

# Az ASTA paprikaszínezék vizsgálati módszer alkalmazásáról

PALOTÁS JÓZSEF

Budapesti Felsőfokú Élelmiszeripari Technikum, Kémiai Tanszék

KONECSNI ISTVÁN

Országos Mezőgazdasági Minőségvizsgáló Intézet Növénytani Osztály, Budapest

Erkezett: 1964. május 20.

A fűszerpaprika színezéktartalmának meghatározására a közép-európai államok általában a *Benedek*-féle fotométeres eljárást (2,3) használják, míg Spanyolországban és a nagy paprikaőrlemény importot lebonyolító Egyesült Államokban különböző tintométeres és spektrofotométeres módszereket alkalmaztak a múltban és használnak jelenleg is. A Lovibond-Tintométernél különböző színszűrő-skálákat („Speciál”, „N. II”, stb.), a spektrofotométeres mérésnél különféle –  $K_2Cr_2O_7$ -ból,  $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ -ból, vagy ezek kombinációjából készült – összehasonlító standard oldatokat használtak, különböző oldószereket és különböző értékelési módokat alkalmaztak. A spektrofotométerrel meghatározott ún. „color index”, „color factor”, „color value”, „color standard value” stb. „színmutató” értékszámok, hol tízes, hol százás, a spanyoloknál pedig tízezres nagyságrendben jelentkeztek (25–30–35 Lovibond-Tintométer értékek sorrendben megfelelnek 40 000–60 000–80 000 spanyol „color index” számnak. Tehát kisebb értékek felé haladva a viszonyszám csökken.).

A spanyol módszerek közül *Sancho* (9) spektrofotométeres színezék vizsgálati módszerét említjük meg. Előírásai szerint a paprikaszínezék kioldását etilalkohollal kell végezni (24 óráig), az extinkció mérése pedig 460 m $\mu$  hullámhosszon történik. Összehasonlító oldatként  $CoCl_2 \cdot 6H_2O$  és  $K_2Cr_2O_7$  oldatok keverékét alkalmazza, amelyből különböző koncentrációjú (75–25%) értékelő oldatokat készít. Végeredményben a módszer ezres szorzószám alkalmazásával szintén 30 000-es–80 000-es nagyságrendben adja meg a „color index” értékeket.

*Sancho* (10) 1963-ban ismét leköszölte paprikaszínezék meghatározására szolgáló módszerét. Ez alkalommal izopropilalkohol oldószert használtat írja elő. Egyebekben a módszere lényegében a korábban közölttel megegyezik.

*Moster-Prater* (4, 5, 6, 7) a szakközleményeik szerint, nem a szokásosabb extinkciós, hanem a transzmissziós értékeket határozták meg és ún. „Gentry” értékekben adták meg a fűszerpaprika színezék tartalmát, illetve színező képességét. Megállapították továbbá a Tintométerrel mért pirosszínérték és a spektrofotométerrel mért transzmissziós értékek közötti matematikai összefüggést.

A fűszerpaprika őrlemények színezéktartalmának Lovibond-Tintométerrel való mérésével mi is foglalkoztunk és meghatároztuk a Tintométer „festékpírosszínérték” és a *Benedek* módszerével megállapított g/kg-os színezék tartalom-érték közötti összefüggéseket (8).

Az előbbieken ismertetett eléggé „rendezetlen” körülmények között határozta el az American Spice Trade Association, hogy a kutató laboratóriumában a fűszerpaprika színezéktartalmának mérésére egy egyszerű, egységesen használható, spektrofotométeres vizsgálati módszert dolgoztat ki. A készülék módszer ideiglenes tervezetét *Vidéki L.* és *Vidéki I.* egy szakközleményben már ismertetett (11) és az ezzel a módszerrel, valamint a *Benedek* módszerrel meghatározott vizsgálati eredmények között bizonyos összefüggéseket állapítottak meg. A módszer azonban a későbbiek során jelentősen megváltozott.

## A 19. ASTA analitikai módszer ismertetése

A fűszerpaprika színezéktartalmának mérésére szolgáló végleges ASTA módszer a 19. ASTA analitikai módszerként jelent meg. (1). Az ASTA módszer szerint a paprika színezéktartalmának meghatározását izopropilalkoholos kioldás után 450 m $\mu$  hullámhosszon való extinkció mérés és megfelelő számítás útján végezzük. Az előírás szerint az extinkciós érték mérését spektrofotométerrel, vagy csak olyan fotocellás koloriméterrel végezhetjük, amelynek hullám sávszélessége a 20 m $\mu$ -t nem haladja meg.

A következőkben röviden ismertetjük az ASTA módszert: Lemérünk pontosan 0,100 g paprikaőrleményt és azt 250 ml-es Erlenmeyer lombikban 100 ml – legalább 99% tisztaságú – izopropilalkohollal hozzuk össze. A jól bedugaszolt lombikot alapos összerázás után 70 C°-on legalább 3 óráig, vagy szobahőmérsékleten 16 óráig állni hagyjuk. Ezután a szükség szerint lehűtött oldatot Whatman 12, vagy ennek megfelelő minőségű szűrőpapíron átszűrjük (a szűrlet első 10 ml-ét elöntjük), majd ennek 25 ml-es mennyiségét 50 ml-es mérőlombikban izopropilalkohollal jelig töltjük fel. Összerázás után az így elkészített színezékoldat extinkcióját 450 m $\mu$  hullámhosszon spektrofotométeren, vagy foto-koloriméteren izopropilalkohol ellenében (vakpróba) megmérjük. A küvetta átmérője 1 cm, vagy ahhoz közeli legyen. Összehasonlító standard színezékoldatként 500 mg analitikai tisztaságú K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-nak 1000 ml-es – pontosan 1,8 mólos H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-as – oldatát használjuk. (0,500 mg/ml koncentráció). A standard színezékoldat extinkcióját ugyanazon fotométer készüléken, ugyanazon rétegvastagság mellett szintén meghatározzuk. E meghatározásnál vakpróba oldatként pontosan 1,8 mólos kénsavat kell használni.

Ha a vizsgálat során pontosan betartjuk az előbbieken ismertetett előírásokat, tehát a bikromát és a paprika színezék oldat koncentrációját egyaránt 0,500 mg/ml-re állítjuk be és a paprika színezék oldat valamint a bikromát oldat mérésénél is teljesen egyforma átmérőjű küvetta alkalmazunk, akkor a színezéktartalmat, ASTA egységben kifejezve, egyszerűen számíthatjuk ki.

$$\text{Paprika színezék ASTA egységben} = \frac{\text{a paprika oldat 450 m}\mu\text{-nál mért extinkciós értéke} \times 200}{\text{a standard bikromát oldat 450 m}\mu\text{-nál mért extinkciós értéke}}$$

A 200-as szorzószámot csak azért alkalmazzák, hogy az ASTA egységek ne kis törtszámokban, hanem gyakorlati felhasználásra alkalmasabban kb. 100-as nagyságrendben (50–180) legyenek kifejezhetők.

### Vizsgálatok az ASTA-módszerrel

E módszerrel és a Benedek-féle módszerrel éveken át végeztünk összehasonlító vizsgálatokat. Több mint 1000 összehasonlító vizsgálat eredményeinek figyelembevételével állapítottuk meg a két módszerrel meghatározott színezék-értékek közötti matematikai összefüggést.

Az ASTA módszerrel mérőműszerként a gyakorlati célú vizsgálatokra az Egyesült Államokban is elsősorban használt Bausch et Lomb gyártmányú, „Spectronic 20” elnevezésű, megfelelő hullámhosszúságú fotocellás kolorimétert alkalmaztuk. E műszer küvetájának átmérője 1,166 cm. – Számos kontroll vizsgálatot végeztünk Unicam Sp 500 spektrofotométerrel is, 1 cm átmérőjű küvetta használatával.

A standard K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> oldat 450 m $\mu$  hullámhosszon mért extinkciós értékét a Bausch et Lomb koloriméterünkön 0,705-nek, a spektrofotométeren 0,605-nek határoztuk meg. A két érték – a rétegvastagságokat figyelembevéve – teljesen megegyezők.

Egyebekben az ASTA módszerben előírt kioldási eljárást egyszerűsítettük. Megállapítottuk ugyanis, ha rázóhengerben 45 perces rázással végzett izopropilalkoholos kioldást alkalmazunk, ugyanazokat az extinkciós, illetve színezék értékeket határozzuk meg, mint a 16 órás, illetve a 70 C°-os 3 órás kioldásoknál (1. táblázat).

Kioldási vizsgálatok

1. táblázat

|                    | Minta | Szobahőmérsékleten 16 órás kioldás | 70 C°-on 3 órás kioldás | 45 perces kioldás rázóhengerben |
|--------------------|-------|------------------------------------|-------------------------|---------------------------------|
| Extinkciós értékek | a     | 0,36                               | 0,36                    | 0,36                            |
|                    | b     | 0,41                               | 0,40                    | 0,40                            |
|                    | c     | 0,56                               | 0,57                    | 0,57                            |
|                    | d     | 0,63                               | 0,63                    | 0,62                            |

Megállapítottuk továbbá, hogy a  $K_2Cr_2O_7$  feloldására használt 1,8 mólos kénsavat igen pontosan kell az említett koncentrációra beállítani (titrálással!), mert bár csak a második tizedesben jelentkező 1–2 egységnyi koncentráció eltérésnél is igen jelentős extinkciós értékkülönbségek mutatkoznak.

Részletesen foglalkoztunk az izopropilalkohol minőségének kérdésével is. A módszer előírásai szerint – mint már előbb ismertettük – legalább 99% tisztaságú izopropilalkohollal kell a kioldást végezni. Nálunk ilyen minőségben kétféle izopropilalkohol van forgalomban: a „purissimum” és a jelentősen drágább „pro anal” minőségű. Összehasonlító vizsgálataink azt igazolták, hogy a kétféle minőségű izopropilalkohollal teljesen megegyező ASTA-egység értékek határozhatók meg, tehát e célra a „purissimum” minőségű izopropilalkohol is megnyugtatóan használható.

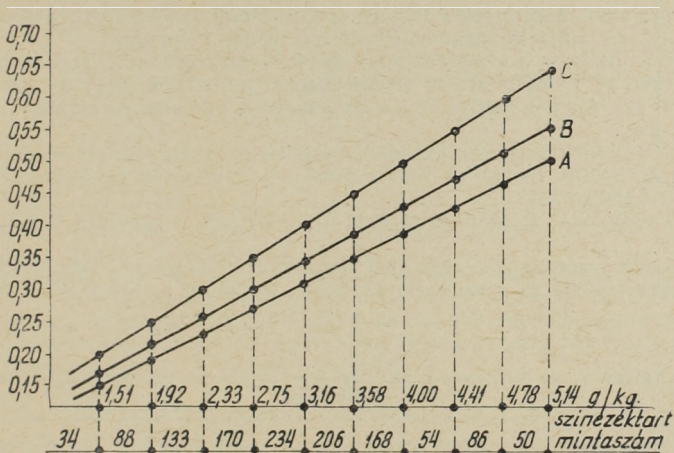
Az izopropilalkoholos kioldási kísérleteink során megállapítottuk azt is, hogy a már egyszer használt izopropilalkoholt – visszadesztillálás után – legfeljebb még egyszer – kivételesen kétszer – lehet felhasználni, mert a már többször visszadesztillált izopropilalkohollal – még víztelenítés után is – a ténylegesnél valamivel alacsonyabb extinkciós értékeket határozzuk meg.

#### Vizsgálatok az ASTA-módszerrel és a Benedek-féle módszerrel meghatározott paprika színezék értékek összehasonlító értékelésére

Az ASTA módszerrel folytatott vizsgálataink során fő feladatunknak tekintettük, hogy ezzel a módszerrel és a Benedek-féle módszerrel meghatározott paprika színezék értékek közötti matematikai összefüggést megállapítsuk. Ezért végeztünk igen széles skálában (ASTA értékeknél: 48-tól 183-ig) és nagy számban párhuzamos meghatározásokat a két vizsgálati módszerrel. Az ASTA módszer szerinti extinkció méréseket csak a Bausch et Lomb foto-koloriméteren végeztük el minden esetben. Az Unicam spektrofotométerrel csak jelentősen kisebb számú vizsgálatot végeztünk el, kizárólag annak ellenőrzésére, hogy a Bausch et Lomb foto-koloriméterrel és az Unicam spektrofotométerrel meghatározott értékek mennyire egyeznek meg.

Az elvégzett összehasonlító mérések során meghatározott extinkciós értékeket az 1. ábrán tüntettük fel. Az ordináta tengelyen a g/kg-ban kifejezett színezék-tartalmat (Benedek szerint), az abszcisszán az extinkciós értékeket tüntettük fel. Az ábra alján – 0,05 extinkciós értékek szerinti bontásban – ismertetjük a feldolgozásra került minták számát is.

Ext.  
érték



1. ábra

A = Benedek módszerrel meghatározott extinkciós értékek

B = ASTA módszerrel, Unicam Sp 500 spektrofotométerrel meghatározott ext. értékek

C = ASTA módszerrel, Bausch et Lomb „Spectronic 20” fotocellás koloriméterrel meghatározott ext. értékek

2. táblázat

ASTA-módszerrel, Bausch et Lomb „Spectronic 20” fotocellás koloriméteren meghatározott extinkciós értékeknek megfelelő ASTA-egység értékek. (Standard old. ext. értéke: 0,705)

| Extinkciós érték | ASTA egység érték | Extinkciós érték | ASTA egység érték |
|------------------|-------------------|------------------|-------------------|
| 0,17             | 48                | 0,41             | 116               |
| 0,18             | 51                | 0,42             | 119               |
| 0,19             | 54                | 0,43             | 122               |
| 0,20             | 57                | 0,44             | 125               |
| 0,21             | 60                | 0,45             | 128               |
| 0,22             | 62                | 0,46             | 130               |
| 0,23             | 65                | 0,47             | 133               |
| 0,24             | 68                | 0,48             | 136               |
| 0,25             | 71                | 0,49             | 139               |
| 0,26             | 74                | 0,50             | 142               |
| 0,27             | 77                | 0,51             | 145               |
| 0,28             | 79                | 0,52             | 148               |
| 0,29             | 82                | 0,53             | 150               |
| 0,30             | 85                | 0,54             | 153               |
| 0,31             | 88                | 0,55             | 156               |
| 0,32             | 91                | 0,56             | 159               |
| 0,33             | 94                | 0,57             | 162               |
| 0,34             | 96                | 0,58             | 165               |
| 0,35             | 99                | 0,59             | 167               |
| 0,36             | 102               | 0,60             | 170               |
| 0,37             | 105               | 0,61             | 173               |
| 0,38             | 108               | 0,62             | 176               |
| 0,39             | 111               | 0,63             | 179               |
| 0,40             | 113               | 0,64             | 182               |

Az A jelzésű grafikon tehát a Benedek módszerrel, a B és C jelzésűek pedig az ASTA módszerrel – meghatározott extinkciós értékek ábrázolását adják. Mint már előbb említettük a Bausch et Lomb műszernél a mért rétegvastagság 1,166 cm, az Unicam spektrofotométernél pedig 1 cm volt.

Az 1. ábrán – a kisebb méretek miatt – csak 0,05 ext. értékenkénti megjelöléseket, és az összetartozó értékjelzéseket adhattunk meg, de a grafikonokat 0,01 ext. értékek szerint bőven rendelkezésre álló adatok alapján szerkesztettük meg.

A továbbiak során az extinkciós értékeket az ismertetett módon ASTA-egység értékekre, illetve az ismert módon g/kg-színezék értékekre (Benedek-szerint) feldolgoztuk.

Az extinkciós értékekhez tartozó ASTA-egység értékeket a 2. táblázat ismerteti.

Miután az extinkciós értékekből kiszámítottuk az összetartozó ASTA-egység és a Benedek-féle g/kg színezék értékeket, azokat a 3. táblázatban foglaltuk össze.

3. táblázat

A Benedek és az ASTA-módszerrel meghatározott paprika színezéktartalom értékek átszámítása

| Benedek érték<br>g/kg | ASTA egység<br>érték | Benedek érték<br>g/kg | ASTA egység<br>érték |
|-----------------------|----------------------|-----------------------|----------------------|
| 1,3                   | 48                   | 3,3                   | 118                  |
| 1,4                   | 52                   | 3,4                   | 122                  |
| 1,5                   | 55                   | 3,5                   | 125                  |
| 1,6                   | 59                   | 3,6                   | 128                  |
| 1,7                   | 63                   | 3,7                   | 132                  |
| 1,8                   | 66                   | 3,8                   | 135                  |
| 1,9                   | 70                   | 3,9                   | 139                  |
| 2,0                   | 73                   | 4,0                   | 142                  |
| 2,1                   | 76                   | 4,1                   | 145                  |
| 2,2                   | 80                   | 4,2                   | 149                  |
| 2,3                   | 83                   | 4,3                   | 153                  |
| 2,4                   | 87                   | 4,4                   | 156                  |
| 2,5                   | 90                   | 4,5                   | 159                  |
| 2,6                   | 94                   | 4,6                   | 162                  |
| 2,7                   | 97                   | 4,7                   | 166                  |
| 2,8                   | 101                  | 4,8                   | 169                  |
| 2,9                   | 105                  | 4,9                   | 173                  |
| 3,0                   | 108                  | 5,0                   | 177                  |
| 3,1                   | 111                  | 5,1                   | 180                  |
| 3,2                   | 115                  | 5,2                   | 183                  |

A 3. táblázat adatai szerint tehát a két módszerrel meghatározott összetartozó vizsgálati értékek kölcsönösen átértékelhetők.

A Benedek és ASTA értékek összevetéséből láthatjuk, hogy a szabvány szerinti magyar különleges paprika színezéktartalma 130 – 142, a csemege paprikáé 118 – 128, az édesnemes paprikáé 108 – 118, a féldes paprikáé 90 – 95, a rózsapaprikáé 73 – 83 ASTA-egységgel jellemezhetők.

Az 1. ábra B és C jelű grafikonjai extinkciós értékeinek feldolgozása után képet nyertünk arról is, hogy a Bausch et Lomb foto-koloriméterrel és az Unicam spektrofotométerrel meghatározott paprika színezék ASTA egység értékek mennyire egyeznek meg.

Tájékoztatásul a 4. táblázatban öt összetartozó értéket ismertetünk:

| Bausch et Lomb<br>"Spectronic 20" koloriméterrel | Unicam Sp 500<br>spektrofotométerrel |
|--|--------------------------------------|
| meghatározott ASTA egység értékek                |                                      |
| 56   | 55                                   |
| 74   | 73                                   |
| 110  | 108                                  |
| 145  | 144                                  |
| 181  | 181                                  |

A két műszerrel meghatározott összetartozó paprika színezék ASTA-egység értékek tehát igen jól megegyeznek.

Végül megemlékezünk még arról is, hogy 1962. év folyamán az Egyesült Államok egyes vizsgáló laboratóriumaival (ASTA kutatólaboratórium, Commodity Laboratories, Archibald et Kendall cég laboratórium) azonos paprikamintákon ASTA-módszerrel kontroll színezék vizsgálatokat végeztünk. Négy minta vizsgálati eredményeit az 5. táblázat ismerteti.

5. táblázat

| A minta száma | Commodity<br>Laboratories               | Archibald et Kendall | Orsz. Mezőg.<br>Minőségvizsgáló<br>Intézet |
|---------------|---|----------------------|--|
|               | által meghatározott ASTA egység értékek |                      |  |
| 1.            | 78,8                                    | 77                   | 77   |
| 2.            | 100,6                                   | 105                  | 100  |
| 3.            | 112                                     | 112                  | 117  |
| 4.            | 159                                     | 160                  | 160  |

Az 5. táblázat adatainak tanúsága szerint az általunk megküldött paprikaminták színezék tartalmát – a pontossági követelményeket figyelembevéve – az amerikai laboratóriumok is a miénkkel megegyező ASTA egységekben fejezték ki.

Végeredményben megállapítjuk, hogy a paprika színezék tartalmának meghatározására az American Spice Trade Association kutató laboratóriumában kidolgozott ún. ASTA-módszer gyakorlati célú vizsgálatok elvégzésére jól használható. Az eredmények jól reprodukálhatók. A meghatározás pontossága kb. a Benedek-féle fotométeres módszer pontosságával egy szinten van. Tapasztalataink szerint legfeljebb 4 ASTA-egység eltérés mutatkozik a párhuzamos meghatározások között.

## IRODALOM

- (1) ASTA *Analytical Methods*, Method 19. 44–45. [Extractable Color in Paprika (Final Action)]
- (2) Benedek L.: *Növénytermelés*, Tom. 6. No. 2. 145., 1957.
- (3) Benedek, L.: *ZUL 107*, 228, 1958.
- (4) Moster, J. B. – Prater, A. N.: *Food Technology*, 12, 459, 1952.
- (5) Moster, J. B. – Prater, A. N.: *Food Technology*, 3, 146, 1957.
- (6) Moster, J. B. – Prater, A. N.: *Food Technology*, 4, 222, 1957.
- (7) Moster, J. B. – Prater, A. N.: *Food Technology*, 4, 226, 1957.
- (8) Palotás J. – Konecsni I.: *Kísérletügyi Közlemények*, LII/c köt. 3. füzet, 53, 1959.
- (9) Sancho, J. – Navarro, F.: „Pimentos y pimentón.” *Anales Universidad de Murcia*. XV, 1, 9–11, C. 1956–57.
- (10) Sancho, J.: *Coffee and Tea Industries, Spices and Flavors*, 86, (8), 27, 1963.
- (11) Vidéki L. – Vidéki J.: *ÉVIKE* 7, 103, 1961.

## ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ASTA ИССЛЕДОВАНИЯ КРАСЯЩИХ ВЕЩЕСТВ ПЕРЦА

*Й. Палоташ и И. Конечни*

Авторы проверяли аналитический метод ASTA № 19, разработанный в США для определения красящих веществ перца. Упростили метод растворения красящих веществ и исследовали влияние качества растворителя изопропилового спирта.

На основе более чем тысячи сопоставляющих исследований установили зависимость результатов метода Бенедек-а, распространенного в Средней Европе от единиц ASTA.

Авторы установили, что метод ASTA хорошо приемлемый в практике. Наибольшая разница между параллельными определениями 4 единицы ASTA.

## ÜBER DIE ANWENDUNG DER ASTA UNTERSUCHUNGSMETHODE FÜR PAPRIKA-FARBSTOFF

*J. Palotás und I. Konecsni*

Verfasser befassten sich mit der Anwendung, den Bedingungen der in den Vereinigten Staaten zur Bestimmung des Farbstoffgehaltes von Paprika ausgearbeiteten ASTA-analytischen Methode Nr. 19. Sie vereinfachten das Auslöfungsverfahren des Farbstoffes und befassten sich auch mit den Qualitätsfragen des Lösungsmittels Isopropylalkohol.

Nach Durchführung von über eintausend vergleichenden Versuchen stellten sie die zahlenmässigen Zusammenhänge der mit den in den mitteleuropäischen Ländern zumeist angewendeten Methode nach Benedek und dem ASTA-Verfahren ermittelten Paprikafarbstoffwerte – ASTA Einheiten und g/kg Werte – fest und geben auch eine tabellarische Übersicht.

Verfasser fanden die Methode für praktische Zwecke gut anwendbar. Die grösste Abweichung zwischen parallelen Bestimmungen erwies sich als 4 ASTA-Einheiten.

## ON THE APPLICABILITY OF THE ASTA METHOD FOR THE INVESTIGATION OF PAPRIKA PIGMENTS

*J. Palotás and I. Konecsni*

The applicability and experimental conditions of the ASTA method No. 19 (evolved in the USA) in the determination of the pigment contents in paprika were studied. The extraction method of paprika pigments was simplified, and the quality requirements of isopropanol applied as solvent were investigated.

On carrying out more than a thousand comparative tests, the numeric correlations of the values of paprika pigment determined by the Benedek method generally used in Central European countries with those determined by the ASTA method (in ASTA units and in g/kg) were established and presented in tables.

According to the authors, the method is suitable for practical purposes. The greatest deviation between the parallel measurements proved to range 4 ASTA units.

## SUR L'APPLICATION DE LA MÉTHODE D'EXAMINATION DU COLORANT DU PAPRIKA ASTA

*J. Palotás, I. Konecsni*

Les auteurs se sont occupés de la question de l'applicabilité de la méthode ASTA no 19 préconisée aux États-Unis de l'Amérique pour le dosage de la matière colorante du paprika. Ils ont simplifié le procédé d'extraction de la matière colorante et ils se sont aussi occupés des critères qualitatifs de l'alcool isopropylique servant à l'extraction.

D'après de plus de mille analyses ils ont établi et reuni dans un tableau les corrélations numériques des valeurs obtenues pour le colorant du paprika selon la méthode *Benedek* employée généralement dans les États de l'Europe Centrale et selon la méthode ASTA.

Les auteurs ont trouvé que cette méthode est bien applicable pour les buts de la pratique. Le plus grand écart entre des déterminations paralleles a été de 4 unites ASTA.