

Az alkalmazás általános előnyei

A keményítő és származékainak élelmiszeripari alkalmazása hosszú évtizedek óta általános. A ciklodextrinek, mint enzimesen módosított keményítő-származékok élelmiszeripari alkalmazása e vegyületek sajátos, zárványkomplex-képző tulajdonságával függ össze. A nemzetközi és hazai ciklodextrin kutatásban mindig is kiemelt szerepet és fontosságot kapott az élelmiszeripari felhasználás. A kutató, fejlesztő munka intenzitásának jellemzésére az 1. ábrán a kizárólag élelmiszeripari témájú találmányi bejelentések és közlemények számának alakulását látjuk az idő függvényében. Figyelemre méltó, hogy a Chinoin-beli kutatás megindulásával főként a találmányi bejelentések számának rohamos emelkedése esik egybe. Ez egyrészt jelenti azt, hogy a kutatás-fejlesztés nemzetközi szintű időzítetttsége igen jó volt, másrészt, hogy a hazai kutatás eredményeinek nemzetközi kihatásai sokkal számottevőbbek, mint azt általában gondolják. Időközben a béta-ciklodextrin ipari méretű, gazdaságos gyártásának megvalósítása, hatósági engedélyeztettsége és jelenlegi ára számottevően meggyorsította a ciklodextrin ipari alkalmazásának elterjedését.

Hazánkban 1983 óta vannak forgalomban béta-ciklodextrin tartalmú élelmiszeraromák, és napjainkban kerültek az üzletek polcaira a béta-ciklodextrinnel komplexált aromákat is tartalmazó filterteák.

A ciklodextrinek és zárványkomplexeinek élelmiszeripari alkalmazása az alábbi előnyöket biztosíthatja [1]:

Illékony, bomlékony vegyületek stabilizálása:

- a levegő oxigénjével szemben,
- a fény hatására bekövetkező nem kívánt átalakulásokkal szemben,
- hő hatására létrejövő bomlásokkal szemben,
- illékonyaságból eredő veszteségekkel szemben.

Káros, nem kívánt alkotók eltávolítása (szelektív komplexálódás):

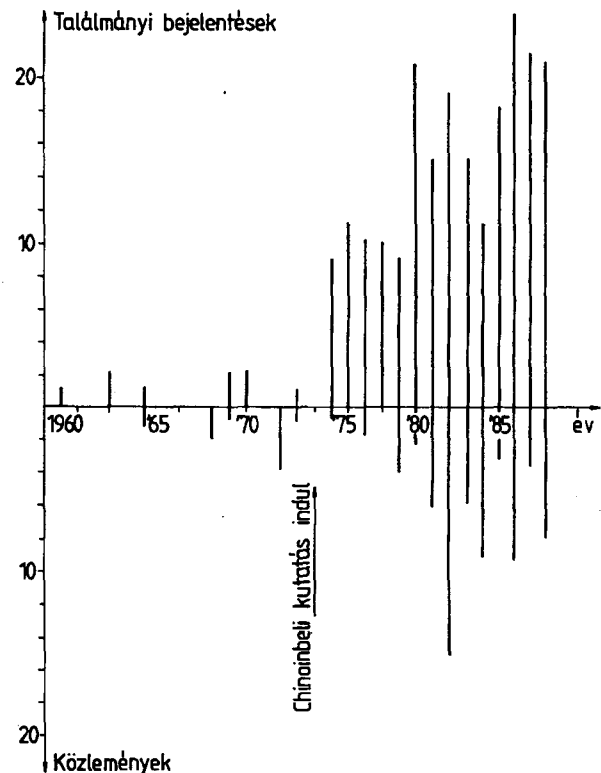
- egészségre káros komponensek szelektív eltávolítása,
- emésztést befolyásoló rostanyagok eltávolítása,
- kellemetlen ízű alkotók szelektív kivonása,
- kellemetlen illat elfedése, csökkentése,
- a hágyományos fűszerbevitellel szemben a ciklodextrin komplex formában alkalmazott fűszerekkel a mikrobiológiai szennyezés kiküszöbölhető.

Technológiai előnyök:

- aroma, illat - ízanyagok homogén eloszlásának biztosítása,
- könnyű dozírozhatóság,
- a hidrofób aromák jól nedvesedő, szilárd porokként könnyebben dolgozhatók be termékekbe,

* CYCLOLAB, Ciklodextrin Kutató-Fejlesztő Leányvállalat, Budapest

- higroszkóposság csökkentése,
- az eredeti, természetes hatóanyagot tartalmazó készítményekkel szemben a termékek összetétele stabilis, sztenderdizált,
- olaj-víz típusú emulziók stabilizálása.



1. ábra. A ciklodextrinek élelmiszeripari alkalmazásával kapcsolatban megjelent publikációk és találmányok számának alakulása 1960-1988 között

Stabilizálás ciklodextrin komplexképzéssel

A természetes aroma-íz és illatanyagok nagy része intakt állapotban, a növényi sejtszerkezetbe zártan stabilis. A növényekből kinyert aromakoncentrátumok eltarthatósága azonban már számos gondot okoz. A tárolás során bekövetkező nem kívánt illékonyaság és kémiai átalakulások a koncentrátumok minőségi romlásához vezetnek. A ciklodextrinnel megvalósítható molekuláris kapszulázással a fenti káros jelenségek számottevően csökkenthetők, megszüntethetők.

Az aromaanyagok illékonyaságának csökkentése

Az illékony vegyületek formulálásának fő célja azok szobahőmérsékleti tenziójának csökkentése hor-

dozóra történő adszorptív fixálás vagy mikrokapszulálás, esetleg kémiai módosítás segítségével. A béta-ciklodextrinnel végzett molekuláris szintű kapszulással igen figyelemre méltó illékonyosság csökkenés érhető el még olyan extrém magas hőmérséklet-tartományokban is, ahol a hagyományos formulációkból már néhány perc alatt is kvantitatív az illóanyag veszteség. A zárványkomplex-képeséssel elérhető illékonyosság csökkentés szemléltetésére az 1. táblázatban látható néhány fűszeraroma béta-ciklodextrinnel alkotott egyszerű keveréke és komplexe termikus elemzésének eredménye. A ciklodextrin komplexben lévő illóanyagok számottevő mértékben csak jóval 100°C felett távoznak el, míg az egyszerű mechanikus keverékekből az aroma elillanása már szobahőmérsékleten megindul és 100–130°C körül a hatóanyag-vesztés 100%-os.

1. táblázat

Az adszorbeált és molekulárisan kapszulázott aromák illékonyága

Minták	Gőztéri össz-illó szervesanyag mennyisége, %			
	90–90°C	130–150°C	150–175°C	175–250°C
Fokhagyma A*	94	2	–	–
Fokhagyma C*	3	5	12	45
Kömény A	88	6	2	–
Kömény C	5	5	16	52
Kapor A	96	–	–	–
Kapor C	4	9	17	56
Citrom A	95	3	–	–
Citrom C	3	9	12	64

*A: aroma béta-ciklodextrin adszorbeátum (10% aromatartalom)

*C: béta-ciklodextrin aroma komplex (10% aromatartalom)
A gőztéri aromakonzentráció mérése TEA (Thermal Evolution Analysis) módszerrel történt, lángionizációs detektorral.

Hasonlóan szignifikáns termikus stabilitásfokozódásról tanúskodnak a gyorsított tartamstabilitási vizsgálatok. Néhány fontosabb fűszeraroma zárványkomplexe és a megfelelő, azonos hatóanyag-tartalmú mechanikus keverék 60°C-on kapott tárolhatósági eredményeit a 2. táblázat foglalja össze. Általánosan elmondható, hogy a laktózza adszorbeált aromák ilyen magas hőmérsékleten tárolva két hét alatt teljesen eltávoznak a szénhidrát-mátrixról, ellenben a béta-ciklodextrin komplexben négy hét után is több, mint 90% aroma marad változatlanul. A tartamstabilitás megítélése szempontjából a legmegbízhatóbb adatokat mégis a szobahőmérsékleten, normál fény és páratartalom mellett észlelt hosszú idejű tárolás eredményei szolgáltatják. A 3. táblázat a fontosabb aromaanyagok béta-ciklodextrin komplexeinek tízéves tárolása során észlelt aromaváltozásokat mutatja be. Ennek a tartamstabilitási vizsgálatnak legérdekesebb eredménye az, hogy a terpenoid típusú aromaanyagok komplexei mutatják be a legkitűnőbb stabilitást, eltarthatóságot. Azok az aromaanyagok, melyek

fenolos jellegűek vagy egyszerű aromás szerkeszetűek (benzaldehyd, fahéjaldehyd) kevésbé stabilak. Kifejezetten jó stabilitást mutatnak még a szimmetrikus és asszimmetrikus alk(en)il-di-tri-szulfidok és származékaik (vöröshagyma és fokhagyma aromaanyagai) a béta-ciklodextrinben [2].

2. táblázat

Gyorsított tartamstabilitási vizsgálat 60°C-on

Minták	Aroma-tartalom, %					
	0. nap	4. nap	7. nap	14. nap	21. nap	28. nap
Kömény A*	10,0	7,0	6,1	3,4	0,3	–
Kömény C*	10,2	10,6**	10,3	9,8	9,8	9,9
Majoranna A	10,0	6,0	4,5	2,1	0,6	0,7
Majoranna C	10,0	10,2	9,8	9,6	9,0	8,9
Bergamott A	10,0	7,0	4,1	0,5	0,2	–
Bergamott C	9,8	10,1	10,0	9,9	9,8	9,9
Fahéj A	10,0	7,0	2,3	3,0	0,8	0,4
Fahéj C	10,7	11,0	10,8	10,0	7,7	7,0
Kapor A	10,0	7,0	6,6	4,0	2,2	2,6
Kapor C	9,2	9,4	9,0	8,9	9,0	9,3

*A: aroma béta-ciklodextrin adszorbeátumok (10% kiindulási aroma)

*C: béta-ciklodextrin aromakomplexek

** a komplexált minták hőterhelésekor észlelhető látványos aromatartalom-növekedés a kristályos komplexek nedvességtartalmának folyamatos csökkenésével magyarázható

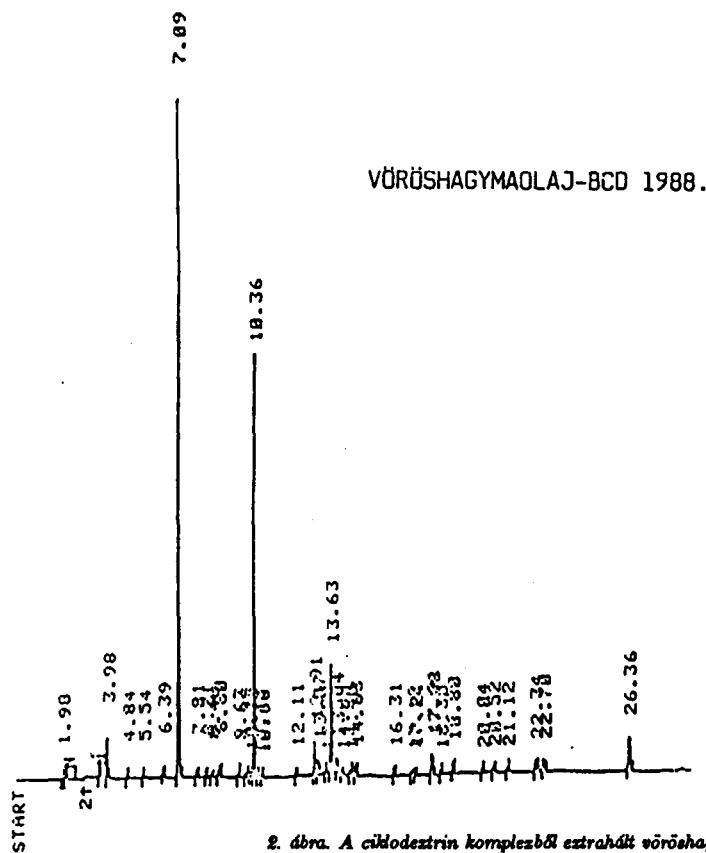
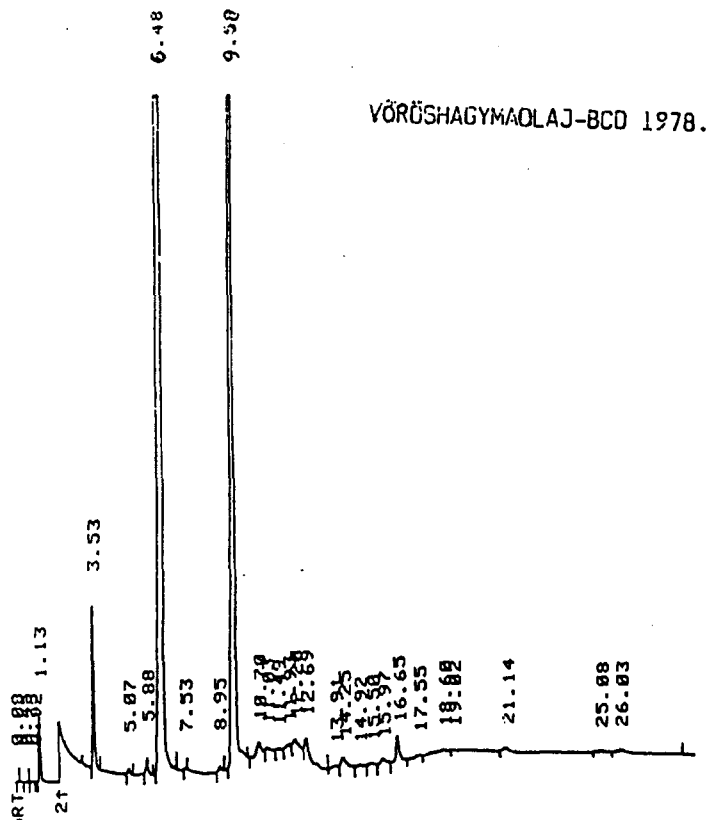
3. táblázat

A béta-ciklodextrin aroma zárványkomplexeinek 10 éves tárolása során észlelt hatóanyagcsökkenés normál körülmények között

Minta		Aromatartalom, %			
		1978.	1980.	1984.	1988.
Fokhagyma	BCD	10,2*	10,0	9,6	9,7
Vöröshagyma	BCD	10,6	–	10,8	10,4
Tárkony	BCD	10,3	–	8,8	6,3
Kapor	BCD	9,0	8,8	–	6,3
Mustár	BCD	11,0	12,1	11,6	12,0
Kakukkfű	BCD	9,8	9,7	–	10,0
Vanilin	BCD	6,1	5,3	–	2,8
Eugenol	BCD	8,0	–	5,2	3,1
Fahéj	BCD	9,2	7,8	7,1	6,0
Anetol	BCD	9,7	9,2	8,8	8,0
Füstaroma	BCD	7,0	–	5,4	4,0
Mentol	BCD	10,6	–	10,4	10,5
Borneol	BCD	10,5	–	10,2	10,2
Linalool	BCD	10,8	10,6	10,9	9,8
Benzaldehyd	BCD	9,2	8,0	7,1	4,5

* Az aromatartalom meghatározása gáskromatográfias úton történt

A tízéves tárolás során nemcsak a ciklodextrin aromakomplexek aromatartalma maradt csaknem változatlan, hanem még az aromák összetétele is. Ez, a



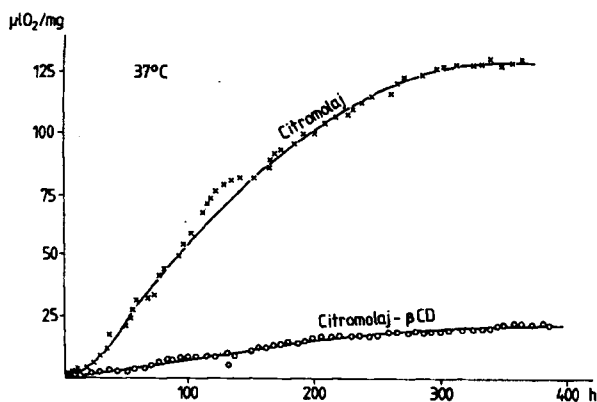
2. ábra. A cüködeztin komplexből extrahált vöröshagymaolaj gáskromatogramja

A: a komplex előállítás után; B: 10 éves tárolás után

minőséget meghatározó faktor a sokkomponensű aromák esetén a szárványkomplex-képződés egyedi sajátosságának, a molekulánkénti csomagolásnak a következménye. Az aromákat alkotó vegyületek ugyanis egymás között is átalakulhatnak (pl. diszproporcionálódások, átészterendezések stb.), ami a tárolás során fellépő „öregedéshez” vezet. A molekuláris kapszulázással ezek a kedvezőtlen elváltozások is kiküszöbölhetők. A 2. ábrán ennek szemléltetésére mutatjuk be a vöröshagymaolaj- β -ciklodextrin komplexben lévő aroma gázkromatogramját az előállítást követően és 10 éves tárolás után.

Az aromakomplezek stabilitása oxidációval szemben

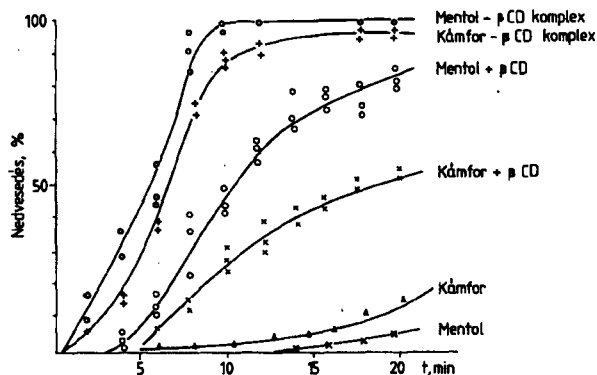
A β -ciklodextrin komplexek és a hordozóra vitt szabad aromaanyagok oxigénterheléssel szembeni stabilitásának szemléletes bemutatására a minták oxigénfelvételének időbeni követését használhatjuk. A Wartburg-készüléken tiszta oxigénatmoszférában mért gáznyelés mértéke arányos a minták oxidációjával, illetve oxigenálódásával. A 3. ábrán a citromhéjolaj és szárványkomplexe oxigénfelvételét látjuk az idő függvényében. A szárványkomplexben lévő illóolaj oxidációjának mértéke és sebessége elhanyagolhatóan kicsiny a szabad illóolajéhoz képest, ami a komplexképzés stabilizáló hatását támasztja alá.



3. ábra. A citromolaj és szárványkomplezének oxigénfelvétele 37°C-on Wartburg-készülékkel mérve

A ciklodextrinek alkalmazásának élelmiszer-technológiai előnyei

A ciklodextrin szárványkomplex-képzés egyik elsődleges következménye a folyékony, hidrofób aromaanyagok esetén a mikrokristályos, jól gördülő lása por szerkezet, melynek további feldolgozása nyilvánvaló előnyökkel jár a higítatlan koncentrátumokkal szemben. A molekuláris kapszulázással a zsírszerű aromaanyagok köré vont hidrofíl szénhidrát-burok makroszkóposan számottevő nedvesedésfokozódással jár. Ennek szemléltetésére a 4. ábrán néhány aromaanyag komplexe és mechanikus keveréke nedvesedését látjuk vízben 22°C-on. Látható, hogy a β -ciklodextrinnel



4. ábra. Szabad, adszorbedt és komplexált aromaanyagok nedvesedése vízben, 22°C-on

történi egyszerű keverés is már jelentős nedvesedésfokozódáshoz vezet, ám a komplexálás még ennél is hidrofilabb formát jelent.

Az ilyen jól nedvesedő porok termékekbe történő bedolgozása igen könnyen és megfelelő homogenitást biztosítva megvalósítható, különösen olyan aromák esetén, melyek igen kis mennyiségben is jelentős érzékszervi hatás fejtenek ki. A β -ciklodextrinnel formulált aromák alkalmazásának másik fontos gyakorlati előnye a komplexek elhanyagolható higroszkóposága. Az ilyen kevéssé higroszkópos formulációk tárolhatósága lényegesen jobb, mint a hagyományos hordozókra (dextrinek, keményítőszármazékok stb.) vitt aromáké.

A ciklodextrin komplexképzés okozta fokozott vízdoldékonysággal összefüggő élelmiszeripari alkalmazások közül említésre érdemesek a mesterséges édesítőszeret tartalmazó italok tárolás közbeni savarosodásának megakadályozása ciklodextrinek adagolásával. Hasonló elven alkalmazhatunk gyümölcskonservek savarosodásának megelőzésére ciklodextrineket, pl. mandarin konservekben, bambuszrügy konservekben [3].

A β -ciklodextrinnek töltelék húsárúkhos történő adása figyelemre méltóan javította azok konszisztenciáját, reológiai jellemzőit [4]. Gyakorlati jelentőségű az a megfigyelés is, hogy a ciklodextrin alkalmazása egyes sajtokban fokozza azok vízviszatarató képességét, azaz gátolja kiszáradásukat, keményedésüket [5]. A ciklodextrinek hidrofilitást fokozó hatásán alapulnak azok az eljárások, melyek élelmiszeripari termékekben az emulziók stabilitását felületaktív adalékok ciklodextrinnel történő helyettesítésével oldják meg [1].

Kellemetlen ízek és illatok csökkentése

A ciklodextrinek komplexképző sajátosságának specifikus felhasználási formája a kellemetlen ízek és illatok elfedése, tompítása. Az „üres” ciklodextrinek ilyen irányú alkalmazásáról és a szelektív komplexképzéséről számos közlemény és szabadalom számol be, melyek közül gyakorlati szempontból fontosabbak a következők:

– kávé és teaitalok keserű ízének csökkentése,

- fehérje hidrolizátumok „off flavour” komponenseinek eltávolítása,
- ginseng extraktok kellemetlen ízének javítása,
- propilénglikol ízének elfedése,
- halételek kellemetlen szagának csökkentése,
- élesztőkivonatok szagának elfedése,
- citrus levek (grapefruit) keserű ízének csökkentése,
- fenilalanin szelektív eltávolítása fehérje hidrolizátumokból,
- az L-triptofán keserű ízének csökkentése,
- koffein szelektív eltávolítása kávéból, kólából.

A fenti felsorolásban közölt gyakorlati példák közül az ipari alkalmazáshoz legközelebb azok a szelektív komponenseltávolítási eljárások állnak, melyeknél immobilizált ciklodextrinrel (vízben oldhatatlan béta-ciklodextrin polimer állófázisok) vonják ki grapefruit levek narangin- és limonin-tartalmát [6]. Emellett ipari jelentőségű még a kávék koffeinmentesítése szerves oldószerek alkalmazása nélkül, ciklodextrinnel történő kezeléssel [7].

A ciklodextrinek élelmiszeripari alkalmazásakor figyelembe kell venni azt, hogy a ciklodextrinek maguk is édes íűek, például a 0,5%-os béta-ciklodextrin oldat édesítő értéke azonos a 0,43% szaharóz oldatával. A ciklodextrinek a szerves savak ízét lényegében nem befolyásolják, de a konyhasó ízében változást okoznak. Ezeket a hatásokat a ciklodextrinnel formulázott aroma- és ísanyagok alkalmazásakor figyelembe kell venni.

A ciklodexterinek élelmiszeripari alkalmazásának korlátai és határai

A molekuláris kapszulázás lényegéből (molekulamolekula kölcsönhatás) következik, hogy az aroma-béta-ciklodextrin-komplex formulátumok aromatartalma 5–15% között mozoghat, tekintve, hogy a ciklodextrin 1135, egy átlagos aromaanyag 150 körüli molekulatömeget képvisel. Ez egy, az esetek többségében

1:1 mólarányú zárványkomplexnél átlagosan 10% aromátöltetet jelent a kész zárványkomplex formában. Így tehát a ciklodextrin-komplekx az aromatartalom tekintetében alulmaradnak a mikrokapcsulák 40–60% aromatartalmával szemben. Olyan aromák esetében, melyeknél az érzékszervi küszöb magas, a kívánt íshatást csak már technológiai hátrányokat okozó mennyiségű ciklodextrin komplex alkalmazásával lehet elérni.

A gyümölcsészterek ciklodextrinrel történő komplexálásakor sok esetben a kívánt céllal (stabilizálás) ellentétes hatást érzük el, hiszen a ciklodextrinek számos esetben fokozzák egyes észterek hidrolízisbeesését, az ún. zárványkatalízissal [8].

Sok esetben a ciklodextrinbe bezárni kívánt aromanyagok molekuláris mérete és geometriája gátolja a sikeres komplexálódást. Az igen kis méretű acetaldehid stabilizálása ezért nem lehetséges, még a legkisebb üregméretű alfa-ciklodextrinnel sem.

A fenti korlátozó tényezők ellenére a molekuláris kapszulázással elérhető hatások egyértelműen a ciklodextrinek élelmiszeripari alkalmazásának elterjedéséhez vezetnek.

A kézirat beérkezett: 1989. jún. 13.

IRODALOM

- [1] Szejtli, J.: Cyclodextrin Technology, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Boston, London 1988. 307.
- [2] Szenté, L. — Harangi, J. — Szejtli, J.: Proc. of the Fourth Intl. Symp. on Cyclodextrins, Ed. Huber, O., Szejtli, J. 1988. 545. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Boston, London.
- [3] Misaki, M. — Konno, A. — Miyawaki, M.: Kansume Yiho, 1982. 61 298.
- [4] Juhász, Á. — Salgó, A. — Sebők, A.: Proc. of the Fourth Intl. Symp. on Cyclodextrins, Ed. Huber, O., Szejtli, J. 1988. 551. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Boston, London.
- [5] Ota, T.: Japan Kokai, 1981, 81, 75, 060.
- [6] Shaw, P. E. — Wilson, C. W.: J. Food Sci. 48, 646 (1983).
- [7] Yu, E. K.: Appl. Microbiol. Biotechnol. 28, 546 (1988).
- [8] Szenté, L. — Szejtli, J.: ACS Symp. Series Flavor Encapsulation, Ed. S. Risch-Reineccius, G. 1988. 148. Am. Chem. Soc. Washington D. C.