

Vplyv technologických parametrov na stabilitu sladidla acesulfamu K

2. Efekt teploty a aktivačná energia

MILAN SUHAJ—MILAN KOVÁČ

Súhrn. Študovali sme vplyv teploty na stabilitu syntetického sladidla acesulfamu K v tlmivých roztokoch s hodnotami pH 3—11. Efekt teploty, študovaný v rozsahu od 20 do 120 °C, komplexne vyjadrený hodnotami aktivačných energií 95—150 kJ · mol⁻¹, stavia hydrolýzu acesulfamu K na úroveň energeticky značne náročných chemických reakcií, ako napr. procesy neenzymatického hndnutia, rozklad ťažšie odbúrateľných živín a pod. Pri teplote skladovania 20 °C sa počas skoro ročného sledovania zistili straty nepresahujúce 5 % pri najextrémnejších hodnotách pH. Pri teplote 120 °C počas 1 hodiny straty nepresiahli 10 %. Priebeh degradácie sladidla podľa dvojfaktorovej analýzy rozptylu štatisticky najvýznamnejšie ovplyvňovala hodnota pH, teplota, ako aj ich interakcia. Prevažná časť hydrolytických sledovaní prebiehala podľa reakčnej kinetiky 0. a 1. poriadku.

V rámci riešenia základného výskumu VII-5-1, čiastkovej úlohy 05 Niektoré fyzikálnochemické zmeny prebiehajúce v technologickom procese výroby používateľín sme sa zaoberali novým perspektívnym syntetickým sladidlom acesulfamom K s cieľom získať a overiť základné informácie o proklamovaných vlastnostiach tohto sladidla v podmienkach potravinárskeho uplatnenia. V predchádzajúcom príspevku sme uviedli výsledky testovania stability acesulfamu K vo vzťahu k jeho začiatkovej koncentrácii, iónovej sily a hodnoty pH prostredia modelovanom tlmivými roztokmi. V tejto časti príspevku si v širších súvislostiach všimame vplyv teploty na kinetiku hydrolýzy sladidla v tlmivých roztokoch s hodnotami pH 3 až 11.

Materiál a metódy

Vplyv teploty na kinetiku zmien acesulfamu K v tlmivých roztokoch sme sledovali diferenčnou spektrofotometriou na prístroji Specord M 40 (Carl Zeiss, Jena, NDR) za týchto podmienok:

vlnová dĺžka	227 nm (λ_{\max} acesulfamu K)
spektrálna šírka štrbiny	0 cm ⁻¹
integračný čas	1 s
zosilnenie	3

Vzorky sme riedili na úroveň koncentrácie acesulfamu K do 10 mg.l⁻¹ a merali v 1 cm kyvete. Vzorky sme merali proti tlmivým roztokom, ktoré boli tiež samostatne (bez sladidla) vystavené tepelnému zákroku. Korekciu pozadia sme realizovali programom Auto Zero. Stanovenie nerušili degradačné produkty, ktoré by absorbovali žiarenie v UV oblasti [1].

Zmeny koncentrácie acesulfamu K sme sledovali v tlmivých roztokoch tohto zloženia: pH 3 (HCl + KCl), pH 5 (kyselina octová + NaOH), pH 7 (KH₂PO₄ + NaOH); pH 9 (NaHCO₃ + NaOH), pH 11 (NaHCO₃ + NaOH). Tlmivé roztoky sme pripravili podľa Davidka [2].

Vzorky so začiatočnou koncentráciou acesulfamu K 100 mg.l⁻¹ sme zatavili do skúmaviek (Simax, objem skúmavky 35 ml, objem vzorky 25 ml, hrúbka skla 1,5 mm) a uložili do termostatu (typ STE 230, Chirana, ČSFR). Hydrotermickú stabilitu acesulfamu K sme sledovali pri teplotách 20, 40 a 70—120 °C (interval 10 °C).

Kinetické charakteristiky hydrolýzy acesulfamu K v sledovaných podmienkach sme určili kinetickými metódami chemickej analýzy [3]. Poriadok reakcie sme stanovili regresnou a korelačnou analýzou na základe zisťovania linearity závislosti príslušných funkcií koncentrácie od času. Rýchlostné konštanty sme vypočítali z integrovanej formy kinetických rovníc.

Výsledky a diskusia

Efekt teploty na rýchlosť rozkladu acesulfamu K sme študovali v tlmivých roztokoch pH 3 až 11 s iónovou silou $I = 0,1$ a začiatočnou koncentráciou sladidla 100 mg.l⁻¹. Tabuľka 1 uvádza príklad sledovaných zmien koncentrácie acesulfamu K v uvedených roztokoch pre najnižšie sledovanú teplotu (20 °C). Pribeh koncentračných zmien acesulfamu K v tlmivom roztoku pH 3 (iónová sila 0,1) pri teplotách od 40 do 100 °C znázorňuje obr. 1.

Tabuľka 1. Zmeny koncentrácie acesulfamu K ($c_0 = 100 \text{ mg.l}^{-1}$) v tlmivých roztokoch ($I = 0,1$) pri 20°C ($n = 3$)

Table 1. Concentration changes of acesulfam K ($c_0 = 100 \text{ mg.l}^{-1}$) in buffers ($I = 0.1$) at 20°C ($n = 3$)

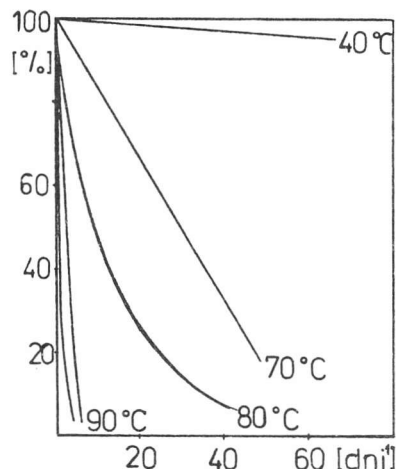
Deň ¹	pH				
	3	5	7	9	11
	Acesulfam K [%] (s_R)				
35	99,6 (1,56)	100,1 (0,50)	99,7 (0,34)	98,1 (0,55)	96,2 (0,22)
90	99,8 (0,08)	99,4 (0,25)	97,2 (0,51)	97,6 (0,13)	99,0 (0,10)
120	98,9 (0,34)	99,8 (0,37)	97,8 (0,25)	101,1 (0,29)	96,9 (0,55)
228	98,4 (0,22)	99,4 (0,11)	98,3 (0,11)	99,6 (0,11)	97,0 (0,11)
290	96,8 (0,05)	98,2 (0,08)	99,4 (0,04)	100,2 (0,06)	96,8 (0,07)
320	96,0 (0,22)	96,9 (0,06)	98,6 (0,08)	99,1 (0,17)	95,2 (0,26)

s_R — smerodajná odchýlka určená z rozpätia; Standard deviation determined from a range.

¹ Day.

Obr. 1. Zmeny koncentrácie acesulfamu K v tlmivom roztoku pH 3 (iónová sila 0,1) pri teplotách 40, 70, 80, 90 a 100°C .

Fig. 1. Concentration changes of acesulfam K in buffer of pH 3 (ionic strength 0.1) at the temperature of 40, 70, 80, 90 and 100°C . (¹Days.)



Pri teplote skladovania 20°C (tab. 1) sa počas skoro ročného sledovania koncentračných zmien acesulfamu K zistili iba niekoľkopercentné straty sladidla, nepresahujúce 5 % pri najextrémnejších hodnotách pH. Pri ostatných hodnotách pH sú straty nevýznamné, stanovené hodnoty viac ovplyvňuje chyba merania ako skutočná strata sladidla. Pre veľmi malé koncentračné zmeny pri nízkych teplotách sme kinetické charakteristiky vyhodnocovali až do teploty 70°C . Do teploty 90°C prebiehal rozklad acesulfamu K väčšinou podľa kinetiky reakcie 0. poriadku, pri vyšších teplotách prevažovala reakčná kinetika 1. poriadku. Pri sledovaných vyšších teplotách 70— 120°C , ktoré reprezentujú podmienky možných tepelných režimov pasterizačných alebo sterilizačných

zámkrokov, by straty acesulfamu K napr. v tlmivom roztoku pH 3 pri teplote 120°C počas 1 hodiny nepresiahli 10 %.

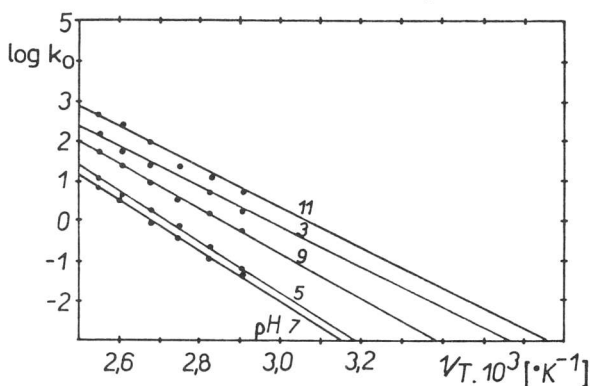
Logaritmické hodnoty rýchlostných konštánt rozkladného procesu acesulfamu K podľa reakčnej kinetiky 0. poriadku pri sledovaných teplotách a hodnotách pH uvádza tab. 2. Arrheniovu závislosť uvedenej rýchlostnej konštanty od teploty pri rôznych hodnotách pH tlmivých roztokov, v ktorých hydrolýza sladidla prebiehala, znázorňuje obr. 2. Obdobné hodnoty rýchlostných kon-

Tabuľka 2. Hodnoty rýchlostnej konštanty rozkladu acesulfamu K v sledovaných podmienkach podľa reakčnej kinetiky 0. poriadku

Table 2. Reaction rate constants of acesulfam K decomposition under the investigated conditions according to the zero order kinetics

Teplota ¹ [°C]	Teplota ¹ 1/T · 10 ³ [°K ⁻¹]	pH				
		3	5	7	9	11
		log k ₀ [mol · l ⁻¹ · d ⁻¹]				
70	2,91	0,222	-1,240	-1,364	-0,248	-0,526
80	2,83	0,744	-0,611	-0,921	0,176	1,046
90	2,65	1,273	-0,131	-0,443	0,522	1,294
100	2,68	1,338	-0,018	-0,077	0,953	1,994
110	2,61	1,662	0,664	0,643	1,457	2,380
120	2,54	2,142	0,975	0,832	1,688	2,562
Aktivačná energia ² [kJ · mol ⁻¹]		94,9	123,0	120,6	108,4	95,7

¹ Temperature; ² Activation energy.



Obr. 2. Závislosť rýchlosti reakcie hydrolýzy acesulfamu K v tlmivých roztokoch od teploty podľa Arrheniovej rovnice.

Fig. 2. Dependence of reaction rate of acesulfam K hydrolysis in buffers on the temperature according to Arrhenius' equation.

štánt, odvodených v reakčnej kinetiky 1. poriadku uvádza tab. 3. Obe tabuľky uvádzajú aj vypočítané hodnoty aktivačnej energie zo smerníc sledovaných závislostí podľa Arrheniovej rovnice. Zistené hodnoty aktivačnej energie, ktorá vlastne predstavuje minimálnu energiu na to, aby molekula zregovala, pre rozklad acesulfamu K v tlmivých roztokoch v rozmedzí hodnôt pH 3—11 sa pohybujú od 90 do 120 kJ . mol⁻¹ pre prípad hodnotenia podľa reakčnej kinetiky 0. poriadku a sú o niečo vyššie, 120 až 150 kJ . mol⁻¹, v rámci reakčnej kinetiky 1. poriadku. V porovnaní s aktivačnými energiami bežných typov chemických reakcií (tab. 4) je aktivačná energia hydrolýzy acesulfamu K na úrovni energie, potrebnej na deštrukciu niektorých živín a energeticky náročných procesov neenzymatického hndnutia. Stabilita acesulfamu K podľa uvedených hodnôt aktivačných energií vyniká aj nad iným syntetickým sladidlom, aspartamom, na deštrukciu ktorého v modelových podmienkach a v ovocných a zeleninových matriciach treba menšiu dávku energie.

Tabuľka 3. Hodnoty rýchlostnej konštanty rozkladu acesulfamu K v sledovaných podmienkach podľa reakčnej kinetiky 1. poriadku

Table 3. Reaction rate constants of acesulfam K decomposition under the investigated conditions according to the reaction of the 1st order kinetics

Teplota ¹ [°C]	Teplota ¹ 1/T . 10 ³ [°K ⁻¹]	pH				
		3	5	7	9	11
		log <i>k</i> ₁ [d ⁻¹]				
70	2,91	-1,560	-3,39	-3,34	-2,19	-0,89
80	2,83	-1,199	-3,165	-3,27	-1,67	-0,50
90	2,75	-0,580	-1,98	-1,95	-0,91	-0,21
100	2,68	-0,048	-1,74	-1,86	-0,45	0,64
110	2,61	0,0969	-1,17	-1,19	-0,25	0,85
120	2,54	0,517	-0,677	-0,98	0,48	1,33
Aktivačná energia ² [kJ . mol ⁻¹]		119,9	143,6	150,9	135,9	117,2

For explanations see Table 2.

Hodnoty *Q*₁₀ (pomer rýchlostnej konštanty pri teplote (*t* + 10) a *t*) pre hydrotermický rozklad acesulfamu K v tlmivých roztokoch uvádza tab. 5 pre rýchlostné konštanty 0. poriadku. Priemerné hodnoty týchto charakteristík pri daných hodnotách pH zodpovedajú Van't Hoffovmu empirickému pravidlu o dvojnásobnom až štvornásobnom náraste reakčnej rýchlosti pri zvýšení teploty o 10°C.

Vplyv sledovaných parametrov na kinetiku degradácie acesulfamu K sme vyhodnotili na základe parametrickej analýzy rozptylu podľa ČSN 01 0230.

Tabuľka 4. Aktivačná energia niektorých potravinársky významných reakcií
Table 4. Activation energy of some significant food reactions

Typ reakcie ¹	Lit. ²	Aktivačná energia ³ [kJ . mol ⁻¹]
Riadená difúzia ⁴	[5]	0 — 62,8
Enzymatická ⁵	[5]	41,9— 62,8
Hydrolýza ⁶	[5]	62,8
Oxidácia lipidov ⁷	[5]	41,9—104,6
Rozklad živín ⁸	[5]	83,7—125,6
Neenzymatické hnednutie ⁹	[5]	104,6—209,3
Mikrobiálny rast ¹⁰	[5]	83,7—251,1
Deštrukcia spór ¹¹	[5]	251,1—334,9
Rozklad aspartamu ¹²	[6, 7]	76 — 93
Rozklad acesulfamu K	(0. poriadok)	95 —123
Rozklad acesulfamu K ¹⁴	(1. poriadok)	117 —150

¹ Type of reaction; ² References; ³ Activation energy; ⁴ Controlled diffusion; ⁵ Enzymatic; ⁶ Hydrolysis; ⁷ Oxidation of lipids; ⁸ Decomposition of nutrients; ⁹ Non-enzymatic browning; ¹⁰ Microbial growth; ¹¹ Destruction of spores; ¹² Decomposition of aspartame; ¹³ Decomposition of acesulfam K (zero order); ¹⁴ Decomposition of acesulfam K (1st order).

Tabuľka 5. Hodnoty Q_{10} pri hydrolýze acesulfamu K v tlmivých roztokoch
(0. poriadok reakcie)

Table 5. The Q_{10} values at the hydrolysis of acesulfam K in buffers (zero order of reaction)

	pH				
	3	5	7	9	11
	Q_{10}				
k_{80}/k_{70}	3,33	4,26	2,77	2,65	3,31
k_{90}/k_{80}	3,38	2,98	3,0	2,21	1,77
k_{100}/k_{90}	1,16	1,30	2,32	2,70	5,02
k_{110}/k_{100}	2,11	2,05	5,26	3,19	2,43
k_{120}/k_{110}	3,03	2,04	1,54	1,71	1,52
\bar{Q}_{10}	2,60	2,53	2,98	2,49	2,81

$$Q_{10} = \frac{k(t + 10)}{k_t}$$

Spôsobom dvojfaktorovej analýzy rozptylu sme testovali vplyv teploty, hodnoty pH a ich interakciu na rýchlosť rozkladu sladidla, t. j. ich účinok na rýchlostnú konštantu v sledovaných podmienkach. Vplyv iónovej sily a ostatných veličín sme netestovali, pretože ich efekty na stabilitu sladidla sme nesledovali v takých širokých súvislostiach, aby sme mali k dispozícii dostatočný počet

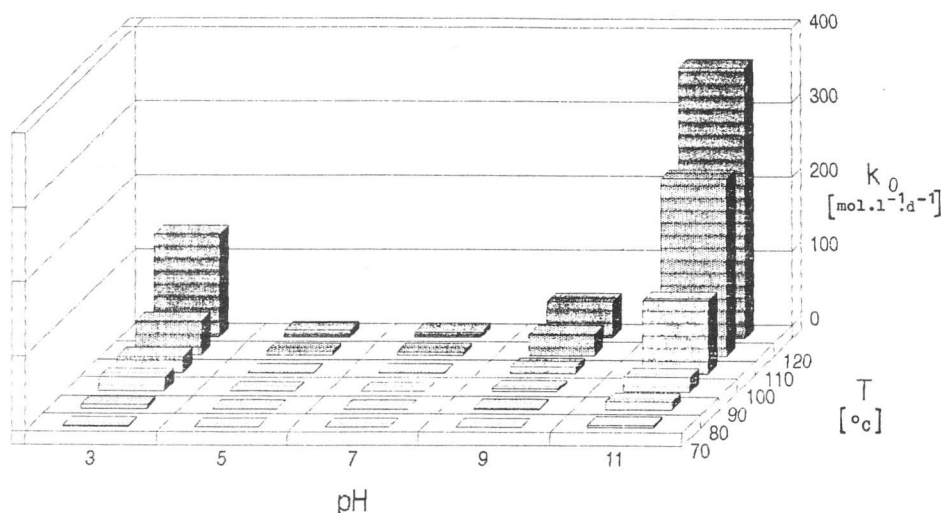
pozorovaní potrebných na štatistické zhodnotenie. Vypočítané charakteristiky dvojfaktorovej analýzy rozptylu pre údaje o vplyve teploty (faktor A) a hodnoty pH (faktor B) na rýchlostnú konštantu (1. poriadku) uvádza tab. 6. Na základe porovnania vypočítaných hodnôt F a tabelovaných hodnôt kvantil na hladine významnosti $\alpha = 0,05$ môžeme konštatovať, že obe veličiny, teplota a pH, štatisticky veľmi významne pôsobia na kinetiku rozkladu acesulfamu K, pričom

Tabuľka 6. Charakteristiky dvojfaktorovej analýzy rozptylu pre údaje rýchlostnej konštanty (počítané podľa ČSN 01 0230)

Table 6. Characteristics of two-factor scattering analysis for the calculation of the reaction rate constant (calculation was made according to ČSN 01 0230)

Zdroj variability ¹	Súčet štvorcov ²	Stupne voľnosti ³	Priemerný štvorec ⁴	Podiel ⁵ F
Faktor A (teplota) ⁶	234	5	46,8	360
Faktor B ⁷ (pH)	256	4	64	492
Interakcia faktorov A \times B ⁸	513	20	25,6	196,2
Chyba merania ⁹	4	30	0,13	—
Celkový súčet ¹⁰	1007	59	—	—

¹ Source of variability; ² Sum of squares; ³ Degree of freedom; ⁴ Mean square; ⁵ F ratio; ⁶ A factor (temperature); ⁷ B factor (pH); ⁸ Interaction of both factors A \times B; ⁹ Measuring error; ¹⁰ Total sum.



Obr. 3. Diagram závislosti rýchlosti hydrolyzy acesulfamu K od hodnoty pH a teploty.

Fig. 3. Diagram which is describing the dependence of hydrolysis rate of acesulfam K on both pH and temperature.

највыразнейшій је вплив hodnoty pH. Podobne interakcia, resp. vzájomná kombinácia týchto dvoch testovaných parametrov, štatisticky významne ovplyvňuje priebeh degradácie sladidla. Komplexný pohľad na spolupôsobenie hodnoty pH a teploty na rýchlosť hydrolýzy acesulfamu K v tlmivých roztokoch je na obr. 3.

Uvedené výsledky sledovania vplyvu základných technologických parametrov, najmä začiatkovej koncentrácie, iónovej sily a hodnoty pH [4], ako aj teploty na stabilitu acesulfamu K, poukazujú na veľmi dobré hydrotermorezistentné vlastnosti testovaného sladidla v modelových podmienkach. Zo získaných výsledkov vyplýva dobrá prognóza na využitie acesulfamu K v podmienkach zabezpečujúcich výrobu zahrnujúcu tepelné procesy i nasledujúcu distribúciu potravinárskej výroby spolu so skladovaním.

Literatúra

1. KOVÁČ, M. a kol.: Niektoré fyzikálnochemické zmeny, prebiehajúce v technologickom procese výroby potravín. (Výskumná správa). Bratislava, Výskumný ústav potravinársky 1987, 54 s.
2. DAVÍDEK, J. a kol.: Laboratorní příručka analýzy potravin. 2. vyd. Praha, SNTL — Bratislava, Alfa 1981. 718 s.
3. KOPANICA, M.—STARÁ, V.: Kinetické metody v chemické analýze. Praha, SNTL 1978. 248 s.
4. SUHAJ, M.—KOVÁČ, M., Bull. Potravn. Výsk. (v tlači).
5. TAOUKIS, P. S.—LABUZA, T. P., JFSC, 54, 1989, č. 4, s. 783.
6. PRUDEL, M.—DAVÍDKOVÁ, E., Die Nahrung, 25, 1981, č. 2, s. 193.
7. DAVÍDKOVÁ, E. a kol., Prům. Potr., 32, 1989, č. 9, s. 488.

Do redakcie došlo 8. 5. 1990

Влияние технологических параметров на стабильность подсластителя ацесульфам К

2. Влияние температуры и энергии активации

Резюме

Мы изучали влияние температуры на стабильность синтетического подсластителя ацесульфам К в буферных растворах с величинами pH 3—11. Эффект температуры, изучаемый в пределах с 20 до 120 °С, комплексно выраженный величинами энергии активации 95—150 КДЖ. мол⁻¹, ставит гидролиз ацесульфам К на уровень энергетически очень емких химических реакций, как например процессы не энзиматического потемнения, разложение тяжело деградируемых питательных веществ и т.п. При температуре хранения 20 °С во время почти годового наблюдения определили потери не превышающие 5 % при самых экстремальных величинах pH. При температуре 120 °С во время 1 часа потери не превысили 10 %. На процесс деградации подсластителя по двухфакторному анализу рассеяния статистически более всего влияла величина pH, далее температура как и их взаимодействие. Большая часть гидролитических исследований проходила по кинетике реакций 0 и 1-го порядков.

Influence of technological parameters on the stability of acesulfam K sweetener

2. Effect of temperature and the activation energy

Summary

The influence of temperature on the stability of synthetic sweetener acesulfam K was investigated in buffers having pH 3—11. The effect of temperature which was studied in the range from 20° to 120 °C was completely expressed by terms of values of activation energies of 95—150 kJ mol⁻¹. Resulting this fact the hydrolysis of acesulfam K belongs to the chemical reactions with extremely high energy consumption, e.g. processes of non-enzymatic browning or the decomposition of hard degradable nutrients, etc. The loss at the most extreme pH values was not more than 5% within fast one year investigation at the storage temperature of 20 °C. The loss doesn't exceed 10% at the temperature of 120 °C during one hour. The process of sweetener degradation according to the two-factor scattering analysis has been statistically influenced especially by pH, by temperature and their interaction, as well. The major part of hydrolytic investigations have passed according to the reaction of the zero and the 1st order kinetics.