**Zeitschrift:** Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und

Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

**Band:** 75 (1984)

Heft: 4

**Artikel:** Bestimmung von wasserlöslichen Gelier- und Verdickungsmitteln

(GVM) in Lebensmitteln = Determination of water soluble thickening

agents in foodstuffs

**Autor:** Hunziker, H.R.

**DOI:** https://doi.org/10.5169/seals-982718

#### 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: 11.12.2025** 

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

# Bestimmung von wasserlöslichen Gelier- und Verdickungsmitteln (GVM) in Lebensmitteln

Determination of Water Soluble Thickening Agents in Foodstuffs

H. R. Hunziker
Bundesamt für Gesundheitswesen, Bern

## Einleitung

Das Interesse an unverdaulichen Ballaststoffen für die menschliche Ernährung ist in den letzten zehn Jahren stark gestiegen, da offenbar ein Zusammenhang besteht zwischen ballaststoffarmer Ernährung und einer Reihe von Zivilisationskrankheiten (1).

Hat man sich früher auf die Bestimmung der unlöslichen Ballaststoffe beschränkt (*Belucci* (2), Detergentienmethode (3)), ist heute die Erfassung der löslichen Anteile, wie sie auch als GVM (Zusatzstoffe) Verwendung finden, zusätzlich von Interesse (4).

Die quantitative Bestimmung von GVM im Lebensmittel ist problematisch und bis anhin nicht befriedigend gelöst worden.

Grundsätzlich kann das Problem von zwei Seiten angegangen werden:

- a) Isolierung der GVM aus dem Lebensmittel und Bestimmung der Zuckerbausteine nach Hydrolyse,
- b) geeignete Probenaufarbeitung und quantitative Bestimmung der Polysaccharide als Ganzes.

Die Isolierung der GVM aus dem Lebensmittel ist problematisch, da diese Stoffe oft in relativ kleinen Konzentrationen eingesetzt werden. Im allgemeinen müssen aus dem Lebensmittel die niedermolekularen Anteile wie Zucker, Fett sowie hochmolekulare Stoffe wie Stärke und Proteine entfernt werden. Bei diesen Isolierungsverfahren wurden neben enzymatischen Abbaureaktionen von Stärke und eventuell Protein vor allem Fällungsreaktionen benutzt. Literaturangaben (5, 6) und eigene Erfahrungen zeigen jedoch, dass die vorwiegend eingesetzte Ethanolfällung bei Gummi arabicum, Propylenglycolalginat, Iota-Carrageenan, Karaya, Carboxymethylcellulose und Methylcellulose nur in Einzelfällen funktioniert. Die Hydrolyse der GVM führt zu Verlusten (Abbaureaktionen)

an Monosacchariden, was besonders bei sauren GVM (z. B. Alginat, Pektin) zu

sehr niedrigen Ausbeuten führt (6).

Die Bestimmung der GVM als unhydrolysierte Polysaccharide wurde bis anhin vor allem mittels Elektrophorese ausgeführt (7, 8, 10, 11). Nach Aerny (9) ergeben sich bei Traganthproben je nach Provenienz unterschiedliche Migrationsverhalten. Nach den Arbeiten von Pechanek (10) scheint Xanthan bei der Elektrophorese auf Acetatfolie nicht zu wandern und Pektine unterschiedlicher Veresterungsgrade zeigen offenbar unterschiedliches Migrationsverhalten. Die Problematik der Anfärbbarkeit scheint auf silanisiertem Glasfaserpapier als Trägermaterial inzwischen gelöst zu sein (11), doch ergibt sich für bestimmte GVM-Paare ein ähnliches Migrationsverhalten (z. B. Guar/Pektin bzw. Xanthan/Gummi arabicum).

Unser Beitrag zur Analytik der GVM beschränkt sich in Anlehnung an frühere Arbeiten (12) auf die quantitative Summenbestimmung löslicher Polysaccharide, ohne diese jedoch einzeln zu identifizieren. Dabei liegt die Problematik bei der

Probenaufarbeitung (Entfernung von Stärke und Proteinen).

#### Resultate und Diskussion

Der Einsatz von GVM in Lebensmitteln hat zum Zweck, die Textur eines Lebensmittels zu verändern (Verdickungseffekt) oder die Entmischung von Suspensionen zu verhindern (Stabilisierungseffekt). Dabei werden die GVM möglichst fein im Lebensmittel dispergiert. Im Lebensmittel liegen die GVM z. T. in gelöstem, z. T. in fein dispergiertem Zustand vor. Analytisch von Bedeutung ist der wasserlösliche Anteil der GVM, da dieser relativ leicht aus dem Lebensmittel extrahiert werden kann. Um die analytische Erfassungsmöglichkeit der GVM zu kennen, interessierten wir uns für die wasserlöslichen Anteile in GVM-Handelsproben. Na-Alginat, Pektin, Gummi arabicum, Propylenglycolalginat und Carboxymethylcellulose sind (z. T. bedingt durch Extraktionsprozesse) praktisch vollständig löslich. Andererseits ist Agar nur sehr wenig wasserlöslich (löslich sind die nicht gelierenden Anteile des Agaropektins (13). Tabelle 1 zeigt die Resultate einiger Löslichkeitsuntersuchungen wichtiger GVM-Handelsproben.

Guar, Carubin und Traganth zeigen nur teilweise Wasserlöslichkeit bei Raumtemperatur, wohingegen die heute eingesetzten Carrageen-Handelsqualitäten praktisch vollständig löslich sind. Bei Guar und Carubin kann der lösliche Anteil durch Erhitzen beträchtlich erhöht werden auf rund 82%, doch verbleibt ein un-

gelöster Restanteil.

Das Entfernen von Stärke ist unabhängig von der nachfolgenden GVM-Bestimmungsmethode (DC nach Hydrolyse, Elektrophorese, Gelpermeationschromatographie) eine wichtige Stufe in der Probenaufbereitung. In den letzten Jahren haben sich dazu vor allem enzymatische Methoden durchgesetzt (14). Es bieten sich dabei Alpha-Amylase, Pankreatin und Amyloglucosidase als stärkeabbauende Enzyme an. Alle drei Enzyme wiesen bei entsprechenden optimalen Anwendungsbedingungen (15) nach 2 Stunden keine hochmolekularen Stärkeanteile

Tabelle 1. Wasserlöslichkeit von GVM-Handelsproben

| GVM       | n | KWL $\% \pm s$ | $HWL\% \pm s$  | Unlösl. Anteil % |
|-----------|---|----------------|----------------|------------------|
| C         |   | 72 ( 2.5       | 70 1 1 5       | 160121           |
| Guar      | 8 | $73,6 \pm 2,5$ | $7,9 \pm 1,5$  | $16,8 \pm 2,1$   |
| Carubin   | 8 | $43,0 \pm 4,8$ | $38,7 \pm 4,8$ | $12,6 \pm 3,4$   |
| Traganth  | 7 | $36,4 \pm 7,4$ | -              | _                |
| Carrageen | 9 | $95,4 \pm 5,0$ | _              |                  |
| Alginat   | 3 | $93,0 \pm 1,3$ | _              | 0,5              |

n = Anzahl untersuchter Handelsmuster

KWL = kaltwasserlöslicher Anteil HWL = heißwasserlöslicher Anteil

s = Standardabweichung

- = nicht bestimmt

mehr auf. Die Prüfung der Stabilität der GVM gegenüber diesen stärkeabbauenden Enzymen zeigte jedoch, daß bei allen drei Enzymen Carubin, Tara-Gummi, Pektin und Carboxymethylcellulose (CMC) teilweise abgebaut werden. Im Gelchromatogramm war der hochmolekulare Anteil deutlich verringert oder ganz verschwunden, doch ließ sich z. B. bei CMC keine Glucose mittels HPLC (Nachkolonnenreaktionsdetektion mit Neocuproin (16)) nachweisen.

Die Untersuchung dieser abbaugefährdeten GVM mit Alpha-Amylasen verschiedenster Hersteller zeigte, daß nur gerade ein Enzym, dasjenige mit der höchsten Aktivität (Böhringer Nr. 161 764), die untersuchten GVM unverändert ließ. Der teilweise Abbau der GVM durch die anderen Enzyme dürfte auf Fremdakti-

vitäten (z. B. Cellulasen) zurückzuführen sein.

Die «auserwählte» Amylase zeigte bei zwei Stunden Inkubationszeit (37 °C, pH = 6,0, 0,5 mg Alpha-Amylase/0,5 g Stärke) bei allen untersuchten Stärkearten (lösliche Stärke, Gersten-, Kartoffel-, Mais-, Maniok-, Reis- und Weizenstärke) keine hochmolekularen Anteile im Gelchromatogramm.

Die Proteinelimination kann prinzipiell durch enzymatische Methoden (Proteasen) oder aber durch geeignete Fällungsreaktionen erfolgen. Für den enzymatischen Proteinabbau kommen Pepsin/Pronase (17), Pankreatin oder Papain (18) in Frage. Da beim ersten Enzymsystem stark saure Bedingungen herrschen müssen und Carrageen in diesem pH-Bereich unbeständig ist (5, 19), ist dieses Enzymsystem nicht generell einsetzbar. Pankreatin zeigte Fremdaktivitäten (GVM-Abbau) und Papain ergab einzig bei Casein befriedigende Resultate mit Carrageen, nicht aber mit Sojaprotein bzw. mit Eialbumin. In Phosphatpuffer ist bei diesen Abbaureaktionen Carrageen stabiler als in Acetatpuffer von gleichem pH.

Fällungsreaktionen zur Proteinentfernung sind viele bekannt. Bei den Fällungsreaktionen bei der Probenaufbereitung für die GVM-Analyse treten insofern Probleme auf, als saure GVM wie Alginate und niederveresterte Pektine mit Kationen bzw. in stark saurem Milieu mitgefällt werden. Mittels minimaler Trichloressigsäurezugabe und optimaler pH-Einstellung (3,8–4,0) konnte erreicht

werden, daß sowohl eine quantitative Proteinfällung als auch eine Verhinderung einer GMV-Mitfällung erreicht wurde. Da aber saure Polysaccharide mit Proteinen Interaktionen ergeben (20, 21, 22), sind Wiederfindungsraten von sauren GVM aus proteinhaltigen Lebensmitteln ungenügend. Wie Tabelle 2 zeigt, können durch Zusatz von Harnstoff vor der Proteinfällung und optimale pH-Einstellung diese störenden Wechselwirkungen unterbunden werden (23).

Tabelle 2. Wiederfindungsraten von Carrageen aus einem Lebensmittelsimulanz (MMS)\* bei verschiedenen pH-Werten und Harnstoffkonzentrationen (Einzelversuche)

| Fällungsbedingungen                             | Wiederfindungsrate |  |
|---|--------------------|--|
| Carrageen 0,04%ige wässerige Lösung             | 100%               |  |
| Carrageen + MMS + TCA + 1 g Harnstoff, pH: 3,80 | 58%                |  |
| Carrageen + MMS + TCA + 2 g Harnstoff, pH: 3,80 | 88%                |  |
| Carrageen + MMS + TCA + 2 g Harnstoff, pH: 4,05 | 53%                |  |
| Carrageen + MMS + TCA + 2 g Harnstoff, pH: 4,20 | 22%                |  |

<sup>\*</sup> MMS = Magermilchsimulanz TCA = Trichloressigsäure

GVM sind nach Literaturangaben nicht im ganzen pH-Bereich stabil. So soll Carrageen unter pH 3,5 depolymerisiert werden (19). Bei den angewandten Bedingungen der Proteinfällung mit Trichloressigsäure sind jedoch nach 10 Minuten Reaktionsdauer bei Raumtemperatur keinerlei Einflüsse feststellbar ( $\alpha$ -,  $\lambda$ -, iota-Carrageen), jedoch nach 20 Stunden tritt bei  $\alpha$ - und  $\lambda$ -Carrageen teilweiser Abbau in Phosphatpufferlösung ein.

Wiederfindungsraten wurden an einem Lebensmittelsimulanz bestimmt, das zu gleichen Gewichtsteilen aus Kartoffelstärke, Saccharose und Milchpulver (Vollmilchpulver bzw. Magermilchpulver) bestand, um den Anwendungsbereich der GVM möglichst breit abzudecken (fett-, protein-, stärke- und zuckerhaltige Lebensmittel).

In Tabelle 3 sind die erhaltenen Wiederfindungsraten aufgeführt. Dabei zeigte es sich, daß die sauren GVM (Na-Alginat, Pektin, Propylenglycolalginat, Carboxymethylcellulose, Gummi arabicum, Traganth, Carrageen, Xanthan) mit optimaler Probenaufbereitung nur wenig schlechtere Wiederfindungsraten ergaben als die neutralen GVM (neutrale GVM 94–89%, Mittelwert 91,9%; saure GVM 97–71%, Mittelwert 86,6%).

Selbst hergestellte verstärkte Lebensmittel wurden nur in beschränktem Umfang untersucht und zeigten folgende Wiederfindungsraten: Na-Alginat aus Quark 66%, Na-Alginat aus saurem Gelee 95% und Xanthan aus Mayonnaisse 87%.

Tabelle 3. Wiederfindungsrate von GVM aus Lebensmittelsimulanz

| GVM-Name                          | Wiederfindungsrate <sup>1</sup> Vollmilchsimulanz in % $\pm$ s ( $n = 3$ ) | Wiederfindungsrate Magermilchsimulanz in $\% \pm s$ $(n = 5)$ |
|-----------------------------------|--|---|
| Agar <sup>2</sup>                 | $94,1 \pm 5,7$   | $110,3 \pm 4,9$   |
| Na-Alginat <sup>2</sup>           | $70,4 \pm 1,2$   | $71,3 \pm 2,2$  |
| Carrageen <sup>2</sup>            | $66,1 \pm 0,3$   | $79,2 \pm 5,8$  |
| Guaran                            | $78,2 \pm 2,7$   | $93,3 \pm 3,9$  |
| Gummi arabicum                    | $95,3 \pm 2,4$   | $87,9 \pm 3,7$  |
| Carubin                           | $89,3 \pm 2,3$   | $96,5 \pm 4,0$  |
| Pektin                            | $79,4 \pm 3,9$   | $85,8 \pm 3,4$  |
| Propylenglycoalginat <sup>2</sup> | $86,3 \pm 2,4$   | $95,9 \pm 2,1$  |
| Tara-Gummi                        | $86,1 \pm 2,4$   | $89,1 \pm 2,0$  |
| Traganth                          | $89,9 \pm 6,0$   | $101,4 \pm 3,8$   |
| Oxidiertes Guaran                 | $85,9 \pm 2,1$   | $94,0 \pm 3,8$  |
| Carboxymethylcellulose            | $73,8 \pm 3,7$   | $84,0 \pm 2,4$  |
| Xanthan                           | $74,2 \pm 3,6$   | $81,1 \pm 5,2$  |
| Tamarindenkernmehl                | $77,2 \pm 5,2$   | $95,9 \pm 5,9$  |

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Mittelwert ± Standardabweichung

n = Anzahl Proben

Diese oben aufgeführten Bestimmungen wurden mit einem entsprechenden GVM als Referenzsubstanz ausgeführt. Ist die Menge an GVM in einer Lebensmittelprobe zu ermitteln, muß die natürliche Streubreite (Variationskoeffizient der HPLC-Peakfläche der wichtigsten GVM: ca. 5%) für die Berechnung mitberücksichtigt werden (12).

Liegen in einem Lebensmittel natürlicherweise schon wasserlösliche Polysaccharide vor, werden diese selbstverständlich mit etwaig zugesetztem GVM miterfaßt.

Die meisten Autoren verwenden bei der GVM-Probenaufarbeitung einen Fällungsschritt (Ethanol oder ammoniumkarbonatgesättigtes Methanol) (8, 23, 24). Dies ist ein sehr kritischer Schritt, insbesondere bei GVM, die sich mit Ethanol kaum fällen lassen (z. B. Gummi arabicum, gewisse Carboxymethylcellulosen). Durch HPLC mittels Gelpermeationssäule ist dieser Schritt unnötig. Die Summenbestimmung der GVM gibt jedoch keine Angaben über die Art der GVM. Dazu bedarf es weiterhin der Bausteinanalyse (DC, LC, GC) der Hydrolysate bzw. die Elektrophorese. Des weiteren hat diese Arbeit gezeigt, daß für alle GVM unabhängig von der Nachweis- und Bestimmungsart die Isolation aus dem Lebensmittel mit der gleichen Methode erfolgen kann, was bisher nicht möglich war. Protein- und stärkeabbauende Enzyme dürfen nicht ohne vorherige Prüfung bei der Probenaufarbeitung eingesetzt werden, da möglicherweise durch Fremdaktivität der Enzyme GVM teilweise abgebaut werden können.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Proteinfällung mit Harnstoffzusatz

## Experimentelles

## Isolierung der GVM aus Lebensmitteln

Prinzip

Lebensmittelsimulanz (Kartoffelmehl, Saccharose, Voll- bzw. Magermilchpulver im Gewichtsverhältnis 1:1:1) wird mit GVM-Lösung erhitzt, allfällige Stärke mittels Alpha-Amylase abgebaut, die Proteine mit Trichloressigsäure gefällt und das Ganze mit Lauge auf pH 3,8–4,0 gestellt; fetthaltiges Simulanz wird zuerst mit Dioxan behandelt.

## a) Vorschrift für fettarme Proben

1 g Lebensmittelsimulanz wird in 10 ml GVM-Lösung 0,1%ig (kaltwasserlöslicher Anteil lyophilisierter GVM einwägen) digeriert und anschließend während 10 min im siedenden Wasserbad erhitzt (entspricht einem Lebensmittel mit 1% GVM). Die etwas abgekühlte Probe wird mit 1 ml Alpha-Amylaselösung (50 mg/100 ml) versetzt und während 2 Stunden bei 37 °C inkubiert. Nach dem Inkubieren werden 3 g Harnstoff zugegeben und, wenn nötig, etwas erwärmt (60 °C). Die annähernd klare Lösung versetzt man mit 2 ml gesättigter Natriumchloridlösung und fällt anschließend mit 1 ml Trichloressigsäure 50 Gew.-% die Proteine aus; nach dem Fällen 10 min stehen lassen. Mit Natronlauge 1-n wird auf pH 3,8 gebracht, das Ganze in ein 25-ml-Meßkölbchen transferiert und mit Wasser zur Marke aufgefüllt. Ein wenig Lösung (Überstand) durch Fertigfilter (5  $\mu$ m) filtrieren und mehrmals 50  $\mu$ l in den HPLC einspritzen. Als Referenz dienen 10 ml GVM-Lösung 0,1%ig, die gleich behandelt wird wie oben beschrieben, bzw. wässerige GVM-Lösung.

# b) Vorschrift für fetthaltige Proben

1 g Lebensmittelsimulanz wird in 10 ml GVM-Lösung 0,1%ig digeriert und anschließend während 10 min im siedenden Wasserbad erhitzt. Nach dem Abkühlen auf 60 °C wird Dioxan (40 ml) zugegeben, gut umgeschüttelt und während 15 min im Wasserbad bei 60 °C belassen. Die noch warme Probe wird während 20 min bei 3000 U/min zentrifugiert und danach die überstehende flüssige Phase abgesaugt. Der Rückstand wird mit Ethanol 95% quantitativ auf einen 1GA Filtertiegel gespült und nach fünfmaligem Waschen mit Ethanol 95%ig an der Luft trocknen gelassen. Die trockene, lockere Substanz wird in 10 ml Wasser aufgenommen und, wie bei fettfreien Proben beschrieben, weiterbehandelt.

## Hinweise zur Bestimmung von GVM in Lebensmittelproben

Im allgemeinen wird gleich verfahren wie unter a) bzw. b) beschrieben wurde. Es ist jedoch angebracht, 5 g Lebensmittelprobe einzuwägen und am Ende eventuell zu verdünnen. Auch sollten sehr fettige Proben, wie zum Beispiel Mayon-

naise, zuerst mit Petrolether vorentfettet werden. Der Harnstoffzusatz kann auch mehr als 3 g betragen (je nach Proteingehalt der Probe).

GVM-Lösung: Entsprechende Einwaage von kaltwasserlöslichem lyophilisier-

tem GVM-Anteil.

## Reagenzien

Dioxan Fluka purum Ethanol 95% Harnstoff Merck p. a. NaCl Merck p. a. Trichloressigsäure Merck p. a. Natronlauge 1 N Merck Titrisol NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> Merck p. a.

Fertigfilter für HPLC: MP-LWSP 5 µm (Millipore)

Alpha-Amylase (Pankreatin) 320 U/mg: Merck Nr. 24507 Alpha-Amylase (B.Subtilis) 170 U/mg: Merck Nr. 1329

Alpha-Amylase (B.Subtilis) 1800 U/mg: Böhringer Nr. 161764 Alpha-Amylase (Pankreatin) 1000 U/mg: Böhringer Nr. 102814

Alpha-Amylase (Bacterial) 80 U/mg: Sigma Nr. A-6505 Alpha-Amylase (Asp. oryzae) 36 U/mg: Sigma Nr. A-0273 Alpha-Amylase (fungal) 54 U/mg: Calbiochem Nr. 17155

## HPLC-Geräte und Parameter (12)

HPLC-Pumpe: Altex 100

Säule:  $\mu$ -Bondagel E125 (Waters 4,8 x 300 mm) Mobile Phase: 0,05 m NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 1 ml/min (entgast)

Probenaufgabe: Valco-Valve mit 50-µl-Loop

RI-Detektor: LDC  $x = 1.10^{-5}$ 

Auswertung: Sigma 10 (Perkin- Elmer)

# Verwendete GVM für Wiederfindungsraten (Tabelle 3)

Agar, japanisch (Sieber Hegner, Zürich)

Na-Alginat, französisch (Ceca Frankreich, bezogen durch Sugro, Basel)

Carrageen, mexikanisch (Pektinfabrik Kopenhagen DK)

Guaran (Polygal, Märstetten)

Gummi arabicum, Kordofan (Isliker, Zürich)

Carubin (Polygal, Märstetten)

Pektin, citrus, niedrigverestert (Scheller, Zürich)

Propylenglycolalginat, japanisch (Sieber Hegner, Zürich)

Tara-Gummi (Polygal, Märstetten)

Traganth, iranisch (König und Wiegand, Hamburg) Oxidierter Guar (Meyhall, Kreuzlingen) Carboxymethylcellulose, 7MF (Hercules, Zwijndrecht, Holland) Xanthan, französich (Sugro, Basel) Tamarindenkernmehl, japanisch (Tectrachem, Fällanden ZH).

#### Dank

Frau K. Völgyi wird herzlich für die gewissenhafte Ausführung der praktischen Arbeiten gedankt.

## Zusammenfassung

Handelsproben verschiedener Gelier- und Verdickungsmittel wurden auf ihre Wasserlöslichkeit untersucht, um Hinweise über den analytisch erfaßbaren Anteil dieser Produkte in Lebensmitteln zu erhalten. Anhand von Lebensmittelsimulanzien, zusammengesetzt aus Stärke, Saccharose und Voll- bzw. Magermilchpulver, wurde eine Methode entwickelt, die es erlaubt, sowohl saure als auch neutrale Verdickungsmittel aus Lebensmitteln quantitativ zu isolieren und mittels HPLC auf einer Gelpermeationssäule zu bestimmen. Stärke wird durch α-Amylase (hohe Enzymaktivität ohne Fremdaktivität) abgebaut; die Proteine werden mit Trichloressigsäure in Anwesenheit von Harnstoff gefällt. Durch exakte pH-Einstellung auf 3,8–4,0 kann bei quantitativer Proteinfällung eine Ausfällung saurer Polysaccharide verhindert werden. Wiederfindungsraten für 14 verschiedene handelsübliche Gelier- und Verdickungsmittel liegen im Bereich von 89–94% für neutrale und 71–97% für saure Verdickungsmittel.

#### Résumé

Des échantillons de divers agents épaississants du commerce ont été analysés quant à leur solubilité dans l'eau, afin de déterminer la part de ces produits pouvant être décelée dans les denrées alimentaires. Sur la base d'un mélange d'amidon, de saccharose et de poudre de lait entier, respectivement écrémé en guise de denrée alimentaire, une méthode a été développée, qui permet d'isoler quantitativement et de déterminer par HPLC, au moyen d'une colonne pour perméation sur gel, les agents épaississants tant acides que neutres contenus dans les denrées alimentaires. L'amidon peut être dégradé par α-amylase (forte activité enzymatique, sans activité étrangère). Les protéines sont précipitées au moyen d'acide trichloroacétique, en présence d'urée. La précipitation des polysaccharides acides peut être évitée en ajustant le milieu à un pH adéquat de 3,8–4,0, les protéines étant alors précipitées quantitativement. La récupération pour 14 échantillons d'agents épaississants du commerce se situe entre 89–94% pour les produits neutres et entre 71–97% pour les produits acides.

#### Summary

Samples of different commercial thickening agents have been analysed for their water solubility, in order to get information on the analytically detectable part of these products in foodstuffs. On the basis of a food-simulating mixture, consisting of starch, saccharose and milk powder of whole or skim milk respectively, a method was developed, which allows the quantitative isolation of acid as well as neutral thickening agents from foodstuffs and their determination with HPLC on an gelpermeation column. Starch can be degraded by  $\alpha$ -amylase (high enzymic activity without foreign activity). Proteins are precipitated by trichloroacetic acid in the presence of urea. Precipitation of acid polysaccharides can be prevented by an accurate adjustement of the pH to 3.8–4.0 while proteins are quantitatively precipitated. The recoveries of 14 analysed samples of commercial thickening agents range from 89–94% for the neutral ones and 71–97% for the acid ones.

#### Literatur

- 1. Seibel, W.: Möglichkeiten einer ballaststoffreichen Ernährung bei Dickdarmerkrankungen. Ernährung/Nutrition 5, 507-512 (1981).

  Schweizer, T.: Verbrauch an Nahrungsfasern. In: Zweiter Schweizerischer Ernährungsbericht, S. 96-103. Verlag Hans Huber, Bern 1984.
- 2. Schweizerisches Lebensmittelbuch, Band 1, 5. Aufl., S. 578-579. Eidg. Drucksachen- und Materialzentrale, Bern 1964.
- 3. Schweizerisches Lebensmittelbuch, Kapitel 22.8: Bestimmung des nicht verwertbaren organischen Anteils in Nahrungsmittel. Eidg. Drucksachen- und Materialzentrale, Bern 1982.
- 4. Schweizer, T. F.: Die Bestimmung von Ballaststoffen. Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. 71, 25-37 (1980).
- 5. Schweizerisches Lebensmittelbuch, Kapitel 40. Eidg. Drucksachen- und Materialzentrale, Bern 1977.
- 6. Mergenthaler, E. und Scherz, H.: Nachweis und Bestimmung von Gelier- und Verdikkungsmittel. In: Gelier- und Verdickungsmittel, S. 191-211. Forster Verlag, Zürich 1980.
- 7. Padmoyo, M. und Miserez, A.: Über Identifizierung der in der Schweiz zugelassenen Gelier- und Verdickungsmittel durch Elektrophorese und Anfärbung auf Celluloseacetatfolien. Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. 58, 31–49 (1967).
- 8. Pechanek, U., Blaicher, G., Pfannhauser, W. und Woidich, H.: Electrophoretic method for qualitative analysis of gelling and thickening agents. J. Assoc. Off. Anal. Chem. 65, 745-752 (1982).
- 9. Aerny, J. et Miserez, A.: Sur l'identification et le dosage d'agents gélifiants et épaississants dans les denrées alimentaires. Trav. chim. aliment. hyg. 64, 139-151 (1973).
- 10. Pechanek, U.: Persönliche Mitteilung, 1982.
- 11. Schaefer, H. und Scherz, H.: Beiträge zur Analytik der als Lebensmittelzusatzstoffe verwendeten Polysaccharide. VII: Zonenelektrophorese auf dimethylisiertem Glasfaserpapier. Z. Lebensm. Unters. Forsch. 177, 193–195 (1983).
- 12. Hunziker, H. R. und Miserez, A.: Gelpermeation zum Nachweis von Gelier- und Verdikkungsmitteln. Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. 71, 87-94 (1980).
- 13. Putil, N. B. and Kale, N. R.: Turbidometric assay of acidic polysaccharides in agar. Anal. Chimica Acta 69, 235–237 (1974).

- 14. Schweizerisches Lebensmittelbuch, Kapitel 61: Enzymatische Bestimmung. Eidg. Drucksachen- und Materialzentrale, Bern 1980.
- 15. Merck: Biochemica; Präparate für die Biochemie (1978).
- 16. Simatupang, M. H. und Dietrichs, H. H.: Neocuproin als Nachweisreagenz reduzierender Zucker bei der Ionenaustausch-Chromatographie. Chromatographia 11, 89–95 (1978).
- 17. Klostermeyer, H., Popp, U. und Schmitz, I.: Polysaccharidzusätze in eiweißreichen Lebensmitteln. I. Probenaufbereitung für die Bestimmung, speziell in Frischkäsen. Z. Lebensm. Unters. Forsch. 158, 31–34 (1975).
- 18. Graham, H. D.: Quantitative determination of carrageenan in milk and milkproducts using papain and cetylpyridiniumchloride. J. Food Sci. 33, 390-394 (1968).
- 19. Whistler, R. L. (Ed.): Industrial gums, p. 108, Academic Press, New York, 1973.
- 20. Lippi, M. S. and Taranto, M. V.: Soy protein-acdic polysaccharids interaction: Modification of the emulsification properties of soy protein isolate. Lebensm. Wiss. Technol. 14, 55-59 (1981).
- 21. Stainsby, G.: Proteinaceous gelling systems and their complexes with polysaccharides. Food Chem. 6, 3–14 (1980).
- 22. Copenhagen Pectin Factory: GENU Carrageenan: general description (ca. 1978).
- 23. Glück, U. und Thier, H. P.: Quantitative Bestimmung einiger Dickungsmittel in Milchprodukten. Z. Lebensm. Unters. Forsch. 170, 272–279 (1980).
- 24. Scherz, H. und Mergenthaler, E.: Analytik der als Lebensmittelzusatzstoffe verwendeten Polysaccharide. Z. Lebensm. Unters. Forsch. 170, 280–286 (1980.

#### Alte Adresse:

Bundesamt für Gesundheitswesen Abteilung Lebensmittelkontrolle Sektion Lebensmittelchemie und Radioaktivität Postfach 2644 CH-3001 Bern

#### Neue Adresse:

Dr. H. R. Hunziker Kantonales Laboratorium Frohbergstraße 3 CH-9000 St. Gallen