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

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 81 (1990)

Heft: 1

Artikel: Bestimmung von Polydextrose in Lebensmitteln - ein Methodenvergleich = Determination of polydextrose in foods - a comparison of methods

Autor: Arrigoni, Eva / Amadò, R.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-982601

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: 13.07.2025

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

Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. **81**, 51–67 (1990)

Eva Arrigoni und *R. Amadò,* Institut für Lebensmittelwissenschaft,
Eidgenössische Technische Hochschule, Zürich

Bestimmung von Polydextrose in Lebensmitteln – ein Methodenvergleich

Determination of Polydextrose in Foods – A Comparison of Methods

Einleitung

Polydextrose wird durch Polykondensation von Glucose in Gegenwart von Sorbit und Zitronensäure hergestellt (1). Dabei entsteht ein wasserlösliches und geschmacklich neutrales, verzweigtes Polymer, in welchem verschiedene Formen glycosidischer Bindungen vorliegen, wobei 1–6-Bindungen dominieren (2). Ausserdem sind einige Sorbitendgruppen und Monoesterbindungen mit Zitronen-

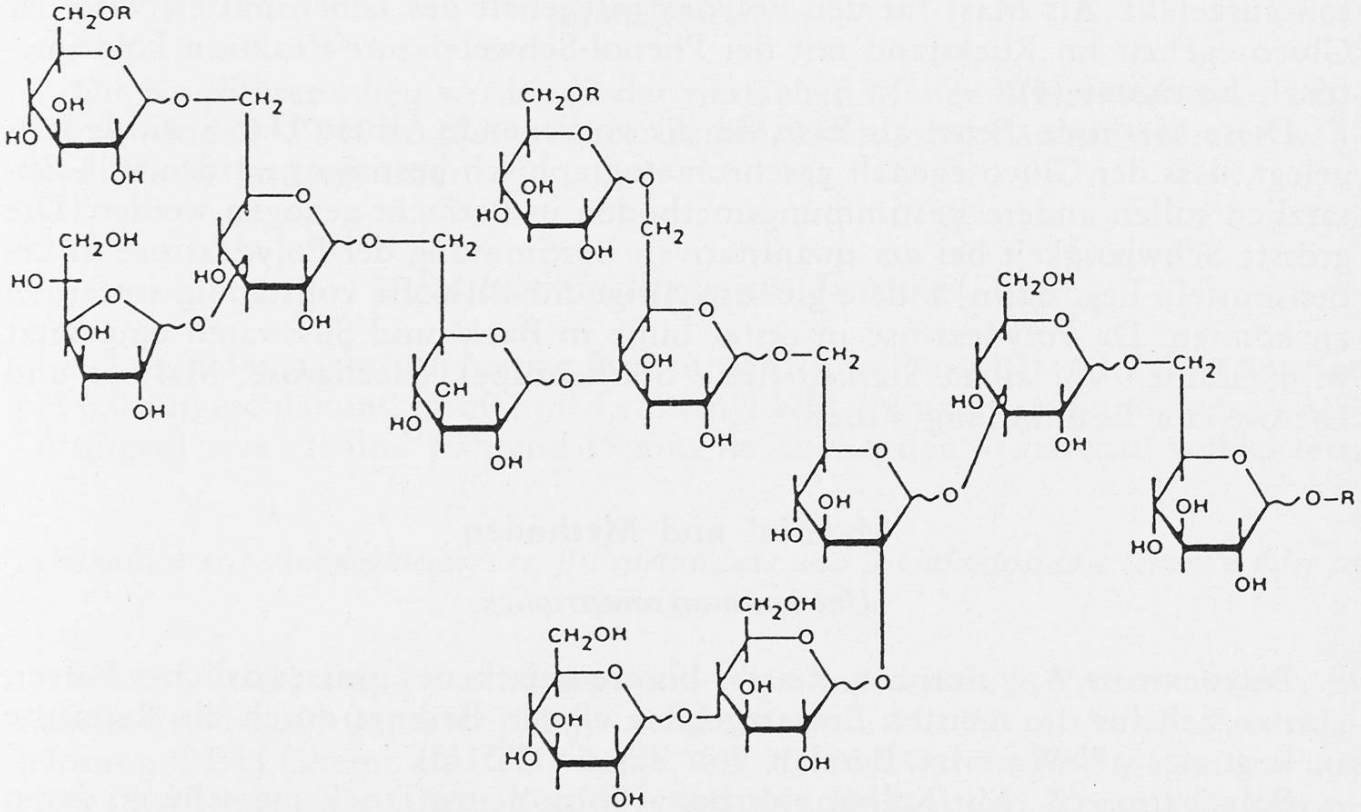

Abb. 1. Hypothetische Struktur von Polydextrose (nach (9)) (R = H; Glucose; Sorbit; Zitronensäure)

säure vorhanden (Abb. 1). Neben dem Polymer liegen auch geringe Mengen der Edukte Glucose, Sorbit und Zitronensäure sowie durch Karamelisierung entstandenes Laevoglucosan (1,6-Anhydro-β-D-glucopyranose) und Hydroxymethylfurfural vor. Dieser uneinheitliche Aufbau macht Polydextrose relativ resistent gegen Verdauungsenzyme und mikrobiellen Abbau, so dass der Energiegehalt nur rund 4,2 kJ/g beträgt. Polydextroselösungen zeigen vergleichbare Viskositäten wie Zuckerlösungen gleicher Konzentration (3). Deshalb wird dieses Produkt vor allem als Texturbildner und Füllstoff in Back- und Süsswaren aller Art als Ersatz verschiedener Zuckerarten verwendet. Ausserdem kann damit auch ein Teil des Fettes ersetzt werden.

Problemstellung

Im Auftrag des Bundesamtes für Gesundheitswesen soll eine Methode zur Bestimmung von Polydextrose in Lebensmitteln entwickelt werden. Zur Analytik dieses Zusatzstoffes wurde in der Literatur bisher nichts publiziert. Die Herstellerfirma (Pfizer Inc., Groton, Connecticut, USA) schlägt folgendes allgemeine Vorgehen vor:

Das polydextrosehaltige Lebensmittel wird in Wasser aufgenommen. Je nach Zusammensetzung des Lebensmittels wird eine Proteinfällung mit Trichloressigsäure, eine Fettextraktion mit Chloroform und/oder eine enzymatische Behandlung mit Amyloglucosidase und β-Galaktosidase durchgeführt. Anschliessend wird die Polydextrose mit 55%igem Aceton extrahiert und mit 99,6%igem Aceton ausgefällt. Als Mass für den Polydextrosegehalt des Lebensmittels wird der Glucosegehalt im Rückstand mit der Phenol-Schwefelsäure-Reaktion kolorimetrisch bestimmt (4).

Diese Methode diente als Basis für die vorliegende Arbeit. Dabei wurde festgelegt, dass der Glucosegehalt gaschromatographisch bestimmt werden soll. Zusätzlich sollen andere Bestimmungsmethoden in Betracht gezogen werden. Die grösste Schwierigkeit bei der quantitativen Bestimmung der Polydextrose in Lebensmitteln liegt darin, andere glucosehaltige Inhaltsstoffe vollständig entfernen zu können. Da Polydextrose in erster Linie in Back- und Süsswaren eingesetzt wird, können vor allem Stärken (inkl. Stärkesirupe), Saccharose, Maltose und Lactose die Bestimmung stören.

Material und Methoden

Untersuchungsmaterialien

- Polydextrose A: amorphes, weisses bis cremefarbenes, wasserlösliches Pulver, das sich für die meisten Einsatzgebiete eignet. Bedingt durch die Restsäure liegt der pH-Wert im Bereich von 2,5 bis 3,5 (5).
- Polydextrose K: Mit Kaliumbicarbonat formulierte Trockenmischung, deren pH-Wert nach Lösen in Wasser bei pH 5 bis 6 liegt (5).
  Hersteller: Pfizer Inc. (Groton, Conn. USA).

- Stärkesirup: Glucosesirup FSP-43, Dextroseäquivalent ca. 43% (Blattmann und Co. AG, Wädenswil).
- Modellmischung aufgrund von Produktbeschreibungen in der Literatur (1, 3, 6) wie folgt zusammengesetzt:
  30% Polydextrose A
  30% lösliche Stärke (Siegfried AG, Zofingen, Nr. 107620)
  30% D(+)-Saccharose (Fluka AG, Buchs, Nr. 84100)
  10% D(+)-Lactose Monohydrat (Fluka AG, Buchs, Nr. 61240).
- midi-Konfitüren (verschiedene Sorten, Hilcona AG, Schaan, FL):
  «légère»: mit Polydextrose
  «frutina»: ohne Polydextrose.
- Midor-Glace (verschiedene Sorten, Produktion AG, Meilen):
  «Glace light»: mit Polydextrose
  «Rahmglace»: ohne Polydextrose.

Probenvorbereitung

Feste und halbfeste Lebensmittel werden zunächst homogenisiert, anschliessend werden je nach Zusammensetzung einer oder mehrere der nachfolgend beschriebenen Vorbereitungsschritte durchgeführt.

Homogenisation

Die Konfitüreproben werden in der vierfachen Menge Wasser mit einem Polytron, Modell PT45-80 (Kinematica GmbH, Littau), bei Raumtemperatur während 3 min homogenisiert.

Stärkeverkleisterung mit Termamyl

Stärke- oder stärkesiruphaltige Proben werden in Phosphat- oder Acetatpuffer pH 6,0 aufgeschlämmt, mit 0,1 ml Termamyl 120L (Novo Ferment (Schweiz) AG, Dittingen) versetzt und während 15 min im kochenden Wasserbad verkleistert.

Inkubation mit Amyloglucosidase, β-Fructosidase und β-Galaktosidase (einzeln oder in Kombination)

Stärke-, stärkesirup-, saccharose- und/oder lactosehaltige Proben werden in Phosphat- oder Acetatpuffer pH 4,5 aufgenommen. Mit 0,3 ml Amyloglucosidaselösung (BDH Chemicals LTD., Poole, GB, Nr. 39114), 10 mg β-Fructosidase aus Hefe (Boehringer Mannheim GmbH, BRD, Nr. 104914) und 20 mg β-Galaktosidase aus *Aspergillus oryzae* (Sigma Co., St. Louis, USA, G-7138) einzeln oder in Kombination wird während 90 min bei 60 °C inkubiert.

Proteinentfernung

Proteinhaltige Proben werden mit Hilfe der Carrez-Klärung enteiweisst.
Carrez I: 36,0 g $K_4[Fe(CN)_6]\cdot H_2O$/l
Carrez II: 72,0 g $ZnSO_4\cdot 7H_2O$/l
NaOH 0,1 mol/l

Pro Gramm eingewogene Trockensubstanz wird mit 1 ml Carrez I, 1 ml Carrez II und 2 ml NaOH geklärt (nach jeder Zugabe kräftig schütteln).

Zentrifugation oder Filtration

Zur Entfernung unlöslicher Bestandteile wird während 15 min bei ca. 2500 g auf einer MSE-Tischzentrifuge (Modell Centaur 2, Zivy & Cie, Oberwil) zentrifugiert und anschliessend durch schnellfiltrierende Faltenfilter (MN 619 eh 1/4; Machery & Nagel AG, Oensingen) filtriert. Bei leicht filtrierbaren Proben wird der Zentrifugationsschritt weggelassen. Die auf diese Weise erhaltenen klaren Lösungen werden für die Polydextrose-Bestimmungen mittels Ultrafiltration oder HPLC verwendet.

Extraktion und Fällung von Polydextrose mit Aceton (7)

Es werden Lösungen mit einer Konzentration von ca. 50 mg Polydextrose/ml verwendet. Davon werden 4 ml in einen 30-ml-Zentrifugenbecher (Polypropylen) pipettiert und auf 40 °C erwärmt. 5 ml Aceton (zur Rückstandsanalyse p. a., Wassergehalt max. 0,2%, Merck Nr. 12) werden zugegeben (entspricht ca. 55% Aceton in der Lösung), gut gemischt und während 1 h bei Raumtemperatur stehen gelassen. Anschliessend wird während 10 min bei 12 000 g zentrifugiert (Sorvall RC-5B Kühlzentrifuge Superspeed, Digitana AG, Horgen). Vom Überstand werden 100 μl in einen zweiten Zentrifugenbecher pipettiert, 100 μl Aceton: Wasser (5:4, v/v) sowie 20 ml Aceton zugefügt (Acetongehalt der Lösung ca. 99,6%), wieder gut gemischt und 10 min stehen gelassen. Zentrifugiert wird diesmal während 15 min bei 12 000 g. Der Überstand wird abdekantiert und der Rückstand, der die Polydextrose enthält, während ca. 30 min im Trockenschrank bei 60 °C nachgetrocknet. Die *ausgefällte Polydextrose* wird quantitativ mit Wasser in ein Hydrolyseröhrchen mit Schraubverschluss (Pyrex, Auer-Bittmann-Soulié AG, Dietikon) transferiert und mit ölfreier Druckluft zur Trockne abgeblasen. Der *Überstand* wird ebenfalls eingedampft und in ein Hydrolyseröhrchen transferiert.

Zur quantitativen Erfassung des Glucose- und Sorbitgehaltes beider Fraktionen wird nach Zugabe von 1 mg Xylit als internem Standard eine Hydrolyse mit 2 n Trifluoressigsäure (TFA) während 1 h im Ölbad bei 120 °C durchgeführt (8). Anschliessend wird die Säure mit ölfreier Druckluft abgeblasen. Die über Nacht im Exsikkator über Phosphorpentoxid getrockneten Proben werden zu Aldonitrilacetaten derivatisiert und gaschromatographisch getrennt (8). Mit der gewählten

Methode ist es möglich, Glucose und Sorbit gleichzeitig zu bestimmen (Abb. 2). Zur Quantifizierung werden Standardgemische mit 4 mg Glucose und 0,5 mg Sorbit (entspricht ungefähr dem Verhältnis in Polydextrose) sowie 1 mg Xylit als internem Standard verwendet, welche ebenfalls der TFA-Hydrolyse unterworfen werden. Die Berechnung erfolgt über den internen Standard. Standardsubstanzen sowie Reagenzien sind analysenrein.

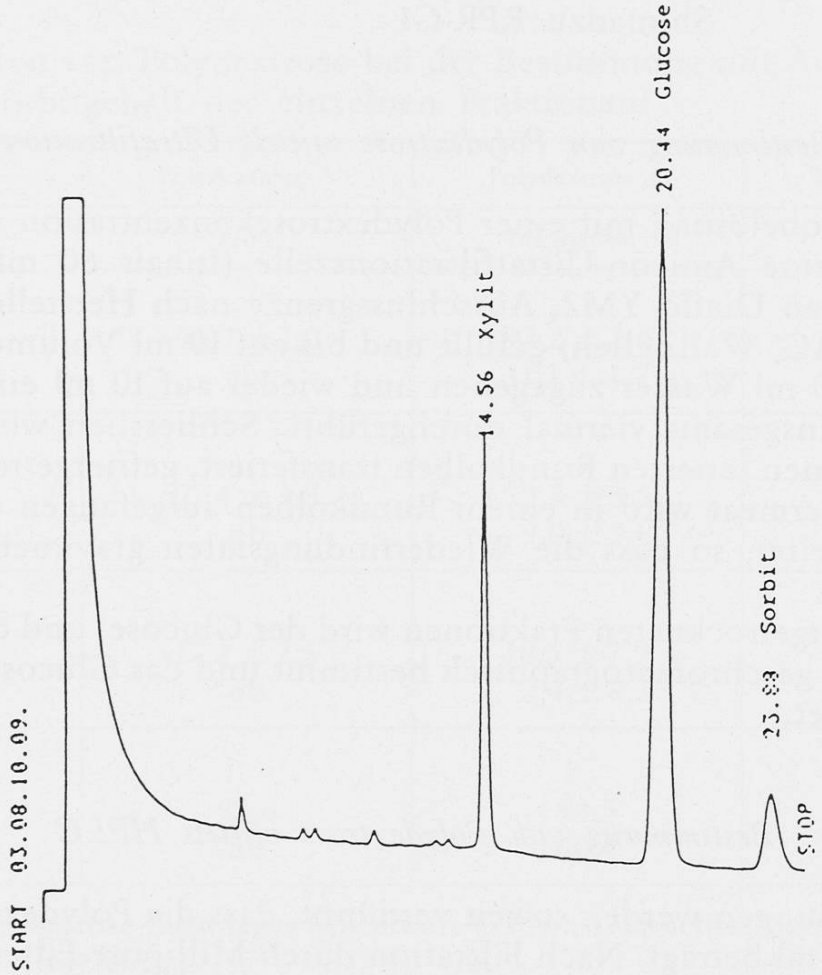

Abb. 2. Gaschromatogramm der Aldonitrilderivate (Xylit interner Standard) eines Standardgemisches

Gaschromatographische Bedingungen

Gerät:	Shimadzu GC-R1A
Säule:	2,1 m; Durchmesser 2,6 mm
Stationäre Phase:	0,2% Polyethylenglycolsuccinat
	0,2% Polyethylenglycoladipat
	0,2% XE-60 Cyanoethyl-Silikon
	0,2% SE-30 Methyl-Silikon
	auf Gas-Chrom Q 100–120 mesh

Säulentemperatur:	Programm von 160–200 °C, Rate 3 °C/min
Injektionstemperatur:	250 °C
Trägergas:	17 ml N_2/min
Detektor:	Flammenionisationsdetektor
Detektortemperatur:	250 °C
FID-Gas:	H_2 0,6 bar; Luft 0,65 bar
Einspritzmenge:	0,5 μl
Integrator:	Shimadzu RPR-G1

Bestimmung von Polydextrose mittels Ultrafiltration

30–50 ml Probelösung mit einer Polydextrosekonzentration von ca. 50 mg/ml werden in eine Amicon-Ultratfiltrationszelle (Inhalt 60 ml, Durchmesser 43 mm, Membran Diaflo YM2, Ausschlussgrenze nach Herstellerangaben 1000 Dalton; Grace AG, Wallisellen) gefüllt und bis auf 10 ml Volumen ultrafiltriert. Dann werden 10 ml Wasser zugegeben und wieder auf 10 ml eingeengt. Dieses Waschen wird insgesamt viermal durchgeführt. Schliesslich wird das Retentat quantitativ in einen tarierten Rundkolben transferiert, gefriergetrocknet und ausgewogen. Das Permeat wird in einem Rundkolben aufgefangen und in gleicher Weise aufgearbeitet, so dass die Wiederfindungsraten gravimetrisch bestimmt werden können.

In den gefriergetrockneten Fraktionen wird der Glucose- und der Sorbitgehalt nach Hydrolyse gaschromatographisch bestimmt und das Glucose- zu Sorbitverhältnis berechnet.

Bestimmung von Polydextrose mittels HPLC

Die Probelösungen werden soweit verdünnt, dass die Polydextrosekonzentration 1 bis 2 mg/ml beträgt. Nach Filtration durch Millipore-Filter (0,22 μ, Filtertyp GS; Millipore AG, Kloten) werden 10 bis 20 μl in den HPLC injiziert. Als externer Standard wird reine Polydextroselösung eingespritzt. Mit den gewählten Bedingungen können gleichzeitig verschiedene Di- und Monosaccharide sowie Zuckeralkohole bestimmt werden.

HPLC-Bedingungen

Gerät:	HPLC HP 1090 (Hewlett-Packard, Widen)
Säule:	Aminex HPX-87 P; 300 x 7,8 mm (Biorad, Glattbrugg)
Mobile Phase:	entgastes bidest. Wasser
Flussrate:	0,6 ml/min
Säulentemperatur:	85 °C
Detektor:	RI; HP 1037A

Detektortemperatur: 40 °C
Integrator: HP 3392

Resultate und Diskussion

Bestimmung von Polydextrose durch Extraktion und Fällung mit Aceton

Tabelle 1. Verhalten von Polydextrose bei der Bestimmung mit Aceton. Glucose- bzw. Sorbitgehalt der einzelnen Fraktionen[1]

Probe	Polydextrose A	Polydextrose A	Modellmischung
Vorbehandlung	keine	Inkubation[2]	Inkubation[2]
Ausgangsprobe			
% Glucose[1]	95,7 ± 1,0	92,2 ± 2,4	nb
% Sorbit[1]	nb[3]	11,3 ± 2,7	12,3 ± 4,5
Rückstand			
% Glucose	71,4 ± 3,3	72,3 ± 3,5	146,3 ± 1,1
% Sorbit	nb	9,0 ± 5,0	10,5 ± 3,3
Überstand			
% Glucose	17,2 ± 2,6	18,5 ± 7,9	nb
% Sorbit	nb	2,4 ± 8,3	nb
Wiederfindung[4]			
Glucose	92,6	98,5	nb
Sorbit	nb	100,9	nb

[1] bezogen auf Polydextrose-Einwaage. Mittelwert ($\bar{x}$) von Doppelbestimmungen (x_1, x_2) ± mittlere relative Abweichung ($|\bar{x} - x_1| / \bar{x}$) · 100
[2] Inkubation mit Termamyl, Amyloglucosidase, β-Fructosidase und β-Galaktosidase
[3] nb nicht bestimmt
[4] [(«Rückstand» + «Überstand»)/Ausgangsprobe] · 100

In Tabelle 1 sind die Resultate dieser Versuche zusammengestellt. Angegeben sind die Gehalte der verschiedenen Fraktionen an Glucose bzw. Sorbit, bezogen auf die Polydextroseeinwaage sowie die jeweiligen Wiederfindungsraten. Die Versuche mit *reiner Polydextroselösung* zeigen, dass Polydextrose zwar in 55%igem Aceton vollständig löslich ist, sich aber nur zu ca. 70% mit 99,6%igem Aceton fällen lässt. Wird die Probe vorgängig mit Termamyl, Amyloglucosidase, β-Fructosidase und β-Galaktosidase inkubiert, zeigt Polydextrose in den Acetonlösungen das gleiche Verhalten. Da der Füllstoff nicht quantitativ ausgefällt wird, müsste der effektive Polydextrosegehalt mit Hilfe eines Umrechnungsfaktors be-

rechnet werden. Dies würde allerdings bedingen, dass dieses Verhalten unabhängig von anderen gelösten Lebensmittelinhaltsstoffen reproduzierbar ist.

Wird die Polydextrosefällung in der *Modellmischung* (30% Polydextrose A, 30% lösliche Stärke, 30% Saccharose und 10% Lactose) durchgeführt, die vorgängig ebenfalls mit den oben erwähnten Enzymen inkubiert wurde, wurden nahezu 150% Glucose bezogen auf die Einwaage an Polydextrose gefunden. Dieses Resultat lässt darauf schliessen, dass ein beträchtlicher Anteil an Glucose aus Stärke, Saccharose oder Lactose in 99,6%igem Aceton ausfällt. Durch enzymatische Bestimmung freier Glucose konnte nachgewiesen werden, dass mit den gewählten Inkubationsbedingungen sowohl in der Modellmischung als auch bei den Einzelkomponenten alle zu erwartende Glucose freigesetzt wurde. Es muss also angenommen werden, dass beim Präzipitationsschritt mit 99,6%igem Aceton auch Monomere mitgefällt werden. Tatsächlich wurde nach dem Fällen bei jeder inkubierten Einzelkomponente ein kleiner Rückstand beobachtet, in welchem nach gaschromatographischer Analyse Glucose nachgewiesen wurde. Damit konnte eindeutig gezeigt werden, dass Glucose zum Teil in 99,6%igem Aceton ausgefällt wird.

Auf dieses Problem wird auch im Methodenvorschlag von Pfizer eingegangen (7). Allerdings wird dort nur das mögliche Präzipitieren von Disacchariden diskutiert. Um dies zu vermeiden, wird bei Anwesenheit von Lactose mit β-Galaktosidase inkubiert. Saccharose soll erst ausfallen, wenn die Probe z. B. über Nacht in 99,6%igem Aceton stehen bleibt. Monomere sollten dagegen die Bestimmung nicht stören. Die eigenen Resultate zeigen aber eindeutig, dass Monosaccharide mitgefällt werden. Dies führt zur Schlussfolgerung, dass es nicht möglich ist, mit dieser Methode den Polydextrosegehalt eines Lebensmittels bei Anwesenheit von Glucose zu bestimmen. Da aber in praktisch allen Produkten Glucose entweder frei oder als Baustein von Di-, Oligo- oder Polysacchariden vorkommt, ist diese Bestimmungsmethode nicht brauchbar.

Bestimmung von Polydextrose mittels Ultrafiltration

Die Resultate der Ultrafiltrationsversuche von Polydextrose- und Modell-Lösungen sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Angegeben sind die gravimetrischen Auswertungen von Retentat, Permeat und die Summe der beiden als Wiederfindungsraten. Dass letztere zum Teil über 100% liegen, muss auf Hygroskopizität zurückgeführt werden. Vor allem der niedermolekulare Anteil (Permeat) konnte bei einigen Proben trotz Gefriertrocknung bei max. 0,2 Torr nicht ganz wasserfrei gebracht werden. Von reiner Polydextrose bleiben 60% im Retentat zurück. Saccharose dagegen lässt sich zu über 90% aus dem Retentat entfernen. Wird inkubierte Polydextrose ultrafiltriert, geht der Anteil, welcher im Retentat verbleibt, zurück. Vor allem bei kombinierter Verwendung der vier Enzyme Termamyl, Amyloglucosidase, β-Fructosidase und β-Galaktosidase ist die Abnahme beträchtlich. Demgegenüber werden nach Ultrafiltration der Modellmischungen etwas erhöhte Werte (bezogen auf die Polydextroseeinwaage) im Retentat gefunden.

Tabelle 2. Gravimetrische Auswertung der Ultrafiltrationsversuche[1]

Probe	Retentat	Permeat	Summe[2]
Keine Vorbehandlung:			
Polydextrose A (%)	60,0 ± 0,7	43,1 ± 0,5	103,1 ± 0,6
Saccharose (%)	8,6 ± 2,9	106,3 ± 0,6	114,8 ± 0,8
Inkubation mit Termamyl und Amyloglucosidase:			
Polydextrose A (%)	54,6 ± 1,4	43,8 ± 1,9	98,4 ± 0,1
Modellmischung (%)	60,8 ± 0,6		
Inkubation mit Termamyl, Amyloglucosidase, β-Fructosidase und β-Galaktosidase:			
Polydextrose A (%)	47,7 ± 3,0	56,6 ± 4,2	104,4 ± 0,9
Modellmischung (%)	59,7 ± 0,7		

[1] siehe Tabelle 1
[2] = % Retentat + % Permeat

Diese liegen unabhängig von den verwendeten Enzymen bei etwa 60%, also vergleichbar mit denjenigen, die für nicht behandelte Polydextrose gefunden wurden. Möglicherweise führen bei der Ultrafiltration der abgebauten Modellmischung Rekombinationen zu dieser Erhöhung.

Die erhaltenen Resultate lassen den Schluss zu, dass eine Inkubation mit Termamyl und Amyloglucosidase ausreichend ist. Einerseits lässt sich das Disaccharid Saccharose relativ gut ultrafiltrieren, ein enzymatischer Abbau von Saccharose und wahrscheinlich auch Lactose scheint nicht unbedingt erforderlich. Andererseits kann auf diese Weise ein grösserer Anteil der Polydextrose erfasst werden, und die Resultate der Modellmischung stimmen besser mit dem zu erwartenden Wert überein.

Werden in den Ultrafiltrations-Fraktionen (Retentat und Permeat) die Glucose- und Sorbitgehalte bestimmt, kann das Glucose-Sorbit-Verhältnis berechnet werden. In Tabelle 3 sind die Resultate der gaschromatographischen Analysen aller untersuchten Fraktionen zusammengestellt. Zum Vergleich sind auch die Gehalte von reiner Polydextrose aufgeführt. Aufgrund der bei der Herstellung eingesetzten Edukte (89% Glucose, 10% Sorbit und 1% Zitronensäure (9)) sollte das Verhältnis von Glucose zu Sorbit 8,9:1 betragen; der ermittelte Wert stimmt recht gut damit überein.

Erwartungsgemäss verschiebt sich das Verhältnis von Glucose zu Sorbit durch die Ultrafiltration. Da Sorbit als Endgruppe an den Polydextrose-Molekülen und zu einem geringen Anteil auch frei vorkommt, geht bei der Ultrafiltration relativ gesehen mehr Sorbit ins Permeat über, der Glucoseanteil im Retentat nimmt dagegen zu. So verschiebt sich das Verhältnis im Retentat auf ca. 12:1. Vergleicht man die Proben bezüglich ihrer Vorbehandlung, ergeben sich nur geringe Verschiebungen. Diese Zahl ist somit bei gleichbleibenden Ultrafiltrationsbedingun-

Tabelle 3. Glucose- und Sorbitgehalte von ultrafiltrierten Fraktionen von Polydextrose und der Modellmischung[1]

Probe/Fraktion	Glucose [% TS]	Sorbit [% TS]	Glucose: Sorbit
Keine Vorbehandlung:			
Polydextrose A	95,7 ± 1,0	11,3 ± 3,0	8,5 ± 1,6
Retentat	97,1 ± 1,1	8,1 ± 1,9	12,1 ± 0,8
Permeat[2]	89,5	17,2	5,2
Inkubation mit Termamyl und Amyloglucosidase:			
Polydextrose A			
Retentat	98,7 ± 1,4	8,7 ± 2,9	11,4 ± 4,4
Permeat	66,4 ± 10,5	12,3 ± 18,7	5,5 ± 8,3
Modellmischung			
Retentat	86,6 ± 5,7	6,1 ± 2,5	14,3 ± 3,2
Permeat	73,6 ± 2,7	1,9 ± 10,5	39,1 ± 7,8
Inkubation mit Termamyl, Amyloglucosidase, β-Fructosidase und β-Galactosidase			
Polydextrose A			
Retentat	101,7 ± 1,9	8,0 ± 3,8	12,7 ± 1,6
Permeat	76,7 ± 2,9	13,8 ± 3,3	5,6 ± 0,4
Modellmischung			
Retentat	102,9 ± 0,5	6,7 ± 1,5	15,3 ± 1,3
Permeat	84,7 ± 1,3	2,2 ± 0,1	39,2 ± 1,3

[1] siehe Tabelle 1
[2] Einfachprobe

gen in einem gewissen Bereich konstant. Dies bedeutet, dass sie evtl. zur Beurteilung von Resultaten herangezogen werden kann.

Verglichen mit Polydextrose liegen die Glucose-Sorbit-Verhältnisse im Retentat der Modellmischungen bedeutend höher (ca. 15:1). Dies war insofern zu erwarten, als auch bei der gravimetrischen Auswertung der Ultrafiltrationsversuche (Tabelle 2) im Retentat zu hohe Werte resultierten. Der Glucoseanteil ist zu hoch, d. h. es wurde auch Glucose, die nicht aus Polydextrose stammt, im Retentat miterfasst.

Eine Quantifizierung der Polydextrose im Ultrafiltrationsretentat durch gaschromatographische Glucose- und Sorbitbestimmung kann, sofern das Glucose-Sorbit-Verhältnis einigermassen demjenigen der reinen Polydextroselösung entspricht, zufriedenstellende Resultate ergeben. Trotz der einfachen Durchführung sowohl der Ultrafiltration als auch der gaschromatographischen Analysen muss festgehalten werden, dass die Kombination beider Methoden einen erheblichen Zeitaufwand erfordert.

Bestimmung von Polydextrose mittels HPLC

In Anlehnung an bekannte HPLC-Methoden zur Charakterisierung von Stärkeabbauprodukten (z. B. 10) wurde versucht, Polydextrose auf die gleiche Weise zu erfassen. Reine Glucosepolymere aus partieller Stärkehydrolyse lassen sich auf diese Weise gut auftrennen, für Polydextrose ist diese Methode aber nicht geeignet. Möglicherweise verhindern die Sorbit- und Zitronensäureendgruppen oder das Vorkommen verschiedener glycosidischer Bindungen im gleichen Molekül eine Trennung. Deshalb wurde in der Folge eine Säule, die für die Auftrennung von niedermolekulareren Substanzen geeignet ist, eingesetzt (11). Die gewählten Bedingungen erlauben eine problemlose Abtrennung von Mono- und Disacchariden, Penta- evtl. auch Tetramere hingegen erscheinen bereits im Frontpeak zusammen mit den höhermolekularen Anteilen. Schwierigkeiten bei der Auswertung ergeben sich in erster Linie dadurch, dass sowohl die Trennung auf der Säule als auch die Detektion mittels Brechungsindex relativ unspezifisch ist.

In Abbildung 3 sind HPLC-Chromatogramme von Polydextrose A, löslicher Stärke und Stärkesirup zusammengestellt. Wie zu erwarten war, erscheinen diese Komponenten bei der geichen Retentionszeit. Durch enzymatischen Abbau mit Termamyl und Amyloglucosidase können die Peaks von Stärke und Stärkesirup zum Verschwinden gebracht werden, der Glucosepeak nimmt dabei entsprechend zu. Andererseits wird Polydextrose bei dieser Behandlung nur geringfügig verändert. Der eigentliche Polydextrosepeak (Frontpeak) bleibt praktisch unverändert, der Gehalt an freier Glucose nimmt leicht zu. Während der enzymatischen Inkubation werden mit Sicherheit auch einige glycosidische Bindungen innerhalb der Polydextrose gespalten. Neben der Zunahme freier Glucose dürfte damit auch das durchschnittliche Molekulargewicht der Polydextrose leicht abnehmen. Dies ist auf den Chromatogrammen am ausgeprägteren «Tailing» bei der inkubierten Polydextroseprobe erkennbar.

Bestimmung von Polydextrose in Lebensmitteln

Mit den beiden Methoden Ultrafiltration/Gaschromatographie und HPLC wurde versucht, den Polydextrosegehalt in zwei verschiedenen, im Handel erhältlichen Lebensmitteln zu bestimmen. In diese Untersuchungen wurden auch entsprechende Produkte ohne Polydextrosezusatz miteinbezogen. Tabelle 4 zeigt die Resultate der Analysen von Konfitüren, Tabelle 5 diejenigen von Glace. Die Werte sind angegeben als Wiederfindungsraten und beziehen sich auf die vom Hersteller in der Rezeptur eingesetzten Mengen (Mittelwert aus Doppelproben ± relative Abweichung). Die Ultrafiltration wurde bei jeder Probe zweimal durchgeführt, anschliessend wurde jedes Retentat im Doppel (Moccaglace mit Polydextrose nur Einfachbestimmung, vgl. Tabelle 5) hydrolysiert und gaschromatographisch untersucht. Aus den ermittelten Glucose- und Sorbitgehalten wurden die Polydextrosegehalte der Lebensmittel berechnet, indem mit den entsprechenden Faktoren (Retentatausbeute, vgl. Tabelle 2 sowie Glucose- bzw. Sorbitgehalt des

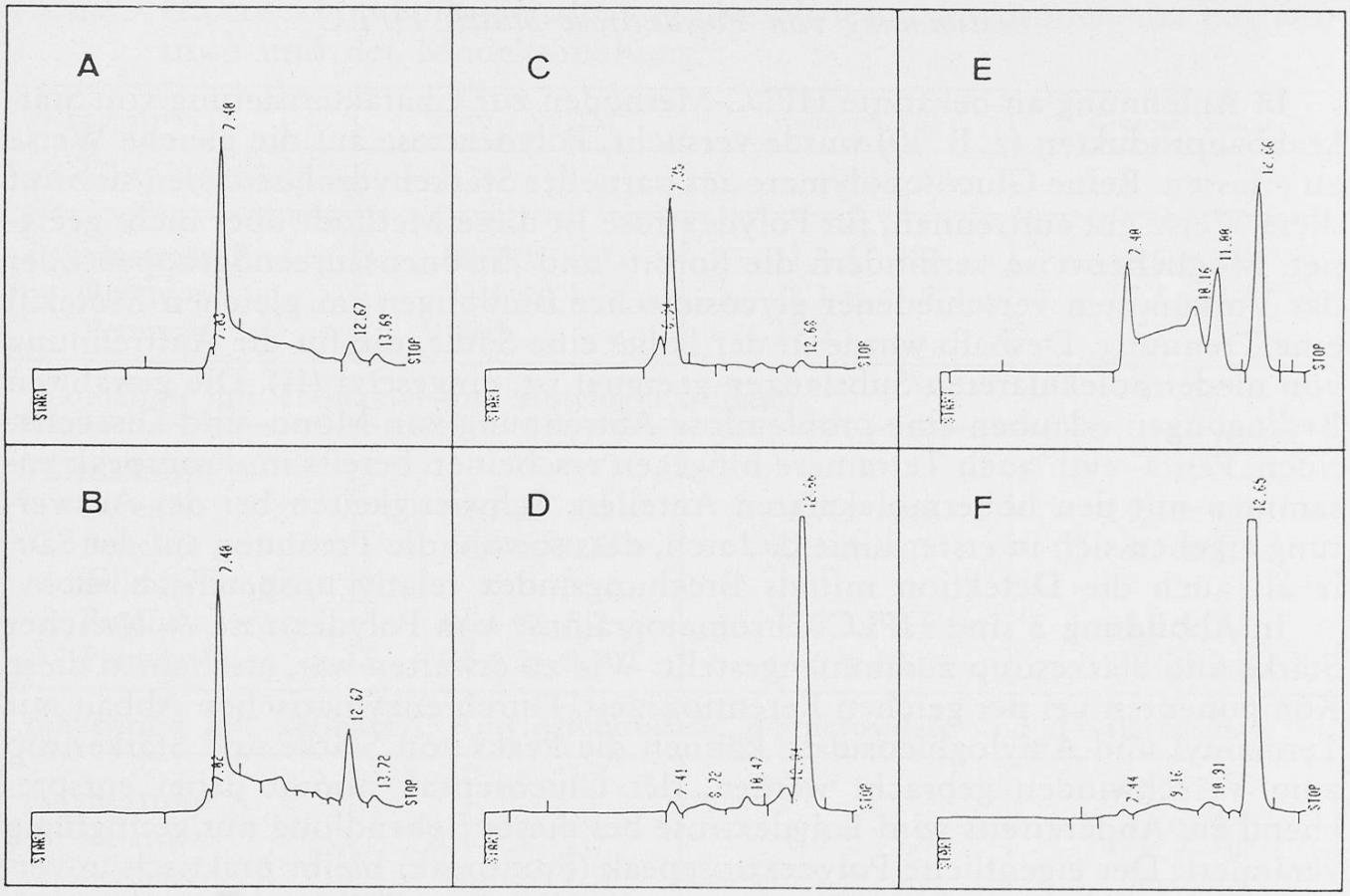

Abb. 3. HPLC-Chromatogramme von Polydextrose A, Stärke und Stärkesirup vor und nach enzymatischem Abbau
A = Polydextrose vor enzymatischem Abbau; B = Polydextrose nach enzymatischem Abbau; C = lösliche Stärke vor enzymatischem Abbau; D = lösliche Stärke nach enzymatischem Abbau; E = Stärkesirup vor enzymatischem Abbau; F = Stärkesirup nach enzymatischem Abbau. Für experimentelle Details siehe Text.

Retentates, vgl. Tabelle 3) der mitanalysierten Polydextroseprobe multipliziert wurde. Ausserdem wurde das Glucose-Sorbit-Verhältnis berechnet. Bei der HPLC-Bestimmung wurden ebenfalls Doppelproben durchgeführt. Wo die relativen Abweichungen gross sind, werden die beiden Einzelwerte angegeben. Mit Hilfe dieser einfacheren Methode wurden auch die entsprechenden Lebensmittel ohne Polydextrosezusatz untersucht. Dies ist insofern von Interesse, als in beiden Produkten Stärkesirup vorhanden ist.

Die Bestimmungen des Polydextrosegehaltes in Konfitüren (Tabelle 4) lieferten durchwegs zu tiefe, aber im Vergleich der Methoden ähnliche Werte. Auffällig ist ausserdem, dass die Ausbeute an wiedergefundener Polydextrose für die drei untersuchten Sorten unterschiedlich ist. Die Resultate der Produkte ohne Polydextrose zeigen, dass ein enzymatischer Abbau mit Amyloglucosidase unumgänglich ist. Dieser muss auch bei der Methode Ultrafiltration/Gaschromatographie in die Probenvorbereitung miteinbezogen werden, da auch nach diesem

Tabelle 4. Wiederfindung von Polydextrose in Konfitüren: Vergleich der beiden Bestimmungsmethoden[1]

Probe	VB[2]	Ultrafiltration/GC Berechnung über: Glucose (%)	Sorbit (%)	Glucose: Sorbit	HPLC (%)
Erdbeerkonfitüre mit Polydextrose	H H H + A	55 ± 3,6 55 ± 3,9	56 ± 3,6 67 ± 3,6	11,9 9,8	55–74 62 ± 0,9
Erdbeerkonfitüre ohne Polydextrose	H H + A				45–58 Spuren
Kirschenkonfitüre mit Polydextrose	H H H + A	39 ± 0,2 26 ± 1,8	47 ± 0,4 27 ± 2,8	9,8 11,4	42 ± 0,1 48 ± 2,3
Kirschenkonfitüre ohne Polydextrose	H H + A				98 ± 0,8 21 ± 4,1
Orangenkonfitüre mit Polydextrose	H H	75 ± 0,8 70 ± 0,2	88 ± 2,6 96 ± 1,7	10,2 8,8	
Polydextrose nach Ultrafiltration:				12,1	

[1] Polydextrose berechnet aus Glucose bzw. Sorbit und bezogen auf Polydextrose in der Rezeptur. Mittelwert und relative Abweichung siehe Tabelle 1.
[2] VB: Vorbehandlung: H = Homogenisation
A = Amyloglucosidase-Inkubation

Vorgehen eine Trennung von Polydextrose und Stärkesirup sonst nicht möglich ist. Mit den gewählten Inkubationsbedingungen (90 min bei 60 °C und pH 4,5) ist ein vollständiger Abbau von reinem Stärkesirup zwar möglich (vgl. Abb. 3), in den untersuchten Lebensmitteln dagegen nicht gewährleistet. Die Probenvorbereitung muss demnach noch optimiert werden.

Die Resultate der Untersuchungen an Glace zeigen eine bessere Übereinstimmung mit den erwarteten Werten (Tabelle 5). Bei der Berechnung des Polydextrosegehaltes über den Sorbitgehalt nach Ultrafiltration/Gaschromatographie resultieren markant höhere Werte als bei den anderen Methoden. Dies kann damit erklärt werden, dass die zum Süssen eingesetzten Zuckeraustauschstoffe bei der Ultrafiltration zum Teil im Retentat verbleiben, bei der Hydrolyse Sorbit freisetzen und so den Gehalt erhöhen. Wie die Resultate der HPLC-Analysen zeigen, ist auch bei diesem Produkt eine enzymatische Inkubation zum Abbau des Stärkesirups unumgänglich.

Tabelle 5. Wiederfindung von Polydextrose in Glace: Vergleich der beiden Bestimmungsmethoden[1]

Probe	VB[2]	Ultrafiltration/GC Berechnung über: Glucose (%)	Sorbit (%)	Glucose: Sorbit	HPLC (%)
Vanille-Glace mit Polydextrose	C	110 ± 2,2	151 ± 0,2	9,6	
	C	115 ± 0,4	198 ± 1,4	7,7	115 ± 0,4
Mocca-Glace mit Polydextrose	–				115 ± 1,3
	C	107	133	12,1	
	C	131	159	12,3	134 ± 1,5
	A				121 ± 2,9
	A + C				117 ± 4,6
Mocca-Glace ohne Polydextrose	–				44
	A				0
Polydextrose nach Ultrafiltration:				13,3	

[1] siehe Tabelle 4.
[2] VB: Vorbehandlung: – = keine
A = Amyloglucosidase-Inkubation
C = Carrez-Fällung

Was die unterschiedlichen Wiederfindungsraten der untersuchten Produkte betrifft, muss festgehalten werden, dass es sich um zwei Lebensmittel mit unterschiedlicher Zusammensetzung handelt, die auch verschiedenen Verarbeitungsschritten unterworfen sind. Als wesentlichste Unterschiede sind zu nennen:
– Typ der eingesetzten Polydextrose
– Hitzeeinwirkung bei der Herstellung
– pH-Wert des Produktes.

Verwendung zur Herstellung der beiden Produkte finden die Polydextrosetypen A und K. Diese wurden beide in die Untersuchungen miteinbezogen und zeigten bei keiner Bestimmung ein unterschiedliches Verhalten. Zudem wurde bei den Berechnungen in den Produkten jeweils der entsprechende Typ als Standard eingesetzt.

Hingegen ist es denkbar, dass Polydextrose, die bei der Herstellung von Konfitüre einer Erhitzung ausgesetzt wird und anschliessend auch in saurem Milieu gelagert wird, bei der Bestimmung nicht mehr das gleiche Verhalten zeigt wie eine frisch zubereitete Vergleichslösung. Eigene Untersuchungen mit Modell-Lösungen zeigten, dass die Stabilität dieses Zusatzstoffes bei tiefen pH-Werten wie auch bei erhöhter Temperatur nicht unbedingt gewährleistet ist. Eine entsprechende Publikation dieser Arbeiten ist in Vorbereitung.

Vergleich der verschiedenen Methoden zur Erfassung von Polydextrose

Aus den bisher durchgeführten Versuchen können folgende Schlüsse gezogen werden:

Die Verwendung von Aceton zur Extraktion und quantitativen Fällung von Polydextrose ist aufgrund der Resultate aus den Modellversuchen nicht die Methode der Wahl. Da Monosaccharide in Konzentrationen, wie sie in Lebensmitteln vorkommen können, zum Teil in erheblichen Mengen durch 99,6%igen Aceton mitausfallen, wurde dieses Vorgehen nicht mehr weiter verfolgt.

Ultrafiltration/Gaschromatographie und HPLC führen zu vergleichbaren Resultaten. Aufgrund des bedeutend geringeren Zeit- und Arbeitsaufwandes muss der letztgenannten Methode der Vorzug gegeben werden, obwohl auch diese nicht vollständig befriedigt. Die Bestimmung ist relativ unspezifisch (Auswertung des Frontpeaks mittels RI-Detektor) und zudem führt ein geringfügiger Abbau der Polydextrose zu einem die Auswertung störenden «peak-tailing».

Als Probenvorbereitung scheint folgendes Vorgehen sinnvoll:

- Extraktion der Polydextrose aus der Probe mit Wasser
- Inkubation mit Amyloglucosidase bzw. Termamyl und Amyloglucosidase zum Abbau von Stärkesirup und löslicher Stärke.

Je nach zu untersuchendem Lebensmittel sind weitere Vorbehandlungen in Betracht zu ziehen. Abzuklären wäre, ob es nötig ist, wasserlösliche Proteine auszufällen. Bei fettreichen Produkten müsste eventuell vor der Enzymbehandlung eine Extraktion mit einem organischen Lösungsmittel durchgeführt werden.

Ob sich diese Methode auf beliebige Lebensmittel anwenden lässt, muss durch weitere Untersuchungen abgeklärt werden.

Dank

Diese Arbeit wurde vom Bundesamt für Gesundheitswesen (BAG) finanziell unterstützt. Herrn Dr. *B. Zimmerli* (Abt. Lebensmittelkontrolle des BAG) danken wir für sein stetes Interesse und die interessanten Diskussionen. Danken möchten wir auch der Firma Pfizer AG, Zürich, für die Überlassung der Polydextrosemuster sowie den Firmen Hilcona AG, Schaan, und Produktion AG, Meilen, für die polydextrosehaltigen Lebensmittel.

Zusammenfassung

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Entwicklung einer Methode zur quantitativen Bestimmung von Polydextrose in Lebensmitteln.

Ausgehend von einem Vorschlag der Herstellerfirma wurde versucht, Polydextrose mit 55%igem Aceton zu extrahieren und anschliessend in 99,6%igem Aceton auszufällen. Da dabei Monosaccharide mindestens teilweise miterfasst werden, eignet sich diese Methode nicht zur quantitativen Bestimmung von Polydextrose in Lebensmitteln.

Bessere, wenn auch nicht vollständig befriedigende Resultate wurden mit Ultrafiltration durch eine 1000-Dalton-Membran erreicht. Durch vorgängigen enzymatischen Abbau wer-

den Stärke und Stärkesirup abgebaut und dann deren Abbauprodukte sowie glucosehaltige Dimere mittels Ultrafiltration entfernt. Im Retentat werden nach saurer Hydrolyse Glucose- und Sorbitgehalt gaschromatographisch bestimmt und der Polydextrosegehalt über einen Umrechnungsfaktor berechnet. Mit Hilfe des Glucose-Sorbit-Verhältnisses können die Resultate überprüft werden.

Vergleichbare Resultate mit bedeutend geringerem Zeit- und Arbeitsaufwand bei gleicher Probenvorbereitung ergaben sich bei der Bestimmung mittels HPLC. Allerdings ist diese Methode relativ unspezifisch.

Résumé

Le but du travail présenté était le développement d'une méthode pour la détermination quantitative du polydextrose dans les denrées alimentaires.

Nous appuyant sur une proposition faite par le producteur du polydextrose, nous avons essayé d'extraire cette substance avec de l'acétone à 55% et de la précipiter au moyen acétone à 99,6%. Etant donné la coprécipitation partielle de monosaccharides, cette méthode s'est avérée inutilisable pour la détermination quantitative du polydextrose.

Des résultats meilleurs, bien qu'encore incomplètement satisfaisants, ont été obtenus par ultrafiltration à travers une membrane avec une limite de 1000 Dalton. Une dégradation enzymatique préliminaire de l'amidon et du sirop de glucose permet l'éliminaiton de mono- et de dimères du glucose par l'ultrafiltration. Le glucose et le sorbitol dans le rétentat sont déterminés par chromatographie en phase gazeuse après hydrolyse en milieu acide et sont utilisés pour calculer, à l'aide d'un facteur de conversion, la teneur en polydextrose. La proportion glucose/sorbitol permet le contrôle des résultats obtenus.

Des résultats comparables à ceux obtenus par l'ultrafiltration ont été obtenus par chromatographie liquide à haute performance. Cette méthode est relativement peu spécifique mais beaucoup moins exigeante en ce qui concerne le temps et le travail investis.

Summary

The aim of the present study was to develop a method for the quantitative determination of polydextrose in food.

The method proposed by the manufacturer of polydextrose turned out to be unsatisfactory because of partial coprecipitation of monosaccharides with polydextrose using 99.6% acetone.

The use of ultrafiltration through a membrane having an exclusion limit of 1000 Dalton yielded better, but still not completely satisfactory results. Starch and glucose syrup are degraded by a preliminary enzymatic treatment, thus allowing the removal of glucose containing dimers and monomers. The glucose and sorbitol contents of the retentate of the ultrafiltration are quantitatively determined by gas chromatography after acid hydrolysis and the polydextrose content calculated from these results by using a conversion factor. The glucose/sorbitol ratio may be used to check the results.

Comparable results were obtained using a HPLC method. Using the same sample preparation technique, the HPLC method is less time and work consuming but is relatively less specific compared to the ultrafiltration method.

Literatur

1. *Rennhard, H. H.:* Polysaccharides and their preparation. US Patent 3766165 (1973).
2. *Torres, A.* and *Thomas, R. D.:* Polydextrose and its applications in foods. Food Technol. *35,* 44–49 (1981).
3. *Smiles, R. E.:* The functional applications of polydextrose. In: Charalambous, G. and Inglett, G. (eds.), Chemistry of foods and beverages: Recent developments. Academic Press, New York 1982.
4. *Dubois, M., Gilles, K. A., Hamilton, J. K., Rebers, P. A.* and *Smith, F.:* Colorimetric method for determination of sugars and related substances. Anal. Chem. *28,* 350–356 (1956).
5. Anon.: Polydextrose. Gordian *87,* 115–116 (1987).
6. *Rennhard, H. H.:* Dietetic foods. US Patent 3876794 (1975).
7. Determination of polydextrose in food products. Arbeitsvorschrift von Pfizer Inc. Groton, Connecticut, USA (unveröffentlicht).
8. *Mergenthaler, E.* und *Scherz, H.:* Beiträge zur Analytik von als Lebensmittelzusatzstoffe verwendeten Polysacchariden. IV. Gaschromatographische Identifizierung und Bestimmung neutraler Bausteine von Polysaccharid-Hydrolysaten. Z. Lebensm. Unters. -Forsch. *162,* 25–29 (1976).
9. *Allingham, R. P.:* Polydextrose – a new food ingredient. In: Charalambous, G. and Inglett, G. (eds.), Chemistry of foods and beverages: Recent developments. Academic Press, New York 1982.
10. *Rabel, F. M., Caputo, A. G.* and *Butts, E. T.:* Separation of carbohydrates on a new polar bonded phase material. J. Chromatogr. *126,* 731–740 (1976).
11. *Wentz, F. E., Marcy, A. D.* and *Gray M. J.:* Analysis of wood sugars in pulp and paper industry samples by HPLC. J. Chromatogr. Sci. *20,* 349–352 (1982).

Eva Arrigoni
Prof. Dr. R. Amadò
Institut für Lebensmittelwissenschaft
ETH-Zentrum
CH-8092 Zürich