

## SPRIEVODNÉ LÁTKY PEKTÍNU (I) KVALITATÍVNE STANOVENIE

M. KALÁB, V ZITKO

Oddelenie glycidov a biochémie Chemického ústavu Slovenskej akadémie vied v Bratislave

Je všeobecne známe, že obchodné pektínové prípravky nie sú čistým pektínom, t. j. kyselinou polygalakturónovou do rôzneho stupňa esterifikovanou metanolom. Za najčastejšie sprievodné látky sa udávajú arabany a galaktany vedľa radu ďalších derivátov glycidov. Uvádza sa, že citrusový pektín sprevádza galaktóza a arabinóza [1]. Ovocie však obsahuje okrem cukrov aj iné látky, o ktorých možno predpokladať, že sa pri priemyselnej výrobe pektínu extrahujú a sprevádzajú pektín celou výrobou až do finálneho produktu. Medzi tieto látky možno zaradiť početné polyfenoly a flavonoidy, ktoré sa bežne súhrnne označujú ako triesloviny. C. J o h n s o n a spolupracovníci [2] sledovali spektrofotometricky fenolické látky v rozličnom ovocí. UV spektrá extraktov, ktoré pripravili, vykazovali maximá pri 280 m $\mu$  a 322—324 m $\mu$ , z čoho usudzovali, že v prvom prípade ide o triesloviny katechínového typu a v druhom prípade o kyselinu chlorogénovú. G. J o h n s o n a spolupracovníci [3] izolovali a identifikovali v broskyniach *d*-katechín, kyselinu chlorogénovú, antokyánový pigment a iné polyfenolické látky. A. H. W i l l i a m s [4] zistil, že z celkového obsahu trieslovinových látok jabĺk pripadá 30 % na kyselinu chlorogénovú, 16,6 % na epikatechín a 33,3 % na 4 rozličné leukoantokyány. Tieto látky študovali aj R. A. C a r t w r i g h t a spolupracovníci [5], J. W o l f [6], M. A. B o k u č a v a a A. M. B e l i n o v i č [7] a iní [8—12]. Polyfenolickými látkami rastlinného pôvodu sa ďalej zapodieľajú práce [13—18, 28].

V predloženej štúdiu sledujeme výskyt polyfenolických látok v rozličných obchodných pektínových prípravkoch. Na ich prítomnosť nás upozornili UV spektrá vodných roztokov pektínov. Tieto látky sme extrahovali a rozdelili pomocou papierovej chromatografie a papierovej elektroforézy. Pokúsili sme sa o identifikáciu jednotlivých zložiek na základe  $R_F$ , fluorescence, niektorých detekčných reakcií a UV absorpčných spektier.

Zaujímali nás najmä rozdiely v obsahu týchto látok v pektínových prípravkoch rozličného pôvodu — v jablčnom, citrusovom a repnom pektíne. K týmto trom základným pektínovým surovinám sa dnes priradujú aj slnečnice, takže v krátkom čase určite vystúpi do popredia otázka, akým spôsobom by sa dali pektínové prípravky rozlíšiť. Predpokladáme, že naša práca upozorní na nové možnosti riešenia tohto problému a že sa stane príspevkom k tomuto riešeniu.

### Experimentálna časť

Pre prácu sme použili tieto obchodné pektínové preparáty: československý výrobok n. p. Lachema („Pektin“), výrobky francúzskej firmy Unipectine v Redone (červená,

zelená, hnedá, fialová, modrá a žltá páska), bulharský jablčný, italský citrusový, švédsky repný a československý repný pektín. Pre porovnanie sme ako pektínovú surovinu sledovali sušené plánky (Východoslovenské konzervárne, n. p., Košice).

UV spektrá vodných pektínových roztokov a etanolových extraktov sme merali spektrofotometrom UVISPEC Hilger so spektrálnou čistotou 5 Å v intervaloch 5 mμ. Na diagramoch sú uvádzané spektrá ako charakteristické závislosti logaritmu extinkcie od vlnovej dĺžky bez ohľadu na absolútne hodnoty. Na prípravu alkoholických extraktov pektínových preparátov sme použili 96 % etanol vyčistený pre spektrofotometrickú analýzu [21].

Papierovú chromatografiu sme uskutočňovali na papieri Whatman 1 vzostupným spôsobom. Pred začatím sme papier s nanesenými vzorkami sýtili cez noc parami rozpúšťadla. Pre papierovú elektroforézu sme použili ten istý druh papiera v Dielovom prístroji. Na dokonalé rozdelenie postačovalo napätie ca 280 V pri prúdech do 10 mA a doba asi 7 hodín.

Na prípravu rozpúšťadlových sústav, tlmivých roztokov a detekčných činidiel sme použili chemikálie čistoty p. a. Používali sme tieto rozpúšťadlové sústavy: *n*-butanol—kyselina octová—voda 4 1 5 [22], 2 % kyselina octová [9] a destilovaná voda [20].

Na detekciu cukrov sme použili tieto činidlá: kyslý ftalan anilínu (D 1) a naftorezorcínol (D 2) [22]. Na detekciu fluoreskujúcich látok sme použili výbojky Philora HPW 125 a tieto činidlá: 0,01 % roztok kyseliny *p*-diazobenzénsulfónovej pripravenej podľa V. Z i t k a [23] (D 3), 2 % roztok síranu železito-amónneho (D 4), 1 % roztok kyanidu draselného (D 5), 1 % roztok dusitanu sodného v 10 % kyseliny octovej (D 6), 2 g sacharózy v 10 ml koncentrovanej kyseliny soľnej a 90 ml 96 % alkoholu (D 7), 0,5 g orcínu a 15 g kyseliny trichlóroctovej, rozpustené 100 ml *n*-butanolu nasýteného vodou (detekcia aromatických aldehydov) (D 8) [24].

Na detekciu sme použili aj v literatúre opísanú reakciu hydroxydu bárnateho (D 9) s kyselinou kávovou [19]. Niektoré škvrny reagovali s borátovým tlmivým roztokom o pH 10,27, ktorý sme tak isto použili ako detekčné činidlo (D 10).

Pri papierovej elektroforéze sme používali borátový tlmivý roztok podľa Sörensen a o pH 8,06.

Pre zmeranie UV spektier jednotlivých zložiek sme škvrny vystrihli a za studena eluovali 96 % etanolom. Za účelom merania UV spektier škvŕn na elektroforegramoch sme škvrny extrahovali destilovanou vodou a spektrá sme korigovali.

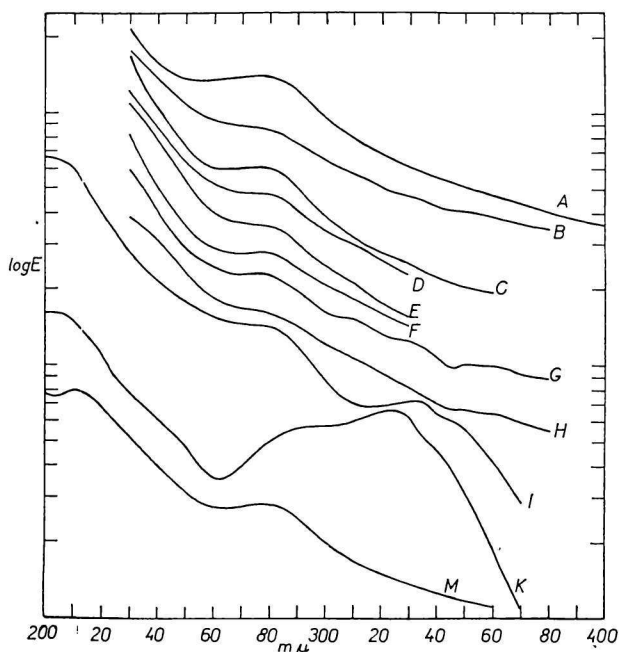
### Výsledky a diskusia

Na obr. 1 sú znázornené UV spektrá vodných roztokov jednotlivých obchodných pektínových prípravkov. Ako vidieť, takmer vo všetkých prípadoch dostávame význačné maximum pri 280 mμ. Spektrum švédskeho repného pektínu má podstatne odlišný priebeh s maximom pri 322 mμ. Pri čistení československého jablčného pektínu premývaním 96 % alkoholom sa maximum pri 280 mμ podstatne znížilo.

Na obr. 2 sú uvedené UV absorpčné spektrá etanolových extraktov jednotlivých pektínov. Najzaujímavejší priebeh má spektrum citrusového extraktu a obidvoch jablčných pektínov (československého a bulharského); prvé s tromi maximami (283, 227 a 205 mμ), druhé s dvoma maximami (280 a 218 mμ). Extrakt zo švédskeho repného pektínu vykazuje veľmi mierne maximum

pri 273  $m\mu$ . Alkoholické extrakty z francúzskych pektínov nejavia význačnejšie maximá — s výnimkou červenej a zelenej pásky (208 a 209  $m\mu$ ).

V ďalšom sme sa pokúsili o chromatografické a elektroforetické oddelenie látok nachádzajúcich sa v etanolových extraktoch. Chromatografia nás upozornila na fluoreskujúce látky a na cukry. V chromatogramoch z extraktov francúzskych pektínov sa fluoreskujúce látky nenachádzali. Iba po nanosení veľkého množstva vzorky sa objavila v chromatograme extraktu zo zelenej a modrej pásky jasnožltá fluoreskujúca škvrna s  $R_F$  0,93 (*n*-butanol—kyselina octová—voda 4 : 1 : 5). UV spektrá týchto škvŕn eluovaných alkoholom boli identické s malým maximom pri 210  $m\mu$ . Na druhej strane alkoholické extrakty francúzskych pektínov obsahovali okrem arabinózy veľké množstvo galaktózy. Pri extrakcii červenej a zelenej pásky horúcim etanolom sa podarilo získať galaktózu v kryštalickom stave. Na základe stanovenia bodu topenia (146 °C) a optickej inaktívnosti usudzujeme, že ide o racemát.



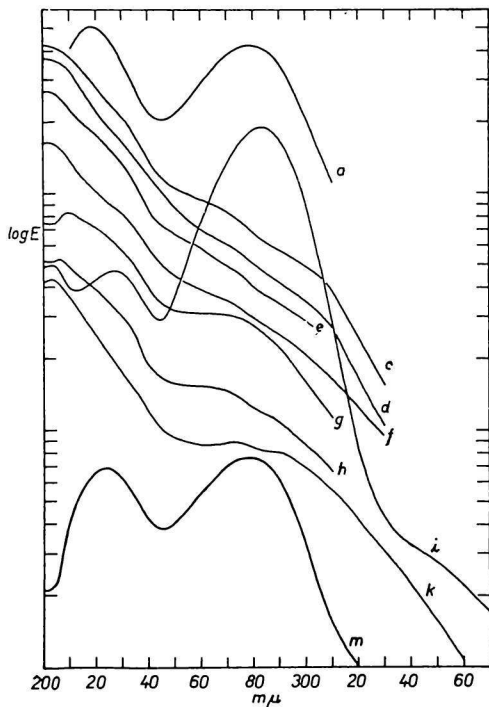
Obr. 1. Charakteristické tvary absorpčných UV spektier vodných roztokov obchodných pektínových prípravkov.

na úsečke: vlnová dĺžka  $\lambda$  v  $m\mu$

na poradnici: logaritmus extinkcie  $\log E$

A — československý jablňný pektín, B — československý jablňný pektín prečistený, C — francúzsky pektín „žltá páska“, D — francúzsky pektín „modrá páska“, E — francúzsky pektín „fialová páska“, F — francúzsky pektín „hnedá páska“, G — francúzsky pektín „zelená páska“, H — francúzsky pektín „červená páska“, I — italský citrusový pektín, K — švédsky repný pektín, M — bulharský jablňný pektín.

Na chromatogramoch alkoholických extraktov z citrusového a bulharského jablčného pektínu sa nevyskytovali nijaké fluoreskujúce škvrny a detekcia činidlami D 3, D 4, D 6, D 9 a D 10 dávala negatívne výsledky, hoci tvar spektier etanolových extraktov i v tomto prípade nasvedčoval prítomnosti polyfenolických látok. Fluoreskujúce látky ostávali v tomto prípade na štarte.



Obr. 2. Charakteristické tvary absorpčných UV spektier etanolových extraktov z pektinových prípravkov.

na úsečke: vlnová dĺžka  $\lambda$  v  $m\mu$

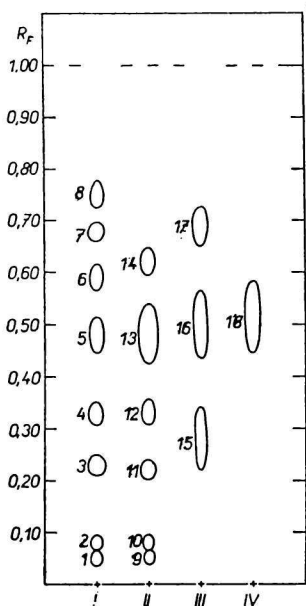
na poradnici: logaritmus extinkcie  $\log E$

*a* — československý jablčný pektín, *c* — francúzsky pektín „žltá páska“, *d* — francúzsky pektín „modrá páska“, *e* — francúzsky pektín „fialová páska“, *f* — francúzsky pektín „hnedá páska“, *g* — francúzsky pektín „zelená páska“, *h* — francúzsky pektín „červená páska“, *i* — italský citrusový pektín, *k* — švédsky repný pektín, *m* — bulharský jablčný pektín.

V chromatogramoch alkoholických extraktov ostatných obchodných preparátov pektínu (československý jablčný, československý repný a švédsky repný pektín) sa vyskytoval rozličný počet fluoreskujúcich látok. Platí to najmä o československom jablčnom pektíne, ktorému sme v ďalšom venovali osobitnú pozornosť a ktorý sme porovnali so sušenými plámkami. I v týchto prípadoch sme na chromatogramoch zistili malé množstvo arabinózy a galak-

tózy. Oveľa pozoruhodnejší však bol rad rôznofarebne fluoreskujúcich škvŕn (tab. 1, obr. 3).

Ako vidieť v tab. 1, charakterizovali sme zistené škvŕny podľa ich fluorescencie v UV svetle, podľa zmeny fluorescencie vplyvom amoniaku, stanovením hodnôt  $R_F$ , reakciami s detekčnými činidlami a stanovením  $\lambda_{\max}$ .



Obr. 3. Chromatogram etanolových extraktov z pektínových prípravkov a planých jablk. Rozpúšťadlová sústava: 2 % kyselina octová. Detekcia a charakteristika jednotlivých škvŕn v tab. 1.

*I* — československý jabľný pektín, *II* — sušené plané jablká, *III* — československý repný pektín, *IV* — švédsky repný pektín.

Pri detekcii v UV svetle menili niektoré škvŕny v parách amoniaku pôvodne modrú fluorescenciu na intenzívne zelenú. Tieto zmeny, ktoré sme pozorovali pri škvŕne č. 5, 13 a 18, pripisujú sa kyseline chlorogénovej [20]. V iných prípadoch, aj keď sa farba fluorescencie vplyvom amoniaku nezmenila, jej intenzita stúpala.

Pozitívne reakcie mnohých škvŕn s kyselinou *p*-diazobenzénsulfónovou (D 3) svedčia o tom, že v uvedených prípadoch ide o fenolické látky. Pozitívne reakcie s D 6 a D 9 poukazujú na prítomnosť kyseliny chlorogénovej alebo iných príbuzných derivátov. Vo väčšine prípadov nepreukazná reakcia s D 4 je zrejme zavinená jej nízkou citlivosťou. Negatívna reakcia s D 5 nasvedčuje neprítomnosti kyseliny galovej, prípadne katechínalátov a negatívna

Tabuľka 1

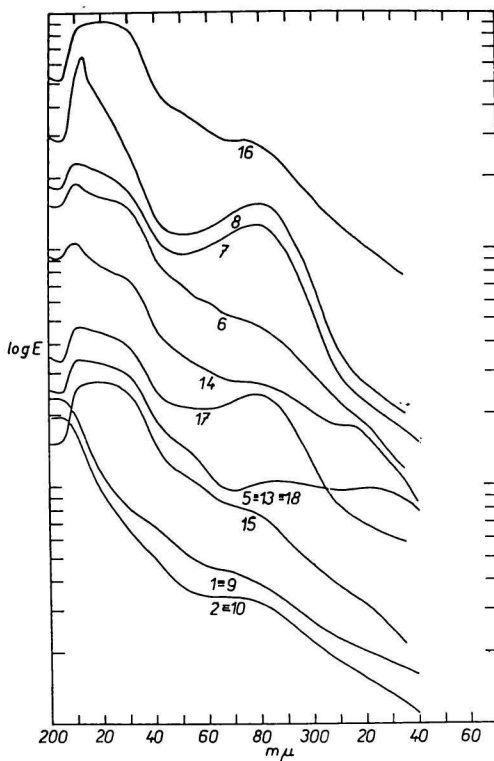
Charakteristiky škvrn získaných papierovou chromatografiou etanolových extraktov z pektínových prípravkov a planých jabĺk

Extrahovaná látka	Číslo škvrny	$R_f$ (2 % kys. octová)	Fluorescencia		$\lambda_{max.}$ (m $\mu$ )	Detekcia					
			t. q.	NH <sub>3</sub>		D 3	D 4	D 5	D 6	D 9	D 10
československý jablčný pektín	1	0,05	hnedá	zelenožltá	205, 270 (voda)	+ žltá	+ hnedá	+ žltozelená		+	+
	2	0,08	hnedá	bez zmeny		+ žltá	+ hnedá				
	3	0,23	modrá	zintenzív.		+ oranž. žltá					
	4	0,33			205, 275, 320 (voda)	+ žltá	+ modrá				
	5	0,48	modrá	intenzívne zelená						+	+
	6	0,59	tmavomodrá	intenzívne jasnomodrá	210, 275						
	7	0,68	hnedá	bez zmeny	210, 280	++ červená				+	
	8	0,75	žltá	bez zmeny	212,5, 280						
sušené plátky	9	0,05	hnedá	zelenožltá	205, 270 (voda)	+ žltá	+ hnedá	+ žltozelená		+	+
	10	0,08	hnedá	bez zmeny		+ žltá	+ hnedá				
	11	0,22				++ intenzívne žltá					
	12	0,33			+ žltá	+ modrá					
	13	0,48	modrá	intenzívne zelená	210, 250, 285, 320				++	++	++
	14	0,62	tmavomodrá	intenzívne jasnomodrá	209, 270—275 310—315				+		
československý repný pektín	15	0,28		modrá	220, 275	+ žltá					
	16	0,50		zelená	220, 275						
	17	0,69		žltá	210, 280						
švédsky repný pektín	18	0,52	modrá	intenzívne zelená	210, 225, 255, 280, 320						

reakcia D 8 neprítomnosti aromatických aldehydov. Činidlo D 7 sa nám neosvedčilo.

Pomocou detekčných činidiel sme zistili škvrny, ktoré nevykazovali fluorescenciu. Bolo tak v prípade škvŕn č. 4, 11 a 12, ktoré sa veľmi zreteľne vyvolali D 3.

Aby sme zistili možnosti rozdelenia extraktov z pektínových prípravkov pomocou elektroforézy, použili sme rozličné tlmivé roztoky. Najviac sa osvedčil



Obr. 4. Charakteristické tvary absorpčných UV spektier eluátov jednotlivých škvŕn chromatogramu.

na úsečke: vlnová dĺžka  $\lambda$  v  $m\mu$

na poradnici: logaritmus extinkcie  $\log E$

Čísla kriviek zodpovedajú jednotlivým znázorneným v chromatograme na obr. 3.

borátový tlmivý roztok o hodnote pH 8,06. Na získanom elektroforegrame (obr. 5) sa veľmi intenzívnou, oslivo bielou fluorescenciou vyznačovala škvrna č. 36, ktorá pochádzala z extraktu planých jabĺk a ktorej celkom zreteľne odpovedá škvrna č. 25 pri československom jablňom pektíne. Charakteristiky jednotlivých škvŕn podáva tab. 2, z ktorej vyplýva, že menované škvrny s najväčšou pravdepodobnosťou patria kyselíne chlorogénovej.

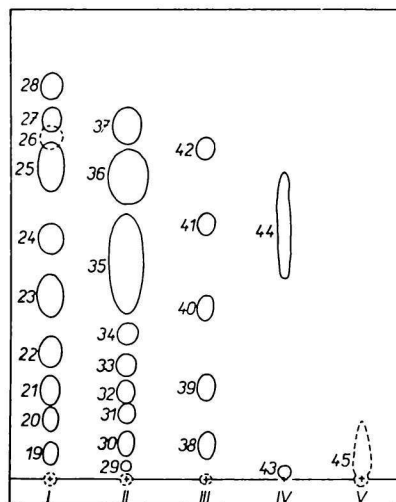
Tabuľka 2

Charakteristiky škvŕn získaných papierovou elektroforézou etanolových extraktov z pektínových prípravkov a planých jabĺk

Extrahovaná látka	Číslo škvŕny	Fluorescencia		$\lambda_{\max}$ ( $m\mu$ ) (vodné roztoky)	Detekcia		
		t. q.	NH <sub>3</sub>		D 3	D 6	D 9
československý jablčný pektín	19	piesková		225, 270			
	20	jasnohnedá		230, 267, 322	+oranžová		+
	21	hnedá		215, 235, 270			
	22	žltá		215, 233, 270, 320	+žltá		+
	23	jasnomodrá		220, 240, 268			
	24	jasnomodrá		225, 270			
	25	intenzívne biela		217, 235, 270, 345		+	+
	26				+oranžová		
	27	jasnookrová		nestanovené			
	28	hnedá					
sušené plánky	29	intenzívne žltá		nestanovené			
	30	piesková		233, 270			
	31	piesková					
	32	modrá	fluorescencia silne zintenzívnila	215, 235, 270			
	33	žltá		228, 270, 325	+žltá	+	+
	34	hnedá		230, 270			
	35	modrá		230, 270, 320		+	+
	36	biela, veľmi intenzívna		217, 235, 265, 340		+	+
	37	jasnomodrá		215, 235, 270			
československý repný pektín	38	červená					
	39	modrá					
	40	modrá					
	41	modrá		nestanovené			
	42	modrá					
švédsky repný pektín	43	modrá	silne zintenzívnila	nestanovené	+oranžová		
	44	modrá					
italský citrusový pektín	45			nestanovené			



Je pozoruhodné, že československý jablčný pektín obsahuje viac látok reagujúcich s D 3 (3) než extrakt z planých jabĺk (1). Napriek tomu, že UV spektrá vodného roztoku a etanolového extraktu bulharského jablčného pektínu sú totožné s odpovedajúcimi spektrami československého jablčného pektínu, chromatogramy a elektroforegramy bulharského pektínu neobsahujú nijaké fluoreskujúce látky a ani detekčné činidlá neupozorňujú na prítomnosť polyfenolov. Francúzske pektíny vôbec neobsahovali fluoreskujúce látky, italský citrusový a švédsky repný pektín obsahoval iba nepatrné stopy (obr. 5). Treba poznamenať, že pri niektorých vzorkách (*I*, *II*, *III*, *V* a bulharský pektín) ostávali na štarte nepohyblivé fluoreskujúce škvrny.



Obr. 5. Elektroforegram etanolových extraktov z pektínových prípravkov a planých jabĺk.

Tlmivý borátový roztok podľa Sörensena (pH 8,06), napätie 280 V, prúd 10 mA, doba 7 hodín.

*I* — československý jablčný pektín, *II* — sušené plané jablká, *III* — československý repný pektín, *IV* — švédsky repný pektín, *V* — italský citrusový pektín.

Detekcia v UV svetle, škvrna č. 26 ako nefluoreskujúca, detegovaná D 3.

Značná podobnosť absorpčných spektier polyfenolických látok, ako aj nedostatok údajov v literatúre sťažujú vyhodnotenie získaných spektier.

Pre jednoduché fenoly v alkohole sa udáva  $\lambda_{\max}$  210  $\mu$  a 270—280  $\mu$  [25]. V tejto oblasti leží i maximum absorpcie polyfenolov katechínového typu [2] a niektorých leukoantokyánov [20]. Pre vodné roztoky polyfenolov sa udávajú absorpčné maximá 205  $\mu$  a 270  $\mu$  [12], zatiaľ čo A. J. Onikienko [30] uvádza charakteristické maximum absorpcie vodných roztokov zmesí prirodzených polyfenolov pri 280  $\mu$ . Z iných polyfenolických látok sa v literatúre najčastejšie uvádza absorpčné spektrum kyseliny chlorogénovej,

pričom hodnoty získané jednotlivými autormi sa dosť líšia. H. K a t h e n [31] uvádza  $\lambda_{\max}$  245, 295 a 330  $m\mu$ , R. G. M o o r e s a spolupracovníci [29] 300  $m\mu$  a 325  $m\mu$ . Pre kyselinu izochlorogénovú sa uvádzajú hodnoty 236, 295 a 325  $m\mu$  [27]. UV spektrá viacerých polyfenolov, ktoré uvádzajú A. E. B r a d f i e l d a A. E. F l o o d [26], získali sa priamym meraním absorpcie škvŕn a sú pravdepodobne zaťažené dosť značnou chybou.

Z tvaru UV absorpčných spektier (obr. 4) a hodnôt  $\lambda_{\max}$  (tab. 1) vyplýva, že čo do spektrálnych vlastností ide asi o 3 typy látok:

- |                     |   |
|---------------------|---|
| a) $\lambda_{\max}$ | 205—210 $m\mu$ a 275—280 $m\mu$ ,           |
| b) $\lambda_{\max}$ | 220 a 275 $m\mu$ ,                          |
| c) $\lambda_{\max}$ | 210, 250, 285—290 $m\mu$ a 320—324 $m\mu$ . |

Typ a) a b) má  $\lambda_{\max}$  v rozmedzí odpovedajúcim vo všeobecnosti polyfenolickým látkam a nie je možné robiť z týchto hodnôt nijaké ďalšie závery. V prípade c) ide pravdepodobne o kyselinu chlorogénovú, charakteristickú tak isto zmenou fluorescencie z modrej na žltozelenú v parách amoniaku. Zistené hodnoty  $R_F$  (škvŕny č. 5, 13 a 18) sú pomerne blízke hodnote 0,56 uvádzanej v literatúre [9].

UV absorpčné spektrá získané elúciou elektroforegramov (tab. 2, obr. 6) sa tvarom i polohou  $\lambda_{\max}$  líšia od spektier získaných elúciou škvŕn na chromatogramoch. Prejavuje sa v literatúre opísaný batochrómny vplyv borátového tlmivého roztoku, ktorým je papier napustený [32].

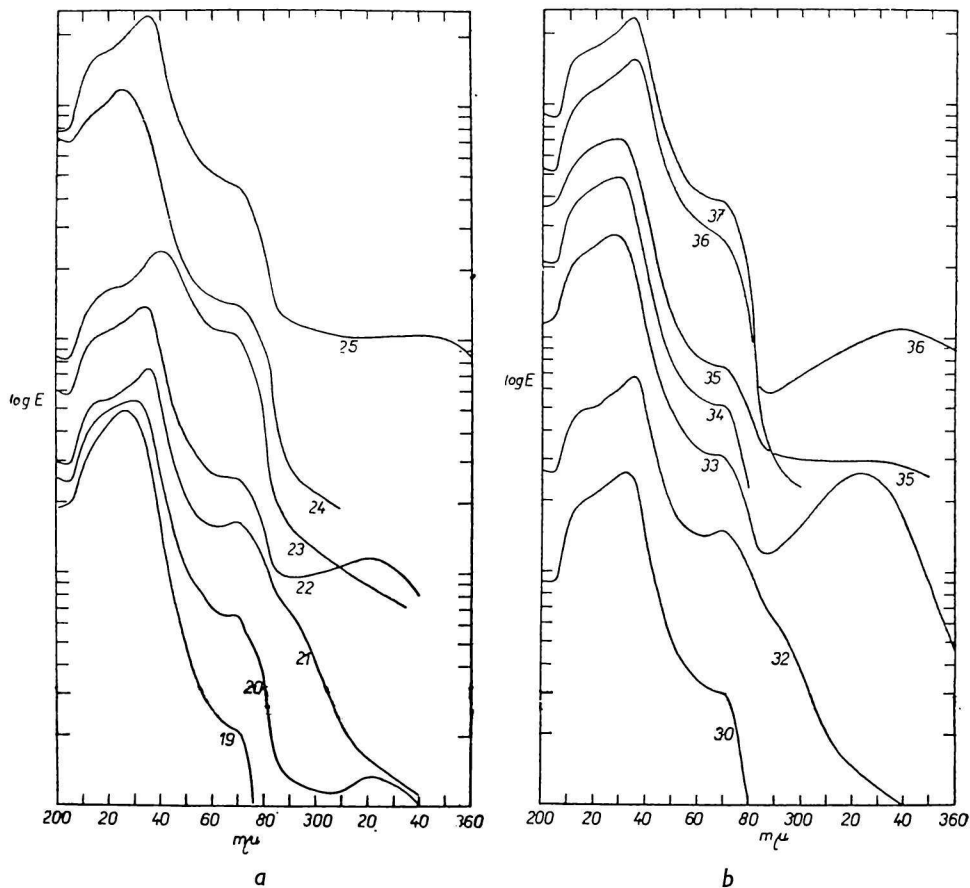
Podľa spektrálnych vlastností možno rozlíšiť tieto typy látok:

- |                     |  |
|---------------------|--|
| d) $\lambda_{\max}$ | 220—230 $m\mu$ a 270 $m\mu$ ,                  |
| e) $\lambda_{\max}$ | 215—220 $m\mu$ , 235—240 $m\mu$ a 270 $m\mu$ , |
| f) $\lambda_{\max}$ | (215), 230, 270 $m\mu$ a 320—325 $m\mu$ ,      |
| g) $\lambda_{\max}$ | 217, 235, 270 $m\mu$ a 340—345 $m\mu$ .        |

$\lambda_{\max}$  typu d) sú totožné s  $\lambda_{\max}$  typu b). Pretože boráty majú batochrómny vplyv iba na fenolické látky s *o*-dihydroxyskupinami, možno predpokladať, že látky typu d), resp. b) neobsahujú *o*-dihydroxyštruktúru. Na základe detekčných reakcií, ako aj existencie batochrómneho efektu možno predpokladať, že spektrum typu g) patrí kyseline chlorogénovej. Látky so spektrom typu f) sú podľa detekčných reakcií príbuzné kyseline chlorogénovej s tým rozdielom, že vo väčšine prípadov reagujú i s D 3, t. j. že ich substituenty sú usporiadané tak, že umožňujú kopuláciu s diazóniovou soľou. V prípade e) sa batochrómny efekt prejavuje len pri prvom maxime (z 210  $m\mu$  na 215 až 220  $m\mu$ ) a objavuje sa nové maximum okolo 240  $m\mu$ . Tretie maximum pri 270  $m\mu$  sa nemení.

Z uvedených výsledkov možno konštatovať, že v niektorých obchodných preparátoch pektínu sa vyskytujú rozličné polyfenolické látky, na ktorých

výskyt sa v tomto materiáli doteraz nepoukázalo. Domnievame sa, že výskyt polyfenolických látok je ovplyvnený jednak surovinou, jednak spôsobom výroby pektínu. K tomuto názoru nás vedie porovnanie československého a bulharského jablčného pektínu. Podľa spektier vodných roztokov a etanolových extraktov nie je možné obidva pektíny vôbec vzájomne odlíšiť. Zreteľný rozdiel je však pri chromatografickej a elektroforetickej analýze. Je pravdepodobné, že v bulharskom pektíne sú prítomné polyfenolické látky spoly-



Obr. 6. Charakteristické tvary absorpčných UV spektier eluátov jednotlivých škvŕn elektroforegramu.

na úsečke: vlnová dĺžka  $\lambda$  v  $m\mu$   
na poradnici: logaritmus extinkcie  $\log E$

Čísla kriviek zodpovedajú jednotlivým škvŕnám znázorneným elektroforegrame na obr. 5.

*a* — fluoreskujúce látky v československom jablčnom pektíne, *b* — fluoreskujúce látky v planých jablkách.

merizované a tak pri chromatografii a elektroforéze ostávajú na štarte. Zdá sa, že v prípade porovnania viacerých pektínových preparátov bolo by možné najst' kritériá pre rozlíšenie pôvodu jednotlivých pektínových prípravkov.

### Сúhrn

Vykonalі sme kvalitatívnu chromatografickú, elektroforetickú a spektrofotometrickú analýzu látok sprevádzajúcich pektín v obchodných pektínových prípravkoch. Zistili sme, že francúzske pektíny obsahujú pomerne značné množstvo galaktózy. V prípade bulharského jablčného pektínu sa UV absorpčné spektrum vodného roztoku i etanolového extraktu zhodovalo s UV spektrom československého jablčného pektínu. Avšak pri papierovej chromatografii a papierovej elektroforéze sme nezistili nijaké putujúce látky, zatiaľ čo v československom jablčnom pektíne sme ich zistili väčší počet, z ktorého sme identifikovali kyselinu chlorogénovú. Túto sme zistili aj v švédskom repnom pektíne. Okrem tejto zlúčeniny sa v československom jablčnom pektíne vyskytuje rad polyfenolov, ktoré sme na základe ich UV absorpčných spektier a detekčných reakcií zaradili do 3 skupín:

1. skupina bez *o*-dihydroxyštruktúry;
2. skupina s *o*-dihydroxyštruktúrou:
  - a) typ kyseliny chlorogénovej,
  - b) látky kopulujúce s diazóniovou soľou;
3. iné polyfenoly.

Domnievame sa, že spektrofotometrická analýza nečistôt pektínu umožní rozlíšiť pôvod pektínových prípravkov, čo by malo praktický význam pri ich hodnotení.

### ВЕЩЕСТВА СОПРОВОЖДАЮЩИЕ ПЕКТИН (I) КАЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

М. КАЛАБ, В. ЗИТКО

Отдел глицидов и биохимии химического института Словацкой Академии Наук  
в Братиславе

#### Выводы

Был проведен качественный хроматографический, электрофоретический и спектрофотометрический анализ веществ, сопровождающих пектин в рыночных пектиновых препаратах. Установлено, что в французских пектинах находится сравнительно большое количество галактозы. У болгарского яблочного пектина UV абсорбционный спектр водного раствора и этанолового экстракта совпадают с соответствующими UV спектрами чехословацкого яблочного пектина, но бумажной хроматографией и электрофорезом не было открыто никаких движущихся веществ, тогда как в чехословацком яблочном пектине их находится большое количество и среди них была идентифицирована хлорогеновая кислота. Хлорогеновая кислота найдена также в шведском пектине из сахарной свеклы. Кроме этого соединения в чехословацком яблочном пектине находится ряд полифенолов, которые на основании UV абсорбционных спектров и детекционных реакций были включены в 3 группы:

1. группа без *o*-дигидроксистой структуры;
2. группа с *o*-дигидроксистой структурой:
  - а) тип хлорогеновой кислоты,
  - б) вещества копулирующие с диазониевой солью;
3. другие полифенолы.

Предполагаем, что спектрофотометрический анализ веществ, сопровождающих пектин, является средством к определению происхождения пектиновых препаратов, что имело бы практическое значение при их оценке.

Поступило в редакцию 26. 7. 1958 г.

## SUBSTANCES ACCOMPANYING PECTIN (I) QUALITATIVE DETERMINATION

M. KALÁB, V. ZITKO

Chemical Institute of the Slovakian Academy of Sciences, Division of Glycides and Biochemistry, Bratislava

### Summary

We have performed qualitative chromatographic, electrophoretic and UV spectrophotometric analysis of substances, which accompany commercial pectic preparations. It was found that French pectins contain relatively large quantities of galactose. In the case of Bulgarian apple pectin the UV spectra both of the water solution and of the ethanolic extract agree with the UV spectra of Czechoslovak apple pectin, but, using paper chromatography and paper electrophoresis in this laboratory we have found no moving substances in them, while in Czechoslovak apple pectin quite a number of these are present. Among these substances we have identified chlorogenic acid as the most usual polyphenolic compound in the fruit, and have found it even in Swedish sugar beet pectin.

Further, besides chlorogenic acid there are several polyphenolic substances in Czechoslovak apple pectin, and we have classified them in 3 groups according to their UV absorption spectra and detection reactions:

1. a group without *o*-dihydroxy structure;
2. a group with *o*-dihydroxy structure:
  - a) those resembling chlorogenic acid,
  - b) substances coupling with diazonium salts;
3. other polyphenolic substances.

In our view spectrophotometric analysis of the substances accompanying pectins is likely to prove the best means distinguishing the origins of pectic preparations, and so be of importance in evaluating them.

Received on 26<sup>th</sup> July 1958

### LITERATÚRA

1. Kertesz Z. I., *The Pectic Substances*, New York 1951. — 2. Johnson C., Foreman E. M., Mayer M. M., *Food Technol.* **4**, 237 (1950); ref. *Food Sci. Abstr.* **23**, 2085 (1951). — 3. Johnson G., Mayer M. M., Johnson D. K., *Food Res.* **16**, 169—180 (1951). — 4. Williams A. H., *Chem. & Ind.* **1953**, 540—541. — 5. Cartwright R. A., Roberts E. A. H., Flood A. E., Williams A. H., *Chem. & Ind.* **1955**, 1062—1063. — 6. Wolf J., *Naturwiss.* **45**, 130—131 (1958). — 7. Bokučava M. A., Belinovič A. M., *Biochimija čajnogo proizvodstva*, Sb. Nr. **5**, 15—24

(1946). — 8. Bate — Smith E. C., *Biochem. Soc. Symposia* 3, 1—3, 62—73 (1950). — 9. Williams A. H., *Chem. & Ind.* 1955, 120—121. — 10. Roberts E. A. H., Wood D. J., *Biochem. J.* 53, 332—336 (1953).

11. Kursanov A. L., Zaprometov M. N., *Biochimija* 14, 467—477 (1949). — 12. Todd J. R., *Chem. & Ind.* 1955, 704—705. — 13. Šipalov M. S., Bokučava M. A., Soboleva G. A., *Biochimija* 23, 390—393 (1958). — 14. Freudenberg K., *Tannin, Cellulose, Lignin*, Berlin 1933. — 15. Zaprometov M. N., *Biochimija* 17, 97—107 (1951). — 16. Schmidt O. T., článok *Natürliche Gerbstoffe* v [33]. — 17. Durmišidze S. V., *Biochimija vinodelija*, Sb. 2, Akad. nauk SSSR 169—176 (1948). — 18. Michajlov A. N., *Chimija dubjašćich veščestv i processov dublenija*, Moskva 1953. — 19. de Stevens G., Nord F. F., článok *Natural Phenylpropane Derivatives* [33]. — 20. Geissman T. A., článok *Anthocyanins, Chalcones, Aurones, Flavones and Related Water-Soluble Plant Pigments* v [33].

21. Glover J., článok *Colorimetric, Absorptimetric and Flourimetric Methods* v knihe: Peach K., Tracey M. V., *Moderne Methoden der Pflanzenanalyse I*, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1955, 190. — 22. Hais M., Macek K., *Papírová chromatografie*, Praha 1954. — 23. Zitko V., *Chem. zvesti* 11, 590—601 (1957). — 24. Block R. J., Durrum E. L., Zweig G. A., *Manual of Paper Chromatography and Paper Electrophoresis*, New York 1955. — 25. Clarke D. D., Nord F. F., článok *Simple Benzene Derivatives* v [33]. — 26. Bradfield A. E., Flood A. E., *J. Chem. Soc. (London)* 1952, 4740—4744. — 27. Barnes H. M., Feldman J. R., White W. V., *J. Am. Chem. Soc.* 72, 4178—4182 (1950). — 28. Jurd L., *J. Am. Chem. Soc.* 78, 3445—3448 (1956). — 29. Moores R. G., McDermott D. L., Wood T. R., *Anal. Chem.* 20, 620—624 (1948). — 30. Onikienko A. J., *Primenenije metodov spektroskopii v promyšlennosti proizvodstvennych tovarov i selskom chozajstve*, Leningrad 1957, 180—184.

31. Kathen H., *Z. Lebensmitt. Untersuch. Forsch.* 105, 22—24 (1957). — 32. Jurd L., *Arch. Biochem. Biophys.* 63, 376—381 (1956); ref. *Food Sci. Abstr.* 29, 275 (1957). — 33. Peach K., Tracey M. V., *Moderne Methoden der Pflanzenanalyse III*, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1955.

Došlo do redakcie 26. 7. 1958

*Adresa autorov:*

*Inž. Miroslav Kaláb, inž. Vladimír Zitko, Bratislava, Kollárovo nám. 2, Chemický pavilón.*