

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

**Herausgeber:** Bundesamt für Gesundheit

**Band:** 68 (1977)

**Heft:** 2

**Artikel:** Zur Problematik der Hydrolyse von Zuckern und Glucosesirup mit Salzsäure (Saccharose-Inversion)

**Autor:** Zürcher, K. / Hadorn, H.

**DOI:** <https://doi.org/10.5169/seals-982225>

### **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. 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. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

### **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. [Voir Informations légales.](#)

### **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. [See Legal notice.](#)

**Download PDF:** 02.02.2025

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

## Zur Problematik der Hydrolyse von Zuckern und Glucose- sirup mit Salzsäure (Saccharose-Inversion)

*K. Zürcher und H. Hadorn*

Zentrallaboratorium der Coop Schweiz, Basel

### Einleitung

Wir haben kürzlich (1, 2) gezeigt, daß man bei verschiedenen Lebensmitteln mittels reduktometrischer Methoden unrichtige Zuckergehalte findet, da am Reduktionsvermögen außer Fructose und Glucose auch andere Aldosen, ferner verschiedene Oligosaccharide und Dextrine beteiligt sind. Die Saccharose wird in der Regel aus der Differenz des Reduktionsvermögens vor und nach Hydrolyse mit Salzsäure berechnet. Da unter diesen Bedingungen auch Oligosaccharide und Dextrine teilweise abgebaut werden, fallen die Saccharosewerte meistens zu hoch aus. Durch gaschromatographische und enzymatische Analysen lassen sich die wahren Werte für die einzelnen Zuckerarten berechnen.

In dieser Arbeit soll untersucht werden, wie sich verschiedene Zucker und Zuckergemische unter den Bedingungen der Hydrolyse verhalten. Zur Hydrolyse der Saccharose sind zwei verschiedene Methoden gebräuchlich. Nach *Schoch* und *Alschwang* (3) wird mit verdünnter Salzsäure bei  $\text{pH} = 1-2$  während 15 min im siedenden Wasserbad hydrolysiert. Nach der Deutschen Zollvorschrift (4) erfolgt die Hydrolyse mit höherer Säurekonzentration bei einer Temperatur von  $68-70^{\circ}\text{C}$  während 5 min.

Die Untersuchung der Zuckergemische vor und nach der Hydrolyse soll mittels reduktometrischer, enzymatischer und gaschromatographischer Methoden durchgeführt werden, um möglichst vollständige Informationen über die erfolgten Veränderungen zu erhalten.

### Versuche mit Saccharose

1,50925 g Feinkristallzucker wurden im 500-ml-Meßkolben in Wasser gelöst. Diese Stammlösung diente für die verschiedenen Hydrolyseversuche.

#### *Hydrolyse nach Schoch und Alschwang (3)*

50 ml der obigen Stammlösung wurden in einen 100-ml-Meßkolben abpipetiert, mit Metanilgelb versetzt und 1 n-Salzsäure zugegeben bis der Indikator deutlich rot erschien ( $\text{pH}$ -Wert =  $1,4-1,7$ ). Es waren 2,6 ml n-Salzsäure er-

forderlich. Die saure Zuckerlösung wurde während 15 min im siedenden Wasserbad erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde neutralisiert ( $\text{pH} = 7,0$ ) und im 100-ml-Meßkolben mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt.

#### *Hydrolyse nach der abgeänderten Zollvorschrift (4)*

50 ml der Stammlösung wurden in einem Becherglas mit 6 ml 25%iger Salzsäure versetzt. Das Becherglas wurde in ein Wasserbad von  $70^{\circ}\text{C}$  gebracht und häufig umgeschwenkt. Nachdem der Inhalt  $67^{\circ}\text{C}$  erreicht hatte, wurde während 5 min bei  $67\text{--}70^{\circ}\text{C}$  stehen gelassen und dann in fließendem Wasser gekühlt. Anschließend wurde mit Natronlauge neutralisiert ( $\text{pH} = 7,0$ , Glaselektrode) die Lösung quantitativ in einen 100-ml-Meßkolben übergeführt und mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt.

#### *Zuckerbestimmungen*

Die oben erhaltenen hydrolysierten Lösungen enthalten theoretisch 1,5887 mg Invertzucker oder je 0,7994 mg Fructose und Glucose in 1 ml.

Für die Zuckerbestimmung nach *Potterat* und *Eschmann* (5) wurden je 10 ml der invertierten Lösung abpipettiert und die reduzierenden Zucker vorschriftsgemäß bestimmt.

Für die *enzymatischen Bestimmungen* wurden 20 ml der invertierten Lösung zunächst im Meßkolben auf 100 ml verdünnt. Davon wurde 0,1 ml für die Glucose- und Fructosebestimmung nach *Boehringer* (6) abpipettiert.

Für die *gaschromatographische Zuckerbestimmung* wurden 0,5 ml der invertierten Lösung in ein Serva-Reaktionsgefäß abpipettiert, am Rotationsverdampfer zur Trockne verdampft und nach unserer Vorschrift (7) die Zucker-oxim-silyl-derivate hergestellt und diese in den Gaschromatographen eingespritzt.

#### *Störungen durch Nebenreaktionen*

Nach beendeter Hydrolyse mit Salzsäure wird abgekühlt und die Lösung mit Natronlauge neutralisiert. Für die gaschromatographische Zuckerbestimmung muß genau auf  $\text{pH} = 7,0$  neutralisiert werden (Glaselektrode). Durch Spuren von Säure oder Alkali werden die Zucker während des Eindampfens am Rotationsverdampfer teilweise zersetzt, man findet völlig falsche Werte und im Gaschromatogramm treten fremde Peaks auf. In der Abbildung 1 ist ein derartiges Gaschromatogramm dargestellt. Nach der Hydrolyse (Zollvorschrift) wurde die Lösung vorschriftsgemäß gegen Bromthymolblau neutralisiert. Mit der Glaselektrode wurde ein  $\text{pH}$ -Wert von 10,9 gemessen. Im Gaschromatogramm erscheint vor der Fructose ein deutlich ausgebildeter Peak X. Vor dem Glucosepeak erscheint ein Nebenpeak, der nur angetrennt wurde. Die quantitative Auswertung ergab viel zu niedrige Resultate für Fructose und Glucose.

Bei der reduktometrischen und bei der enzymatischen Methode stören geringe Mengen Säure oder Alkali nicht, weil die Lösungen als solche nicht mehr erwärmt oder eingedampft und bei der Zuckerbestimmung gepuffert werden.

Wird die hydrolysierte Lösung auf genau pH = 7,0 neutralisiert, liefert auch die gaschromatographische Methode einwandfreie Resultate, wie aus Abbildung 2 und der Tabelle 1 ersichtlich ist.

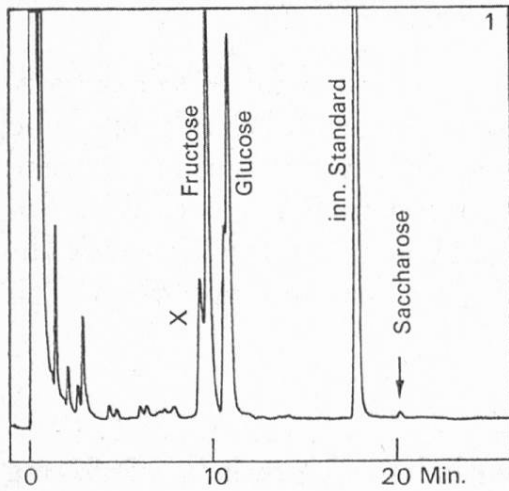


Abb. 1. Saccharose hydrolysiert nach Zollvorschrift. Zuckerlösung bei pH = 10,9 eingedampft. GC der Zucker-oxim-silylderivate.

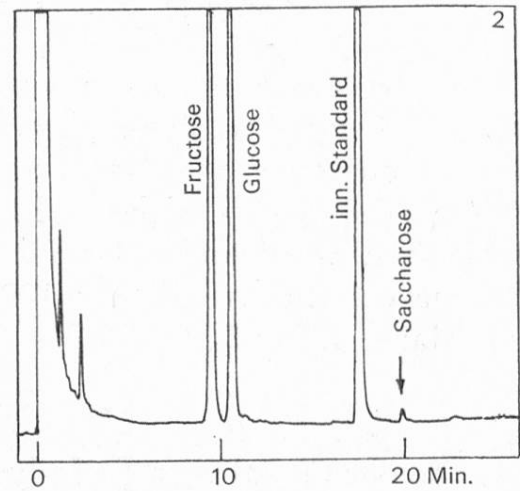


Abb. 2. Saccharose hydrolysiert nach Zollvorschrift. Lösung vor dem Eindampfen genau auf pH = 7,0 gestellt. GC der Zucker-oxim-silylderivate.

Tabelle 1. Versuche mit Saccharose (Resultate in % der Trockensubstanz)

Zuckerbestimmungsmethode	Hydrolyse nach Schoch und Alschwang HMF = 48,4 / 53,3 mg <sup>0</sup> / <sub>0</sub>			Hydrolyse nach Zollvorschrift HMF = 48,3 / 53,3 mg <sup>0</sup> / <sub>0</sub>		
	Fructose %	Glucose %	F + G %	Fructose %	Glucose %	F + G %
<i>Potterat und Eschmann</i>	—	—	101,7	—	—	101,5
	—	—	101,8	—	—	101,9
<i>Enzymatisch nach Boehringer</i>	49,7	50,7	100,4	51,9	50,0	101,9
	50,7	50,7	101,4	50,4	50,0	100,4
<i>Gaschromatographisch</i>	50,9	49,6	100,5	51,2	50,2	101,4
	50,9	49,6	100,5	51,0	50,1	101,1

### HMF-Bildung

Während der Hydrolyse der Zucker wird unter dem Einfluß der Säure durch Zersetzung von Fructose Hydroxymethylfurfurol (HMF) gebildet. Wir haben das HMF analog wie im Honig nach der spektrophotometrischen Methode von Winkler (8) bestimmt (Farbreaktion mit p-Toluidin und Barbitursäure). Wir fan-

den nach beiden Hydrolyse-Methoden ca. 50 mg<sup>0</sup>/<sub>0</sub> HMF. Gelegentlich wurden auch HMF-Gehalte bis 100 mg<sup>0</sup>/<sub>0</sub> beobachtet. Wie aus den Resultaten der Tabelle 1 hervorgeht, beeinflussen diese relativ geringen HMF-Mengen die Zuckerbestimmung nicht.

### Diskussion der Resultate

Unsere Modellversuche mit invertierten Saccharoselösungen sind in der Tabelle 1 zusammengestellt. Alle Resultate sind in % der Trockensubstanz angegeben.

Die Methode von *Potterat* und *Eschmann* liefert um 1,5–1,9% zu hohe Resultate. Die Werte liegen nahezu innerhalb der Versuchsstreuung. Vermutlich ist die Abweichung auf einen systematischen Fehler zurückzuführen. Die beiden Hydrolysemethoden geben übereinstimmende Werte.

Bei der enzymatischen Methode fanden wir nahezu die theoretischen Werte für Fructose und Glucose. Abweichungen von  $\pm 1\%$  sind durchaus normal.

Die gaschromatographische Methode liefert ebenfalls annähernd die theoretischen Werte. In den Abbildungen 2 und 3 sind die Gaschromatogramme der invertierten Lösungen wiedergegeben. Man erkennt in beiden Chromatogrammen einen kleinen, aber deutlich ausgeprägten Saccharosepeak. Die Saccharosegehalte betragen 0,5 bis 1%. Bei der Hydrolyse stellt sich ein Gleichgewichtszustand ein. Ob die Hydrolyse noch nicht beendet war oder ob die nicht hydrolysierte Saccharosemenge dem Gleichgewichtszustand entspricht, wurde nicht abgeklärt. In der Abbildung 3 (Inversion nach *Schoch* und *Alschwang*) erkennt man hinter dem Glucosepeak noch Spuren von anderen Peaks. Hier handelt es sich zweifellos um Zersetzungsprodukte von Hexosen. In der Abbildung 2 (Inversion nach *Zoll*vorschrift) sind diese Verunreinigungen hinter der Glucose nur schwach angedeutet.

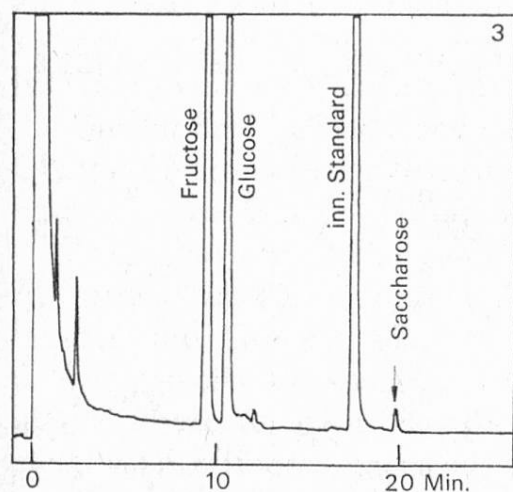


Abb. 3. Saccharose hydrolysiert nach *Schoch* und *Alschwang*, GC der Zucker-oxim-silyl-derivate.

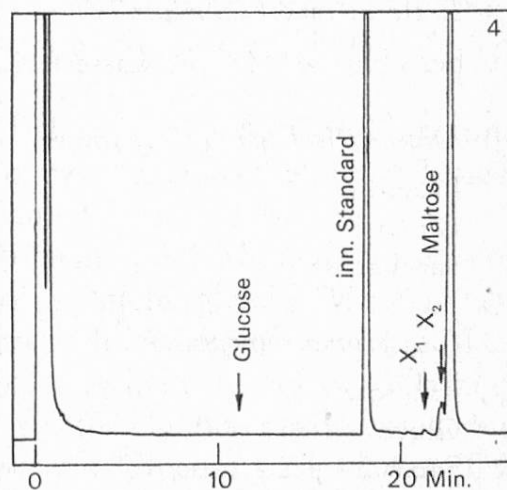


Abb. 4. GC der Zucker-oxim-silyl-derivate von Maltose für biochemische Zwecke (vor Hydrolyse). Man erkennt zwei fremde Peaks X<sub>1</sub> und X<sub>2</sub>.

## Versuche mit Maltose

Chemisch reine Maltose stand uns für die Versuche nicht zur Verfügung. Das von uns verwendete Präparat «Maltose für biochemische Zwecke» (Merck) zeigte im Gaschromatogramm (Abb. 4) 2 fremde Peaks von Disacchariden  $X_1$  und  $X_2$ , die wir nicht identifizieren konnten. Ihre Mengen, berechnet über den inneren Standard, betrugen 1,3 und 5%.

Enzymatisch ließ sich außerdem noch 0,1% Glucose nachweisen. Nach der Methode *Potterat* und *Eschmann* fanden wir in diesem Präparat vor der Hydrolyse einen um ca. 2% zu hohen Maltosewert, was vermutlich auf diese Verunreinigungen zurückzuführen ist.

Für die Hydrolyseversuche stellten wir eine Stammlösung her, welche 1,2330 g Maltose in 250 ml enthielt. Von dieser Stammlösung wurden je 50 ml in 100-ml-Meßkolben abpipettiert, nach den bei den Saccharoseversuchen beschriebenen Methoden hydrolysiert, die Lösung neutralisiert und mit Wasser zur Marke aufgefüllt. Aliquote Teile dienten für die verschiedenen Zuckerbestimmungen.

### Diskussion der Resultate

Die Versuchsergebnisse sind in der Tabelle 2 zusammengestellt.

Die Methode von *Potterat* und *Eschmann* liefert vor und nach Hydrolyse praktisch die gleichen Resultate. Hieraus könnte man irrtümlich schließen, daß

Tabelle 2. Versuche mit Maltose (Resultate berechnet in % der Trockensubstanz)

Methode	Vor Hydrolyse HMF = n. w.		Hydrolyse nach Schoch und Alschwang HMF = n. w.		Hydrolyse nach Zollvorschrift HMF = n. w.	
<i>Potterat und Eschmann</i>						
berechnet als Maltose wasserfrei	102,4	102,4	102,5	102,6	102,6	102,8
<i>Enzymatisch nach Boehringer</i>						
Fructose	n. w.		n. w.		n. w.	
Glucose	0,1	0,1	3,0	3,0	2,2	2,3
Saccharose	n. w.		n. w.		n. w.	
<i>Gaschromatographisch</i>						
Fructose	n. w.		n. w.		Spur	
Glucose	n. w.		3,4	3,4	4,3	4,3
Saccharose	n. w.		n. w.		Spur	
Disaccharid $X_1$	1,3	1,3	n. w.		0,6	Spur
Disaccharid $X_2$	5,0	5,0	9,8	9,4	24,8	27,3
Maltose	98,2	99,8	87,9	87,4	52,1	53,0

n. w. bedeutet nicht nachweisbar.

Maltose unter den Bedingungen der Saccharosehydrolyse nach *Schoch* und *Alschwang* sowie nach der Deutschen Zollvorschrift nicht oder nur wenig angegriffen wird. Damit wären frühere Untersuchungen (9, 10) bestätigt.

Die gaschromatographische Analyse zeigt eindeutig, daß Maltose unter den angewandten Hydrolysebedingungen zu einem recht erheblichen Teil abgebaut wird (siehe Abb. 5). Der Maltosegehalt nimmt bei der Hydrolyse nach *Schoch* und *Alschwang* um ca. 10% ab, bei der Hydrolyse nach der deutschen Zollvorschrift sinkt er beinahe auf die Hälfte. Es entstehen 2—4% Glucose, wobei die enzymatisch bestimmten Glucose-Gehalte etwas tiefer liegen. Die Menge des unbekanntes Disaccharids  $X_2$  stieg bei der Hydrolyse nach *Schoch* und *Alschwang* von ursprünglich 5% auf ca. 9%, bei der Zöllinversion sogar auf ca. 25%.

### Versuche mit Lactose

Das für unsere Versuche benutzte Präparat «Lactose für biochemische Zwecke» (Merck) war nicht ganz rein, es wurde noch einmal aus Wasser umkristallisiert. Mittels enzymatischer Methoden waren im umkristallisierten Präparat weder Fructose, Glucose noch Saccharose nachweisbar.

Die Hydrolyseversuche wurden in analoger Weise durchgeführt wie bei Saccharose und Maltose (siehe Tabelle 3). Nach der Methode *Potterat* und *Eschmann* fanden wir völlig normale Werte. Das Reduktionsvermögen nach Hydrolyse hatte nur unbedeutend um ca. 0,5% zugenommen. Diese Resultate sind in guter Uebereinstimmung mit früheren Versuchsergebnissen nach der Methode *Fehling* (9) und den Befunden von *Schoch* und *Roulet* (10). Man könnte annehmen, daß die Lactose unter diesen Hydrolysebedingungen nur ganz schwach angegriffen würde. Gaschromatographische und enzymatische Methoden beweisen jedoch, daß die Lactose in recht beträchtlichem Ausmaß gespalten oder chemisch verändert wird. Der Lactosegehalt nimmt bei der Hydrolyse beträchtlich, um rund 10% ab, was aus den gaschromatographisch ermittelten Werten nach der Hydrolyse in Tabelle 3 ersichtlich ist.

Die Hydrolyse nach *Schoch* und *Alschwang* liefert je ca. 1% Galaktose und Glucose. Neben diesen beiden Bausteinen, welche das Lactosemolekül aufbauen, erscheinen im Gaschromatogramm noch weitere unbekanntes Peaks.

Die Hydrolyse nach der Zollvorschrift ergab prinzipiell ähnliche Resultate. Auffallend ist der Umstand, daß bei der Hydrolyse nicht gleiche Mengen Galaktose und Glucose gebildet werden, wie theoretisch zu erwarten wäre. Der Galaktosewert ist meist niedriger. Galaktose wird anscheinend durch Salzsäure in der Hitze teilweise zerstört, was wir schon früher (11) bei Hydrolyseversuchen mit Raffinose, einem aus Galaktose, Fructose und Glucose aufgebauten Trisaccharid, beobachtet hatten. Nach starker Hydrolyse fehlte im Gaschromatogramm der erwartete Galaktosepeak, wir fanden nur Fructose und Glucose. Die übrigen im Gaschromatogramm der Lactose nach Hydrolyse (siehe Abb. 6) im Bereich der Disaccharide beobachteten Peaks  $X_1$ ,  $X_2$  und  $X_3$  konnten nicht identifiziert werden.

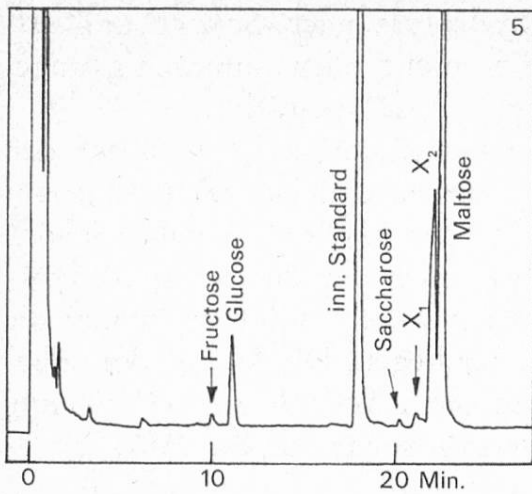


Abb. 5. Maltose hydrolysiert nach Zollvorschrift. GC der Zucker-oximsilylderivate.

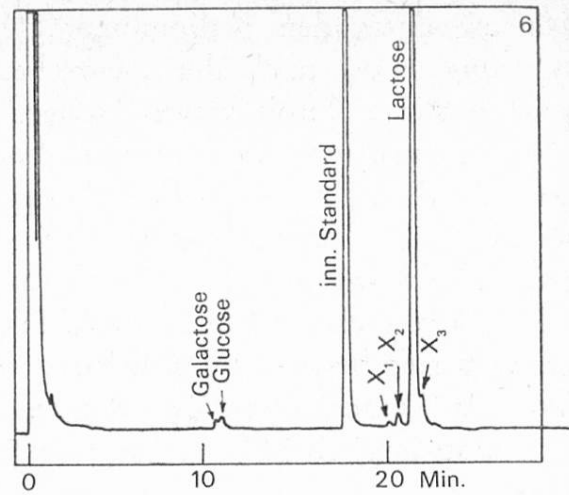


Abb. 6. Lactose hydrolysiert nach Zollvorschrift. GC der Zucker-oximsilylderivate.

Tabelle 3. Versuche mit Lactose (Resultate berechnet in % der Trockensubstanz)

Methode	Vor Hydrolyse HMF = n. w.		Hydrolyse nach Schoch und Alschwang HMF = n. w.		Hydrolyse nach Zollvorschrift HMF = n. w.	
	<i>Potterat und Eschmann</i> ber. als Lactose wasserfrei	101,2	101,3	101,6	101,7	101,8
<i>Enzymatisch nach Boehringer</i>						
Fructose	n. w.		n. w.		n. w.	
Glucose	n. w.		1,46	1,46	1,28	1,28
Saccharose	n. w.		n. w.		n. w.	
<i>Gaschromatographisch</i>						
Fructose	n. w.		n. w.		n. w.	
Galactose	n. w.		1,3	1,3	1,1	1,1
Glucose	n. w.		1,5	1,6	1,5	1,5
Saccharose	n. w.		n. w.		n. w.	
X <sub>1</sub>	1,5		0,7	0,7	1,0	1,0
X <sub>2</sub>	n. w.		0,6	0,6	2,0	2,1
Lactose	104		92	90	88	88
X <sub>3</sub>	n. w.		Spur		3,1	3,4

n. w. bedeutet nicht nachweisbar.

Die Hydrolyseversuche mit Lactose sind übrigens schlecht reproduzierbar. In einer anderen Versuchsserie fanden wir in der nach der Zollvorschrift hydrolysierten und neutralisierten Zuckerlösung geringe Mengen Fructose (0,2%) und 1,2% Saccharose, wobei diese beiden Zuckerarten sowohl gaschromatographisch



als auch enzymatisch nachgewiesen und bestimmt worden sind. Die Chemie der Hydrolyse der Lactose ist recht unklar.

Wir beabsichtigten ursprünglich, das Verhalten weiterer Di- und Trisaccharide unter den Hydrolysebedingungen zu studieren. Da bereits Maltose und Lactose in recht unübersichtlicher Weise gespalten werden und zahlreiche unerwartete Abbauprodukte entstehen, haben wir auf weitere Versuche mit anderen Di- und Trisacchariden verzichtet.

### Versuche an Glucosesirup

Glucosesirup oder Stärkezuckersirup wird durch Säurehydrolyse, zum Teil auch durch enzymatischen Abbau von Stärke hergestellt. Er enthält neben Glucose und Maltose meist noch beträchtliche Mengen von Oligosacchariden und Dextrinen.

Für unsere Versuche benutzen wir einen farblosen, dickflüssigen Glucosesirup des Handels mit 81,5% Trockensubstanz.

In Abbildung 7 ist das Zucker-Gaschromatogramm dieses Sirups wiedergegeben. Er enthält 17,4% Glucose, verschiedene Disaccharide, wobei die Retentionszeit des größten Disaccharidpeaks III (13,2%) für Maltose stimmt. Die übrigen Disaccharide I, II und IV kommen nur in geringen Mengen vor. Im Gaschromatogramm findet sich ein deutlicher Peak von Trisacchariden (ca. 10%). Die Summe aller gaschromatographisch bestimmbarer Zuckerarten beträgt 51,2% der Trockenmasse. Es fehlt demnach fast die Hälfte der Trockensubstanz. Dabei handelt es sich zweifellos um höhere Oligosaccharide, die im Gaschromatogramm nicht mehr nachweisbar sind.

In der Tabelle 4 sind die nach verschiedenen Methoden gefundenen Resultate im Glucosesirup vor Hydrolyse sowie in den nach den zwei genannten Methoden hydrolysierten Lösungen wiedergegeben. Hydroxymethylfurfurol (HMF) wird

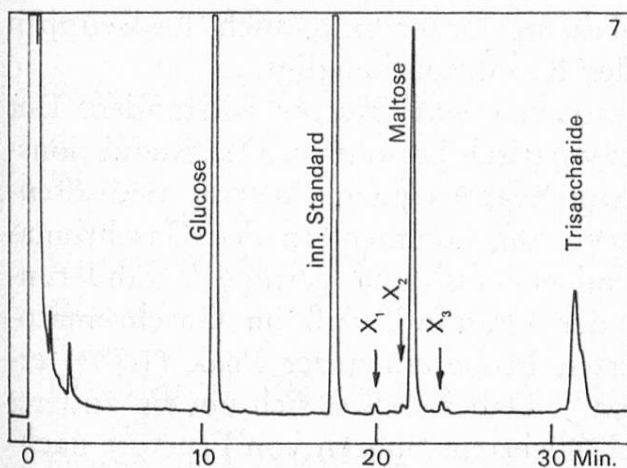


Abb. 7. Glucosesirup vor Hydrolyse. GC der Zucker-oxim-silyl-derivate.

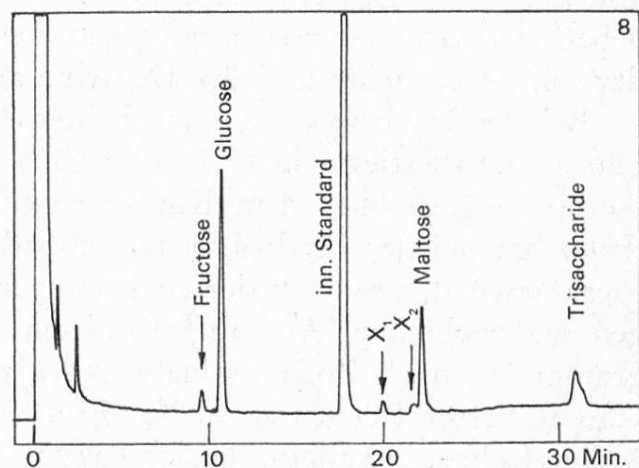


Abb. 8. Glucosesirup hydrolysiert nach Zollvorschrift. GC der Zucker-oxim-silyl-derivate.

Tabelle 4.

Versuche mit Glucosesirup (Resultate berechnet in % der Trockensubstanz)

Methode	Vor Hydrolyse HMF = 0		Hydrolyse nach Schoch und Alschwang HMF = Spur		Hydrolyse nach Zollvorschrift HMF = Spur	
	<i>Potterat und Eschmann</i> berechnet als Invertzucker	60,0	59,6	60,0	60,0	60,4
<i>Enzymatisch nach Boehringer</i> Glucose	21,0	21,0	22,3	22,5	22,6	22,5
Fructose	0	0	0	0	Spur	Spur
<i>Gaschromatographisch</i> Glucose	21,4	21,1	24,1	24,7	20,9	20,9
Fructose	0	0	—	—	2,1	2,1
Disaccharid I (Saccharose)	0,5	0,5	2,1	2,1	2,1	2,1
Disaccharid II	0,5	0,5	—	—	2,1	2,1
Disaccharid III (Maltose)	16,0	16,3	17,8	18,7	14,6	15,6
Disaccharid IV	0,5	0,5	—	—	—	—
Trisaccharid	11,9	12,6	13,6	12,5	8,3	12,3

bei der Hydrolyse nur in Spuren gebildet, was verständlich ist, da im Glucosesirup keine Fructose vorhanden war. Im ursprünglichen Glucosesirup fanden wir enzymatisch und gaschromatographisch gut übereinstimmende Werte für Glucose, wobei die enzymatische Methode eher genauere Werte liefert und vor allem sehr spezifisch ist. Fructose fehlt völlig. Die reduktometrische Methode von *Potterat und Eschmann* gibt ein völlig falsches, viel zu hohes Resultat. Reduzierend wirkt neben der Glucose vor allem auch die Maltose, ferner sind auch Endgruppen der Oligosaccharide und der Dextrine an der Reduktion beteiligt.

Bei der Hydrolyse ist nach beiden Methoden etwas Glucose entstanden. Der Glucosegehalt stieg von 17,1 auf 18,3% (enzymatisch bestimmt). Das Reduktionsvermögen gegenüber dem Kupfer-Komplexon-Reagens nach *Potterat und Eschmann* hat bei der Hydrolyse nur unbedeutend zugenommen. In den Gaschromatogrammen der hydrolysierten Lösungen sind ebenfalls nur geringe Veränderungen wahrnehmbar. Am auffallendsten ist der Umstand, daß im Gaschromatogramm der nach Zollvorschrift hydrolysierten Probe ein neuer Peak (1,7%) erscheint, dessen Retentionszeit für Fructose paßt. Dabei muß es sich um ein anderes Monosaccharid handeln, da sich enzymatisch höchstens Spuren von Fructose nachweisen ließen.

## Versuche mit einer Dextrinfraktion aus Glucosesirup

Das Verhalten der Dextrine bei Hydrolyse nach *Schoch* und *Alschwang* sowie unter den Bedingungen der Zollvorschrift sollte an einer Dextrinfraktion studiert werden. Eine Probe des Glucosesirups wurde mit etwas Wasser verdünnt, dann unter Umschwenken mit 96 Vol-%igem Alkohol versetzt, bis die Alkoholkonzentration 80 Vol-% betrug. Dabei wurden die Dextrine ausgefällt. Nach dem Absetzen wurde die überstehende Lösung abgegossen und die dickflüssige Masse der Dextrine 3mal mit 80 Vol-%igem Alkohol gewaschen.

Von dieser Dextrinfraktion wurden 2,5 g abgewogen, der Alkohol am Rotationsverdampfer unter Vakuum bei 50°C abdestilliert. Den Rückstand lösten wir in Wasser und verdünnten im Meßkolben auf 250 ml (Stammlösung). 50 ml dieser Stammlösung wurden zur Trockensubstanzbestimmung in einer Platinschale auf dem Wasserbad zur Trockne verdampft und der Rückstand während 1 Stunde bei 103°C getrocknet und gewogen.

Je 50 ml der Stammlösung wurden nach *Schoch* und *Alschwang* und nach der Zollvorschrift hydrolysiert. Die Resultate wurden in % der Trockensubstanz berechnet, sie sind in der Tabelle 5 zusammengestellt.

Die Dextrinfraktion unterscheidet sich in ihrer Zusammensetzung deutlich, jedoch nicht grundsätzlich vom Glucosesirup, aus dem sie gewonnen wurde. Die Glucose- und Maltosegehalte sind stark vermindert, die Summe aller Zucker-

Tabelle 5. Versuche mit einer Dextrin-Fraktion aus Glucose-Sirup  
(Resultate berechnet in % der Trockensubstanz)

Methode	Dextrin-Frakt. vor Hydrolyse HMF = abw.		Hydrolyse nach Schoch und Alschwang HMF = abw.		Hydrolyse nach Zollvorschrift HMF = abw.	
<i>Potterat und Eschmann</i> berechnet als Invertzucker	50,7	50,6	50,2	50,5	50,4	50,2
<i>Enzymatisch nach Boehringer</i>						
Glucose	9,6	9,6	10,9	11,0	10,3	10,1
Fructose	Spur		Spur		Spur	
<i>Gaschromatographisch</i>						
Glucose	10,5	10,5	11,0	11,0	11,8	11,8
Fructose			0,2	0,2	0,2	0,2
Disaccharid I (Saccharose)	0,8	0,8	0,8	0,8	1,7	1,7
Disaccharid II	0,2	0,2	0,3	0,3	0,3	0,3
Disaccharid III (Maltose)	11,1	11,1	12,2	12,6	12,6	12,6
Disaccharid IV	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Trisaccharide	10,5	10,5	10,1	12,6	12,6	12,6

arten von den Mono- bis und mit Trisacchariden hat von ca. 51% auf 33% der Trockensubstanz abgenommen. Der Rest (67% der Trockensubstanz) besteht aus höheren Oligosacchariden oder «Dextrinen». Eine auch nur annähernd vollständige Abtrennung der Glucose und Maltose von höheren Oligosacchariden ist uns demnach nicht gelungen.

Unsere Versuchsergebnisse an dieser Dextrinfraktion sind in der Tabelle 5 zusammengestellt. Die Methode *Potterat* und *Eschmann* liefert einen Wert für das Gesamtreduktionsvermögen, der wenig aussagt. Interessant ist die Tatsache, daß nach der Hydrolyse mit Salzsäure (nach beiden Varianten) das Reduktionsvermögen nicht zugenommen hat. Hieraus würde folgen, daß unter den gegebenen Versuchsbedingungen die höheren Oligosaccharide und die «Dextrine» nicht angegriffen werden, was man früher allgemein angenommen hat (9). Die *gaschromatographische Untersuchung* dagegen ergab, daß nach der Hydrolyse sowohl der Glucose- als auch der Maltosegehalt minim aber doch deutlich nachweisbar zugenommen haben. Aus höheren Oligosacchariden wurde demnach etwas Glucose und Maltose abgespalten. Bei der Hydrolyse nach *Zollvorschrift* ist anscheinend noch etwas Saccharose entstanden (Zunahme 0,9%).

Die Summe der Mono-, Di-, Tri- und Tetrasaccharide betrug vor der Hydrolyse 33,4% in der Trockensubstanz. Nach der Hydrolyse von *Schoch* und *Alschwang* stieg dieser Wert etwas an. Größer war der Anstieg bei der Hydrolyse nach der *Zollvorschrift* (Summe = 39,5%).

### Schlußfolgerungen

Unter den Bedingungen der schwachen Hydrolyse (*Schoch* und *Alschwang*) sowie der *Zollvorschrift* wird Saccharose praktisch vollständig in Fructose und Glucose gespalten. Aufgrund des Reduktionsvermögens gegenüber Kupfer-Komplexon-Lösung (Methode *Potterat* und *Eschmann*) scheint es, daß Lactose, Maltose sowie Oligosaccharide und «Dextrine» bei der schwachen Hydrolyse nur unbedeutend angegriffen würden. Gaschromatographische und enzymatische Untersuchungen zeigten jedoch, daß bei schwacher Hydrolyse auch andere Disaccharide und Oligosaccharide in recht unübersichtlicher Weise abgebaut und umgewandelt werden. Bei komplizierten Gemischen sind daher Saccharosebestimmungen durch Ermittlung des Reduktionsvermögens vor und nach Hydrolyse problematisch. Die Fehler machen sich vor allem bei niedrigen Saccharosegehalten (unter 5%) bemerkbar (11). Wesentlich mehr Information und zuverlässigere Werte erhält man, wenn gaschromatographische und enzymatische Methoden kombiniert werden.

Noch unübersichtlicher als bei den Di- und Oligosacchariden dürften die Verhältnisse bei der Hydrolyse von hochpolymeren Verbindungen wie Verdickungsmitteln liegen.

## Dank

Fräulein *Odette Rychen* sowie den Herren *Wigand Beetschen* und *Charles Strack* danken wir für die sorgfältige Ausführung der Versuche.

## Zusammenfassung

1. Das Verhalten verschiedener Zuckerarten unter den Bedingungen der Saccharose-Inversion von *Schoch* und *Alschwang* sowie nach der Zollvorschrift wurde studiert.
2. Neben dem Reduktionsvermögen gegen Kupfer-Komplexon-Lösung nach *Potterat* und *Eschmann* wurden die entstandenen Hydrolyseprodukte durch gaschromatographische Untersuchungen, zum Teil auch mittels enzymatischer Methoden nachgewiesen und bestimmt.
3. Saccharose wird praktisch vollständig in Fructose und Glucose gespalten. Nebenprodukte entstehen nicht in nennenswerten Mengen. Maltose und vor allem Lactose zeigen nach der Hydrolyse nur eine minime Zunahme des Reduktionsvermögens. Gaschromatographische Untersuchungen zeigten, daß diese Zucker zu einem beträchtlichen Teil gespalten oder chemisch verändert werden.
4. Auch Oligosaccharide und «Dextrine» werden durch die Säurehydrolyse teilweise abgebaut.

## Résumé

1. On a étudié le comportement de divers sucres dans les conditions d'hydrolyse acide d'après *Schoch* et *Alschwang* ainsi que selon la méthode de la douane.
2. Grâce aux analyses de chromatographie en phase gazeuse ainsi que par des méthodes enzymatiques on a décelé et dosé les produits résultant de l'hydrolyse et déterminé les pouvoirs réducteurs sur la solution de complexone de cuivre d'après *Potterat* et *Eschmann*.
3. Le saccharose est presque totalement scindé en fructose et en glucose. Il ne résulte aucun autre produit en quantité appréciable. Le maltose et avant tout le lactose ne montre qu'une faible augmentation du pouvoir réducteur après l'hydrolyse. Les analyses de chromatographie en phase gazeuse démontrent que pour une part importante ces sucres sont hydrolysés ou sont transformés chimiquement.
4. L'hydrolyse acide décompose aussi partiellement les oligosaccharides et les «dextrines».

## Literatur

1. *Zürcher, K.* und *Hadorn, H.*: Vergleichende Zuckerbestimmungen mit gaschromatographischen, enzymatischen und reduktometrischen Methoden. Deut. Lebensm. Rundschau **72**, 197—202 (1976).
2. *Zürcher, K.* und *Hadorn, H.*: Vergleichende Zuckerbestimmungen an Kraftnährmitteln und Frühstückstränken. Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. **67**, 379—388 (1976).
3. Hydrolyse nach *Schoch* und *Alschwang*. Siehe Schweiz. Lebensmittelbuch, 5. Aufl., 1. Band, S. 561. Eidg. Drucksachen- und Materialzentrale, Bern 1964.

4. Hydrolyse nach der abgeänderten Deutschen Zollvorschrift. Siehe Schweiz. Lebensmittelbuch, 5. Aufl., 1. Band, S. 561. Eidg. Drucksachen- und Materialzentrale, Bern 1964.
5. *Potterat, M.* und *Eschmann, H.*: Application des complexones au dosage des sucres. Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. **45**, 312—329 (1954); **45**, 329—331 (1954); siehe auch Schweiz. Lebensmittelbuch, 1. Band, S. 562. Eidg. Drucksachen- und Materialzentrale, Bern 1964.
6. *Boehringer*: Methoden der enzymatischen Lebensmittelanalytik 1975/76. Boehringer, Mannheim GmbH, Biochimica, Werk Trutzing.
7. *Zürcher, K., Hadorn, H.* und *Strack, Ch.*: Vereinfachte Methode zur Herstellung der Zucker-oxim-silylderivate für die gaschromatographische Analyse. Deut. Lebensm. Rundschau **71**, 393—399 (1975).
8. *Winkler, O.*: Beitrag zum Nachweis und zur Bestimmung von Oxymethylfurfurol in Honig und Kunsthonig. Z. Lebensm. Untersuch. -Forsch. **102**, 161—167 (1955), siehe auch Schweiz. Lebensmittelbuch, 5. Aufl., 2. Band, Kapitel «Honig und Kunsthonig», Methode 23A/07, S. 15. Eidg. Drucksachen- und Materialzentrale, Bern 1967.
9. *Hadorn, H.*: Studien über die Inversion der Saccharose mittels Salzsäure sowie über das Verhalten anderer Zuckerarten. Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. **43**, 211—219 (1952).
10. *Schoch, W.* und *Roulet, M.*: Die Dauer der Inversion von Saccharoselösungen im siedenden Wasserbad und ihr Einfluß auf die Zuckerbestimmung. Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. **49**, 423—432 (1958).
11. *Hadorn, H., Zürcher, K.* und *Strack, Ch.*: Gaschromatographische Bestimmung der Zuckerarten in Honig. Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. **65**, 198—208 (1974).

K. Zürcher  
H. Hadorn  
Zentrallaboratorium der Coop Schweiz  
Thiersteinallee 14  
CH-4002 Basel