

Prehranski aditivi

Prehranski aditivi so snovi, ki jih dodamo hrani zaradi:

- Izboljšanja in/ali ohranjanja okusa, arome in izgleda živila
- Podaljšanja roka trajanja živil
- Izboljšanja prehranske vrednosti živil
- Lažje izvedbe tehnoloških postopkov pri predelavi živil
- Boljšega sprejemanja živil s strani kupcev

Prehranskih aditivov ne smemo dodajati hrani z namenom da bi:

- Prekrili slab postopek
- Skrili poškodbe, kvar ali druge pomanjkljivosti
- Zavedli kupce
- Zmanjšali vsebnost pomembnih sestavin živila

Aditivov se ne sme dodajati v večjih količinah kot je minimalno potrebno.

Zakonske regulacije na področju prehranskih aditivov

Codex Alimentarius ("Knjiga o hrani"):

- Zbirka mednarodnih standardov, zapisov in praks, ki ureja področja vezana na hrano, proizvodnjo hrane in varnost hrane.
- Določa standarde vezane na določeno hrano
- Določa pravila povezana z označevanjem hrane, higienskimi standardi, **prehranskimi dodatki**, gensko spremenjenimi organizmi, zdravju škodljivimi snovmi v hrani,...

Vsak prehranski aditiv ima svojo številko. Nekateri prehranski aditivi imajo poleg svoje številke tudi določen erkovni indeks.

npr. 330 = citronska kislina
npr. 160d = likopen

V Evropi dobijo prehranski dodatki oznako E (Citronska kislina = E330). "Zloglasni" E-ji so torej izključno evropska zadeva.

V Avstraliji in Novi Zelandiji imajo A-je.

V ZDA se ureja področje prehranskih dodatkov znotraj Food and Drug Administration (FDA). To je agencija, ki ureja področje živil in zdravil.

Funkcionalna razdelitev prehranskih dodatkov

- E100–E199: barvila
- E200–E299: antimikrobna sredstva-prezervativi,...
- E300–E399: antioksidanti, regulatorji kislosti, ...
- E400–E499: zgoščevalci, stabilizatorji, emulgatorji, ...
- E500–E599: sredstva za vzhajanje, sredstva za preprečevanja sprejemanja, ...
- E600–E699: ojačevalci okusa
- E700–E799: antibiotiki
- E900–E999: razno
- E1000–E1999: ostale spojine in encimi

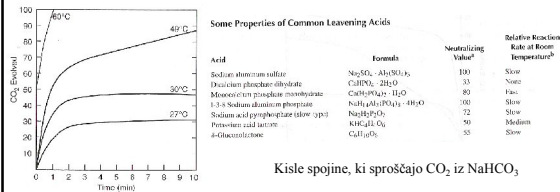
Porazdelitev znotraj posameznih skupin ni popolnoma določena, saj najdemo spojine z enakimi funkcionalnimi lastnostmi v različnih skupinah.

V nadaljevanju bomo pregledali nekatere največkrat uporabljene dodatke v živilih.

NaHCO₃ in ostala sredstva za vzhajanje

- Sredstva za vzhajanje delujejo tako, da sproščajo pline (CO₂) med pripravo in peko testa. Posledica sproščanja plinov je "luknjičasta" in mehkejša struktura končnega izdelka.
- Poleg NaHCO₃ (soda bikarbona) se uporabljajo še amonijev karbonat, amonijev hidrogen karbonat in kalijev hidrogen karbonat (zaradi grenkosti se manj uporablja).
- Prednost amonijevih soli je ta, da razpadeta pri povišani teperaturi (peka), kar privede do sproščanja CO₂.
- Kalijev in natrijev hidrogen karbonat potrebujeta še dodatek kisline, ki premakne ravnotežje v smer nedisocirane oblike H₂CO₃ in nastanka H₂O in CO₂.
- Pravilno ravnotežje med dodatkom kisline in NaHCO₃ je ključno za uspešen proces, saj lahko prebitok preostalega NaHCO₃ rezultira v milnatem okusu, prebitok kisline, ki sprošča CO₂ pa v kislem ali grenkem okusu.
- S kombinacijo ustrezne kisline in sredstva za vzhajanje lahko vplivamo na hitrost sproščanja CO₂ (prilagajamo glede na potrebe)
- Problem velikega vnosa natrijevih ionov!

Praktični primeri uporabe sredstev za vzhajanje testa



Kislne spojine, ki sproščajo CO₂ iz NaHCO₃

Sproščanje CO₂ iz NaHCO₃ v prisotnosti natrijevega pirofosfata

- Sredstvo za vzhajanje (pecilni prašek) vsebuje največkrat mešanico NaHCO₃ in snovi ki, je kislina, oziroma pri svojem razpadu generira kislino (npr. NaH₂P₂O₇). Če dodamo samo soda bikarbono, bo učinek vzhajanja največkrat zelo slab.
- Pogostokrat se dodaja v mešanice za vzhajanje kombinacijo "hitre" in "počasne" kisline.
- Čas peke in vrsta peciva je močno vplivata na izbor ustrezne mešanice.
- Zmrznjevo pecivo (testo), ki ga naknadno pečemo mora vsebovati praktično samo "počasne" kisline.

Uporaba baz v živilstvu

- Zrele olive (oljke) se tretira v 0,25 do 2% NaOH, da se razgrenijo in potemnjijo.
- Preste se pred peko pomoči v 1,25 % NaOH. Po peki je površina gladka in temna. (Maillard).
- Pri nekaterih postopkih priprave kakavja za temne čokolade se doda K₂CO₃, kar pospeši Maillardovo reakcijo in vodi do polimerizacije nekaterih flavonoidov. Takšen kakav je temen, bolj topen in manj grenek (polifenoli so zreagirali). Prehranska vrednost?
- Pri pripravi nekaterih vrst sira se dodaja natrijev ali kalcijev citrat. Posledica blagega dviga pH so izboljšane emulgatorske lastnosti in vezava vode. (Velik vnos natrijevih ionov!)
- Pri pripravi fermentiranega masla z laktobacili, ki znižajo pH se dodaja baze za delno nevtralizacijo in boljšo učinkovitost.
- Sadje in zelenjavo lahko za kratek čas pomočimo v 3% NaOH pri temperaturi 60-80 °C. Kožica s tako obdelana površinase zelo lahko obrusi in lupljenje ni potrebno (manjši stroški in manj odpadne vode).

Pufri in soli

Živila že sama po sebi vsebujejo mnogo spojin, ki delujejo kot pufri (proteini, šibke organske in anorganske kisline).

Živalsko tkivo: laktat, fosfat, karbonat, proteini

Sadje in zelenjava: citrat (citrusi, paradižnik), jabolčna kislina (jabolka, paradižnik, solata), oksalna kislina (rabarbara, špinača), vinska kislina (grozdje, ananas), fosfat

V živila pogostokrat dodajamo soli šibkih kislin, da stabiliziramo pH živil v ustreznem območju. Pri uporabi ustrezne soli šibke kisline je potrebno upoštevati vpliv na okus, in pH območje v katerem ima kapaciteto (odvisno od pK_a).

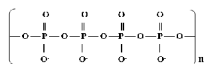
Citrat: pH 2-6

Acetat: 3.6-5.6

Fosfati in pirofosfati: pH 2-3; pH 5.5-pH 7.5; pH 10-12

Pri uporabi puferskih soli se pogostokrat pojavi problem kationov. Ca^{2+} je slabo topen, K^+ je grenek, Na^+ je nezaželen zaradi vpliva na tlak.

Fosfati, nolidfosfati in NaCl pri mesnih izdelkih



Največkrat se uporabljajo polifosfati s 3 do 15 enotami. Na sliki 4 enote.

Figure 1.1 Linear structure of polyphosphate

Bazične soli polifosfatov in NaCl se uporabljajo pri pripravi mesnih izdelkov.

• Zaradi manjšega povečanja pH (5.5–6), stran od izoelektrične točke miofibrilarnih proteinov, le ti bolje vežejo vode.

• Polifosfati vežejo kalcij, kar vpliva na povezavo aktina in miozina in ima za posledico mehkejšo tkivo.

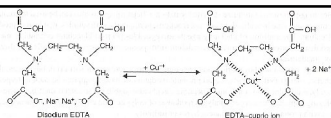
• Polifosfati in Cl⁻ se vežejo na mesne proteine, kar privede do elektrostatkega odboja in povečanega volumna tkiva (nabrekanje zaradi vezave vode).

• Zaradi povečane ionske jakosti se del miofibrilarnih proteinov raztopi in tvori koloiden gel.

Pri pripravi raznih svežih mesnin se največkrat uporablja 2.5 do 4% NaCl in 0,5% polifosfati. Tako pripravljene mesne izdelke so nežni in mehki. Vsebujejo lahko relativno veliko vode in imajo majhno kalorično vrednost.

Kombinacijo raztopin soli in polifosfatov uporabljajo tudi za izboljšanje tehnoloških lastnosti svežega mesa.

Kelatorji



• Kovinski ioni so v bioloških sistemih pogostokrat kompleksirani (razni proteini, hem, klorofil organske kisline, fosfat). V živilih prihaja do različnih strukturnih sprememb, ki pogostokrat rezultirajo v povečani koncentraciji prostih ionov.

• Predvsem železovi in bakrovi ioni, predstavljajo velik problem povezan s stabilnostjo živil.

• Prihaja do razgradnje nekaterih barvil, razgradnje vitaminov in antioksidantov, oksidativne žarkosti in pojava nezaželenih arom.

• Z namenom, da bi zmanjšali koncentracijo prostih kovinskih ionov pogostokrat dodajamo kelatorje. Kelatorji morajo vsebovati elektron donorske skupine (v pravilni geometrijski razporeditvi), da lahko tvorijo komplekse s kovinskimi ioni.

• Največkrat uporabljeni kelatorji so citrat, polifosfati in EDTA.

• Izjemno primerno vlogo pri učinkovitosti različnih kelatorjev ima tudi pH, saj nedisocirane oblike slabo vežejo kovinske ione.

• Pretirana uporaba nekaterih kelatorjev, ki tvorijo izjemno močne komplekse (npr. EDTA) ali netopne komplekse (npr. fitinska kislina), lahko vpliva na resorpcijo nekaterih mineralov iz prebavnega trakta.

Antimikrobna sredstva

Na zmanjšano rast mikroorganizmov v nekem živilu lahko vplivamo z nizko vodno aktivnostjo, za mikroorganizme neustreznim pH-jem, veliko ionsko jakostjo, dodanimi kelatorji,...

Pogostokrat živilom dodajamo tudi specifične spojine, ki delujejo na rast mikroorganizmov. Največkrat uporabljena antimikrobna sredstva so sulfiti in žveplov dioksid, sorbati, benzoati, parabeni, nitriti.

Pri uporabi ustreznih antimikrobnih sredstev je potrebno upoštevati mnogo parametrov

- Spekter antimikrobne učinkovitosti
- Pričakovana mikrobiološka obremenitev
- pK_a organskih kislin, ki jih uporabljamo kot antimikrobna sredstva
- pH živila
- Sestava živila
- Način procesiranja in pogoji shranjevanja živila
- Topnost
- Vpliv na organoleptične lastnosti
- Cena
- Marketing

Sulfiti in žveplov dioksid

Sulfite in žveplov dioksid dodajamo v živila

- Zaradi antimikrobnega učinka
- Ker preprečujejo neencimsko porjavenje
- Ker inhibirajo nekatere oksidoreduktaze (npr. PPO)
- Ker delujejo kot antioksidanti in reducenti

•Čeprav se v zadnjem času pojavljajo indikacije, da so nekateri astmatiki občutljivi na SO_2 in sulfite, so le-ti še vedno ključni za stabilizacijo mnogih živil (obvezno označevanje na nalepki).

•Uporabljajo se plinasti žveplov dioksid (SO_2), kalijev, natrijev in kalcijev sulfit (SO_3^{2-}) in bisulfit (HSO_3^-) in metabisulfit ($S_2O_5^{2-}$).

•V raztopini z nizkim pH-je najdemo predvsem kompleks med vodo in SO_2 ($SO_2 \cdot H_2O$), le nekaj % je žveplaste kisline (H_2SO_3).

•V antimikrobnem smislu sta najučinkovitejša SO_2 ter neioniziran kompleks in kislina ($pH < 3$)
•Ionizirana oblika ki prevladuje med pH 3 in pH 7 deluje na bakterije (bolje na gram-negativne), ne pa na kvasovke.

Učinkovanje sulfidov in žveplovega dioksida

SO_2 in HSO_3^- naj bi imela antimikrobni učinek ker se vežeta z nukleinskimi kislinami, reagirata z acetaldehidom v celicah, reducirata disulfidne vezi v proteinih, tvorita spojine z NAD^+ kar vpliva na dihalno verigo. Problem toksičnosti je vezan na koncentracijo. Pri ljudeh je maksimalna dnevna doza 1,5 mg/kg telesne teže na dan (preračunano na SO_2).

Ker se veže na nekatere intermediate v Maillardovi reakciji je izjemno uporaben v primerih, ko želimo preprečiti neencimsko porjavenje.

Inhibira delovanje polifenol oksidaz. V kombinaciji s citronsko kislino se uporablja v obliki spreja za preprečevanje porjavenja narezanega krompirja, jabolk in korenja.

Kot reducent se ga dodaja v pivo, kjer preprečuje pojav nezaželenih arom povezanih z oksidacijo. V vino se ga dodaja predvsem zaradi stabilizacije barve. Izredno učinkovit je tudi pri ohranjanju rdeče barve mesa, kjer pa se ga zaradi možnih zlorab (maskiranje starega) ne sme uporabljati.

Največ SO_2 se dodaja v sušeno sadje (zaradi mikrobiološke stabilizacije in preprečitve porjavenja). Dodane so izjemno visoke vrednosti SO_2 (do 2000 mg/kg), ki pa se zaradi velike hlapnosti kmalu znižajo po 500 mg/kg.

Sorbati in sorbinska kislina

C₆ maščobna kislina s konjugiranimi dvojnima vezema
4 možne geometrijske izomere

•Uporablja se predvsem za preprečevanje rasti plesni in kvasovk (sir, peciva, sokovi, kumarice, marmelade, vino,...). Izjemno učinkovito inhibira rast *Clostridium botulinum* (butulin).

•Je iz narave izolirana spojina (jerebika), danes jo pridelujejo sintetično. Najbolj učinkovita je trans izomera.

•V živila se jo dodaja do max. 0,3 %. Ker je trans MK, je v prehranskem smislu nezaželjena.

•Sorbinska kislina je učinkovita le v nedisocirani obliki. Uporablja se jo v kislih raztopinah, največji pH pri katerem je še učinkovita je 6,5 (pK_a = 4,8).

•Nedisocirana oblika prehaja membrano, kjer je učinkovita zato, ker jo MO ne morejo vključiti v proces β-oksidacije.

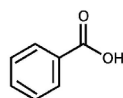
Sorbinska kislina se lahko v živilih pretvaja in izgublja antimikrobni učinek.

•Nekateri MO lahko dekarboksilirajo sorbinsko kislino, da nastane pentadien (aroma po bencinu)

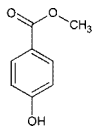
•Nekateri MO v vinu jo lahko reducirajo, poteče izomerizacija v sekundarni alkohol in tvori se etanolni eter (aroma po geranjah).

•Reagira s prostimi SH skupinami (pri peki lahko pride do izgube antimikrobnega učinka)

•Fotokemična izomerizacija v vodi do nastanka cis izome, ki imajo manjšo antimikrobno učinkovitost.



Benzoati in parabeni



•Benzojska kislina je iz narave izolirana spojina (brusnice, slive, cimet), danes kem. sinteza.

•Učinkovita le v kislih raztopinah do max. pH 5,5 (pK_a 4,2).

•Uporablja se za stabilizacijo sokov, marmelad, pijač, kislega zelja... (mnogokrat skupaj s sorbati)

•Dodaja se predvsem v obliki soli zaradi boljše topnosti (max do 0,1 %).

•V celice lahko prehaja le neprotonirana, vpliva na protonski gradient in inhibira nekatere encime. V majhnih količinah ni toksična (prepovedana je v UK). Izloči se iz telesa kot hipurna kislina (veže se z glicinom).

Parabeni so sintetične spojine, estri hidroksibenzojske kisline

•Uporabni v živilstvu in kozmetiki. Pogostokrat se uporabljajo skupaj z benzoati.

•Dobro inhibirajo rast plesni in kvasovk (0,1% konc.).

•Lahko se uporabljajo tudi pri pH-ju večjem od 7 (niso ionizirani).

•Niso toksični. Po hidrolizi estrske vezi se preostanek izloči z urinom.

Nitriti in nitrati

Kalijeve in natrijeve soli so zaenkrat nepogrešljive pri pripravi različnih mesnih izdelkov.

Razvoj in fiksiranje rdeče barve (vezava NO na hem-nitrozomioglobin)

Inhibicija rasti mikroorganizmov

Antioksidanti (nitrit)

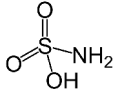
Razvoj značilne arome mesnih izdelkov (najbrž zaradi antioksidativnega delovanja)

Nitrit je kot antimikrobno najboljše deluje do pH 5,5. Učinkovito inhibira rast *Clostridium Botulinum* že pri 0,02% vsebnosti. Antimikrobni mehanizem naj bi baziral na reakciji s tiolnimi metaboliti mikroorganizmov in tvorbo za mikroorganizme toksičnih produktov.

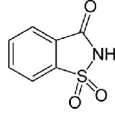
Problem pri uporabi nitritov (posredno tudi nitratov) je povezan s tvorbo rakotvornih nitrozaminov, ki nastanejo pri vezavi NO na nekatere AK. Nastali naj bi pri povišani temperaturi in v kislem. Sledi so našli tudi v nekaterih mesnih izdelkih. Manjše koncentracije nitrozaminov lahko nastanejo tudi v želodcu. Uživanje velikih količin nitrata lahko pripelje tudi do cianoze, zaradi nastanka methemoglobina v krvi.

Tudi če ne uživamo mesnih izdelkov v katerih je nitrit, smo lahko izpostavljeni škodljivim učinkom. Nekatera zelenjava vsebuje velike količine nitrata (korenček, špinata), ki se v želodcu delno lahko pretvori v nitrit.

Sintetična sladila (derivati sulfaminske kisline)



Sulfaminska kislina



Natrijev ciklamat

Saharin

Derivati sulfaminske kisline so nekaj 100x slajši od saharoze pri enaki masni koncentraciji

- Ciklamati so termostabilni in imajo podoben okus kot saharozo. Sladkost se razvija dalj časa, dalj časa (v primerjavi s saharozo) pa sladek okus tudi ostane. V ZDA je bil leta 1969 prepovedan, saj naj bil kancerogen (tudi zaradi nastanka cikloheksamina). Kasnejše študije so ovrgle potencialno kancerogenost, vendar je v mnogih državah še vedno prepovedan.
- Saharin je sladilo, ki ima sladek okus s kovinskim priokusom. V večjih koncentracija deluje grenko. Študije na laboratorijskih živalih so v velikih koncentracijah pokazale kancerogene učinke. Pri normalni uporabi ni pričakovati kancerogenih učinkov, saj se hitro izloči iz telesa. Trenutno je dovoljen v 90 državah sveta.

Sintetična sladila-peptidi

Aspartam (L-aspartil-L-fenilalanin-metil ester)

Aspartam je ≈ 200x slajši od saharoze enake masne koncentracije

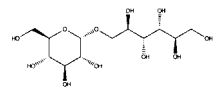
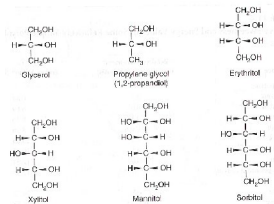
- Ima čist sladek okus, ki se kljub temu malo razlikuje od saharoze.
- Slabost aspartama je, da je termično nestabilen (potrebno, ga je dodajati po termični obdelavi) in da je nestabilen v kislem, kjer razpade na fenilalanin, asparaginsko kislino in metanol. Zaradi peptidne vezi, ga lahko razgradijo tudi mikroorganizmi.

Kljub temu, da je sestavljen iz AK, kodiranih v genskem kodu, so izpostavili nekatere probleme pri uporabi velikih količin aspartama.

- Pristotnost aspartama v živilih je potrebno označiti, da ne bi prišlo do velikih vnosov fenilalanina, ki so toksični za posameznike s fenilketonurijo.
- Pri velikih zaužitih količinah bi lahko prišlo do povišanega vnosa metanola (toksičnost formaldehida). Dejansko so vsebnosti zanemarljive v primerjavi s metanolom v pektinu.

V uporabi sta še dve peptidni sladili: neotam, ki je derivat aspartama (7000x sladkost) in alitam (2000x sladkost)

Polioli



Izomalt (derivat saharoze)
Ima le 50% kalorične vred. saharoze

Vodotopne spojine, ki imajo mnoge dobre tehnološke lastnosti in manjšo kalorično vrednost kot sladkorji.

- Tehnološke značilnosti: dobra vezava vode, povečanje viskoznosti, zmanjšanje vodne aktivnosti, nosilci raznih arom.
- Prehranske značilnosti: Zmanjšana kalorična vrednost (največkrat ≈ 50%), ohranijo del sladkosti, majhen glikemični indeks, lahko povzročajo diarejo in napenjanje (se ne prebavijo), ne pospešujejo rasti kariogenih bakterij.

Nadomestki in "oponašalci" maščob

Nadomestki maščob: Spojine, ki imajo identične fizikalno kemijske in senzorične lastnosti kot maščobe, ki imajo zmanjšano ali so brez kalorične vrednosti (se ne prebavijo).

Oponašalci maščob: Spojine, ki imajo le nekatere fizikalno kemijske in senzorične lastnosti enake maščobam. Največkrat jih uporabimo predvsem zaradi sorodnih senzoričnih lastnosti.

Ogljikovi hidrati kot oponašalci maščob:

•Modificirani škrobi, gumiji, hemiceluloza, celuloza (Manjša kalorična vrednost +voda).

Proteini kot oponašalci maščob:

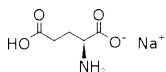
•Manjša uporabnost zaradi termične nestabilnosti. Uporabni predvsem v raznih emulzijah. Želatina (in voda) se dodaja v margarino. Zgosti in daje občutek masti v ustih.

Nadomestki maščob:

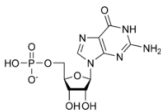
•Salatrim, triacilglicerol z dvema kratkoveržnima MK (hidrogeniranje, transesterifikacija). Zaradi 2 kratkoveržnih MK in stearinske kisline, ki se težko prebavi, je kalorična vrednost zmanjšana za 40 do 50%.

•Olestra, saharoza, ki je popolnoma zaestrena z MK. Zaradi steričnih ovir ne pride do hidrolize MK. Uporablja se pri pripravi čipsa. Problemi povezani z resorpcijo nepolarnih vitaminov.

Ojačevalci okusa



Natrijev glutaminat
(sol glutaminske kisline)



Gvanozin-5'-monofosfat

- Na jeziku imamo tudi receptorje za tako imenovan umami okus.
- Na te receptorje se veže glutaminska kislina in nekateri 5'-ribonukleotidi.
- Posledica vezave na receptorje je poln okus po "mesnem". Okus je zaželjen v mesu, ribah, siru, zelenjavi. Vplivajo tudi na zaznavanje ostalih štirih okusov.
- Kot ojačevalce okusa se v živila dodajajo natrijev glutaminat, gvanozin-5'-monofosfat in inozin-5'-monofosfat.
- Glutaminat se pogostokrat uporablja v kitajski hrani. Ni znanstvenih dokazov, da bi bil zdravju škodljiv, če ga vnašamo v zmernih količinah (je v vsakem proteinu). Enak učinek okusa lahko dosežemo z manjšo količino natrijevega glutaminata kot NaCl (lahko zmanjšamo vnos natrija).

Sintetična barvila

Mnoga sintetična barvila, ki so se v preteklosti mnogo uporabljala so danes prepovedana. Razlogi so povezani z raznimi negativnimi učinki na zdravje. "Zloglasni E-ji" so največkrat povezani s sintetičnimi barvili.

E123-Amaranth (rdeča barva): Nekatero rusko študijo so pokazale, da je barvilo rakotvorno. Ameriške študije tega niso ugotovile. Barvilo je danes prepovedano. Za rdeča obarvanja se uporablja E129-alura rdeče, ki naj bi bilo varnejše

E133-Brilant Blue (Modra barva)

- Dodatki v bonbone, pijače, mlečne izdelke
- Lahko povzroči alergijske reakcije in astmatične napade
- Prepovedan v nekaterih evropskih državah

