

A ciklodextrinek élelmiszeripari alkalmazásai napjainkban

BÁLINT Mihály* és FENYVESI Éva

CycloLab Ciklodextrin Kutató-Fejlesztő Laboratórium Kft, Illatos út 7, 1097 Budapest, Magyarország

1. Bevezetés

A ciklodextrinek (CD-ek) élelmiszeripari alkalmazása már a ciklodextrin-kutatás hőskorában felvetődött.¹ Az illékony aromaanyagok komplexképzését könnyű volt igazolni, hiszen komplexbe zárva lényegesen lassúbbá vált a párolgás miatti anyagvesztés. Ezek az anyagok ráadásul általában érzékenyek fény- és hőhatásra, de a komplexképzés védelmet nyújt ezen káros hatásokkal szemben is. A ciklodextrines formulázás hatásai tehát hasonlóképpen érvényesülnek az élelmiszeriparban alkalmazott lipofil, illékony, bomlékony anyagokra (aromák, vitaminok, színezékek, zsírok, stb.), mint a gyógyszerek hatóanyagaira, ahogy ezeket Puskás István kollégánk e külön számban közölt cikkében bemutatja. További élelmiszer-specifikus előnyt jelent a kellemetlen ízek és szagok elfedése. A CD-komplexált aromák a szokásos fűszerekhez képest mentesek mikrobiológiai szennyezésektől, nem tartalmaznak esetleg irritáló hatású rostkomponenseket. Technológiai előnyt jelent, hogy a folyadékokból könnyebben kezelhető, szilárd porok keletkeznek komplexképzéssel, és hogy az aromatartalom pontosan adagolható (nem függ a fűszernövény fajtájától, termesztési helyétől, évszaktól). Emulziók stabilizálására, habzsgátlásra is lehet használni a CD-eket, ezen kívül csökkentik az enzim oxidációs folyamatok következtében tapasztalt bumulást pl. gyümölcslevek esetében.

Ezeket az előnyöket Szejtli professzor, a ciklodextrin-kutakész hazai úttörője, már 1981-ben megjelent könyvében összefoglalta.²

A CD-ek számos előnyös tulajdonsága érvényesíthető akkor is, ha nem közvetlen az élelmiszerekben használjuk őket, hanem azok csomagolásában: tartósítószer/CD zárványkomplexszel impregnált fólia segítségével elkerülhetjük, hogy a tartósítószer az élelmiszerhez keverjék. CD-tartalmú aromatartó csomagolóanyagok pedig segítik megőrizni a becsomagolt élelmiszer íz- és illatanyagait.³

Az élelmiszeripari alkalmazás lehetőségeit számos kutatóhelyen részletesen vizsgálták. A CycloLab irodalmi adatbázisában⁴ kb. 1500 cikket és 800 szabadalmat találunk a „food” keresőszóra. A leggyakoribb az íz- és illatanyagok komplexálása (780) és a zsírsavak stabilizálása (650). Vitaminok komplexekre keresve 620, mellékíz csökkentésére 600, kellemetlen szag elfedésére kb. 100 találatot kapunk. Nagyszámú összefoglaló közlemény tekinti át az élelmiszeripari alkalmazások különféle vonatkozásait.^{5,6,7,8,9,10}

A három alap CD (α -, β - és γ CD) megtalálható a természetben. Egyes talajlakó baktériumok energiatárolásra állítják elő, ezért rendelkeznek a keményítőt bontó és a keletkező fragmentumokat ciklázó enzimmal. Nemrégén kiderült, hogy egyes fermentált élelmiszerekben, pl. sörben,

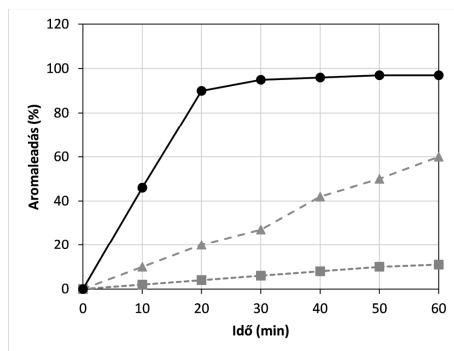
kukoricaszirupban és kenyérben, nyomnyi mennyiségben mindhárom természetes CD glükózil és maltozil származékai kimutathatók.¹¹ Ez tehát arra utal, hogy a CD-ek nem idegen anyagok az emberi emésztőrendszer számára, hiszen ezek az alap élelmiszerek régóta szerepelnek az emberiség étlapján.

A három alap CD sorsa az emberi emésztőrendszerben alapvetően különbözik. Az α CD és a β CD emberi emésztőenzimek által nem emészthető, csak a bélfóra mikroorganizmusai képesek lebontani.¹² A γ CD már az emberi nyál amiláz által emészthető, és a szájtüregben nagyrészt a keményítő lebomlási termékeihez hasonló, nyílt láncú maltooligomerekké alakul.¹³

2. Történeti áttekintés

2.1. CD-tartalmú élelmiszerek

A CD-ek ipari méretű gyártása a hetvenes években kezdődött és a nyolcvanas években már megjelentek az első CD-tartalmú élelmiszerek Európában. Ezek CD-nel stabilizált aromákat tartalmazó pudingporok voltak (Manet cég termékei, Franciaország). Nagyjából ezekkel egy időben került forgalomba Magyarországon egy fűszer-só termékcsalád, melynek tagjait különböző, a laboratóriumunkban kifejlesztett aroma/CD komplexekkel készítették (Chrompack cég termékei). Később egyes áruházláncok árulták a CycloLab Kft. aromásított cukor termékeit, melyekben a CD-nel stabilizált aroma (citromhéj-, rum- és vaníliaaroma) hosszú ideig eltartható, de sütés közben nedvesség és hő hatására felszabadul. Példaként a citrus aroma felszabadulását mutatja az 1. Ábra.



1. Ábra. Citrus aroma felszabadulása 50 °C-on β CD komplexből 25% (□) és 95% (Δ) RH mellett valamint laktózos keverékből (●) 25% RH mellett göztéranalízissel mérve.¹⁰

* Tel.: +36-1-347-6060; fax: +36-1-347-6068; e-mail: balint@cyclolab.hu

A komplexet 50 °C-on 25% relatív páratartalom (RH) mellett tárolva 1 óra alatt mindössze kb. az aroma-tartalom 10%-a szabadul fel, míg ugyanilyen körülmények között egy laktózos keverékből közel 100% mindössze 30 perc alatt. A RH növelésével a komplex disszociál és több aroma válik szabaddá.¹⁰

Hasonló elvet követve készültek aromásított teák: a szobahőmérsékletű tárolás során stabilizált aromák nem illannak el az aromásított teafüről, nem oxidálódnak, nem bomlanak, de a forró italban felszabadulnak a komplexből.¹⁰

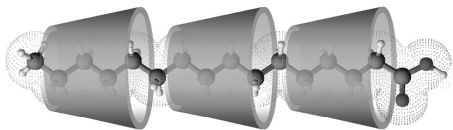
Az élelmiszeraromák eltarthatóságát szemléltetik az 1. Táblázat adatai. A komplexek többsége 10 év után is megőrizte aromatartalmának több mint 80%-át.¹¹ Csak a citromolaj esetében mértünk ennél alacsonyabb olajtartalmat a tárolás után, mivel ennek fő komponense, a citrál kevésbé stabil komplexeket képez.¹⁵ Ugyanezek az illóolajok önmagukban többnyire pár napos tárolás után észrevehetően elillannak, oxidálódnak.

1. Táblázat. Illóolaj/ β CD komplexek maradék illóolajtartalma több éves tárolás után¹⁴

	Olajtartalom (%)		10 év után a kezdetihez képest (%)
	Kezdeti	10 év után	
Ánizsolaj/CD	9,9	8,0	81
Bergamott/CD	10,2	9,8	96
Citromolaj/CD	10,2	7,0	69
Majonmaolaj/CD	10,6	10,0	94
Fokhagymaolaj/CD	10,0	8,7	87

Az aromák CD-nel alkotott komplexei állandó minőséget biztosítanak, ami egy roppant érdekes alkalmazásra ad lehetőséget: hivatásos kóstolók ízérzékelésének kalibrációjára CD-nel stabilizált sör illetve víz aromaszterderdeket használnak.¹⁶

A zsírsavak komplexeinek képződésekor több CD gyűrű is felfűződik a hosszú zsírsavláncra polirotaxán-típusú szerkezetet eredményezve (2. Ábra). Míg a telített zsírsavakkal a kisebb üregméretű α CD, a telítetlen zsírsavakkal a szélesebb β CD képez nagyobb stabilitású komplexet. A γ CD ürege túl nagy átmérőjű ezekhez a hosszú zsírsavláncokhoz, ezért a komplexek asszociációs állandója kisebb. Esetenként 2 alkállanc is elfér egy ilyen nagy gyűrűben.¹⁷ A komplexek sztöchiometriáját a zsírsavlánc hossza határozza meg. Általában 6 CH₂ egységre jut egy CD.¹⁸



2. Ábra. Palmitinsav (C16:0) CD komplexének sematikus rajza.

A komplexálás nemcsak a vízdékonyságot fokozza, hanem meg is védi az oxidációtól a telítetlen zsírsav (PUFA)

komponenseket (2. Táblázat). Az oxidáció termékei részben mérgezőek (peroxi-vegyületek), részben kellemetlen avas ízt és szagot okoznak, de mindezek keletkezése elkerülhető CD-es komplexképzéssel. Például, a 18 C-atomos, 2 kettős kötést tartalmazó linolsav (C18:2) és a három kettős kötéssel bíró linolénsav (C18:3) vízben oldhatatlan komplexeket képeznek β CD-nel, melyekben a zsírsav komponensek hosszabb ideig tárolhatók.¹⁹ Laboratóriumunk korábbi eredményei a β CD metilézett származékával készült vízben oldódó komplexekre vonatkoznak, melyek zsírsav-tartalmát gázkromatográfiával határozták meg (2. Táblázat).

2. Táblázat. Telítetlen zsírsavak tárolási stabilitása metilézett β CD-nel stabilizálva 60 °C-on nyitott edényben normál páratartalom mellett²⁰

Zsírsav	Zsírsav-tartalom (%)		6 hónap után a kezdetihez képest (%)
	Kezdeti	6 hónap után	
Olajsav (C18:1)	4,0	3,7	92,5
Linolsav (C18:2)	3,6	3,4	94,4
Linolénsav (C18:3)	4,1	3,3	82,5

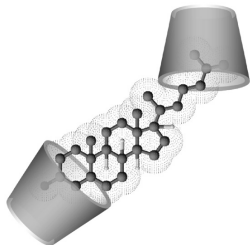
A halolajokban előforduló eikozapentaénsav (EPA, C20:5 w3) és dokozahexaénsav (DHA, C22:6 w3) w3 zsírsavak, melyekben a kettős kötések a zsírsavlánc o végétől számított harmadik C atomnál kezdődnek, különösen érzékenyek az oxidatív változásokra. γ CD-nel formulázott, hosszú ideig tárolható halolaj-készítményt vásárolhatunk élelmiszerkiegészítőként.²⁰

A CD termelés növekedésével az élelmiszeripari felhasználás is növekedett. 2008-ban a nyugati világban (Európa és Észak-Amerika) az évi 8600 tonna CD-ből 1200 tonnát (14%-ot) az élelmiszeripar használt fel. A távol-keleti gyártási és felhasználási adatok nem állnak rendelkezésre, de sejthető, hogy a nyugati világot meghaladó mértékű. Japánban különösen sok élelmiszer tartalmaz CD-t- íz- és állományjavító adalékként továbbá a kellemetlen szagok elfedésére. Ebben az országban 1988-ban a CD felhasználás közel 80%-át az élelmiszerek tették ki.²¹

2.2. CD mint technológiai segédanyag alkalmazása az élelmiszerek előállításában

A három természetes CD féleség közül a β CD különösen nagy affinitással képez komplexet koleszterinnel. Ez a komplex, amely 1 molekula koleszterin és 2 molekula β CD nem kovalens kapcsolódásával jön létre (3. Ábra), vízben oldhatatlan. Ezt a jelenséget használják fel csökkentett koleszterin-tartalmú élelmiszerek előállítására.²² Például, a CD-nel kezelt tejből, koleszterin-szegény vaj és sajtok állíthatók elő. A legkülönbözőbb sajtokra (Cheddar, Mozzarella, camembert, feta, kéksajt, stb.) kipróbálták az eljárást és akár 90%-kal csökkent koleszterin-tartalmat értek el. Az így készült sajtok élvezeti értéke nem romlik, mivel a koleszterint jelentősen nagyobb affinitással köti a CD, mint az íz- és illatanyagokat, így megfelelően beállított technológia esetén az utóbbiakat nem vonja ki.²³ A tejből kiszűrt koleszterin-CD komplexből a koleszterin kinyerhető és pl. szteroid szintézis alapanyagaként hasznosítható, a „kiürült” CD pedig visszaforgatható.²⁴

Hasonló eljárást dolgoztak ki koleszterinmentes tojás előállítására. Ez esetben azonban nemcsak a koleszterint, hanem a karotinoid komponenseket is megkötői a CD, ami a koleszterinmentes tojás kevésbé intenzív sárga színén szabad szemmel is érzékelhető.²⁵

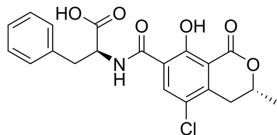


3. Ábra. A koleszterin/ β CD 1:2 komplex szerkezeti modellje. A CD-t a molekula alakját utánzó dészával jelentjük meg.

CD-nel vonják ki a szabad zsírsavakat a sütőolajból²⁶, a jellegzetes „kecske”-ízt okozó zsírsavakat a kecsketejéből²⁷, valamint a mellékízt okozó komponenseket a szójatejéből.²⁸ Japán kutatók kimutatták, hogy szójatejet CD-nel kezelve az allergén komponensek (pl. a Gm30K fehérje) koncentrációja is csökken.²⁹

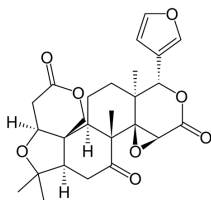
A telítetlen zsírsavak is kivonhatók olajokból vízben oldódó CD-származékok segítségével. A metilézett CD származékok vizese oldatai alkalmasak erre.³⁰

Almáléhez 1% β CD-t adva, nemcsak az enzimes barnulás mértéke csökken, hanem az aflatoxinok (pl. patulin) koncentrációja is.³¹ Kávéből, kakaóból, borból, sörből a gombatoxinok közül az ochratoxint sikertül kivonni CD-es komplexálással (4. Ábra).³²



4. Ábra. Egy tipikus gombatoxin, az Ochratoxin A képlete.

Citruslevek keserűségét okozó komponensek kivonására CD-polimeret alkalmaznak. A polimerrel töltött oszlop szelektíven köti meg a naringint és limonint (5. Ábra).³³



5. Ábra. Limonin, a citruslevek keserűségét okozó egyik komponens.

Az oszlop hig vizes lúgos oldattal (2% NaOH vagy Na_2CO_3) regenerálható és legalább 20-szor újrahasználható a megkötési kapacitás jelentősebb csökkenése nélkül.^{34,35}

Kitőzánhoz kötött CD is alkalmas oszloptöltet többféle növényi kivonat (articsóka, aloe) ízének javítására.³⁶

3. Ciklodextrinek alkalmazhatósága élelmiszerekben a hatóság illetve a gyártó szemszögéből

3.1. Az Európai Unió területén érvényes szabályozás

Az első élelmiszerben történő felhasználásra engedélyezett ciklodextrin a β CD volt: a Közös FAO/WHO Élelmiszer-adalékanyag Szakértői Bizottság (JECFA) 1993-as³⁷ és 1995-ös³⁸ pozitív állásfoglalása után az EU Élelmiszer-tudományi Bizottsága 1996-ban³⁹ 0-5 milligramm/testsúlykilogramm elfogadható napi bevételi mennyiséget határozott meg. A β CD élelmiszeraromák, -színezékek és egyes vitaminok hordozójaként illetve stabilizálószerként E459 azonosítóval került be az engedélyezett élelmiszer adalékanyagok közé. Jelenleg az 1333/2008/EK európai parlamenti és tanácsi rendelet az összes helyesbitéssel és módosítással⁴⁰ a β CD-t színezékektől és édesítőszerektől különböző más adalékanyagként engedélyezi felhasználásra az alábbiak szerint:

- *quantum satis* (amennyi elég) mennyiségben tablettá és bevonatos tablettá formájú élelmiszerek esetén, minden élelmiszerkategóriánál, kivéve az azonos rendeletben meghatározott élelmiszereket, amelyekben adalékanyag jelenléte nem engedhető meg,
- *quantum satis* mennyiségben egyéb édességek esetén, beleértve a lehetőfrissítő cukorkákat is, kizárólag tablettá és bevonatos tablettá formában,
- *quantum satis* mennyiségben szilárd étrend-kiegészítők esetén, beleértve a kapszulákat, tablettákat és hasonlókat, kivéve a rágható formákat, kizárólag tablettá és bevonatos tablettá formában,
- 500 mg/l maximális mennyiségben a kész élelmiszerben ízesített instant italporok esetén,
- hordozóként élelmiszer-adalékokban, 1000 mg/kg maximális mennyiségben a kész élelmiszerben,
- élelmiszer-adalékként élelmiszer-aromákban, 500 mg/l maximális mennyiségben a kész élelmiszerben ízesített teák és ízesített instant italporoknál, 1000 mg/kg maximális mennyiségben a fogyasztásra kész élelmiszerben vagy a gyártó útmutatásai szerint elkészített élelmiszerben ízesített snackeknél,
- élelmiszer-adalékként tápanyagokban, kivéve az azonos rendeletben meghatározott csesemőknék és kisgyerekeknek készült élelmiszerekben használt tápanyagokat, 100000 mg/kg mennyiségben a készítményben, 1000 mg/kg mennyiségben a kész élelmiszerben.

Az EU területén 1997-től hatályba lépett 258/97/EK európai parlamenti és tanácsi rendelet⁴¹ alapján az az élelmiszer vagy élelmiszerben felhasználni kívánt anyag, amely bizonyítható módon 1997. májusra előírt nem volt jelentős

mennyiségben élelmiszerként fogyasztva egyik tagállamban sem, de biztonságos fogyasztására vonatkozóan adatok állnak rendelkezésre, új élelmiszerként illetve új élelmiszer-összetevőként engedélyezhető. Mivel α CD és γ CD esetén élelmiszerben történő felhasználásra az engedélyezési eljárás 1997 után kezdődött, így mindkettő új élelmiszer-összetevőként került elfogadásra.

Az α CD a 2008/413/EK bizottsági határozat alapján 2008 óta, a γ CD a 2012/288/EU bizottsági végrehajtási határozat alapján 2012 óta új élelmiszer-összetevőként forgalmazható az EU területén.

Így egy roppant érdekes helyzet áll fenn: míg kémiai szempontból és gyakorlati felhasználhatóságuk alapján nagyon hasonló molekulákról beszélhetünk, szabályozás szempontjából a β CD élelmiszerekhez szándékosan hozzáadott, kizárólag technológiai célokat szolgáló komponens, amely szigorúan szabályozott élelmiszerfajtákhoz korlátozott mennyiségben adható, addig az α CD és a γ CD jelenleg technológiai célokat nem tölthet be élelmiszerekben, továbbá mennyiségi korlátozás nem vonatkozik rájuk. Az α CD mennyiségi felhasználhatóságára mindössze ajánlás vonatkozik a „diétás termékekkel, táplálkozással és allergiákkal foglalkozó tudományos testületnek a Bizottság kérésére kiadott, az alfa-ciklodextrin biztonságosságáról szóló szakvéleményében”.⁴²

2007 óta az EU-ban forgalmazott élelmiszereken feltüntetett tápanyag-összetételre és egészségre vonatkozó állításokat a 1924/2006/EK európai parlamenti és tanácsi rendelet⁴³ szabályozza. Jelenleg az α CD-re jóváhagyott egészségre vonatkozó állítást találhatunk az EU adatbázisában⁴⁴: „Az alfa-ciklodextrin fogyasztása keményítő-tartalmú étel részeként hozzájárul az adott étkezés utáni vércukorszint-emelkedésének mérsékléséhez”. Az állítás felhasználhatóságának feltétele, hogy legalább 5 g α CD-t kell tartalmaznia a készítménynek minden 50 g keményítő-tartalmazó ételadaghoz, amely mellé fogyasztásra kerül.

3.2. Az Európai Unió kívüli szabályozás

Az α CD-t a JECFA 2002-ben⁴⁵ biztonságosnak ítélt technológiai funkciót betöltő élelmiszer komponensként, elfogadható napi beviteli mennyiség meghatározása nélkül, továbbá 2006-ban⁴⁶ élelmi rostként történő felhasználását is jóváhagyta. 2004-ben az USA-ban GRAS (Generally Recognized As Safe, azaz rendeltetészerű használat mellett – beleértve a felhasználás módját és mennyiségét – szakértők által biztonságosnak tartott) besorolást nyert.¹³

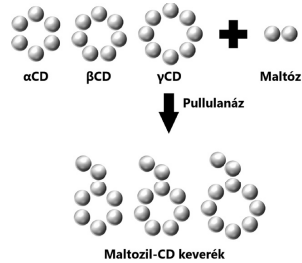
A β CD GRAS besorolást 2001-ben nyert az USA-ban,⁴⁷ azonban már 1996-tól évi 50 tonnás mennyiségben használták élelmiszerekben.

A γ CD volt a második CD, amelyet a JECFA biztonságosnak ítélt élelmiszer adalékként történő felhasználásra 1999-ben⁴⁸ (elfogadható napi beviteli mennyiség meghatározása nélkül), és az első, amely GRAS besorolást kapott az USA-ban 2000-ben.⁴⁹

A GRAS besorolás nem jelent szigorú szabályozást sem a felhasználás módjára sem a mennyiségre, csak az

engedélyezést kezdeményező személy által feltételezett élelmiszertípusokat és az azokban felhasznált mennyiségeket veszi alapul a besorolás megadásakor, ami leginkább ajánlásként értelmezhető.

Japánban a három alap CD-en kívül a maltozil-CD is engedélyezett élelmiszerben történő felhasználásra: ISOELEAT márkanév alatt maltozil- α CD, - β CD és - γ CD keverékként érhető el (6. Ábra).²¹

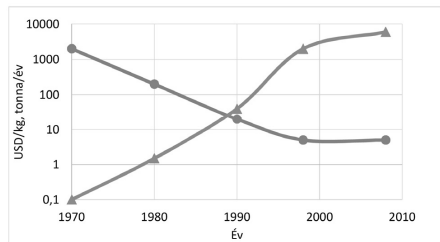


6. Ábra. Az ISOELEAT gyártási folyamata, a végtermék legalább 50% maltozil-származékok, 80% CD-t tartalmaz (α CD: β CD: γ CD arány 6:3:1).²¹

Japánban a CD-ek élelmiszeripari felhasználása már az 1980-as években 400 tonna/éves mennyiségben jellemző volt, amelynek alapja, hogy az oldószermentes technológiával előállított CD-eket természetes élelmiszer adaléknak tekintik a hatóságok.²¹

3.3. Ciklodextrinek alkalmazhatósága a gyártó szemszögéből

Élelmiszer-előállítók részéről a CD-ek alkalmazásával kapcsolatban az egyik meghatározó tényező azok költsége: bár a CD-ek ára az évtizedek folyamán igen jelentős mértékben csökkent, és hozzáférhetőségük sokat javult, még mindig a magasabb árkategóriájú adalékanyagokhoz hasonló költséggel bírnak (7. Ábra).



7. Ábra. A β CD árának (●) és termelésének (▲) alakulása az évek során.⁵⁰

Így élelmiszerhez akkor használ CD-t az előállító, ha az kimagasló technológiai előnnyel jár, illetve valamilyen tulajdonságát (beleértve az egészségre vonatkozó előnyös tulajdonságokat is) hirdetheti akár a termék csomagolásán, akár kapcsolódó felületeken.

Mivel Japánban már a 80-as évek óta megengedő szabályozási környezetben jelen vannak CD-ek az élelmiszerekben íz- és állományjavító adalékként, mára a vásárlók körében is ismert anyagokról beszélhetünk, amelyek pusztá jelenléte a termékben pozitív vásárlói megítélést eredményez. Az EU területén a szigorúbb szabályozás akadályozhatja a piaci elterjedést.

Hivatkozások

- Crini, G. *Chem. Rev.* **2014**, *114*(21), 10940-10975.
- Szejtli, J. *Cyclodextrins and their Inclusion Complexes*, Akadémiai Kiadó: Budapest, **1982**.
- Fenyvesi, É.; Balogh, K.; M. Sényi, J.; Siró, I.; Szente, L. *CDNews* **2007**, *21*(4).
- <http://www.cyclodextrin.net/>
- Szente, L.; Szejtli, J. *Trends Food Sci. Technol.* **2004**, *15*, 137-142.
- Astray, G.; Gonzalez-Barreiro, C.; Mejuto, J. C.; Rial-Otero, R.; Simal-Gandara, J. *Food Hydrocol.* **2009**, *23*, 1631-1640.
- Cabral Marques, H. *Flavour Fragr. J.* **2010**, *25*, 313-326.
- Cravotto, G.; Binello, A.; Baranelli, E.; Carraro, P.; Trotta, F. *Curr. Nutr. Food Sci.* **2006**, *2*, 343-350.
- Martina, K.; Binello, A.; Lawson, D.; Jicsinszky, L.; Cravotto, G. *Curr. Nutr. Food Sci.* **2013**, *9*(3), 167-179.
- Fenyvesi, É.; Vikmon, M. A.; Szente, L. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* **2013**, DOI:10.1080/10408398.2013.809513
- Szente, L.; Harangi, J.; Greiner, M.; Mandel, F. *Chemistry & Biodiversity* **2006**, *3*(9), 1004-1014.
- Antenucci, R. N.; Palmer, J. K. *J. Agric. Food Chem.* **1984**, *32*(6), 1316-1321.
- U.S. Food and Drug Administration GRAS Notice No. 155.
- Szente, L.; Gal-Fuzy, M.; Szejtli, J. *Acta Aliment.* **1988**, *17*, 93-199.
- Szente, L.; Szejtli, J. *ACS Symp. Ser.* **1988**, *370*, 148-157.
- <http://www.flavoractiv.com/>
- Yannakopoulou, K.; Mavridis, I. M. *Current Organic Chemistry* **2004**, *8*(1), 25-34.
- Schlenk, H.; Sand, D. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 2312-2320.
- Gorska, A.; Ostrowska-Ligeza, E.; Wirkowska, M.; Brys, J. *ZYWN-Nauk Technol. Jakosc.* **2011**, *18*, 115-123.
- <http://www.wacker.com/cms/en/industries/lifescience/neutraceuticals/neutraceuticals-applications/neutra.jsp>
- Hashimoto, H. *Proceedings of 4th International Symposium on Cyclodextrins* **1988**, 533-43.
- Alonso, L.; Fontecha, J.; Cuesta, P.; Juarez, M.; Gilliland, S. E. *Milchwissenschaft* **2010**, *65*, 36-37.
- Kwak, H. S.; Jung, C. S.; Seok, J. S.; Ahn, J. *Asian-Australasian Journal of Animal Sciences* **2003**, *16*(3), 409-416.
- Roderburg, H.; Dalemans, D.; Bouhon, R. European Patent 0387708, 1990.
- Awad, A. C.; Bennink, M. R.; Smith, D. M. *Poult. Sci.* **1997**, *76*, 649-653.
- Conte, J. A.; Stauffer, K. R. U.S. Patent 5 560 950, 1996.
- Luiz, M. T. B.; Fett, R. Brazilian Patent 9 802 169, 2000; *Chem. Abstr.* **2000**, *134*, 162218.
- Akshay, A.; Srinivasan, D. *Food Chem.* **2011**, *127*, 1007-1013.
- Origasa, K.; Ogawa, T. Japanese Patent 2008 220 301, 2008; *Chem. Abstr.* **2008**, *149*, 377411.
- Szente, L.; Szejtli, J.; Szemán, J.; Kato, L. *J. Inclusion Phenom. Mol. Recognit. Chem.* **1993**, *16*, 339-354.
- Essa, H. A.; Ayyesh, A. M. *Egypt. J. Food Sci.* **2002**, *30*, 1-21.
- Verrone, R.; Catucci, L.; Cosma, P.; Fimi, P.; Agostiano, A.; Lippolis, V.; Pascale, M. J. *Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* **2007**, *57*, 475-479.
- Shaw, P. E.; Wilson, C. W. *J. Food Sci.* **1983**, *48*(2), 646-7.
- Shaw, P. E.; Wilson, C. W. *J. Food Sci.* **1983**, *50*(4), 1205-7.
- Ujházy, A.; Szejtli, J. *Gordian* **1989**, *89*, 43-45.
- Binello, A.; Cravotto, G.; Nano, G. M.; Spagiardi P. *Flavour Fragr. J.* **2004**, *19*(5), 394-400.
- Joint FAO/WHO Experts Committee on Food Additives and Contaminants (JECFA) WHO FAS **1993**, *32*, 173-193.
- Joint FAO/WHO Experts Committee on Food Additives and Contaminants (JECFA) WHO FAS **1995**, *35*, 257-268.
- Scientific Committee for Food (SCF) (1996). Opinion on β -cyclodextrin manufactured by the action of the enzyme Cycloglycosyltransferase obtained from *Bacillus circulans* on partially hydrolysed starch. Expressed on 13.12.1996. Forty First series of reports of the Scientific Committee for Food (1997). European Commission, Luxembourg, Cat no. GT 07 97660-EN-DE-FR.
- Az Európai Parlament és a Tanács 1333/2008/EK Rendeletének az összes helyesbítéssel és módosítással egységes szerkezetbe foglalt 2015.09.01-i változata
- Az Európai Parlament és a Tanács 258/97/EK Rendeletének az összes helyesbítéssel és módosítással egységes szerkezetbe foglalt 2009.08.07-i változata
- Bresson, J.-L.; Flynn, A. *The EFSA Journal* **2007**, *537*, 1-21.
- Az Európai Parlament és a Tanács 1924/2006/EK Rendeletének az összes helyesbítéssel és módosítással egységes szerkezetbe foglalt 2012.11.09-i változata
- <http://ec.europa.eu/nuhclaims/>
- Joint FAO/WHO Experts Committee on Food Additives and Contaminants (JECFA) WHO FAS **2002**, *48*, 111-127.
- Joint FAO/WHO Experts Committee on Food Additives and Contaminants (JECFA) WHO FAS **2006**, *54*, 3-15.
- U.S. Food and Drug Administration GRAS Notice No. 74.
- Joint FAO/WHO Experts Committee on Food Additives and Contaminants (JECFA) WHO FAS **1999**, *42*, γ -cyclodextrin.
- U.S. Food and Drug Administration GRAS Notice No. 46.
- Szejtli, J. *Pure and Applied Chemistry* **2004**, *76*(10), 1825-1845.

Application of cyclodextrins in the food industry

The idea of applying cyclodextrins (CDs) in food dates back to the beginnings of cyclodextrin research.¹ The complex formation with volatile compounds was easily proven by the measurable decrease in the material loss. These compounds are usually prone to light- and heat-induced decomposition that are also prevented by CDs. The fact that the volatility of certain molecules are reduced upon complex formation can also be utilized in food for reducing undesirable odors. Covering the unpleasant taste is an additional benefit. Flavor ingredients complexed with CDs are free from microbiological contaminants, do not contain irritating fibrous

materials compared to the original flavors. Certain technological advantages might originate from formulating with CDs: by bringing liquids into solid form, handling can be improved through easier and more precise dosing. CDs can also be used for stabilizing emulsions, as defoamers and they also mitigate browning of fruit juices (due to enzymatic oxidation).²

The advantages of CD complex formation can be exploited in food packaging as well: the direct addition of the preservative to the foodstuff can be avoided by using foil impregnated with preservative/CD inclusion complex without losing microbiological safety. CD-containing packaging material can be employed also for preserving taste and flavor components.³

The fate of the three parent CDs (α -, β - and γ CD) in the human digestive tract is essentially different: while the α CD and the β CD are not degraded by human digestive enzymes (only fermented by certain members of the intestinal microflora),¹² the γ CD is readily metabolized by human salivary amylase.¹³

As the industrial production of CDs started in the 1970s, their application in marketed food products occurred as early as the 1980s. The amount of food products that contain CDs is remarkably higher in Japan compared to other parts of the world: this is probably due to the permissive regulatory environment with CDs since they are legally approved as natural food additives for more than 30 years.²¹ Public awareness of CDs in Japan is high and their simple presence in foodstuff contributes to a better image of the product.

In Hungary, a family of flavored salts were the first products marketed. Later on, a flavored sugar family useful for baking was introduced. The CD-stabilized flavors (lemon peel, rum and vanilla) can be stored for a long time but are released upon the effect of heat and moisture during baking. The release of citrus oil flavor is illustrated in Fig. 1. The essential oil/CD complexes showed extreme stability: over 80% of the flavor content was preserved after storing the complex for 10 years at ambient conditions (Table 1).¹⁴

Effective stabilization of polyunsaturated fatty acids (PUFAs) can be achieved by complexation as well. Over 80% of the sensitive linolenic acid (C18:3), a PUFA with three double bonds was detected after 6-month storage at 60 °C (Table 2).³⁰ Fish oil containing PUFAs stabilized by γ CD can be purchased as nutritional supplement.²⁰

CDs can be applied in food processing. For instance, cholesterol can be removed from milk to produce butter and cheese with reduced cholesterol content.²² Fungal toxins, such as patulin and ochratoxin can be removed from beverages by CD complexation.^{31,32} CD

polymer is applied for reducing the limonin and naringin content in citrus juices, the two components responsible for the bitter taste.³³

The regulatory status of the parent CDs around the world shows certain variety. In the USA the three parent CDs have GRAS (Generally Recognized as Safe - the substance is generally recognized, among qualified experts, as having been adequately shown to be safe under the conditions of its intended use) approval.^{15,47,49} In the EU the α CD and the β CD are approved as novel food ingredients (2008/413/EC Commission Decision and 2012/288/EU Commission Implementing Decision, respectively) while the β CD is approved as a food additive with the code E459.⁴⁰

This situation creates a peculiar environment for CDs in foods in the EU: while the three CDs, chemically and concerning their practical utilization, are very similar, from the regulatory point of view β CD is a substance intentionally added to food for solely technological purposes (with strict limitations on food categories it can be added to and respective allowed amounts), the α CD and the γ CD cannot have technological purpose in food but no further restrictions apply to them.

In the EU Register of nutrition and health claims made on foods⁴⁴ one authorised claim can be found for α CD: "Consumption of alpha-cyclodextrin as part of a starch-containing meal contributes to the reduction of the blood glucose rise after that meal". The claim may be used for food which contains at least 5 g of α CD per 50 g of starch in a quantified portion as part of the meal. In order to bear the claim information shall be given to the consumer that the beneficial effect is obtained by consuming the α CD as part of the meal.

For the manufacturers of food products one of the main factor in deciding for the incorporation of an ingredient is its cost. Although the price of the CDs dramatically decreased since their initial production, they still belong to the group of the more expensive additives (Fig. 7).