

Analyseverfahren zur Quantifizierung von Stärkeabbauprodukten und Stärke in Lebensmitteln



| | |
|----------------------------|--|
| Koordinierung: | Forschungskreis der Ernährungsindustrie e. V. (FEI), Bonn |
| Forschungseinrichtung(en): | Universität Halle-Wittenberg Institut für Chemie Bereich Lebensmittelchemie AK Prof. Wefers Prof. Dr. Daniel Wefers/Bennett Bethge |
| Industriegruppe(n): | Arbeitsgemeinschaft Getreideforschung e.V. (AGF), Detmold Der Backzutatenverband e.V. (BZV), Berlin Verband der Getreide-, Mühlen- und Stärkewirtschaft e.V. (VGMS), Berlin Wissenschaftsförderung der Deutschen Brauwirtschaft e.V. (Wifö), Berlin |
| Projektkoordinator: | Dr. Markus Brandt Ernst Böcker GmbH & Co. KG, Minden |
| Laufzeit: | 2025 – 2028 |
| Zuwendungssumme: | € 274.009,-- |

Forschungsziel

Stärke ist eine der wichtigsten Kohlenhydratquellen für den Menschen und Teil vieler getreidebasierter Lebensmittel wie Backwaren, Bier oder Getreidedrinks. In diesen liegt sie jedoch nicht in unmodifizierter Form vor, da während der Verarbeitung eine Verkleisterung und/oder eine enzymatische Hydrolyse stattfindet. Dementsprechend enthalten getreidebasierte Lebensmittel eine Mischung aus Stärke und/oder Stärkeabbauprodukten. Zu diesen gehören Glucose, Maltose und die Malto-Oligosaccharide (z.T. auch als „Dextrine“ bezeichnet), die definitionsgemäß aus 3 bis 10 Glucoseeinheiten zusammengesetzt sind. Die genannten niedermolekularen Produkte bilden sich durch die Einwirkung zugegebener oder während der Fermentation aktiver amylytischer Enzyme. In Abhängigkeit von den Inkubationsbedingungen und den einwirkenden Enzymen können auch Stärkebruchstücke mit einem Polymerisationsgrad (DP) über 10 vorliegen, für welche im Rahmen dieses Antrags der Begriff „Stärke“ verwendet wird.

Die genannten Stärkeabbauprodukte können einerseits bei der Herstellung gebildet werden, andererseits können verarbeitete Lebensmittel Zuckersirupe und Maltodextrine als Zutat enthalten, welche ebenso über eine enzymatische Hydrolyse von Stärke hergestellt werden und heterogen zusammengesetzt sind. Stärkeabbauprodukte beeinflussen in Abhängigkeit vom DP auf unterschiedliche Art und Weise die Eigenschaften verschiedener Lebensmittel wie Bier, Backwaren oder Getreidedrinks. Für alle Lebensmittel ist zudem von großer Bedeutung, dass Glucose und Maltose zum Zuckergehalt in der Nährwerttabelle beitragen, Malto-Oligosaccharide jedoch nicht. Eine Differenzierung zwischen Zucker (Glucose und Maltose), niedermolekularen Malto-Oligosacchariden und polymerer Stärke ist für die korrekte Bestimmung der Nährwertzusammensetzung, eine Charakterisierung stärke-spaltender Enzyme, ein besseres Verständnis der technologischen Eigenschaften der

jeweiligen Komponenten sowie eine effiziente Prozesskontrolle und Qualitätssicherung bei der Herstellung getreidebasierter Lebensmittel von entscheidender Bedeutung.

Zur Analyse der Gehalte an verfügbaren Zuckern und Stärke in Lebensmitteln sind diverse Verfahren beschrieben, in der Praxis wird aufgrund der einfachen Durchführbarkeit und der vergleichsweise hohen Spezifität vor allem die enzymatische Analyse angewendet. Bei dieser werden verschiedene Aliquote der Probe (nach entsprechender Aufarbeitung) auf das Vorliegen von Glucose, Maltose und Stärke analysiert. Während die Bestimmung von Glucose direkt über die Umsetzung mit Hexokinase und Glucose-6-Phosphat-Dehydrogenase erfolgen kann, ist für die Analyse von Maltose und Stärke die Verwendung hydrolytischer Enzyme notwendig. Für die enzymatische Analyse von Stärke wird diese mithilfe von Amyloglucosidase in Glucose gespalten, welche anschließend quantifiziert wird. Zur Ermittlung des „tatsächlichen Stärkegehalts“ müssen jedoch noch niedermolekulare, α -Glucose-haltige Kohlenhydrate berücksichtigt werden, da diese durch Amyloglucosidase ebenfalls hydrolysiert werden. Eine Analyse erfolgt häufig enzymatisch, wobei im Falle von Maltose das Enzym Maltase eingesetzt wird, um Maltose in Glucose zu spalten. Allerdings hydrolysiert das Enzym ebenfalls niedermolekulare Malto-Oligosaccharide, welche dadurch partiell als Maltose erfasst werden. Eine separate enzymatische Analyse von Malto-Oligosacchariden ist dagegen nicht möglich.

Dementsprechend wird über die etablierten Analyseverfahren einerseits keine Aussage zu den Gehalten an Malto-Oligosacchariden erhalten, andererseits sind die enzymatisch bestimmten Maltose- und Stärkegehalte stark fehlerbehaftet und größeren Schwankungen unterworfen. So wurde von verschiedenen Mitgliedern des projektbegleitenden Ausschusses berichtet, dass die enzymatisch bestimmten Stärkegehalte in verschiedenen Lebensmitteln durch den Einfluss der niedermolekularen Abbauprodukte Abweichungen von 5 bis zu 20 % (in Einzelfällen sogar noch höher) aufweisen. Dementsprechend können die Gehalte der verschiedenen Fraktionen (Glucose, Maltose, Malto-Oligosaccharide, polymere Stärke) mit enzymatischen Methoden nicht zuverlässig ermittelt werden.

Eine Methode zur gleichzeitigen Quantifizierung von Glucose, Maltose, Maltodextrinen und Stärke in Lebensmitteln existiert bisher nicht. Als am vielversprechendsten für eine derartige Analyse haben sich chromatographische Verfahren erwiesen. So kann beispielsweise die Hochleistungs-Anionenaustauschchromatographie mit gepulster amperometrischer Detektion (HPAEC-PAD) genutzt werden, um zuverlässig Glucose und Maltose zu bestimmen. Prinzipiell wäre mit dieser Methode eine Bestimmung von linearen und verzweigten Malto-Oligosacchariden bis zu einem DP von 60 möglich, dies scheitert jedoch an der kommerziellen Verfügbarkeit von Standardsubstanzen. Zudem können länger-kettige Substanzen nicht detektiert werden. Des Weiteren wurden in den wenigen Arbeiten, die sich mit der Messung von Malto-Oligosacchariden in Lebensmitteln beschäftigten, lediglich lineare Oligosaccharide mit einem DP von bis zu 5-8 berücksichtigt, länger-kettige und verzweigte Vertreter jedoch nicht.

Einfachere HPLC-Methoden unter Verwendung verschiedener Trennsäulen und Brechungsindex (RI-)Detektion erwiesen sich als geeignet zur Trennung reiner linearer Malto-Oligosaccharide liefern teilweise auch ein Signal für höhermolekulare Stärkeketten; fehlende Standardsubstanzen, eine Übertragung auf Lebensmittelmatrices und die Nichtberücksichtigung verzweigter Malto-Oligosaccharide stellen jedoch auch hier Einschränkungen dar. Insbesondere durch die unspezifische RI-Detektion ist eine Analyse von komplexeren Matrices in der Regel nicht möglich. Ein vielversprechender Ansatz für die Entwicklung einer einfachen, spezifischen und zuverlässigen HPLC-Methode ist die Verwendung von Enzymreaktoren.

Für die Herstellung von Enzymreaktoren werden ein oder mehrere Enzyme auf einer stationären Phase immobilisiert und in eine kurze Säule gefüllt, die zwischen Trennsäule und Detektor eingebaut wird. Eine spezifische enzymatische Umsetzung bestimmter Substrate in den Enzymreaktoren ermöglicht eine selektive Detektion der gebildeten Produkte und eine vereinfachte Quantifizierung, für welche bspw. lediglich Glucose als Kalibrierstandard notwendig ist. Im Falle von Stärkehydrolysaten kann dies über eine Hydrolyse zu Glucose und eine anschließende Umsetzung zu einem selektiv detektierbaren Reaktionsprodukt realisiert werden. Zwar existieren einzelne Studien zu entsprechenden Enzymreaktoren, allerdings waren diese auf die Messung von linearen Malto-Oligosacchariden in einfachen Systemen fokussiert und nicht auf eine gleichzeitige Messung von

Glucose, Maltose, linearen und verzweigten Malto-Oligosacchariden sowie Stärke in verschiedenen Lebensmitteln.

Ziel des Projektes ist es, eine HPLC-Methode zu entwickeln, die eine zuverlässige Quantifizierung von Glucose, Maltose, Malto-Oligosacchariden und Stärke ermöglicht. Die Bestimmung der Gehalte aller genannten Komponenten mittels HPLC soll in Kombination mit einem Enzymreaktor und elektrochemischer Detektion erfolgen, während eine detaillierte Analyse der niedermolekularen Produkte mittels HPAEC-PAD ermöglicht werden soll.

Die folgenden Hypothesen werden verfolgt:

- Die Verwendung von HPAEC-PAD und entsprechenden Responsefaktoren ermöglicht eine zuverlässige Analyse von Glucose, Maltose sowie linearen und verzweigten Malto-Oligosacchariden in verschiedenen Lebensmitteln.
- Eine geeignete Kombination aus stationärer Phase und Enzymbeladung bei der Herstellung von Enzymreaktoren ermöglicht eine quantitative on-column-Hydrolyse von Stärke und Malto-Oligosacchariden sowie eine Umsetzung der gebildeten Glucose zu Gluconat und H₂O₂, ohne die Trenneffizienz maßgeblich zu beeinflussen.
- Die Kombination von Trennsäule, Enzymreaktoren und elektrochemischer Detektion erlaubt die zuverlässige und selektive HPLC-Analyse der Gehalte an polymerer Stärke, Malto-Oligosacchariden, Maltose sowie Glucose in verschiedenen Lebensmitteln unter der Verwendung von Wasser als Eluent in einem Lauf.

Wirtschaftliche Bedeutung

Eine verbesserte Analyse von Stärkeabbauprodukten bietet verschiedene wirtschaftliche Vorteile für diverse Branchen, zu denen unter anderem, aber nicht ausschließlich, die Hersteller von Stärke bzw. Maltodextrinen, Zuckersirupen, getreidebasierten Milchalternativen, Bier, Backmitteln und Backwaren zählen. Die im beantragten Projekt entwickelte HPLC-Methode ermöglicht eine effiziente und zuverlässige Bestimmung der Gehalte an Glucose, Maltose, der Summe aus Malto-Oligosacchariden und polymerer Stärke. Dadurch kann sie beispielsweise genutzt werden, um die Hydrolyse von Stärke nachzuverfolgen oder die Zusammensetzung verschiedener Maltodextrin-Chargen zu kontrollieren.

Für die sensorischen Eigenschaften oder auch die Deklaration von verarbeiteten Lebensmitteln sind die Anteile der genannten Stärkeabbauprodukte sehr bedeutend. Während für eine Deklaration als „zuckerfrei“ (< 0,5 g Mono- und Disaccharide / 100 g) bzw. für eine günstige Nährwertzusammensetzung und einen verbesserten Nutriscore insbesondere die Gehalte an Glucose und Maltose relevant sind, sind die Anteile niedermolekularer Malto-Oligosaccharide und polymerer Stärke von großer Bedeutung, um die sensorischen Eigenschaften (Textur, Mundgefühl und Süße) gezielt einzustellen. Dementsprechend ist eine zuverlässige Analyse ebenso sehr wichtig, um bei diesen Lebensmitteln bzw. Zwischenstufen wie Getreidemaische oder Würzen eine wirksame Qualitätskontrolle betreiben zu können.

Bei Bedarf eröffnet die im Projekt ebenfalls entwickelte HPAEC-PAD-Methode zudem die Möglichkeit, das Malto-Oligosaccharid-Profil im Detail zu analysieren. Durch die verbesserte Analyse mithilfe der entwickelten HPLC-Methode bietet sich zudem die Möglichkeit, die Auswirkungen verschiedener Anteile an Malto-Oligosacchariden sowie Stärke zu verstehen und durch den gezielten Einsatz stärke-spaltender Enzyme innovative Produkte (ggf. mit einer verbesserten Nährwertzusammensetzung) zu entwickeln. Ebenso können die Hersteller von Enzymen und Backmitteln amylolytische Enzyme bzw. Backzutaten mit amylolytischer Aktivität näher charakterisieren und standardisieren. Zudem könnte beim Einsatz von Maltodextrin-/Stärkemischungen in Lebensmitteln durch eine gezieltere Einstellung der Zusammensetzung bzw. einen gezielteren Einsatz dieser Zutaten ihr Anteil reduziert und damit die Kosten der Produktion gesenkt werden.

Die Entwicklung neuer Produkte und der gezieltere Einsatz von Rohstoffen bieten insbesondere KMU die Chance, sich über Innovationen in diesem Bereich von der Konkurrenz abzuheben und ihre Marktposition zu stärken. Die im Rahmen des Projektes entwickelte HPLC-Methode soll gezielt möglichst einfach gestaltet

werden, damit sie auch von nicht spezialisierten Laboren adaptiert werden kann. So ist für eine Nutzung lediglich ein isokratisches HPLC-System mit elektrochemischer Detektion notwendig. Ein elektrochemischer Detektor liegt zwar nicht in jedem Labor vor, die Anschaffungskosten liegen jedoch nicht maßgeblich höher als für einen RI- oder Fluoreszenzdetektor. Da Wasser als Fließmittel verwendet wird und zur Kalibrierung lediglich Glucose notwendig ist, müssen keine kostspieligen Lösungsmittel oder Standardsubstanzen bezogen werden. Dazu wird interessierten Firmen eine SOP zur Herstellung der Enzymreaktoren sowie ein definiert zusammengesetzter Maltodextrin-Referenzstandard zur Verfügung gestellt. Somit können einerseits Lebensmittelhersteller eine Inhouse-Methode etablieren, andererseits können Handelslabore ihren Kunden eine verlässliche Analyse der Zusammensetzung stärkehaltiger Lebensmittel anbieten und dadurch ihre Marktposition stärken.

Bereits im Rahmen des Projektes sollen interessierte Firmen über das Bereitstellen von Referenzmaterialien und Kontrollmessungen bestmöglich bei der Etablierung der Methode unterstützt werden. Eine Etablierung der HPLC-Methode ist vor allem für Handelslabore und für Firmen relevant, die ein hohes Probenaufkommen haben bzw. bereits Teile der Ausstattung besitzen. Allerdings können auch KMU, die ein geringeres Probenaufkommen aufweisen, profitieren, da sie eine verlässliche Analyse zu mindestens vergleichbaren Kosten bei Handelslaboren erhalten können. Auf Basis der Ergebnisse des Projektes können jedoch auch die Hersteller von Chromatographiematerialien bzw. -säulen profitieren, indem sie eine kommerzielle Variante der Reaktoren entwickeln. Hierbei bietet sich wiederum besonders KMU die Chance, ihre Marktanteile über diese spezialisierten Produkte zu steigern. Gemeinsam mit den Herstellern von Chromatographiesystemen wäre auch eine Entwicklung von Komplettsystemen denkbar. Zudem profitieren die Hersteller von Enzymen, welche auf Basis der Ergebnisse des Projektes ebenfalls speziell auf die Stärkeanalytik zugeschnittene Präparate entwickeln können.

Weiteres Informationsmaterial

Universität Halle-Wittenberg
Institut für Chemie
Bereich Lebensmittelchemie
AK Prof. Wefers
Kurt-Mothes-Straße 2, 06120 Halle (Saale)
Tel.: +49 345 55-25772
E-Mail: daniel.wefers@chemie.uni-halle.de

Forschungskreis der Ernährungsindustrie e.V. (FEI)
Godesberger Allee 125, 53175 Bonn
Tel.: +49 228 3079699-0
Fax: +49 228 3079699-9
E-Mail: fei@fei-bonn.de

Förderhinweis

... ein Projekt der **Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF)**

Gefördert durch:



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Energie

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages



FORSCHUNGSKREIS
DER ERNÄHRUNGSINDUSTRIE E.V.



Das o. g. IGF-Vorhaben der Forschungsvereinigung Forschungskreis der Ernährungsindustrie e. V. (FEI), Godesberger Allee 125, 53175 Bonn, wird/wurde im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BMWE) aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.

Bildnachweis - Seite 1: © Universität Halle Wittenberg, Institut für Chemie

Stand: 17. Juni 2026