

# A FŰSZERPAPRIKA FESTÉKANYAG MEGHATÁROZÁSI MÓDSZEREINEK KRITIKAI ELEMZÉSE

DR. HALÁSZ NORBERTNÉ\*

A magyar fűszerpaprika világszerte ismert, márkás export cikk. TÖRÖK [1] megállapításai szerint 1968-ban hazánk a világ paprikaexportjában a második helyen, az európai országokba irányuló export terén pedig az első helyen állt.

Az európai piacok többségén korábban az íz és a szín egyformán fontos követelményei szerint minősítették a paprikát. A tengerentúli kereskedelem a paprika-örleményt elsősorban nem fűszer gyanánt, hanem természetes ételszínezékként értékesítette, így a csípősségmentesség mellett előtérbe került a magas festéktartalom követelménye. A paprikaörlemények festéktartalma a jelenlegi exportlehetőségek szempontjából, szinte valamennyi piacon, így Európában is döntő minőségi jellemzővé lépett elő, ezért jelentősek azok a törekvések, amelyek gyors és egyszerű és emellett objektív és egzakt festéktartalom meghatározási módszer kidolgozására irányulnak.

ZECHMEISTER és CHOLNOKY úttörő munkássága alapján 1958-ban Benedek a gyakorlati minősítés és az ipar számára egyaránt alkalmas, gyors és egyszerű festőképesség-meghatározási módszert dolgozott ki [2]. Ezt a módszert fenti tulajdonságai miatt egész Közép-Európában alkalmazták a fűszerpaprika kereskedelmi minősítésében.

E módszer kidolgozása után [3, 4, 5] c. munkák szerzői vizsgálataikkal az újabb igények és lehetőségek felismerésével módosításokat hajtottak végre a Benedek-féle festékmeghatározási módszeren, illetve új festékmeghatározási-eljárást dolgoztak ki.

A vizsgálatok két irányból közelítenek a közös cél a gyors és egyszerű, ugyanakkor objektív és egzakt festékmeghatározási módszer felé. Az egyik irány a meglévő gyors, egyszerű Benedek-féle eljárás objektívebbé és egzaktabbá tétele, ezt az utat követi BENEDEK és MÉCS módosítása [4] a vizuális fotométer kiküszöbölésével, valamint ANDRÉ módosítása [3], az eredményt egzaktabbá tevő, alkalmas hullámhossz megadásával. A másik irány az objektív és egzakt eredményeket szolgáltató, de hosszadalmas kromatográfiás módszer gyorsabbá, egyszerűbbé tétele. Ezt végezte el VINKLER M. és munkatársa a vékonyréteg kromatográfiás fűszerpaprika-festékkomponens meghatározási módszerének kidolgozásakor [5].

A módosítások és az új eljárás kidolgozása során a szerzők eredményeiket csak egy-egy módszer eredményeivel vetették össze. Így a BENEDEK és MÉCS által módosított eljárás valamint az ANDRÉ által módosított eljárás eredményét az eredeti Benedek módszerrel kapott eredménnyel, hasonlították össze, VINKLER M. és munkatársa vékonyréteg kromatográfiás módszerrel kapott eredményeit a BENEDEK és MÉCS által módosított eljárással kapott eredményekkel vették össze.

\* Élelmiszeripari Műveletek és Gépek Tanszék

## Kísérleti eredmények és értékelésük

Célszerűnek látszott olyan mérésorozat elvégzése, amelyben különböző minőségű fűszerpaprika festéktartalmát mind a négy módszerrel meghatároztuk. Az 1. táblázatban 8 különböző minőségű fűszerpaprika festéktartalmát tüntettük fel sorrendben, a Benedek módszerrel, a BENEDEK és MÉCS által módosított, az ANDRÉ által módosított módszerrel, majd vékonyréteg kromatográfiás módszerrel meghatározva. A festéktartalmak összfesték mennyiséget jelölnek, ezt a kromatográfiás eljárásnál a külön-külön meghatározott összes piros és összes sárga festékmennyiségek összegeként adtuk meg.

1. TÁBLÁZAT

Minta	Összes festék g/kg			
	Benedek-féle eljárás	Benedek és Mécs által módosított eljárás	André által módosított eljárással	Vékonyréteg-kromatográfiás eljárással
1	2,55	2,46	2,63	3,07
2	1,81	1,83	2,07	2,71
3	1,55	1,53	1,74	2,09
4	2,52	2,57	2,93	3,83
5	5,03	5,12	5,93	6,81
6	4,23	4,65	5,11	6,95
7	2,48	2,53	3,01	3,88
8	6,48	6,43	7,13	8,84

Az 1. táblázat eredményei azt mutatják, hogy a különböző módszerekkel végzett festékmeghatározás eredményei egy-egy minőség esetén nagymértékben eltérőek, és ezenkívül a különböző minőségek esetén ugyanazon két módszer között vizsgált eltérések mértékei is nagy különbséget mutatnak. Pl.: Benedek módszer és a vékonyréteg-kromatográfiás módszer eredményei közötti eltérés szélső értékei 20% és 36%, ANDRÉ által módosított eljárás és a vékonyréteg kromatográfiás módszerrel kapott értékek közötti eltérések 15% és 26% között ingadoznak.

Ezért elemeztük az egyes módszereket a hibalehetőségek szempontjából.

A Benedek-féle eljárás lényege abban foglalható össze, hogy a terméscsal összes festékét együtt oldják ki benzol segítségével és az oldat extinkcióját fotométeren, S 50 szűrő használata mellett állapítják meg. Az összes festéktartalmat a paprikában legnagyobb mennyiségben előforduló piros festéknek, a capsantinnak a kalibrációs görbéjéből számítják ki.

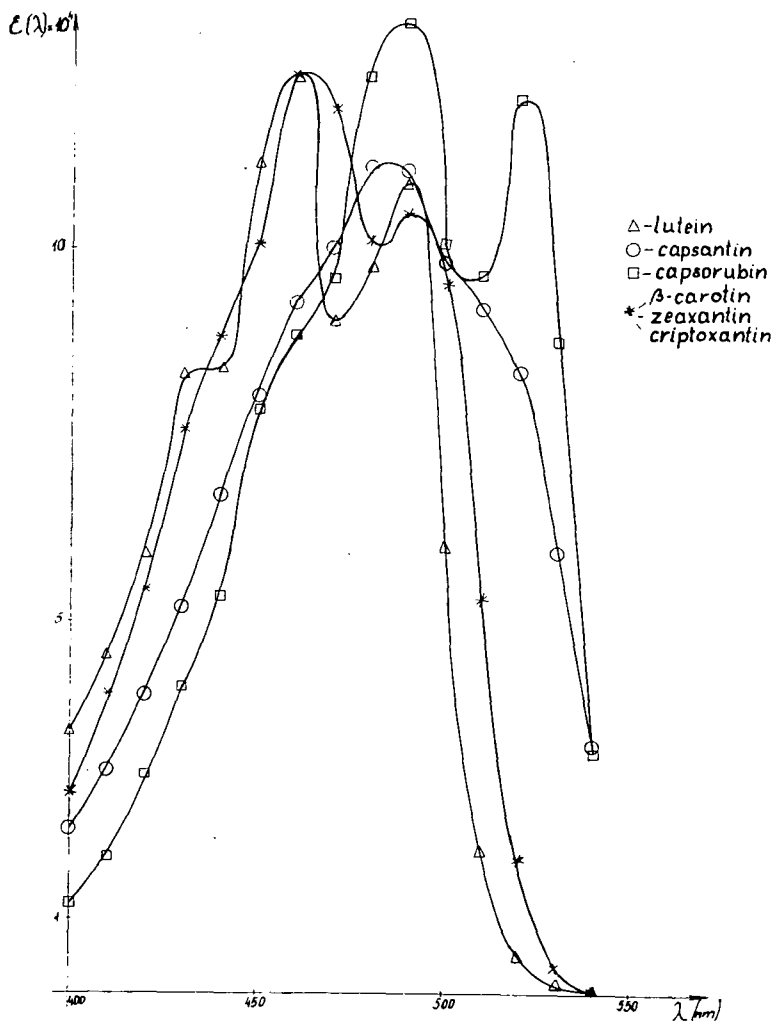
A fenti módon kivitelezett meghatározást az alábbi megfontolásokra alapozták:

a) A capsorubin  $\epsilon$  moláris dekadikus extinkciós koefficiens értéke 500 nm hullámhossznál kb. 10%-kal nagyobb ezen a hullámhosszon, mint a capsantiné, a  $\beta$ -carotin cryptoxantin zeaxantin, lutein  $\epsilon$  értékei kereken 5%-kal kisebbek annál. Mivel az utóbbi festékek mennyisége normálisan kb. kétszerese a capsorubinénak, így a koncentrációk  $\pm$  irányú eltérései kiegyenlítik egymást, így ezek koncentrációinak capsantinra számításából nem származhat nagyobb hiba.

b) Megállapításaik szerint a fűszerpaprika összes festéktartalmának csak kb. 25–30%-a áll sárga festékekből és ez az érték nem mutat nagyobb ingadozást. BENEDEK és MÉCS [4] szerint ez az érték pedig pontosan 15%.

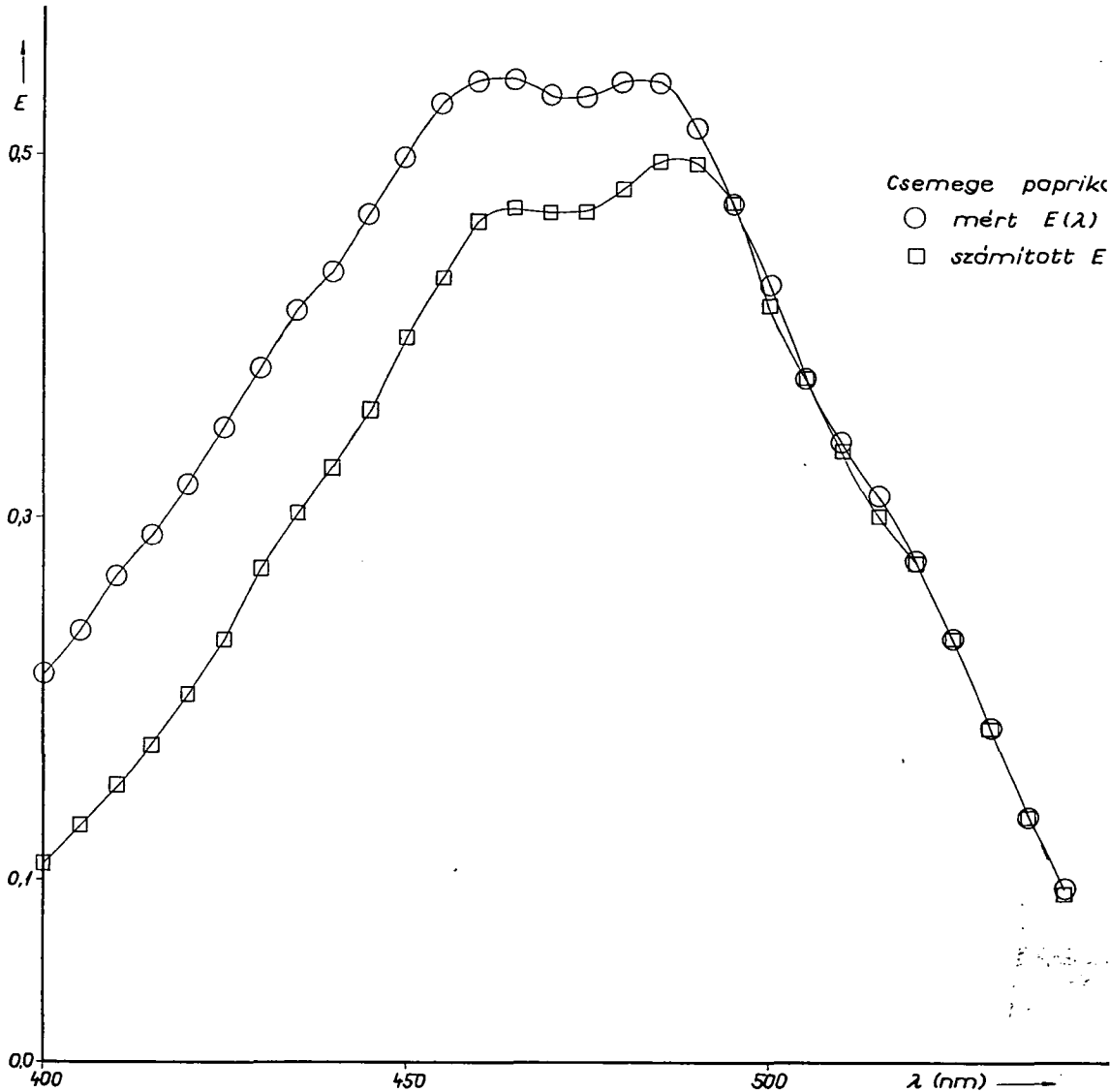
Saját vizsgálatainkban a napjainkban elérhető legmodernebb Optica Milánó gyártmányú keskeny sávú síkrácsos spektrofotométerrel határoztuk meg a fentiekben említett karotinoidok benzolos oldatának extinkciós koefficienseit. Kísérleti célokra a Pécsi Orvostudományi Egyetem Kémiai Intézete által rendelkezésünkre bocsájtott, speciálisan tisztított capsantin, capsorubin,  $\beta$ -carotin, criptoxantin, zeaxantin és lutein benzolos oldatait használtuk. A méréseket hűtött közegben és nitrogén atmoszférában végeztük. Az extinkciós koefficienseket a jobb összehasonlítási lehetőség céljából közös koordináta rendszerben az 1. ábrán ábráztuk.

Az ábrából kitűnik, hogy az 500 nm-nél nyert extinkciós koefficiensek egymással nem a Benedek szerint megadott viszonyban állnak. Ez viszont kizárja, hogy a módszer eredménye a ténylegesen jelen levő összes festék mennyiségét adja. E módszer pontosságának másik feltétele az, hogy a különböző minőségű paprikák festék-



1. ábrán

tartalmának piros-sárga aránya állandó legyen. Ez a feltételezés az újabb vizsgálatok eredményeiben nem mindenütt nyert megerősítést [4], [6], [7]. BENEDEK és MÉCS [4] szerint a piros-sárga festékek aránya szigorúan konstans a különböző minőségek esetén, ez az arány 85:15%. HORVÁTH és ANDRÉ vizsgálataik során találtak olyan paprikafestéket is amely 40% piros és 60% sárga festéket tartalmazott, tehát az arány széles határok között változhat. VIDÁCSNÉ [7] szerint a fűszerpaprika piros és sárga festékeinek aránya adott határok között tetszőlegesen alakulhat; így a piros festékek összege 55—75%, a sárga komponenseké pedig 25—45% között változik.



2. ábrán

A 2. ábrán közölt eredményeink adalékot szolgáltatnak a piros-sárga festék-arány alakulása körül felmerült vitához. A fentiekben megjelölt 6 legfontosabb paprika festékkomponens moláris extinkciós koefficienseinek a birtokában a Beer-féle törvényt és az extinkciók additív összegeződését felhasználva, számítással felépítettünk a 400—550 nm-es hullámhossz-tartományban egy olyan extinkciós görbét, amely benzol-oldószerben 75% piros festéket (capsantint capsorubin), 25% sárga festéket ( $\beta$ -carotin, cryptoxantin, zeaxantin, lutein) tartalmaz. Ezzel a görbével közös koordináta-rendszerben ábrázoltuk a csemege paprika benzolos extraktumának extinkciós görbéjét. A két görbe összevetéséből látható, hogy az extraktum extinkciós görbéjének rövidhullámhosszú része, ahol főként a sárga festékek abszorbeálódnak, jóval magasabb a 75:25% piros-sárga arányt tartalmazó extinkciós görbe értékeinél, ugyanakkor a hosszabb hullámhosszak tartományában alig érzékelhető változás mutatkozik (ezen a tartományon a sárga festékek abszorpciója nagyon kicsiny). A fenti eredmény azt jelenti, hogy a sárga festékek aránya e paprika minőség esetén 25%-nál nagyobb, tehát nem teljesülhet a [4]-ben megadott konstans 85%:15% arány. A különböző piros-sárga festékarány pedig a Benedek-féle méréssel kapott értékben újabb pontatlanságot jelent.

Az eredeti Benedek módszeren az első módosítást [4]-ben végezték el úgy, hogy a Beckman Du spektrofotométerrel a különböző minőségű örlemények benzolos kivonatának fényabszorpcióját a 470—500 nm közötti hullámhossz tartományban 2 nm-ként mérték és megállapították, hogy a Pulfrich-fotométer adatait a legjobban 492 nm-nél közelíti meg a spektrofotométer adata. A fentiek alapján kimondták, hogy a paprika összes festéktartalmának meghatározásakor a spektrofotométereken 492 nm-en kell mérni és az eredeti kalibrációs táblázat ez esetben használható. Meg kell jegyezni, hogy ezek a következtetések csak az alábbi feltételek mellett teljesülhetnek pontosan:

1. A méréseket minden esetben Beckman DU spektrofotométeren kell végezni.

2. A különböző minőségű paprikafélék extraktumaiban a komponensek arányának állandónak kell lenni.

Ennek oka az, hogy egy fotométer adott szűrőjén mért extinkciós értéknek egy bizonyos spektrofotométer adott hullámhosszán való reprodukálhatósága a spektrofotométer sávszélességétől, és az oldat abszorpciók szinképétől függ.

Így az eljárás spektrofotométerre adaptálásának ez a módja kiküszöböli ugyan az egyik hibaforrást (ti. a vizuális fotométer alkalmazását), de ugyanakkor újakat támaszt.

Az ANDRÉ által módosított összfestéktartalom meghatározási módszer lényege az, hogy a benzolos festék oldatok extinkcióját 477 nm hullámhosszon méri, ahol a moláris extinkciós koefficienseknek izoabszorpció pontjuk van. Az extinkciómérés pontosítása céljából hitelesítési eljárást dolgoztak ki. Az izoabszorpció pont jelenlétét az 1. ábrán feltüntetett, méréseink eredményeiből felrajzolt  $\epsilon(\lambda)$  görbék metszéspontja is igazolja. Igaz ANDRÉ eltekintett a lutein és a paprikában előforduló, a felsoroltakon kívüli egyéb festékek eltérő extinkciós koefficienseitől. Ez kis mértékben pontatlanná teszi a mérési eredményt.

Megjegyezzük, hogy az extinkció mérésnél a hullámhossz pontatlan beállítása, vagy a készülék hullámhosszdobjának eltolódása, valamint a különböző típusú készülékek sávszélességének az eltérése befolyásolja a mérés pontosságát, mert a megadott hitelesítési eljárás ezeket a hibaforrásokat nem küszöböli ki. A felsorolt hibaforrásokra vezethető vissza, hogy e módszerrel meghatározott összes festéktartalom értéke is, a különböző minőségek esetén változó mértékben 15%—26% között tér el a kromatográfálással meghatározott értéktől.

VINKLER és munkatársai [5] által kidolgozott vékonyréteg-kromatográfias módszerrel 1 minta analízise 4,5 órát igényel. Ez a festékmeghatározási módszer, amely főként a piros és sárga festékek külön-külön történő mennyiségi meghatározását teszi lehetővé, míg mindig munkaiényesebb, semhogy a gyakorlatban sorozatvizsgálatra meghonosodhatna, annak ellenére, hogy a négy módszer közül a legpontosabb eredményt szolgáltatja.

Véleményünk szerint felmerül az igénye egy olyan festék meghatározási módszernek, amely átmenetet biztosíthat a két eljárás [4] és [5] között, tehát egyszerű és gyors, de pontossága és információ gazdagsága meghaladja a [4]-et, ha nem is éri el a kromatográfias eljárás részletességét. Ez irányú méréseink eredményeiről később számolunk be.

#### IRODALOMJEGYZÉK

1. *Török Sz.*: A fűszerpaprika-nemesítés, termesztés és feldolgozás korszerűsítése, és fejlesztésének komplex kutatása. Konzerv- és Paprikaipari Kutató Intézet kiadv., 5—10., Budapest (1969).
2. *Benedek L.*: Untersuchungsverfahren zur Bestimmung des Farbstoffgehaltes in Paprikamahlgut. *Z. Lebensmittel-Untersuchung und -Forschung* 3, 228. (1958).
3. *André, L.*: Kritische Überprüfung der von Benedek ausgearbeiteten Methode zur Bestimmung des Gesamtfarbstoffgehaltes in Gewürzpaprika. *Z. Lebensmittel-Untersuchung und -Forschung* 151, 320—325. (1973).
4. *Benedek L.—Mécs J.*: Vizsgálati adatok a fűszerpaprika festéktartalmának meghatározásához. *Konzerv- és Paprikaipar* 2, 61—63. (1971).
5. *Vinkler, M.—Kiszerl, M.—Richter, K.*: A thin layer chromatographic method to determine the pigment content (components) in the pericarp of paprika, *Acta Aliment.* 1, 41—58. (1972).
6. *Vidácsné F.*: A fűszerpaprika vörös és sárga komponenseinek százalékos megoszlása és a festéktartalmat jellemző abszorpciós görbe alakja közötti összefüggés. *Konzerv- és Paprikaipari Kutató Intézet kiadv.*, Budapest, 27—41. (1971).
7. *Vidácsné F.*: A fűszerpaprika színezéktartalmát jellemző abszorpciós görbe alakja és az egyes karotinoidek százalékos mennyisége közötti összefüggések. *Konzerv- és Paprikaipar* 5, 186—192. (1972).

#### CRITICAL ANALYSIS OF METHODS OF DETERMINING COLOURING MATTER IN RED PEPPER

*M. Halász*

An Optica-Milano narrow-band, plane-grating spectrophotometer was used to determine the molar extinction coefficients of the six main colouring matter components of red pepper in benzene solution in the wavelength interval 400—550 nm.

The colouring matter was determined by four different methods in red pepper of eight different qualities. These data were made the basis of an analysis of the Benedek, the BENEDEK and MÉCS, and the ANDRÉ determination procedures, with regard to the possibilities of errors affecting the accuracy of the results.

#### KRITISCHE ANALYSE DER METHODEN ZUR FARBSTOFFBESTIMMUNG VON GEWÜRZPAPRIKA

*M. Halász*

Verfasser hat in benzoliger Lösung die molaren Extinktionskoeffizienten der sechs hauptsächlichsten Farbstoffkomponenten des Paprika im Wellenlängenbereich von 400—550 nm mit Hilfe des schmalbandigen, flachgitterigen Spektrophotometer der Firma Optica-Milano ermittelt.

Er nahm Farbstoffbestimmungen mit vier verschiedenen Methoden an acht Paprikaarten unterschiedlicher Qualität vor. Im Besitze der erhaltenen Daten analysierte er von den Farbstoffbestimmungsmethoden das Benedek'sche Verfahren, das von BENEDEK und MÉCS modifizierte sowie das von ANDRÉ modifizierte Verfahren vom Gesichtspunkt der die Genauigkeit der Resultate beeinflussenden Fehlermöglichkeiten.

## КРИТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ МЕТОДОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КРАСЯЩЕГО

*Д-р Н. Халас*

С помощью узкополосного плоскостного решетчатого спектрометра фирмы Optica—Milano в бензольном растворе автор определил молярные экстанкционные коэффициенты красящих компонентов шести основных сортов перца в области с длиной волн в 400—500 nm.

Четырьмя различными методами было проделано определение красящего вещества в случае восьми различных по качеству сортов перца. Исходя из этих данных, автор из числа методов по определению красящего вещества даёт оценку метода Бенедика, видоизмененного Бенедекком и Мечем, а также метода, видоизмененного Андре, с точки зрения возможности погрешности, влияющей на точность результатов.