

# Fűszerpaprika őrlemény összes festéktartalmának meghatározása Benedek-féle módszer szerint spektrofotométer felhasználásával I.

ANDRÉ LÁSZLÓ

Megyei Élelmiszerellenőrző és Vegyvizsgáló Intézet, Kecskemét

Érkezett: 1974. július 5.

A fűszerpaprika kereskedelmi minősítésében két módszer terjedt el. Általánosan elfogadott egyrészt a szín szerinti, másrészt a szint adó anyagok alapján történő minősítés. A szín mérése sok esetben problematikus, és ezért általánosan a festéktartalom alapján történő minősítést és osztályba sorolást fogadták el, objektívnek. A festékanyagok alapján történő minősítést ezen anyagok nagy biológiai értéke is indokolja.

A paprika festékanyagát meghatározó különböző analitikai eljárások közül a Benedek (1) által javasolt módszer azzal tűnt ki, hogy a festékanyag-tartalmat g/kg egységben a fő színanyag-komponensben – kapszantinban – fejezi ki. A g/kg egységben kifejezett analízis eredmény kétségtelenül jobb jellemzést ad a termékről, mintha az eredményt egy mesterségesen választott „egységben” vagy „színpontszámban” adnánk meg. Általánosan elfogadott, hogy ha azonos jellegű anyagok keverékéről van szó, ezek összes mennyiségét a főkomponensben fejezzük ki, különösen akkor, ha a részletes analízis nehezen kivitelezhető, illetve az analízis során elkövethető hiba igen nagy.

A felsorolt tények okozták, hogy Európában a kereskedelmi forgalomban és a nemesítőknél a Benedek által ajánlott módszer szolgált az értékelés alapjául. Az elmúlt években a Hamburgi Egyetem Botanikai Intézetében ezzel a módszerrel igen sok paprikamintát vizsgáltak meg; ugyanezzel a Benedek módszerrel végeztük vizsgálatainkat Intézetünkben is. Mivel az eredmények több esetben nem egyeztek kellő mértékben, szükségessé vált a módszer felülvizsgálata.

Benedek módszere kidolgozásakor – az akkori lehetőségeknek megfelelően – a Pulfrich-fotométer S 50-es szűrőjét használta az extinkció mérésére. A szűrő kiválasztás a lehetőségekhez mérten a legjobban alkalmazkodott a paprikakivonat spektrumához és figyelembe vette annak vörös színanyagait. Az eredmények megadásához szükséges extinkciós koefficiens Benedek táblázatban közli. A táblázatban szereplő adatokat tiszta kapszantinnal mérte ki. A módszer kidolgozása óta eltelt idő alatt a vizuális észlelésű fotométereket felváltották a fényelektromos koloriméterek, monokromátorral vagy kisebb félérték szélességű szűrővel.

Az S 50-es szűrő súlypontja 496 nm, ezért egyszerűnek látszott a 496 nm-re való áttérés a monokromátoros készüléknél, illetve az S 49 E szűrő használata, amelynek súlypontja szintén 496 nm a szűrős készülékeknél. Összehasonlítottuk a különböző paprika festék kivonatok extinkció értékeit Pulfrich fotométer S 50-es szűrőjével mérve, és spektrofotométeren 496 nm-nél mérve, az adatok az 1. táblázatban találhatók.

Minta- szám	Mért extinkció	
	S 50 szűrő	496 nm
1	0,324 ± 0,013	0,298 ± 0,001
2	0,496 ± 0,015	0,436 ± 0,002
3	0,517 ± 0,010	0,484 ± 0,002
4	0,532 ± 0,016	0,491 ± 0,001
5	0,557 ± 0,017	0,513 ± 0,002
6	0,648 ± 0,013	0,601 ± 0,002
7	0,661 ± 0,013	0,614 ± 0,003
8	0,720 ± 0,016	0,680 ± 0,002
9	0,728 ± 0,017	0,681 ± 0,003

Minden adat öt párhuzamos mérés átlaga és feltüntettem mellette a párhuzamos mérések szórását is. Megállapítható, ha az azonos festéktartalmú oldatoknál spektrofotométert használunk mérőeszközként negatív hiba jelentkezik. Ennek az oka az, hogy az S 50-es szűrő a spektrum igen széles tartományában mér, félérték szélessége 20 nm; így a paprika festékkivonat benzolos oldatának 484 nm-nél levő maximumának is jelentős részét méri. A spektrofotométerek félérték szélessége kb. 2 nagyságrenddel kisebb, ezt az extinkciós koeficiensek is bizonyítják. A kapszantin extinkciós koeficiense az S 50-es szűrő alkalmazása esetén  $E_{1\text{cm}}^{1\%} = 1950,1$  *Benedek* adatai alapján a táblázatból számítva. Spektrofotométeren az extinkciós koeficiens 496 nm-nél mérve  $E_{1\text{cm}}^{1\%} = 1760,9$

*Cholnoky* adatai alapján (5). A 496 nm-en való mérésnél hibaként jelentkezik az, hogy a festékkivonat spektrumának meredek részén mérünk, ami a spektrofotométer legkisebb beállítási pontatlansága esetén az eredmények összehasonlíthatóságát nehezíti. A Hamburgi Intézetben (2) különböző évjáratú paprikákat vizsgáltak S 49 E szűrőt használva, az eredmények azt mutatták, hogy a kedvezőtlen mérési pont miatt az eltérések nagyok lehetnek.

A színszűrő öregedése okozta hiba az extinkciós maximumban végzett mérések esetén nem jelentős, különösen akkor, ha mindig lehetőség van a kalibrációs görbe felvételére. Azonban a kapszantin nehezen beszerezhető, így nincs mód arra, hogy a kalibrációs görbét felvegyünk, ezért szükséges, hogy a készületet egy standard anyagra kalibráljuk a mérés előtt. Standard anyag alkalmazásával kiküszöbölhető a szűrő öregedéséből eredő hiba.

A fentieket figyelembe véve az általánosan elterjedt *Benedek* módszert úgy módosítottuk, hogy a Pulfrich f. fotométer helyett spektrofotométert használtunk a vizsgálathoz.

### Kísérleti rész

#### Szükséges vegyszerek:

Benzol p. a.

$\text{Na}_2\text{SO}_4$  vízmentes p. a.

$\text{CoCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  p. a.

$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$  p. a.

5 súly %-os kénsav oldat, p. a.



### Módszer leírása:

A 0,63 nm-es szitán áteső légszáras fűszerpaprika porból (amennyiben a szemcsézettség ennél durvább, úgy az egész minta erre a szemcseméretre aprítandó) analitikai mérlegben 0,1 g-ot 0,2 mg pontossággal lemérünk. A lemért őrleményt veszteség nélkül üvegdugóval zárható 100 g-os Erlenmeyer lombikba visszük, és hozzáadunk 50 cm<sup>3</sup> benzolt és 1 g vízmentes Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-t. A benzol hozzáadása után 30 percig sötét helyen állni hagyjuk. Állás közben néhányszor felrázzuk. A 30 perc eltelte után a benzolt a 100 cm<sup>3</sup>-es mérőlombikba töltjük veszteség nélkül. Az Erlenmeyer lombikot 3 × 10 cm<sup>3</sup> benzollal átmoszuk, rövid ideig tartó ülepedés után ezt a benzolt is veszteség nélkül a mérőlombikba töltjük. Ezután a lombikot benzollal jelig töltjük, tekés *küvetta* használva. Az oldatot ülepedni hagyjuk, vagy centrifugáljuk, a mérésre kristálytiszta, lebegőrézszeccskéktől mentes oldat használható.

A spektrofotometriás mérést az extrahálás megkezdése után két órán belül el kell végezni. Az egész extrakciót szórt fényben végezzük.

#### *A spektrofotométer kalibrálása. Kalibráló törzsoldat készítése*

Analitikai tisztaságú CoCl<sub>2</sub> · 6 H<sub>2</sub>O-ból 0,2 mg pontosan bemérünk 1,3500 g-ot, és 0,0125 g analitikai tisztaságú K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>-t egy 50 cm<sup>3</sup>-es főzőpohárba. A le mért sókat 5 súly %-os kénsavban feloldjuk. Az így kapott oldatot az 5 súly %-os kénsavval kiöblített 100 cm<sup>3</sup>-es mérőlombikba töltjük, veszteség nélkül. Az oldásra használt főzőpoharat 3 × átöblítjük a kénsavval és ezt az oldatot is a mérőlombikba töltjük veszteség nélkül, a mérőlombikot ezután jelig töltjük.

#### *Spektrofotométer hitelesítése*

A fentiek szerint készített oldat fényáteresztő képességét megmérjük, 477 nm-nél 1 cm-es küvettaiban összehasonlító oldatként 5 súly %-os kénsavat használva.

A fentiek szerint készített oldat extinkciója  $E = 0,315 \pm 0,002$ . Amennyiben a fentiek szerint készített oldat fényáteresztő képessége eltér az  $E = 0,315$  értéktől, úgy azt az eredmény megadásánál figyelembe kell venni, az alábbiak szerint:

$$f = \frac{0,315}{\text{mért extinkció}} \quad f = \text{a műszert kalibráló faktor.}$$

#### *Festéktartalom meghatározása:*

A festék kivonásánál kapott kristálytiszta, benzolos oldatot használjuk fel a méréshez. A mérést spektrofotométeren végezzük, 477 nm-nél, összehasonlító oldatként benzolt használva. A mért extinkció értékeknek 0,2–0,7 között kell lennie. Ha a mért extinkció 0,7-nél nagyobb, akkor az oldatot arányosan, veszteség nélkül kell hígítani. Amennyiben a mért extinkció értéke 0,2 alatt van, akkor a bemérést meg kell ismételni arányosan nagyobb tömegű őrleménynel.

A fűszerpaprikaőrlemény zsíroldható festéktartalmát kapszantinban kifejezve az alábbi módon számítjuk:

$$B = \frac{k \cdot f}{1826 \cdot b} \cdot 1000$$

ahol B = a fűszerpaprika festéktartalma g/kg-ban kapszantinban kifejezve

k = a benzolos kivonat mért extinkciója

b = a bemért őrlemény tömege g-ban

f = a műszert kalibráló faktor  
 1826 = a kapszantin 1%os benzolos oldatának extinkciós koefficiense 1 cm-es rétegvastagság esetén 477 nm-nél mérve.

## Eredmények

A mérőeszköz hitelesítésére szükséges oldat készítését a kísérleti részben leírtuk, az oldat készítésében a Hamburgi Egyetem Botanikai Intézete nyújtott segítséget.

A mérési hullámhossz kiválasztásánál nem a kivont paprika festékelegy spektrumából indultunk ki, hanem az azt alkotó festékkomponensekből. Ehhez feltétlenül ismerni kellett a fűszerpaprika festék összetételét, ezt *Curl* (3) és *Kiszelné* (4) vizsgálta részletesen. Az Ő vizsgálataik alapján a paprikafestékek 80%-át az alábbi komponensek alkotják: (2. táblázat)

2. táblázat

Festék komponens neve	Tartalom az összes festéktartalom %-ban	
	<i>Kiszelné</i> (4) szerint	<i>Curl</i> (3) szerint
Capsanthin .....	45,6	34,7
$\beta$ -karotin .....	20,3	11,6
Violaxanthin .....	—	9,9
Kryptoxanthin ..	8,1	6,7
Capsorubin .....	5,6	6,4
Kryptocapsin ....	—	4,3
Zeaxanthin .....	20,3*	2,3
Capsolutein .....	—	2,3

\* = Luteinnel együtt

*Curl* (3) még további 20 komponenst sorolt fel, ebből 10 mennyisége darabként csak az összes festéktartalom 1,5%-a, míg a továbbiak mennyisége 0,5% alatt van. Az egyes szerzők vizsgálati eredményei közötti eltérést az eltérő fajták vizsgálata okozhatja. Az irodalomban az 1. ábrán látható tiszta festékkomponensek spektrumát sikerült megfelelő pontossággal fellelni (5).

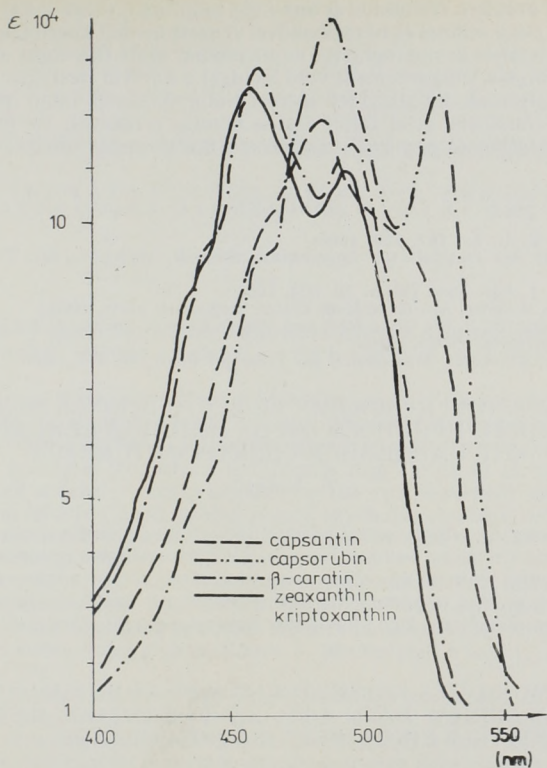
Az ábrán izoabszorpciós pont figyelhető meg 476–478 nm-nél, a moláris extinkciós koefficiensek itt közel egyenlőek. A 3. táblázatban a fő komponensek 477 nm-nél mért moláris extinkciós koefficienseit tüntettük fel.

4. táblázat

Festéktartalom g/kg-ban		$\Delta$ %
s 50 szűrő	477 nm	
1,66	1,85	+ 11,4
2,41	2,69	+ 11,6
2,74	3,04	+ 10,9
2,65	3,06	+ 15,9
2,87	3,23	+ 12,7
3,34	3,81	+ 14,0
3,78	4,25	+ 12,2
3,63	4,26	+ 17,3

3. táblázat

Komponens	Moláris extinkciós koefficiens 477 nm
Capsanthin .....	10,68 · 10 <sup>4</sup>
$\beta$ -karotin .....	10,88 · 10 <sup>4</sup>
Kryptoxanthin .....	10,25 · 10 <sup>4</sup>
Zeaxanthin .....	10,27 · 10 <sup>4</sup>
Capsorubin .....	11,00 · 10 <sup>4</sup>



1. ábra

A 3. táblázatban nem szereplő, de a 2. táblázatban feltüntetett festékkomponenseknek spektrumát nem sikerült az irodalomban kellő pontossággal megtalálni, így azok adatait nem tüntettük fel.

Az így kiválasztott hullámhosszon mért adatokat összehasonlítottuk a Pulfrich fotométeren mért adatokkal. Megállapítottuk, hogy a spektrofotométeren mért és a 3. táblázatban szereplő kapszantin extinkciós koefficienseivel ( $E_{1\text{cm}}^{1\%} = 1860$  477 nm-nél benzolban) számított összes festéktartalom kb. 12%-kal nagyobb, mint a Pulfrich fotométeren mért összes festéktartalom. A táblázatban szereplő adatok öt mérés átkagai (4. táblázat).

Az általunk talált eltérésnek az az oka, hogy *Benedek* a módszerét kromatográfiás úton ellenőrizte, a szétválasztott festékkomponensek mennyiségét az adott festék abszorpciós maximumán mérte, majd a kapott értékeket összegezte. Az így kapott összes festéktartalom nagyobb volt, mint a fotometriás úton meghatározott összes festéktartalom.



Az utóbbi években *Holičkova és mts-i* (6) tanulmányozták a karotin meghatározás hibáit.  $\beta$ -karotinnal és barackvelővel végzett modell kísérletekkel megállapították, hogy a teljes kromatográfiás munkamenet alatt (kivonás, elszappanosítás, kromatografálás, adszorbensről való leoldás) a karotin festékek 10–15%-a elbomlik. Az általunk kiválasztott mérési hullámhosszon talált pozitív érték megegyezik a *Holičková* által talált festék bomlás értékével. Ez indokolja azt, hogy egy kivonásból és egy hullámhosszon végzett mérés miért ad magasabb eredményt.

#### IRODALOM

- (1) *Benedek L.*: Z. U. L., 107, 228, 1958.
- (2) Jahresberichte des Instituts für Angewandte Botanik, Hamburg Bd. 87–88 (1963–1970)
- (3) *Curl, A. L.*: J. Agr. Food Chem. 10, 504, 1962.
- (4) *Kiszel, J.-né, Winkler, M.*: (Személyes közlés, megjelenés alatt, 1970.)
- (5) Absorption Spectra in the Ultraviolet and Visible Region. Vol. 1, p. 9–23. Budapest L. Lang Akadémia Kiadó, 1966.
- (6) *Halikova, K., Strimiska, F., Pribella, A.*: Flüssiges Obst., 35, 374, 1968.

#### ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРАСЯЩИХ ВЕЩЕСТВ ВСЕГО В ПОМОЛЕ КРАСНОГО ПРЯННОГО ПЕРЦА МЕТОДОМ БЕНЕДЕКА С ПРИМЕНЕНИЕМ СПЕКТРОФОТОМЕТРА

*Л. Андрэ*

Автор проводил определение всего красящих веществ в помоле красного пряного перца согласно методу Бенедика с применением спектрофотометра. Для определения самым подходящим оказалась длина волны 477 нм, где основные компоненты красящих веществ красного пряного перца показывают точку изо-абсорпции. Все красящие вещества выражаются в капсантине.

#### BESTIMMUNG DES PIGMENTGEHALTES VOM GEMAHLENEN GEWÜRZPAPRIKA NACH DER BENEDEKSCHEN METHODE MITTELS EINES SPEKTROPHOTOMETERS

*L. André*

Der Gesamtgehalt an Pigmenten wurde in gemahlenem Gewürzpaprika nach der Benedekschen Methode mittels eines Spektrometers durchgeführt. Zur Bestimmung eignete sich am besten die Wellenlänge 477 nm, wobei die wichtigsten Pigmentkomponenten des Gewürzpaprikas einen Isoabsorptionspunkt aufweisen. Der Gesamtgehalt an Pigmenten wird unverändert als Capsanthin angegeben.

#### DETERMINATION OF THE TOTAL PIGMENT CONTENTS IN POWDERED PAPRIKA BY THE BENEDEK METHOD, WITH THE USE OF A SPECTROPHOTOMETER

*L. André*

Total pigment contents of powdered paprika samples were determined by the Benedek method, with the use of a spectrophotometer. The wavelength 477 nm at which the pigment components of importance of powdered paprika exhibit an isoabsorption point proved to be the most suitable for the determination. Total pigment contents are then given as capsanthin as usual.