

Philipps-Universität Marburg

Fachbereich Chemie

Übungen im Experimentalvortrag

Leitung: Dr. J. Butenuth; Dr. E. Gerstner, Prof. Dr. H. Perst

Protokoll zum

Experimentalvortrag zum Thema

OBST

Vortrag vom 17.06.1999

Vorgelegt von:

Christiana Stute

Schwanallee 46

35037 Marburg

Inhalt:

- 1. Allgemeine Einführung**
- 2. Reifung**
- 3. Vitamine und Mineralstoffe**
- 4. Farb- und Aromastoffe**
- 5. Pektine**
- 6. Obstprodukte**
- 7. Literatur**

1. Einleitung:

Als Obst bezeichnet man die Früchte, beziehungsweise Scheinfrüchte, sowie Samen kultivierter und wildwachsender, mehrjähriger Pflanzen, die roh verzehrbar sind. Damit grenzt sich das Obst gegenüber dem Gemüse ab, welches von einjährigen Pflanzen abstammt. Man gliedert Obst allgemein in Steinobst, Kernobst, Beerenobst, Schalenobst und Südfrüchte ein.

Der Name Obst leitet sich wahrscheinlich von dem althochdeutsche Wort *obaz* ab, welches Beikost bedeutet und früher für alle Nicht-Hauptgerichte benutzt wurde.

Die Hauptbestandteile des Obstes, deren Zusammensetzung je nach Obstart und Obstsorte stark schwanken kann, sind die Zucker, hierbei vor allem Glucose, Fructose und Saccharose. Ein Apfel enthält z.B. 1,8% Glucose, 5% Fructose und 2,4% Saccharose. Weitere Hauptbestandteile sind Polysaccharide z.B. Pektin und die organischen Säuren, die auch Bestandteile des Aromas sind.

Die Bedeutung des Obstes für unsere Ernährung liegt hauptsächlich in seinem Gehalt an Vitaminen, Mineralstoffen und Spurenelementen. Polysaccharide, wie Cellulose und Pektin, sind wichtig als Ballaststoffe die einen anregenden Einfluß auf die Darmtätigkeit haben. Wichtig sind auch die den Stoffwechsel anregenden Geschmacks und Geruchsstoffe sowie die Fruchtsäuren, welche für den erfrischenden und appetitanregenden Geschmack verantwortlich sind. Zudem spielen auch die Farbstoffe eine entscheidende Rolle, da die optische Erscheinung des Obstes unsere Entscheidung beim Kauf beeinflusst. Demgegenüber treten die kalorien Nährstoffe in ihrer Bedeutung zurück.

In diesem Vortrag werde ich deswegen die kalorien Bestandteile nicht behandeln, sondern mich auf die ernährungsphysiologisch wichtigen Bestandteile beschränken, sowie einige Verarbeitungsmöglichkeiten kurz aufzeigen.

2. Reifung

Entscheidend für den Verzehr des Obstes ist der Reifezustand. Man unterscheidet hierbei die Pflückreife und die Genußreife. Als Pflückreife bezeichnet man den Zeitpunkt, an dem die Entwicklung der Frucht soweit vorangeschritten ist, das sie stoffwechselphysiologisch selbständig existent ist. Vor diesem Zeitpunkt ist die Frucht ernährungsphysiologisch von der Mutterpflanze abhängig. Die Genußreife ist, bei vielen Früchten nach einer gewissen Zeit der

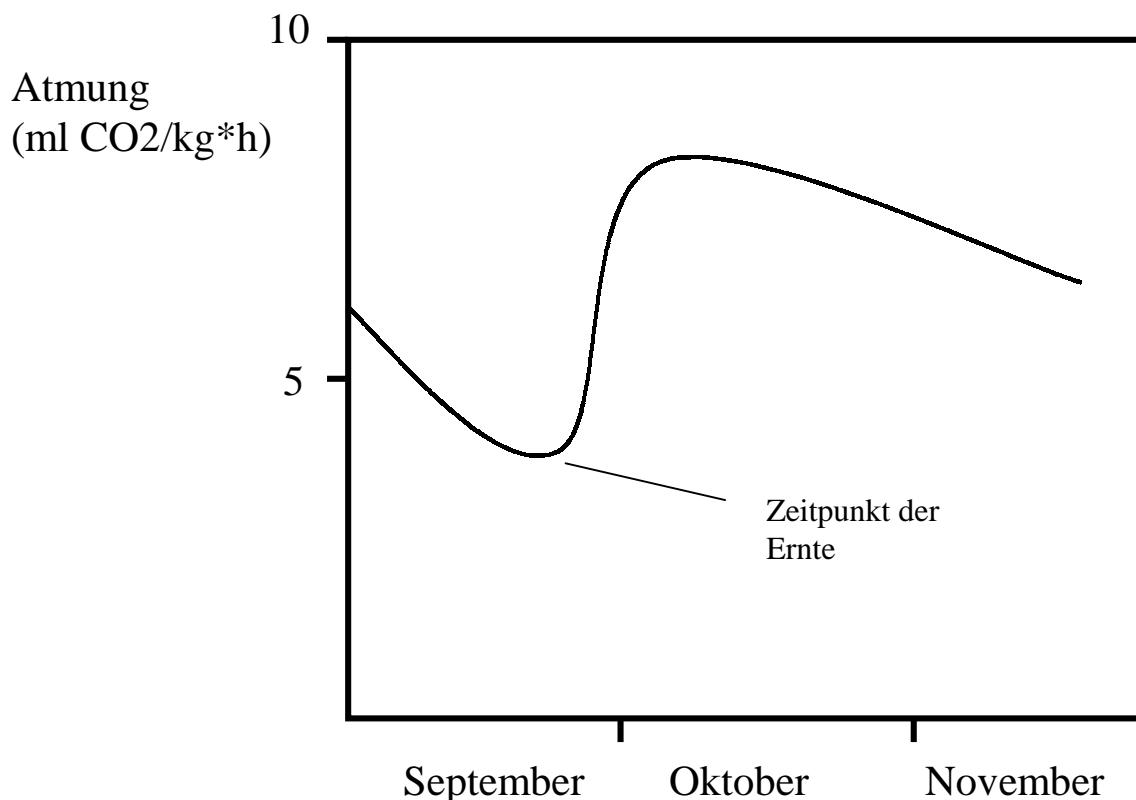
Nachreife getrennt von der Mutterpflanze, dann erreicht, wenn ein harmonischer, frucht-typischer Eindruck hervorgerufen wird.

Die Regulation der Reifung erfolgt über verschiedene Klassen von Phytohormonen, die die Reifung sowohl beschleunigen als auch verzögern können. Gibberelline und Cytokine verzögern die Reifung und Alterung während Ethylen die Reifung beschleunigt.

Während der Reifung werden die Früchte in der Regel weich. Außerdem nimmt die Süße des Obstes zu und es sind Farb- und Aromaveränderungen zu beobachten. Bedingt wird dies zum einen durch eine Änderung der Stoffwechselwege. Indem zum Beispiel bei der Banane die Aldolase und Carboxylaseaktivität stark erhöht wird, im Apfel hingegen die Aktivität des Malatenzym und der Pyruvatdecarboxylase, wird der respiratorische Quotient > 1 . Andere Veränderungen während der Reifung sind die stofflichen Änderungen. Die Stärke verschwindet und wird zu Glucose umgewandelt. Der Pektin Gehalt nimmt ab, wodurch viele Früchte mehlig werden. Außerdem nimmt bei fast allen Früchten (Ausnahme Zitrone) der Säuregehalt ab. Aromastoffe werden nun gebildet. Das Chlorophyll wird abgebaut, während die Synthese von Lycopin, Carotinoiden und Anthocyanen gesteigert wird.

Des Weiteren tritt bei Pflanzen, die nicht an der Mutterpflanze ausreifen, ein Anstieg der CO_2 Entwicklung nach der Ernte ein. Dies wird als Klimakterium bezeichnet und findet z.B. bei Bananen, Äpfeln und Birnen statt.

Klimakterium



Während der Entwicklung der Frucht am Baum kann man mit zunehmendem Wachstum zunächst einen Anstieg der CO₂ - Produktion der Frucht beobachten. Später findet dann ein langsamer Abfall in der CO₂ Entwicklung bis zur Ernte statt. Direkt nach der Ernte ist dann ein Maximum der CO₂ Produktion zu beobachten, welches als Klimakterium bezeichnet wird.

In dem folgenden Versuch wird die Atmung von Bananen durch den Nachweis von CO₂ im entstehenden Gasmisch gezeigt.

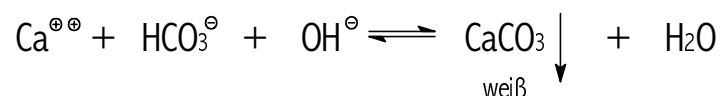
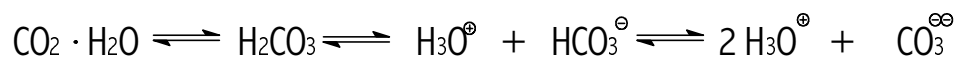
Versuch 1: Atmung von Äpfeln

Geräte: Saugtopf, PVC-Schlauch, Kolbenprober, Dreiwegehahn, Gummistopfen, Demoreagenzglas, Einleitungsrohr, Stativmaterial

Chemikalien: Kalkwasser, Bananen

Durchführung: In den Saugtopf werden 2-3 Bananen gegeben und dann mit dem Dreiwegehahn und dem Kolbenprober verbunden. Es ist darauf zu achten, daß die Apparatur dicht ist. Die gesamte Apparatur läßt man einige Zeit bei Zimmertemperatur stehen. Nach einigen Tagen ist am Kolbenprober eine Gasentwicklung zu beobachten. Diese kann stark variieren. Ein Teil der entwickelten Gasmenge wird über den Dreiwegehahn in das Kalkwasser eingeleitet. Dieses zeigt eine deutliche Trübung. Als Blindprobe kann normale Raumluft durch das Kalkwasser geleitet werden.

Auswertung:



Die Ursachen hierfür sind noch nicht völlig untersucht, aber folgende Gründe sind wahrscheinlich:

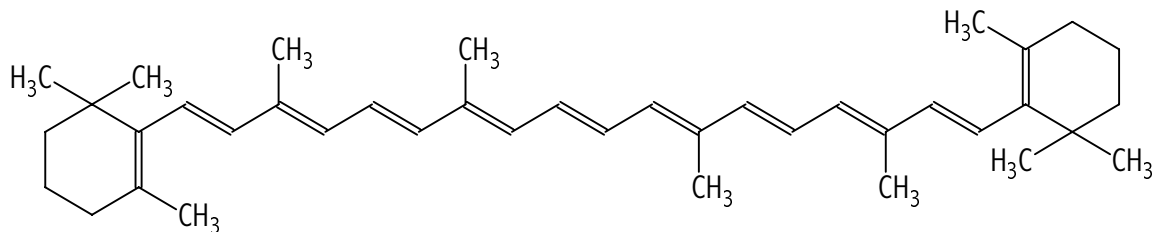
- Änderung der Permeabilität der Schale für Gase ,
- gesteigerte Proteinbiosynthese
- Decarboxylierung von Pyruvat
- Entkopplung von Atmung und Phosphorylierung
- Abnahme der Photosyntheseaktivität

3. Vitamine und Mineralstoffe

Als Vitamine bezeichnet man niedermolekulare, organische Verbindungen, die für Wachstum, Erhaltung und Fortpflanzung eines Organismus wichtig sind. Der Name wurde 1912 von Funk aus lateinisch *vita* (= Leben) und Amin geprägt, wobei Amin sich auf das als lebensnotwendig erkannte Thiamin bezieht. Der Name wurde auf andere lebensnotwendige Verbindungen ausgedehnt, auch wenn diese keine Amine sind.

Neben Gemüse ist Obst die wichtigste Vitaminquelle. Im Obst sind in größeren Mengen 4 der 13 für den Menschen lebensnotwendigen Vitamine enthalten.

Aus der Vitamin A Gruppe, welche die fettlöslichen Vitamine beinhaltet kommen geringe Mengen des β -Carotins vor, welches ein Provitamin A ist.



β -Carotin

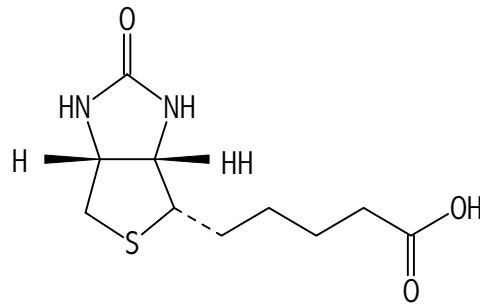
Die fettlöslichen Vitamine können im Gegensatz zu den wasserlöslichen Vitaminen längere Zeit im Organismus gespeichert werden.

Im Körper sorgt Vitamin A dafür, daß Wachstum und Entwicklung normal verlaufen.

Außerdem ist es am Aufbau der Haut und den Schleimhäuten beteiligt und ist wichtig für den Sehvorgang.

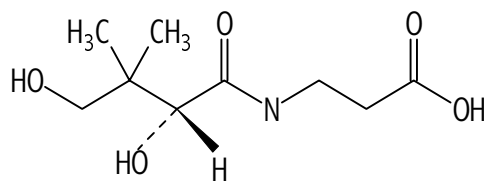
Von der wasserlöslichen Vitamin B Gruppe kommen im Obst nur Biotin und Pantothensäure vor.

Das Biotin ist wie alle anderen Vitamine auch, nur als eines seiner Stereoisomere, nämlich als rechtsdrehendes D-Biotin, physiologisch wirksam.



Im Körper wird es als prosthetische Gruppe der Enzyme, die die Carboxylierung und Decarboxylierung von Substanzen katalysieren, benötigt. Außerdem hat Biotin Einfluß auf die Beschaffenheit der Haut.

Panhotensäure wird in größeren Mengen vor allem im Gelee Royal gefunden.



Im Körper wirkt sie als Vorläufer des Coenzym A

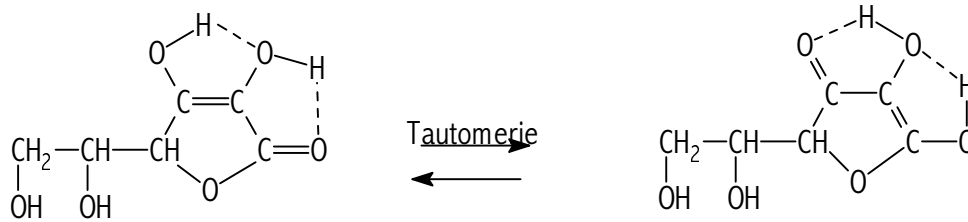
Das Vitamin für das Obst wohl am bekanntesten ist, ist das Vitamin C, welches auch unter dem Namen *Ascorbinsäure* bekannt ist. Dieser Name leitet sich von der Mangelkrankheit Skorbut her. Vitamin C wird somit als *Antiskorbut Vitamin* bezeichnet.

Die schon erwähnte Mangelkrankheit Skorbut ist durch großflächige Blutungen, vor allem Zahnfleischbluten bis zum Zahnausfall, allgemeine Schwäche, Infektionsanfälligkeit, schlechte Wundheilung und Resorptionsstörungen charakterisiert.

Neben frischen Früchten, wobei sich vor allem die schwarze Johannisbeere durch hohen Vitamin C Gehalt hervorhebt (210mg/100g), enthalten auch die Paprika und verschiedenen Kohlarten große Mengen an Vitamin C.

In der Lebensmittelindustrie wird Vitamin C als Antioxidationsmittel genutzt

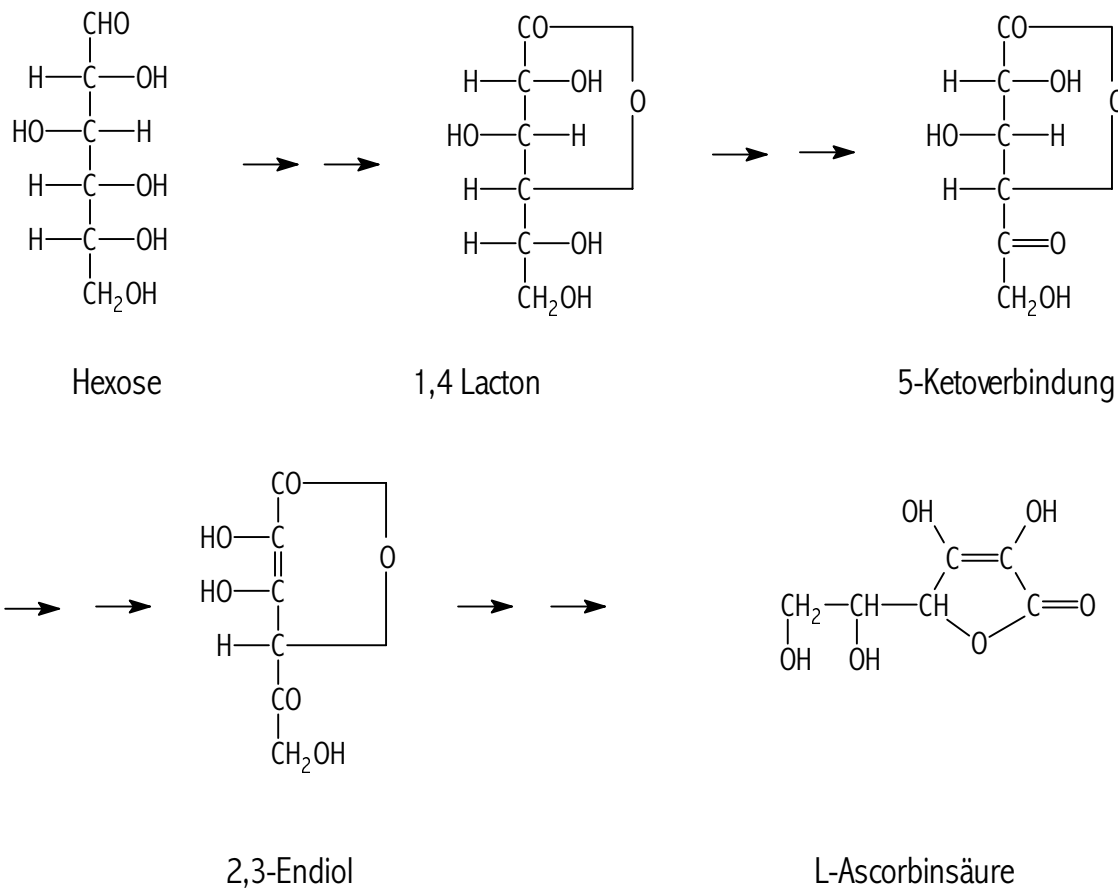
Da das System Ascorbinsäure/Dehydroascorbinsäure ein reversibles Redoxsystem darstellt wird Vitamin C in vielen enzymatisch gesteuerten Prozessen als Co-Faktor genutzt. Das starke Reduktionsvermögen und der saure Charakter werden durch das tautomere Gleichgewicht der Endiolgruppe an den C-Atomen 2 und 3 bedingt:



Diese Tautomerie kann man als intramolekulare Säure Base Reaktion betrachten, bei der es durch Wasserstoffbrückenbindungen zur Ausbildung von 5-Ringchelaten kommt.

Da der Mensch, wie auch alle anderen Primaten sowie Meerschweinchen, Ascorbinsäure nicht selbst synthetisieren kann, muß er Vitamin C in großen Mengen mit der Nahrung aufnehmen. Für einen Erwachsenen sind dies 75-80mg pro Tag. Im Vergleich dazu liegt bei Vitaminen der B Gruppe der tägliche Bedarf bei nur 1-2 mg/Tag. Schwangere oder Raucher sollten wesentlich mehr Vitamin C zu sich nehmen.

Die Ascorbinsäuresynthese geht in dazu befähigten Organismen von Hexosen aus. Der noch nicht vollständig aufgeklärte Syntheseweg sieht vermutlich wie folgt aus:



Man nimmt an, daß nach Oxidation am C-1 und Cyclisierung zum 1,4 Lacton, die 5-Ketoverbindung als Zwischenprodukt auftritt. Diese wird nach Oxidation zum 2,3 Endiol stereospezifisch zu L-Ascorbinsäure reduziert.

Im folgenden Versuch soll der Vitamin C Gehalt von frisch gepreßtem Zitronensaft quantitativ bestimmt werden.

Versuch 2: Quantitativer Vitamin C Nachweis

Geräte: Magnetrührer mit Rührfisch, 250 ml Erlenmeyerkolben, Bürette, Stativmaterial, 10 ml Meßpipette, Trichter, Faltenfilter, Waage, 100 ml Meßkolben,

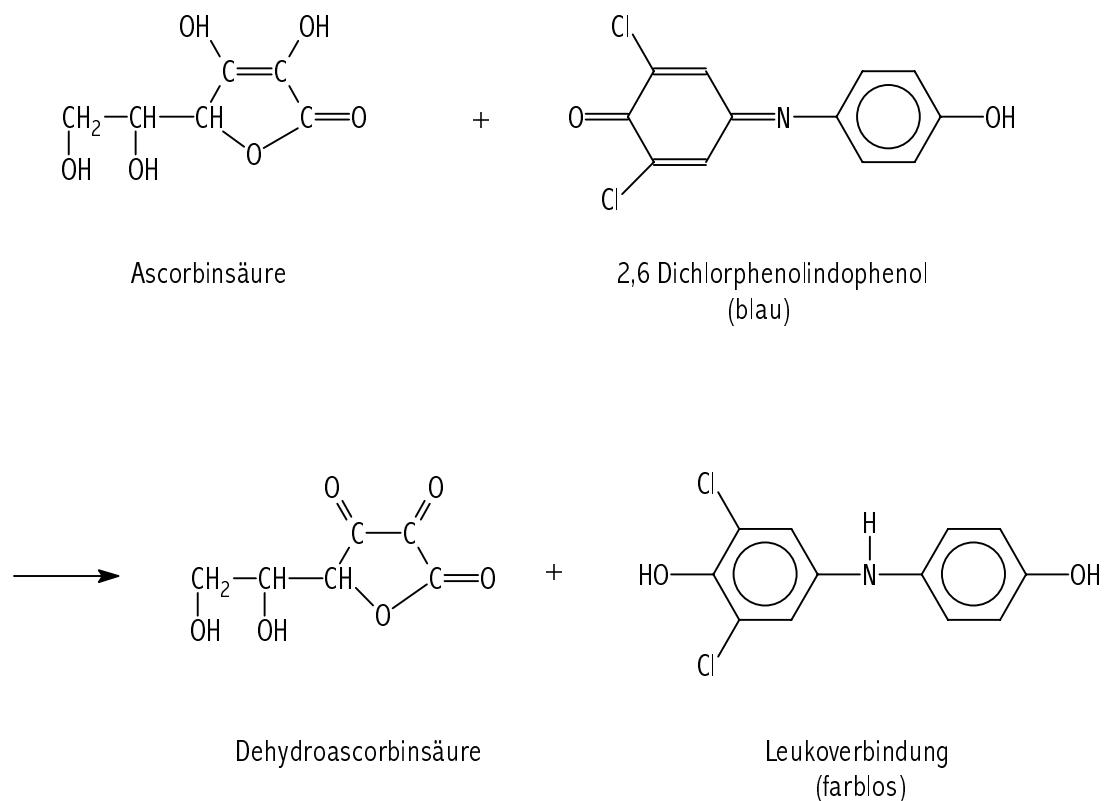
Chemikalien: Zitronensaft, 2,6 Dichlorphenolindophenol (DCPIP), Ascorbinsäure,

Herstellen der DCPIP-Lösung: 50 mg 2,6 Dichlorphenolindophenol werden in 100 ml Wasser gelöst und einige Zeit geschüttelt. Dann wird durch einen Faltenfilter filtriert und das Ganze im Meßkolben auf 100 ml aufgefüllt. Die dunkelblaue Lösung wird im Kühlschrank aufbewahrt.

Titerbestimmung mit reiner Ascorbinsäure: 20 mg der Ascorbinsäure werden in einem Meßkolben mit 25 ml Essigsäure gelöst und auf 100 ml aufgefüllt. 10 ml hiervon werden zur Titerbestimmung titriert.

Durchführung: 10 g eines frisch filtrierten Saftes werden in einem Erlenmeyerkolben auf 150 ml verdünnt und mit der eingestellten DCPIP-Lösung bis zur bleibenden rosa-Färbung titriert.

Erklärung: Durch die reduzierende Wirkung der Ascorbinsäure wird die blaue Lösung unter Bildung der reduzierten Form entfärbt.



Berechnung des Vitamin C Gehaltes:

$$m(\text{Vit C}) = n(\text{DCPIP}) \times \text{Titer} \times \text{Verbrauch DCPIP} \times M(\text{Vit C})$$

$$m(\text{Vit C}) = 1,87 \text{ mmol/l} \times 0,98 \times 0,0181 \times 176 \text{ mg/mmol}$$

$$m(\text{Vit C}) = 5,86 \text{ mg}$$

Mineralstoffe

Der Gehalt an Mineralstoffen und Spurenelementen in Obst ist relativ gering und liegt meist unter 1%. Die in Obst in physiologisch relevanten Mengen vorkommenden Mineralstoffe sind K, Na, P, Ca, Fe und Mg. Im menschlichen Körper haben diese Mineralstoffe folgende physiologische Bedeutung:

Na, K → osmotischer Druck der Körperflüssigkeiten

P, Ca → Knochenbildung

P → Energiehaushalt

Fe → Zentralatom des Hämoglobins

K, Mg → Funktion der Muskel und Nervenzellen

4. Farb- und Aromastoffe

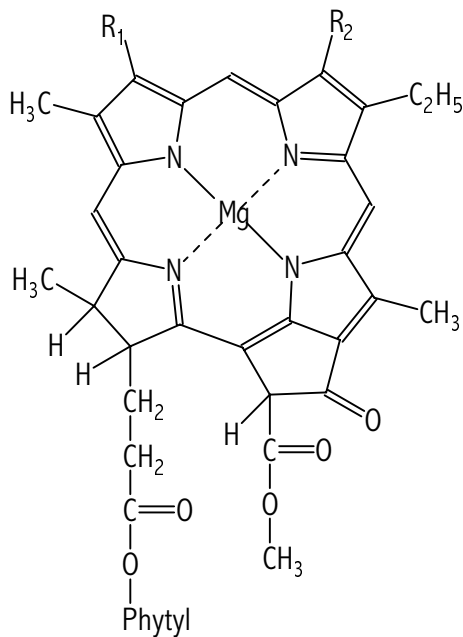
Die Wahl, welches Obst wir kaufen, hängt vor allem davon ab, welchen Eindruck das jeweilige Obst auf uns macht. Hierfür ist entscheidend, daß sowohl die Farbe, als auch das Aroma des Obstes ansprechend auf uns wirken. Sie sind deswegen auch von ernährungsphysiologischen Interesse, da wir das Obst nicht essen, wenn es unappetitlich aussieht oder riecht.

Farbstoffe:

Für die Färbung des Obstes sind hauptsächlich drei Pigmentgruppen verantwortlich. Dies sind:

- Chlorophylle für den Grünwert
- Carotinoide für gelbe oder rote Farben
- Anthocyane für rote oder blaue Farben

Der Name Chlorophyll leitet sich von den griechischen Wörtern *chloros* = gelb-grün und *phyllon* = Blatt ab. Dies weist direkt auf seine bedeutendste Verbreitung als photosynthetisch wirksamer Blattfarbstoff hin. Die Chlorophylle gehören zu den häufigsten und biochemisch wichtigsten Naturstoffen. Im Obst sind sie meist in den noch unreifen Früchten vorhanden (Ausnahmen: Birne, Apfel...) und werden dann mit fortschreitender Reife abgebaut, wobei sie dann auch für den Braunwert verantwortlich sein können.



Chlorophyll a: R1: CH=CH₂ R2: CH₃

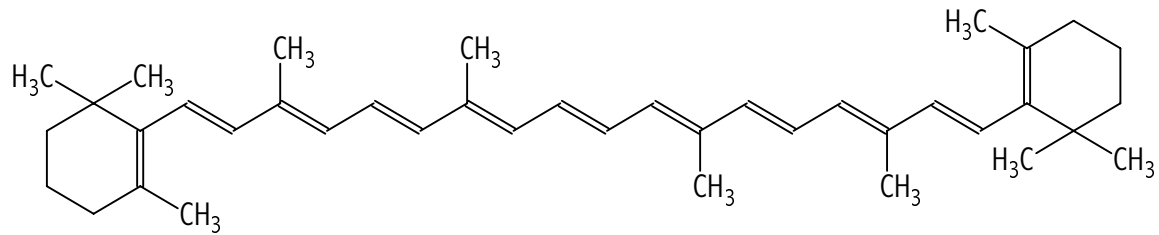
Chlorophyll b: R1: CH=CH₂ R2: CHO

Chemisch gesehen gehören die Chlorophylle zu den Pyrrolfarbstoffen. Hier sind 4 Pyrrolringe am α -C-Atom über 4 Methinbrücken ringförmig verknüpft. Dieser Ring besitzt ein völlig delokalisiertes π -Elektronensystem. Die 4 Stickstoffatome in der Mitte besitzen die Fähigkeit ein Metallion zu komplexieren, welches in diesem Fall Magnesium ist. Außerdem besitzen die Chlorophylle noch einen Phytylrest. Dies ist ein einfach ungesättigter Alkohol, der aus 4 Isopreneinheiten aufgebaut ist.

Verwendung finden die Chlorophylle in der Lebensmittel-, Kosmetik- und Kerzenindustrie als Farbstoff

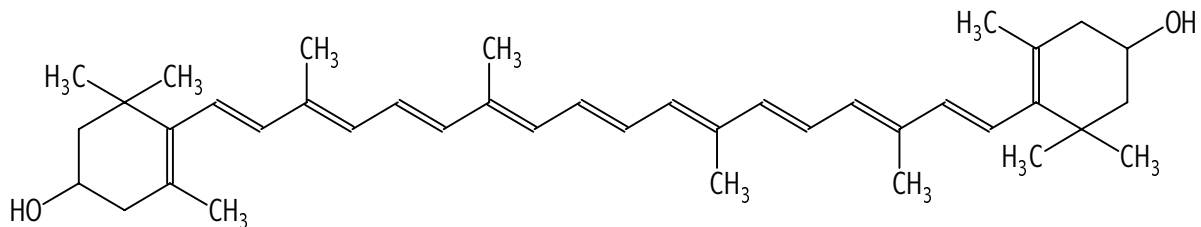
Die Carotinoide sind gelbe, rote bis purpurne, fettlösliche, Stickstoff-freie Farbstoffe, die aus 8 Isopreneinheiten aufgebaut sind und damit zur Stoffklasse der Terpene gehören. Da sie aus 8 Isoprenresten bestehen, bezeichnet man die Carotinoide auch als Tetraterpene. Terpene findet man häufig als Bestandteile von ätherischen Ölen. Bei den Aromastoffen werden wir ein

weiteres Beispiel antreffen. Die Carotinoide werden in die Stoffklasse der Carotine und die der Xanthophylle unterteilt. Die Carotine sind reine Kohlenwasserstoffe:



β -Carotin

während die Xanthophylle außerdem Sauerstoff in irgendeiner Form enthalten:



Zeaxanthin

Die dritte Farbstoffgruppe bilden die Anthocyane. Der Name leitet sich wiederum aus dem Griechischen ab und zwar von *anthos* = Blüte und *kyanos* = blau. Man findet sie in der Regel im Zellsaft gelöst, da sie im Gegensatz zu den beiden vorhergehenden Farbstoffklassen hydrophil sind. Die Chromophoren haben unterschiedliche Strukturen und damit auch unterschiedliche Färbungen, da sie in unterschiedlichen Maße mit Pentosen und Hexosen glykosyliert, sowie mit Säuren acyliert sind. Zunehmende Glykosylierung und Methylierung bewirken eine Rotverschiebung.

In der Lebensmittelfärbung tauchen sie unter der Bezeichnung E163 auf.

Im folgenden Demonstrationsversuch soll der pH bedingte Farbwechsel der Anthocyane demonstriert werden.

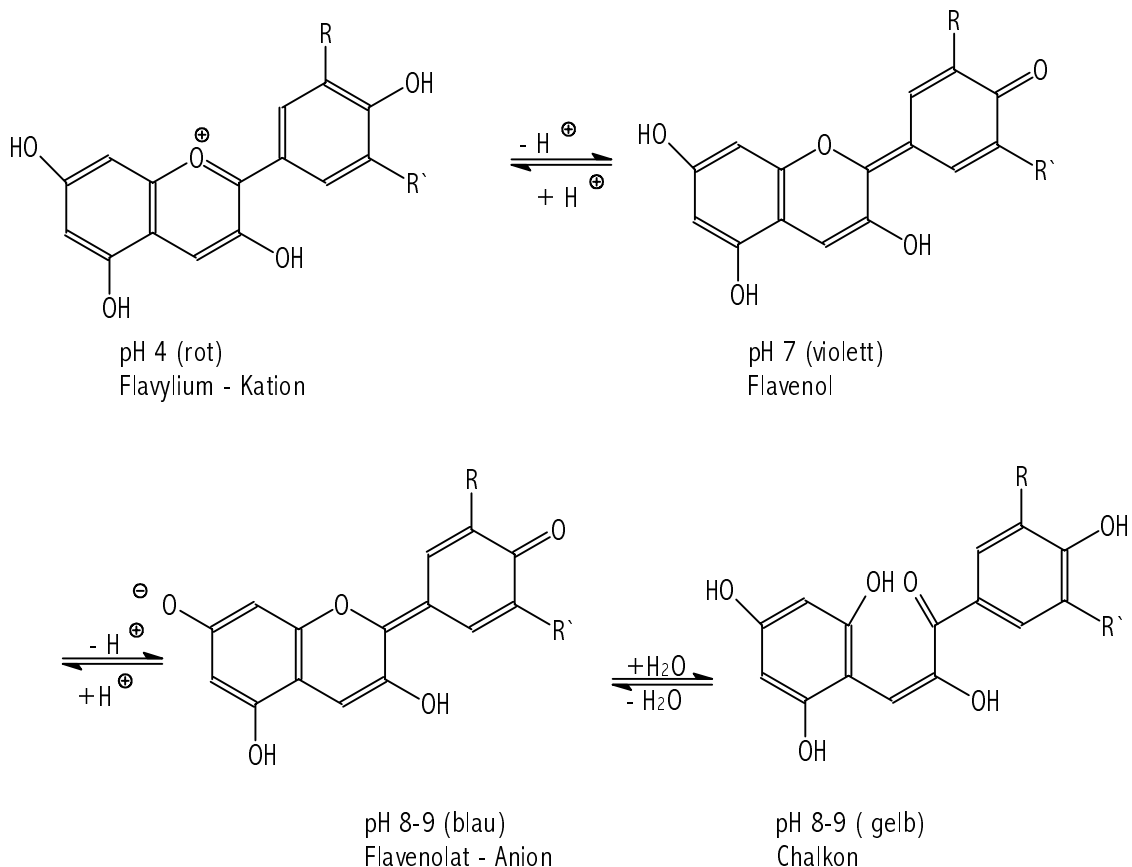
Demonstrationsversuch 1: pH-Abhängigkeit der Anthocyanfarbstoffe

Geräte: Demoreagenzgläser; Reagenzglasständer, Pipetten,

Chemikalien: Schalen von blauen Weintrauben, Natronlauge $c = 2 \text{ mol/l}$, Ammoniak-Lösung $c = 2 \text{ mol/l}$, Salzsäure $c = 2 \text{ mol/l}$

Durchführung: Die Schalen der Weintrauben werden einige Zeit zusammen mit etwas Wasser gekocht, so daß der Anthocyanfarbstoff die Flüssigkeit tief dunkelrot färbt. In den Reagenzgläsern werden Lösungen unterschiedlichen pH-Wertes vorgelegt und dann mit der Pipette einige ml der Farbstofflösung zugegeben.

Erklärung: Im sauren Bereich entsteht das rot gefärbte Kation des Anthocyans. Beim Übergang zum neutralen Milieu bildet sich zunächst die violette Farbbase, indem die 4-Hydroxygruppe deprotoniert wird und die negative Ladung durch ein freies Elektronenpaar am O-Atom des benachbarten Ringes ausgeglichen wird. Außerdem wird am Benzenring eine Doppelbindung ausgebildet. Die Farbvertiefung beruht auf der daraus resultierenden Ausbildung eines chinoiden Systems. Im alkalischen Bereich wird dann durch Deprotonierung der 7-Hydroxygruppe das blaugrüne Flavenolat-Anion oder das gelbe Chalkon durch Ringöffnung gebildet. Eine zunehmende Hydroxylierung bewirkt also im allgemeinen eine Blauverschiebung.



Aromastoffe:

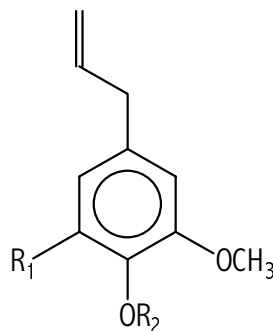
Der Begriff Aroma kommt aus dem lateinischen und bedeutet Wohlgeruch. Er wird nicht für sensorische Eindrücke verwendet die als Süß oder Salzig bezeichnet werden, sondern für komplexere sensorische, Eindrücke die meist von den folgenden Stoffklassen gebildet werden:

- Terpene: tw. als Glykoside, oft treten verschieden Diastomere auf, die unterschiedliche Geruchsnoten verbreiten
- Alkohole
- Aldehyde
- Ester : werden in zerkleinertem Obst, bei dem die Zellen zerstört werden durch Hydrolasen gespalten, wodurch das Aroma verflucht
- Fruchtsäuren: da zu den Hauptbestandteilen gehören in großen Mengen vorhanden, für erfrischenden und appetitanregenden Wohlgeschmack des Obstes verantwortlich (wichtig sind Äpfelsäure, Citronensäure, Chinasäure, Weinsäure und Isocitronensäure)

In der Lebensmittelchemie werden 4 Gruppen von Fruchtaromen unterschieden:

1. von einer Verbindung entscheidend geprägt
2. von mehreren Verbindungen mit einer Hauptkomponente geprägt
3. durch große Anzahl von Verbindungen angenähert
4. nicht befriedigend reproduzierbar

Ein Aroma, welches zur Gruppe 1 gehört, ist das Bananenaroma. Der charakteristische Aromastoff ist das Isoamylacetat. Als Nebenkomponten mit nur geringen Anteil am Gesamtaroma treten noch Ester von Pentanol mit Essigsäure, Propionsäure oder Buttersäure auf, sowie Eugenol, O-Methyleugenol und Elmicin.



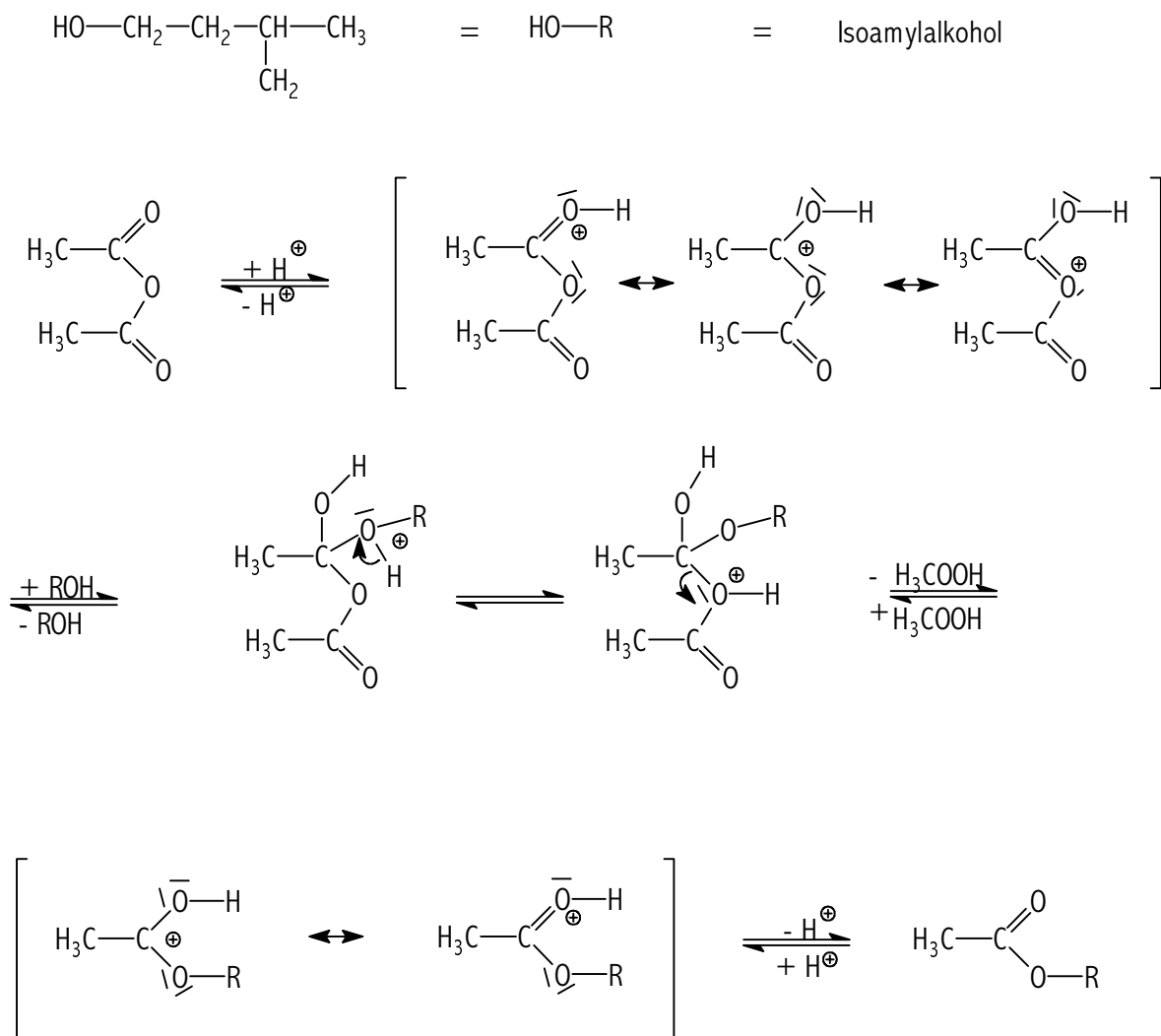
Die Hauptkomponente des Bananenaromas soll im folgenden Versuch hergestellt werden.

Versuch 3: Geruchsprobe bei Fruchtestern

Geräte: Pipetten, Demoreagenzgläser, Petrischale, Bunsenbrenner, Tiegelzange

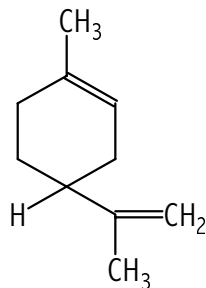
Chemikalien: konz. Schwefelsäure, NaHCO_3 , Isoamyalkohol ($\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$), Essigsäureanhydrid ($\text{CH}_3\text{COOCOCH}_3$),

Durchführung: Je 2 ml des Alkohols und der Säure werden in ein Reagenzglas pipettiert, mit wenigen Tropfen konz. H_2SO_4 versetzt und gegebenenfalls über dem Bunsenbrenner kurz erhitzt. Nach abgeschlossener Reaktion werden die Reaktionsprodukte zunächst in ca. 10 ml Wasser gegeben und geschüttelt. Dann wird die obere, leichtere Phase mit einer Pipette abgenommen und auf das Carbonat gegeben, welches die nicht umgesetzten Alkansäuren in geruchslose Salze umwandelt. Es bleiben die charakteristisch riechenden Ester.

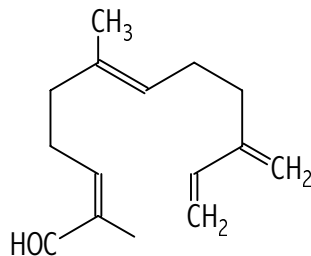


Hierbei handelt es sich um eine A_{AC2} - Reaktion, eine säurekatalysierte Additions-Eliminierungsreaktion. Zunächst wird ein Sauerstoff Atom protoniert wodurch eine mesomerie-stabilisierte positive Ladung am O bzw. C Atom entsteht. Hierdurch kann der Carbonyl –Kohlenstoff leichter von dem neutralen Nucleophil dem Alkohol angegriffen werden. Nun wird durch Elektronenpaarverschiebung ein Molekül Essigsäure abgespalten. Die zurückbleibende mesomeriestabilisierte, positive Ladung wird durch eine Deprotonierung entfernt.

Ein anderes Beispiel für einen Aromastoff ist das Orangenöl. Es ist hauptsächlich in der Schale der Orangen, in geschlossenen Poren zu finden. Hier macht es ca. 0,5% des Trockengewichts aus. Orangenöl wird in der Industrie in größerem Umfang gewonnen, da Orangenschalen in großen Mengen vor allem bei der Saftpressung anfallen. Es wird als Aroma und Riechstoff verwendet. Orangenöl könnte jedoch auch als Lösungsmittel genutzt werden. Es besteht aus einem Gemisch aus Terpenen, Alkoholen, Estern und Aldehyden. Der Hauptbestandteil ist (+)-Limonen (ca.90%).



Für den Orangengeruch jedoch hauptsächlich verantwortlich ist das in geringeren Mengen vorkommende Sinensal:



Beide Substanzen gehören zur Stoffklasse der Terpene. Diese Naturstoffe, die meist in ätherischen Ölen vorkommen sind aus Isopreneinheiten aufgebaut.

Limonen gehört zu den Monoterpenen, Sinensal zu den Sesquiterpenen.

Im folgenden Versuch soll Orangenöl durch Wasserdampfdestillation aus Orangenschalen gewonnen werden.

Versuch 4: Gewinnung von Orangenöl

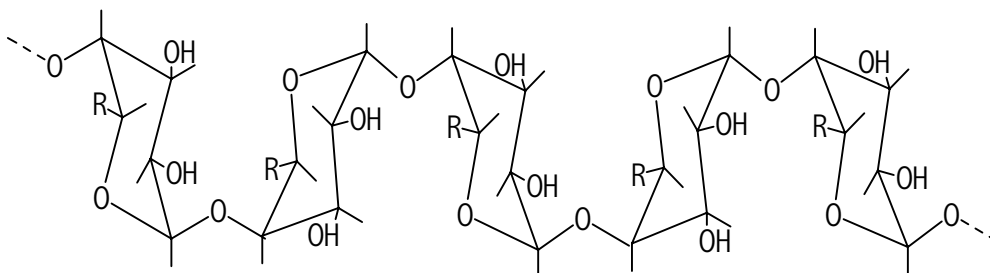
Geräte: Heizpilz, Rührfisch, Magnetrührer, Stativmaterial, Claisenbrücke, 500 ml Kolben, Scheidetrichter,

Chemikalien: Orangenschalen

Durchführung: Die Orangenschalen werden in den Kolben gegeben und mit Wasser bedeckt. Dann wird eine Wasserdampfdestillation durchgeführt. Nach ca. 1 Stunde ist der Vorlagekolben ungefähr zur Hälfte mit einer wässrigen Phase gefüllt auf der sich das Orangenöl als dünne Schicht befindet. Im Scheidetrichter werden die beiden Phasen getrennt und das Orangenöl durch Geruchsprobe identifiziert.

5. Pektine

Der Name Pektin leitet sich vom griechischen *pektos* ab, was verfestigt, geronnen bedeutet und für eine Gruppe hochmolekularer, glykosidischer Pflanzeninhaltsstoffe verwendet wird. Die Pektine bestehen aus Ketten von 1,4 α glykosidisch verbundenen Galacturonsäure-Einheiten. Die Säuregruppen der Galacturonsäure sind in unterschiedlichem Ausmaß mit Methanol verestert. Die Hauptkette ist mit 1-Rhamnose angereichert. Insgesamt besteht die Ketten aus 100 bis 1000 Bausteinen.



Die Pektinlösungen sind hochviskos und müssen daher mit einem schnellen Rührwerk oder nach Vormischen mit 20% der Trockenmasse hergestellt werden. Stabil sind sie in der Regel nur bei pH 3-4. Bei höheren pH Werten werden zunächst die Estergruppen abgespalten.

Später erfolgt dann auch Kettenabbau.

Pektine kommen in der Natur als Gerüstsubstanz in pflanzlichen Zellwänden, hier hauptsächlich in der Mittellamelle, oder gelöst im Zellsaft vor. In der Pflanze regeln sie durch ihre Quellfähigkeit den Wasserhaushalt der Pflanze mit.

Die industrielle Darstellung erfolgt in der Regel aus Apfeltrestern oder Schalen von Zitrusfrüchten durch Extraktion mit verdünnten Säuren bei pH 1,5-3 und 60-100°C. Reinere Präparate erhält man indem man mit Al^{3+} Ionen fällt. Hierbei werden die Ketten umso weniger aufgespalten, je höher die Säurekonzentration und je kürzer die Extraktionszeit ist. Das starke Wasserbindungsvermögen, welches schon die Pflanze nutzt, ist durch die Anwesenheit hydrophiler Gruppen (OH, COOH) bedingt. Die Pektine wirken daher als Polyelektrolyte die stark hydratisiert werden. Dieses Gelbildungsvermögen ist allerdings bei der Saftpressung sehr störend, da dies die Ausbeute stark verringert. Das Pektin wird hier vorher durch Pektinasen abgebaut. Es gibt 2 Gruppen von Pektinasen :

- Pektinesterasen (Abspaltung der Methoxyl Gruppen)
- Pektinhydrolasen/Pektinlyasen (spalten Polygalacturon-Hauptkette)

Verwendung finden die Pektine als E440 in Gelee, Marmeladen, Obstbrandwein, in der Medizin, Pharmazie und Kosmetikindustrie.

Allgemein kann man 2 verschiedene Pektintypen nach dem Grad ihrer Veresterung unterscheiden. Die hochveresterten Pektine haben einen Veresterungsgrad von über 50%. Sie gelieren am besten, wenn eine hohe Zuckerkonzentration vorliegt. Hier muß die Zuckerkonzentration um so höher sein, je mehr Säuregruppen verestert sind und außerdem muß ein niedriger pH-Wert vorliegen. Insgesamt gelieren die hochveresterten Pektine schneller als die andere Gruppe der niedrigveresterten Pektine.

Die niedrigveresterten Pektine besitzen dementsprechend einen Veresterungsgrad von unter 50% und werden durch Verseifung der hochveresterten Pektine gewonnen. Sie werden für zuckerarme Produkte verwendet, da sie schon bei geringen Zuckerkonzentrationen gelieren, dafür aber die Anwesenheit zweiwertiger Kationen benötigen. Der pH- Wert kann außerdem höher liegen, da hier eine Salzbildung erfolgt und nicht die Dissoziation der Pektinmoleküle zurückgedrängt werden muß wie im vorhergehenden Fall.

Versuch 5: Gelierverhalten hoch und niedrig veresterter Pektine

1. Niedrigveresterte Pektine:

Geräte: Magnetrührer mit Kontakthermometer, Rührfisch, Becherglas (250ml), Spatel, 2 Sturzgläser, Einwegspritzen, Stativmaterial

Chemikalien: NV-Pektin (z.B. „Classic AF 703“ der Fa. Herbstreith und Fox KG), Zucker, Zitronensäure (w = 0,5) Calciumchloridlsg. (60 mg/ml),

Durchführung: 2g Pektin werden mit 20g Zucker trocken vermischt und in 120 ml 80°C heißes Wasser gegeben bis das Pektin vollständig gelöst ist. Dann werden weitere 20 g zugesetzt. Mit der Zitronensäure wird ein pH von ca. 3,5 eingestellt. Die Hälfte der Lösung wird in bereitgestellte Sturzgläser gegeben. Der Rest mit ca. 1 ml CaCl₂ Lösung versetzt und ebenfalls in ein Sturzglas gegeben.

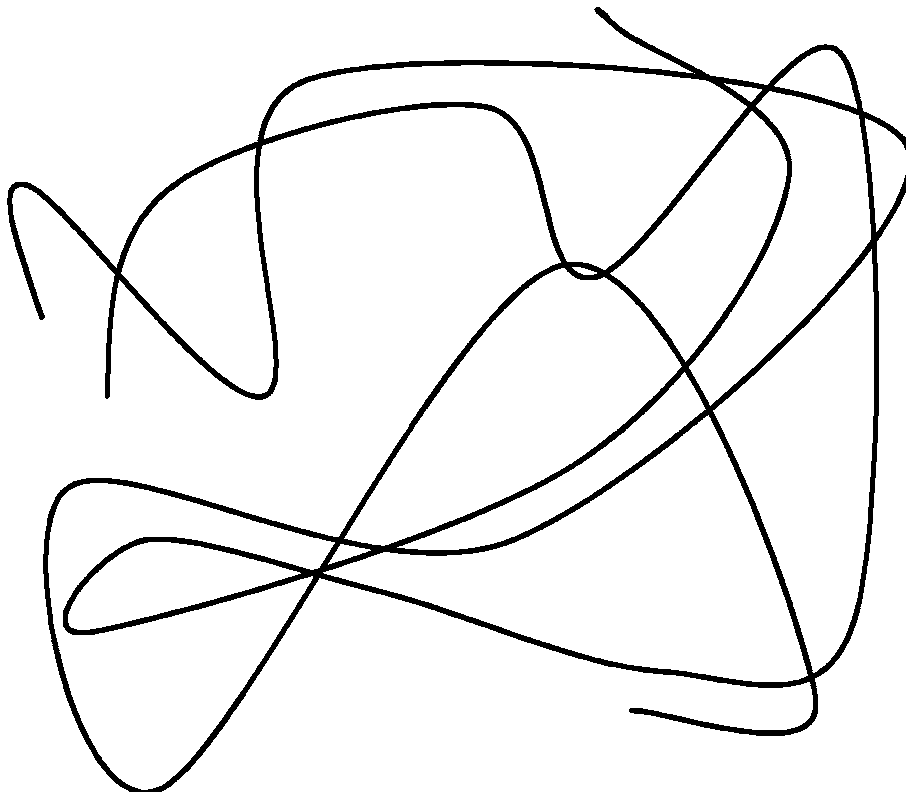
2. Hochveresterte Pektine :

Geräte: s.o.

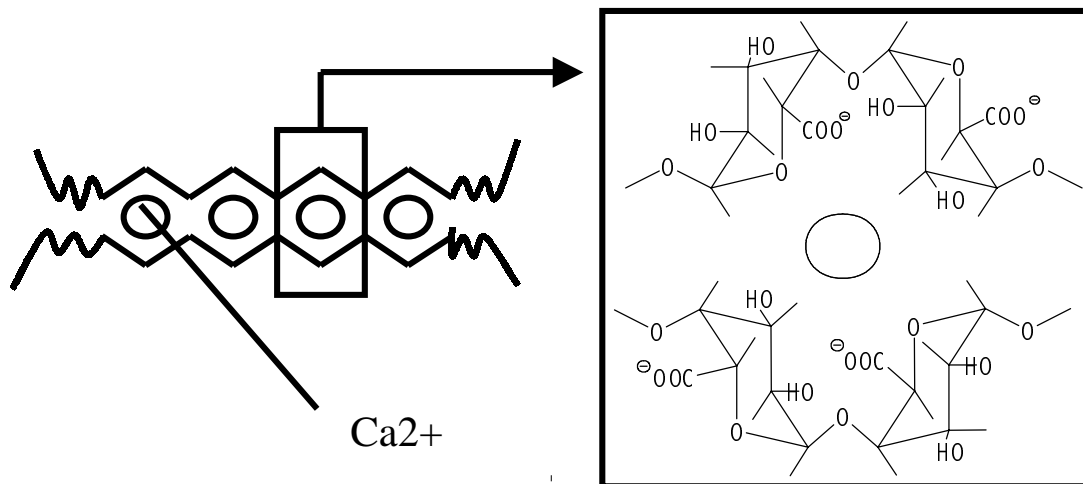
Chemikalien: HV-Pektin (z.B. „Classic CF 201“ Fa. Herbstreith & Fox KG), Zucker, Zitronensäure,

Durchführung: s.o. aber 150 g Zucker und ca. 8 ml Zitronensäure,

Modell des molekularen Netzwerkes eines niedrigveresterten Pektingels

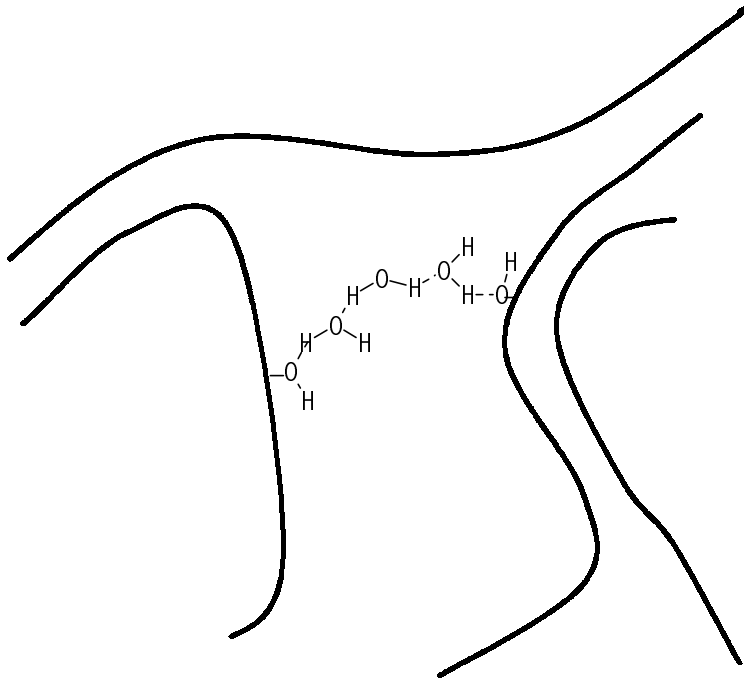


In einem niedrigveresterten Pektingel bildet sich ein 3-D Netzwerk aus, in welches sich Wasser, Zucker und andere gelöste Stoffe einlagern können. Die entstehenden Haftzonen sind nur kurz, da die Estergruppen unregelmäßig angeordnet sind und außerdem die Rhamnosemoleküle einen Knick in der Kette bewirken. Bei näherer Betrachtung zeigt sich die Struktur der Haftzonen.



Die Pektinketten bilden also mit den Calciumionen eine Eierschachtelstruktur, bei denen die Ionen von jeweils 4 Galacturonsäuremolekülen umgeben sind. Die Calciumpektate sind also heteropolare, thermoirreversible Ionen (Haupt-)valenzgele. Im Gegensatz dazu sind die nach dem Säure-Zucker-Mechanismus gebildeten Nebervalenzgele der hochveresterten Pektine thermoreversibel. Die Gelbildung beruht hierbei auf der Ausbildung von durch Van der Waalskräfte oder Dipoleffekte ausgebildeter H-Brücken. Der hohe Zuckergehalt bewirkt einen starken Wasserentzug, d.h. starke Bindung und Orientierung des freien Wassers der Lösung und der Hydrathüllen der Pektine an die Zuckermoleküle. Der Säurezusatz bewirkt eine Zurückdrängung der Dissoziation der noch freien Carboxylgruppen des Pektinmoleküls. Hierdurch wird die ursprüngliche Lösung instabil und die Pektinmoleküle können sich unter Ausbildung eines thermoreversiblen Gelgerüsts durch Mitwirkung von H-Brücken vernetzen.

Nebenvalenzgel hochveresterter Pektine



6. Obstprodukte

Frisches Obst kann auch unter bestimmten Lagerbedingungen bei -1 bis $+2^{\circ}\text{C}$, 80-90% Luftfeuchte und guter Belüftung nur kurzfristig gelagert werden. Dies sind z.B. beim Apfel 4-8 Monate, bei der Erdbeere 1-2 Wochen und bei der Kirsche nur 4-5 Tage. Daher muß eine Möglichkeit gefunden werden Obst auch länger lagern zu können. Hierzu eignen sich die Obstdauerwaren, bei denen man folgende Formen der Haltbarmachung unterscheiden kann:

Konservenart	Prinzip der Haltbarmachung	Geeignete Obstsorten
Obst in Dosen und Gläsern	Hitzeconservierung	Steinobst, Beeren,
Tiefgefrorenes Obst	tiefe Temperaturen unterdrücken mikrobielles Wachstum	Ananas, Apfel, Aprikose, Grapefruit, Erdbeere, Kirsche
Marmelade, Konfitüre, Gelee	Hitzeconservierung, hoher Zuckergehalt	Erdbeere, Kirsche, Brombeere,....
Fruchtsaft	Pasteurisieren, Gefrierkonservierung, Konzentrierung, Trocknung	Orange, Apfel, Trauben, Citrusfrüchte, Kirsche,
Trockenobst	Wasserentzug, Schwefeln	Apfel, Birne, Aprikose, Weintraube

Das Trockenobst stellt hierbei die älteste Form der Haltbarmachung dar. Früher wurde das Obst lediglich in der Sonne zum Trocknen ausgelegt. Heute hingegen wird der Wasserentzug maschinell bei 65-75°C und 15-20% Luftfeuchte durchgeführt. Das anschließende Schwefeln verhindert die enzymatische und nicht enzymatische Bräunung, stabilisiert das Vitamin C und hemmt den Mikrobenbefall.

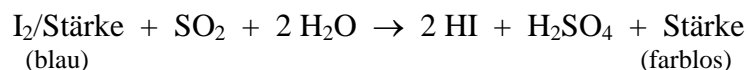
Versuch 6: SO₂-Nachweis in Trockenfrüchten

Geräte: Küchenmixer, Erlenmeyerkolben, Magnetrührer, Rührfisch, Pipette

Chemikalien: I₂/KI-Stärke-Lösung (c(I₂) = 0,05 mol/l), 10 g Trockenfrüchte (geschwefelt),

Durchführung: In einen Erlenmeyerkolben werden 10 g zerkleinerte Trockenfrüchte, 200ml Wasser und etwas Iod-Stärke-Lösung zugegeben. Diese entfärbt sich sofort.

Reaktionsgleichung:



7. Literatur

- Belitz, H.-D.; W. Grosch: Lehrbuch der Lebensmittelchemie; 2. Auflage; Springer Verlag Berlin; 1985
- Beyer/Walter; Lehrbuch der Organischen Chemie; 23. Auflage; S. Hirzel Verlag Stuttgart & Leipzig 1998
- de Rijke P.J. & van der Veer W.; Ascorbinsäure – Quantitative Untersuchungen von Vitamin C; Praxis der Naturwissenschaften Chemie 4/41 1992
- Göttel, W. & Hallstein; H.; Versuche zur Erkennung und Bestimmung von Vitamin C; Praxis der Naturwissenschaften Chemie; 10; 1980
- Heimann, W.; Grundzüge der Lebensmittelchemie; 3. Auflage; Steinkopff Verlag Darmstadt; 1976
- Kaufmann, K. & Rüter, F.; Chemie und biologische Bedeutung der Blütenfarbstoffe; Biologie in der Schule; 43; 1994;
- Kaufmann, K. & Rüter, F.; Herbstliche Laubverfärbung – chemische Grundlagen und biologische Aspekte; Biologie in der Schule; 43; 1994;
- Killeit, U.; Vitamine; Naturwissenschaften im Unterricht Physik / Chemie; 31/5 1983
- Labahn-Lucius, C.; Pektinase bei der industriellen Saftherstellung; Unterricht Biologie; 151, 1991
- Römpp Chemie Lexikon
- Ullmann, Enzyklopädie der technischen Chemie; Urban & Schwarzenberg; München; 1970