

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

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 76 (1985)

Heft: 1

Artikel: Elektrophoretische Bestimmung von Gelier- und Verdickungsmitteln auf silyliertem Glasfaserpapier = Electrophoretic determination of gelling and thickening agents on silylated glass fibre paper

Autor: Bettler, B. / Amadò, R. / Neukom, H.

DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-982356>

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: 05.05.2026

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

B. Bettler, R. Amadò und H. Neukom, Institut für Lebensmittelwissenschaft, ETH, Zürich

Elektrophoretische Bestimmung von Gelier- und Verdickungsmitteln auf silyliertem Glasfaserpapier

Electrophoretic Determination of Gelling and Thickening Agents on Silylated Glass Fibre Paper

Einleitung

Bei der industriellen Herstellung von Lebensmitteln werden häufig Polysaccharide als Gelier- und Verdickungsmittel (GVM) eingesetzt. Die Verwendung dieser Zusatzstoffe ist gesetzlich geregelt (1). Ihre analytische Bestimmung ist nach wie vor schwierig. Probleme bereiten, neben der Isolierung aus Lebensmitteln, besonders GVM-Mischungen, die wegen synergistischer und anderer Effekte vermehrt Anwendung finden. Für den Nachweis und die Identifizierung von reinen oder aus Lebensmitteln isolierten GVM bestehen prinzipiell drei Möglichkeiten:

- a) Zerlegung einer Mischung von GVM durch fraktionierte Fällung in die Einzelkomponenten und anschließende Identifikation (2, 3). Dieses Verfahren beruht auf Verschiedenheiten in den Fällungseigenschaften der einzelnen Polysaccharide. Spezifische Nachweisreaktionen erlauben eine Identifikation einzelner GVM. Das Vorgehen erwies sich in der Praxis als umständlich und in seinen Aussagen unsicher (4).
- b) Hydrolyse der Polysaccharide mit anschließender Bausteinanalyse mittels chromatographischer Methoden (4–6). Nach Hydrolyse werden die Monosaccharide (Bausteine) bevorzugt mit Hilfe der Gaschromatographie identifiziert (4, 5). Dieses Verfahren liefert bei reinen GVM im allgemeinen zufriedenstellende Ergebnisse, Unsicherheiten bleiben aber insbesondere bei Mischungen bestehen. Mischungen verschiedener GVM, welche aus ähnlichen oder gleichen Bausteinen aufgebaut sind, können oft nicht differenziert werden. So können z. B. die aus Galaktose und Mannose aufgebauten GVM, Guarkernmehl und Johannisbrotkernmehl (JBKM), nicht auseinandergelassen werden. Ein Problem stellen auch die in vielen Produkten vorhandenen endogenen Polysaccharide (z. B. natives Pektin in Früchten) dar. Diese sind

bei der Probenvorbereitung kaum von zugesetzten GVM abtrennbar und können die Analyse erheblich stören.

- c) Elektrophoretische Methoden (7–10). Beim Nachweis von GVM mit Hilfe elektrophoretischer Methoden wird das Polysaccharidisolat nicht verändert, eine Hydrolyse erübrigt sich demnach. Die Methode eignet sich besonders zur Auftrennung und Identifizierung der Komponenten von GVM-Gemischen. Die Elektrophorese von Polysacchariden auf den herkömmlichen Trägermaterialien (Cellulose, Celluloseacetat usw.) ist mit Schwierigkeiten verbunden. Elektroendoosmose und Molekularsiebeffekte führen oft zu langgezogenen, unscharfen Banden, was eine sichere Identifikation erschwert. *Jarvis et al.* (8) entwickelten eine Technik, bei welcher silyliertes Glasfaserpapier als Träger eingesetzt wird. Dadurch werden die oben beschriebenen Probleme weitgehend vermieden. *Schäfer* und *Scherz* (10) versuchten als erste, diese Methode auf die Analyse von GVM anzuwenden.

In der vorliegenden Arbeit wird zunächst das Laufverhalten handelsüblicher GVM auf silyliertem Glasfaserpapier beschrieben. In einer zweiten Phase werden Polysaccharidgemische aufgetrennt und schliesslich diverse Fertigprodukte auf die Anwesenheit von GVM untersucht.

Experimenteller Teil

Material

Gelier- und Verdickungsmittel

Na-Pektat, Apfelpektin (Violettband) Veresterungsgrad (VG) 37%, Apfelpektin (Blauband) VG 51%, Apfelpektin (Braunband) VG 73%, Zitruspektin (Braunband) VG 73%, Ziruspektin (Grünband) VG 66%, Amidierete Pektine: I VG 28,6% Amidgehalt (AG) 18,4%, II VG 25,1% AG 20,1%, III VG 25,0% AG 22,8%, alle von Obipektin AG, Bischofszell; Na-Alginat (Fluka AG, Buchs); Propylenglycolalginat E/PL (Meyhall Chemical AG, Kreuzlingen); Johannisbrotkernmehl (JBKM) (Polygal AG, Märstetten); Guarkernmehl, depolymerisiertes Guarkernmehl (Meyprogot Typen 30, 60, 90, 120, Meyprodor Typen 50, 100, 200), alle von Meyhall Chemical AG, Kreuzlingen; Agar-Agar (Davis Gelatine Ltd.); Traganth (Dixa AG); Carrageenan Typen I–V (Sigma), alle von Bender & Hobein AG, Zürich; Methylcellulose, Hydroxypropylmethylcellulose, beide von Dow Chemical Comp., Horgen; Carboxymethylcellulose* Typen 7 LFD (Substitutionsgrad (DS) 0,73), 7 LFD (DS 0,79), 7 LCF (DS 0,85), 9 M31F (DS 0,93), 7 MFD (DS 0,82), 7 M31CF (DS 0,72) (Hercules), alle von Scheller AG, Zürich; Gummi arabicum (Fluka AG, Buchs SG); Lösliche Stärke (Siegfried AG, Zofingen); Amylose from potato Typ III, Amylopektin from potato (Sigma), beide von Bender & Hobein AG, Zürich; Phosphatstärke «Standard Grade ARD 1230» (American Maize Products).

* Wir danken Herrn *Kubli* (Scheller AG, Zürich) für die Bereitstellung der CMC-Präparate bekannten Substitutionsgrades.

Alle übrigen Reagenzien und Lösungsmittel wurden bei Fluka AG, Buchs SG, bezogen und wiesen bestmögliche Qualität auf.

Elektrophoreseapparatur

Die elektrophoretischen Trennungen wurden in einer Shandon-Universal-Elektrophoresekammer (ohne Kühlung) durchgeführt. Als Gleichrichter diente ein VoKam-Netzgerät (Shandon Scientific Instruments, London, GB).

Silylierung der Glasfaserstreifen

Silylierte Glasfaserstreifen wurden nach der von *Jarvis et al.* (8) beschriebenen Vorschrift hergestellt. Glasfaserpapier «Whatman GF/C» (Bender & Hobein AG, Zürich) wurde in Streifen von 16 cm Länge geschnitten und organisches Material durch Erhitzen der Streifen während 2 h bei 400 °C entfernt. Die Silylierung erfolgte in einer gut verschliessbaren Glasschale mit 2% (w/w) Dimethyldichlorsilan in Tetrachlorkohlenstoff während mindestens 18 h bei Raumtemperatur. Danach werden die Streifen in Toluol gespült und getrocknet. Nach der Silylierung wurden die Streifen bis zur vollständigen Befeuchtung in die jeweiligen Pufferlösungen, welche 0,2% (v/v) Tween 20 enthielten, eingelegt. Die Glasfaserstreifen mussten sorgfältig behandelt werden, da sie sehr leicht reissen.

Herstellung der Probelösungen

Die GVM wurden bei Raumtemperatur im entsprechenden Puffer unter intensivem Rühren suspendiert. Um Klumpenbildung zu verringern, erwies sich oft eine vorgängige Befeuchtung der Proben mit Ethanol als zweckmässig. Nur heisswasserlösliche GVM wurden bis zur vollständigen Lösung erhitzt*. Die Probelösungen wurden sofort verwendet. Je nach Viskosität wurden Konzentrationen von 0,05–0,5% (w/v) eingesetzt.

Durchführung der Elektrophorese

Die Elektrophorese erfolgte in einer ungekühlten Kammer. Als Elektrolytlösungen wurden 0,05 M Natriumtetraboratpuffer (pH 9,2) bzw. 0,1 M Acetatpuffer (pH 5,0), welcher 0,02 M EDTA enthielt, verwendet. Alle untersuchten GVM zeigten in diesen beiden Pufferlösungen anodische Wanderung. Die Proben wurden deshalb an der Kathodenseite des Streifens aufgetragen. Die puffergetränkten, silylierten Glasfaserstreifen wurden vor ihrer Anwendung leicht zwischen zwei Löschpapierblätter gepresst, um sie von überschüssiger Elektrolytlösung zu be-

* Na-Alginat und Galaktomannane, insbesondere JBKM, lösen sich im Boratpuffer nur teilweise. Durch eine einstündige Erhitzung unter intensivem Rühren wurde eine für die Analyse genügend hohe Löslichkeit erreicht. Das Unlösliche wurde jeweils abzentrifugiert.

freien. Vor dem Auftragen der Probelösungen erfolgte eine Voräquilibration des Systems während 15 min bei Untersuchungsspannung. 10 μ l der in der jeweiligen Pufferlösung gelösten Proben wurden mit Mikropipetten (Brand, Wertheim, BRD) in Form einer 2 cm langen, möglichst schmalen Bande aufgetragen. Als Referenz für die Bestimmung der elektrophoretischen Mobilität (M_e -Werte) wurde Na-Pektat verwendet. Als stationärer Marker wurde 2,3,4,6-Tetra-O-methyl-D-glucose oder eine sich analog verhaltende Substanz, beispielsweise Methylcellulose, eingesetzt. Die elektrophoretische Auftrennung erfolgte bei einem konstanten Potentialgradienten von 6V/cm während 90 min bei Raumtemperatur.

Anfärbung

Zur Sichtbarmachung der GVM kann allgemein das Naphthoresorcinreagenz verwendet werden (10). Saure Polysaccharide lassen sich mit einer wässrigen Toluidinblaulösung anfärben. In der vorliegenden Arbeit wurden beide Färbelösungen eingesetzt.

Naphthoresorcinreagenz: 0,2 g Naphthoresorcin wurde unter Zusatz von 4 ml konz. Schwefelsäure in 100 ml Ethanol gelöst. Die Schwefelsäure wurde erst unmittelbar vor dem Gebrauch des Reagenzes zugegeben. Die Anfärbung der Streifen erfolgte nach Trocknung (Fön) durch beidseitiges intensives Besprühen mit dem Farbreagenz und anschließender Entwicklung im Trockenschrank bei 110 °C während 10 min.

Toluidinblaulösung: Das Glasfaserpapier wurde 10 min in eine 0,2% (w/v) ethanolische Lösung von Toluidinblau eingetaucht, anschließend der überschüssige Farbstoff durch Auswaschen mit Leitungswasser entfernt und der Streifen an der Luft getrocknet.

Bestimmung der elektrophoretischen Mobilität M_e

Zur Bestimmung der M_e -Werte wurden jeweils die Distanzen von der Mitte des stationären Markers bis zur Mitte der Polysaccharidzone gemessen und in Relation zur Referenz Na-Pektat gesetzt. Bei GVM, die keine scharf umrissenen Banden bildeten, wurde der Bandenbereich angegeben. Im Boratpuffer zeigten die stationären Marker vielfach eine geringe Wanderung entgegen der Laufrichtung, im Acetatpuffer konnte eine leichte anodische Wanderung beobachtet werden.

Isolierung der Gelier- und Verdickungsmittel aus Lebensmitteln

Die Isolierung der GVM erfolgte nach den in der Literatur beschriebenen Verfahren (4, 5, 9, 11, 12) in vier Schritten: Entfettung mit Dioxan, enzymatischer Stärkeabbau, Abtrennung der Proteine (wahlweise mit Trichloressigsäure oder Sulfosalicylsäure) und Fällung der GVM (meist mit Ethanol). Das Isolationsverfahren musste dabei stets den Produkten angepasst werden. Eine universell anwendbare Methode besteht nicht.

Bei einem möglichen Pektin- oder Propylenglycolalginat-Zusatz wurde ein Teil des GVM-Isolates einer β -Elimination durch einstündiges Erhitzen im Borat-

puffer unterzogen. Neben einem partiellen Abbau wurden auch die Estergruppen vollständig verseift und damit die elektrophoretische Mobilität der Proben verändert.

Resultate und Diskussion

Elektrophoresetechnik

Die Elektrophorese von Polysacchariden, insbesondere von neutralen Molekülen, war bis anhin nur mit erheblichen Schwierigkeiten durchführbar. Verschiedene Trägermaterialien wurden mit geringem Erfolg eingesetzt (Papier, Cellulosederivate, Polyacrylamid usw.) Glasfaserpapier besitzt gegenüber anderen Trägern den Vorteil, dass es grosse Poren aufweist. Dadurch ist der Molekularsiebeffekt während der Elektrophorese stark herabgesetzt. Die als GVM eingesetzten Polysaccharide sind bezüglich Molekulargewicht polydispers, d. h. die Molekulargewichte der einzelnen Moleküle variieren in einem zum Teil recht weiten Bereich. Bei zu geringer Porenweite des Trägermaterials tritt während der Elektrophorese nicht nur Trennung in Abhängigkeit der Eigenladung, sondern auch nach Grösse und Gestalt (fibrillär oder globulär) der Moleküle auf. Dadurch kann es im Elektropherogramm zu unerwünschten, unscharfen Zonen kommen. Neben dem Molekularsiebeffekt stellt auch die Elektroendoosmose ein Problem bei der Elektrophorese dar. Diese wird durch die negative Oberflächenladung des Trägers verursacht. Durch die Silylierung nach *Jarvis et al.* (8) wird das Glasfaserpapier in eine neutrale Form überführt, wodurch der elektroendoosmotische Fluss weitgehend eliminiert wird.

Die Anwendung von Boratpuffer als Elektrolytlösung erlaubt die Analyse vieler neutraler GVM, welche in anderen Puffern nicht wandern. Borationen geben mit gewissen Polysacchariden negativ geladene Boratkomplexe (13–15).

Laufverhalten der Gelier- und Verdickungsmittel

Abbildung 1 zeigt das Laufverhalten einiger gebräuchlicher GVM. Carboxymethylcellulose (CMC) bildet breite Laufzonen. Molekularsiebeffekte können ausgeschlossen werden, da Präparate niedrigen Polymerisationsgrades sich gleich verhalten. Ursache der breiten Banden sind wahrscheinlich produktionsbedingte, molekulare Ladungsunterschiede, d. h. die Substitutionsgrade der einzelnen Moleküle eines Präparates streuen über einen bestimmten Bereich. Die durchschnittlichen Substitutionsgrade (0,72–0,93) der untersuchten Präparate differieren zu wenig, um signifikant unterscheidbare Laufzonen hervorzurufen.

Traganth besteht zur Hauptsache aus einem sauren, in Wasser stark quellenden, aber nicht löslichen Polysaccharid (Bassorin). Daneben findet sich ein neutrales, wasserlösliches Arabinogalaktan (Traganthin). Zur Elektrophorese wurde nur der wasserlösliche Anteil des Traganths verwendet. Diese Fraktion zeigt im Acetatpuffer ebenfalls eine elektrophoretische Wanderung ($M_e = 0,29$), was auf

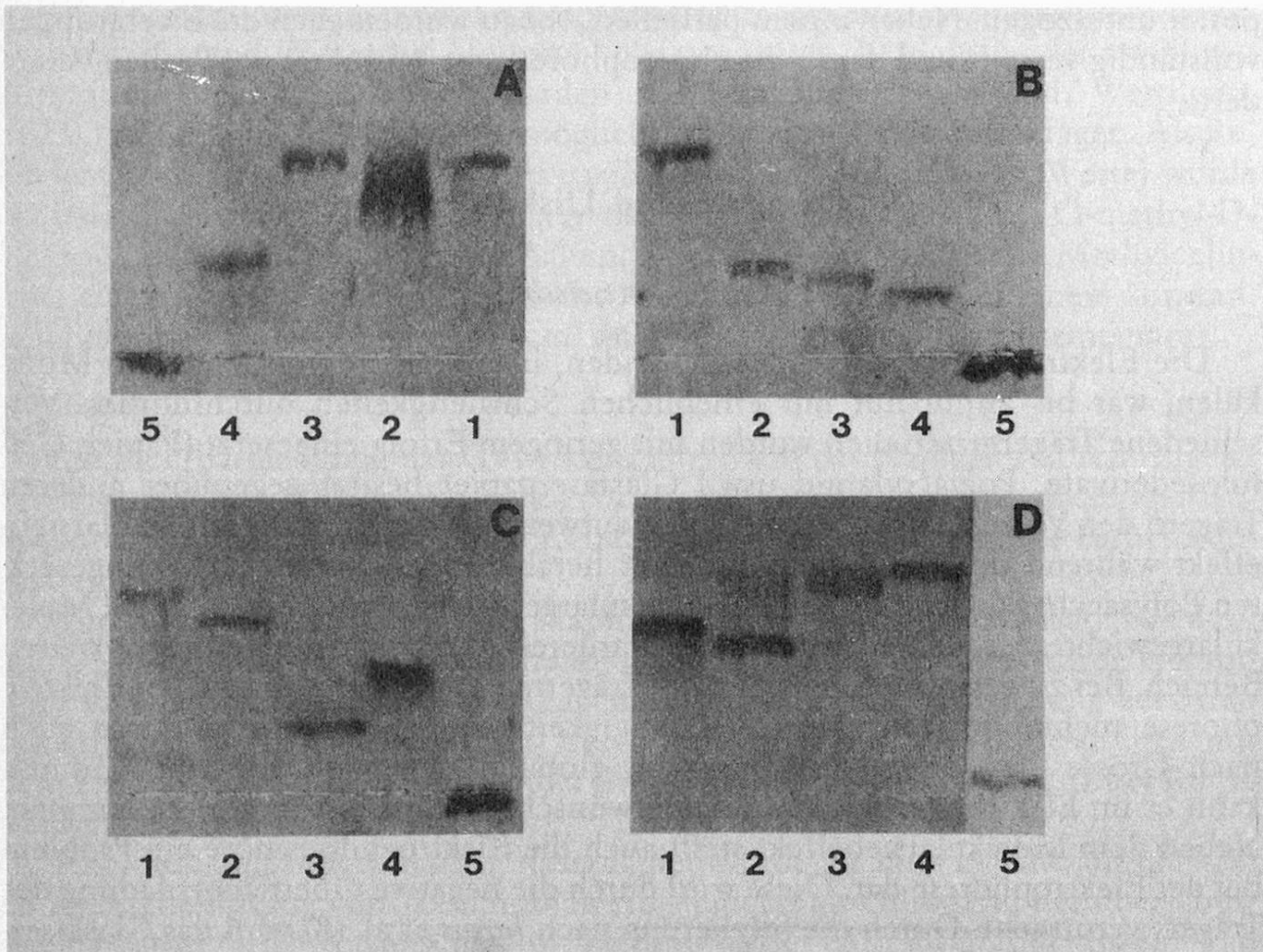


Abb. 1. Laufverhalten der GVM

- A = 1 Na-Pektat 0,25%; 2 CMC 0,5%; 3 Na-Alginat 0,1%;
 4 wasserlöslicher Anteil von Tragant 0,25%; 5 Methylcellulose 0,25%
- B = 1 Na-Pektat 0,25%; 2 Guarkernmehl; 3 JBKM; 4 Agar-Agar 0,1%;
 5 Methylcellulose 0,25%
- C = 1 Na-Pektat 0,25%; 2 kappa-Carrageenan 0,1%; 3 Agar-Agar 0,2%;
 4 Gummi arabicum 0,25%; 5 Methylcellulose 0,25%
- D = 1 Na-Pektat 0,25%; 2 kappa-Carrageenan 0,15%; 3 lambda-Carrageenan 0,05%;
 4 iota-Carrageenan 0,06%; 5 Methylcellulose

saure Gruppen im Tragant hin schliessen lässt. Die Abtrennung des nicht löslichen, stark quellenden Anteils war nie vollständig. Bei höheren Konzentrationen bildete sich im Boratpuffer eine diffuse Laufzone im M_e -Bereich von 0,19–0,38.

Die neutralen Cellulosederivate Methylcellulose und Hydroxypropylmethylcellulose wandern in beiden Puffersystemen nicht. Diese Polysaccharide besitzen keine reaktionsfähigen, cis-ständigen Hydroxylgruppen im Molekül und bilden daher keine Boratkomplexe.

Die Galaktomannane Guar und JBKM sind als boratkomplexbildende GVM bekannt (15). Neben nativen Galaktomannanen wurden auch partiell abgebaute Guarpräparate untersucht. Im Boratpuffer zeigen alle Guarpräparate, unabhängig vom Polymerisationsgrad, gleiche elektrophoretische Mobilitäten. Natives JBKM

zeigt einen niedrigeren M_e -Wert, so dass eine Unterscheidung der beiden Galaktomannane möglich ist, sofern sie nicht als Mischung vorliegen (s. unten). Die höhere Mobilität des Guarkernmehles beruht offenbar auf der stärkeren Komplexbildung, verursacht durch den höheren Galaktosegehalt.

Agar, zur Hauptsache ebenfalls ein neutrales, boratkomplexbildendes GVM, besitzt einen kleineren M_e -Wert als JBKM. Eine Differenzierung von den Galaktomannanen ist noch gut möglich.

Carrageenane müssen in niedriger Konzentration aufgetragen werden, um eine durch zu hohe Viskosität der Lösungen verursachte Schwanzbildung zu vermeiden. Kappa-Carrageenan lässt sich gut von den beiden anderen Fraktionen unterscheiden, während sich iota- und lambda-Carrageenan nur durch die Zonenform differenzieren lassen. Iota-Carrageenan bildet eine schmale Bande. Die lambda-Carrageenan-Laufzone ist ebenfalls scharf umrissen, jedoch breiter. Das hier geprüfte kappa-Carrageenanpräparat enthält noch eine zweite Fraktion, die Zonenform lässt auf lambda-Carrageenan schließen.

In Abbildung 2 sind die mit verschiedenen Pektinen erhaltenen Resultate zusammengefasst. Die kommerziell erhältlichen Pektinpräparate bilden im Acetatpuffer keine scharf umrissenen Banden, was primär auf Ladungsunterschiede der einzelnen Moleküle zurückgeführt wird. Möglicherweise sind diese Ladungsunterschiede durch den Herstellungsprozess der Pektine bedingt. Durch Heisswasserextraktion (1,5 h/90 °C) schonend aus Glockenäpfeln gewonnenes Pektin (16) hingegen bildet scharf umrissene Banden. Aus der Laufdistanz im Acetatpuffer lässt sich der ungefähre Veresterungsgrad der Pektine abschätzen. Mit zunehmendem Veresterungsgrad nimmt die elektrophoretische Mobilität ab. Im basischen Milieu unterliegen Pektine der β -Elimination (8, 17), wobei neben einem partiellen Abbau auch eine Verseifung der Estergruppen stattfindet. Dieses Verhalten wird als wichtiges Bestimmungshilfsmittel ausgenutzt. Nach einer vollständigen Verseifung zeigen sämtliche Pektinpräparate (Zitrus- und Apfelpektine) bezüglich der Hauptbande identisches Laufverhalten. Viele Pektinpräparate enthalten eine neutrale Fraktion, welche im Boratpuffer eine Bande mit einem M_e -Wert von 0,21 ergibt. Es könnte sich dabei um mit den Pektinen assoziierte Galaktane oder Arabinogalaktane handeln.

Gleiches Verhalten wie die Pektine zeigt auch Propylenglycolalginat, welches ebenfalls an der Carboxylgruppe des C_6 -Atoms verestert ist. Propylenglycolalginate und Pektine sowie Alginat und Pektate sind elektrophoretisch nicht unterscheidbar.

Die elektrophoretische Untersuchung von Stärke bietet noch Schwierigkeiten. Je nach Art und Herkunft der Stärke variiert das Verhältnis Amylose/Amylopektin. Amylopektin zeigt im Boratpuffer eine deutliche Migration. Reine Amylose hingegen ist schwer löslich und verbleibt am Auftragsort. Eine Bestimmung des M_e -Wertes ist nicht möglich, könnte es sich hier doch um eine Adsorption ausgefallener Amylose am Trägermaterial handeln. Lösliche Stärke verhält sich gleich wie Amylopektin. Native Stärke adsorbiert je nach Typ (Kartoffeln, Reis, waxy mais, Tapioka) unterschiedlich stark am Auftragsort. Nur ein Teil unterliegt einer Wanderung analog dem Amylopektin.

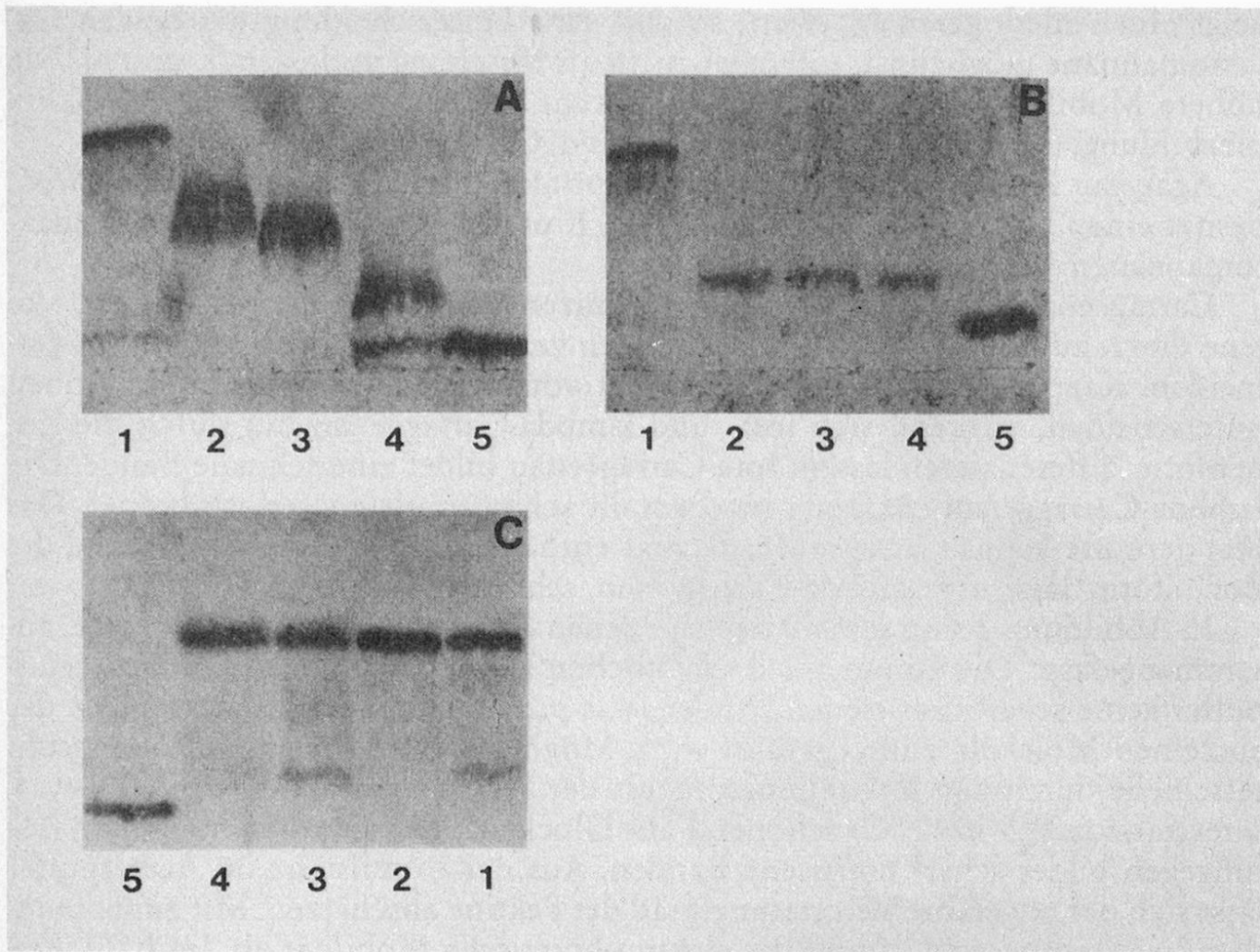


Abb. 2. Laufverhalten von Pektinen

A = 1 Na-Pektat 0,5%; 2 Apfelpektin violettband 0,5%; 3 Apfelpektin blauband 0,5%; 4 Apfelpektin braunband 0,5%;
5 Methylcellulose 0,5%

B = 1 Na-Pektat 0,25%; 2, 3, 4 Heisswasserextrakte Pektin Apfel 0,15%;
5 Methylcellulose 0,25%

C = 1 Na-Pektat 0,5%; 2 Apfelpektin violettband 0,5%; 3 Apfelpektin braunband
0,5%; 4 Zitruspektin braunband 0,5%; 5 Methylcellulose 0,25%

2A/B = Acetatpuffer, Naphthoresorcinfärbung

2C = Boratpuffer, Naphthoresorcinfärbung

In Tabelle 1 sind alle M_e -Werte der in dieser Arbeit untersuchten GVM im Borat- bzw. Acetatpuffer zusammengefasst. Die M_e -Werte erlauben eine Differenzierung der meisten GVM. Ein Vergleich der vorliegenden Resultate mit jenen von Schäfer und Scherz (10) ist nicht möglich, weil diese Autoren andere Referenzsubstanzen gewählt haben.

Auftrennung von Gelier- und Verdickungsmittelmischungen

Von besonderem Interesse ist das Verhalten von GVM-Mischungen im elektrischen Feld. Abbildung 3A zeigt die Auftrennung von Mischungen verschiedener

Table 1. Relative elektrophoretische Mobilität M_e der GVM bezüglich Na-Pektat (Messung stationärer Marker-Laufzone)

	Na-tetraborat-puffer pH 9,2	Acetatpuffer pH 5,0
Na-Pektat	1,00 ^{1, 2}	1,00 ¹
Apfelpektin violettband (VG 37%)	1,00 ^{1, 2}	0,55–0,77 ¹
Apfelpektin blauband (VG 51%)	1,00 ^{1, 2}	0,48–0,67 ¹
Apfelpektin braunband (VG 73%)	1,00 ^{1, 2}	0,21–0,35 ¹
Zitruspektin braunband (VG 73%)	1,00 ^{1, 2}	0,22–0,42 ¹
Zitruspektin grünband (VG 66%)	1,00 ^{1, 2}	0,31–0,41 ¹
Pektin (Heisswasserextrakt)	1,00 ²	0,25
Amidiertes Pektin	0,86–1,00 ^{1, 2, 4}	0,55–0,72 ^{1, 4}
Na-Alginat	1,02	1,01
Propylenglycolalginat	1,02 ²	0,26–0,41
Johannisbrotkernmehl	0,42	0,00
Guar	0,50	0,00
Depolymerisierter Guar	0,50	0,00
Agar	0,38	0,00
Traganth (wasserlöslicher Anteil)	0,51	0,29
Kappa-Carrageenan	0,87	0,89
Iota-Carrageenan	1,29	1,32
Lambda-Carrageenan	1,13–1,32	1,13–1,32
Methylcellulose	0,00	0,00
Hydroxypropylmethylcellulose	0,00	0,00
Carboxymethylcellulose	0,7 –1,2 ³	0,7 –1,2 ³
Gummi arabicum	0,64	0,54
Lösliche Stärke	0,25	0,00
Amylopektin	0,25	0,00
Phosphatstärke	0,39	0,21

¹ Gewisse Pektinpräparate bilden zweite Bande mit M_e Borat 0,21/ M_e Acetat 0,00.

² Nach β -Elimination.

³ Sämtliche untersuchten CMC-Präparate mit durchschnittlichen Substitutionsgraden zwischen 0,72–0,93 liegen in diesem Bereich.

⁴ Alle amidierten Pektinpräparate mit VG zwischen 25,0–28,6% und Amidgehalten zwischen 18,4–22% liegen in diesem Bereich.

Carrageenanfraktionen. Die Auftrennung einer wegen des synergistischen Effektes häufig verwendeten Kombination, kappa-Carrageenan und JBKM, ist sowohl im Borat-, als auch im Acetatpuffer problemlos (Abb. 3B). Die Proben wurden heiss aufgetragen, um Wechselwirkungen, welche die elektrophoretische Auftrennung stören könnten, auszuschalten. Mischungen aus Guarkernmehl und JBKM sind nicht gut auftrennbar (Abb. 3C). Die beiden Banden verschmelzen

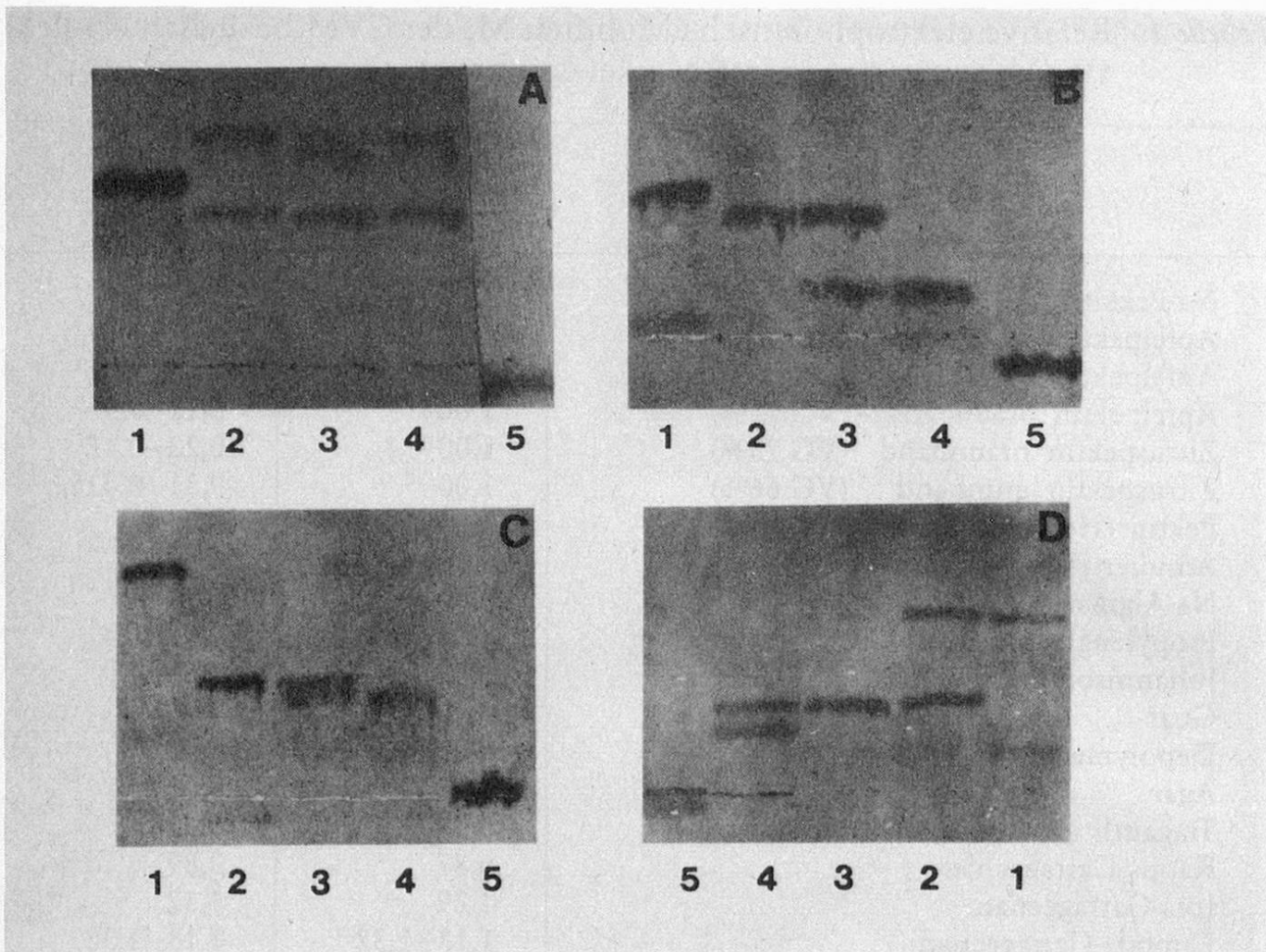


Abb. 3. Laufverhalten von GVM-Mischungen

- A = 1 Na-Pektat 0,5%; 2 kappa-Carrageenan Typ I 0,06%/iota-Carrageenan Typ II 0,03%; 3 kappa-Carrageenan Typ III 0,06%/lambda-Carrageenan Typ IV 0,03%; 4 kappa-Carrageenan Typ III 0,06%/iota-Carrageenan Typ V 0,03%; 5 Methylcellulose 0,25%
- B = 1 Na-Pektat 0,25%; 2 kappa-Carrageenan 0,15%; 3 kappa-Carrageenan 0,2%/JBKM; 4 JBKM; 5 Methylcellulose 0,25%
- C = 1 Na-Pektat 0,25%; 2 Guarkernmehl; 3 Guarkernmehl/JBKM; 4 JBKM; 5 Methylcellulose 0,25%
- D = 1 Na-Pektat 0,25%; 2 Guar Meyprogat Typ 30/Na-Pektat 0,25%; 3 Guar Meyprogat Typ 30; 4 Guar Meyprogat Typ 30/Agar-Agar 0,25%; 5 Methylcellulose 0,25%
- 3A = Boratpuffer, 1-4 Toluidinblaufärbung; 5 Naphthoresorcinfärbung
- 3B-D = Boratpuffer, Naphthoresorcinfärbung

leicht zu einer einzigen Laufzone, weil die M_e -Werte dieser beiden GVM zu wenig differieren. Hingegen war die Zerlegung der Mischungen Guar/Agar und Na-Pektat/Guar wieder problemlos (Abb. 3D). Es gelang, eine Anzahl weiterer Mischungen aufzutrennen (18). In keinem Fall wurden Verschiebungen der elektrophoretischen Mobilitäten gegenüber den parallel mitlaufenden Vergleichssubstanzen beobachtet.

Es muss darauf hingewiesen werden, dass eine Auftrennung von Mischungen nur dann möglich ist, wenn die einzelnen Komponenten elektrophoretische Mobilitäten aufweisen, welche genügend weit auseinanderliegen. Bei Überlappungen ist eine Unterscheidung schwierig. In vielen Fällen wird aber durch Wechseln des Puffersystems eine Auftrennung und Identifizierung von GVM-Gemischen möglich.

Beispiele zur Identifikation von Gelier- und Verdickungsmitteln in Lebensmitteln

Einige Lebensmittel wurden auf das Vorhandensein von GVM geprüft. Je nach Produkt musste das Isolationsverfahren variiert werden. Probleme bereiten insbesondere die Protein Entfernung und die Ausfällung einzelner GVM (18).

Die Identifikation der isolierten GVM erfolgte nach drei Kriterien. Wichtigster Parameter sind dabei die M_e -Werte in den beiden Puffersystemen. Die Zonenform ist ein weiteres nützliches Unterscheidungsmerkmal und schliesslich kann die Farbreaktion mit Naphthoresorcin als zusätzliches Bestimmungskriterium dienen. Naphthoresorcin ergibt charakteristische Farben mit verschiedenen Polysacchariden, wobei aber die Farbbildung häufig variierte, weil sie anscheinend von verschiedenen Faktoren abhängig ist (Konzentration, Entwicklungstemperatur und -zeit). Es empfiehlt sich deshalb, die Farbausbildung während der Entwicklung zu beobachten, um eine Farbbestimmung im optimalen Stadium vornehmen zu können. Das so ermittelte GVM kann abschliessend zur Kontrolle einer vergleichenden Elektrophorese mit der Reinsubstanz unterzogen werden.

Abbildung 4 zeigt einige Beispiele des Nachweises von GVM in Lebensmitteln. So konnte Guar als Dickungsmittel in einer Tomatensuppe ermittelt werden (Abb. 4A). Das GVM-Isolat aus Gelee-Früchten ergab 2 Banden (Abb. 4B), wovon sich die eine Laufzone wie die Referenzsubstanz verhielt. Die schwächere zweite Bande zeigt einen knapp unter dem Na-Pektat liegenden M_e -Wert. Möglicherweise handelt es sich um eine im Referenzprodukt fehlende Agarfraktion. In einer Hamburger-Sauce, vom Hersteller als süss-saure Gemüsemischung bezeichnet, konnte ein Guarusatz nachgewiesen werden (Abb. 4C). In diesem Fall wurde darauf geachtet, die Probenvorbereitung so zu wählen, dass eine möglichst vollständige Entfernung der pflanzlichen Bestandteile erreicht wurde. Damit konnte eine Beeinträchtigung der Elektrophorese durch pflanzeneigene Polysaccharide vermieden werden. Schliesslich wurde in einem Getränkepulver ein Gummi arabicumzusatz festgestellt (Abb. 4D). In beiden Puffersystemen zeigten sich weitere Banden, die nicht identifiziert werden konnten. Wahrscheinlich handelt es sich um Polysaccharide, die natürlicherweise in diesem Produkt vorkommen. In Puddingpulvern wurde Carrageenan festgestellt, wobei zu beachten ist, dass durch den teilweisen Abbau des Carrageenans bei der Trichloressigsäurefällung (5) Zonenbildänderungen gegenüber den Reinsubstanzen auftreten.

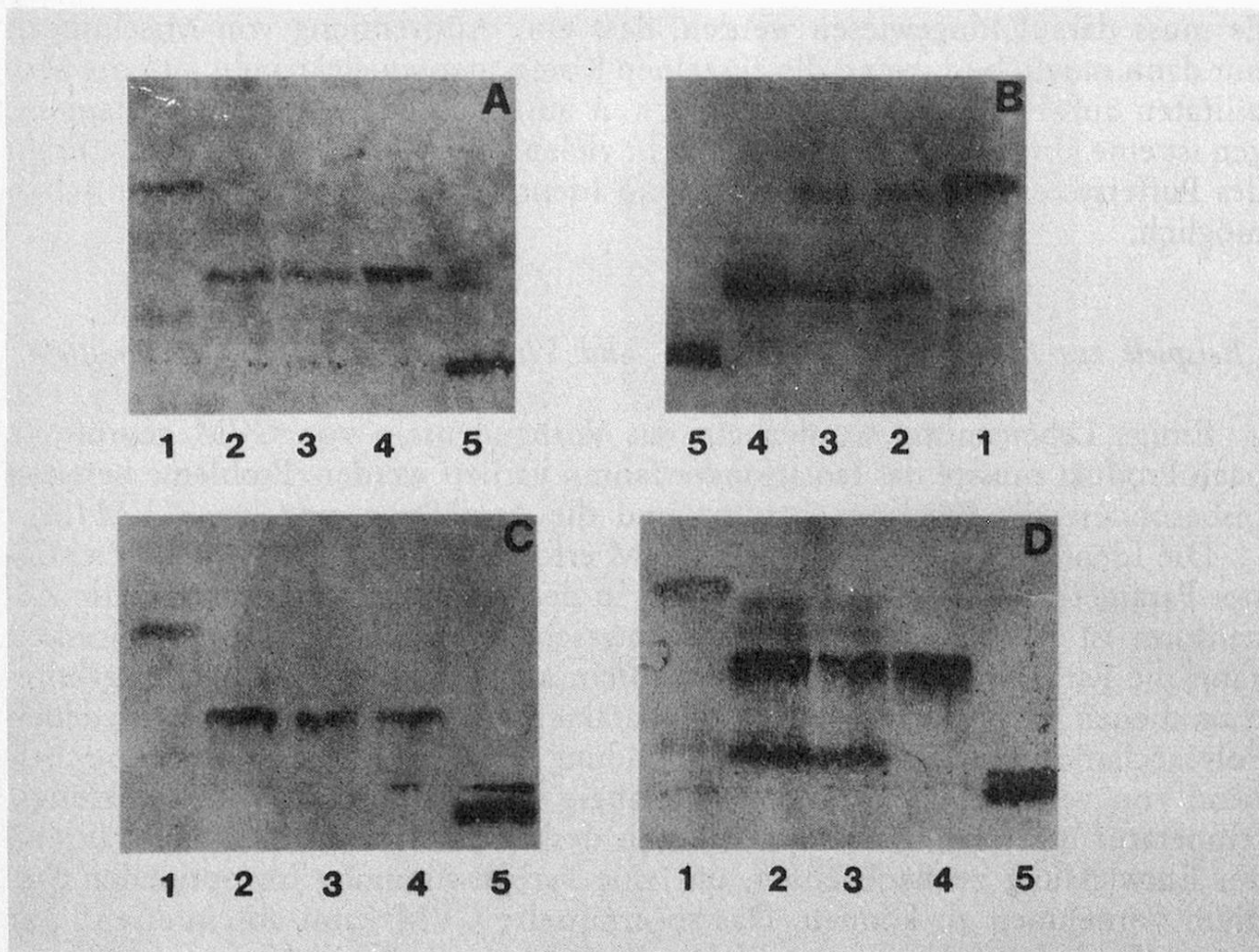


Abb. 4. Laufverhalten der GVM-Isolate aus Lebensmitteln

A = 1 Na-Pektat; 2, 3 Tomatensuppe; 4 Guarkernmehl Meyprogat Typ 30; 5 Methylcellulose

B = 1 Na-Pektat; 2, 3 Gelee-Früchte; 4 Agar-Agar; 5 Methylcellulose

C = 1 Na-Pektat; 2, 3 Hamburger-Sauce, 4 Guarkernmehl Meyprogat Typ 30; 5 Methylcellulose

D = 1 Na-Pektat; 2, 3 Getränkepulver; 4 Gummi arabicum; 5 Methylcellulose

4A–D = Boratpuffer, Naphthoresorcinfärbung

Schlussbetrachtungen

Die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Versuche machen deutlich, dass die Elektrophorese von GVM auf silyliertem Glasfaserpapier in vielen Fällen zufriedenstellende Resultate liefert. Identifikationsprobleme sind vorwiegend innerhalb der Gruppe der modifizierten GVM zu erwarten. Häufig hat die Modifikation eines GVM einen direkten Einfluss auf die Wanderungsgeschwindigkeit im elektrischen Feld, was eine Identifizierung verunmöglichen kann. Nach *Aerny* und *Miserez* (19) können bei der Elektrophorese von GVM Schwierigkeiten durch die variierende Zusammensetzung verschiedener Provenienzen desselben GVM-Types auftreten, wie sie am Beispiel Traganth beschrieben haben. Grössere Varia-

tionen in der Zusammensetzung sind nach *Preuss* und *Thier* (5) nur in wenigen Fällen (Agar, Tragant) festgestellt worden. Nach *Pechanek* et al. (9) sind derartige Probleme nicht zu erwarten.

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird eine einfache elektrophoretische Methode zur qualitativen Bestimmung von Gelier- und Verdickungsmitteln (GVM) in Lebensmitteln beschrieben. Als Trägermaterial wird silyliertes Glasfaserpapier verwendet. Anhand von Elektrophogrammen werden die Laufeigenschaften gebräuchlicher GVM bzw. GVM-Mischungen diskutiert. Es werden Beispiele gezeigt, in denen die Methode mit Erfolg an Fertigprodukten angewendet wurde. Auf mögliche Identifikationsprobleme, insbesondere bei modifizierten GVM, wird hingewiesen.

Résumé

Ce travail présente une méthode simple d'électrophorèse pour l'identification qualitative d'agents gélifiants et épaississants (AGE) dans les denrées alimentaires. Le papier de fibre de verre silylé est utilisé comme membrane. Les propriétés de migration des AGE communs et des mélanges de ceux-ci sont discutées. Des exemples portent sur des cas où l'application de la méthode sur des produits finis a mené à des bons résultats. L'attention est attirée sur des problèmes possibles d'identification, en particulier par rapport aux AGE modifiés.

Summary

The present work describes a simple electrophoretic method for the qualitative determination of gelling and thickening agents (GTA) in food. Silylated glass fibre paper acts as support material. The migration properties of some commonly used GTA and mixtures thereof are discussed. The successful application of the method on different food products is shown. Possible difficulties of identification are pointed out, especially in connection with modified GTA.

Literatur

1. *Schweizerische Lebensmittelverordnung*, Zusatzstoffverordnung vom 20. Januar 1982. Eidg. Drucksachen- und Materialzentrale, Bern.
2. *Morley, R. G., Phillips, G. O., Power, D. M. and Morgan, R. E.*: Fractionation and identification of commercial hydrocolloid stabilising agents. *Analyst* **97**, 315–319 (1972).
3. *Morley, R. G., Phillips, G. O., Power, D. M. and Morgan, R. E.*: Fractionation and identification of commercial hydrocolloid stabilising agents. *Analyst* **98**, 813–815 (1973).
4. *Scherz, H. und Mergenthaler, E.*: Analytik der als Lebensmittelzusatzstoffe verwendeten Polysaccharide. *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* **170**, 280–286 (1980).
5. *Preuss, A. und Thier, H. P.*: Isolierung natürlicher Dickungsmittel aus Lebensmitteln zur capillargaschromatographischen Bestimmung. *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* **176**, 5–11 (1983).
6. *Friese, P.*: Analytische Charakterisierung von Verdickungsmitteln auf Polysaccharidbasis. Teil I: Dünnschicht-chromatographische Identifizierung. Teil II: Identifizierung und Bestimmung durch Zeiselspaltung. Teil III: Infrarotspektroskopische Identifizierung. *Z. Anal. Chem.* **301**, 389–397 (1980); **303**, 279–288 (1980); **305**, 337–346 (1981).

7. *Padmoyo, M. und Miserez, A.*: Über die Identifizierung der in der Schweiz zugelassenen Gelier und Verdickungsmittel durch Elektrophorese und Anfärbung auf Celluloseacetatfolien. *Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg.* **58**, 31–49 (1967).
8. *Jarvis, M. C., Threfall, D. R. and Friend, J.*: Separation of macromolecular components of plant cell walls: electrophoretic methods. *Phytochemistry* **16**, 849–852 (1977).
9. *Pechanek, U., Blaicher, G., Pfannhauser, W. and Woidich, H.*: Thickening agents. Electrophoretic method for qualitative and quantitative analysis of gelling and thickening agents. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* **65**, 745–753 (1982).
10. *Schäfer, H. und Scherz, H.*: Beiträge zur Analytik der als Lebensmittelzusatzstoffe verwendeten Polysaccharide. Zonenelektrophorese auf dimethylsiliertem Glasfaserpapier. *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* **177**, 193–195 (1983).
11. *Glück, U. und Thier H. P.*: Quantitative Bestimmung einiger Dickungsmittel in Milchprodukten. *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* **170**, 272–279 (1980).
12. *Schweizerisches Lebensmittelbuch*, Bd. 2, Kapitel 40: Gelier- und Verdickungsmittel. Eidg. Drucksachen- und Materialzentrale, Bern 1977,
13. *Northcote, D. H.*: Electrophoresis of some neutral polysaccharides. *Biochem. J.* **58**, 353–358 (1954).
14. *Malcolm, E. W., Green, J. W. and Swenson, H. A.*: A study of the borate-carbohydrate complex. *J. Chem. Soc.* **1964**, 4669–4676.
15. *Deuel, H. und Neukom, H.*: Über die Reaktion von Borsäure und Borax mit Polysacchariden und anderen hochmolekularen Polyoxy-Verbindungen. *Makromol. Chem.* **3**, 13–30 (1949).
16. *Pfister, M.*: Abbau von Pektinstoffen aus Äpfeln. Diss. ETHZ Nr. 5929 (1977).
17. *Albersheim, P., Neukom, H. and Deuel, H.*: Splitting of pectin chain molecules in neutral solutions. *Arch. Biochem. Biophys.* **90**, 46–51 (1960).
18. *Bettler, B.*: Versuche zur elektrophoretischen Trennung von Polysacchariden. Diplomarbeit, Inst. f. Lebensmittelwissenschaft ETHZ (1983).
19. *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).

B. Bettler
 Dr. R. Amadò
 Prof. Dr. H. Neukom
 Institut für Lebensmittelwissenschaft
 ETH-Zentrum
 CH-8092 Zürich

R. Knutti und B. Zimmerli, Institut für Toxikologie, Schwerzenbach, und Abteilung Lebensmittelkontrolle, BAG, Bern

Schwermetalle in der täglichen Nahrung: Bestimmung von Blei, Cadmium und Quecksilber in Tagesportionen aus Verpflegungsbetrieben

Dieser Kurzvortrag wird in Heft 2/1985 dieser Zeitschrift publiziert.