

STANOVENIE NÁHRADNÝCH SLADIDIEL A DOZNIEVANIE SLADKEJ CHUTI NEALKOHOLICKÝCH NÁPOJOV

JOLANA KAROVIČOVÁ^a, JARMILA
LEHKOŽIVOVÁ^a, ZLATICA KOHAJDOVÁ^a
a MILAN SUHAJ^b

^a Ústav biotechnológie a potravinárstva, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, ^b Výskumný ústav potravinársky, Priemyselná 4, 824 75 Bratislava
jolana.karovicova@stuba.sk

Došlo 2.1.06, prepracované 9.3.06, prijaté 27.3.06.

Kľúčové slová: náhradné sladidlá, kapilárna izotachoforéza, doznievanie sladkej chuti

Úvod

Dôležitou surovinou používanou pri výrobe nealkoholických nápojov je sacharóza. V menšej miere sa používa glukóza, škrobový sirup, invertný sirup a fruktóza. Okrem týchto sacharidov majú pre výrobu diétnych nápojov význam aj náhradné sladidlá¹. Náhradné sladidlá sú prídavné látky, ktoré sa používajú na dodanie sladkej chuti potravinám alebo ako stolové sladidlá^{2,3}. Do skupiny náhradných sladidiel patria najmä polyalkoholické sacharidy, acesulfám K, aspartám, kyselina cyklámová a jej sodná a vápenatá soľ, neohesperidín DC, sacharín a jeho draselná, sodná a vápenatá soľ a thaumatín. Náhradné sladidlá možno používať jednotlivo alebo v kombinácii s inými len v takom množstve, ktorým sa dosiahne obvyklá sladká chuť. Najvyššie prípustné množstvá jednotlivých sladidiel v ich kombinácii treba úmerne redukovať⁴.

Sacharóza – cukor neplní iba funkciu sladidla, ale ovplyvňuje pocit plnosti chuti, harmonizuje ostatné chuťové zložky nápojov, zvyrazňuje aromatické, predovšetkým ovocné podiely¹.

Sacharín je soľ anhydridu sulfaminobenzoovej kyseliny. Sladivosť sacharínu je 400 až 550krát vyššia ako sacharózy, avšak má dlhotrvajúcu horkú príchuť. Používa sa vo forme sodnej alebo vápenatej soli^{1,5}.

Cyklamáty sa používajú vo forme sodnej alebo vápenatej soli kyseliny cyklohexylsulfámovej. Sladivosť cyklamátov je 30 až 60krát vyššia ako u sacharózy. Ich sladká chuť je čistá bez vedľajších príchuťí^{1,6}.

Acesulfám K je draselnou soľou 6-metyl-1,2,3-oxatiazinón-2,2-dioxidu. V porovnaní s 3 až 5 % roztokom sacharózy je 150 až 200krát sladší^{7,8}.

Aspartám je L-aspartyl-L-fenylalanylmetylester. Jeho

sladivosť je 180krát vyššia ako sacharózy. Chuť aspartámu je podobná sacharóze so schopnosťou zosilňovať niektoré aromatické látky^{1,6,9}.

Doznievanie chuti je dynamická senzorická metóda, pri ktorej sa sleduje zmena senzorických znakov v závislosti od času. Ide o stanovenie časovej závislosti jednotlivých zložiek chuti v závislosti na dobe vloženia do úst a hlavne po prehltnutí. Doba potrebná na sledovanie doznievania chuti je rôzna a závisí na podnete, jeho druhu (kvalite) a kvantite^{10–16}.

Z krivky doznievania je možné zistiť štyri základné parametre, a to maximálnu dosiahnutú intenzitu chuti, čas potrebný k dosiahnutiu maximálnej intenzity, čas doznievania a plochu pod krivkou^{12,17–21}.

Na prítomnosť náhradných sladidiel vo vybraných nealkoholických nápojoch sme využili kapilárnu izotachoforézu (ITP). ITP má vysokú citlivosť a presnosť a v analýze potravín bola použitá na stanovenie potravinárskych aditív, farbív, konzervačných látok, organických kyselín, biogénnych amínov, dusičnanov atď^{22–25}. Metóda ITP nevyžaduje derivatizáciu a deproteinizáciu vzorky a v porovnaní s HPLC k jej výhodám patrí jednoduchá príprava vzorky a krátky čas analýzy²⁶.

Cieľom tejto práce bolo využitie kapilárnej izotachoforézy a preskúšanie navrhovaného elektrolytického systému na stanovenie náhradných sladidiel (acesulfámu K, sacharínu a cyklamátov) vo vybraných nealkoholických nápojoch. V týchto nápojoch hodnotiť kinetiku doznievania sladkej chuti a získať časovo-intenzitné krivky.

Experimentálna časť

Použitie vzorky

V maloobchodnej sieti sa zakúpilo 20 vzoriek nealkoholických nápojov, z ktorých 14 vzoriek obsahovalo náhradné sladidlá. Vzorky pochádzali od rôznych výrobcov. Údaje o nealkoholických nápojoch sú uvedené v tab. I. Objem všetkých nápojov bol 2 l.

Stanovenie náhradných sladidiel

Na stanovenie náhradných sladidiel bol použitý elektroforetický analyzátor EA 202 M (Villa Labeco, Spišská N. Ves, Slovenská republika) ovládaný programom ITP Pro 32, verzia 1.0.5. Hodnota hnacieho prúdu v predseparačnej kolóne bola 200 μ A a v analytickej kolóne 20 μ A. Bol preskúšaný elektrolytický systém nasledujúceho zloženia²⁷: vodiaci elektrolyt 5 mM kyselina chlorovodíková + 0,1 % metyl-hydroxyetyl celulóza, pH upravené na 3,5 pomocou β -alanínu. Zakoňujúci elektrolyt 10 mM kyselina citrónová. Identifikácia sladidiel bola uskutočnená pomocou konduktometrickej detekcie.

Štandardy sladidiel boli: cyklamát sodný (99 %, Merck, Nemecko), acesulfám K (99 %, Fluka, Švajčiarsko) a sodná soľ sacharínu (99 %, Aldrich, Nemecko).

Tabuľka I
Popis vzoriek nealkoholických nápojov

Vzorka	Názov nápoja	Druh nápoja	Deklarované náhradné sladidlá	Výrobca
A	Coca-Cola	limonáda s kolovou príchuťou	–	SR
B	Coca-Cola light	limonáda s kolovou príchuťou. Nízkoenergetický nápoj s náhradnými sladidlami	E 950, E 951, E 952	SR
C	Kofola Original	limonáda Kofola	–	SR
D	Mirinda Pomarančová Explózia	limonáda s pomarančovou príchuťou s obsahom pomarančovej šťavy	–	ČR
E	Relax Green Apple	sýtená limonáda s príchuťou zeleného jablka, s cukrom a náhradnými sladidlami	E 951, E 952, E 954	SR
F	Relax Pink Grepp	sýtená limonáda s príchuťou ružového grapefruitu, s cukrom a náhradnými sladidlami	E 951, E 952, E 954	SR
G	Toma Slice Pomaranč	limonáda s príchuťou pomaranča, bez cukru a náhradnými sladidlami	E 950, E 951	SR
H	Jupí Frupper jahoda, pomaranč, jablko	pasterizovaný ovocný nápoj s prídavkom vitamínov ACE	–	SR
I	Figó Lína Multivitamín	nesýtený ovocný nápoj vyrobený z koncentrátov niekoľkých druhov ovocia, obohatený vitamínmi	–	SR
J	Relax Víny	sýtená limonáda s príchuťou bieleho hroznového vína, s cukrom a náhradnými sladidlami	E 950, E 951, E 952	SR
K	Márka Červená	sýtená limonáda s prídavkom hroznovej šťavy a príchuťou červeného hrozna	–	SR
L	Senza Lína Multivitamín	nesýtená multivitamínová limonáda s ovocnou príchuťou, obohatená s vitamínmi a náhradnými sladidlami	E 950, E 951, E 954	SR
M	Senza – Ľadový čaj citrón	ľadový čaj s príchuťou citróna, so sladidlami	E 950, E 951, E 952, E 954	SR
N	Olé – Ľadový čaj citrón	nealkoholický nápoj s príchuťou čierneho čaju a citróna, s náhradnými sladidlami	E 950, E 952, E 954	ČR
O	Wild Raspberry	sýtená limonáda s príchuťou maliny a moruše, s náhradnými sladidlami	E 950, E 952, E 954	SR
P	Prameň Citrón	limonáda s príchuťou citrónu, s náhradnými sladidlami	E 950, E 952, E 954	SR
R	Kolča	sýtená limonáda s príchuťou cola a bylinkami, s cukrom a náhradnými sladidlami	E 952, E 954	SR
S	Ice Tea – Ľadový čaj citrón	ľadový čaj s príchuťou citrónu, pasterizovaný nealkoholický nápoj, ochutený cukrom a náhradnými sladidlami, pripravený z extraktu čierneho čaju	E 950, E 951, E 952, E 954	ČR
T	Lift Jablko	sýtený nealkoholický nápoj s príchuťou jablka, s fruktózo-glukózovým sirupom a náhradnými sladidlami	E 950, E 952, E 954	SR
U	Multivitamín	nesýtená limonáda s príchuťou multivitamínu, s náhradnými sladidlami	E 950, E 952, E 954	SR

E 950 – acesulfám K, E 951 – aspartám, E 952 – kyselina cyklámová a jej Na a Ca soli, E 954 – sacharín a jeho Na, K a Ca soli, SR – Slovenská republika, ČR – Česká republika

Príprava vzorky na stanovenie náhradných sladidiel

Vzorky, ktoré obsahovali nerozpustné látky, boli prefiltrované cez filter a vzorky obsahujúce CO₂ boli odplynené v ultrazvukovom kúpeli UC 005 AJ 1 (Tesla, ČSFR).

Sledovanie doznievania sladkej chuti

Na hodnotenie doznievania sladkej chuti boli pripravené modelové roztoky sladidiel sacharózy, aspartámu a sacharínu. Koncentrácie jednotlivých roztokov sladidiel boli nasledovné: 9% roztok sacharózy, 0,05% roztok aspartámu a 0,9% roztok sacharínu.

Na hodnotenie doznievania intenzity chuti je vhodné použiť grafické stupnice – neštruktúrované úsečky. Výsledkom je krivka doznievania, ktorá ukazuje, ako intenzita pocitu rastie alebo klesá počas časovej periódy od ochutnania vzorky^{13,17,18}.

Pri sledovaní doznievania sladkej chuti hodnotitelia, ktorí boli preskúšaní na základné senzorké testy, ochutnali predloženú vzorku tak, že ju nechali pôsobiť v ústach 3 sekundy. Zaznamenávala sa veľkosť intenzity pocitu sladkej chuti na neštruktúrovanú stupnicu v čase 3 s (vnem pred prehltnutím vzorky), 6 s (okamžite po prehltnutí) a potom v 3-sekundových intervaloch až do úplného vymiznutia chuti.

Aritmetické priemery intenzít sladkej chuti zistené jednotlivými hodnotiteľmi boli vynesené do grafu v závislosti od času a preložené regresnou krivkou.

Tabuľka II

Výsledky stanovenia obsahu náhradných sladidiel acesulfámu K, sacharínu a cyklamátov vo vzorkách nealkoholických nápojov metódou CITP

Vzorka	E 950 [mg l ⁻¹]		E 954 [mg l ⁻¹]		E 952 [mg l ⁻¹]				
	s	s _r [%]	s	s _r [%]	s	s _r [%]			
B	189	2,84	1,50	ND	–	–	287	1,45	0,50
E	ND	–	–	17	0,53	3,11	116	1,82	1,56
F	ND	–	–	13	0,64	4,75	114	2,23	1,96
G	86	0,29	0,34	ND	–	–	ND	–	–
J	85	0,34	0,40	ND	–	–	264	3,63	1,37
L	117	1,35	1,15	31	0,72	2,32	ND	–	–
M	29	0,14	0,49	73	0,13	0,18	365	0,82	0,22
N	22	0,15	0,68	53	1,48	2,78	267	2,74	1,02
O	35	0,39	1,12	71	0,29	0,41	161	1,40	0,87
P	14	0,29	2,03	61	0,41	0,67	190	0,93	0,49
R	2	0,05	3,03	5	0,16	3,29	253	1,96	0,77
S	21	0,16	0,76	25	0,16	0,63	140	1,85	1,32
T	119	0,65	0,55	49	1,82	3,71	247	0,40	0,16
U	36	1,18	3,31	72	2,41	3,35	203	3,54	1,74

E 950 – acesulfám K, E 952 – cyklamáty, E 954 – sacharín, s – smerodajná odchýlka, s_r – relatívna smerodajná odchýlka, ND – pod limitom stanovenia

Výsledky a diskusia

Stanovenie náhradných sladidiel

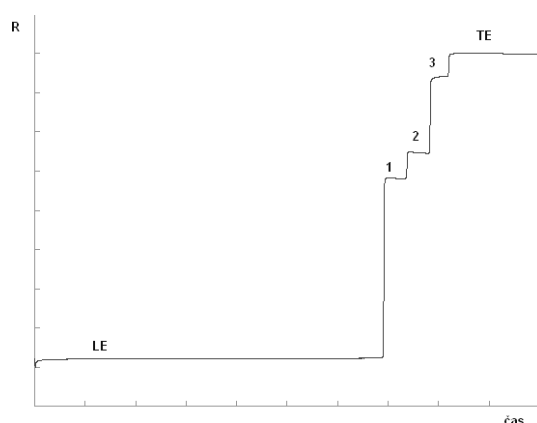
ITP a navrhovaný elektrolytický systém bol použitý na stanovenie náhradných sladidiel vo vzorkách 14 nealkoholických nápojov, v ktorých bola deklarovaná prítomnosť náhradných sladidiel: acesulfámu K, sacharínu a cyklamátov. Výsledky stanovenia náhradných sladidiel sú uvedené v tab. II.

Kalibračné krivky boli pre štandardný roztok acesulfámu K, sacharínu a cyklamátu sodného zmerané v intervale koncentrácií 1–25 mg l⁻¹. Izotachoforeogram zmesi štandardných roztokov s koncentráciou 10 mg l⁻¹ je znázornený na obr. 1 a záznam analýzy sladidiel vzorky M (Senza – Ľadový čaj citrón) na obr. 2. Charakteristiky ITP metódy stanovenia náhradných sladidiel sú uvedené v tab. III.

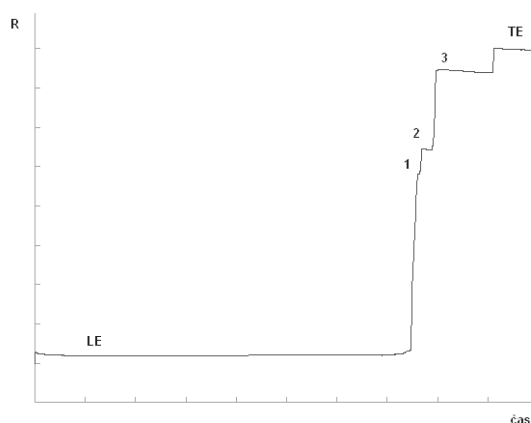
Získané výsledky boli porovnané s požiadavkami Potravinového kódexu SR (cit.⁴) (ďalej len PK SR), ktorý uvádza najvyššie prípustné množstvo pre acesulfám K 350 mg l⁻¹, pre sacharín a jeho Na, K a Ca soli 80 mg l⁻¹ a pre kyselinu cyklámovú a jej Na a Ca soli 250 mg l⁻¹.

Všetky vzorky vyhovovali požiadavke na obsah acesulfámu K a sacharínu. Obsah acesulfámu K sa v jednotlivých vzorkách pohyboval v rozmedzí od 2 mg l⁻¹ (Kolča) do 190 mg l⁻¹ (Coca-Cola light) a sacharínu od 5 mg l⁻¹ (Kolča) do 73 mg l⁻¹ (Senza – Ľadový čaj citrón).

Množstvo cyklamátov stanovených vo vzorkách neal-



Obr. 1. Izotachoforeogram štandardnej zmesi náhradných sladidiel acesulfámu K, sacharínu a cyklamátu sodného s koncentráciou 10 mg l^{-1} ; 1 – acesulfám K, 2 – sacharín, 3 – cyklamát sodný



Obr. 2. Izotachoforeogram vzorky nealkoholického nápoja M (Senza – Ľadový čaj citrón); 1 – acesulfám K, 2 – sacharín, 3 – cyklamát sodný

Tabuľka III

Charakteristiky ITP metódy stanovenia náhradných sladidiel

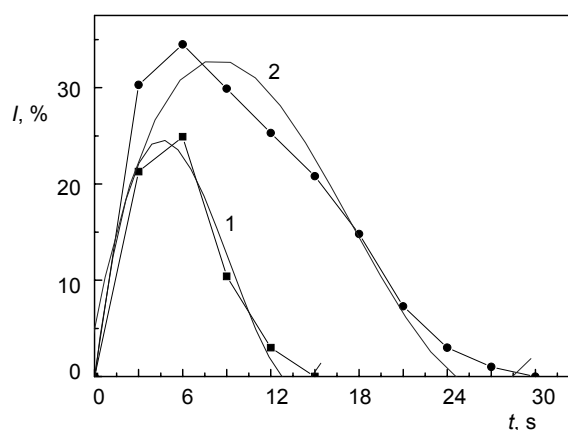
Parameter	Hodnota		
	acesulfám K	sacharín	cyklamáty
Limit detekcie, mg kg^{-1}	0,8	2,0	1,8
Limit stanovenia, mg kg^{-1}	1,2	3,0	2,7
Linearita ^a , mg kg^{-1}	1,2–11,9	3–11,1	2,7–12,1

koholických nápojov sa pohybovalo v intervale 114 mg l^{-1} (Relax Pink Grepp) až 365 mg l^{-1} (Senza – Ľadový čaj citrón). Vo vzorkách nealkoholických nápojov označených B, J, M, N a R boli stanovené vyššie hodnoty cyklamátov (od 1,2 % až do 46 %), ako je maximálny limit daný v PK SR.

Sledovanie doznievania sladkej chuti

V modelových roztokoch sladidiel a vo vzorkách nealkoholických nápojov bolo sledované doznievanie sladkej chuti. Závislosti doznievania modelových roztokov sladidiel sacharózy, aspartámu a sacharínu majú najprv stúpajúci trend, pričom maximálna hodnota sa dosiahla po prehltnutí vzorky (asi po 6 s). Následne intenzita sladkej chuti postupne klesala. Klesajúci priebeh krivky má tvar nelineárnej závislosti typu $y = ax^b$, ktorý limituje k nule. Z výsledkov hodnotenia doznievania sladkej chuti modelových roztokov sladidiel neboli pozorované výrazné rozdiely v hodnotách maximálnej intenzity, pretože tieto roztoky boli ekvivalentné sladkosti vyvolanej 9% roztokom sacharózy. Maximálna intenzita sladkej chuti bola v roztoku sacharózy 27,6 %, v roztoku aspartámu 27,1 % a v roztoku sacharínu 29,9 %. Celková dĺžka trvania sladkej chuti bola vo všetkých modelových roztokoch rovnaká (15 s).

Porovnaním výsledkov doznievania sladkej chuti



Obr. 3. Porovnanie doznievania sladkej chuti vzoriek nealkoholických nápojov A (bez obsahu náhradných sladidiel) a B (s obsahom náhradných sladidiel); t – čas doznievania, I – intenzita sladkej chuti, —■— priemerná krivka vzorky A, —●— priemerná krivka vzorky B, 1 – regresná krivka vzorky A, 2 – regresná krivka vzorky B

v nealkoholických nápojoch sa zistilo, že vzorky obsahujúce náhradné sladidlá mali vyššiu maximálnu intenzitu sladkej chuti a tiež dlhší priebeh doznievania. Graficky je to znázornené na obr. 3, kde je porovnaná vzorka A (bez obsahu náhradných sladidiel) so vzorkou B (s obsahom náhradných sladidiel).

Maximálna intenzita sladkej chuti vo vzorkách neobsahujúcich náhradné sladidlá označených A, C, D, H, I a K bola od 20,0 % (Kofola Original) do 36,6 % (Mirinda Pomarančová Explózia) a čas doznievania sa pohyboval od 15 s (Kofola Original) do 24 s (Figo Línia Multivitamin, Márka Červená). Vzorky s náhradnými sladidlami mali maximálnu intenzitu sladkej chuti od 28,3 % (Toma Slice Pomaranč) do 40,5 % (Lift Jablko) a čas doznievania pre tieto vzorky bol v intervale od 18 s (Olé – Ladový čaj citrón, Prameň Citrón) do 36 s (Lift Jablko).

Záver

Metóda kapilárnej izotachofórey a navrhovaný elektrolytický systém je vhodný na použitie sledovania obsahu náhradných sladidiel. Výhodou aplikovanej metódy je aj jednoduchá predúprava vzoriek. Stanovené množstvá boli porovnané s maximálnymi povolenými limitmi danými v PK SR. Vzorky nealkoholických nápojov (B, J, M, N a R) prekročili najvyššie prípustné množstvo pre cyklamáty. Vzorky presiahli daný limit o 3 mg l⁻¹ až 115 mg l⁻¹. Na obsah acesulfámu K a sacharínu všetky vzorky spĺňali požiadavky PK SR.

V ďalšej časti práce bolo sledované doznievanie sladkej chuti vo vzorkách nealkoholických nápojov, ktoré obsahovali prírodné alebo náhradné sladidlá. Krivky doznievania mali podobný tvar s rýchlym nárastom intenzity sladkej chuti a strmším poklesom, pričom celkovo najkratší priebeh doznievania 15 s až 21 s mali vzorky nealkoholických nápojov obsahujúce prírodné sladidlá. Čas doznievania sladkej chuti bol u vzoriek obsahujúcich náhradné sladidlá dlhší (18 s až 36 s). Z uvedeného vyplýva, že prírodné sladidlá sa vyplavajú z chuťových pohárikov rýchlejšie a teda doznievanie pocitu sladkej chuti je kratšie. Vo vzorkách obsahujúcich náhradné sladidlá bola vyššia maximálna intenzita sladkej chuti (28,3 % až 40,5 %), zatiaľ čo vzorky bez náhradných sladidiel mali maximálnu intenzitu od 20,0 % do 36,6 %.

Tato práca bola podporená grantom APVT Grant č. 20-002904.

LITERATÚRA

- Hrudková A., Markvart J.: *Nealkoholické nápoje*. SNTL Praha, Praha 1989.
- O. Lapčík, J. Čopíková, M. Uher, J. Moravcová, P. Drašar: Chem. Listy 101, 44 (2007).
- J. Čopíková, O. Lapčík, M. Uher, J. Moravcová, P. Drašar: Chem. Listy 100, 778 (2006).
- http://www.svps.sk/sk/legislativa/kodex/2_12_01.pdf, stiahnuté 20. decembra 2005.
- Suhaj M.: *Potravinárske vedy 11*, 363 (1993).
- Krutošíková A., Uher M., Kováč M.: Bull PV 31, 319 (1992).
- Suhaj M., Farkaš P., Kováč M.: Bull PV 29, 265 (1990).
- Prodollet J., Bruehlhalt M.: J. Assoc. Off. Anal. Chem. 76, 268 (1993).
- Verstappen T. A., Miltenburg S. M. S.: Bull PV 29, 251 (1990).
- Ingr I., Pokorný J., Valentová H.: *Senzorická analýza potravín*. MZLU, Brno 1997.
- Pokorný J.: *Metody senzorické analýzy potravín a stanovení senzorické jakosti*. ÚZPI, Praha 1997.
- Breslin P. A. S.: Flav. Frag. J. 16, 439 (2001).
- Piggott J. R.: Food Res. Int. 33, 191 (2000).
- Piggott J. R., Simpson S., Williams S. A. R.: Int. J. Food Sci. Tech. 33, 7 (1998).
- Eilers P. H. C., Dijksterhuis G. B.: Food Qual. Pref. 15, 239 (2004).
- Wendin K., Janestad H., Hall G.: Food Qual. Pref. 14, 663 (2003).
- Chaya C., Perez-Hugalde C., Judez L., Wee C. S., Guinard J. -X.: Food Qual. Pref. 15, 3 (2004).
- Dijksterhuis G. B., Piggott J. R.: Trends Food Sci. Tech. 11, 284 (2001).
- Peyvieux C., Dijksterhuis G.: Food Qual. Pref. 12, 19 (2001).
- Piggott J. R., Hunter E. A., Margomenou L.: Food Chem. 71, 319 (2000).
- Garrido D., Calviño A., Hough G.: Food Qual. Pref. 12, 1 (2001).
- Boček P., Deml M., Gebauer P., Dolník U.: *Analytical Capillary Isotachophoresis*. ČSAV, Brno 1986.
- Karovičová J., Polonský J.: Nahrung 35, 403 (1991).
- Voldřich M., Hrdlička J., Opatová M.: Food Res. 6, 99 (1988).
- Karovičová J., Greif G., Kohajdová Z., Hybenová E.: Bull. PV 40, 119 (2001).
- Karovičová J., Kohajdová Z., Šimko P., Lukáčová D.: Nahrung/Food 47, 188 (2003).
- VÚP: Skúšobný postup 05, Bratislava 2005.

J. Karovičová^a, J. Lehkoživová^a, Z. Kohajdová^a, and M. Suhaj^b (^aDepartment of Food Technology, Faculty of Chemical and Food Technology, Slovak Technical University, Bratislava, ^bFood Research Institute, Bratislava): **Determination of Artificial Sweeteners and Fading of Sweet Taste in Nonalcoholic Drinks**

Artificial sweeteners in nonalcoholic drinks were determined by capillary isotachophoresis. The admissible cyclamate content was exceeded by 3–115 mg l⁻¹. Drinks containing artificial sweeteners showed a higher intensity and longer fading of sweet taste.