

# MODELLKÍSÉRLETEK A FÜSZERPAPRIKA ÖSSZES PIROS ÉS ÖSSZES SÁRGA FESTÉKMENNYISÉGÉNEK KROMATOGRÁFÁLÁS NÉLKÜLI MEGHATÁROZÁSÁHOZ

DR. HALÁSZ NORBERTNÉ\*—DR. KOZMA LÁSZLÓ\*\*

A fűszerpaprika-őrlemények színét döntően befolyásolja a festékkalkotók mennyiségi aránya is, ezért az összfesték mennyiségén kívül célszerű a komponensek mennyiségéről is információt szerezni.

A fűszerpaprika-őrlemények festékmeghatározási módszerei közül a Benedek-eljárás [1.], valamint az erre alapozott André által elvégzett módosított eljárás [2.] gyorsan és egyszerűen meghatározható, de csak az összes festék mennyiségével arányos mérőszámmal jellemzik a paprika festéktartalmát. A Vinkler M. és munkatársai által kidolgozott vékonyréteg kromatográfiás eljárás [3.] főként a fűszerpaprika összes piros és összes sárga festékmennyiségének, illetve az alkotók közül a capsantin, capsorubin külön-külön, a  $\beta$ -carotin, cryptoxantin és a zeaxantin, lutein páronkénti mennyiségének meghatározására alkalmas. Ez a módszer viszont, a gyakorlatban szükséges nagyszámú vizsgálatok esetén nagyon idő- és munkaigényes.

Ezért felvetődik az igénye egy olyan festéktartalom-meghatározási eljárásnak, amely átmenetet biztosít a két eljárás között, azaz információgazdagsága meghaladja a Benedek eljárást; ha nem is éri el a kromatográfiás eljárás részletességét, de annál gyorsabb és egyszerűbb. Ilyen eljárás kidolgozását tűztük ki célul. Az alábbiakban ismertetett módszerrel a fűszerpaprika capsantinból és capsorubinból álló összes piros és  $\beta$ -carotin, cryptoxantin, zeaxantin, luteinből álló összes sárga festékmennyiségét kívánjuk meghatározni.

Módszerünket a következőkre alapoztuk:

1. Ha a fűszerpaprika festékkomponensek benzolos oldatának moláris extinkciós koefficienseit a hullámhossz függvényében vizsgáljuk (1. táblázat), megállapíthatjuk, hogy néhány hullámhosszon  $e$  hat festékből álló benzolos keverék kétkomponensű rendszerként jöhet számításba, amely így átlagos extinkciós koefficienssel rendelkező sárga színt adó festékből és egy átlagos extinkciós koefficienssel rendelkező piros festékből áll. Ezek azok a hullámhosszak, ahol a  $\beta$ -karotin, zeaxantin, cryptoxantin és lutein moláris extinkciós koefficiensei azonosak, vagy kis eltérés van közöttük, emellett ugyanezek a helyeken a capsantin és capsorubin extinkciós koefficiensei is egyeznek. Ezek a hullámhosszak 455, 475, 502, 505, 540 nm-nek adódtak.

2. Irodalmi adatok alapján [4] a kétkomponensű keverékoldatok extinkcióira bizonyos feltételek teljesülése mellett érvényes az alábbi egyenletrendszer:

$$\begin{aligned} E(\lambda_1) &= \varepsilon_1(\lambda_1)c_1 + \varepsilon_2(\lambda_1)c_2 \\ E(\lambda_2) &= \varepsilon_1(\lambda_2)c_1 + \varepsilon_2(\lambda_2)c_2 \end{aligned} \quad (1)$$

\* Élelmiszeripari Műveletek és Gépek Tanszék.

\*\* JATE Kísérleti Fizikai Intézet.

Az egyenletekben  $E(\lambda)$  a keverékoldat 1 cm-es rétegvastagságra vonatkoztatott extinkcióját,  $\epsilon$  a komponensek moláris extinkciós koefficienseit,  $c$  pedig a mol/l egységben mért koncentrációkat jelenti.

Az egyenletrendszer teljesülésének szükséges feltételei a következők:

a) Adott koncentráció és hullámhossz-tartományban a komponensekre külön-külön érvényes legyen a Beer-féle törvény.

b) Az adott oldószerben a keverékoldat extinkciója a komponensek extinkcióinak pontosan összege legyen.

Az egyenletrendszer teljesülése esetén a keverékoldat alkotóinak koncentrációit az egyenletrendszer megoldásával meghatározhatjuk.

Vizsgálatainak első fázisában arra kellett választ kapnunk, hogy e módszer alkalmazhatóságának szükséges feltételei teljesülnek-e a fűszerpaprika legfontosabb hat festékkalkotójának benzolos oldatára.

## Anyag és módszer

### 1.1. Anyag

Vizsgálataink egy részét modell oldatokon végeztük el. A Pécsi Orvostudományi Egyetem Kémiai Intézete által rendelkezésünkre bocsájtott, speciálisan tisztított capsantin, capsorubin,  $\beta$ -carotin, cryptoxantin zeaxantin és lutein benzolos oldatain, valamint e hat festék benzolos keverékoldatán végeztük méréseinket. Továbbá, a fűszerpaprika összes piros és összes sárga festékének meghatározásához az André által módosított összfesték meghatározásánál [2.] alkalmazott benzolos festék-extraktumot használtuk.

A modelldatok koncentráció értékeit úgy választottuk meg, hogy azok átfedjék az André által módosított módszernél is alkalmazott benzolos festékextraktumban szereplő, megfelelő pigmentek lehetséges koncentráció értékeit. Ennek megfelelően a Beer-törvény érvényességét a capsantin benzolos oldatánál  $10^{-6}$ – $10^{-5}$  mol/l koncentrációjú tartományban, a fennmaradó 5 festék benzolos oldatánál pedig  $10^{-7}$ – $10^{-6}$  mol/l koncentrációjú tartományban vizsgáltuk. A keverékoldatban az egyes festékek a következő koncentrációban voltak jelen: capsantin  $2,76 \cdot 10^{-6}$  mol/l, capsorubin  $2,98 \cdot 10^{-7}$  mol/l,  $\beta$ -carotin  $5,96 \cdot 10^{-7}$  mol/l, zeaxantin  $4,39 \cdot 10^{-7}$  mol/l, cryptoxanthin  $2,35 \cdot 10^{-7}$  mol/l, lutein  $4,41 \cdot 10^{-7}$  mol/l.

### 1.2. A mérés módszere

A fűszerpaprika benzolos festékextraktumát André által leírt módon [2.] készítettük. Ennek az oldatnak az extinkcióját 1 cm-es küvetában a 2; 4. pontban megjelölt 2 hullámhosszon mértük.

Az extinkció méréseket a modelldatok esetén és a benzolos extraktumnál is egyaránt Optica (Miláno) gyártmányú, CF4DR típusú regisztráló feltételes rászpektrofotométeren végeztük, melynek feloldóképessége  $\delta\lambda < 0,2$  nm sáv szélesség, mérési pontossága  $\pm 0,15\%$ . A méréseknél a küvetta méretét úgy választottuk meg, hogy a mért extinkció a 0,2–0,8 értékek között legyen. Az oldatokat a mérés időtartama alatt is hűtött közegben tartottuk.

## 2. Kísérleti eredmények

### 2.1. Moláris extinkciós együtthatók meghatározása

A módszer kidolgozásához szükséges volt a komponensek benzolos oldatban mért moláris extinkciós együtthatóinak a nagy pontosságú ismerete, ezért meghatároztuk a fentiekben felsorolt hat legfontosabb paprika-festékalkotó benzolos oldatának a moláris extinkciós együtthatóit 5 nm-ként a 400–540 nm-es hullámhossz-tartományon. Későbbi számításainkban ezen adatokat használtuk fel. Eredményünket az 1. táblázatban közöljük.

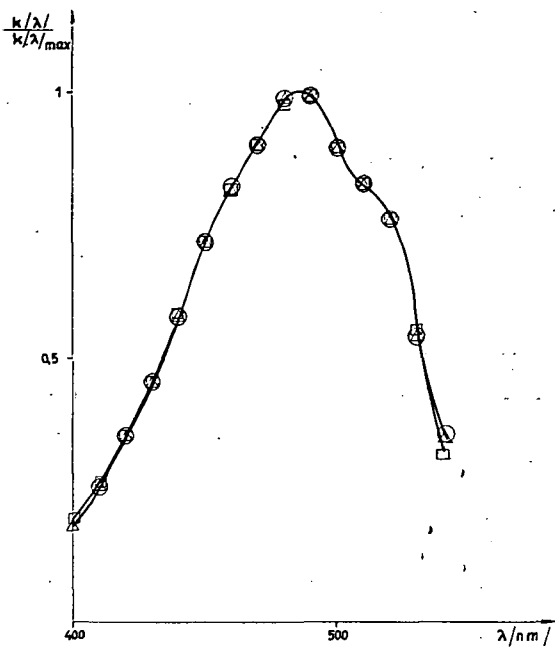
#### 1. TÁBLÁZAT

*A capsantin, capsorubin,  $\beta$ -carotin, cryptoxanthin, zeaxanthin, lutein benzolos oldatainak moláris extinkciós együtthatói*

$\lambda$ nm	Capsanthin $\epsilon$ $\times 10^4$	Capsorubin $\epsilon$ $\times 10^4$	$\beta$ -carotene $\epsilon$ $\times 10^4$	Zeaxanthin $\epsilon$ $\times 10^4$	Cryptoxanthin $\epsilon \times 10^4$	Lutein $\epsilon$ $\times 10^4$
400	2,21	1,21	2,71	3,06	2,87	3,5
405	2,6	1,49	3,39	3,75	3,54	4,18
410	3,06	1,83	4,04	4,35	4,1	4,55
415	3,45	2,28	4,67	4,92	4,66	5,16
420	4,05	2,95	5,41	5,69	5,34	5,92
425	4,6	3,64	6,46	6,68	6,26	7,54
430	5,2	4,14	7,53	7,76	7,31	8,34
435	5,97	4,58	8,33	8,6	8,15	8,37
440	6,71	5,35	8,77	8,96	8,58	8,38
445	7,44	6,56	9,23	9,26	8,9	9,34
450	8,09	7,85	10,02	10,11	9,66	11,13
455	8,81	8,63	11,22	11,38	10,82	12,46
460	9,3	8,86	12,31	12,36	11,89	12,31
465	9,76	8,96	12,6	12,44	12,09	10,66
470	10,2	9,62	11,86	11,59	11,44	9,01
475	10,66	10,91	10,79	10,47	10,35	8,72
480	11,09	12,34	10,16	9,93	9,73	9,78
485	11,28	13,09	10,16	10,22	9,89	11,05
490	11,04	13,06	10,57	10,77	10,35	10,91
495	10,57	12,08	10,58	10,81	10,49	8,78
500	9,82	10,43	9,54	9,73	9,59	5,96
502	9,62	9,62	8,56	8,76	8,68	4,73
505	9,45	9,45	7,58	7,79	7,77	3,51
510	9,22	9,68	5,32	5,23	5,56	1,87
515	8,91	11,0	3,3	3,2	3,52	0,97
520	8,34	12,0	1,81	1,79	2,02	0,5
525	7,23	11,3	0,9	0,98	1,12	0,26
530	5,94	8,77	0,37	0,42	0,46	0,16
535	4,57	5,56	0,18	0,24	0,23	0,1
540	3,33	3,25	0,03	0,16	0,15	0,04

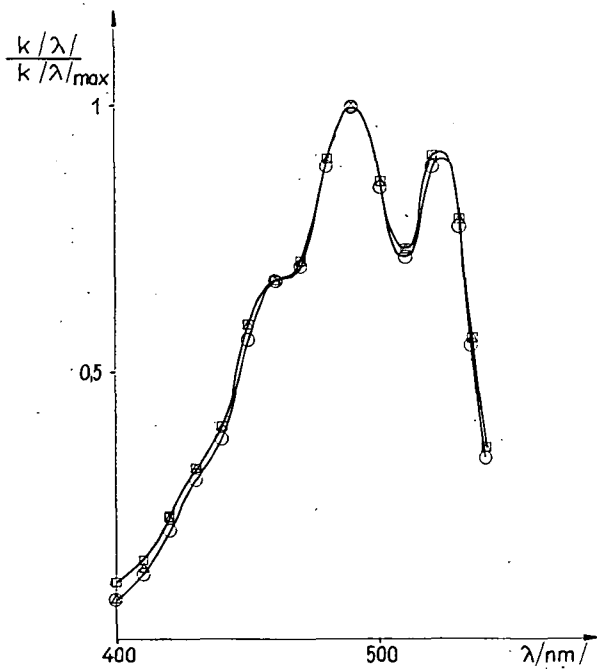
### 2.2. A Beer-féle törvény érvényességének vizsgálata

Az 1.1 pont alatt felsorolt hat paprika festékalkotó benzolos oldatainál külön-külön megvizsgáltuk a Beer-törvény érvényességét az ugyancsak 1.1 pontban megjelölt koncentráció tartományokban. A mérések azt igazolták, hogy mind a hat festékalkotónál a kijelölt koncentrációtartományban, a 400–540 nm-es hullámhossz-tartományon érvényes Beer törvénye. Erre vonatkozó konkrét mérési adatainkat az 1–6. ábrán közöljük.



1. ábra. A capsantin benzolos oldatának abszorpciós görbéi:

$1,38 \cdot 10^{-5}$  mol/l koncentrációjú oldat —○—  
 $6,9 \cdot 10^{-6}$  mol/l koncentrációjú oldat —□—  
 $1,38 \cdot 10^{-6}$  mol/l koncentrációjú oldat —△—

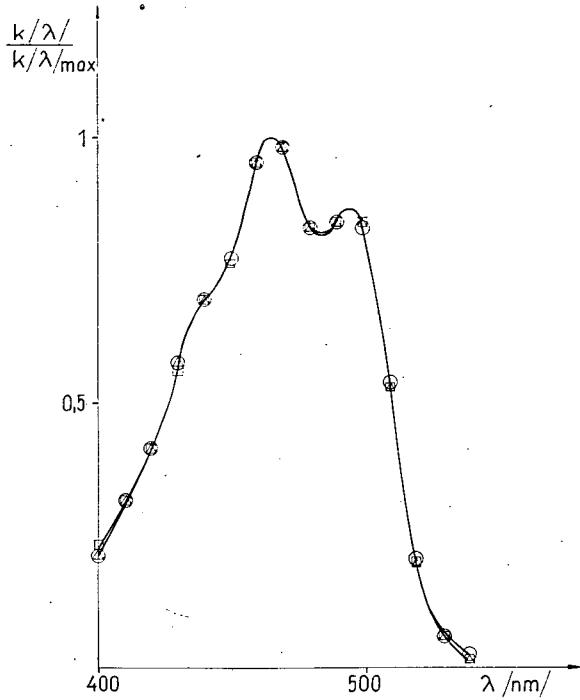


2. ábra. A capsorubin benzolos oldatának abszorpciós görbéi:

$2,36 \cdot 10^{-6}$  mol/l koncentrációjú oldat —○—  
 $1,18 \cdot 10^{-6}$  mol/l koncentrációjú oldat —□—  
 $2,36 \cdot 10^{-7}$  mol/l koncentrációjú oldat —△—

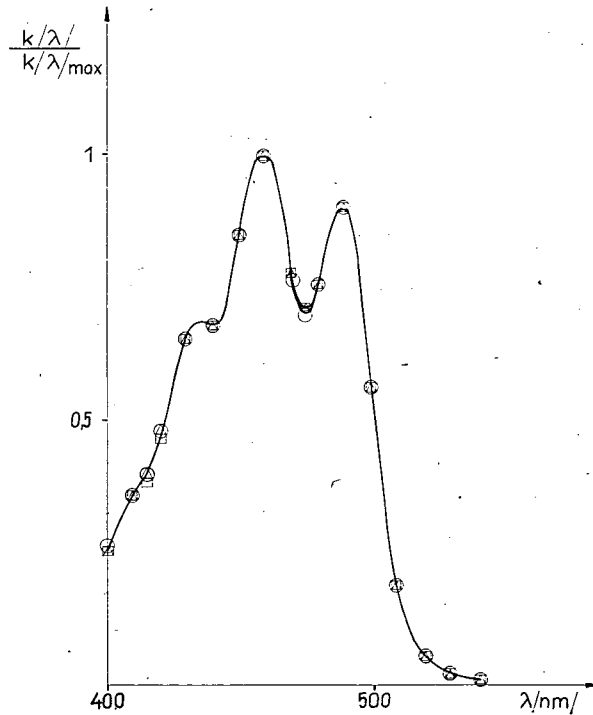
3. ábra. A  $\beta$ -carotin benzolos oldatának abszorpciós görbéi:

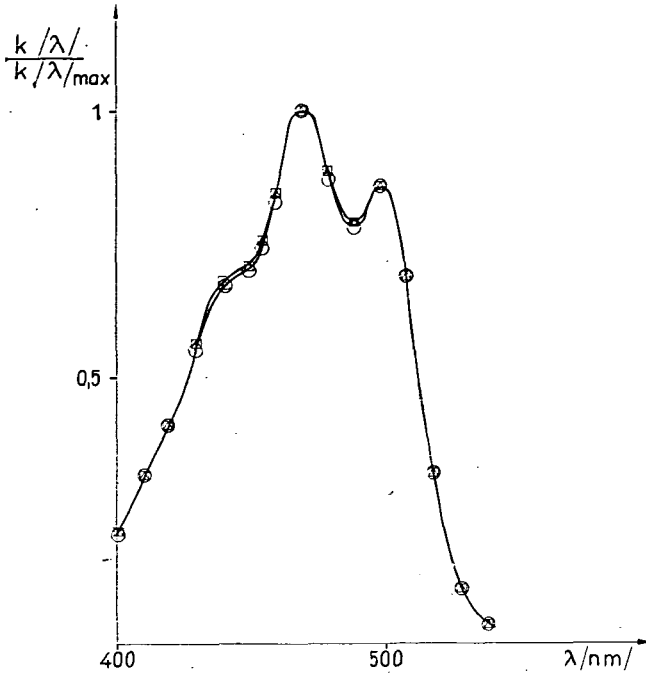
$3 \cdot 10^{-6}$  mol/l koncentrációjú oldat —○—  
 $1,5 \cdot 10^{-6}$  mol/l koncentrációjú oldat —□—  
 $3,0 \cdot 10^{-7}$  mol/l koncentrációjú oldat —△—



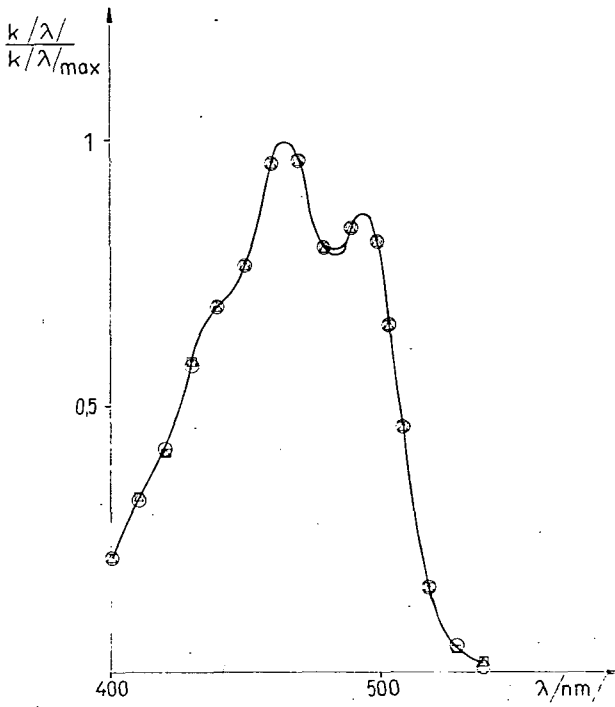
4. ábra. A zeaxantin benzolos oldatának abszorpciós görbéi:

$2,2 \cdot 10^{-6}$  mol/l koncentrációjú oldat —○—  
 $1,1 \cdot 10^{-6}$  mol/l koncentrációjú oldat —□—  
 $2,2 \cdot 10^{-7}$  mol/l koncentrációjú oldat —△—





5. ábra. A cryptoxantin benzolos oldatának abszorpciós görbái:  
 $1,16 \cdot 10^{-6}$  mol/l koncentrációjú oldat —○—  
 $5,18 \cdot 10^{-6}$  mol/l koncentrációjú oldat —□—  
 $1,16 \cdot 10^{-7}$  mol/l koncentrációjú oldat —△—

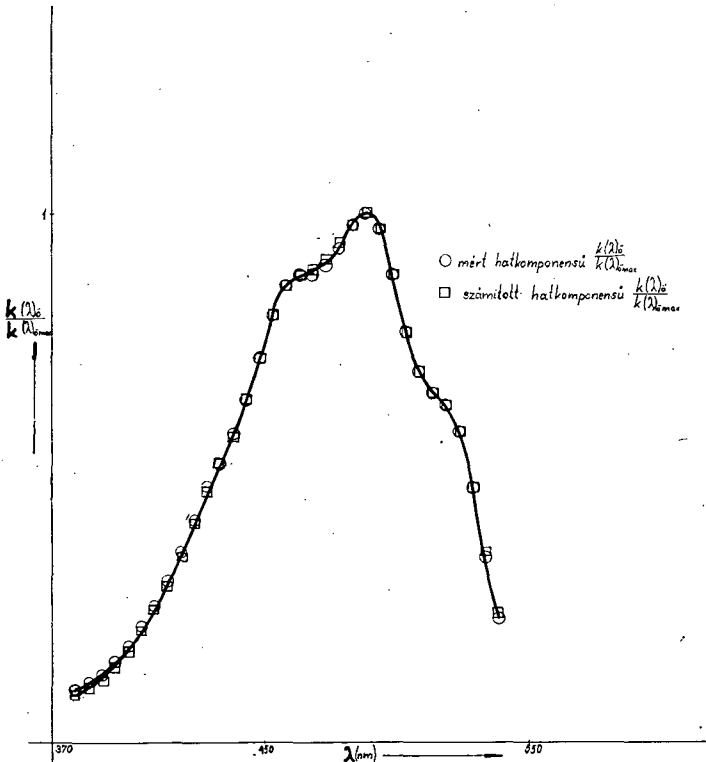


6. ábra. A lutein benzolos oldatának abszorpciós görbái:  
 $2,2 \cdot 10^{-6}$  mol/l koncentrációjú oldat —○—  
 $1,1 \cdot 10^{-6}$  mol/l koncentrációjú oldat —□—  
 $2,2 \cdot 10^{-7}$  mol/l koncentrációjú oldat —△—

Az ábrákon egy-egy festékoldatnak 3—3 különböző koncentrációjú abszorpciós görbéjét relatív egységekben ábrázoltuk. Az 1—6. ábrákról kitűnik, hogy a koncentráció növelésével a színekben deformáció nem mutatkozik, ami azt bizonyítja, hogy az 1.1 pont alatt megadott koncentráció tartományban az oldatoknál koncentráció-effektus nem lép fel.

### 2.3 A paprika hat festékalkotójából álló keverékoldat vizsgálata

Pontos beméréssel az 1.1 pont alatt ismertetett mennyiségeket tartalmazó benzolos keverékoldatot készítettünk a paprika hat festékalkotójából. A 400—540 nm-es tartományon belül 5 nm-ként megmértük a keverékoldat extinkcióját. Az extinkciókat 1 cm-es rétegvastagságra vonatkoztattuk. Továbbá 5 nm-ként kiszámítottuk a keverékoldat 1 cm-es rétegvastagságra vonatkoztatott extinkcióit, a komponensek koncentrációinak és a moláris extinkciós koefficienseinek az ismeretében, feltételezve az extinkciók addíciójainak a teljesülését. A keverékoldat mért és számított extinkcióinak az értékét a hullámhossz függvényében a 7. ábrán közös koordináta rendszerben ábrázoltuk. Az ábráról látható, hogy a mért és a számított extinkció értékek eltérése igen kismértékű, maximum 2%. Ennél a rendszernél a komponensek extinkcióinak az addíciójával megfelelő pontossággal előállítható a keverék extinkciója.



7. ábra. A capsantint, capsorubint,  $\beta$ -carotint, cryptoxantint zeaxantint, luteint tartalmazó benzolos keverékoldat extinkciós görbéi: —○— mért extinkciós görbe, —□— számított extinkciós görbe

## 2.4 A koncentráció számításához legkedvezőbb hullámhossz helyek megadása

Meghatároztuk a számításához legkedvezőbb hullámhosszak helyét, mivel az (1) egyenletrendszer megoldásával meghatározott koncentrációk pontosságát nagymértékben befolyásolja a hullámhosszak megválasztása. Ennek oka abban rejlik, hogy a módszerben alkalmazott inhomogén egyenletrendszer konstansainak egy adott értékű relatív változása, különböző együttható rendszer mellett a megoldások értékét igen változó mértékben módosítja. Ezt figyelembe véve megkerestük azt az együttható rendszert, amelynél a konstansok adott mértékű változása mellett a legkisebb mértékben módosul a megoldás. Matematikai megfontolások alapján két ismeretlen, azaz kétkomponensű rendszer esetén ennek feltétele az, hogy az (1) egyenletrendszerben előforduló együtthatókból a (2) összefüggés szerint képzett érték 1, vagy 1-hez legközelebb álló érték legyen. Ezen együtthatók mint moláris extinkciós koefficiensek egyértelműen meghatározzák a legkedvezőbb hullámhossz helyeket.

$$\frac{\frac{\varepsilon_1(\lambda_1)}{\varepsilon_2(\lambda_1)}}{\left[\frac{\varepsilon_1(\lambda)}{\varepsilon_2(\lambda)}\right]_{\max}} - \frac{\frac{\varepsilon_1(\lambda_2)}{\varepsilon_2(\lambda_2)}}{\left[\frac{\varepsilon_1(\lambda)}{\varepsilon_2(\lambda)}\right]_{\max}} = A \quad (2)$$

A legkedvezőbb hullámhosszak megválasztásának fenti feltételét figyelembe véve a 6 komponensű keverékből az összes piros és az összes sárga festék mennyiségének meghatározásához a 455 és 505 nm-en mérjük a keverék extinkcióját. Így a koncentrációk meghatározását az alábbi egyenletrendszer megoldásával végezzük.

$$E(\lambda_1) = 8,79 \cdot 10^4 \cdot c_1 + 11,47 \cdot 10^4 \cdot c_2,$$

$$E(\lambda_2) = 9,45 \cdot 10^4 \cdot c_1 + 6,66 \cdot 10^4 \cdot c_2,$$

$8,79 \cdot 10^4$ ,  $9,45 \cdot 10^4$ ,  $11,47 \cdot 10^4$ ,  $6,66 \cdot 10^4$  értékek sorrendben, a piros és a sárga festékek átlagos extinkciós koefficiensei a 455 és 505 nm-es hullámhosszokon.

### 3. Következtetések

A modelloldat esetén a koncentráció számításokat az alábbi összefüggésbe való behelyettesítésre redukáltuk:

$$c_{\text{össz piros}} = \frac{E(455) \cdot 66,6 - E(505) \cdot 114,7}{-4,985} \cdot 10^{-6} \quad (3a)$$

$$c_{\text{össz sárga}} = \frac{E(505) \cdot 87,9 - E(455) \cdot 94,5}{-4,985} \cdot 10^{-4} \quad (3b)$$

A 3a, b összefüggéssel mol/l egységben kapjuk a koncentrációkat.



## 2. TÁBLÁZAT

*Bemért és számított koncentráció-értékek a modelloldat esetén*

összes piros mol/l $c_{\text{valódi}}$	$30,6 \cdot 10^{-7}$	$\frac{\Delta c}{c_{\text{valódi}}}$	2%
összes piros mol/l $c_{\text{számított}}$	$30,3 \cdot 10^{-7}$		
összes sárga mol/l $c_{\text{számított}}$	$17,5 \cdot 10^{-7}$	$\frac{\Delta c}{c_{\text{valódi}}}$	3%
összes sárga mol/l $c_{\text{valódi}}$	$17,1 \cdot 10^{-7}$		

A modelloldatra vonatkozó eredményeinket a 2. táblázatban foglaltuk össze. A táblázatban feltüntettük a 3a, b képlettel számított festékmennyiségek, valamint a bemért festékmennyiségek értékeit. Az eredmények azt tükrözik, hogy ezzel a módszerrel a keverékoldatból az összes piros festékmennyiséget 2%-os, az összes sárga festékmennyiséget pedig 3%-os eltéréssel kapjuk meg.

A modelloldatra kapott eredményeink azt tükrözik, hogy lehetőség van a fűszerpaprika összes piros és összes sárga festékének egyszerű, fotometriás úton történő meghatározására.

## IRODALOM

1. *Benedek, L.*: Untersuchungsverfahren zur Bestimmung des Farbstoffgehaltes in Paprikamahlgut, *Z. Lebensmittel Untersuchung und — Forschung* 3, 228. (1958).
2. *André, L.*: Critique de la méthode de Benedek pour la détermination du contenu total en colorants dans le paprika. *Z. Lebensmittel-Untersuchung und -Forschung* 151, 320—325. (1973).
3. *Vinkler, M.—Kiszel, N.—Richter, K.*: A thin layer chromatographic method to determine the pigment content (components) in the pericarp of paprika, *Acta Aliment.* 1, 41—58 (1972).
4. *Hampel, B.*: Absorptions-spektroskopie im ultravioletten und sichtbaren Spektralbereich. F. Viewg et Sohn, Braunschweig. (1962).

## MODEL EXPERIMENTS FOR THE DETERMINATION OF THE TOTAL RED AND TOTAL YELLOW DYESTUFF CONTENTS OF SEASONING PAPRIKA WITHOUT CHROMATOGRAPHY

*M. Halász and L. Kozma*

Experiments were carried out on benzene solutions containing mixtures of capsanthine, capsorubin,  $\beta$ -carotene, zeaxanthine, cryptoxanthine and lutein, as model solutions, for determination of concentration by photometry. A relation was given whereby the combined amounts of capsanthine and capsorubin, which give the red colour of the seasoning paprika millings, and the combined amounts of  $\beta$ -carotene, cryptoxanthine, zeaxanthine and lutein, which give the yellow colour, could be determined by measurement of the extinctions of mixtures in solution at 455 and 505 nm, respectively.

## MODELLVERSUCHE ZUR BESTIMMUNG DES GESAMTEN ROTEN UND DES GESAMTEN GELBEN FARBSTOFFGEBHALTS IM GEWÜRZPAPRIKA OHNE CHROMATOGRAPHIEREN

*M. Halász—L. Kozma*

Mit benzolingen, Capsantin, Capsorubin,  $\beta$ -Karotin, Zeaxanthin, Kryptoxanthin und Lutein enthaltenden Gemischlösungen als Modelllösungen wurden Versuche zur photometrischen Konzentrationsbestimmung unternommen. Es wurde ein Zusammenhang angegeben, mit dem aus der obigen Gemischlösung durch Messen der Extinktion des Gemisches bei 455 und 505 nm des die Gesamtmenge des rote Farbe des Gewürzpaprikas gebenden Capsantin, Capsorubin sowie die gesamte Menge des das gelbe Pigment liefernden  $\beta$ -Karotins, Kryptoxanthins, Zeaxanthins und Luteins bestimmt wurde.

## ОПЫТЫ ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ КОЛИЧЕСТВА ВСЕХ КРАСНЫХ И ВСЕХ ЖЁЛТЫХ ПИГМЕНТОВ ПРЯНОГО ПЕРЦА БЕЗ ХРОМАТОГРАФИРОВАНИЯ

*Н. Халас—Л. Козма*

В растворе бензольной смеси, содержащей капсантин, капсорубин,  $\beta$ -каротин, зеаксантин, криптоксантин и лутеин, проводились опыты по определению концентрации фотометрическим путём. Дается зависимость, с помощью которой из вышеуказанного раствора измерением экстенции раствора при 455 и 505 нм авторы определяли общее количество капсантина, и капсорубина, дающих красный цвет помола пряного перца, а также общее количество каротина- $\beta$ , криптоксантина, зеаксантина и лутеина, дающих жёлтый цвет.