

Zeitschrift: Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène
Band: 71 (1980)
Heft: 4

Artikel: Entfärbung mit Polyvinylpolypyrrolidon in der Lebensmittelanalytik
Autor: Ugrinovits, M.
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-983530>

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: 09.11.2024

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

Entfärbung mit Polyvinylpolypyrrolidon in der Lebensmittelanalytik

M. Ugrinovits
Wander AG, Neuenegg

Einleitung, Problemstellung

PVPP (Polyvinylpolypyrrolidon) ist ein kreuzverkehrtes unlösliches Monopolymer des 1-Vinyl-2-pyrrolidon. Das Produkt hat ein Molekulargewicht von $>1\,000\,000$ und ist unlöslich in Wasser, Säuren, Laugen und allen üblichen organischen Lösungsmitteln (1).

PVPP ist seit langem bekannt als Filmbildner in der Pharmazie, Kosmetik und in anderen technischen Gebieten. Auch als Bierstabilisierungsmittel und Weinbehandlungsmittel erlangte es in den letzten Jahren Bedeutung. Hier wird die Absorptionseigenschaft des PVPP-Pulvers, Eiweiß/Phenol-Komplexe aus dem Bier bzw. Polyphenole wie Antocyane aus dem Wein zu entfernen, ausgenutzt (2). Diese Absorptionseigenschaften kann man auch zu Entfärbungen benutzen, wie sie in den Vorschriften «Methoden der enzymatischen Lebensmittelanalytik» der Firma Boehringer, Mannheim (3) beschrieben sind. Die Frage, ob und wenn ja, wieviel von der zu bestimmenden Substanz mitabsorbiert wird, wurde nach unserem Wissen noch nicht restlos abgeklärt. Das in der Boehringer-Vorschrift erwähnte Vorgehen «1 Minute schütteln und *rasch* filtrieren» läßt bei Verwendung von PVPP allerdings zur Vorsicht mahnen. In der folgenden Arbeit haben wir versucht, diese Frage zu klären.

Untersuchungsmaterial

Als Testmaterial wählten wir Holundersaft (Holundersaftkonzentrat der Firma Rauch, Rankweil, rückverdünnt auf 35° Oechsle = $8,5^\circ$ Bx; entspricht bezüglich Konzentration einem Originalsaft). Holundersaft bietet wegen seiner intensiven Färbung und Trübung erhebliche Probleme analytischer Art (4). An Zuckerarten enthielt er vorwiegend Glucose, Fructose und wenig Saccharose, wie aus dem HPL-Chromatogramm hervorgeht (siehe Abb. 1).

Qualität PVPP

Laut Auskunft von GAF/Zug gibt es nur eine PVPP-Qualität. Um dies zu überprüfen, wurde ein Entfärbungsversuch nach der Vorschrift der Firma Boehringer durchge-

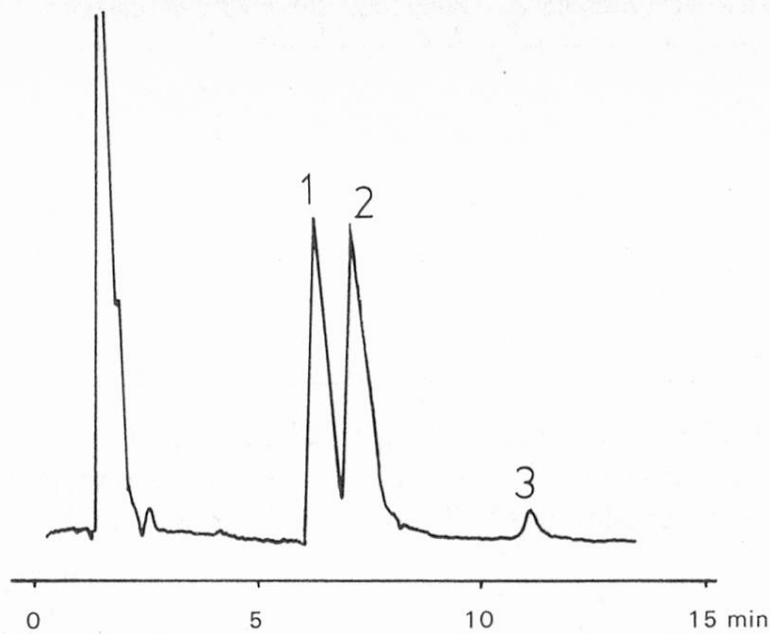


Abb. 1. HPL-Chromatogramm von Holundersaft
 1 = Fructose 2 = Glucose 3 = Saccharose

führt (Teko: Citronensäure) 0,1 g PVPP-Pulver in 10 ml (verdünnte) Meßlösung geben, kurz schütteln, filtrieren. (Meßlösung: 50 ml Holundersaft auf 1000 ml verdünnt.) Die Resultate sind in der Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1. Wirkung von trockenen PVPP-Pulvern verschiedener Herkunft

PVPP-Pulver	Farbstärke	Citronensäure g/l
Sigma	9,4	0,410
Fluka	9,8	0,406
Polypladone XL	9,75	0,408
Polyclar AT	9,75	0,412
Orig. Meßlösung	22,4	0,400

Zwischen den verschiedenen PVPP-Pulvern konnte bezüglich deren Entfärbungskapazität kein signifikanter Unterschied festgestellt werden. Bei den weiteren Versuchen haben wir nur noch das PVPP-Pulver der Firma Sigma verwendet.

Einfluß der PVPP-Menge

Um die Absorptionswirkung des PVPP-Pulvers und den Konzentrationseffekt zu studieren, wurde der Original-Holundersaft 1:20 verdünnt und diese Meßlösung mit verschiedenen Mengen trockenen PVPP-Pulvers behandelt (1 Minute geschüttelt und filtriert). Die Resultate dieser Versuchsserie sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Tabelle 2. Einfluß der PVPP-Menge

Menge PVPP pro 100 ml	Farbstärke	Citronensäure g/l
0 g	22,4	0,400
1 g	9,8	0,406
4 g	6,2	0,421
5 g	5,9	0,430
10 g	5,0	0,456

Werden zur Entfärbung größere Mengen PVPP-Pulver zugesetzt, erfolgt eine stärkere Aufhellung der Farbe. Die Citronensäurekonzentration in der behandelten Lösung steigt mit zunehmender Menge PVPP an, weil mehr Wasser gebunden wird.

Versuche mit trockenem und gequollenem PVPP

Zur Quellung des PVPP-Pulvers wurden 10 g trockenes Pulver in 100 ml dest. Wasser suspendiert, 10 Minuten stehen gelassen, dann durch einen Faltenfilter filtriert und 10 Minuten abtropfen gelassen. Das gequollene PVPP-Pulver wurde zu 100 ml Holundersaft zugegeben.

Die Resultate in Tabelle 3 zeigen, daß die Aufhellung der Farbe in beiden Fällen (trocken und feucht) praktisch gleich ist. Mit trockenem PVPP-Pulver erfolgt eine Konzentrierung der Lösung. Die Konzentration der Citronensäure, der Glucose und der Fructose ist angestiegen. Mit feuchtem, gequollenem PVPP-Pulver erfolgt keine Konzentrierung, eher eine minime Verdünnung.

Tabelle 3. Konzentrierungseffekt trockener PVPP-Pulver

	Farbstärke	Citronensäure	Glucose	Fructose
		g/l		
Orig. Saft	22,4	0,400	0,87	0,89
PVPP trocken	5,0	0,461	0,95	0,96
PVPP naß	4,9	0,398	0,86	0,88

Meßlösung: Holundersaft 1:20 verdünnt

Einfluß der Entfärbungsbedingungen

In der Entfärbungsvorschrift von Boehringer (3) wird eine sehr kurze Einwirkung des PVPP-Pulvers (1 min) und eine rasche Filtration vorgeschrieben, da sonst Verluste an Substrat auftreten könnten.

Tabelle 4 zeigt die Wirkung von längeren Reaktionszeiten, erhöhten Temperaturen und Neutralisation. Als Testlösung diente auch hier ein verdünnter Holundersaft (neues Muster). Die PVPP-Menge betrug 3% und wurde trocken eingesetzt. In keinem Fall konnte ein Verlust an Citronensäure festgestellt werden.

Tabelle 4. Einfluß der Behandlung

	Farbstärke	Citronensäure	Glucose	Fructose
		g/l		
a) 1 min geschüttelt, sofort filtriert	5,9	0,445	0,92	0,94
b) 60 min gerührt (Magnetrührer), filtriert	5,25	0,442	0,93	0,95
c) Erhitzt auf 80 °C, 60 min gerührt, filtriert	5,20	0,443	0,91	0,94
d) pH auf 7 gestellt, 60 min gerührt, filtriert	2,6* 4,9**	0,446	0,90	0,92

* Bei pH 7 direkt gemessen.

** pH auf 4,1 wie bei a, b und c zurückgestellt.

Vergleich mit anderen Vorbehandlungen

Es ist sicher von Interesse, die Entfärbung mittels PVPP mit der klassischen Aktivkohle-Entfärbung zu vergleichen, wie es für die enzymatische Bestimmung etlicher organischer Säuren und Zucker von Boehringer empfohlen wird. Gleichzeitig haben wir auch den Einfluß der in der Lebensmittelanalytik üblichen Carrez-Lösung auf einen Beerensaft untersucht. (Je 1 ml Carrez I und II pro 100 ml Saft.)

Tabelle 5. Vergleich der Entfärbungsmethoden - 1

	Farbstärke	Citronensäure	Glucose	Fructose
		g/l		
a) unbehandelt	22,4	0,400	0,86	0,88
b) 1% PVPP, 10 min gerührt, filtriert	9,9	0,404	0,90	0,91
c) 1% Aktivkohle	3,1	0,359	0,73	0,74
d) Carrez-Klärung	18,8	0,401	0,86	0,88

Testlösung: Holundersaft 1:20 verdünnt

Die gleiche Entfärbungsreihe wurde auch mit dem Originalsaft durchgeführt. Hier wurde nur die titrierbare Gesamtsäure bestimmt.

Tabelle 6. Vergleich der Entfärbungsmethoden – 2

	Titrierbare Gesamtsäure g/l
a) Originalsaft (rückverdünnt)	9,60
b) 1% PVPP, 10 min gerührt, filtriert	9,67
c) 1% Aktivkohle	8,08
d) Carrez-Lösung	9,58

Testlösung: Original Holundersaft

Es hat sich in allen Fällen gezeigt, daß die Entfärbung mit Aktivkohle zu namhaften Verlusten an Genußsäuren und Kohlenhydraten führt. Die PVPP-Entfärbung dagegen hat keine Verminderung an den oben erwähnten Bestandteilen zur Folge. Bei hoher Dosierung zeigt sich eher ein «Konzentrierungseffekt» durch Entfernen eines Teils des Wassers, so daß ein Anfeuchten des PVPP-Pulvers zu empfehlen ist.

Wenn man die Extinktionen des Holundersaftes in der Endverdünnung betrachtet ($E_t = 1,6$) wird klar, daß die Entfärbung einer Meßlösung nur in Ausnahmefällen notwendig sein wird. Im Großteil der zu untersuchenden Proben werden höchstens eine Carrez-Fällung (die ja auch schon einen gewissen Entfärbungseffekt zeigt) und eine Feinfiltration notwendig sein.

Um die gefundenen Resultate bestätigen zu können, haben wir auch Cassis- und Himbeersaft mit feuchtem PVPP-Pulver entfärbt, obwohl dies weder für die enzymatische Citronensäurebestimmung noch für die Zuckerbestimmung notwendig wäre.

Tabelle 7. Einfluß der PVPP-Entfärbung auf die Farb- und Gehaltswerte verschiedener Fruchtsäfte

	Farbstärke	Citronensäure	Fructose	Glucose	Saccharose
		g/l			
Holundersaft (rückverdünnt)					
original	18,4	8,4	23,6	21,5	3,0
entfärbt	8,9	8,4	23,7	21,4	3,0
Himbeersaft					
original	1,5	21,4	26,5	19,0	Spur
entfärbt	0,6	21,5	26,5	19,0	Spur
Cassissaft					
original	7,8	19,8	29,5	20,7	1,9
entfärbt	3,6	19,7	29,5	20,7	1,9

Die Entfärbung erfolgte mit 1% PVPP-Pulver (10 Minuten rühren und filtrieren).

Wie aus Tabelle 7 ersichtlich, erfolgte bei einer relativ starken Entfärbung kein Verlust an Citronensäure oder Zucker.

Methodik

Reagenzien, Chemikalien

PVPP-Pulver

- Polyvinylpolypyrrolidone
Sigma Nr. / -6755
- Polyvinilpolypyrrolidone
(Plasdone XL) Fluka Nr. 81385
- Polyplasode XL
(Polyvinylpolypyrrolidone) von der GAF, Zug
- Polyclar AT Powder
(Polyvinylpolypyrrolidone) von der GAF, Zug

Aktivkohle

- Merck, z. A. Nr. 2186

Carrez-Lösungen

- I: 15 g $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$
 - II: 30 g $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$
- } In Wasser lösen und jeweils auf 100 ml auffüllen.

Methoden

Farbstärke

Die Extinktion der Fruchtsäfte wird in entsprechender Verdünnung bei 540 nm in einer 1-cm-Küvette gegen dest. Wasser gemessen. Die Extinktion ist mit dem Verdünnungsfaktor zu multiplizieren (4).

Titrierbare Gesamtsäure als Citronensäure berechnet: Originalsaft potentiometrisch mit 0,1 n Natronlauge auf pH 8,1 titrieren (5).

Titrierbare Gesamtsäure in g/l $\frac{\text{ml NaOH} \cdot 6,4}{\text{ml Probe}}$

Citronensäure, enzymatisch: nach Boehringer, mit Teko «Citronensäure UV Test» (3).

Zucker mit HPLC (6)

Gerät: HP-1084 B
Trennsäule: NH_2 -modifizierte Kieselsäure 10 μ
Mobile Phase: Acetonitril/Wasser 80:20
Fluß: 1 ml/min
Detektor: Refraktionsindex, HP
Chromatogramm: siehe Abb. 1

Dank

Herrn H. Simmler danke ich für die sorgfältig durchgeführten enzymatischen Analysen, Fräulein B. Wyß für die Zuckeranalysen und der Firma Hero Konserven, Lenzburg, für die Überlassung der Proben.

Zusammenfassung

Die Entfärbungswirkung von Polyvinylpolypyrrolidon-Pulver (PVPP) wurde an Holunder-, Cassis- und Himbeersaft geprüft. Bei guter Entfärbung konnten – auch bei relativ großen PVPP-Mengen – keine Verluste an titrierbarer Gesamtsäure, Citronensäure, Fructose, Glucose und Saccharose festgestellt werden. Ein Vergleichsversuch mit Aktivkohle brachte dagegen bedeutende Verluste. Eine Klärung nach Carrez ergab keine Verluste, die Entfärbungswirkung war aber gering.

Résumé

Nous avons mesuré l'effet de décoloration des jus de sureau, de cassis et de framboise au moyen de la poudre de polyvinylpolypyrrolidone (PVPP). La décoloration a été satisfaisante, et même avec de grandes quantités de poudre de PVPP aucune perte d'acide totale titrable, d'acide citrique, de fructose, de glucose et de saccharose n'a pu être constatée. Un essai comparatif avec du charbon actif a révélé par contre des pertes importantes. La clarification selon la méthode Carrez ne provoque aucune perte, mais l'effet de décoloration est moins prononcé qu'avec la poudre PVPP.

Summary

The action of polyvinyl polypyrrolidon powder (PVPP) on the discoloration of fruit juices has been examined with elder, blackcurrant and raspberry juices. Resulting in good discoloration, no influence or loss could be detected on total titrable acid, citric acid, fructose and sucrose, even utilizing relatively high amounts of PVPP. A comparison with active charcoal resulted, however, in considerable losses. A purification according to Carrez showed as far as losses are concerned similar good results as with the PVPP-powder, but the discoloration effect was rather low.

Literatur

1. Polyplasdone XL (PVPP). Merkblatt der Firma GAF (Switzerland) AG, Zug 1979.
2. *Steiger, R.*: Neue interessante Möglichkeiten für PVPP in Pharmazie und Getränkeindustrie. Chem. Rundschau **27**, Nr. 4, 7 (1974).
3. Methoden der enzymatischen Lebensmittelanalytik. Boehringer, Mannheim, Ausgabe 1979.
4. *Kuhlmann, F.*: Neuere Analytik von Heidelbeer-, Brombeer- und Holunderbeersäften. Deut. Lebensm. Rundschau **75**, 390–395 (1979).
5. *Tanner, H.* und *Brunner, H. R.*: Getränkeanalytik, S. 21–22. Verlag Heller Chemie- und Verw. GmbH, Schwäbisch Hall 1979.
6. Schweiz. Lebensmittelbuch, Kapitel 22, Diätetische Lebensmittel, 1. Revision (im Druck).

M. Ugrinovits
Wander AG
Zentralanalytik der
Lebensmittelforschung
und Entwicklung
CH-3176 Neueneegg