

Vplyv vybraných zložiek potravín na stabilitu syntetického sladidla acesulfamu K

II. Hydroxykarboxylové a dikarboxylové kyseliny

MILAN SUHAJ – ELENA BUBELÍNIOVÁ – MILAN KOVÁČ

Súhrn. Sledovala sa rýchlosť rozkladu syntetického sladidla a acesulfamu K za hydrotermických podmienok pri 100 °C v modelových dvojzložkových ekvimolárnych zmesiach s hydroxykarboxylovými a dikarboxylovými kyselinami. Podľa zistených hodnôt polčasu rozkladu sladidla sa zistilo, že najrýchlejšie prebieha proces deštrukcie acesulfamu K vplyvom kyseliny šťaveľovej a citrónovej. Straty sladidla však napr. pri jednohodinovom zahreве pri 100 °C neprekročia 1,5, resp. 5 %, čo sú z hľadiska hodnotenia straty sladkej chuti sladidla zanedbateľné hodnoty.

Veľmi dôležitou požiadavkou na syntetické sladidlá je okrem zdravotnej neškodnosti aj ich tepelná stabilita v rámci technologických procesov bežne používaných pri úprave potravín v priemyselnom meradle alebo v domácnostiach. Súčasne musia byť stále aj proti všetkým prírodným zložkám, ktoré sa vyskytujú v potravinách. Acesulfam K, draselná soľ 6-metyl-1,2,3-oxatiozinóndioxidu, je nové perspektívne syntetické sladidlo, o ktorom sa predpokladá, že spoločne s aspartamom (usalom) postupne nahradia doteraz používané cyklamáty a sacharín v diabetických a nízkoenergetických potravinách. V tomto príspevku predkladáme výsledky sledovania tepelnej stability acesulfamu K vo vodnom prostredí za prítomnosti dikarboxylových a hydroxykarboxylových kyselín. O vplyve aminokyselín na rýchlosť deštrukcie tohto sladidla sme referovali v [1].

Materiál a metódy

Sledovali sme hydrotermickú stabilitu acesulfamu K v dvojzložkových ekvimolárnych zmesiach ($0,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$) s dikarboxylovými a hydroxykarboxylovými kyselinami. Acesulfam K bol v rámci prieskumu syntézy pripravený na Katedre Organickej chémie Chemickotechnologickej fakulty SVŠT v Brati-

Ing. Milan Suhaj, prom. farm. Elena Bubelíniová, Ing. Milan Kováč, CSc., Výskumný ústav potravinársky, Trenčianska 53, 825 09 Bratislava.

slave. Rýchlosť degradácie sladidla v prostredí uvedených karboxylových kyselín sme sledovali spektrofotometricky na základe vyhodnotenia časových zmien absorbancie acesulfamu K pri 227 nm a určenia polčasov rozkladu sladidla. Dvojfázové zmesi sme zatavili do skúmaviek a vystavili pôsobeniu tepla $100\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ v termostate. Merania sme robili na spektrofotometri Specord M 40 (Zeiss Jena) za týchto podmienok:

vlnová dĺžka	227 nm,
spektrálna šírka štrbiny	0 cm^{-1} ,
integračný čas	1 s,
zosilnenie	3.

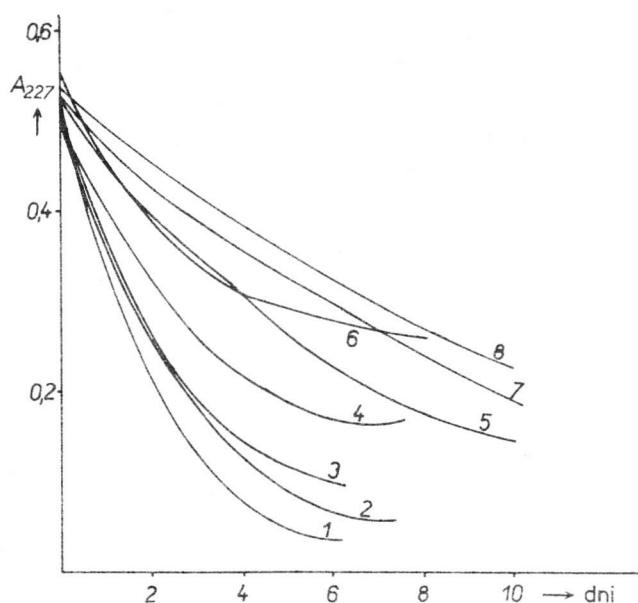
V prípade hydroxykarboxylových kyselín sme na porovnanie so spektrofotometrickou metódou sledovali degradáciu acesulfamu K aj metódou kapilárnej izotachoforézy za podmienok:

izotachoforetický analyzátor	ZKI-001,
vodiaci elektrolyt	$10^{-2}\text{ mol.l}^{-1}$ HCl + β -alanín, 0,1 % hydroxyetylcelulóza, pH 3,05
zаконčujúci elektrolyt	$5 \cdot 10^{-3}\text{ mol.l}^{-1}$ CH_3COOH + TRIS, pH 4,05,
dávkovanie vzorky	30 μl ,
hnací prúd v predseparačnej kapiláre	220 μA ,
hnací prúd v analytickej kapiláre	40 μA ,
detekcia	vodivostný detektor.

Výsledky a diskusia

Dikarboxylové kyseliny sú vysoko reaktívne zložky potravín. Najmä nižšie homológy za zvýšenej teploty dekarboxylujú. Kyselina šťaveľová dekarboxyluje až pri $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ a mení sa na kyselinu mravčiu, kyselina malónová sa pri $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ mení na kyselinu octovú. Kyselina ftaľová za prítomnosti Al^{3+} iónov izomerizuje na kyselinu tereftalovú. 1,6-dikarboxylové kyseliny a vyššie dávajú pri zahrievaní málo stále anhydridy, cyklické ketóny a polykondenzačné produkty [2]. Zo spektrofotometrického hľadiska tieto produkty nepredstavujú príspevky absorbancie, ktoré by významnejšie ovplyvňovali výsledky spektrofotometrického sledovania acesulfamu K v UV oblasti.

Priebeh odbúrania acesulfamu K v prostredí niektorých bežne sa vyskytujúcich dikarboxylových kyselín znázorňuje obrázok 1 a tabuľka 1. Príklad zmien absorbného spektra acesulfamu K v prostredí vodného roztoku kyseliny šťaveľovej je na obrázku 2. Proces rozkladu vo všetkých prípadoch prebiehal v rozsahu zmien hodnôt pH od 3,3 do 4. Najrýchlejšie prebiehala degradácia acesulfamu K za prítomnosti kyseliny šťaveľovej, ftaľovej a nenasýtených



Obr. 1. Degradácia acesulfamu K v ekvimolárnych dvojzložkových zmesiach ($0,5 \cdot 10^{-3}$ mol. l $^{-1}$) s dikarboxylovými kyselinami pri 100 °C.

Fig. 1. Acesulfam K degradation in equimolar binar mixtures ($0,5 \times 10^{-3}$ mol.l $^{-1}$) containing di-carboxylic acids at 100 °C. (Days.)

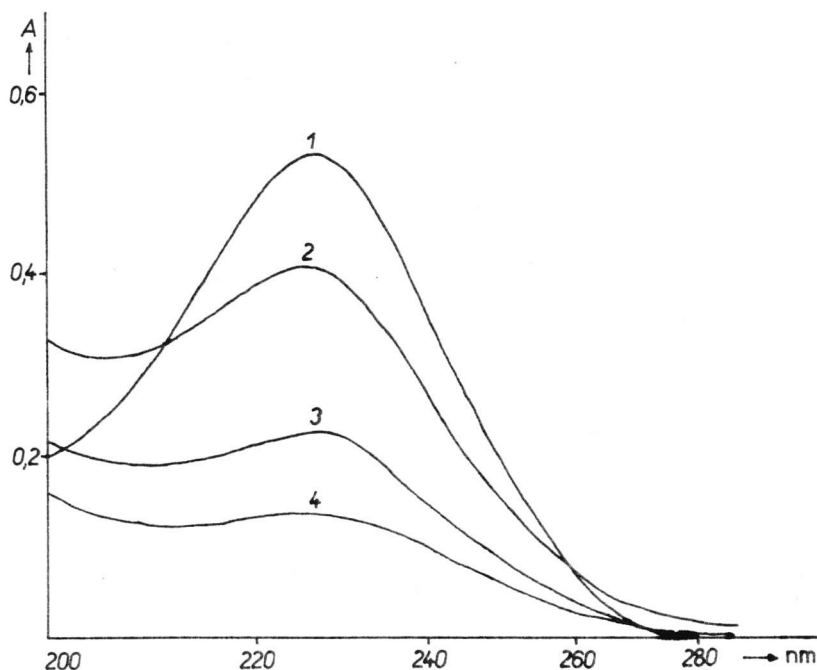
Tabuľka 1.

Table 1

Acesulfam K v prostredí s kyselinou ¹	Polčas rozkladu sladidla [dni] ²	Rozsah zmien pH počas rozkladu ³	Disociačná konštanta kyseliny ⁴ pK_{a}
1. šťavelová	1,5	3,5–3,6	1,25
2. meľúnová	2,2	3,3–3,6	1,91
3. fťalová	2,2	3,4–3,5	2,95
4. fumárová	3,2	3,3–3,6	3,02
5. jantárová	6,0	3,6–4,3	2,85
7. glutárová	7,1	3,8–4,0	
8. adipová	8,1	3,8–4,0	4,42

¹Acesulfam K in mixture with acid; ²Decay period of sweetener [days]; ³Range of pH changes during the decomposition; ⁴Disocation constant of acid. 1 – Oxalic acid, 2 – Maleic acid, 3 – Phthalic acid, 4 – Fumaric acid, 5 – Succinic acid, 6 – Malonic acid, 7 – Glutaric acid, 8 – Adipic acid.

dikarboxylových kyselín. S narastajúcou dĺžkou reťazca v homologickom rade týchto kyselín sa proces deštrukcie sladidla spomaľuje. Výnimku tvorí vplyv kyseliny malónovej na acesulfam K pravdepodobne iba kvôli jej rozkladu na slabšiu kyselinu octovú. Rýchlejšie prebieha aj degradácia za prítomnosti cis-



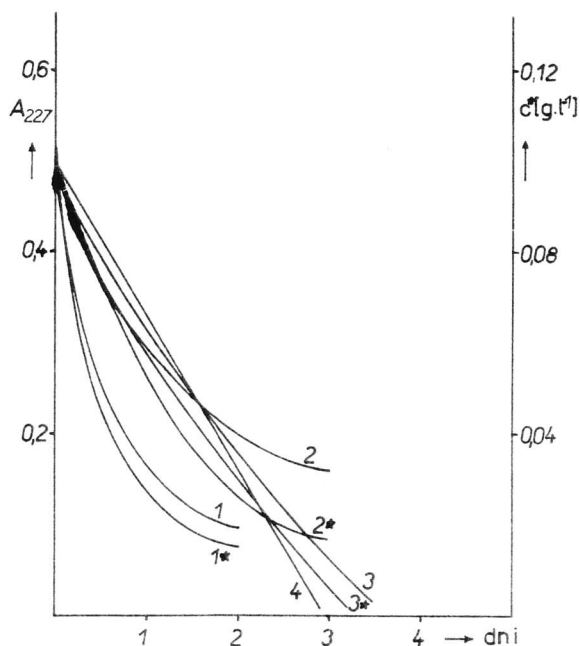
Obr. 2. Zmena absorpčného spektra acesulfamu K v ekvimolárnej zmesi s kyselinou šťaveľovou ($0,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$) pri 100°C . 1 – na začiatku degradácie, 2 – po 1 dni, 3 – po 2 dňoch, 4 – po 3 dňoch.
Fig. 2. The change of the absorption spectrum of Acesulfam K in equimolar mixture comprising oxalic acid ($0,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$) at 100°C . 1 – beginning of degradation, 2 – one day after, 3 – two days after, 4 – three days after.

izoméru kyseliny 2-buténdikarboxylovej (kyseliny maleínovej) ako *trans*-izoméru (kyseliny fumarovej). To je v súlade s teóriou všeobecných kyselín a zásad, podľa ktorej sú *cis*-izoméry silnejšie kyseliny ako *trans*-izoméry pre indukčné a sterické efekty (intramolekulová vodíková väzba, dipólový moment).

Kvôli správnej interpretácii výsledkov sme metódou kapilárnej izotachografie, resp. pomocou špeciálneho programu spektrofotometrickej multikomponentnej analýzy pomocou programovej kazety Data Handling II, sledovali aj stabilitu niektorých dikarboxylových kyselín. Počas testovania stability acesulfamu K pri 100°C sme zistili asi 12 % degradáciu kyseliny maleínovej, 6 % degradáciu kyseliny fumarovej, kým koncentrácie kyseliny jantárovej, glutárovej a ftaľovej boli konštatné. Kyselinu malónovú nebolo možné určiť metódou kapilárnej izotachografie pre tvorbu zmesnej zóny s acesulfamom K.

Najtypickejšími predstaviteľmi hydroxykarboxylových kyselín v potravinách sú kyselina citrónová, mliečna, jablčná a vínna. Z hľadiska tepelnej stability vo vodných roztokoch tieto kyseliny podliehajú dehydratácii alebo sa

esterifikujú v závislosti od polohy OH skupiny. α -Hydroxykyseliny sa menia na laktidy, β -hydroxykyseliny na α,β -nenasýtené kyseliny a γ -hydroxykyseliny a δ -hydroxykyseliny na laktóny. V prípade vzdialenejších OH skupín dochádza k vzniku polymérnych esterov [2].



Obr. 3. Degradácia acesulfamu K v ekvimolárnej zmesi s hydroxykarboxylovými kyselinami ($0,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$) pri 100°C .

Fig. 3. Degradation of Acesulfam K in equimolar mixture with hydroxycarboxylic acids ($0,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$) at 100°C . (Days.)

Tabuľka 2.

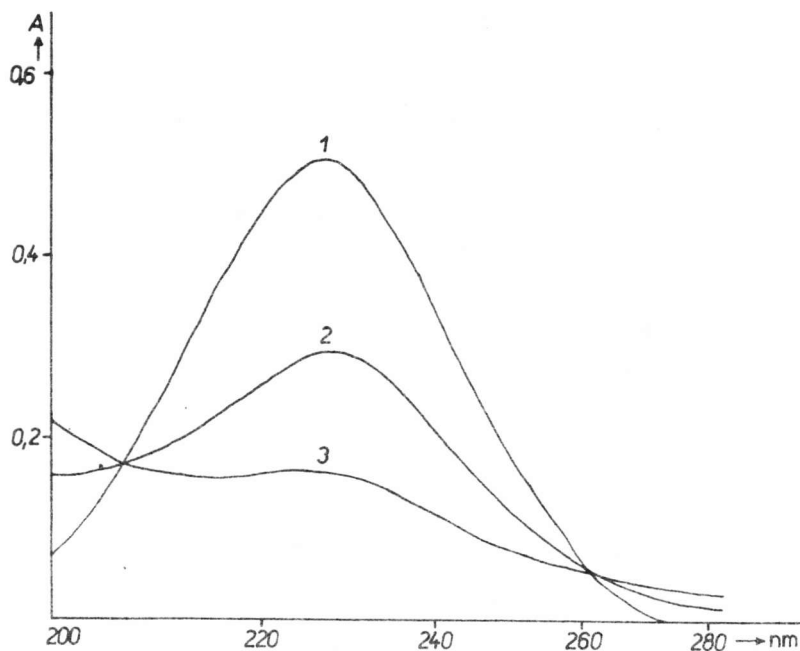
Table 2

Acesulfam K v prostredí s kyselinou ¹	Polčas rozkladu sladidla [dni] ²	Rozsah zmien pH počas rozkladu ³
1. citrónová	0,4 (0,4*)	3,6–3,8
2. jablčná	1,4 (1,3*)	3,8–4,0
3. vínna	1,45	3,4–3,5
4. mliečna	1,7 (0,9*)	3,9–4,1

* Hodnoty zistené metódou kapilárnej izotachofórey; Values determined using capillary isotachophoresis.

For 1–3 see Table 1. 1 – citric acid, 2 – Malic acid, 3 – Tartaric acid, 4 – Lactic acid.

Obrázok 3 a tabuľka 2 znázorňuje priebeh odbúrania acesulfamu K za prítomnosti hydroxykyselín. Ukážka zmeny absorpčného spektra acesulfamu K počas zohrevu pre prípad s kyselinou mliečnou je na obrázku 4. Pre možnosť rušivého vplyvu produktov rozkladu samých hydroxykyselín pri spektrofotometrii



Obr. 4. Zmena absorpčného spektra acesulfamu K v ekvimolárnej zmesi s kyselinou mliečnou ($0,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$) pri 100°C . 1 – na začiatku, 2 – po 1 dni, 3 – po 3 dňoch.

Fig. 4. The change of the absorption spectrum of Acesulfam K in equimolar mixture comprising lactic acid ($0,5 \times 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$) at 100°C . 1 – on the beginning, 2 – one day after, 3 – three days after.

metrickom sledovaní sme sladidlo stanovili aj metódou kapilárnej izotachoforézy. Pre názornosť a porovnanie sú výsledky získané kapilárnou izotachoforézou zakreslené aj na obrázku 3. Koncentrácie hydroxykyselín sa v priebehu hydrotermického spracovania acesulfamu K nemenili [3]. V prípade najrýchlejšieho rozkladu acesulfamu K v prostredí s kyselinou citrónovou sa zhodne oboma metódami zistil polčas rozkladu 0,4 dňa. V prípade kyseliny jablčnej sa zistili výsledky priebehu rozkladu a polčasu rozkladu dobre porovnateľné oboma metódami. Významnejší rozdiel sa zistil iba v prípade prostredia s kyselinou mliečnou.

Na základe predchádzajúcich zistení v modelových podmienkach možno konštatovať, že uvedené typy organických kyselín nepredstavujú sami osebe vážnejšie nebezpečenstvo pre acesulfam K z hľadiska jeho stability v hydrotermických procesoch. V prípade prepočtu najrýchlejšieho rozkladu sladidla s dikarboxylovou kyselinou šťaveľovou by straty sladidla v podmienkach napr. jednodinovej sterilizácie pri 100°C dosiahli iba 1,5 %, v prípade najrýchlejšieho rozkladu s hydroxykarboxylovou kyselinou citrónovou asi 5 %, čo sú zanedbateľné hodnoty aj z hľadiska straty sladkej chuti.

Literatúra

- [1] SUHAJ, M. – KOVÁČ, M., Bull. PV, 27, (7), 1988, č. 1–2, s. 31–36.
- [2] KOVÁČ, J. – KOVÁČ, Š: Organická chémia. Bratislava, Alfa 1977.
- [3] BUBELÍNIOVÁ, E. – SUHAJ, M. – KOVÁČ, M., Bull. PV, 27, (7), 1988, č. 1–2, s. 23–30.

Влияние избранных составных частей пищевых продуктов на стабильность синтетического сладкого вещества ацесульфама К

II. Гидроксн- и дикарбоксильные кислоты

Резюме

Была исследована скорость распада синтетического сладкого вещества ацесульфама К в гидротермических условиях при температуре 100 °С в модельных эквимоллярных, имеющих две составные части смесях с гидрокси- или дикарбоксильными кислотами. По величинам половин времени распада сладкого вещества установлено, что быстрее всех происходит процесс деструкции ацесульфама К под влиянием щавелевой и лимонной кислот. Потери сладкого вещества в условиях напр. у часового нагрева при температуре 100 °С не превысили 1,5 или 5 %, что с точки зрения оценки потери сладкого вкуса являются незначительные величины.

The effect of some food components on the stability of artificial sweetener Acesulfam K

II. Hydroxy- and dicarboxyl acids

Summary

The decomposition rate of the artificial sweetener Acesulfam K was investigated under the hydrothermic conditions at 100 °C in model binary equimolar mixtures containing hydroxycarboxylic and dicarboxylic acids. It was found that the Acesulfam K destruction was the most rapid when oxalic and citric acids were used. This was determined from the values of sweetener's decay period. Sweetener losses did not exceed 1,5 or 5 % at 100 °C during the one-hour heat treatment (there are negligible losses according to the evaluation of sweetener's sweet taste).