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

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 60 (1969)

Heft: 3

Artikel: Pektin als Synergist bei der Fettoxydation

Autor: Pilnik, W. / Piek-Faddegon, Marijke

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-982485

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: 17.07.2025

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

Pektin als Synergist bei der Fettoxydation

W. Pilnik und *Marijke Piek-Faddegon*

Laboratorium für Lebensmittelchemie und Lebensmittelmikrobiologie der Landwirtschaftlichen Hochschule, Wageningen/Niederlande

Einleitung

Pektine werden öfters als Stabilisatoren von Fettcremen verwendet, wobei sich die Frage stellt, ob ihr Gehalt an Schwermetallkationen (vor allem Cu) nicht zu einer Katalyse der Fettoxydation führen kann. Das schweizerische Lebensmittelgesetz beschränkt den Cu-Gehalt von Handelspektinen auf 40 ppm. Nach unseren Erfahrungen halten sich die tatsächlichen Werte weit unter dieser Grenze.

Aus den Rezeptvorschriften der Prospektliteratur geht hervor, daß in einer fertigen Creme mit max. 10 mg Reinpektin per g Fett zu rechnen ist. Bei der Annahme des zuläßlichen Maximalgehaltes an Kupfer würde dies dann 0,4 γ Kupfer pro g Fettsubstanz bedeuten. Die folgenden Experimente basieren auf diesem Wert als Mittelwert.

Pektin kann als löslicher Ionenaustauscher betrachtet werden mit ausgeprägter Selektivität für Ca und Schwermetallkationen (1). Schon zu Beginn der Pektinforschung im vorigen Jahrhundert wurde es als «Entgifter» bei Bleivergiftungen empfohlen (2) und hat auch in neuester Zeit wieder Aufmerksamkeit erregt als Adsorbens für das ^{90}Sr (3). Die dazwischen liegende Literatur auf diesem Gebiet wurde von *Joseph* (4) und der Firma *Sunkist Growers* (5) zusammengestellt. Es hat uns daher interessiert zu sehen, ob Pektin auch die prooxydative Wirkung von Cu-Ionen gegenüber Fett unterdrücken kann.

Methoden und Materialien

Pektin: Wir gebrauchten ein Handelspektin der Firma Obipektin A. G., Bischofszell (Apfelpektin «Grünband», Veresterungsgrad 65 %). Das Pektin wurde mit salzsaurem Alkohol gewaschen und mit Alkohol auf Chlorfreiheit nachgewaschen. Zur alkoholischen Suspension wurde $CuSO_4$-Lösung zugetropft, abgenutscht, mit Alkohol gut nachgewaschen, im Vakuum getrocknet und der Kupfergehalt nach *Russel* und *Hart* (6) bestimmt. Auf diese Weise wurden Präparate mit 13 bzw. 67 ppm Kupfer erhalten. Ein einziger Versuch (Tabelle 1) wurde auch mit einem ebenfalls sauer ausgewaschenen Exchange LM Citrus Pektin gemacht.

Oele: In einem Reformgeschäft wurden Maiskeimöl und Sonnenblumenöl gekauft.

Oxydationsversuche

A. Filtrierpapiertechnik: Auf einem Rundfilter (Schleicher und Schüll 520b, ⌀ 70 mm) werden mit einer Pasteurpipette 500 mg Oel gut verteilt. Das imprägnierte Papier wird auf eine thermokonstante Heizplatte gelegt und im Abstand von 50 mm UV bestrahlt (Camag Universal UV Lampe, $\lambda = 350$ nm). Um guten Kontakt zwischen Papier und Heizplatte zu gewährleisten, werden die Scheibchen mit Stahlringen beschwert. Maiskeimöl wurde drei und Sonnenblumenöl zwei Stunden bei 72 ° C bestrahlt. Vor der Oelimprägnation können die Filtrierpapiere auch mit anderen Lösungen vorimprägniert und getrocknet werden; in unserem Fall waren wäßrige Kupfersulfatlösungen und Kupferpektinatlösungen interessant. Werden z. B. auf ein Rundfilter 1 ml einer 2%igen Pektinlösung mit 67 ppm Kupfer aufgebracht und nach dem Trocknen (staubfreie Luft!) 500 mg Oel, so erhält man 2,68 γ Cu per g Oel.

B. Schütteltechnik: An 30 ml Reagenzgläser mit Schraubverschluß werden auf halber Höhe Glasröhrchen von 10 mm und 150 mm Länge angeschmolzen. Die Gläser werden dann mit 5 g Oel und 10 ml Wasser, bzw. Kupfersulfatlösung oder 2% Kupfer-Pektinatlösung gefüllt und in einem thermokonstanten Schüttelapparat (Gallenkamp Orbital Incubator JH-400) 24 Stunden bei 50 ° C in horizontal liegender Stellung geschüttelt (⌀ orbit 32 mm, 200 orbits per Minute). Die Luftzufuhr erfolgt durch die vertikal nach oben mündenden angeschmolzenen Röhrchen. Um Spritzverluste zu vermeiden, werden die Röhrchen mit Gummischläuchen verlängert, deren Enden am oberen Deckel des Schütteltherm

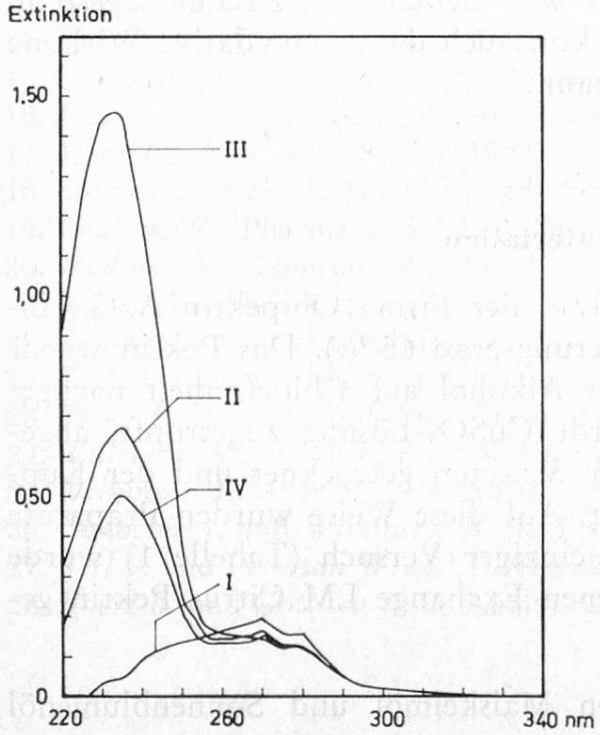

Abbildung 1. UV-Differenz-Spektren von UV bestrahltem Maiskeimöl.
I. unbehandelt.
II. 3 Stunden bestrahlt bei 72 ° C ohne Zusätze.
III. 3 Stunden bestrahlt bei 72 ° C mit 1,6 Cu/g Oel (aus $CuSO_4$-Lösung).
IV. 3 Stunden bestrahlt bei 72 ° C mit 2,68 Cu/g Oel (aus Cu-Pektinatlösung).

Tabelle 1

Autoxydation von Maiskeimöl bei UV-Bestrahlung und $CuSO_4$ resp. Cu-Pektinat-Zusätzen (Filtrierpapiertechnik)

Behandlung	Cu γ/g Oel	Pektin mg/g Oel	Cu γ/g Pektin	Extinktion 235 nm	
—	—	—	—	0,042	unbehandelt
3h 72 °C UV	—	—	—	0,680	
3h 72 °C —	1,60	—	—	0,310	Papier vorimprägniert mit wäßriger $CuSO_4$-Lösung
3h 72 °C UV	0,52	—	—	1,08	
3h 72 °C UV	1,60	—	—	1,45	
3h 72 °C UV	2,68	—	—	2,0	
3h 72 °C UV	0,52	40	13	0,462	Papier vorimprägniert mit Cu-Pektinatlösung
3h 72 °C UV	1,60	40	40	0,502	
3h 72 °C UV	2,68	40	67	0,494	
3h 72 °C UV	17,2	40	430	0,540	
3h 72 °C UV	—	40 (Citrus)	—	0,450	

Heftpflaster befestigt werden. Diese Methode ist mühsamer und langsamer als die Filtrierpapiertechnik und wurde lediglich zur Kontrolle derselben eingesetzt.

Messung der Oxydation: Wir entschlossen uns für die UV-Differenz-Absorptionsanalyse nach *Hadorn* und *Zürcher* (7), bei welcher als Maß für die Autoxydation die entstandenen Dienbanden gemessen werden. Die Methode eignet sich für die beschriebene Filtrierpapiertechnik besonders gut, weil nach beendeter Behandlung das Filtrierpapier direkt mit Isooctan extrahiert und die Lösung spektrofotometriert werden kann. Dazu wird der Rundfilter in einen 500 ml Schlifferlenmeyer gebracht, mit 100 ml Isooctan (Merck 4718 «für UV-Spektroskopie») übergossen und eine Stunde magnetisch gerührt. Anschließend wird eine aliquote Menge volumetrisch 1 : 5 mit Isooctan verdünnt und die Extinktion dieser Lösung im Bereich von 220 bis 340 nm (Zeiss PMQ 11) gegen eine Modelllösung von 0,25 % Methylstearat (puriss Fluka) in Isooctan gemessen. Bei der Schütteltechnik müssen von der Oelphase (eventuell nach Zentrifugation) 100 mg in einen 100 ml Meßkolben eingewogen werden, der dann mit Isooctan zur Marke gefüllt wird. Die Bestimmung der Peroxydzahl erfolgte nach einer Standardvorschrift (8).

Resultate

Maiskeimöl: Abbildung 1 zeigt einige UV-Spektren von behandeltem und von nicht behandeltem Maiskeimöl. Die von *Hadorn* und *Zürcher* (7) beobachte-

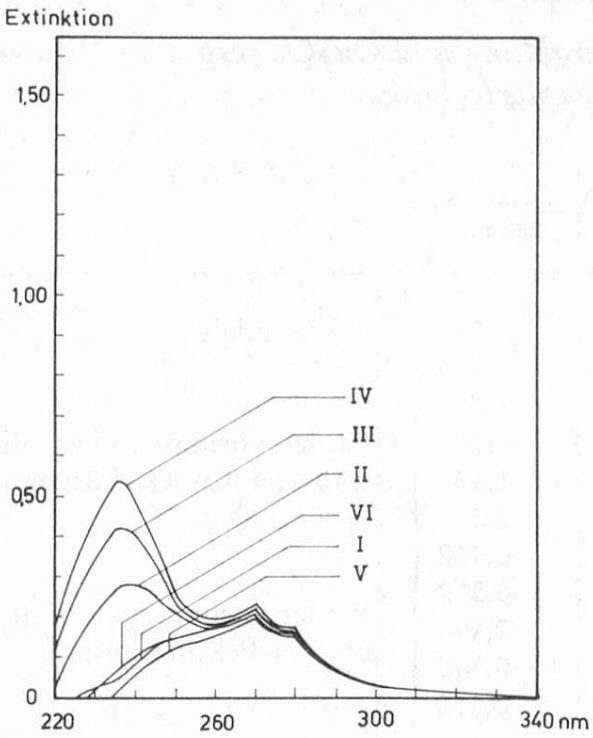

Abbildung 2. UV-Differenz-Spektren von emulgiertem Maiskeimöl: 5 g Oel 24 Stunden bei 50 °C geschüttelt mit 10 ml dest. Wasser oder Cu-Lösungen.

I. unbehandelt.
II. dest. Wasser.
III. $CuSO_4$-Lösung: 0,52 γ Cu/g Oel.
IV. $CuSO_4$-Lösung: 2,68 γ Cu/g Oel.
V. Cu-Pektinatlösung: 0,52 γ Cu/g Oel.
VI. Cu-Pektinatlösung: 2,68 γ Cu/g Oel.

ten Dienbanden (im Text bei 230 nm liegend beschrieben, in den Abbildungen aber eher bei 240 nm erkennbar) treten hier sehr deutlich mit einem Maximum bei 235 nm auf. Dieselben und weitere Resultate sind in Tabelle 1 gegeben, wobei die Extinktion bei 235 nm als Maß der Oxydation anzusehen ist. Die Resultate zeigen deutlich die starke Wirkung der UV-Strahlung, sowie die prooxydative Wirkung von Kupfer-Ionen und ebenso deutlich, wie Pektin von selbst hohem Kupfergehalt die Oxydation abbremst. Ungeachtet der Kupferkonzentration findet man bei dem in Anwesenheit von Apfel- und Citruspektin behandelten Oel immer

Tabelle 2

Peroxydzahlen von emulgiertem Sonnenblumenöl: 5 g Oel 24h bei 50 ° C geschüttelt mit 10 ml dest. Wasser oder Cu-Lösungen

Geschüttelt mit	γCu/g Oel	Peroxydzahl	
—	—	1,9	(unbehandelt)
dest. Wasser	—	21,0	
$CuSO_4$-Lösung	0,26	39,5	
$CuSO_4$-Lösung	1,36	48,1	
Cu-Pektinat-Lösung	0,26	12,5	
Cu-Pektinat-Lösung	1,36	7,0	

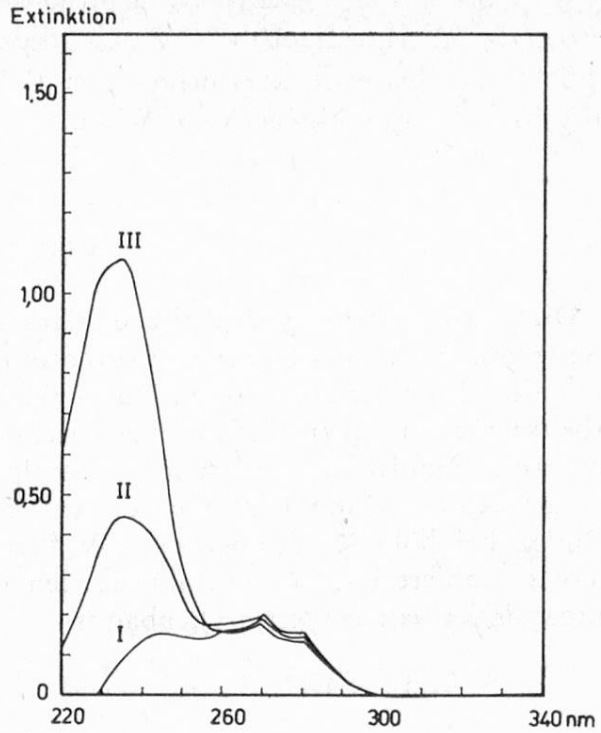

Abbildung 3. UV-Differenz-Spektren von UV bestrahltem Sonnenblumenöl.

I. unbehandelt.
II. 2 Stunden bestrahlt bei 72 °C mit 2,68 γ Cu/g Oel. (Cu-Pektinatlösung).
III. 2 Stunden bestrahlt bei 72 °C ohne Zusatz.

ungefähr dieselbe Extinktion, die sogar unter derjenigen des ohne Zusatz bestrahlten Oeles liegt. Auch die Resultate des Schüttelversuches (Abbildung 2) zeigen eine antioxydative Wirkung des Pektines. Beim Schütteln mit wäßriger Kupfersulfat-Lösung, mit destilliertem Wasser und mit kupferhaltigen Pektinlösungen nimmt die Extinktion in dieser Reihenfolge ab. Es muß deshalb angenommen werden, daß das Pektin auch im Oel bereits sich befindende Schwermetallkationen zu sequestrieren vermag (synergistische Wirkung).

Ein Vergleich der Extinktionswerte mit denjenigen von Tabelle 1 oder Abbildung 1 zeigt übrigens auch, daß der Einfluß von 3stündiger UV-Bestrahlung bei 72 ° C viel stärker ist als von 24stündigem Schütteln bei 50 ° C. Uebrigens ist die Reproduzierbarkeit der Schüttelmethode schlechter als die der Filtrierpapiermethode. Im ersten Fall erhält man für an verschiedenen Tagen ausgeführte Versuche eine Streuung der Extinktionswerte von rund 10 %; im zweiten Fall liegt die Reproduzierbarkeit innerhalb ca. 20 %.

Sonnenblumenöl. Dieses Oel ist viel empfindlicher als das Maiskeimöl. Aus den Spektren (Abbildung 3) geht hervor, daß ohne Cu-Zusatz bei nur 2stündiger Bestrahlung eine Extinktion erhalten wird, die etwa der Extinktion des Maiskeimöles nach 3 Stunden und 0,52 γ Cu/g Oel entspricht. Eine Vorimprägnierung des Papiers mit Cu-Pektinat (2,68 γ Cu/g Oel) reduziert trotz des übertriebenen Cu-Gehaltes des Pektines (67 ppm) die Extinktion auf den Wert, den auch mit Pektin beschütztes Maisöl aufweist.

Mit Sonnenblumenöl wurde auch ein Schüttelversuch mit Bestimmung der Peroxydzahl durchgeführt. Auch diese Resultate (Tabelle 2) bestätigen, daß Schütteln selbst mit kupferhaltiger Pektinlösung weniger Oxydation verursacht als Schütteln mit destilliertem Wasser.

Zusammenfassung

Die antioxydativ synergistische Wirkung von Pektin gegenüber der Fettoxydation konnte mit zwei verschiedenen Oxydationstechniken und zwei verschiedenen Analysenmethoden demonstriert werden. Dabei wurde eine schnelle, einfache und reproduzierbare Arbeitsweise zur quantitativen Ermittlung der Wirkung von Pro- und Antioxydantien enwickelt. Rundfilter werden mit einer Lösung der zu prüfenden Substanz imprägniert und getrocknet. Dann wird Oel auf den Filter aufgebracht und während einer bis drei Stunden bei höherer Temperatur UV bestrahlt. Das Filtrierpapier wird dann mit Isooctan extrahiert und im Extrakt werden direkt (evtl. nach Verdünnung) die durch die Autoxydation entstandenen Dienbanden mittels UV-Differenz-Spektrometrie (7) gemessen.

Résumé

Les propriétés antioxydatives de la pectine ont pu être démontré. Une méthode simple, rapide et quantitative pour la détermination de l'activité des agents pro- ou antioxydatives a été développée. Selon cette méthode un papier filtre est impregné avec une solution de l'agent à examiner. Après séchage le papier est impregné avec de l'huile et irradié avec de la lumière ultraviolette pendant une à trois heures à une température élevée. Le papier est ensuite extrait avec de l'isooctane. Dans cet extrait des bandes de diènes provenantes de l'autoxydation peuvent être mesuré directement avec une méthode de spectrométrie ultraviolette différentielle (7).

Summary

Pectin could be shown to be an effective synergistic antioxydant towards fat oxydation. A single, quick and quantitative test for the activity of pro- and antioxydative agents was developed. It consists in impregnating a filter paper with the dissolved agent, drying and reimpregnating with oil. The filter paper is then UV irradiated at a higher temperature. After 1 to 3 hours irradiation the filter paper is treated with isooctane to extract the oil. Dienic compounds formed through oxydation can be dertermined directly in the extract by differential UV-spectrometry (7) and are a measurement of the degree of oxydation.

Literatur

1. *Deuel H., Hutschneker K., Stutz E.* und *Frederiks J. C.:* Helv. Chim. Acta **40**, 2009 (1957).
2. *Braconnot H.:* Ann. chim. et phys. **30**, 96 (1825).

3. *Waldron-Edward D.* und *Paul T. M. & Skoryna S. C.:* Nature **205**, 1117 (1965).
4. *Joseph G. H.:* Medicine (Mex) **39**, 221—3 (1959).
5. *Anon.:* Citrus in Medicine **2**, August 1963.
6. *Russel G.* und *Hart P. J.* (1958): im Handbuch der Lebensmittelchemie II/2, 107 (1967).
7. *Hadorn H.* und *Zürcher K.:* Mitt. Lebensm. Unters. und Hygiene **57**, 27 und 189 (1966).
8. Nederlands Normalisatie Instituut, Normblad NEN 1046.

Note préliminaire sur l'utilisation de l'électrophorèse à haute tension comme technique complémentaire d'identification des colorants hydrosolubles

N. Tonet
Institut d'Hygiène et d'Epidémiologie, Bruxelles 5

Nous exposons ici les résultats d'une étude effectuée dans le cadre d'une Bourse Médicale du Conseil de l'Europe.

Nous remercions cette Organisation et les personnes qui ont permis la réalisation de ce travail en octobre 1968 au Laboratoire Cantonal de Genève dirigé par Monsieur *Ch. Berner.*

L'expérience du contrôle des colorants utilisés en alimentation indique que lorsqu'il s'agit d'une substance colorante extraite d'un aliment, aucune technique d'identification prise isolément ne peut aboutir à une certitude absolue.

C'est, dans ces conditions, la conjonction de plusieurs techniques qui seule permet avec sécurité l'identification du colorant.

Parmi les raisons motivant ce point de vue, il faut citer tant la grande multiplicité des colorants actuellement sur le marché que leur similitude chimique. Enfin, il est à remarquer que l'analyste est souvent amené à identifier des colorants dont la purification parfaite n'a pu être obtenue (par pénurie de substance notamment); les impuretés résiduelles rendent alors imprécises des techniques qui, elles-mêmes, sont réputées précises. Les importantes modifications du comportement chromatographique d'un colorant, par la présence dans l'échantillon de traces seulement de gélatine, constituent un exemple étayant cette affirmation.

Souvent aussi la courbe d'identification spectrophotométrique d'un colorant est perturbée sous l'influence d'arômes dont l'échantillon n'a pu être totalement débarrassé.