

Stálosť sladidla Sunett v nealkoholických nápojoch počas skladovania

MILAN SUHAJ—BORIS FERENČÍK—BEATA SABOVÁ

Súhrn. V príspevku sa uvádzajú výsledky testovania stálosti syntetického sladidla Sunett (acesulfamu K) v nízkoenergetických a nealkoholických nápojoch počas skladovania pri teplotách 5, 20 a 38, resp. 40 °C. Na sledovanie rýchlosti degradácie sladidla sa použili analytické metódy kapilárna izotachoforéza a HPLC. V normálnych podmienkach skladovania pri zníženej teplote 5 °C a izbovej teplote 20 °C sa v sledovanom období nezistili významnejšie zmeny koncentrácie sladidla. Niekoľkomesačná úschova nápojov pri zvýšenej teplote 38—40 °C v závislosti od hodnôt pH nápojov mala za následok 20 až 60 % straty acesulfamu K.

Pri rozboroch našej súčasnej výživy zisťujeme pravidelne vysoké prekračovanie energetickej potreby spôsobené konzumovaním požívatín s vysokoenergetickými zložkami, najmä sacharidmi a tukmi. Stále stúpajúci počet diabetikov a výskyt obezity, ktorá patrí u nás k najväčším v Európe, vedú k snahám nahrádzať sacharózu nízkoenergetickými sladidlami. Syntetické sladidlo Sunett — acesulfam K sa v ostatnom čase ukazuje ako jedno z najprogresívnejších alternatívnych sladidiel. Je licenčne chráneným výrobkom nemeckej firmy Hoechst.

Acesulfam K, draselná soľ 6-metyl-1,2,3-oxatiazín-4(3*H*)-ón-2,2-dioxidu ($M_r = 201,2$; t_f pri 225 °C; špecifická hmotnosť $1830 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$; rozpustnosť pri 20 °C $270 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$; $pK_a = 0,76$) je v porovnaní s 3—5 % roztokom sacharózy 130—200-krát sladší. Prahová koncentrácia sladkej chuti acesulfamu K je $0,08—0,12 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$. Nevykazuje žiadnu farmakologickú aktivitu, mutagenitu alebo karcinogenitu. V súčasnosti je povolený vo väčšine vyspelých západných krajín.

Ing. Milan Suhaj, CSc., Ing. Boris Ferencík, Výskumný ústav potravinársky, Priemyselná 4, 820 06 Bratislava.

Ing. Beata Sabová, LIKO Výskumný ústav, š. p., Miletičova 23, 820 06 Bratislava.

Pri overovaní vhodnosti využitia acesulfamu K v potravinárskych výrobkoch sme získali mnoho cenných poznatkov o jeho analytickom stanovení, ale tiež o jeho degradačných produktoch a stabilite v modelových podmienkach i v niektorých výrobkoch pri vyšších teplotách termického zákroku [1—3]. V predloženom príspevku uvádzame výsledky sledovania stability acesulfamu K v novovyvíjanom diabetickom citrusovom nápoji (LIKO Výskumný ústav) a v niektorých komerčných nealkoholických nápojoch počas skladovania. V odbornej literatúre sa proklamuje veľmi dobrá stabilita acesulfamu K vo vodnom prostredí. Pri hodnote pH 3 po ročnom skladovaní pri 20—25 °C neboli zistené žiadne zmeny koncentrácie sladidla, pri extrémnejších hodnotách pH a vyššej teplote sa konštatujú vyššie straty, číselne sa však neuvádzajú [4, 5].

Materiál a metódy

Na stanovenie acesulfamu K v nealkohologických nápojoch sme modifikovali metódu kapilárnej izotachofórey a HPLC. Nízkoenergetický nápoj, vyvíjaný vo Výskumnom ústave LIKO Bratislava, bol pripravený ako dia-nápoj z citrusovej citrónovej bázy, pričom počiatočná koncentrácia sladidla bola 300 mg.l⁻¹, resp. 250 mg.l⁻¹ v ostatných nealkoholických nápojoch Coca-cola, Pepsi-cola, Mirinda, pomarančový džús Zeus, limonáda Olympus, ochutená Budišská minerálna voda, nálev z višňového kompótu ON 56 8733 výrobcov Slovlik Trenčín, závod Malacky, Bratislavské pivovary a sódovkárne, Konzerváreň, š. p., Novofruct Nové Zámky. Stabilitu acesulfamu K v týchto výrobkoch sme sledovali počas skladovania v termostate (STE 230, Chirana, ČSFR) pri teplotách 5, 20 a 38, resp. 40 °C. Dia-citrusový nápoj bol uschovaný v komerčných limonádových fľašiach (objem 250 ml) po sýtení oxidom uhličitým, ostatné vzorky v zatavených skúmavkách Simax (objem 25 ml).

Podmienky pri stanovení acesulfamu K metódou kapilárnej izotachofórey: ITP analyzátor ZKI 001 (ÚRVJT Spišská Nová Ves). Vodiaci elektrolyt: HCl, β-alanín, 0,1 % MHEC, pH 3. Zakončujúci elektrolyt: 0,01 mol.dm⁻³ kyselina citrónová. Hnací prúd v predseparačnej kapiláre 200 μA, v analytickej kapiláre 40 μA. Detekcia: vodivostný detektor. Pri prevažnej väčšine vzoriek dia-citrusového nápoja bola na stanovenie použitá modifikácia ITP, využívajúca záznam z predseparačnej kolóny, pričom výsledky stanovenia boli porovnateľné s metódou HPLC.

Podmienky stanovenia HPLC: kvapalinový chromatograf Pye-Unicam. Kolóna Sepharon SGX NH₂ 60 × 3,3 mm, d_p = 5 μm. Mobilná fáza: acetonitril — voda (70 : 30). Prietok 0,5 ml.min⁻¹. Nástrek 10 μl. Detekcia UV pri 227 nm (λ_{max} acesulfamu K).

Výsledky a diskusia

Zmeny koncentrácie acesulfamu K v dia-citrusovom nápoji počas skladovania pri 5, 20 a 38 °C sledované metódou kapilárnej izotachofórey uvádzame v tab. 1. Analogické výsledky pozorovania získané metódou HPLC sú v tab. 2. Kinetické charakteristiky vyplývajúce z rýchlosti degradácie acesulfamu K v testovaných nealkoholických nápojoch skladovaných pri 40 °C uvádzame v tab. 3. Záznamy z analytických stanovení acesulfamu K uvedenými metódami sú na obr. 1 a 2.

Tabuľka 1. Zmeny koncentrácie acesulfamu K v dia-citrusovom nápoji ($c_0 = 300 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$, pH 3) počas skladovania sledované metódou kapilárnej izotachofórey, $n = 3$, priemerná smerodajná odchýlka 3 %

Table 1. Changes of acesulfam K concentrations in diabetic citrus soft-drink ($c_0 = 300 \text{ mg l}^{-1}$, pH 3) during the storage using the capillary isotachopheresis, $n = 3$, average relative standard deviation 3%

Dni skladovania ¹ (d)	Teplota skladovania ² (°C)					
	5		20		38	
	acesulfam K (%)					
29	99,5	100,0	101,6	99,2	94,3	93,9
48	99,9	102,6	101,0	101,5	94,6	93,3
58	103,8	105,9	102,1	102,4	92,1	92,8
78	102,3	100,5	99,9	99,3	84,7	88,2
82	103,6	98,4	100,4	97,9	83,5	81,4
96	99,9	106,3	99,9	95,2	79,8	82,1
110	98,4	102,9	103,0	100,5	78,9	82,1
124	98,0	102,0	100,2	97,2	79,9	79,4

1 — Number of storage days, 2 — Storage temperature.

Tabuľka 2. Zmeny koncentrácie acesulfamu K v dia-citrusovom nápoji ($c_0 = 300 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$, pH 3) počas skladovania sledované metódou HPLC, $n = 3$, priemerná smerodajná odchýlka 1,2 %

Table 2. Changes of acesulfam K concentrations in diabetic citrus soft-drink ($c_0 = 300 \text{ mg l}^{-1}$, pH 3) during the storage using the HPLC method, $n = 3$, average relative standard deviation 1.2%

Dni skladovania ¹ (d)	Teplota skladovania ² (°C)					
	5		20		38	
	acesulfam K (%)					
29	98,5	99,8	101,2	98,2	94,6	94,3
48	101,7	105,1	100,8	103,0	92,0	93,2
58	103,0	102,3	98,9	97,0	88,3	89,3
82	101,4	101,4	96,4	96,1	83,1	81,9
110	99,0	99,0	95,3	96,3	77,4	78,4

For explanations see Table 1.

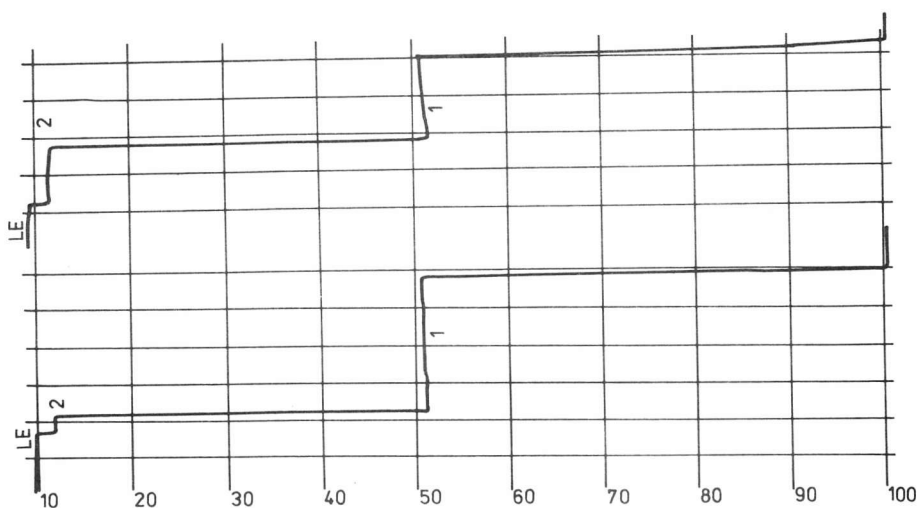
Tabuľka 3. Kinetické charakteristiky degradácie acesulfamu K v nealkoholických nápojoch skladovaných pri 40 °C

Table 3. Kinetic characteristics of acesulfam K degradation in soft-drinks stored at 40 °C

Typ nápoja ¹	Poriadok reakcie <i>p</i>	Korelačný koeficient ³ <i>r</i>	Rýchlostná konštanta* ⁴	Polčas rozkladu ⁵ (d)	pH
Pepsi-cola	2	0,995	$7,85 \cdot 10^{-5}$	127,4	2,1—2,5
Mirinda	2	0,998	$7,57 \cdot 10^{-5}$	132,1	2,1—2,6
Coca-cola	2	0,999	$1,19 \cdot 10^{-4}$	84,2	2,0—2,4
džús-Zeus ⁶	3	0,969	$6,88 \cdot 10^{-7}$	217,9	2,4—2,9
Olympus ⁷	3	0,997	$5,74 \cdot 10^{-7}$	261,5	2,4—2,8
višňová šťava ⁸	2	0,959	$1,80 \cdot 10^{-5}$	555,3	3,1—3,4
ochut. minerálka ⁹	2	0,977	$2,56 \cdot 10^{-6}$	3911,0	3,8—4,4

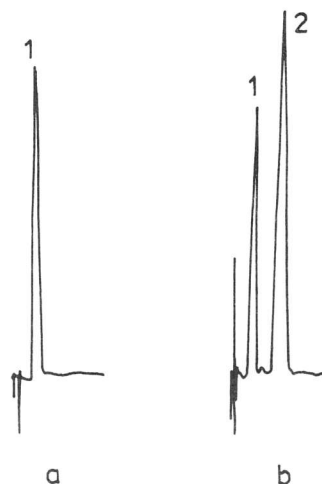
* $1 \text{ } p-1 \text{ mol}^{-(p-1)} \text{ d}^{-1}$

1 — Kind of soft-drink, 2 — Order of reaction, 3 — Correlation coefficient, 4 — Rate constant, 5 — Half-time of decay, 6 — Zeus juice, 7 — Olympus juice, 8 — Sour cherry juice, 9 — Flavoured mineral water.



Obr. 1. Záznam izotachforetického stanovenia acesulfamu K. a — štandardný roztok $100 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$, b — dia-citrusový nápoj s prídavkom sladidla ($c_0 = 300 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$) po 29 dňoch skladovania pri 5 °C, riedenie päťnásobné. 1 — acesulfam K, 2 — SO_4^{2-} , LE — vodiaci elektrolyt, TE — zakončujúci elektrolyt.

Fig. 1. Record of isotachophoretic determination of acesulfam K. a — standard solution $100 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$, b — diabetic citrus soft-drink with addition of the sweetener ($c_0 = 300 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$) after 29 days of storage at 5 °C, dilution 5-fold. 1 — acesulfam K, 2 — SO_4^{2-} , LE leading electrolyte, TE — terminating electrolyte.



Obr. 2. Chromatografický záznam stanovenia acesulfamu K metódou HPLC. a — štandardný roztok $9 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$, b — dia-citrusový nápoj s prídavkom acesulfamu K ($c_0 = 300 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$) p 110 dňoch skladovania pri 30°C . 1 — acesulfam K, 2 — kyselina sorbová.

Fig. 2. Chromatogram of acesulfam K determination using HPLC method. a — standard solution $9 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$, b — diabetic citrus soft-drink with an addition of acesulfam K ($c_0 = 300 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$) after 110 days of storage at 38°C . 1 — acesulfam K, 2 — sorbic acid.

Výsledky zmien koncentrácií sladidla v dia-citrusovom nápoji s hodnotou pH 3 a počiatočnou koncentráciou sladidla $300 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ počas skladovania pri 5, 20 a 38°C uvedené v tabuľkách 1 a 2 získané dvoma rôznymi analytickými metódami sú vo veľmi dobrej zhode. V sledovanom období — takmer 4 mesiace skladovania — sme v tomto nápoji zistili veľmi dobrú hydrotermorezistenciu acesulfamu K. Pri skladovaní pri 5°C , ako aj pri izbovej, resp. laboratórnej teplote 20°C , sme nezistili takmer žiadne významnejšie zmeny koncentrácie sladidla. Kolísanie niektorých hodnôt okolo počiatočnej hodnoty je spôsobené skôr chybami analytických metód (RSO 1, 2—3 %) ako úbytkom sladidla v dôsledku jeho hydrolýzy. Pri zvýšenej teplote uskladnenie 38°C sme však v sledovanom čase zistili približne 20 % straty sladidla, ktoré súvisia s jeho degradáciou na oxid uhličitý, acetón a síran draselno-amónny.

S problematikou degradácie acesulfamu K a identifikácie jeho degradačných produktov sa zaoberáme v prácach [1, 7]. Tu konštatujeme, že degradačné produkty acesulfamu K sú prítomné len v stopových množstvách pri možnom dosiahnutom stupni jeho rozkladu v bežných technologických podmienkach potravinárskej výroby. Konfrontácia dosiahnutého stupňa degradácie acesulfamu K s minimálnou trvanlivosťou nealkoholických nápojov podobného charakteru (3—4 týždne) vedie ku konštatovaniu, že zistené straty sladidla v sledo-

vanom nápoji by predstavovali zanedbateľné hodnoty, ktoré by nemali za následok významnejšie zmeny sladkej chuti. Treba tiež podotknúť, že zvýšená teplota uskladnenia 38 °C je len hypotetická. Pri nej sa zvyčajne testujú aditívne látky, ale takéto extrémne teplotné podmienky sa v našej potravinárskej praxi pri skladovaní ani nemôžu vyskytnúť.

K podobným výsledkom stability sladidla acesulfam K sme sa dopracovali tiež pri ďalších typoch nealkoholických nápojov (pozri tab. 3). Počas takmer polročného sledovania zmeny koncentrácie acesulfamu K v závislosti od hodnoty pH nápojov došlo k 20 až 60 % deštrukcii sladidla. Najvyšší stupeň rozkladu acesulfamu K nastal v nápojoch typu cola, v ktorých hodnota pH vzhľadom na obsah organických kyselín a stupeň sytenia oxidom uhľičitým, dosahuje najnižšiu hodnotu až 2. Podrobnejšie informácie o dosiahnutých výsledkoch týchto pozorovaní sme už prezentovali v príspevku [6].

Na základe dvojfaktorovej analýzy rozptylu (ČSN 01 0230) najvýraznejšie ovplyvňovala rýchlosť hydrolýzy acesulfamu K hodnota pH, potom teplota, ako aj interakcia týchto technologických parametrov [1, 6]. Kým v modelových podmienkach (v tlmivých roztokoch) prevažná časť rozkladu acesulfamu K prebiehala podľa reakčnej kinetiky 0., resp. 1. poriadku, priebeh hydrolýzy tohto sladidla v sledovaných nápojoch prebiehal podľa vyššieho, 2. i 3. poriadku (tab. 3) pravdepodobne v dôsledku vzájomných reakcií a interakcií iných zložiek nápojov.

Z uvedených výsledkov testovania stálosti syntetického sladidla acesulfamu K v nízkoenergetických a nealkoholických nápojoch pri teplotách 5, 20 a 38, resp. 40 °C vyplýva, že sladidlo v normálnych podmienkach skladovania vykazuje veľmi dobré hydrotermorezistentné vlastnosti, keď nepodlieha takmer žiadnym zmenám a tým ani žiadnym stratám sladkej chuti. K významnejším stratám sladidla by mohlo dôjsť len v extrémnejších teplotných podmienkach, ktoré sa nevyskytujú v našich reálnych režimoch uchovávania potravín.

Literatúra

1. SUHAJ, M.: Štúdium stability sladidla acesulfamu K v potravinárskych systémoch. Kandidátska dizertačná práca. Bratislava, VÚP 1990. 124 s.
2. SUHAJ, M.—KOVÁČ, M., Bull. PV, 29 (9), 1990, č. 3—4, s. 277—285.
3. SUHAJ, M.—KOVÁČ, M., Bull. PV, 29 (9), 1990, č. 3—4, s. 287—295.
4. LIPINSKI, G. W. R., Food Chem., 16, 1985, s. 259—269.
5. ANON., Getränketechnik, 1988, č. 5, s. 200—206.
6. SUHAJ, M.—FERENČÍK, B.—BUBELÍNIOVÁ, E.—KOVÁČ, M., Bull. PV, 29 (9), 1990, č. 1, s. 55—65.
7. SUHAJ, M.—FARKAŠ, P.—KOVÁČ, M., Bull. PV, 29, 1990, č. 3—4, s. 265—275.

Do redakcie došlo 20. 5. 1991

Стабильность подсластителя Сунетт в безалкогольных напитках во время хранения

Резюме

В статье показаны результаты проверки стабильности синтетического подсластителя Сунетт (ацесульфам К) в низкоэнергетических и безалкогольных напитках в условиях хранения при температуре 5, 20, 38 или же 40 °С. Для исследования скорости деградации подсластителя были применены аналитические методы капиллярный изотахофорез и высокоэффективная жидкостная хроматография. В нормальных условиях хранения при пониженной температуре +5 °С и комнатной температуре +20 °С в наблюдаемом периоде неопределились значительные изменения подсластителя. Несколько месячное хранение напитков при повышенной температуре 38—40 °С в зависимости от величины рН напитков, имело в последствии от 20 до 60 % потери ацесульфам К.

The stability of sweetener Sunett in soft-drinks during storage

Summary

The stability of synthetic sweetener Sunett (acesulfam K) in low-caloric beverages and soft-drinks has been tested. Beverages were stored at 5, 20, 38 or 40 °C, respectively. The capillary isotachopheresis and HPLC have been used for the investigation of degradation rate of the sweetener. During the given period, no significant changes concerning the sweetener concentration have been determined under the normal conditions of storage at lower temperature (5 °C) and at room temperature of 20 °C. The storage of those beverages for several months at the temperature 38—40 °C depending on pH values caused 20—60% loss of acesulfam K.