

X. Erdélyi Tudományos Diákköri Konferencia

Kolozsvár, 2007. május 26–27

**Vöröskáposztalé tartalmú természetes indikátor
jellemzése és analitikai alkalmazhatósága**

Szerző:

Albert Emőke

Babeş- Bolyai Tudományegyetem,
Kémia és Vegyészmérnöki Kar,
Kémia szak, III. év

Vezető tanár:

dr. Darvasi Jenő

Babeş- Bolyai Tudományegyetem,
Kémia és Vegyészmérnöki Kar,
Analitika kémia tanszék

Bevezetés

A virágok ezerféle színben pompáznak és a gyümölcsök színe is igen változatos. A növényi festékanyagoknak színezékként való használata hosszú időkre nyúlik vissza. A régi korokban az alkimisták is foglalkoztak növényi színekkel, sőt már az ősember is használta az erős színű növények nedvét festékanyagként. 1682-ben *Nehemia Grew* angol természetkutató kísérletezett azzal, hogy forró vízzel és alkohollal kivonja a növények festékanyagait. Később felfedezték, hogy a legtöbb vörös, lila, kék és sárga gyümölcs- és virágszín egymáshoz hasonló vegyületek okozzák [1,2]. A növényvilágban mintegy 750 különböző felépítésű, nem fotoszintetikus pigmenteket ismernek. Ide tartoznak a flavonok, flavonolok, antocianidinek, kalkanok, auronok.

A növényi színezékek többnyire nem stabilak, fény hatására vagy a pH változásával módosulnak. Különböző kémhatások módosítják a színezetet, színintenzitást. A hővel szembeni ellenállóképességük, illetve tárolhatóságuk is különböző.

Rég ismeretes sok növény indikátor jellege, mint pl.: meggy, retek, bodza, ribizli, málna, rózsa, szőlő, paradicsomhéj, piros –almahéj, lila hagyma, cékla, vöröskáposzta, sárgarépa, csipkebogyó, narancshéj, vörös rózsa virága, vörös muskátlivirág [1]. A vöröskáposzta könnyen hozzáférhető növény, festékanyaga gazdaságosan előállítható, és környezetbarát. Mivel az eddigi kutatások szerint a vöröskáposzta- kivonat jól használható indikátornak [1,2], ezért ezt választottuk tanulmányozásunk tárgyául. A kísérleti eredmények a diák-laboratóriumi gyakorlatok során alkalmazhatók és segítségükkel pH meghatározások végezhetők és sav-bázis egyensúlyok tanulmányozhatók.

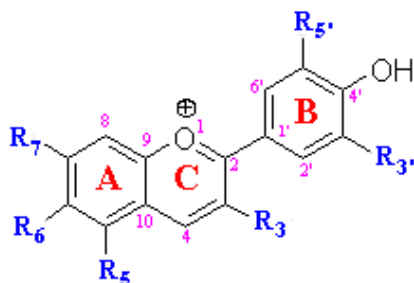
A növények festékanyagai

A **flavonoidok**, Geissman 1952-ben nevezte el és tanulmányozta őket. Többnyire sárga színűek, innen ered nevük is (sárga latinul flavus). Szerkezetük a 2-fenil-benzopiránból vezethető le. Egymástól a flavonoid csoporthoz kapcsolódó hidroxil-, és metoxi-csoportok számában különböznek. A növényekben rendszerint cukorhoz kötve, glikozidok formájában fordulnak elő. A cukormentes flavonoidokat aglikonnak nevezzük. A glikozidáció a sejtnedvben oldhatatlan aglikonok oldhatóságát javítja, valamint stabilitásukat fenntartja.

A **flavonok és flavonolok** közé, ha csak az aglikont számítjuk, mintegy 280 különböző vegyület tartozik. A flavon alapvázhhoz metoxi- és szénhidrogéncsoportok kapcsolódnak. A leggyakoribb flavonolok a kempferol, a kvercetin és miricetin.

Az **antocianinok** vagy **antociánok** a növényvilágban igen elterjedt vegyületek, amelyek virágok, gyümölcsök, egyes esetekben levelek szemet gyönyörködtető színét adják. Anyagcseretermékek, melyek a sejtnedvben gyűlnek össze. Kémiai összetételüket illetően glikozidok, két eltérő szerkezeti elemből épülnek fel: egy önmagában színes antocianidinből, és egy vagy két önmagában színtelen cukorrészből. A cukorrész az antocianidinrészhez glikozidkötéssel kapcsolódik. Az aglikon a tulajdonképpeni színezőanyag. Az antocianinok esetén az aglikont antocianidinnek nevezzük. A természetben mindig cukorhoz kötve fordulnak elő. A cukorrész javítja a szíanyagok oldhatóságát és a bomlást részben megakadályozza, ugyanis az antocianinok fény és hő hatására könnyen elbomlanak.

Az antocianidinek oxigéntartalmú heterociklikus vegyületek (flaviliumsók), a 2- fenil-2-en-benzopirán származékai, melyek több hidroxil-, illetve metoxi csoportot tartalmaznak a benzolgyűrűkön vagy az O-heterociklusos gyűrűn. Mivel sósavas közegben nyerik ki az antocianinokat, ezért gyakran klorid alakban írják fel őket. Azonban a természetben a flaviliumkationok (1.ábra) szerves savak anionjaival kapcsolódnak.



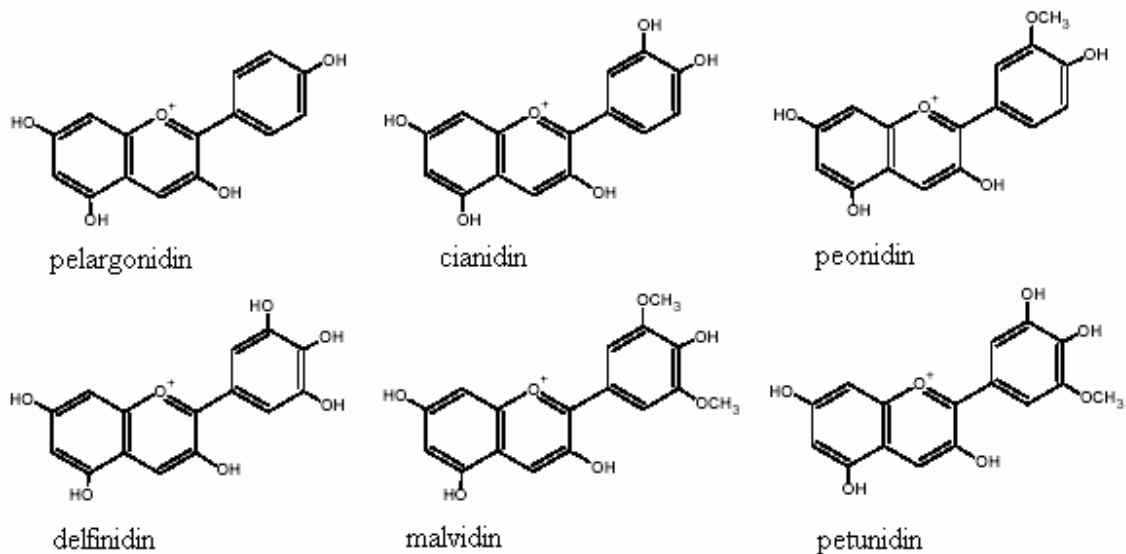
1.ábra. Flaviliumkation

Az antocianidinek egymástól a flaviliummaghoz kapcsolódó hidroxil-, és metoxi-csoportok számában különböznek. A látható színt sohasem egyetlen vegyületnek köszönhetjük, hanem különböző arányban jelenlevő, eltérő szerkezetű antocianinok alakítják ki [1, 2]. 18 különböző antocianidin ismert, de közülük csupán 6 fordul elő közösen a növényekben. A legfontosabb antocianidinek a következők: pelargonidin, cianidin, peonidin, delfinidin, malvidin és petunidin. Ez utóbbiaknak a növények ehető részében való eloszlása : cianidin (50%),

pelargonidin (12%), peonidin (12%), delphinidin (12%), petunidin (7%) és malvidin (7%). A természetben való előfordulása a három nem metilezett antocianidinnak (cianidin, delphinidin, és pelargonidin) a leggyakoribb. A cianidin a leggyakrabban előforduló aglikon, a gyümölcsök mintegy 90%-ában megtalálható [3].

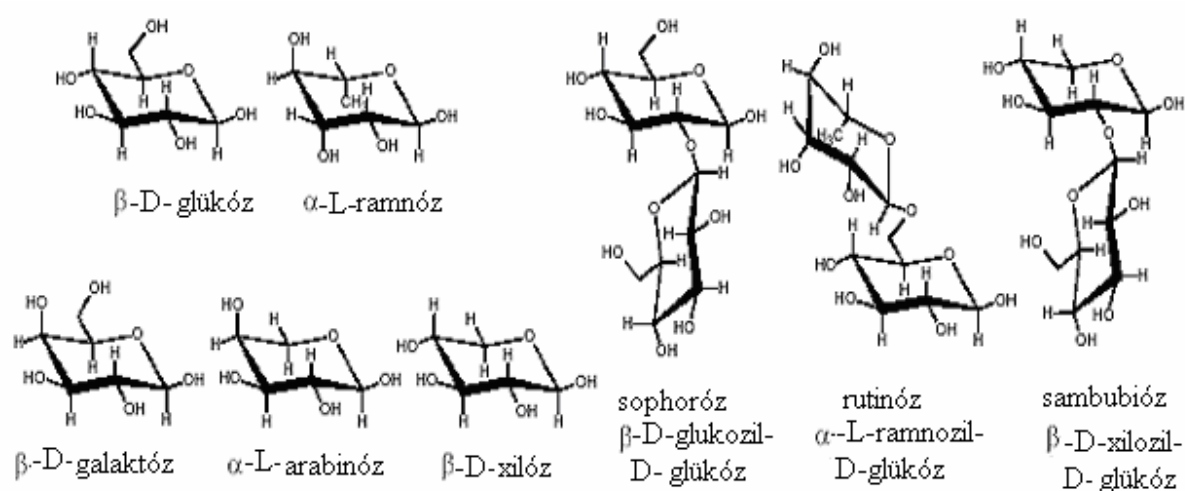
I. táblázat. Antocianidinek

antocianidin	R a 3,5,6,7,3',5' helyzetben	szín
pelargonidin	OH OH H OH H H	narancssárga
cianidin	OH OH H OH OH H	narancs- piros
delphinidin	OH OH H OH OH OH	kék- piros
peonidin	OH OH H OH OMe H	narancs- piros
petunidin	OH OH H OH OMe OH	kék- piros
malvidin	OH OH H OH OMe OMe	kék- piros
apigeninidin	H OH H OH H H	narancssárga
luteolinidin	H OH H OH OH H	narancssárga
tricetinidin	H OH H OH OH OH	piros
aurantinidin	OH OH OH OH H H	narancssárga
6-hidroxi-cianidin	OH OH OH OH OH H	piros
6-hidroxi-delphinidin	OH OH OH OH OH OH	kék- piros
rosinidin	OH OH H OMe OMe H	piros
hirsutidin	OH OH H OMe OMe OMe	kék- piros
5-metil-cianidin	OH OMe H OH OH H	narancs- piros
pulchellidin	OH OMe H OH OH OH	kék- piros
europinidin	OH OMe H OH OMe OH	kék- piros
capensinidin	OH OMe H OH OMe OMe	kék- piros

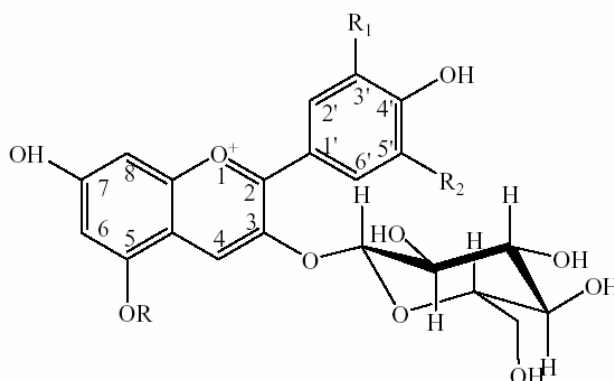


2.ábra. A hat legfontosabb antocianidin

Az antocianinokat a szerkezetükben jelenlevő szénhidrát részek száma szerint osztályozzák. A monoglikozidokban a cukor-rész elsősorban az aglikon 3-OH csoportjához kapcsolódik. Azokat az antocianinokat, melyek 3'- és 4'- pozícióban tartalmazzák a glikozid kötést, (anélkül, hogy C- 3 helyzetben is lenne) a kék virágokban (*Nymphaea caerulea*), és a vörös hagymában (*Allium cepa* L.) azonosították. A diglikozidokban két monoszacharid kapcsolódik az antocianidin 3-OH, és 5-OH csoportjához, vagy ritkán a 3-OH és 7-OH csoportokhoz, de az is előfordulhat, hogy mindkét monoszacharid a C-3-hoz kapcsolódik. A triglikozidokban a monoszacharidok oly módon kapcsolódnak az aglikonhoz, hogy kettő közülük a C-3, és egy a C-5, vagy C-7 helyzetbe kötődik. Három darab monoszacharid molekula lineáris, vagy elágazó szerkezetű kapcsolódása révén létrejövő triszacharid molekula szintén C-3 helyzetben kötődik az aglikonhoz. A 3', 4', 5'- helyzetekben való glikozid képződés szintén lehetséges. Az antocianinok szerkezetében leggyakrabban előforduló cukrok monoszacharidok, a következő gyakorisági sorrendben: glükóz, ramnóz, galaktóz, arabinóz és xilóz. Az antocianinokban leggyakrabban előforduló di-, és triszacharidok a következők: rutinóz, sophoróz, sambubióz, és glükorutinóz [4].



3.ábra. Antocianinok szerkezetében gyakran előforduló szénhidrátok



4.ábra. Antocianidinek glükózzal képezett mono-, ill. diglikozidjának általános szerkezeti képlete

Antocianidin 3-glikozid, R = H; Antocianidin 3,5-diglikozid, R = glükóz

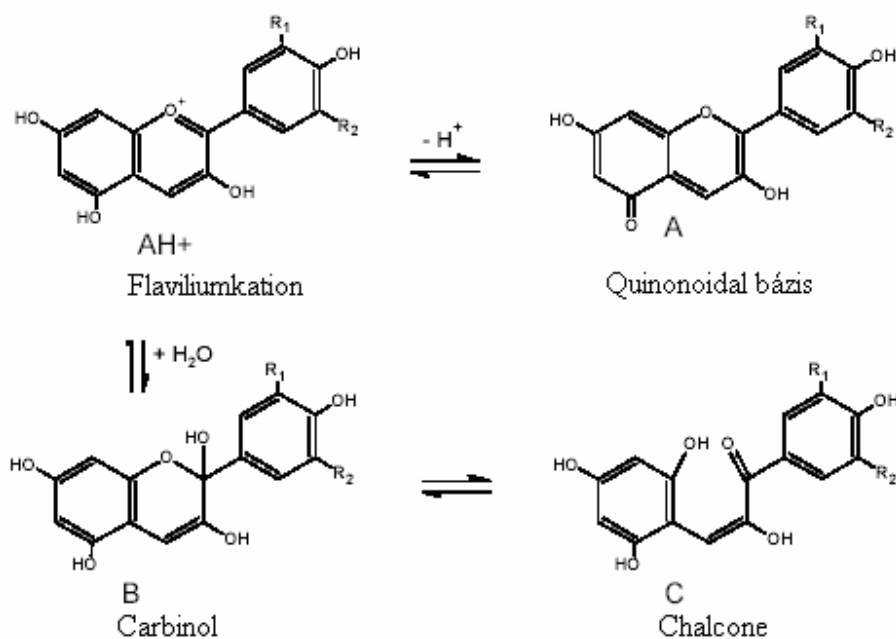
Antociánok, mint indikátorok

Mivel az antocianinok színüket a közeg pH-jának függvényében változtatják, lehetőség nyílik ezen növényi színezékeknek természetes indikátorként való felhasználására. Indikátor jellegük abból adódik, hogy a hidrogénion koncentráció változásával megváltozik az elektronszerkezetük, aminek következtében más-más lesz a fényel szembeni viselkedésük. Teljes pH-skálát készítve antociánoldattal, jellemző színsorozatot kaphatunk, amihez ismeretlen pH-jú antociánoldatot hasonlítva, megállapíthatjuk annak hidrogénion- koncentrációját [2].

Az antocianinok stabilitása savas közegben jóval nagyobb, mint bázikus közegben. Ezen természetes színezékek hatalmas színskálát mutatnak 1-14-es pH tartományban.

Vizes savoldatban az antocianinok négy fő egyensúlyi formában vannak jelen: quinonoidal A bázis, AH⁺ flavilium kation, B carbinol, vagy pszeudobázis, C chalcone (5. ábra). Erősen savas közegben (pH 0.5) a piros színű flavilium kation az egyetlen jelenlevő egyensúlyi forma. A pH növelése a flavilium kation koncentrációjának, valamint színintenzitásának csökkenését vonja maga után, ugyanis a víz (nukleofil reagens) a flavilium kationt a szintelen carbinol formává hidratálja. A carbinol forma elveszítette az A és B gyűrűk közti konjugált kettes kötést, ezért nem abszorbeálja a látható fényt. Ugyanakkor a flavilium kation gyors deprotonálódása a pH értékének növekedését eredményezi, miáltal a színes quinonoidal forma koncentrációja nő. Ha a pH értéke tovább növekszik, a carbinol forma a gyűrű felbomlása révén a szintelen chalcone-á alakul át.

Az antocianinok színének változását a pH függvényében az antocianinok négy formájának egyensúlya határozza meg, melyek közül az AH⁺ flavilium kation a legstabilabb és legszínesebb spéciesz [4].



5.ábra. Az antocianinok négy fő egyensúlyi formája vizes közegben

Az élelmiszeriparban kék ibolya és vörös színezésre gyakran használnak antocián származékokat. Az antocianinok és antocianidinek a természetes színezékek egy nagy csoportját képviselik. Az élelmiszer- adalékanyagok táblázatában ezeket a színezékeket az E163-as jelöléssel látták el. Széles körben alkalmazzák színezékként, bár eléggé instabilak. Színhatásuk nagy mértékben függ a közeg pH-jától (színük a sejtnedv kémhatásától függően más és más). Színintenzitásukat a hőmérséklet, illetve fényviszonyok is befolyásolják. Az egészségre nézve ártalmatlanok. Főként szőlőből és vöröskáposztából nyerik őket.

Adalékanyagként leggyakrabban használt színezékeket a II. táblázat tartalmazza [5]:

II. táblázat. Színezékek

E-szám	Név	Jellemzői	Hatás, következményei Megjegyzés
100	Kurkumin	természetes sárga	- az indiai konyha évezredek óta használja
102	Tartrazin	szintetikus sárga azofesték	- allergia, asztma, daganat - megengedett maximális szint 600 mg/kg - Ausztriában, Svájcban tiltott, Németországban korlátozott
104	Kinolinsárga	szintetikus sárga	- egyes országokban nem használható
110	Napsárga FCF Narancssárga sárga S	szintetikus narancssárga azofesték	- allergia főleg aszpirin érzékenyeknél - daganat (vesedaganat), hörgőgörcs - megengedett maximális szint 400 mg/kg - cukordrazsé, rágógumi adalékanyaga
120	Kárminsav (Cochénille)	vörös	- veszélyes adalékanyag, allergia - állati eredetű
122	Azorubin Karmazsin	szintetikus vörös azo-származék	- allergia, pajzsmirigydaganat - vérkép módosulás, nyirokrendszer és hasnyálmirigy károsodás (állatkísérletek) - megengedett maximális szint 200 mg/kg - egyes országokban tiltott - felhasználják: édesipari termékek, tartós lisztesárúk tölteléke, süteményporok, üdítőitalporok pudingporok, vegyes lekvárfélék, mustár, joghurthabok, likőrök, szendvicsskrémek adalékanyagaként
123	Amaranth	szintetikus bordó festék	- allergia, daganatkeltő hatás - megengedett maximális szint 200 mg/kg - nem mindenütt engedélyezett (az USA-ban tiltott)
124	Kosnylvörös Ponceau 4R	szintetikus vörös azo-származék	- allergia (aszpirin érzékenyekben), hörgőgörcs - megengedett maximális szint 200 mg/kg - nem mindenütt engedélyezett, az USA-ban betiltották - felhasználják: édesipari termékek, tartós lisztesárúk tölteléke, süteményporok, üdítőitalporok pudingporok, vegyes lekvárfélék, mustár, joghurthabok, likőrök, szendvicsskrémek adalékanyagaként
127	Eritrozin	cseresznye-vörös, szintetikus, jódtartalmú festék	- daganat (pajzsmirigy), kromoszómakárosodás, allergia - idegrendszer működési zavarok (állatkísérletek), a hiperaktív gyerekeknel fokozott viselkedési zavarokat vált ki - megengedett maximális szint 200 mg/kg - felhasználják: édesipari termékek, tartós lisztesárúk tölteléke, süteményporok, üdítőitalporok pudingporok, vegyes lekvárfélék, mustár, joghurthabok, likőrök, szendvicsskrémek adalékanyagaként
131	Patentkék V tri-fenil-metán	szintetikus kék festék	- allergiát okoz, bőrgyulladás (esetenként rákkeltő) - megengedett maximális szint 200 mg/kg
132	Indigókármin	kék, szintetikus indigófesték	- allergia, rákkeltő (állatkísérlet) - megengedett maximális szint 200 mg/kg

E-szám	Név	Jellemzői	Hatás, következményei Megjegyzés
140	Klorofillzöld	természetes zöld	- nem ártalmas
142	Zöld S	szintetikus zöld	- USA-ban tiltott
143	Brillantzöld	zöld festékananyag	- idegrendszert károsító, rákkeltő
150a, b, c	Karamell féleségek	barna	- vérkép változás (állatkísérlet) - cukrok hevítésével állítják elő
150d	Ammónia karamell- szulfid	barna	- vérkép változás (állatkísérlet), nagyobb adagban görcsös állapot, rákkeltő hatás - Ausztriában csak a barna sör színezéséhez engedélyezett
151	Brillant-fekete BN	fekete-lila, szintetikus	- allergiát okoz - megengedett maximális szint 200 mg/kg - Ausztriában csak a kaviár színezéséhez engedélyezett, az USA-ban betiltották
154	Barna FK Kipper Barna	öt szintetikus anyag barna színű keveréke	- allergia, májkárosodás (állatkísérlet) - csak Angliában engedélyezett
160a	Karotinok	sárga, narancs- sárga, természetes	- ártalmatlan, A-provitamin - sárgarépből állítják elő
160b	Annatto (bixin)	sárga, vörös természetes	- allergia
160c	Kapszantin	vörös, narancssár- ga, természetes	- vörös-paprikából nyerik - húсок, tojás színezésére használják
160d	Likopin	vörös, természetes	- paradicsomból nyerik
160	Béta-apo-8'- karotinal	narancsvörös színezék	- természetben a narancsban és a paradicsomban található
161a	Flavoxantin	sárga természetes festék	- szinte minden növényben megtalálható
161b	Lutein	sárga természetes festék	- ártalmatlan - tojások színezésére használják - májkárosodás, szembántalmak
161g	Kantaxantin	narancssárga szintetikus	- kiegészítő anyagként bekeverik a baromfitáp- szerbe is (a tojássárga „természetes” színének beállításához ill. a csirke bőrének pigmentálásához), a „szépipar” barnítószerként alkalmazta, de használatát szembántalmakat okozó hatása miatt betiltották
162	Céklavörös, Betanin	vörös, lila, természetes	- céklából nyerik
163	Antocián	színe kéktől a vörösre a pH-tól függően	- ártalmatlan - szőlőből vagy vöröskáposztából nyerik
170	Kalcium- karbonát	fehér, ásványi anyag	- ártalmatlan - hordozó, csomósodást gátló
171	Titán-dioxid	fehér, ásványi pigment	- ártalmatlan, a szervezetben nem szívódik fel - cukorkák, drázsék, gyógyszerek fehérre festésé- hez használják
172	Vas-oxid, vas-hidroxid	sárga, vörös, barna	- ártalmatlan
173	Alumínium	ezüstszürke, fém	- Alzheimer kór - sütemények ezüst díszítésére használják
180	Litolubin BK	szintetikus, vörös	- különböző mellékhatást fejt ki a vesére, pajzsmi- gigyre, lépére és az immunrendszerre - csak sajtbevonat színezésére engedélyezett

Kísérleti rész

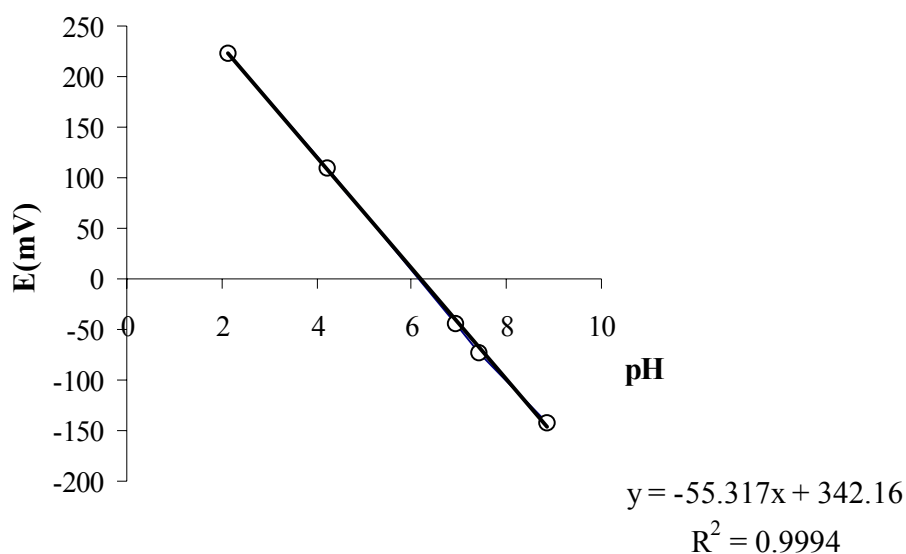
Kivonat készítése és tárolása

A natúr káposztalét centrifugálással nyertük, egy konyhai gyümölcsprés segítségével. Ezt követte a kivonat szűrése, az esetleges növényi rostok eltávolítása céljából. A kivonat egy részét 4 C° hőmérsékleten tároltuk, egy másik részét, hosszú távra lefagyasztottuk.

A natúr káposztalé pH meghatározása

A pH meghatározást elektródpotenciál méréssel végeztük. A méréshez kalibrált üvegelektrodát és ezüst -ezüstklorid referenciát használtunk.

Ismert pH-jú pufferoldatok elektródpotenciáljának ismeretében elkészített kalibrálási görbe (6.ábra) egyenlete alapján meghatároztuk a minta pH-ját. A méréseket 20 C°-on végeztük.



6.ábra. Kalibrálási görbe

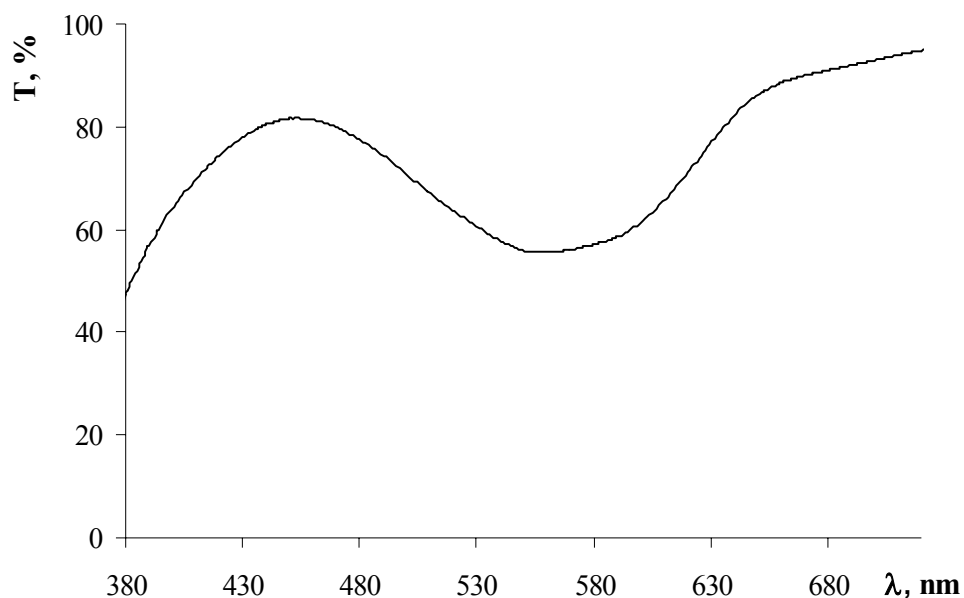
A natúr káposztalé pH-jának értéke 6.44, ami a semleges 7-es pH-hoz igen közeli érték.

Spektrofotometriás mérések

A kivonat spektrális jellemzőit a transzmittancia spektrumok alapján határoztuk meg. A szilárd hordozóra felvitt kivonat esetében reflektancia méréseket alkalmaztunk $0/45^\circ$ geometriában, spektrofotométer, valamint szkener felhasználásával. A méréseket a látható spektrális tartományban egy SFA típusú konkáv diffrakciórácsos diódasoros spektrofotométerrel végeztük. A transzmittancia mérésekhez 1 cm-es mérőcellát használtunk és referenciaként desztillált vizet. A reflektancia mérések esetében referenciának BaSO_4 -ot használtunk.

A vöröskáposzta kivonat transzmittancia spektruma

A kivonatot 1:25 arányban hígítottuk desztillált vízzel, majd 380–720 nm hullámhossztartományban lemértük az oldat transzmittanciáját.



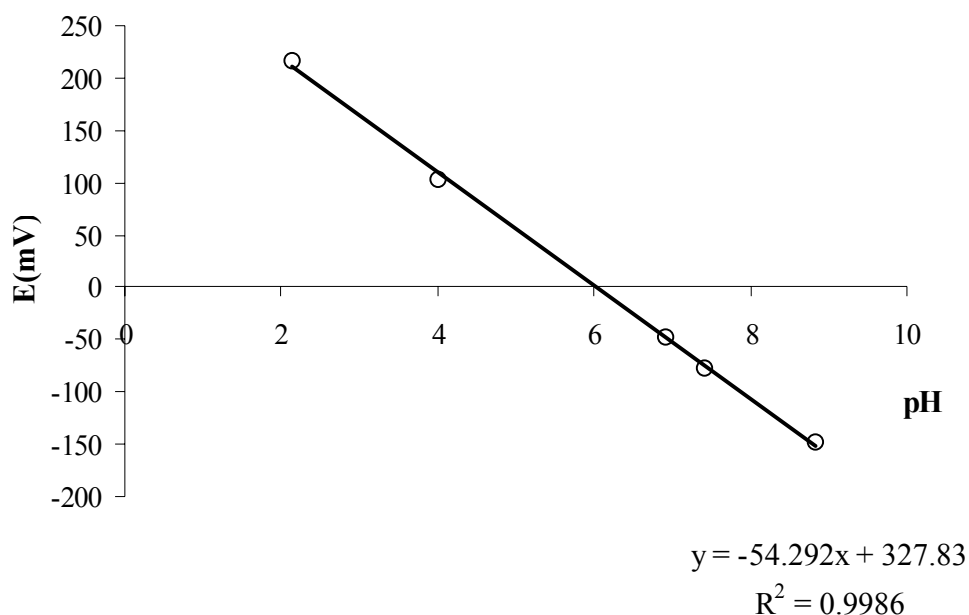
7. ábra. Vöröskáposzta kivonat transzmittancia spektruma

A spektrumot tanulmányozva látható, hogy a káposztalé fényelnyelése látható tartományban 550 nm körül a legnagyobb, 450 nm körül jobban és 670 nm felett nagymértékben áttereszt.

A színváltozás tanulmányozása

A kivonatot 1:10 arányban hígítottuk desztillált vízzel. A minta színe kék volt. Egy csepp HCl oldat (1 M) hozzáadásakor színe pirosra változott. Ha egy csepp NaOH oldatot (1 M) adtunk ugyanolyan mennyiségű mintához zöld, három csepp esetén sárga színt kaptunk.

Az ily módon nyert különböző kémhatású oldatok pH-ját szintén elektródpotenciál méréssel határoztuk meg. A méréseket 22 C°-on végeztük. A 8. ábra a kalibrálási görbét, a III. táblázat a kapott pH-értékeket tartalmazza.



8. ábra. Kalibrálási görbe

III. táblázat. Szín és pH változás

oldat	szín	pH
minta	kék	6.636889
minta+ HCl (1 csepp)	piros	2.177669
minta+ NaOH (1 csepp)	zöld	10.61538
minta+ NaOH (3 csepp)	sárga	12.66909

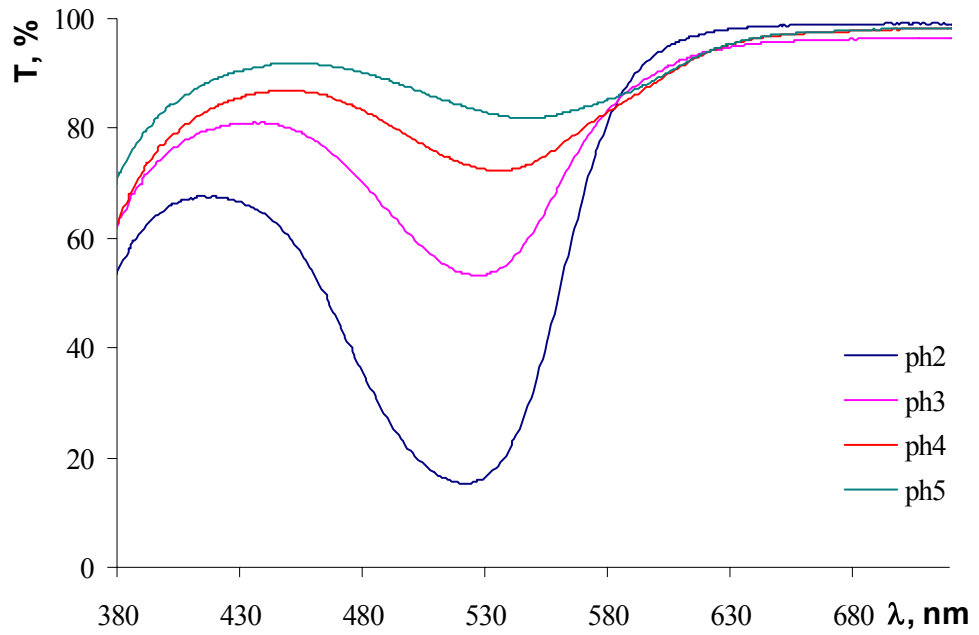
A fenti eredmények arra utalnak, hogy a vöröskáposzta kivonatnak két átcsapási tartománya is van, egy semleges, és egy lúgos közegben. A továbbiakban tanulmányoztuk az átcsapási tartományokat. Vizsgáltuk a transzmittancia és a reflektancia spektrumokat és az ezek alapján kiszámított CIELab színtér paraméterek változását, a pH függvényében. A pH értékek beállítását pufferoldatokkal valósítottuk meg.

Pufferoldatok előállítása

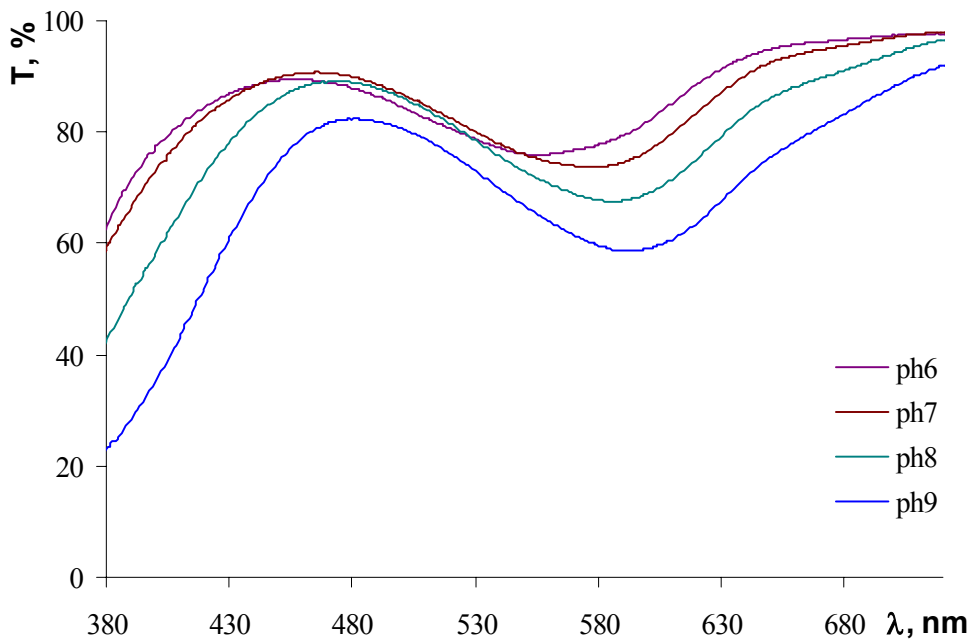
A használt pufferoldatok (2-13 pH) elkészítéséhez [6], 0.04M ecetsavat (CH_3COOH), 0.04M foszforsavat (H_3PO_3), 0.04M bórsavat (H_3BO_3) és 0.2N nátrium-hidroxidot (NaOH) használtunk. A meghatározott pH-jú oldatok elkészítésére a törzsoldatot (pH=1.76) az adott pH-nak megfelelő elektródpotenciál-érték eléréséig titráltuk NaOH -val. A pufferek pH értékeit elektródpotenciál méréssel ellenőriztük.

Oldatban lévő növényi kivonaton végzett vizsgálatok

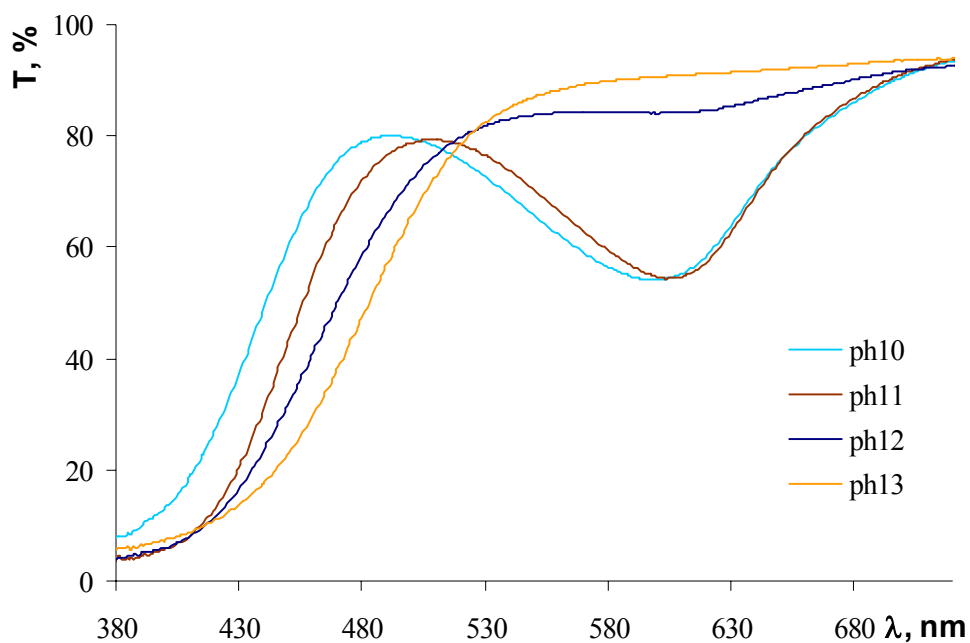
A különböző pH-jú puffer oldatok 4 ml-éhez 0.2 ml natúr káposzta kivonatot adtunk. Különböző színű oldatok keletkeztek. 5 percet vártunk, hogy beálljanak a színek, majd sorra lemértük a különböző pH-jú oldatok transzmittanciáját 380–720 nm hullámhossztartományban. A 9., 10., 11. ábrák a transzmittancia spektrumokat tartalmazzák savas, semleges és bázikus tartományban.



9.ábra. Transzmittancia spektrumok a 2–5 pH intervallumban

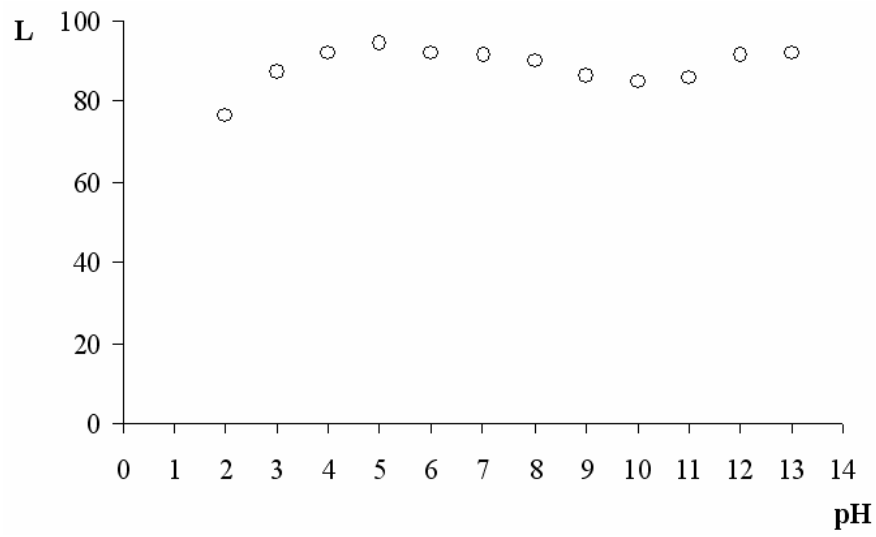


10.ábra. Transzmittancia spektrumok a 6–9 pH intervallumban

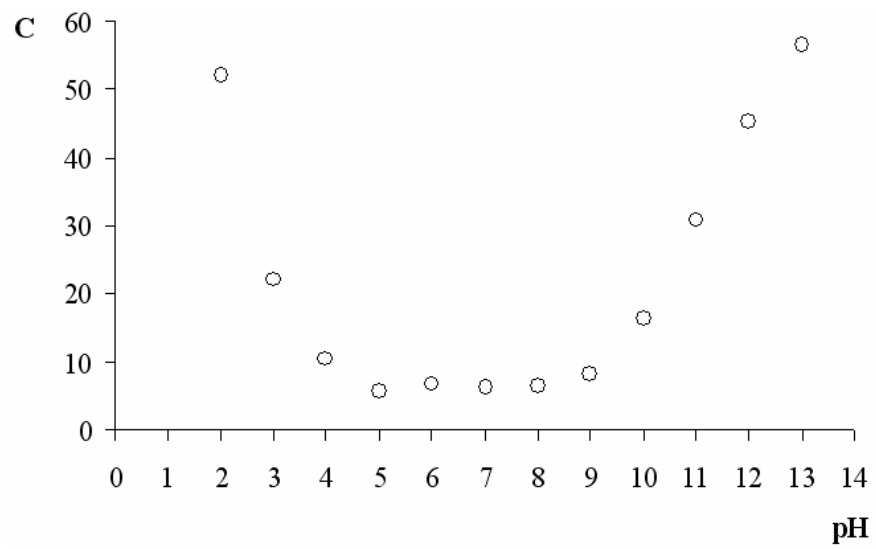


11. ábra. Transzmittancia spektrumok a 10–13 pH intervallumban

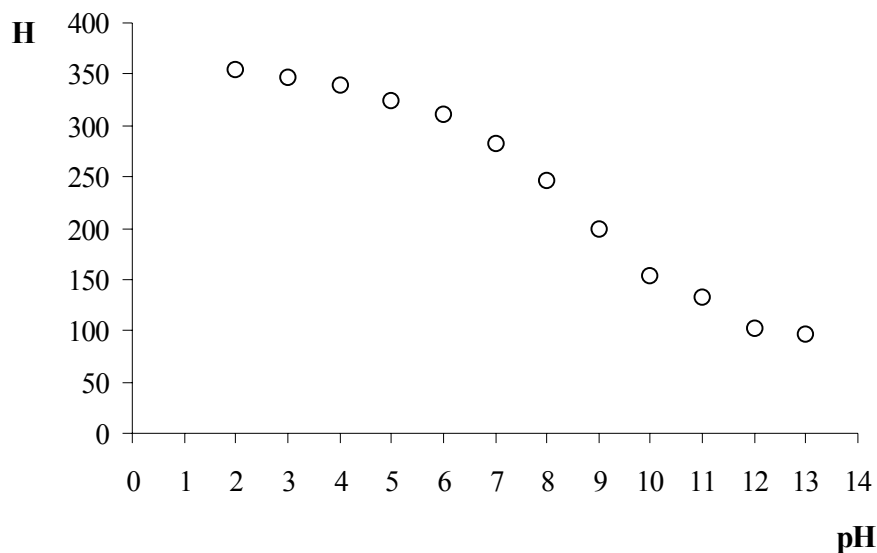
Az indikátorok színének jellemzésére kitűnően alkalmazhatók a CIE (Comission Internationale de l'Eclairage) által meghatározott színinger paraméterek. L , a és b a megközelítően egyenletes CIELab színingertér színparaméterei. Ezek a paraméterek kiszámíthatók az indikátor transzmittancia- (oldat esetén), ill. reflektancia (szilárd felület esetén) spektrális adataiból. A színezet, a telítettség és a világosság jellemzői a CIELab színingertérben a következők: L - világossági tényező, $C_{ab} = [a^2 + b^2]^{1/2}$ króma (a telítettség jellemzője), $h_{ab}^\circ = \arctg(b/a)$ CIELab színezeti szög [7]. A színingerösszetevőket 10° -os látómezőre és CIE D65 sugárzáseloszlásra számítottuk ki.



12.ábra. Vöröskáposztalé oldatok L világossági tényezőjének változása a pH függvényében



13. ábra. Vöröskáposztalé oldatok C telítettségének változása a pH függvényében



14. ábra. Vöröskáposztalé oldatok h_{ab}° színezetének változása a pH függvényében

A fenti ábrákat tanulmányozva látható, hogy az L világossági tényező a vizsgált pH tartományban csak kis mértékben változik, pH-tól való függése nem egyértelmű. Erősen savas közegben kisebb, semleges és semlegeshez közeli tartományban alig változik, míg erősen bázikus közegben megnő az értéke.

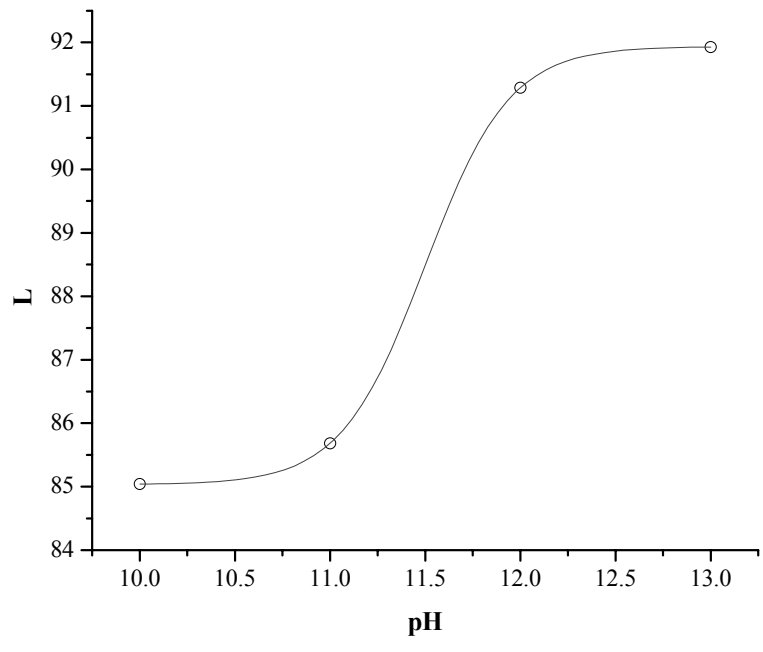
Az oldatok C_{ab} krómája (telítettsége) savas és bázikus tartományban nagy, míg semlegesben értéke kicsi, közel állandó.

A h_{ab}° színezeti szög szigmoid görbe szerint változik.

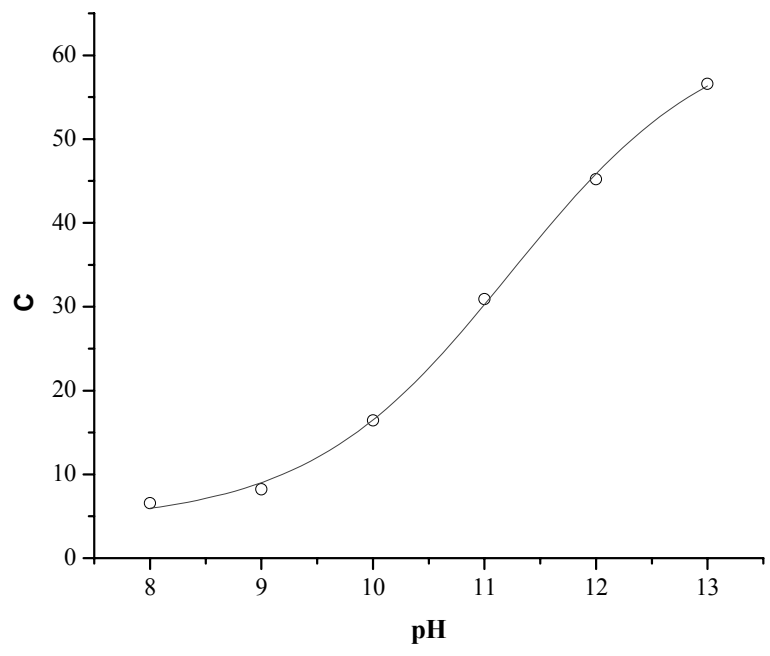
A világossági tényező, króma és a színezeti szög változása leírható egy szigmoid görbe segítségével amelynek egyenlete, Boltzmann függvényt alkalmazva felírható, ismerve az asszimptoták (A_1 és A_2) valamint az inflexiós pont koordinátáit (x_0):

$$y = \frac{A_1 - A_2}{1 + e^{(x-x_0)/dx}} + A_2$$

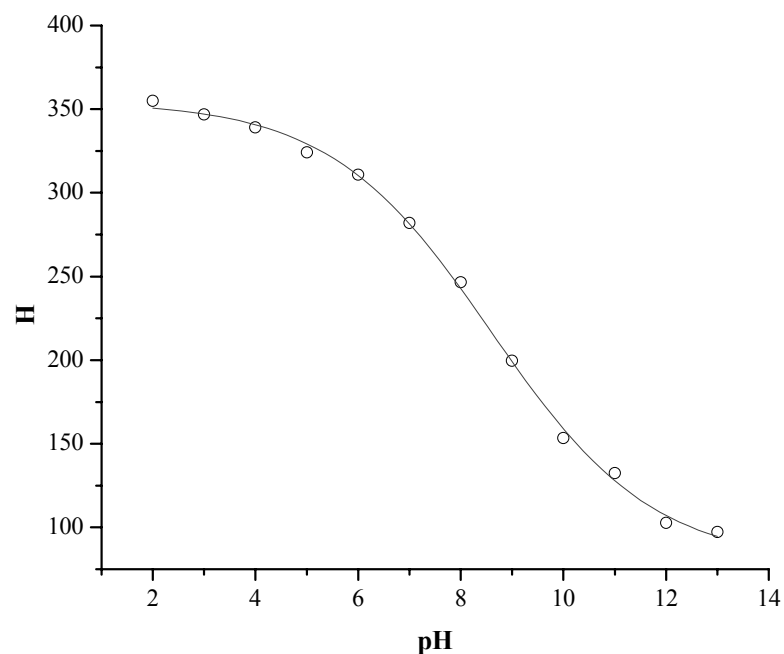
A 15., 16. és 17. ábrák e három paraméter változásának szigmoid görbével történő megközelítését tartalmazzák.



15. ábra. A világossági tényező szigmoid görbével történő megközelítése



16. ábra. A króma szigmoid görbével történő megközelítése



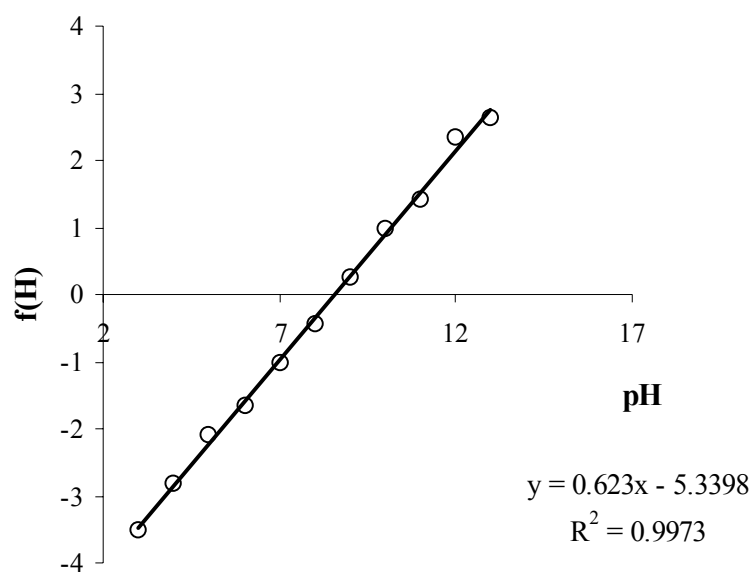
17. ábra. A színezeti szög szigmoid görbével történő megközelítése

A görbék linearizálásával kalibrálási egyeneseket kaphatunk, amelyek segítségével, ismerve a világossági tényező, a króma, vagy a színezeti szög értékét, meghatározható az oldat pH-ja.

Az alkalmazható linearizálási függvény a következő:

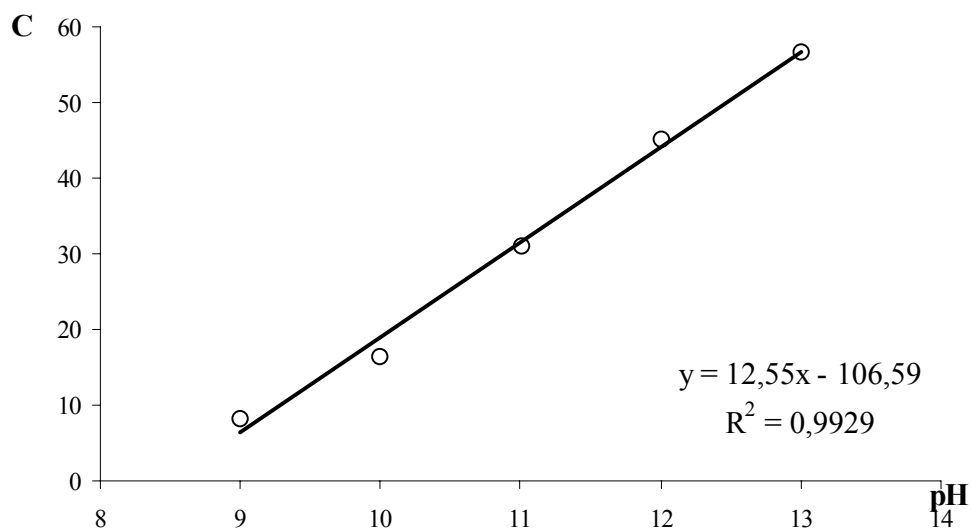
$$f(y) = \ln \frac{A_1 - y}{y - A_2} + k$$

Például linearizálva a színezeti szögre a következő görbét kapjuk:



18. ábra. Kalibrálási görbe a linearizált $f(H)$ függvény segítségével

Szűkebb pH intervallumokra a króma, illetve a világossági tényező értékei is felhasználhatók.



19. ábra. Kalibrálási görbe 9–13 pH intervallumban, a króma értékek felhasználásával

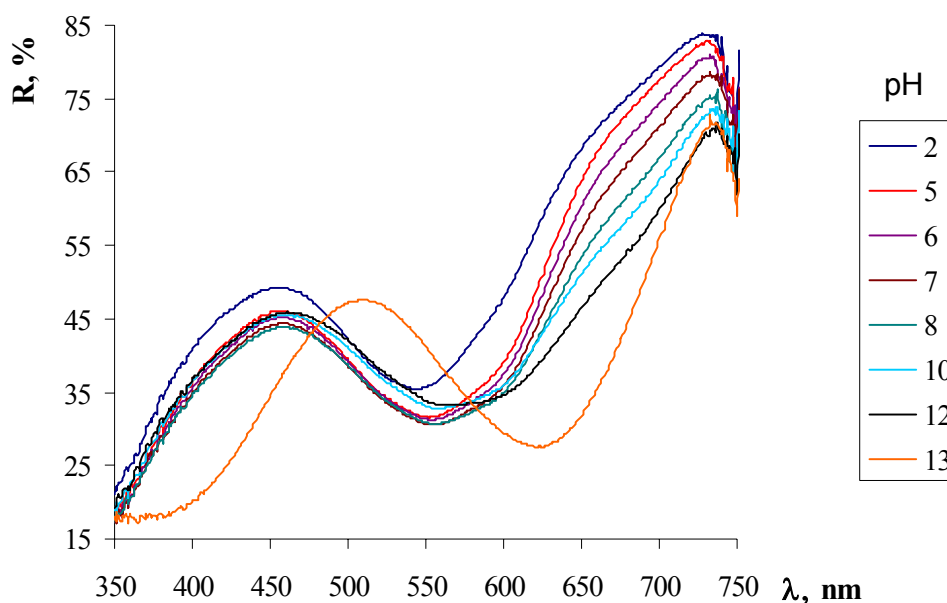
Szilárd hordozóra felvitt növényi kivonaton végzett vizsgálatok

Szilárd halmazállapotú indikátor előállítására 1 cm szélességű szűrőpapír csíkokat használtunk, amelyeket natúr káposztalé kivonattal itattunk át, majd 25C°-on megszáritottuk őket.

Az indikátor- csíkokra különböző pH-jú (2–13 pH) pufferoldatokat csepegtettünk. Ennek eredményeként színváltozást észleltünk főként erősen savas, és erősen bázikus közegben.

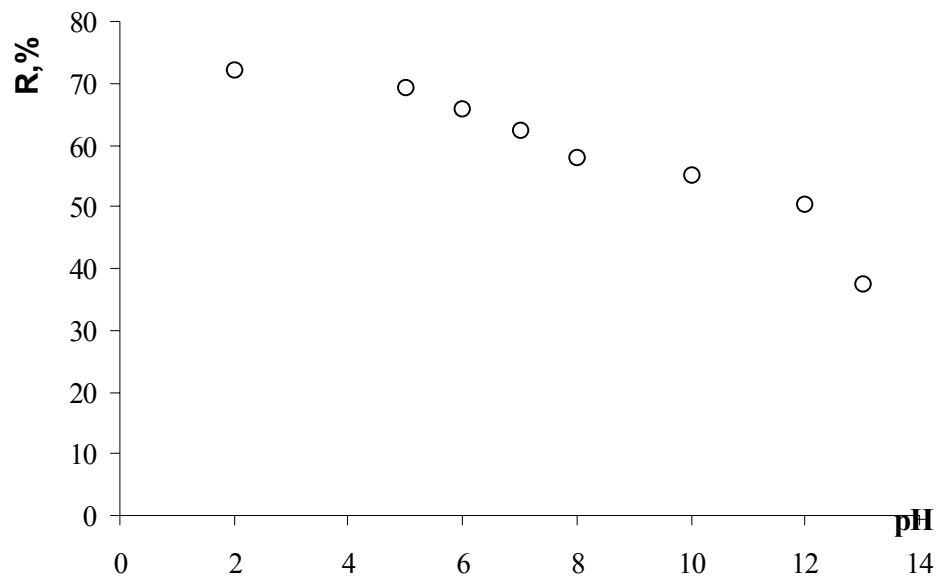
Reflektancia spektrumok felvétele

Egy káposztalével átitatott szűrőpapír csíkra felvittünk egy-egy kis mennyiséget a különböző pH-jú pufferoldatokból. A minták felvitelére kapillárist használunk. Megszáritottuk a szilárd indikátort, majd lemértük a reflektanciáját a különböző pH értékeken.



20. ábra. Reflektancia spektrumok különböző pH értékeken

A fenti ábrát tanulmányozva megállapítható, hogy a reflektancia értékek közti eltérések 665 nm hullámhosszon a legnagyobbak. A 21. ábra a reflektancia értékek változását tartalmazza a pH függvényében, 665 nm-en.

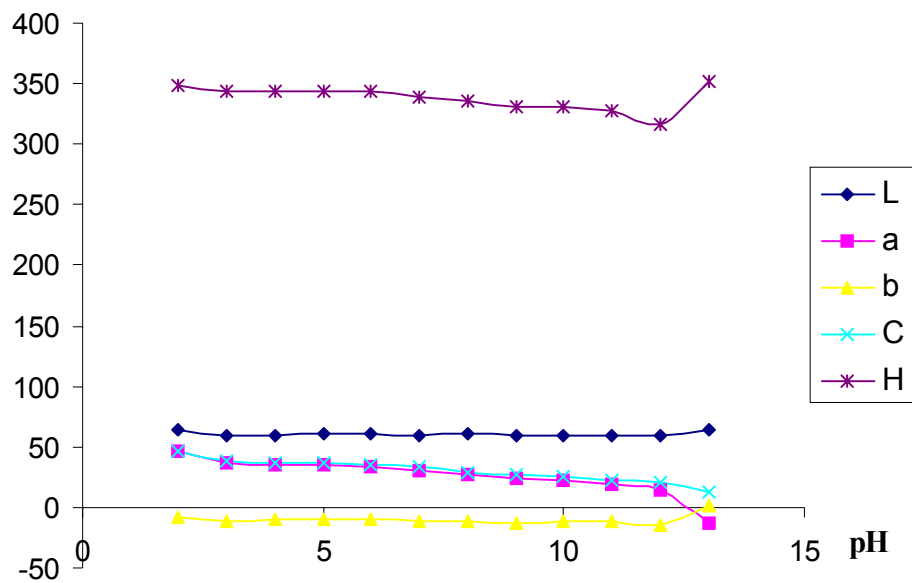


21. ábra. Szilárd indikátor reflektanciájának változása a pH függvényében 665 nm-en

Szkennerrel való meghatározás

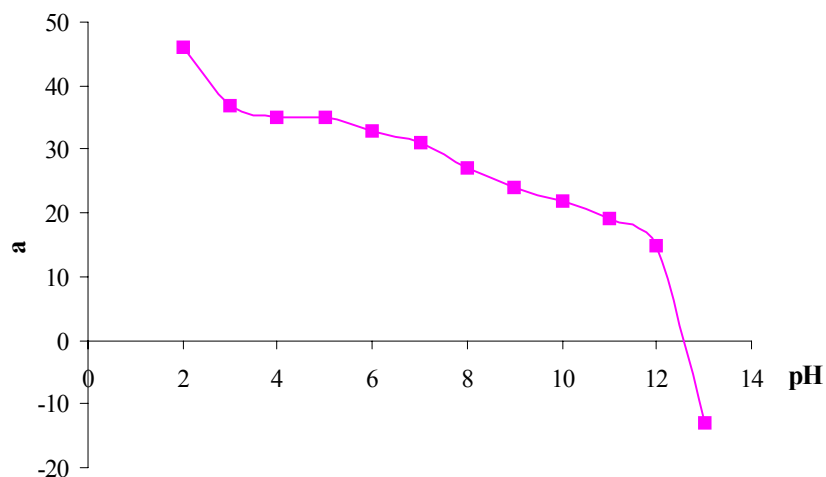
A reflektancia értékek három szintartományban (R, G, B) szkennel segítségével is meghatározhatók.

A különböző pH-jú pufferoldatokkal átitatott indikátor csíkokat beszkenneltük. A képfeldolgozásra az Adobe Photoshop programot használtuk. A kapott adatokat az Excel program segítségével dolgoztuk fel.

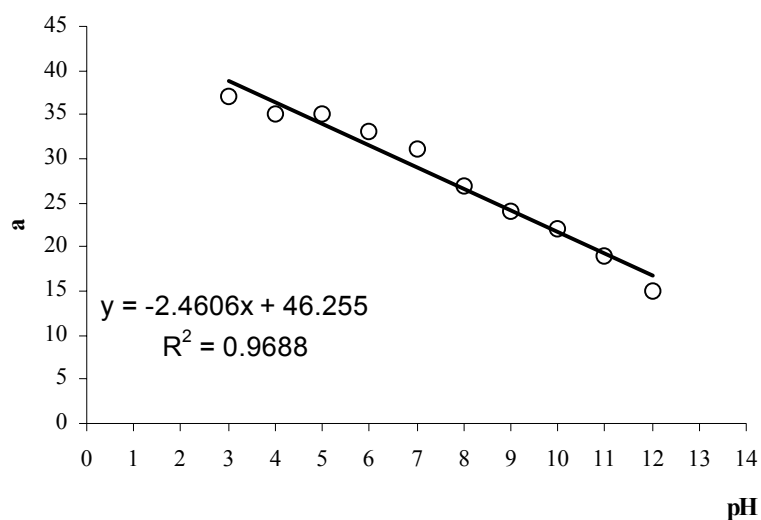


22. ábra. Szilárd halmazállapotú indikátor L, a, b, C és H paramétereinek változása a pH függvényében

A fenti ábrát tanulmányozva megállapítható, hogy az a paraméter változása szigmoid görbe- szerű, de a szélső értékek kivételével megközelíthető egy egyenessel is.



23. ábra. Szilárd halmazállapotú indikátor a paraméterének változása a pH függvényében



24. ábra. Kalibrálási görbe az a paraméter értékeinek felhasználásával

A kalibrálási görbe egyenletéből az x =pH értékeket kifejezve, meghatározható a mért és számított pH értékek közti különbség. Ezáltal megkapjuk a hibát pH egységekben kifejezve. A IV. táblázat a hibaszámítás adatait tartalmazza.

IV. táblázat. Hibaszámítás

pH	a	pH számított	Δ pH	Hiba abszolút értéke
3	37	3.761278	-0.76128	0.761278
4	35	4.574088	-0.57409	0.574088
5	35	4.574088	0.425912	0.425912
6	33	5.386898	0.613102	0.613102
7	31	6.199707	0.800293	0.800293
8	27	7.825327	0.174673	0.174673
9	24	9.044542	-0.04454	0.044542
10	22	9.857352	0.142648	0.142648
11	19	11.07657	-0.07657	0.076567
12	15	12.70219	0.70219	0.702186
			átlag	0.431529

Következtetések

1. A vöröskáposzta kivonat könnyen előállítható, tárolható és indikátorként felhasználható.
2. Tárolása mélyhűtött állapotban a legelőnyösebb, bár pár napra cseppfolyós formában, hűtött állapotban is megtartotta tulajdonságait.
3. A natúr kivonat közel semleges volt (pH= 6.44)
4. A vöröskáposzta kivonatnak két átcsapási tartománya is van, egy savas–semleges (piros–kék), és egy lúgos közegben (zöld–sárga). A pH változás hatására bekövetkező színváltozások esetében jól elkülöníthető színeket kapunk, így szabad szemmel is végezhető pH meghatározások.
5. A spektrofotometriás mérések adatait felhasználva spektrális adatok (transzmittancia, reflektancia) vagy színparaméterek alapján, kalibrálási görbék készíthetők, aminek alapján oldatokban vagy indikátorcsíkon pontos pH- meghatározás lehetséges.
6. A világossági tényező, króma és a színezeti szög változása leírható egy szigmoid görbe segítségével amelynek egyenlete felírható Boltzmann függvényt alkalmazva.
7. A függvény logaritmálva linearizálható és így jól használható kalibrálási görbét kapunk
8. A reflektancia mérések szkennelrel is elvégezhető, ebben az esetben az a színparaméter változása 3–12 pH intervallumban közel lineáris.

A dolgozat alapját képező kutatás a Kémia Szakkollégium pályázat támogatásával készült.

Irodalom

- [1] Györei Eszter– Rohn Emese: *Természetes indikátorok*
<http://www.sulinet.hu/termeszetsvilaga/archiv/2001/0104/26.html>
- [2] Szabó Tímea: *Konyhai indikátorok*
<http://www.poli.hu/oldaskotes/tisztit/indik.htm>
- [3] Jian He: *Absorption, Excretion, And Transformation Of Individual Anthocyanins In Rats*
<https://drum.umd.edu/dspace/bitstream/1903/1765/1/umi-umd-1743.pdf>
- [4] Maarit Rein: *Copigmentation Reactions And Color Stability Of Berry Anthocyanins*
<http://ethesis.helsinki.fi/julkaisut/maa/skemi/vk/rein/copigmen.pdf>
- [5] Tankó Ildikó: *A titokzatos E- szám*
<http://www.emt.ro/kiadvanyok/firka/2004/firka5-2004-2005.pdf>
- [6] Bányai Éva, Dr. Mázor László, Kocsis Elemér, Dr. Rády György: *Analitikai zsebkönyv*, 2. bővített és javított kiadás, Műszaki könyvkiadó, Budapest, 1960
- [7] Darvasi Jenő, Zsigmond Andrea: *Indikátoros pH meghatározás színmérés felhasználásával*, (13) 7-15, Kolozsvár, 2004