tr. %	10,1	7,5
Methoxyl i. Tr. %	0,875	1,47

Dieser niedrige mittlere Veresterungsgrad machte es wahrscheinlich, daß die geringe Pektin- ausbeute zum Teil auf eine bei der Trocknung oder Lagerung der Feigen eingetretene enzymatische Entesterung zurückzuführen war. Diese Entesterung erfolgt nach R. SPEISER, M. I. COPLEY und G. C. NUTTING¹ derart, daß die Methylestergruppen an einem einmal angegriffenen Pektinmolekül bevorzugt abgespalten werden, so daß neben fast unangegriffenen Molekülen weitgehend entesterte vorliegen. Niederverestertes Pektin ist durch Säurezusatz fällbar. Das bedeutet, daß eine steigende Acidität der Maische die Löslichkeit dieses Pektins herabdrückt.

Ergebnisse der sauren Extraktion.

Eine Untersuchung des Uronsäuregehaltes von Pektinen und den entsprechenden Extraktionsrückständen, die einmal bei p_H 2,0 (Ansatz A) und andererseits durch 24 Std. Beize mit 2%iger Salzsäure und anschließender Extraktion bei 10facher Verdünnung (Ansatz B) mit Feigen I nach der für die Erreichung des jeweiligen Ausbeutemaximums erforderlichen Extraktionsdauer erhalten wurden, bestätigten diesen Sachverhalt, wie aus der Tab. 2 hervorgeht.

Tabelle 2. Pektinsäurebilanz bei 2 verschiedenen Säurekonzentrationen in der Maische.

Pektinsäure-Bilanz	Feigen I		Feigen II	
	A	B	C	D
Eingebracht %	100,0	100,0	100,0	100,0
im Pektin %	29,5	7,8	45,3	41,7
im Rückstand %	22,8	36,4	30,0	32,2
Verarbeitungsverlust %	47,7	55,8	24,7	26,1

Da die Feigen II von vornherein einen höheren Methoxygehalt als die Feigen I aufwiesen (siehe Tab. 1), konnte weiter vermutet werden, daß auch das in diesen Früchten enthaltene Pektin einen höheren Veresterungsgrad und damit ein unterschiedliches Verhalten gegenüber sauren Extraktionsflüssigkeiten aufweisen würde. Die Extraktion von Feigen II, deren Bedingungen bei Ansatz C denen des Ansatzes A und bei Ansatz D denen des Ansatzes B entsprachen, zeigte eine wesentlich geringere Abhängigkeit der Ausbeute von der Acidität der Maische (vgl. Tab. 2).

Der Veresterungsgrad des Pektins aus Ansatz C betrug 71,3%.

Bei einem Vergleich der Zahlen in Tab. 2 ist festzustellen:

a) Der Veresterungsgrad der unter milderen Bedingungen extrahierten Pektine ist bei dem aus Feigen II gewonnenen Präparat wesentlich größer als bei dem aus Feigen I erhaltenen.

¹ SPEISER, R., COPLEY, M. I. and NUTTING, G. C.: J. Physic. Coll. Chem. 51, 117 (1947).

b) Die Ausbeuten, berechnet auf unveresterte Polygalakturonsäure, sind bei den Feigen I in starkem Maße von der Säurekonzentration bei der Beize bzw. Extraktion abhängig, bei den Feigen II dagegen nur geringfügig.

c) Die starke Abnahme der Ausbeuten an Pektin aus Feigen I mit der Erhöhung der Säurekonzentration in der Maische ist offenbar zum großen Teil darauf zurückzuführen, daß diese Feigen einen erheblichen Anteil an niederverestertem Pektin enthalten, dessen Löslichkeit bei sinkendem p_H -Wert herabgedrückt wird.

d) Der Verarbeitungsverlust — unabhängig von der Säurekonzentration — ist bei den Feigen II geringer als bei den Feigen I. Das legt den Schluß nahe, daß bei den ersteren der Anteil niedermolekularen Pektins niedriger ist als bei den letzteren. Wenn der geringere Veresterungsgrad des Pektins aus den Feigen I auf eine enzymatische Entesterung zurückzuführen ist, wird vermutlich auch der unterschiedliche Verarbeitungsverlust der beiden Feigensorten auf einem enzymatischen Abbau der Pektinketten beruhen, da beide Enzyme — Pektase und Pektinase — meistens gleichzeitig wirksam sind. (Der Verarbeitungsverlust wird dadurch verursacht, daß die niedermolekularen Anteile des Pektins durch Methanol nicht gefällt werden.)

Die graphische Ermittlung des Pektingehaltes¹ eines „Normalgelees“ mit der Zerreißfestigkeit von 200 g im Pektinometer von H. LÜERS² ergab für das Präparat aus Ansatz A 0,90 g; bezogen auf das darin enthaltene Reinpektin 0,62 g, und für das aus Ansatz C gewonnene Produkt 0,42 g; bezogen auf Reinpektin 0,29 g. Das letztere war damit den besten Obstpektinen gleichwertig, während das aus Feigen I erhaltene Produkt eine erheblich schlechtere Gelierfähigkeit aufwies. Dies deutet auf ein geringeres Molgewicht des Pektins der Feigen I hin und stützt damit die unter d) aus den unterschiedlichen Verarbeitungsverlusten gezogene Folgerung.

Die gute Gelierfähigkeit des Pektins aus Ansatz C läßt ferner den Schluß zu, daß im Feigenpektin keine Sondergruppen in merklicher Menge vorliegen, da diese die Geleebildung durch sterische Hinderung beeinträchtigen. Die hier angewandten Extraktionsbedingungen konnten nicht zu deren Abspaltung geführt haben, da das teilweise mit Essigsäure veresterte Rübenpektin das Optimum seiner Gelierfähigkeit nur nach Anwendung wesentlich schärferer Extraktionsbedingungen erreicht. Immerhin konnte in der Asche des Pektins aus Ansatz C Phosphorsäure in Spuren nachgewiesen werden. Eine quantitative Bestimmung wurde jedoch nicht durchgeführt.

Ergebnis der alkalischen Extraktion.

Da bei der sauren Extraktion unter den angegebenen Bedingungen stets ein ziemlich beträchtlicher Anteil des Pektins im Extraktionsrückstand zurückblieb, wurde versucht, dieses Pektin durch alkalische Extraktion bei p_H 10,5 und Zimmertemperatur bei einer Extraktionsdauer von 90 min zu gewinnen. Hierbei tritt allgemein neben fast vollständiger Entesterung auch ein starker Kettenabbau ein. Die Fällung des alkalisch extrahierten Pektins erfolgte durch Ansäuern auf p_H 1,5, weil die Methanolfällung wegen des niedrigen Molgewichtes des Pektins unvollständig geblieben wäre. Als Ausgangsmaterial für die alkalische Extraktion dienten die vereinigten Extraktionsrückstände der Ansätze C und D. Das so erhaltene Pektin hatte einen Veresterungsgrad von 5,3%; 1,5 g Reinpektin lieferten ein Normalgelee mit einer Zerreißfestigkeit von 40 g.

Aus dieser Bilanz geht hervor, daß durch die alkalische Extraktion unter den angegebenen Bedingungen fast $\frac{2}{3}$ des Pektinsäuregehaltes der sauer extrahierten

¹ HENGLEIN, F. A.: Diese Z. **90**, 417 (1950).

² LÜERS, M., u. K. LOCHMÜLLER: Kolloid-Z. **42**, 154 (1927).

Rückstände gewonnen werden können, und daß sich dadurch die Ausbeute an Pektinsäure von etwa 43 auf 62% erhöht, was einer Zunahme von 43% entspricht. Es ist mit Sicherheit anzunehmen, daß frische vom Baum geerntete Feigen einen noch höheren Gehalt an Pektin aufweisen als die bei den vorstehend beschriebenen Versuchen verwendeten handelsüblichen Feigen.

Tabelle 3. *Pektinsäurebilanz der kombinierten sauren und alkalischen Extraktion bei Feigen II.*

Verteilung auf einzelne Verfahrensstufen	Pektinsäure %
im Ausgangsmaterial	100,0
im Rückstand der sauren Extraktion	31,1
im sauer extrahierten Pektinpräparat	42,7
Verarbeitungsverlust bei der sauren Extraktion	26,2
im Rückstand der alkal. Extraktion	10,4
im alkal. extrahierten Pektinpräparat	19,2
Verarbeitungsverlust bei der alkal. Extraktion	1,5
in den gewonnenen Pektinpräparaten	61,9

Zusammenfassung.

Es wurden zwei handelsübliche Feigensorten auf ihren Pektingehalt untersucht, wobei erhebliche Unterschiede der Ausbeuten an Pektin aus beiden Sorten bei gleichen Extraktionsbedingungen festgestellt wurden, obgleich der Uronsäuregehalt in beiden Ausgangsmaterialien annähernd gleich groß war. Dieser Befund wird auf einen unterschiedlichen Grad der enzymatischen Entesterung des Pektins der untersuchten Feigensorten zurückgeführt.

Über eine photometrische Bestimmung von Coffein in Tee-Aufgüssen.

Von

J. RICHTER.

Mitteilung aus dem Institut für Arzneimittelprüfung Berlin (DDR).

(Eingegangen am 5. April 1954.)

Kürzlich wurde in dieser Zeitschrift über eine neue Methode zur Bestimmung von Coffein in Kaffee-Aufgüssen berichtet, die sich — wie nachstehend gezeigt wird — auch zur Ermittlung des Coffein-Gehaltes in Tee-Aufgüssen eignet.

Chinesischer Tee enthält durchschnittlich 3,1%, japanischer Tee 1,34—3,17% und Ceylon-Tee 3,68—4,32% Coffein¹. Nach dem Schweizer Lebensmittelbuch von 1906 soll der Coffein-Gehalt guten Tees nicht unter 2% sinken, in keinem Falle darf er jedoch unter 1,5% liegen. Auf eine Tasse Tee-Aufguß (150 ml) rechnet man je nach Stärke des Getränkes 1,5—5 g Tee.

Übersicht über die Erfassungsmöglichkeiten des Coffeins²: Die Literatur bis 1933 ist im Handbuch für Lebensmittelchemie berücksichtigt³; allen dort beschriebenen Methoden gemeinsam ist das Prinzip der gravimetrischen Bestimmung des Coffeins. Neben weiteren gewichtsanalytischen Verfahren⁴ wurden später auch refraktometrische⁴ und solche Methoden, die nach einer speziellen Reinigung (Chromatographie) eines wäßrigen Extraktes das Coffein in Chloroform überführten

¹ Handbuch der Lebensmittelchemie. Bd. VI, S. 116.

² Vgl. auch J. RICHTER: Diese Z. 98, 107 (1954).

³ Handbuch der Lebensmittelchemie. Bd. VI, S. 121—123.

⁴ SCHMIDT-HEBBEL, H., u. J. ROJAS: Pharmaz. Zentralhalle 78, 609 (1937); ref. in dieser Z. 76, 98 (1938). — v. MIKO, G.: Magyar Gyógyszerésztudományi Társaság Ertesítője 5, 384; ref. in dieser Z. 68, 449 (1934).