

Vplyv technologických parametrov na stabilitu sladidla acesulfamu K

1. Efekt počiatkovej koncentrácie, iónovej sily a pH

MILAN SUHAJ—MILAN KOVÁČ

Súhrn. Sledovali sme vplyv začiatkovej koncentrácie, iónovej sily a hodnoty pH na stabilitu syntetického sladidla acesulfamu K v tlmivých roztokoch pH 3—11. Zistili sme, že začiatková koncentrácia sladidla v sledovanom rozmedzí 50 až 1000 mg.l⁻¹ neovplyvňuje kinetiku degradačného procesu. So vzrastom iónovej sily, ktorú sme variovali od 0,05 do 0,2, hydrolýza acesulfamu K pri 100°C sa spomaľovala. Najväčšia stabilita sladidla sa zistila v slabo kyslej oblasti pri pH 6. Hydrolýza sladidla v sledovaných podmienkach prebiehala v prevažnej miere podľa reakčnej kinetiky 1. poriadku.

Pri rozboroch našej súčasnej výživy zisťujeme pravidelne vysoké prekračovanie energetickej spotreby spôsobené najmä konzumovaním potravín s vysoko-energetickými zložkami. Stále stúpajúci počet diabetikov a výskyt obezity, ktorý u nás patrí k najväčším v Európe, vedú k úsiliu o znižovanie energetického obsahu potravín náhradou sacharózy nízkoenergetickými sladidlami.

Československý potravinársky priemysel má v porovnaní so zahraničím k dispozícii omnoho užší sortiment náhradných sladidiel. Sú to sacharidické sladidlá sorbitol a fruktózové sirupy a jedno syntetické sladidlo sacharín. V budúcnosti sa predpokladá použitie aspartamu a xylózy. V predchádzajúcom období sa medzi syntetickými náhradami sacharózy objavilo u nás skoro neznáme sladidlo zo skupiny chemických zlúčenín typu oxatiazinóndioxidov acesulfam K (obchodný názov Sunett, monopolný výrobca fa Hoechst, SRN). Ukazuje sa, že pre svoje relatívne výhodné toxikologické vlastnosti a chuťový profil nahradí sacharín. Spoločne s aspartamom sa v budúcnosti zaradí pravdepodobne medzi najpoužívanejšie alternatívne sladidlá.

V predloženej práci uvádzame výsledky overovania hydrotermickej stability acesulfamu K v modelových podmienkach. V prvej časti príspevku si všímame efekt začiatkovej koncentrácie sladidla, iónovej sily a hodnoty pH na kinetiku

Ing. Milan Suhaj, Ing. Milan Kováč, CSc., Výskumný ústav potravinársky, Trenčianska 53, 825 09 Bratislava.

degradácie sladidla v tlmivých roztokoch. S poznatkami o vplyve týchto parametrov na hydrolýzu acesulfamu K sme sa v odbornej literatúre zatiaľ nestretli. V druhej časti príspevku sa zaoberáme vplyvom teploty na tento proces. O fyzikálnochemických, toxikologických a chuťových vlastnostiach acesulfamu K, jeho stability v niektorých poživatinách a metódach analýzy sme referovali v [1—6].

Materiál a metódy

Vplyv začiatkovej koncentrácie sladidla, iónovej sily a hodnoty pH tlmivých roztokov na kinetiku zmien acesulfamu K 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 merali proti tlmivým roztokom, ktoré boli tiež samostatne (bez sladidla) vystavené tepelnému zákroku. Korekciu pozadia sme realizovali programom Auto Zero. Vzorky sme riedili na úroveň koncentrácie acesulfamu K do 10 mg · l⁻¹ a merali v 1 cm kremennej kyvete. Stanovenie nerušili degradačné produkty, ktoré by absorbovali žiarenie v UV oblasti.

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) a pH 11 (NaHCO₃ + NaOH). Tlmivé roztoky sme pripravili podľa Davidka [7].

Vplyv sledovaných parametrov na stabilitu acesulfamu K sme sledovali pri 100 °C v termostate (typ STE 230, Chirana, ČSFR) s kontrolným teplomerom. Vzorky sme zatavili do skúmaviek (Simax, objem skúmavky 35 ml, objem vzorky 25 ml, hrúbka skla 1,5 mm), ktoré sme pred použitím vyčistili kyselinou chrómsírovou.

Kinetické charakteristiky hydrolýzy acesulfamu K v sledovaných podmienkach sme určili kinetickými metódami chemickej analýzy [8]. 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

Zisťovanie vplyvu začiatočnej koncentrácie na rýchlosť chemickej reakcie je základom určovania poriadku reakcie ako podkladu pre výpočty kinetických charakteristík. Tabuľka 1 uvádza výsledky sledovania zmien koncentrácie acesulfamu K pri rôznych začiatočných koncentráciách v tlmivom roztoku pH 3 pri 100 °C. Príklad zmien UV spektra acesulfamu K v sledovaných podmienkach znázorňuje obr. 1. Pod tabuľkou uvádzame vypočítané hodnoty kinetických charakteristík. Vo všetkých jednotlivých prípadoch prebiehal rozklad acesulfamu K podľa reakčnej kinetiky prvého poriadku, pričom sa nezistili významnejšie rozdiely kinetických charakteristík. V prípade sledovania vplyvu začiatočnej koncentrácie acesulfamu K na rýchlosť jeho degradácie v tlmivom roztoku pH 5 (tab. 2) sa vyskytli priebehy aj podľa iných reakčných poriadkov, nezistili sa však významné rozdiely v jednotlivých polčasoch rozkladu, čo v komplexnom

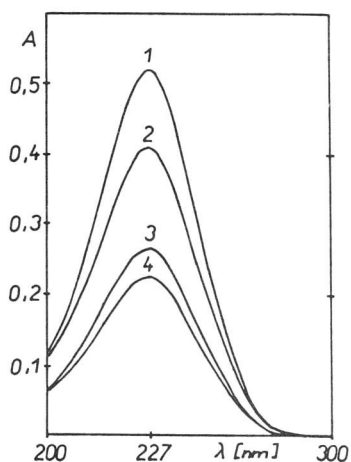
Tabuľka 1. Vplyv začiatočnej koncentrácie acesulfamu K na rýchlosť $I = 0,1$ pri 100 °C ($n = 3$)

Table 1. Influence of initial concentration of acesulfam K on the rate of its degradation in buffer of pH 3; ionic strength $I = 0.1$ at 100 °C ($n = 3$)

Deň ¹	Začiatočná koncentrácia acesulfamu K ² [mg.l ⁻¹]					
	100		500		1000	
	Acesulfam K [%] (s _R)					
0	100,0	(0,09)	100,0	(1,02)	100,0	(0,17)
1	34,3	(0,07)	29,9	(0,19)	30,1	(0,66)
2	11,8	(0,19)	15,4	(0,25)	15,6	(0,15)
3	6,4	(0,26)	9,1	(0,15)	7,4	(0,24)
4	1,8	(0,09)	5,4	(0,12)	5,3	(0,16)
Poriadok reakcie ³	1.		1.		1.	
Koeficient korelácie ⁴	0,9958		0,9810		0,9805	
Rýchlostná konštanta ⁵ [d ⁻¹]	0,9164		0,9731		0,9793	
Polčas rozkladu ⁶ [d]	0,76		0,71		0,71	

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

¹ Day; ² Initial concentration of acesulfam K; ³ Order of reaction; ⁴ Correlation coefficient; ⁵ Reaction rate constant; ⁶ Half-time period.



Obr. 1. Zmeny UV spektra acesulfamu K ($0,1 \text{ g.l}^{-1}$, riedenie 10-krát) v tlmivom roztoku pH 3 pri 100°C : 1 — 0. deň, 2 — 1. deň, 3 — 2. deň, 4 — 3. deň.

Fig. 1. Changes of UV spectrum of acesulfam K (0.1 g.l^{-1} , dilution 10 times) in buffer of pH 3 at 100°C . 1 — 0th day, 2 — 1st day, 3 — 2nd day, 4 — 3rd day.

Tabuľka 2. Vplyv začiatočnej koncentrácie acesulfamu K na rýchlosť jeho degradácie v tlmivom roztoku pH 5 s iónovou silou $I = 0,05$ pri 100°C ($n = 3$)

Table 2. Influence of initial concentration of acesulfam K on the rate of its degradation in buffer of pH 5; ionic strength $I = 0,05$ at 100°C ($n = 3$)

Deň ¹	Začiatočná koncentrácia acesulfamu K ² [mg.l ⁻¹]							
	50		100		500		1000	
	Acesulfam K [%] (s _R)							
0	100,0	(0,06)	100,0	(0,11)	100,0	(0,06)	100,0	(0,16)
1	98,7	(0,08)	97,6	(1,41)	97,6	(0,12)	96,5	(0,20)
4	92,4	(0,56)	92,6	(0,11)	93,8	(0,20)	93,9	(0,02)
6	80,6	(0,04)	78,3	(0,09)	79,2	(0,11)	84,2	(0,09)
8	72,0	(0,04)	76,8	(0,04)	76,6	(0,08)	79,7	(0,17)
9	70,4	(0,12)	73,9	(0,07)	72,8	(0,07)	76,9	(0,12)
12	64,4	(0,02)	67,0	(0,17)	66,8	(0,07)	68,2	(0,09)
14	58,3	(0,04)	59,8	(0,21)	59,0	(0,14)	64,7	(0,17)
16	57,2	(0,04)	57,8	(0,29)	59,6	(0,15)	62,4	(0,13)
19	51,6	(0,18)	52,1	(0,08)	51,6	(0,23)	49,4	(0,08)
Poriadok reakcie ³	2.		1.		1.		0.	
Koeficient korelácie ⁴	0,9937		0,9903		0,9903		0,9932	
Rýchlostná konštanta ⁵	4,9368 . 10 ⁻⁴ [l . mol ⁻¹ . d ⁻¹]		0,0343 [d ⁻¹]		0,0348 [d ⁻¹]		- 2,5828 [mol . l ⁻¹ . d ⁻¹]	
Polčas rozkladu ⁶	20,3		20,2		19,9		19,4	
[d]								

For explanations see Table 1.

hodnotení znamená, že hydrolytický rozklad acesulfamu K možno opísať kinetickými rovnicami nultého až prvého poriadku, pri ktorých reakčná kinetika nie je závislá od koncentrácie [8].

Iónová sila, ktorá charakterizuje rovnováhu iónov v roztokoch silných elektrolytov a zahŕňa aj mocnosť iónov, môže sa významnou mierou zúčastňovať aj na priebehu chemickej reakcie. Vplyv tejto veličiny na priebeh rozkladu acesulfamu K sme sledovali v tlmivých roztokoch pH 3 a 7 pri 100 °C a začiatkovej koncentrácii acesulfamu K 100 mg.l⁻¹.

Tabuľka 3 uvádza zmeny koncentrácie acesulfamu K v tlmivom roztoku pH 3 s iónovými silami 0,05, 0,1 a 0,2. Rozklad sladidla v týchto podmienkach prebiehal podľa reakcie 1. poriadku. Z vypočítaných kinetických charakteristík vyplýva, že so vzrastom iónovej sily sa rýchlosť rozkladu acesulfamu K spomaľuje.

Experimentálne výsledky pri štúdiu iónových reakcií vo všeobecnosti ukazujú, že hodnoty rýchlostnej konštanty sa menia v priebehu reakcie a že okrem množstva neutrálnych solí, prítomných v roztoku, závisia aj od začiatkovej koncentrácie východiskových látok [8]. V predchádzajúcom sme zistili, že začia-

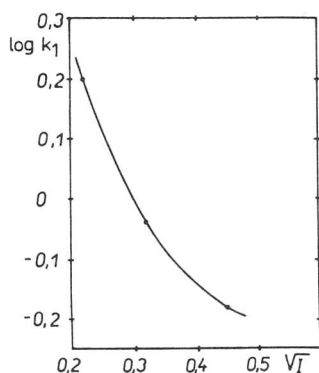
Tabuľka 3. Vplyv iónovej sily tlmivého roztoku pH 3 na degradáciu acesulfamu K ($c_0 = 100 \text{ mg.l}^{-1}$) pri 100 °C ($n = 3$)

Table 3. Influence of ionic strength of buffer of pH 3 on the acesulfam K degradation ($c_0 = 100 \text{ mg.l}^{-1}$) at 100 °C ($n = 3$)

Deň ¹	Iónová sila ²		
	0,05	0,1	0,2
	Acesulfam K [%] (s_R)		
0	100,0 (0,27)	100,0 (0,01)	100,0 (0,31)
1	23,8 (0,25)	34,3 (0,07)	40,9 (0,27)
2	7,2 (0,16)	11,8 (0,19)	22,5 (0,04)
3	0,9 (0,07)	6,4 (0,26)	13,5 (0,32)
4	0,05 (0,12)	1,8 (0,09)	7,5 (0,07)
Poriadok reakcie ³	1.	1.	1.
Koeficient korelácie ⁴	0,9833	0,9958	0,9938
Rýchlostná konštanta ⁵ [d ⁻¹]	1,5705	0,9165	0,6676
Polčas rozkladu ⁶ [d]	0,44	0,76	1,04

² Ionic strength. For other explanations see Table 1.

točná koncentrácia acesulfamu K nemá významný vplyv na kinetiku jeho hydrotermickej deštrukcie, preto závislosť tohto procesu od iónovej sily prostredia poukazuje pravdepodobne iba na parciálny charakter iónovej reakcie. Potvrdzuje to aj závislosť logaritmu rýchlostných konštánt od odmocniny iónovej sily (tab. 3), ktorá v sledovanom prípade nemá linárny charakter (obr. 2), ako by to bolo v prípade reakcie iónovej povahy. Podľa zisteného poklesu rýchlosti degradácie sladidla so vzrastajúcou iónovou silou môžeme o hydrolýze acesulfamu K uvažovať ako v reakcii dvoch iónov opačného náboja [8], v ktorej acesulfam K vystupuje vo forme aniónu.

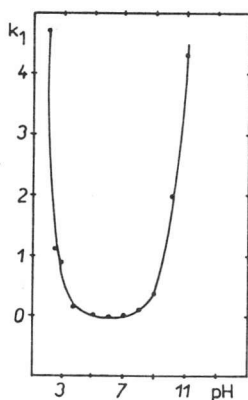


Obr. 2. Závislosť rýchlosti hydrolýzy acesulfamu K od iónovej sily (I) tlmivých roztokov pri 100 °C.

Fig. 2. The dependence of hydrolysis rate of acesulfam K on ionic strength (I) of buffer at 100 °C.

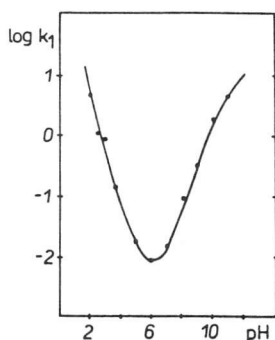
Vplyv hodnoty pH na hydrotermický rozklad acesulfamu K sme študovali v tlmivých roztokoch v rozsahu hodnôt pH 2 až 11 pri teplote 100 °C. Zmeny koncentrácie acesulfamu K v týchto podmienkach uvádza tab. 4. Na základe prešetrenia linearity príslušných funkcií koncentrácie od času sme zistili, že okrem pH 7 a 9 prebiehal proces degradácie sladidla podľa reakčnej kinetiky 1. poriadku. Pre ďalšie vzájomné porovnanie kinetických charakteristík na zistenie vplyvu pH na sledovaný proces sme však aj tieto dva prípady charakterizovali rýchlostnými konštantami podľa reakcie 1. poriadku.

Zo závislosti rýchlostnej konštanty od hodnoty pH (obr. 3) je zrejmé, že hydrotermický rozklad acesulfamu K je najpomalší v neutrálnej oblasti hodnôt pH, smerom do kyslej a alkalickéj oblasti sa rýchlosť hydrolýzy prudko zväčšuje. Ešte výraznejšia je táto závislosť vo svojom logaritmickom znázornení (obr. 4), resp. pri závislosti polčasu rozkladu acesulfamu K od hodnoty pH (obr. 5). Z týchto závislostí je zrejmé, že najpomalšie prebieha rozklad acesulfamu K v slabo kyslej oblasti pri pH 6, resp. pri tejto hodnote pH je sladidlo vo vodnom prostredí najstabilnejšie. Podobná závislosť vplyvu hodnoty pH na rozklad acesulfamu K v tlmivých roztokoch sa zistila aj pri iných teplotách.



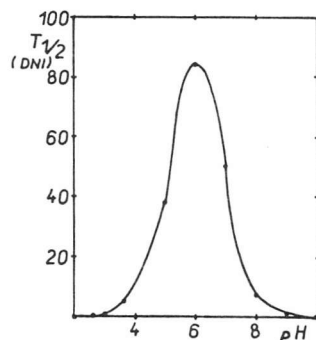
Obr. 3. Závislosť rýchlostnej konštanty (k_1) hydrolyzy acesulfamu K od pH tlmivých roztokov pri teplote 100 °C.

Fig. 3. Dependence of rate constant (k_1) of acesulfam K hydrolysis on pH of buffers at the temperature of 100 °C.



Obr. 4. Závislosť logaritmickej hodnoty rýchlostnej konštanty (k_1) hydrolyzy acesulfamu K od pH tlmivých roztokov pri teplote 100 °C.

Fig. 4. Dependence rate of constant (k_1) logarithmic value of acesulfam K hydrolysis on pH of buffers at the temperature of 100 °C.



Obr. 5. Závislosť polčasu rozkladu ($T_{1/2}$) acesulfamu K od pH tlmivých roztokov pri teplote 100 °C

Fig. 5. Dependence of half-life period ($T_{1/2}$) of acesulfam K on pH of buffers at the temperature of 100 °C.

Literatúra

1. SUHAJ, M.—ŠPAŇÁR, M.—KOVÁČ, M., Bull. Potravn. Výsk., 26 (6), 1987, č. 1, s. 21.
2. SUHAJ, M. a kol., Bull. Potravn. Výsk., Special issue, 1986, s. 13.
3. SUHAJ, M. a kol.: Stabilita acesulfamu K v podmienkach potravinárskeho uplatnenia. In: Zborník referátov zo VI. celoštátnej konferencie Laboralim. Banská Bystrica, KV ČSVTS 1986, s. 264.
4. FERENČÍK, B.—SUHAJ, M.—KOVÁČ, M., Bull. Potravn. Výsk., 28 (8), 1989, č. 1—2, s. 169.
5. BUBELÍNIOVÁ, E.—SUHAJ, M.—KOVÁČ, M., Bull. Potravn. Výsk., 27 (7), 1988, č. 1—2, s. 23.
6. SUHAJ, M.—KOVÁČ, M., Bull. Potravn. Výsk., 27 (7), 1988, č. 3—4, s. 395.
7. DAVÍDEK, J. a kol.: Laboratorní příručka analýzy potravin. 2. vyd. Praha, SNTL — Bratislava, ALFA 1981. 718 s.
8. KOPANICA, M.—STARÁ, V. Kinetické metody v chemické analýze. Praha, SNTL 1978. 248 s.

Do redakcie došlo 28. 4. 1990

Влияние технологических параметров на стабильность подсластителя ацесульфам К

1. Влияние начальной концентрации, ионной силы и pH

Резюме

Мы исследовали влияние начальной концентрации, ионной силы и величины pH на стабильность синтетического подсластителя ацесульфам К в буферных растворах от pH 3 до 11. Мы установили, что начальная концентрация подсластителя в наблюдаемых границах 50—1000 мг · л⁻¹ не оказывает влияние на кинетику процесса деградации. С возрастанием ионной силы, которую мы меняли с 0,05 до 0,2, гидролиз ацесульфам К при 100 °С замедлялся. Самая большая стабильность подсластителя была определена в слабо кислой среде при pH 6. Гидролиз подсластителя в исследованных условиях происходил, главным образом, по кинетике реакции 1-го порядка.

Influence of technological parameters on the stability of acesulfam K sweetener

1. Effect of initial concentration, ionic strength and pH

Summary

The effect of initial concentration, as well as the ionic strength and pH on the stability of synthetic sweetener acesulfam K was studied in buffers of pH 3 to 11. It was determined that initial sweetener concentration ranging between 50 and 1000 mg l⁻¹ has had no influence on the kinetics of degradation process. The acesulfam K hydrolysis at 100 °C has been decelerated by the ascending ionic strength which varied from 0.05 to 0.2. The best stability of the sweetener was determined in slight acidic solution of pH 6. The hydrolysis of the sweetener have passed mainly according to the 1st order kinetics under the studied conditions.