

Ciklamátok meghatározása egyes ciklamáttartalmú készítményekben

CZUCZY PÉTER és PINTÉR IMRE

Országos Élelmezés- és Táplálkozástudományi Intézet, Budapest

Érkezett: 1972. szeptember 2.

A ciklamátok karcinogén hatására utaló állatkísérletek, valamint a ciklamát tartalmú élelmiszerkészítmények forgalomba hozatalát tiltó, illetve korlátozó rendelkezések szükségessé tették, hogy az élelmiszerkészítmények esetleges ciklamát tartalmának ellenőrzésére módszert állítsunk be.*

A ciklamátok meghatározására az irodalomban viszonylag kevés módszert írtak le és ezeknek is jelentős része a szubsztancia tartalmi meghatározására szolgál.

Az amerikai (1), valamint az angol Gyógyszerkönyv (2) a kalciumciklamát tartalmi meghatározását nitrogén meghatározással végezteti el. Az angol Gyógyszerkönyv a nátriumciklamátot jégecetes közegben perklórsavval titrál-tatja. A nitrogén meghatározás, illetve a jégecetes közegben való titrálás nem specifikus és még a szaharin jelenléte is zavar. Az amerikai Gyógyszerkönyv a szaharin és ciklamát oldat vagy tablettá ciklamát-tartalmát NaNO_2 -es oxidáció után gravimetriásan bárium szulfát alakjában határozatja meg. A National Formulari (3) mind a ciklamát szubsztanciát, mind a szaharin-ciklamát tablettát NaNO_2 oldattal titrál-tatja.

Mitchell (4) papírkromatográfiás, Salo és munkatársai (5) vékonyréteg-kromatográfiás módszert közölnek a szaharin és a ciklamát elválasztására. Kojima és Ichibagase (6, 7) a ciklamátokat papírkromatográfiásan választotta el az egyéb anyagoktól és fotometriásan határozta meg. Ugyancsak vékonyréteg-kromatográfiás módszerrel mutatják ki a mesterséges édesítőszer, így a ciklamátok jelenlétét Woichich és munkatársai (8). E módszerek hátránya, hogy csak kvalitatív célokra használhatók. Richardson és Luton (9) a ciklamátokat gázkromatográfiásan határozta meg. Rees (10) ivólevek ciklamát-tartalmát szintén gázkromatográfiásan vizsgálta.

Wilson (11, 12) gravimetriás módszert közöl ciklamát oldat, valamint szénsavas üdítő italok ciklamát tartalmának meghatározására. Módszerét azonban gyümölcslevek esetében nem ajánlja. A szerző szerint a meghatározás csak tiszta (nem zavaros) oldatból végezhető el. Módszerének lényege az, hogy az esetleg jelenlevő szulfát előzetes eltávolítása után a ciklamátban levő kén nátriumnitrittel szulfáttá oxidálja, majd báriumszulfát alakjában gravimetriásan méri.

* L.: Pintér I. és Czuczay P. e folyóirat XIX. KÖTET, 29 o-án megjelent közleményt. (Szerk.).

Miután célunk élelmiszerek ciklamát-tartalmának meghatározására szolgáló módszer beállítása volt, elsősorban Wilson módszere jöhetett számításba annak ellenére, hogy a szerző a módszerét csupán üdítő italok vizsgálatára ajánlja, egyéb élelmiszerek ciklamát-tartalmának meghatározására nem. Választásunknak két oka volt: az egyik a módszer nagyobb szelektivitása, ami abból ered, hogy a nitrit szelektíven oxidál és NaNO_2 -es titrálással szemben növeli a szelektivitást az, hogy a ciklamátot végül BaSO_4 alakjában határozza meg.

Wilson módszerével először ismert ciklamát-tartalmú vizes oldatban határoztuk meg a ciklamátot. Kb. 100 mg ciklamátot 200 cm^3 vízben oldjuk, az oldatot 10 cm^3 cc sósavval megsavanyítjuk és 10 cm^3 1 m báriumklorid oldatot adunk hozzá. Amennyiben az oldatból csapadék válik ki, leszűrjük, utána 1–2 g nátriumnitritet adunk hozzá. Az oldatot 1 órán át forraljuk. Végül a csapadékot analitikai szűrőpapírra gyűjtjük, majd elhamvasztjuk, utána a csapadékot állandó súlyig izzítjuk. 1 g báriumszulfát 0,866 g Na ciklamáttal, vagy 0,925 Ca ciklamáttal egyenértékű. E vizsgálatok eredményei szerint 1%-os oldatból a ciklamát 99%-át kaptuk vissza. Ugyancsak vizes oldatban végzett vizsgálatok eredménye szerint a szaharin nagy mennyiségben sem zavar. Wilson módszere minden nehézség nélkül alkalmazható diétás élelmiszerként törzskönyvezett „Polisette” tableta elnevezésű mesterséges édesítőszer ciklamát-tartalmának meghatározására. Ez ciklamáton kívül segédanyagként nátriumkarbonátot, citromsavat és karbowax 4000-et tartalmaz. A „Polisette”-ben ezen kívül még szaharin is van. A tabletták vízben maradék nélkül oldódnak és szulfátot nem tartalmaznak, ezért meghatározásuk nagyon leegyszerűsödik. „Polisette” tabletták esetében a módszer szórása $\pm 1\%$. (1. táblázat).

Szörpök ciklamát-tartalmának meghatározása már bizonyos előkészítést igényel, mert a szörpökben kolloid anyagok, valamint szulfát jelenlétével is számolni kell. A szörpöket Carrez-oldattal (Zn acetát és káliumferrocianid oldat) deríteni kell és utána a szulfátot el kell távolítani. Ezért a meghatározás menete a következőképpen alakul.

Kb. 100 mg ciklamátot tartalmazó szörp mennyiséget vízzel 150 cm^3 -re hígítunk, majd 10 cm^3 Carrez I. (15%-os $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) és Carrez II. oldatot 15% $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ adunk hozzá és egy óra múlva leszűrjük. A csapadékot háromszor 50 cm^3 vízzel átmoszuk. A szűrlethez 10 cm^3 cc sósavat és 10 cm^3 bárium-

1. táblázat

„Polisette” tableta ciklamát-tartalma Wilson módszerével meghatározva

Tabletta súlya g	Hatóanyaga g	Ciklamát-tartalma %-ban
1,582	0,113	72
1,522	0,111	71
1,505	0,107	71
1,548	0,109	70
1,562	0,110	71
1,559	0,107	69
1,563	0,110	71
1,430	0,102	70
1,530	0,110	72
1,513	0,109	72

Szörphöz hozzáadott és Wilson módszerrel visszanyert ciklamát-tartalom

„Káma szörp”, hozzáadva 13 mg/cm ³ ciklamát		„C – 50 vitaminos kertigüümölcs-szörp”, hozzáadva 9,0 mg/cm ³ ciklamát	
Meghatározás Wilson szerint mg/cm ³	visszanyerés %-ban	Meghatározás Wilson szerint mg/cm ³	visszanyerés %-ban
12,5	96	8,5	95
12,7	98	8,2	92
11,3	87	8,3	91
12,2	94	8,5	95
12,3	94	8,6	95
12,5	96	8,7	96
12,3	94	8,7	96
12,1	93	8,7	96
12,2	94	8,6	95
12,7	98	8,7	96
		8,4	93
		8,6	95

klorid oldatot adunk, majd felforraljuk. Kihülés után az oldatot újra leszűrjük. A szűrletből a továbbiakban a meghatározást úgy végezzük, mint a ciklamát oldat esetében (2. táblázat).

A meghatározáshoz modellként „Káma” és „C-vitaminos kertigüümölcs-szörp”-öt alkalmaztunk. A „Káma” szörp esetében a hozzáadott ciklamát $96 \pm \pm 3,6\%$ -át, a „C50-vitaminos kertigüümölcs-szörp” esetében $95 \pm 1,7\%$ -át kaptuk vissza, abban az esetben, ha a hozzáadott ciklamát mennyisége kb. 1% volt. A törzskönyvezett diétás szörpökben és befőttekben is a ciklamátot ilyen mennyiségben alkalmazták. Kisebb mennyiségű, 0,1%-os ciklamát-tartalom esetében a visszanyerés kb. 80%-os.

Nehezebb a csokoládében, illetve tejszokoládében a ciklamát meghatározása. Itt számításba kellett venni a csokoládé nagyobb zsirtartalmát, a benne levő nagy mennyiségű kolloidot és vízoldhatatlan anyagot, valamint azt, hogy cukorbetegnek részére készített csokoládék kevés, 0,1–0,2% ciklamátot tartalmaznak.

Az alacsony ciklamát-tartalom miatt a meghatározást viszonylag nagy mennyiségű, 35–40 g anyagból lehet megfelelő módon elvégezni.

3. táblázat

Csokoládéhoz hozzáadott, valamint Wilson módszerrel meghatározott ciklamát-tartalom

Hozzáadott ciklamát mg	Wilson módszerrel meghatározott ciklamát mg	Visszanyerés %-ban
74	59	80
86	72	84
107	103	96
101	96	95
120	118	98
136	126	92
124	113	92

A zsírtalanítást Soxhlet-készülékben meghatározással végeztük, mivel a szénhidrát és szorbit meghatározásnál alkalmazott ún. centrifugacsöves eljárás (13) viszonylag nagy mennyiségű anyag bemérése miatt nem végezhető el. A zsírtalanított csokoládémasszát 100 cm³ forró vízben feloldjuk, kihűlés után 10–10 cm³ Carrez I., illetve Carrez II. oldattal derítjük, utána centrifugáljuk és szűrjük. A centrifugacsöbén maradt oldhatatlan anyagot háromszor 150 cm³ 2%-os konyhasóoldattal átmoszuk, szűrjük, majd a szüredékkel egyesítjük. A konyhasó alkalmazásával a peptizációt tudtuk elkerülni. Továbbiakban az előbb leírtak szerint járunk el. Az ily módon végzett meghatározások eredményei szerint a 0,1–0,2%-nyi mennyiségben hozzáadott ciklamát 90 ± 5,6%-át kaptuk vissza (3. táblázat).

Fenti eredményeket figyelembe véve, rendelkezésünkre áll olyan módszer, amellyel a forgalomban levő diétás készítmények esetleges, a „Polisette” esetében pedig bedolgozott ciklamát-tartalmát megnyugtató módon meg tudjuk határozni. Emellett a meghatározás különleges eszközt nem igényel, ezért viszonylag gyengén felszerelt laboratóriumokban is elvégezhető.

I R O D A L O M

- (1) USP XVI. 1960.
- (2) BP. 1968.
- (3) National Formulary XII. 1965.
- (4) Mitchell L. C.: J. Assoc off Agric. Chemists 38, 943, 1955.
- (5) Salo T., Ario E., Salminen K.: Z. U. L. 125, 20, 1964.
- (6) Kojima S., Ichibagase H.: Yakugaku Zasshi, 83, 1108, 1963.
- (7) Kojima S., Ichibagase H.: Yakugaku Zasshi, 83, 1114, 1963.
- (8) Woidich H., Gnauer H., Galinovsky E.: Z. U. L. 139, 142, 1969.
- (9) Richardson M. L., Luton P. E.: Analyst, 91, 522, 1966.
- (10) Rees D. I.: Analyst 90, 568, 1965.
- (11) Wilson J. B.: J. Assoc off Agric. Chemists., 38, 559, 1955.
- (12) Wilson J. B.: J. Assoc. off Agric. Chemists, 43, 583, 1960.
- (13) Lindner K., Pintér I., Dworschák E.: „Különleges élelmiszerkészítmények és élelmi anyagok vizsgáló módszerei, valamint azok elbírálása”
Orvostovábbképző Intézet jegyzete, Budapest, 1964.

ОПРЕДЕЛЕН Е ЦИКЛАМАТОВ В НЕКОТОРЫХ ЦИКЛАМАТОСЕДЕРЖА ИХ ИЗДЕ ИЯХ

П. Цуци и И. Пинтер

Авторы исследовали применимость метода *Вилсон* для определения содержания циклааматов в таблетках для подслащивания, в сиропе, а также в шоколаде. Метод *Вилсона* применим без всяких затруднений для определения содержания циклааматов в искусственных таблетках для подслащивания даже и в присутствии сахарина. В случае сиропов однако требует предварительную подготовку. Определение осу ествляется после отбелики, возврат 95%-ый. Определение содержания циклааматов в шоколадах производится после обезжиривания, после извлечения горячей водой и после отбелики, возврат 90%-ый.

P. Czuczy und I. Pintér

Die Verfasser prüften die Anwendbarkeit der Methode Wilsons zur Bestimmung des Cyclamatgehaltes von Versüssungstabletten, Syrupen und Schokolade. Die Methode Wilsons ist auch in Anwesenheit von Saccharin unmittelbar für die Gehaltsbestimmung von Cyclamaten in künstlichen Versüssungstabletten geeignet. Im Falle von Syrupen jedoch ist eine vorherige Vorbereitung erforderlich. Die Bestimmung erfolgt nach einer Klärung, Rückgewinn beträgt 95%. Cyclamatbestimmung in Schokolade erfolgt nach Entfettung, Herauslösung in heissem Wasser und Klärung. Die Rückgewinnung ist 90%-ig.

DETERMINATION OF CYCLAMATES IN SOME CYCLAMATE-CONTAINING PRODUCTS

P. Czuczy and I. Pintér

The suitability of the Wilson method for the determination of the cyclamate content of sweetening pills, syrups and chocolate was studied. It was found that the Wilson method can be applied without any difficulties for the determination of the cyclamate content of sweetening pills even in the presence of saccharin. However, in the case of syrups a pretreatment is required. The determination is carried out after clarification, the recovery is 95%. The determination of the cyclamate content of chocolate is carried out after defatting, extraction with hot water and clarification. The recovery is 90%.

DOSAGE DES CYCLAMATES DANS QUELQUES DENRÉES PRÉPARÉES
AVEC DES CYCLAMATES

P. Czuczy et I. Pintér

Les auteurs ont étudié l'applicabilité de la méthode de Wilson au dosage de la teneur en cyclamates des comprimés dulcifiants, des syrops ainsi que du chocolat. La méthode de Wilson se prête sans difficultés au dosage de la teneur en cyclamate des comprimés des dulcifiants synthétiques même dans la présence de saccharine. Dans le cas des syrops il y a, cependant, besoin d'un traitement préalable. Le dosage s'effectue après défécation, le taux de la récupération est de 95%. Le dosage de la teneur en cyclamates du chocolat s'effectue après dégraisage, élution à eau chaude et défécation, le taux de la récupération est de 90%.