

Fotometrické stanovenie farby rajčínových pretlakov

A. PRÍBELA — M. DRDÁK — Š. KLEMPA

Farba potravinárskych produktov patrí medzi významné ukazovatele akosti najmä exportných výrobkov, medzi ktoré patria aj rajčínové pretlaky. Hodnoteniu farby rajčínových pretlakov sa venovala pozornosť v súvislosti s objektivizáciou vizuálneho posúdenia farby, buď konštrukciou špeciálnych kolorimetrov (napr. Hunter Tomato Colorimeter a i.), buď zhotovením vhodných etalónov [1, 2]. V súčasnosti je problém objektívneho merania farby rajčínových pretlakov aktuálny najmä preto, že špeciálne kolorimetre nie sú u nás dostupné a etalóny používané u nás sa farebne natoľko zmenili, že chyby môžu byť značné [3]. Aktuálnosť problému umocňujú aj nové spôsoby zberu a spracovania rajčín na pretlaky.

Preto sme hľadali vhodnú analytickú metódu, ktorá by bola rýchla, jednoduchá a ľahko realizovateľná v podmienkach závodu.

Z analytických ukazovateľov prijateľné korelácie poskytujú celkové karotenoidy [4,5], lykopén, 5-hydroxymetylfuraldehyd-2 [5]. Ich stanovenie je však zdĺhavé a pre rutinnú kontrolu menej vhodné. Zaujímavé bolo sledovanie vo vode rozpustných farebných látok. Preto sme podrobne preštudovali optimálne podmienky stanovenia a na veľkom súbore vzoriek stanovili reprodukovateľnosť metódy.

Experimentálna časť

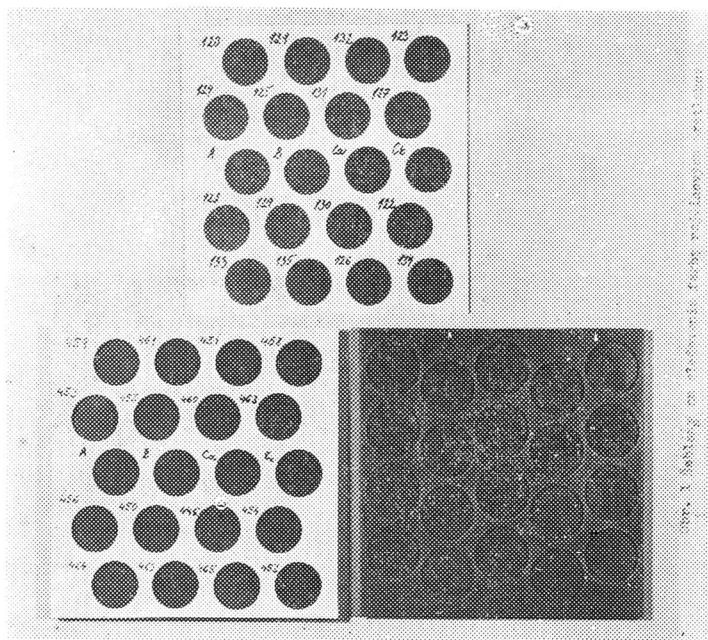
Na sledovanie farby rajčínových pretlakov sme použili súbor hotových výrobkov z rôznych závodov GR LIKO, ako aj výrobky konzervárni GR Cukor-cukrovinky. V jednom prípade to bol závod patriaci Štátnemu majetku — Konzerváreň Chrenová.

Pretlaky sme získali priamo v závodoch a v obchodnej sieti. Časť výrobkov bola z úrody roku 1977 a časť výrobkov bola vyrobená v predchádzajúcich rokoch. Asi v dvoch prípadoch išlo o vzorky chemicky konzervované. Odber vzoriek zo závodov sme volili tak, aby sme zachytili výrobky zo začiatku,

stredú a konca sezóny. Niekoľko vzoriek sme si pripravovali sami v laboratórnych podmienkach na sklenenej vákuovej odparke pri štúdiu vplyvu technologických operácií a vplyvu suroviny na farbu hotového produktu. Celkom sme získali asi 500 konzerv, niektoré vzorky sme pripravili miešaním viacerých druhov pretlakov.

Pri zmyslovom hodnotení farby rajčínových pretlakov sme použili poradový a porovnávací test. Poradovým testom sme overovali schopnosť hodnotiteľov rozlíšiť malé farebné diferencie a na základe testu vybrať tých hodnotiteľov, ktorí majú dobré predpoklady na takúto hodnotenie.

Porovnávacím testom sme vzorky rajčínových pretlakov triedili podľa vybraných pretlakov, ktoré zodpovedali akosti A, B, Ca a Cb. Skúmané vzorky sme porovnávali so štandardnými vzorkami v špeciálnych šablónach (obr. 1).



Obr. 1. Šablóna na hodnotenie farby rajčínových pretlakov.

Do každého otvoru sme dali asi 2 g pretlaku a krycím sklom sme vzorky prikryli tak, že vznikla hladká plocha vzoriek viditeľná cez priezorníky v krycom skle. Každá šablóna obsahovala 20 otvorov, z toho 4 boli naplnené štandardnými pretlakmi. Cez kruhové priezorníky sa jednotlivé vzorky porovnávali so vzorkami vybranými ako štandardy. Štandardy boli umiestnené v strede šablóny, aby porovnanie bolo čo najpohodlnejšie a najobjektívnejšie. Jednolivé vzorky označené kódmi potom postupne hodnotilo 27 hodnotiteľov. Každý hodnotiteľ pri vhodnom dennom osvetlení porovnal a zatriedil každú vzorku do skupiny A, B, Ca alebo Cb. Hodnotilo sa opakovane, takže sa získalo vyše 3000 údajov. Pre lepšiu kvantifikáciu a štatistické hodnotenie sme výrobkom zaradeným do skupiny A priradili hodnotu 1,0, skupine B hodnotu 2,0, skupine

Ca hodnotu 3,0 a skupine Cb hodnotu 4,0. Tak podiel súčtu bodov každej vzorky posudzovanej všetkými posudzovateľmi mohol dosiahnuť hodnotu 1,0 až 4,0 počítané na jedno desatinné miesto. Takto získané hodnoty boli korelované s nameranými absorbanciami vo vode rozpustných látok pri 420 nm.

Na stanovenie absorbancie vo vode rozpustných farebných látok sme vypracovali metódu, ktorú sme dôkladne overili a našli optimálne podmienky pre jednotlivé analytické operácie. Podrobné údaje uvádzame v záverečnej práci [5].

Postup: Vzorka rajčinových pretlakov sa dôkladne premieša tyčinkou. Ak sa hodnotí malé balenie, odporúča sa zmiešať obsah z dvoch plechoviek. Na tarovacích váhach sa odváži 10 g vzorky s presnosťou na 0,1 g v 150 ml kadičke, do ktorej sa odmerným valcom naleje 90 ml destilovanej vody. Obsah sa dôkladne premieša tyčinkou a nechá stáť 5 min za občasného premiešania. Celý obsah kadičky sa vyleje na skladaný filtračný papier Filtrak č. 390 (NDR). Priemer lievika je 10,0 cm. Prvý podiel filtrátu (asi 20 ml) je kalný, preto sa musí zachytiť do kadičky, v ktorej bola vzorka. Ďalší podiel filtrátu (aspoň 50 ml) sa zachytáva do čistej suchej 100 ml kadičky. Filtrát musí byť číry. Na Spekole sa nastaví vlnová dĺžka 420 nm a meria sa absorbanca oproti destilovanej vode v 1 cm kyvete. Kontrolu správnosti nastavenia Spekolu urobíme tak, že pripravíme 0,025 % roztok pretaveného $K_2Cr_2O_7$ a zameriame oproti vode. Absorbanca v 1 cm kyvete je 0,374. Ak sa nameraná hodnota líši, treba prístroj správne nastaviť podľa návodu na obsluhu prístroja (Nastavenie vlnových dĺžok, kap. 5.4).

Odporúčame urobiť dve paralelné stanovenia, ktorých hodnoty absorbancie sa nemajú líšiť od priemernej hodnoty viac ako 0,005 pri absorbancii do 0,2; 0,01 pri absorbancii do 0,4. V opačnom prípade treba urobiť tretie paralelné stanovenie.

Štatistické hodnotenie [6] výsledkov sme urobili podľa vzťahov:

$$M' = \pm \frac{2s}{\bar{x}} \cdot 100 ,$$

kde M' je miera presnosti metódy vyjadrená v %, 2 — koeficient pravdepodobnostného integrálu normálneho rozdelenia náhodných chýb pri 5 % hladine významnosti, s — smerodajná odchýlka, \bar{x} — priemerná hodnota.

$$s = kn \cdot R ,$$

kde kn je tabelárna hodnota, R — rozpätie súboru.

Výberový korelačný koeficient r sme počítali podľa vzťahu

$$r = \frac{S(x - \bar{x}) \cdot (y - \bar{y})}{\sqrt{S(x - \bar{x})^2 \cdot S(y - \bar{y})^2}}$$

kde x sú namerané hodnoty absorbancií, y — namerané hodnoty senzorických údajov, S — suma rozdielov nameraných hodnôt a priemeru.

Na testovanie korelačných koeficientov sme použili t test

$$t = \frac{r\sqrt{n-2}}{1-r^2},$$

kde n je počet meraní, r — korelačný koeficient.

Hodnota t sa porovnáva s tabelárnou hodnotou t_p . Ak $t > t_p$, potom korelačný koeficient sa významne líši od nuly, t. zn., že medzi sledovanými veličinami je korelačná závislosť.

Výsledky a diskusia

Pri vypracovaní objektívnej metódy na stanovenie farby rajčinových pretlakov sme vychádzali z faktov, že farba týchto produktov je daná kvalitou a obsahom karotínoidných farbív suroviny. Nesprávne vedeným technologickým procesom sa však môžu vytvoriť hnedé produkty, ktoré negatívne ovplyvňujú výslednú farbu finálneho produktu. Ide najmä o zložité produkty tzv. Maillardových reakcií a iných typov neenzymatického hnednutia, ktorých tvorba závisí od viacerých činiteľov, ako je obsah voľných aminokyselín, cukrov, karbonylových zlúčenín, amínov, teplota spracovania a skladovania pretlakov. Keďže obsah hnedých produktov rozhodujúcou mierou ovplyvňuje nežiadúcu farbu rajčinových produktov, zamerali sme sa na sledovanie týchto látok.

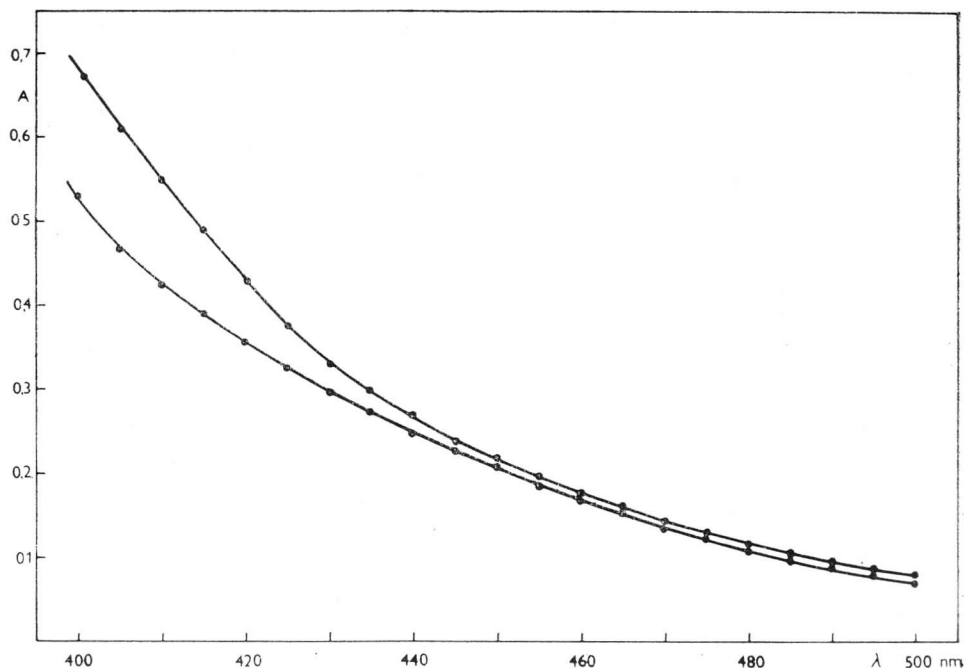
Voľba optimálnej vlnovej dĺžky

Pre správne hodnotenie farby roztokov treba nájsť vhodné absorpčné maximum. To, že spektrum vo vode rozpustných farebných látok rajčinových pretlakov nevykazuje prakticky nijaké maximum absorpcie svedčí o tom, že vodný roztok obsahuje zmes farebných látok rozličnej vlnovej dĺžky, ktoré sa prejavajú výslednou žltohnedou farbou (obr. 2). Na meranie absorpcie sme zvolili vlnovú dĺžku 420 nm, pretože absorpcia je pri tejto vlnovej dĺžke relatívne vysoká, čo zlepšuje presnosť odčítania. Kratšia vlnová dĺžka nie je vhodná, pretože citlivosť prístroja Spekol v tejto oblasti klesá. V prípade opotrebovania fotočlánkov sa nedá nastaviť maximálna výchylka na galvanometri bez použitia prídavného zosilňovača. Okrem toho v niektorých prácach sa pri meraní podielu rozpustného vo vode táto vlnová dĺžka odporúča a zdôvodňuje. Preto sme pri ďalších meraniach používali zásadne vlnovú dĺžku 420 nm.

Stabilitu vyextrahovaných farebných látok sme sledovali v časovej závislosti. Výsledky ukazujú, že v časovom intervale, ktorý je na meranie absorpcie optimálny (do 2 h), nedochádza prakticky k nijakým zmenám absorpcie. To má výhodu v tom, že pri sériových meraniach väčšieho počtu vzoriek netreba úzkostlivo dbať na odčítanie hodnoty v určitom časovom limite.

Extrakcia a čistenie extraktu

Z preskúšaných spôsobov extrakcie vo vode rozpustných farebných látok sa ukázal optimálny ten, pri ktorom sa odvážená vzorka (10 g) zmiešala s destilovanou vodou (90 ml) a počas 5 min občas premiešala. Hodnota absorpcie



Obr. 2. Spektrum vo vode rozpustných farebných látok rajčínových pretlakov (dve rozličné vzorky).

sa nezmenila ani dlhším státím ani intenzívnejším miešaním. Pri čistení extraktu sme preskúšali centrifugáciu vzorky, čírenie vzorky Carrezovými činidlami a jednoduchú filtráciu. Optimálne výsledky poskytla jednoduchá filtrácia cez hustý skladaný filter Filtrak č. 390 (NDR). Vzorka rýchle filtrovala, prvých 20 ml sa vylialo a potom bol filtrát číry, vhodný na meranie.

Reprodukovateľnosť metódy

Optimálny postup sme využili na zistenie reprodukovateľnosti metódy. Výsledky rozličných vzoriek sme štatisticky zhodnotili a vypočítali mieru presnosti. Na 5 % hladine významnosti sa výsledky pohybovali medzi $\pm 0,5$ do $\pm 3,5$ %, čo svedčí o dobrej reprodukovateľnosti stanovenia vo vode rozpustných farebných látok rajčínových pretlakov touto metódou.

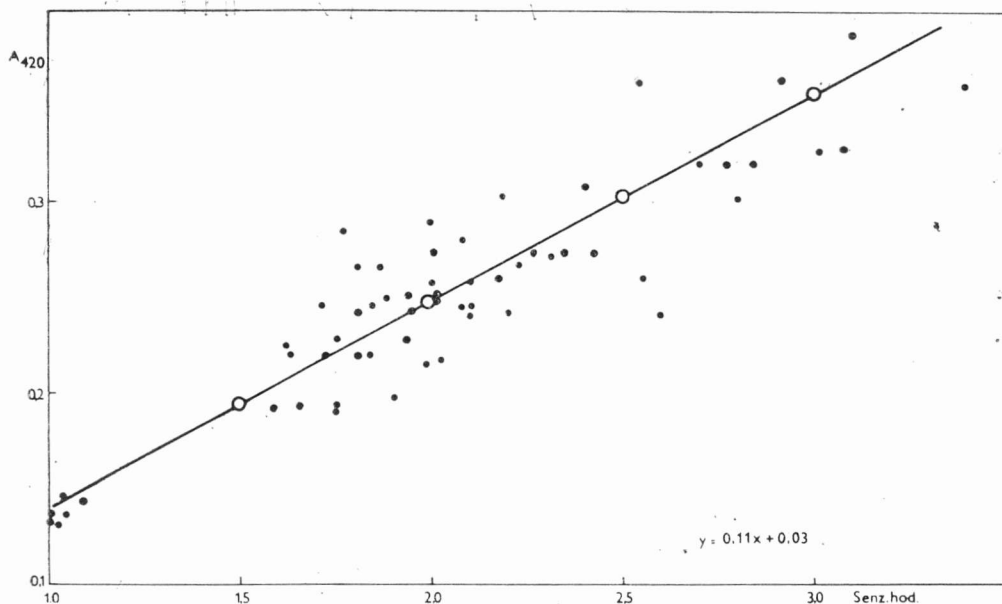
Korelácia medzi senzorickými a objektívnymi hodnotami

Pri objektivizácii zmyslového hodnotenia sa musí vychádzať z predpokladu závislosti medzi komplikovaným systémom vnímania posudzovaného kvalitatívneho znaku a objektívne zisteným údajom fyzikálnochemického merania.

Pritom nemusí objektívna hodnota vyjadrovať senzorický vnem, ale musí byť s ním v korelačnej závislosti. Preto sme zmyslové hodnoty korelovali s absorbanciami vo vode rozpustných farebných látok pri 420 nm.

Zo štatistického súboru hodnotenia absorbancie od zmyslového hodnotenia rajčínových pretlakov vyplýva, že korelačný koeficient $r = 0,766$, čo je vcelku priaznivá hodnota a svedčí o pomerne dobrej závislosti absorbancie od senzorických hodnôt. Vysokú preukaznosť dokazuje t test, pretože vypočítaná hodnota $t = 24,1$ je oveľa vyššia ako tabelárna hodnota $t_p = 1,960$ na 5 % hladine významnosti.

Z nameraných hodnôt sme vypočítali regresnú priamku závislosti absorbancie A_{420} od zmyslových hodnôt, ktorá má tvar $y = 0,11x + 0,03$. Výsledky nameraných a vypočítaných hodnôt sú na obrázku 3.



Obr. 3. Závislosť absorbancií A_{420} od senzorických hodnôt.

Triedenie výrobkov do akostných skupín

Na základe získaných poznatkov sa ukazuje prijateľné triediť v praxi rajčínové pretlaky podľa absorbancie takto:

- Akostná skupina A — hodnoty nižšie ako 0,20,
- B — v rozsahu od 0,20 do 0,30,
- Ca — v rozsahu od 0,30 do 0,40,
- Cb — hodnoty nad 0,40.

Variabilita vo vode rozpustných farebných látok v rajčínových pretlakoch kolíše v závislosti od stupňa homogenizácie pretlakov, pricukrovania a technológie spracovania najmä tepelných režimov pri sterilizácii, chladení a skladovaní produktov. Navrhovaná metóda hodnotenia farby pretlakov meraním absorbancie poskytuje lepšie výsledky pri hodnotení čerstvo vyrobených produktov ako dlhšie skladovaných. Preto sa dá využiť najmä pri medzioperačnej kontrole.

Súhrn

Vypracovala sa objektívna fotometrická metóda na hodnotenie farby rajčínových pretlakov pomocou vo vode rozpustných farebných látok. Metóda je rýchla, jednoduchá, vhodná na medzioperačnú kontrolu v závodoch.

Čas jedného stanovenia je asi 60 min, pri sériovej práci 1 pracovník urobí 20 i viac stanovení za smenu. Presnosť metódy je $\pm 0,5$ až $\pm 3,5$ % z priemernej hodnoty. Výsledky sa štatisticky hodnotili. Korelačný koeficient je 0,766, t test 24,1, čo svedčí o preukaznosti závislosti medzi zmyslovým a objektívnym hodnotením. Navrhuje sa zatriedovať výrobky do akostných skupín A, B, Ca a Cb na základe absorbancií vo vode rozpustných farebných látok.

Literatúra

1. FRANCIS, F. L. — CLYDESDALE, F. M.: Food Prod. Dev., 3, 1969, s. 6.
2. MOLČAN, R.: Stanovenie farebných štandardov pre vybrané druhy konzervárenských a liehovárenských výrobkov. Záverečná správa VÚ LIKO, Bratislava 1965.
3. DRDÁK, M. — PRÍBELA, A. — PETRÍKOVÁ, D.: Bull. VÚP, XVIII/4-1979 s. 7.
4. DRDÁK, M. — BIELICKÁ, D., PRÍBELA, A.: Prům. Potr., 28, 1977, s. 529.
5. PRÍBELA, A. a spol.: Vypracovanie objektívnej metódy na hodnotenie farby rajčínových pretlakov. Záverečná správa VÚ LIKO, Bratislava, CHTF, 1978.
6. ECKSCHLAGER, K.: Chyby chemických rozborů. Praha, SNTL 1972.

Фотометрическое определение цвета томатных паст

Резюме

Был разработан объективный фотометрический метод для оценки цвета томатных паст с помощью в воде растворимых цветовых веществ. Метод скорый, простой, удобный для между-оперативного контроля на заводах.

Время одного определения приблизительно 60 минут, в серийной работе 1 работник сделает 20 и выше определений в смену. Точность метода $\pm 0,5$ до $\pm 3,5$ % из среднего значения. Результаты были статически оценены. Коэффициент корреляции 0,766, t тест 24,1, что убедительно свидетельствует о зависимости между чувственной и объективной оценкой. Предлагается рассортирование продуктов в качественные группы А, В, С_а и С_б на базе абсорбаций в воде растворительных цветовых веществ.

Photometric determination of tomato paste colour

Summary

The objective photometric methods for evaluation of tomato paste colour through in water soluble colour substances was elaborated. The method is quick, simple, suitable for interoperation control in plants.

The time of one determination about 60 min, at serial production 1 worker performs 20 and more determinations in the shift. The method precision is ± 0.5 to $\pm 3.5\%$ from average value. The results were evaluated statistically. The correlation coefficient is 0.766, *t* test 24.1 what gives conclusive evidence of dependence between sensuous and objective evaluation. It was proposed to sort the products into qualitative groups A, B, Ca and Cb on the basis of absorbtions of in water soluble colour substances.