

## Fűszerpaprika őrlemények vastartalmának vizsgálata spektrofotometriás módszerrel

HORVÁTH GYÖRGY, FILVIG GYULA, VARGA ZSUZSANNA

Megyei Élelmiszerellenőrző és Vegyvizsgáló Intézet, Kecskemét

Érkezett: 1974. október 1.

A fűszerpaprika őrlemény összes vastartalma, a paprika növény természetes vastartalmából és a feldolgozás folyamán – különösen annak szállítása, tárolása, szeletelése, szárítása során – bekerülő fém-szennyeződésekéből és az őrléskor a malmi hengerek kopásából származik. Míg a természetes vastartalom és a malmi hengerek kopása következtében az őrlemény felületére tapadó, esetleg kémiai kötésbe lépő vas az őrlemény természetes velejárója, alkatrésze, addig a vas szennyeződés mindenkor eltávolítandó mágnesezés útján. Mivel a makroszkopikus méretű vasat tekintik szennyeződésnek, az MSZ 9681 szabvány is ennek vizsgálatára alkalmas eljárást tartalmaz (1). A módszer meglehetősen pontatlan azonban, ezért szükségesnek látszott pontosabb analitikai módszer kidolgozása, figyelembe véve az ezzel kapcsolatos nemzetközi szabványosítás eredményeit. Szükségessé tette ezt az is, hogy a feldolgozás folyamatában, a mágnesező rendszerek technikai fejlődése következtében, gyakorlatilag megszűnőfélben van az ún. „vas szennyeződés” jelenléte az őrleményben.

Ezért célul tűztük ki az ISO szabványokból ismert,  $\alpha$ ,  $\alpha'$ -dipiridiles spektrofotometriás módszer kipróbálását a fűszerpaprika őrlemény vastartalma meghatározására, valamint a kapott eredmények értékelhetősége végett, tájékoztató vizsgálatok végzését a fűszerpaprika természetes vastartalmának megállapítására.

### Az MSZ 9681 4.12 mágneses módszer és a spektrofotometriás módszer összehasonlítása

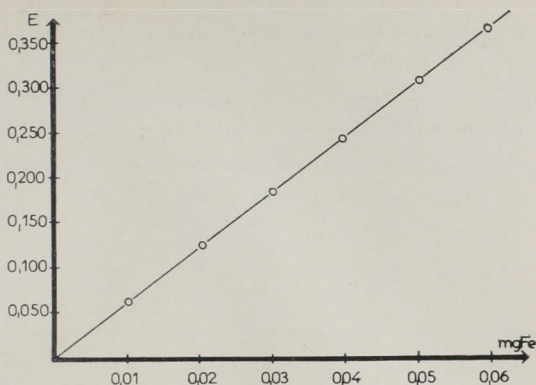
Az MSZ 9681/4.12 eljárás (1) alapján egy homogenizált őrlemény átlagmintából mintegy 20 mg/kg vasmennyiséget mutattunk ki. (1. táblázat.)

Az  $\alpha$ – $\alpha'$ -dipiridiles módszer (ISO) TC 34/SC3/GT3/Cseh–159 F (2) elve szerint a kissé savas közegben vizes oldatban a ferro-ion  $\alpha$ – $\alpha'$ -dipiridillel vörös színű komplexet képez, a vegyület színintenzitása fotométerrel mérhető.

#### A mérés végrehajtása

**Hamvasztás:** 10–25 g vizsgált mintát kemencében 6–700 °C-on elhamvasztottunk. A hamut 10 cm<sup>3</sup> 10%-os sósavban felvettük, 10–15 percig forró víz-fürdön tartottuk, majd mérőlombikba szűrtük, a csapadékot forró vízzel mossuk.

**Mennyiségi meghatározás:** a hamu törzsoldatból kivettünk egy alikvot részt 50 cm<sup>3</sup>-es mérőlombikba, hozzáadtunk 1 cm<sup>3</sup> 10%-os hidroxilaminhidrokloridot 2 cm<sup>3</sup> 0,1%-os  $\alpha$ – $\alpha'$ -dipiridilt és 20 cm<sup>3</sup> 20%-os ammóniumacetátot. Az oldatot



1. ábra

összerázás után (pH ~6) jelig töltöttük, 30 percig állni hagytuk, a kialakult szint 520 nm-nél, spektrofotométerrel mértük, vakpróbával szemben. (A vakpróbát a fent leírt módon, hamuoldat helyett desztivizzel készítettük.)

*Kalibrációs görbe felvétele:* 50 cm<sup>3</sup>-es mérőlombikba mikrobürettával 0,0 pontossággal bemértünk a vas törzsoldatból 0,2–0,4–0,6...1,2 cm<sup>3</sup>-t. Hozzáadtunk 3 cm<sup>3</sup> 10%-os sósavat és az oldatot kb. 10 cm<sup>3</sup>-re kiegészítettük vízzel. Ezután hozzáadtuk a fenti oldatokat ugyanazon a módon. Az így elkészített oldatsorozattal felvett kalibrációs görbe az 1. ábrán látható.

A vastartalom számítása a következő képlet szerint:

$$x = \frac{m}{n} \cdot a \cdot 1000,$$

ahol

- x: vasmennyiség mg/kg vizsgálati mintában
- m: vasmennyiség kalibrációs görbéből leolvasva (mg)
- n: vizsgált minta (g)
- a: hígítás.

#### A két módszer összehasonlítása

Összehasonlítás céljából meghatároztuk egyazon minta vastartalmát mágneses és spektrofotometriás módszerrel. Öt párhuzamos mérés eredményét az 1. táblázat mutatja.

A mérési adatok szerint mágneses módszerrel átlagosan 19,2 mg/kg vasat mutattunk ki, míg spektrofotometriásan közel 20-szoros értéket, 404 mg/kg-ot kaptunk. A párhuzamos mérések közötti szórás a hagyományos módszernél 15,1%, a spektrofotometriás vizsgálatnál pedig 3,7% volt.

#### A vastartalom mérése spektrofotometriás módszerrel

##### A természetes vastartalom vizsgálata

Spektrofotometriás módszerrel vizsgáltuk ezután a fűszerpaprika őrlmények természetes vastartalmát. A módszer szórásának megállapításához pár-

A mágneses és a spektrometriás módszer összehasonlítása

Párhuzamos mérések száma	mgFe/kg mágneses módszerrel	Eltérés a középértéktől		mg Fe/kg spektrofotometriás módszerrel	Eltérés a középértéktől	
		mg	%		mg	%
1	14,6	-4,6	-31,5	400	+004	+1,0
2	18,6	-0,6	-3,2	390	-014	-3,6
3	22,4	+3,2	+14,3	400	-004	-1,0
4	19,8	+0,6	+3,0	430	+026	+6,0
5	20,8	+1,6	+7,7	400	-004	-1,0
M	19,2			404		
Szórás		±2,9	±15,1		±15,1	±3,7

2 táblázat

Fűszerpaprika terméshalmi őrlémények természetes vastartalmának meghatározása spektrofotometriás módszerrel. A mérés reprodukálhatóságának vizsgálata

Mérések száma	Kalocsai E-15			Kalocsai 504			Kalocsai M-622		
	mg Fe/kg	Eltérés a középértéktől		mg Fe/kg	Eltérés a középértéktől		mg Fe/kg	Eltérés a középértéktől	
		mg	%		mg	%		mg	%
1	66	-4	-0,57	74	-2	-0,26	70	-3	-0,41
2	72	+2	+0,29	80	+4	+0,53	74	+1	+0,13
3	72	+2	+0,29	76	0	0	72	-1	-0,13
4	70	0	0	76	0	0	74	+1	+0,13
5	72	+2	+0,29	76	0	0	76	+3	+0,41
6	70	0	0	78	+2	+0,26	74	+1	+0,13
M	70			76			73		
Szórás		±2,4	±3,4		±2,2	±2,9		±2,1	±2,8

huzamos méréseket végeztünk három fűszerpaprika fajta terméshalmiból készített őrléményekből, melyek malmi őrlésnek nem voltak alávétve. Ezekben a mintákban a természetes vas eloszlása egyenletes, inhomogén mintavételből adódó hiba nem áll fenn.

A mérések szórása mindhárom fajta esetében  $\pm 2-3$  mg, azaz kerekítve  $\pm 3\%$ .

A kapott eredmények mutatják, hogy a vizsgált fajták terméshalmi őrléményeinek természetes vastartalma 70-80 mg/kg érték körül mozog.

Tájékoztató méréseket végeztünk néhány fajta esetében a paprika termés (mag + bőr) vastartalmának meghatározására:

mg Fe/kg paprika termés

Szegedi 16	55,3
Kalocsai E 15	48,0
Szegedi 113	37,7

## Gyári őrlemény vastartalmának vizsgálata

Minták száma	Homogenizált őrlemény 10 g kiindulási anyag			Homogenizált őrlemény 20 g kiindulási anyag			Mágnessel vastalanított 10 g kiindulási anyag		
	mg Fe/kg	Eltérés a középtértéktől		mg Fe/kg	Eltérés a középtértéktől		mg Fe/kg	Eltérés a középtértéktől	
		mg	%		mg	%		mg	%
1	410	+ 2	+ 0,49	370	- 32	- 7,96	400	+ 18	+ 4,72
2	430	+ 22	+ 5,40	400	- 2	- 0,49	390	+ 8	+ 2,09
3	420	+ 12	+ 2,90	410	+ 8	+ 1,99	400	+ 18	+ 4,72
4	410	+ 2	+ 0,49	400	- 2	- 0,49	430	+ 48	+ 12,58
5	390	- 18	- 4,40	405	+ 3	+ 0,75	400	+ 18	+ 4,72
6	390	- 18	- 4,40	430	+ 28	+ 5,22	350	- 32	- 8,64
7	400	- 8	- 1,96	400	- 2	- 0,49	360	- 22	- 5,76
8	400	- 8	- 1,96	450	+ 48	+ 11,95	350	- 32	- 8,64
9	410	+ 2	+ 0,49	380	+ 22	+ 5,48	370	- 12	- 3,14
10	420	+ 12	+ 2,90	400	- 2	- 0,49	360	- 22	- 5,76
11	400	- 8	- 1,96	365	- 37	- 9,20	380	- 2	- 5,24
12	410	+ 2	+ 0,49	420	+ 18	+ 4,48	400	+ 18	+ 4,72
M	408			402			382		
Szórás		± 12,2	± 3,00		± 24,1	± 5,90		± 24,9	± 6,50

4. táblázat

## Import őrlemények vastartalmának mérése régi és új módszerrel

Mérések száma	Spanyol		Marokkói		Koreai	
	hagyományos módszer mg Fe/kg	új módszer (összes vas) mg Fe/kg	hagyományos módszer mg Fe/kg	új módszer (összes vas) mg Fe/kg	hagyományos módszer mg Fe/kg	új módszer (összes vas) mg Fe/kg
1	6,4	260	9,4	420	13,6	160
2	12,0	290	6,4	430	15,4	140
3	3,8	260	6,8	440	10,8	180
4	8,7	270	6,2	430	12,1	150
5	6,1	280	8,8	440	14,3	150
-						
M	7,4	272	7,5	432	13,2	156

A vas megoszlása a mag és terméfal között:

	mg Fe/kg terméfal	mg Fe/kg mag
Angeli féle felálló csokros fűszer	38,5	43,2
Szegedi F 03	31,0	49,8
Kalocsai 621	28,5	31,5

## Gyári őrlésű átlagminta vizsgálata

Elvégeztük egy gyári őrlésű átlagminta elemzését a következő szempontok szerint:

- a) a vas-szennyezettség milyen határok között mozog, ennek megfelelően
- b) milyen kiindulási mennyiséggel és hányszoros hígítással célszerű dolgozni,
- c) milyen szórásértékeket kapunk

d) a spektrofotometriás módszerrel és a fűszerpaprika vizsgálati szabványban leírt eljárással kapott eredmények között lehet-e párhuzamot vonni.

A kapott eredményeket a 3. táblázat mutatja.

A szórás értékek ebben az esetben 12–25 mg/kg, azaz  $\pm 3-6,5\%$  között mozognak. A megnövekedett szórás a nagy mennyiségű, egyenetlen eloszlású vasszennyezés következménye, de még így sem éri el a mágneses módszer szórásértékét. Egy mágnessel előzetesen vastalanított őrleményből spektrofotometriásan még mindig 3–400 mg/kg vastartalmat mutattunk ki, ami a mágneses módszer finomabb vasszennyezettséggel szemben mutatott érzéketlenségére enged következtetni.

### *Import őrlemények vizsgálata*

Megvizsgáltuk három import őrlemény vastartalmát is mágneses és spektrofotometriás módszerrel.

A spektrofotometriásan mért adatok alapján az összes vastartalom legnagyobb a marokkói őrleményben, kisebb a spanyol mintában és a legkisebb a koreaiakban. A mágneses eljárással kapott értékek szerint viszont első helyen áll a koreai, ezután a marokkói és a spanyol. Ezek az értékek az importáló országok eltérő gyártástechnológiájára utalnak.

### *A nagyobb vastartalom biokémiai értékelése*

A szervezet alkotórészei között, a vasnak az anyagcseréje egészen különös. Ennek lényege, hogy a szervezet nem üríti ki a vasat; ami a szervezetbe jutott, ott is marad. Így a vas anyagcseréjét nem az szabályozza, hogy a kiürülés egyensúlyt tart a bevitellel – mint más alkotórészek esetében – hanem az, hogy a felszívódás mindig csak a szükségletnek megfelelően történik. Ha nincs szükséglet, a tápanyagban foglalt vas felszívódás nélkül kiürül a széklettel.

Az emberi szervezet összesen kb. 2,5 g vasat tartalmaz. A szervezet vas-készletének legnagyobb része hemoglobinn alakjában van jelen. Ebből következik, hogy a hemoglobin lebontása révén állandóan keletkező vasat a szervezet megőrzi és újra és újra felhasználja a hemoglobin szintéziséhez. Csak veszteség (pl. vérzés) esetén válik szükségessé a táplálékból vas felvétele.

Csak kóros esetekben halmozódik fel a vas káros mennyiségben a szervezetben, és ugyancsak hasonló okból fordul elő vas hiánya is.

Az a vasmennyiség, mely a hengeres fűszerpaprika-feldolgozás következtében, az őrleményben kimutatásra került, a látszólagos nagy értékelkedés ellenére, nem tekinthető káros anyagnak a szervezetre, mert a szervezet önmaga dönt arról, – vashatartása egyensúlya függvényében – hogy felhasználja vagy kiürítse-e.

### **Következtetések**

A spektrofotometriás módszernél feltétlenül nagyobb vasértékeket várunk, mert a nagyobb érzékenység mellett itt az összes vasmennyiséget mérjük (szennyezés + természetes vas).

A mágneses eljárás nem ad reális képet egy őrlemény vasszennyezettségéről, mivel a mágnespatkó csak a durvább szemcséket képes összegyűjteni, a finom vasporral szemben érzéketlen. Az őrlemény szemcsék nagy befedik a finom fémvas port. Ebből adódik, hogy hagyományos módszereivel más szennyezettségi sorrendet kapunk különféle őrleményeknél, mint ami a valóságnak megfelel.

A spektrofotometriás módszer igen érzékeny ( $5\gamma/50\text{ cm}^3$ ). A mérések szórása átlagosan 3%. Az analízis pontossága és a könnyű kezelhetőség szempontjából maximumisan 10 g kiindulási mintával célszerű dolgozni. Tekintettel az igen nagy

vasszenyezettségre (a módszert eredetileg kis vastartalmú gyümölcs és főzelék-készítményeknél használták), a hamuoldatot olyan mértékben kell hígítani, hogy a reagensek hozzáadásakor csapadékkiválás ne következzen be. 400 mg/kg vastartalom és 10 g bemérés esetén 200-szoros hígításban az összes vas leredukálható.

A különböző méretű vasszenyezések egyenetlen eloszlásából adódó szórás miatt az eredmény pontosságát 5–6 párhuzamos mérés elvégzésével célszerű növelni.

Az exportkiválnalmaknak megfelelő őrlményeknél az MSZ 9681 szerint meghatározott vastartalom 5 mg/kg érték alatt van, spektrofotometriás módszerrel mérve viszont 380–400 mg/kg érték adódik. Az új módszer bevezetése esetén emiatt szükségesnek látszik az export őrlményekre vonatkozóan a követelmények módosítása, új értéktárolók megállapítása.

#### IRODALOM

- (1) MSZ 9681. Fűszerpaprika őrlemény mintavétele és vizsgálata.
- (2) ISO (C-34) SC 3 (GT 3) Cseh-159F
- (3) Babko, A. K. - Filipenko, A. T.: Kolorimetriás analízis Akadémia 1953.
- (4) Karlson, P.: Biokémia Medicina 1958.
- (5) Straub, F. B.: Biokémia Medicina 1972.
- (6) Harkay T.-né és Hazay Cs.-né: Konzerv- és Paprikaipar (6) 222, 1974.

#### ИССЛЕДОВАНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ЖЕЛЕЗА В ПОМОЛАХ ПРЯНОГО ПЕРЦА СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ *Дь. Хорват, Дю. Филвиг, Ж. Варга,*

Авторы исследовали содержание примесей железа в помолах пряного перца. Проводили сравнение венгерского метода MSZ 9681 с  $\gamma$ ,  $\alpha'$ -дипиридным спектрофотометрическим методом.

В венгерских и импортных помолах определили содержание примесей железа и в некоторых сортах пряного перца проводили информативные измерения по определению натурального содержания железа.

#### UNTERSUCHUNG DES EISENGEHALTES VON GEMAHLENEM GEWÜRZPAPRIKA MITTELS EINER SPEKTROPHOTOMETRISCHEN METHODE *Gy. Horváth, Gy. Filvig und Zs. Varga*

Die Eisenverunreinigungen des gemahlenden Gewürzpaprikas wurden untersucht. Die in der ungarischen Norm MSZ 9681 vorgeschriebene Bestimmungsmethode wurde mit dem auf  $\alpha$ ,  $\alpha'$ -Dipyridyl fussenden spektrophotometrischen Methode verglichen. Die Menge der Eisenverunreinigungen in ungarischen und importierten Mustern von gemahlenem Gewürzpaprika wurde bestimmt, und orientierende Messungen wurden durchgeführt, um den natürlichen Eisengehalt einiger Gewürzpaprikavarietäten festzustellen.

#### INVESTIGATION OF THE IRON CONTENT OF GROUND PAPRIKA BY A SPECTROPHOTOMETRIC METHOD *Gy. Horváth, Gy. Filvig and Zs. Varga*

Iron contaminations present in powdered ground paprika were investigated. The method of iron determination according to the Hungarian standard MSZ 9681 was compared with the spectrophotometric method based on  $\alpha$ ,  $\alpha'$ -dipyridyl. Data of iron contaminations found in Hungarian and foreign samples of powdered paprika are presented. Also orientative measurements were made carried out in order to determine the native iron content in certain varieties of powdered paprika.