

REFERÁTY

O FARBIVÁCH PAPRIKY

FRANTIŠEK VALENTIN

Výskumný ústav potravinárskeho priemyslu v Bratislave

V poľnohospodárskom sektore na Slovensku má dorábanie papriky značný podiel. Ide o produkciu zeleninovej papriky pre konzum obecnstva a konzervárenský priemysel. Úmerne kultivačnej ploche dorába sa i práškovitá paprika vo všetkých odtieňoch štiplavosti a farby s náležitou participáciou na exporte v podobe jemnej a delikatesnej papriky. Keďže klimatické pomery na južnom Slovensku sú podobné maďarským, celková výroba javí všetky znaky ako výroba maďarská, s tým rozdielom, že pre vyspelejšiu agrotechniku je technologické spracovanie papriky v Maďarsku pokročilejšie.

V Maďarsku sa na problematike papriky pracovalo nielen vedecky, ale aj na poli poľnohospodárskom a technologickom, čoho dôkazom je i súborná práca jedenástich autorov, ktorá r. 1954 vyšla pod titulom *A magyar fűszerpaprika* [5]. Podávame tu o nej zprávu so zameraním na výsledky vedeckého spracovania v oblasti paprikových farbív.

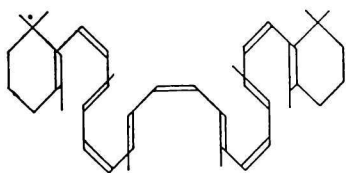
Špeciálne viedla naše potravinárske výskumníctvo myšlienka preskúmať zužitkovanie odpadu z paprikových mlynov za účelom získania hodnotných produktov pre výživu ľudu.

Keďže paprikové farbivá sú rozpustné v tukoch, možno z nich pripraviť zdravotne nezávadné farbivo na prifarbovanie margarínu a pečivárenských výrobkov, čím by sa z tohto sektora eliminovali škodlivé, často karcinogénne umelé farbivá. Laboratórne v našom ústave vyriešený problém sa teraz nachádza práve v štádiu realizácie. Pre informáciu čitateľov a obecnstva konzumujúceho potravinové články tohto druhu zdalo sa nám prospešné opísať paprikové farbivá, ich variabilitu a ich zmeny.

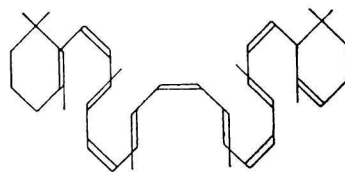
Je to oplodie, t. j. perikarp zrelej papriky, ktorý obsahuje farebné látky. Tieto čiastočne patria do kategórie *antocyánov* a nie sú smerodajnými pre posúdenie kvalitatívnych znakov práškovitej koreninovej papriky. Druhý dôležitejší typ farbív tvoria *karotény* [1] a ich deriváty, ktoré sú rozhodujúcimi komponentmi pre ohnivočervenú farbu koreninovej papriky a podľa ktorých sa určuje kvalita výrobkov. Karotény sú 40-uhlíkaté polyény a ich deriváty sa označujú termínom *karotenoidy*. Dobře overený výskum derivuje ich od β -karoténu, najrozšírenejšieho polyénu v prírode.

Podľa prác L. Zechmeistera a L. Cholnokého [2], ktorí sa najviac zaslúžili o výskum paprikových farbív, ako aj podľa výskumných prác mnohých iných autorov, medzi ktorých patria R. Kuhn, A. E. Gillam, P. Karrer a ich spolupracovníci, farbivá perikarpu papriky môžeme roztriediť do troch skupín.

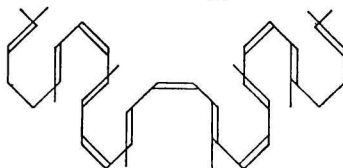
Prvú skupinu tvoria karotenoidné uhľovodíky. Sú to: β -karotén, α -karotén a lykópén, ktorých konštitučné vzorce sú:



β -karotén

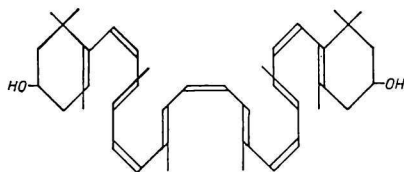


α -karotén

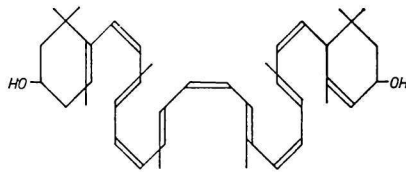


lykópén

Do druhej kategórie zaraďujeme karotenoidné alkoholy podľa ich chemickej povahy. Sú to: zeaxantín, xantofyl, kryptoxantín a luteín týchto konštitučných vzorcov:

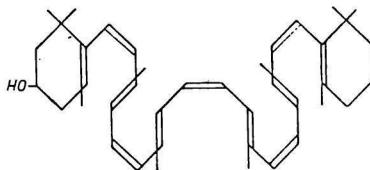


zeaxantín



xantofyl

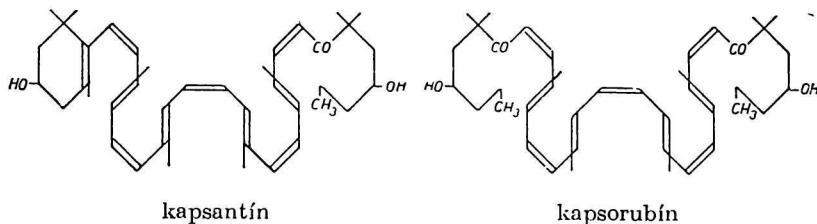
Zeaxantín a xantofyl vo funkcii karotenoidných sekundárnych dvojmočných alkoholov sa tak majú k sebe ako β -karotén k α -karoténu medzi karotenoidnými uhľovodíkmi.



kryptoxantín

Luteín má ten istý konštitučný vzorec ako xantofyl. Obidve látky budú si navzájom sterickými izomérmí.

Tretia skupina farbív sú hydroxy-keto-deriváty základných karotenoidných uhľovodíkov. Sem patria *kapsantín* a *kapsorubín*.



Jednotlivé paprikové farbivá podľa farebného tónu charakterizujeme takto:

| | | | |
|-------------------|-------------------|---------------|-------|
| lykopén | $C_{40}H_{56}$ | tmavočervený | } I |
| β -karotén | $C_{40}H_{56}$ | žltočervený | |
| α -karotén | $C_{40}H_{56}$ | žltočervený | |
| zeaxantín | $C_{40}H_{56}O_2$ | žltý | } II |
| xantofyl | $C_{40}H_{56}O_2$ | žltý | |
| kryptoxantín | $C_{40}H_{56}O$ | oranžovožltý | |
| luteín | $C_{40}H_{56}O_2$ | žltý | |
| kapsorubín | $C_{40}H_{60}O_4$ | ohnivočervený | } III |
| kapsantín | $C_{40}H_{58}O_3$ | ohnivočervený | |

α -karotén a luteín sa v paprikových farbivách vyskytujú len vo veľmi nepatrných množstvách.

Karotenoidy papriky obsahujúce hydroxyskupiny spravidla bývajú viazané na kyselinu palmitovú, myristovú, stearovú alebo cerotovú. Sú to teda estery a ich zmes s voľnými kyselinami tvorí rastlinné farebné vosky. Ale aj β -karotén, ktorý je pravým uhľovodíkom bez alkoholických funkcií, vytvára s kyslými komponentmi substrátu molekulové zlúčeniny labilnej povahy, ktoré treba zmydelňovať pri jeho preparatívnej izolácii. Ak teda vezmeme do úvahy všetky karotenoidy papriky v kombináciách s danými masťnými kyselinami, počet farebných látok v zrelej paprike stúpne až na 100. Okrem toho prítomný kyslík môže byť vo forme ketonických skupín v kapsantíne i v kapsorubíne a tento vo svojich funkčných väzbách tak isto zvyšuje počet členov farebných zmesí.

Ohnivočervená farba papriky závisí v najväčšej miere od *kapsantínu* a *kapsorubínu*. Pretože dominujúca farba je žltá, ostatné farbivá majú pritom len podradnú úlohu, lebo ich fotometrická intenzita a vôbec farebná schopnosť je desaťkrát menšia ako pri prvých dvoch farbivách.

Kapsantín je v chemicky čistom stave kryštalický; má karmínovočervenú alebo tehlovočervenú farbu podľa jemnosti častíc. Jeho bod topenia je medzi 175—176 °C. Dobré sa rozpúšťa v acetóne a v chloroforme. Jeho rozpustnosť v benzíne je sotva pozorovateľná. Voľný čistý kapsantín je veľmi citlivý voči vzdušnému kyslíku. Chemicky sa v priebehu niekoľkých dní mení a strácajú postupne farebnosť vybledne. Naproti tomu ako farebný rastlinný vosk vo väzbe esterovej s masťnými kyselinami je omnoho stabilnejší a dobre sa rozpúšťa v alkohole, v benzéne, ba i v benzíne.

Druhý farebný komponent paprikovej zmesi je kapsorubín, ktorý podobne ako kapsantín v značnej miere prispieva k farebnosti papriky. Kapsorubín je tak isto tuhou

kryštalickou látkou s bodom topenia 201 °C. Rozpúšťa sa v alkohole farebným tónom podobným červenému vínu.

Kapsantín a kapsorubín sú látky sýtofarebné, konštitučne veľmi podobné, pretože kapsantín je dvojsýtny sekundárny alkohol s jedným terminálnym hydroaromatickým cyklom a s jednou ketonickou skupinou. Aj kapsorubín je dvojsýtny sekundárny alkohol s dvoma ketonickými skupinami, ale s otvoreným uhlíkatým reťazcom.

Pri posúdení kvality mletej papriky rozhodujúcim momentom je, v akom množstve sa vyskytujú výdatné farebné komponenty v melive. Nezáleží na tom, aká je farba papriky viditeľná voľným okom.

Jedlá majú byť paprikou živočerveno sfarbené, pričom rozhoduje výdatnosť farbiva, t. j. aby s malým množstvom čím viac jedla mohlo dostať žiadanú živočervenú farbu. Medzi množstvom farbiva, jeho výdatnosťou a farebnosťou okom pozorovateľnou nie je zhodnotiteľná a prijateľne vyjadriteľná súvislosť, čo bolo už dávno známe, bez toho, že by si príčinu zjavu odborná verejnosť bola náležite uvedomovala. Zrakom viditeľná farebnosť závisí totiž aj od iných faktorov než od množstva výdatného farbiva. Určuje ju jemnosť práškových častíc a pomer, v akom je zastúpený rozomletý perikarp so zomleťtými zrnkami paprikového plodu.

Pokiaľ neboli vypracované chemické a fyzikálne metódy na určovanie paprikového farbiva, obchod posudzoval papriku podľa vzhľadu. Zechmeister a Cholnoky [2] spracovali túto tematiku na vedeckom podklade. Až potom Benedek [3] na základe ich poznatkov zaviedol spoľahlivú, pomerne rýchlu, jednoduchú a pre prax použiteľnú metódu na stanovenie farbiacej schopnosti paprikových výrobkov.

Cholnoky [4] použitím uhličitánu a hydroxydu vápenatého zachycuje farbivá chromatograficky na stĺpci, kde sa adsorbujú v poradí, ktoré odpovedá ich chemickým vlastnostiam a afinite k adsorbujúcemu substrátu. Kolóna sa eluuje podľa farebných zón; každá zóna sa podrobí extrakcii a množstvá farbív sa potom stanovujú fotometricky. Cholnokyho metóda je síce exaktná, ale zdĺhavá. Nevyhovuje technickej praxi, kde sa často uprednostňuje metóda menej precízna, avšak rýchla.

Preto potom Benedek vypracoval metódu, podľa ktorej sa celá farebná zmes jednotne extrahuje do benzénu. V roztoku sa fotometricky stanoví extinkčný koeficient a množstvo farbív sa vyjadří, akoby celá zmes bola kapsantínom. Z toho vidieť, že Benedek neurčuje množstvo farbív, ale ich kryciu schopnosť a tým farbiacu výdatnosť roztoku, z čoho dedukujeme na kvalitu papriky. Preto číselné hodnoty stanovené Cholnokyho metódou a tie isté údaje určené Benedekovou metódou nemožno porovnať. Vždy musí byť rozdiel medzi týmito dvoma spôsobmi stanovujúcimi množstvá paprikových farbív. Metóda Benedekova dáva spravidla vyššie výsledky. Dôkazom toho je pripojená porovnávacia tabuľka číselných hodnôt farbív niektorých jemných delikatesných papriek (tab. 1).

Z tabuľky vidieť, že rozdiely medzi týmito dvoma metódami sú 30,8—58,5 %, čoho príčinou je aj to, že sa na chromatografickom stĺpci nezachytia všetky farbivá, v dôsledku čoho vzniká 10—20 % chyba. K tomu pristupuje i chyba pochádzajúca z elučnej techniky, ktorú treba tak isto odhadnúť na 5—10 %. Naproti tomu pri Benedekovom spôsobe všetky farbivá i s najslabšou farbiacou výdatnosťou počítame, akoby boli najsilnejším kapsantínom, čo tak isto nie je exaktné a vedie k plus chybe.

Paprikový priemysel, ak nejde o potrebu stanovenia jednotlivých farebných komponentov, vždy sa opiera o výsledky a údaje Benedekovej metódy.

Stanovenie farbiacej schopnosti podľa Benedeka [3]

Melivo preosejeme cez sito s otvormi 200 μ , 2 hodiny sušime pri 50—60 °C a odvážeme z neho na hodinovom sklíčku 0,25 g na analytických váhach. Odvážené melivo prene-

Tab. 1. Výsledky chromatografického a fotometrického stanovenia farbív podľa Benedeka

Predmet rozboru: perikarp neštiplavej šľachtenej koreninovej papriky prvej triedy z úrody 1952

Metodiky: chromatografia podľa Cholnokyho a fotometria podľa Benedeka

| obsah farbív v g na 1 kg | | | | | | | | | |
|--------------------------|-------------------------|-----------|------------|-----------|--------------|---------|-------------------------------|-------------------------------------------------------|-------------|
| | skúmaná paprika | kapsantín | kapsorubín | zeaxantín | kryptoxantín | karotén | súčet farbív podľa Cholnokyho | celkové farbivá počítané ako kapsantín podľa Benedeka | rozdiel v % |
| 1 | D 3 jemná | 3,13 | 1,20 | 0,06 | 0,27 | 0,27 | 4,93 | 7,50 | 52,1 |
| 2 | segedínska 149—47 jemná | 2,65 | 1,01 | 0,22 | 0,12 | 0,20 | 4,30 | 6,30 | 46,5 |
| 3 | D 417 jemná | 3,15 | 0,93 | 0,36 | 0,17 | 0,40 | 5,01 | 7,50 | 50,0 |
| 4 | D 2710 jemná | 4,21 | 1,04 | 0,53 | 0,20 | 0,50 | 6,48 | 8,48 | 30,8 |
| 5 | D 7 jemná | 2,32 | 0,93 | 0,30 | 0,25 | 0,20 | 4,00 | 6,34 | 58,5 |

sieme do hrubostenného skleneného korkovou zátkou uzavierateľného trepacieho lievika o obsahu ca 70 ml, pridáme 50 ml benzénu (pss.) a zmes pol hodiny trepeme na otáčavej trepačke. Po odcentrifugovaní alebo usadení z číreho roztoku 5 ml vnesieme do 50 ml odmernej banky a doplníme benzénom po značku. Benzénový roztok vo vrstve 1 cm premeriame na Pulfrichovom fotometri za použitia farebného filtra S-50. Z odpočítanej hodnoty extinkcie celý obsah farbív (farbiaca schopnosť) vyjadríme v gramoch na 1 kg meliva, počítané ako kapsantín. Pre spresnenie metódy je účelné, aby sa roztoky s extinkciou vyššou než 0,7 zriedovali a aby sa odčítanie vykoná o na zriedených roztokoch. Pri vy-počítavaní výsledku treba zriedovanie brať do ohľadu.

Pomer medzi extinkciou a obsahom farbiva počítaného ako kapsantín uvádza Benedek v tabulke (tab. 2).

Tabuľka 2

| odčítaná hodnota extinkcie | všetky farbivá (farbiaca schopnosť) vyjadrené v gramoch kapsantínu na 1 kg |
|----------------------------|----------------------------------------------------------------------------|
| 0,2 | 2,02 |
| 0,3 | 3,06 |
| 0,4 | 4,10 |
| 0,5 | 5,14 |
| 0,6 | 6,20 |
| 0,7 | 7,26 |
| 0,8 | 8,32 |
| 0,9 | 9,38 |
| 1,0 | 10,44 |

Sfarbenie jedál papriky prakticky meriame podľa Prosta takto: 1 g koreninovej papriky zmiešame s trochou suchého piesku a po malých dávkach pridávame parafinový olej pri teplote vodného kúpeľa. Za ustavičného miešania zmesi extrahujeme potom farbivo 5—7 minút. Po odsatí zmesi na nuči doplníme roztok parafinovým olejom na 50 ml

Tab. 3. Obsah farbív perikarpu štiplavej a neštiplavej papriky podľa Cholnokyho
 Farbivo v gramoch v 1 kg suchého perikarpu

| štiplavé papriky podľa zberu | | | | | | |
|--------------------------------|---------|-------------------|----------------|----------------|-----------------|-------------------|
| vzorka | karotén | krypto- xantín | zeaxan- tín | kapsan- tín | kapso- rubín | všetky farbivá |
| segedínska štiplavá | | | | | | |
| 1. zber (1935) | 0,43 | 0,22 | 0,52 | 2,73 | 0,77 | 4,67 |
| 2. zber (1935) | 0,44 | 0,22 | 0,49 | 2,67 | 0,73 | 4,59 |
| 3. zber (1935) | 0,65 | 0,16 | 0,54 | 3,16 | 0,98 | 5,49 |
| segedínska 91—95 | | | | | | |
| 1. zber (1936) | 0,43 | 0,19 | 0,42 | 3,49 | 0,82 | 5,35 |
| 2. zber (1936) | 0,86 | 0,21 | 0,49 | 3,16 | 0,53 | 5,25 |
| 3. zber (1936) | 0,95 | 0,21 | 0,38 | 2,10 | 0,43 | 4,70 |
| kaločská štiplavá | | | | | | |
| 1. zber (1936) | 0,41 | 0,19 | 0,65 | 3,48 | 0,61 | 5,34 |
| 2. zber (1936) | 0,80 | 0,23 | 0,45 | 2,19 | 0,42 | 4,09 |
| neštiplavé papriky podľa zberu | | | | | | |
| segedínska | | | | | | |
| 1. zber (1935) | 0,27 | 0,21 | 0,61 | 2,12 | 0,39 | 3,60 |
| 2. zber (1935) | 0,23 | 0,13 | 0,37 | 1,66 | 0,41 | 2,80 |
| 3. zber (1935) | 0,37 | 0,13 | 0,30 | 0,79 | 0,17 | 1,76 |
| segedínska | | | | | | |
| 1. zber (1936) | 0,52 | 0,10 | 0,29 | 1,64 | 0,45 | 3,00 |
| 2. zber (1936) | 0,54 | 0,12 | 0,18 | 1,30 | 0,23 | 2,37 |
| 3. zber (1936) | 0,55 | 0,14 | 0,16 | 1,11 | 0,18 | 2,14 |
| kaločská „21“ | | | | | | |
| 1. zber (1936) | 0,40 | 0,12 | 0,37 | 2,08 | 0,47 | 3,44 |
| 2. zber (1936) | 0,46 | 0,10 | 0,27 | 1,40 | 0,43 | 2,66 |
| 3. zber (1936) | 0,52 | 0,09 | 0,21 | 1,12 | 0,20 | 2,14 |
| kaločská „43“ | | | | | | |
| 1. zber | 0,41 | 0,13 | 0,43 | 2,18 | 0,51 | 3,66 |
| kaločská 321 | | | | | | |
| 1. zber | 0,53 | 0,18 | 0,68 | 3,19 | 0,62 | 5,20 |

a jeho farbu v skúmavkách o rovnakých rozmeroch porovnáme so zafarbením komparátora. Za komparátor slúži séria skúmaviek naplnených roztokom dvojchrómanu draselného o koncentrácii 0,5—8,0 %, kde každá skúmavka v poradí obsahuje vždy roztok o 0,5 % silnejší. Stupeň sfarbenia zapadajúci medzi dve skúmavky sa stanovuje odhadom, a aby sa nemuseli používať desiatinné čísla, výsledok sa udáva ako desaťnásobok zistenej hodnoty.

Obsah paprikových farbív závisí aj od zberu. Spravidla najviac farbív dáva prvý zber; avšak podľa počasia a snežného žiarenia nevylučuje sa väčšie množstvo farbiva i pri druhom zbere (tab. 3.)

Z týchto údajov vidieť, že štiplavé papriky sú omnoho bohatšie na farbivá ako neštiplavé, hoci aj tu sa nájdú výnimky. Sýtočervené farbivá, ako kapsantín a kapsorubín, nachádzajú sa v paprike v 75—80 % a žlté karotenoidy len v 20—25%, počítané na dané množstvá. Ale krycia a farebná výdatnosť kapsantínu a kapsorubínu je desaťkrát väčšia ako žltých karotenoidov, t. j. dominantné paprikové farbivá sa uplatňujú ďaleko nad priemer, ak ich porovnáme so žltými komponentmi.

S ohľadom na to, že karotén je provitamínom vitamínu A, t. j. axeroftol, je pozoruhodné, že obsah karoténu je približne dvojnásobný v neskorších zberoch ako v prvom zbere.

Po zbere sa paprika viaže do vencov, suší sa a uskladňuje v stodolovitých sušiarňach. Od začiatku uloženia vo vencoch množstvo farbiva stúpa po dobu 5—6 týždňov, keď prestane ďalšia tvorba farbiva, čo je zároveň i časovým ukazovateľom, pred ktorým sa paprika mlieť nemá.

Pri neštiplavej, teda menej farbiva obsahujúcej paprike doba pokoja, keď sa farbivo prestane tvoriť, nastáva už po 3—4 týždňoch. Na voľnom priestranstve sušená štiplavá paprika dosiahne bod pokoja oniečo skorej. Tvorba farbiva z neskorších zberov prebieha tak isto ako z prvého zberu.

Úbytok farbiva po dosiahnutí bodu pokoja pri paprike vo vencoch väčšinou nemožno pozorovať až do konca apríla. Avšak v máji nastáva rapidný spontánny úbytok. Štúdiom tohto javu sa zaoberali Benedek a Tasnádiová [6]. Výsledky svojich pozorovaní zhrnuli do tab. 4.

Tab. 4. Zmena v obsahu farbiva ku koncu dozrievacieho pokusu podľa Benedeka a Tasnádiovej

Predmet rozboru: neštiplavé šlachtené kmene č. 76 a č. 25; rozboru boli podrobené po štyri perikarpy zo septembrového zberu

| doba rozboru | obsah farbiva g/kg | | | |
|-----------------|----------------------------------------|------------|---------------------------------------|------------|
| | paprika sušená na voľnom priestranstve | | paprika sušená v krytom priestranstve | |
| | štiplavá | neštiplavá | štiplavá | neštiplavá |
| 30. marca 1953 | 8,80 | 6,46 | 8,97 | 7,05 |
| 13. apríla 1953 | 9,38 | 6,46 | 8,68 | 6,08 |
| 27. apríla 1953 | 9,16 | 7,04 | 9,90 | 8,60 |
| 11. mája 1953 | 7,84 | 6,82 | 8,78 | 7,38 |
| 25. mája 1953 | 6,20 | 5,52 | 7,36 | 5,24 |

Blednutie mletej papriky pôsobením svetla tak isto bolo predmetom prieskumu, ktorý vykonal Cholnoky [7]. Príčina spontánneho odfarbovania paprikového meliva spočíva v tom, že farbivá sú vysoko nenasytené zlúčeniny, ktoré neznášajú ani aktivitu vzduš-

ného kyslíka ani vplyv fotónov svetelného žiarenia. Chemicky sa menia, pričom nastáva úbytok farebnosti. Cholnoky stanovoval úbytok farbiva v práškovitej skladovanej paprike, voľne vystretej vo vrstve 5 mm, ktorá sa denne po dobu troch mesiacov premiešavala. Analýze boli podrobované štiplavé a neštiplavé melivá. Zmeny v obsahu farbiva v závislosti od času podáva tab. 5.

Tab. 5. Úbytok obsahu farbiva v melive podľa Cholnokého

| vzorka | doba od prvého rozboru | všetky farbivá g/kg | úbytok v % |
|-----------------------|------------------------|---------------------|------------|
| segedínska štiplavá | 0 mesiacov | 3,30 | — |
| | 1 mesiac | 2,59 | 24,5 |
| | 2 mesiace | 2,16 | 35,3 |
| | 3 mesiace | 1,70 | 48,5 |
| segedínska neštiplavá | 0 mesiacov | 2,68 | — |
| | 1 mesiac | 1,95 | 27,0 |
| | 2 mesiace | 1,66 | 38,0 |
| | 3 mesiace | 1,49 | 44,4 |

Podľa analýz vidieť, že paprika priebehom troch mesiacov skladovaná v difúznom svetle stráca asi polovicu svojich farbív, hoci podľa zrakového aspektu subjektívny posudok bol, že „farba vzoriek bola len trochu bledšia“, ako poznamenáva sám autor. Odfarbovanie na priamom slnečnom svetle by samozrejme prebiehalo oveľa ďalej. Z praxe vieme, že balenie neprepúšťajúce svetlo zachová farebnosť papriky i po dobu jedného roka najmä vtedy, keď je skladová miestnosť suchá a chránená proti dennému svetlu.

LITERATÚRA

1. Karrer P., Jucker E., *Carotenoide*, Basel 1948. 2. Zechmeister L., Cholnoky L. V., *Ber.* 63, 423 (1930); 69, 422 (1936); 509, 269 (1934); 489, 1 (1931); 481, 42 (1930); *H.* 208, 27 (1932); *A paprika karotínjáról*, Magyar kém. Fol. 32, 97—101 (1926); 3. Benedek L., *Capsanthin — meghatározások, paprikaközleményekben*, KùK 36, 328—331 (1933). 4. Cholnoky L. V., *A paprika festékeinek koloriméteres meghatározása*, Magyar kém. Fol. 39, 82—86 (1933). 5. Kardos E., *A magyar fűszerpaprika*, Budapest 1954, 229. 6. l. c. 110. 7. l. c. 118.

