

SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU
PREHRAMBENO – TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK

PREDDIPLOMSKI STUDIJ PREHRAMBENE TEHNOLOGIJE

Ines Lacković

Sladila u konditorskoj industriji

završni rad

Osijek, 2014.

**SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU
PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK**

PREDDIPLOMSKI STUDIJ PREHRAMBENA TEHNOLOGIJA

Nastavni predmet

Tehnologija prerade sirovina biljnog podrijetla I

SLADILA U KONDITORSKOJ INDUSTRIJI

Završni rad

Mentor: doc. dr. sc. Đurđica Ačkar

Student: **Ines Lacković**

MB: 3475/11

Mentor: doc. dr. sc. Đurđica Ačkar

Predano:

Pregledano:

Ocjena:

Potpis mentora:

Sladila u konditorskoj industriji

SAŽETAK

Današnja proizvodnja prehrambenih proizvoda nezamisliva je bez uporabe aditiva. U moru aditiva koji se mogu koristiti, veliku važnost imaju sladila, koja su neizostavna prvenstveno u proizvodnji gaziranih pića i konditorskih proizvoda. Saharoza je od davnina poznata kao najčešće upotrebljavani šećer u kućanstvu i u industriji. Međutim, u današnje vrijeme ljudi i industrija posežu za alternativnim prirodnim i umjetnim šećerima, što zbog boljih tehnoloških svojstava, tako i zbog manje nutritivne i kalorijske vrijednosti. Tijekom godina vodile su se brojne znanstvene rasprave vezane uz konzumaciju alternativnih sladila i njihov negativan utjecaj na ljudsko zdravlje. Prvenstveno su to bila intenzivna, nenutritivna, kemijskom sintezom dobivena sladila kao što su acesulfam K, aspartam, saharin i ciklamat.

Za vrijeme nestašice šećera osim umjetnih sladila, veliki procvat doživjela su i sladila dobivena hidrolizom škroba. Ova sladila imaju veću kalorijsku vrijednost od nenutritivnih sladila, ali se dobivaju iz prirodnih sirovina kao što je škrob iz kukuruza, krumpira i pšenice. Najpoznatiji hidrolizati škroba su glukozni sirup, fruktozni sirup i maltozni sirup.

Zakonskim propisima regulira se korištenje ovih aditiva u prehrambenoj industriji i zbog toga nema straha od štetnog utjecaja na ljudsko zdravlje. Sigurno je da će se ovaj aditiv i dalje konzumirati, upotrebljavati i istraživati, no do otkrića novih sladila ili možda zabrane postojećih, ljudi će nedvojbeno uživati u njihovom slatkom okusu.

Cilj ovoga rada je dati pregled sladila koja se koriste u prehrambenoj industriji.

KLJUČNE RIJEČI:

sladilo, šećer, konditorska industrija, konditorski proizvodi, škrob, umjetno, prirodno, hidroliza, ljudsko zdravlje, znanstvena istraživanja, prihvatljiv dnevni unos.

Sweeteners in confectionery industry

SUMMARY

The present production of food products is unthinkable without the use of additives. In a sea of additives that can be used, sweeteners have great importance, which are primarily unavoidable in production of soft drinks and confectionary product. Sucrose is known as the most commonly used sugar in the household and in industry. However, today people and industries reach for the alternative natural and artificial sweeteners, partly because of better technological properties and because of less nutritional and caloric value. Over the years, numerous scientific discussions were led, related to the consumption of alternative sweeteners and their negative impact on human health. Primarily those were intense, unnutritious sweeteners, obtained by chemical synthesis, such as acesulfame K, aspartame, saccharin and cyclamate.

Due to the shortages of sugar, in addition to artificial sweeteners, sweeteners obtained by hydrolysis of starch have experienced big boom. These sweeteners have bigger caloric value than non-nutritive sweeteners, but they are also derived from natural raw material such as corn, potato and wheat starch. The most famous are glucose syrup, fructose syrup and maltose syrup.

Legal regulations regulate the use of these additives in the food industry and therefore there is no fear of adverse effect on human health. It is sure that consumption of this additive will be continued, as well as its usage and exploration. Until discovery of new sweeteners or perhaps ban of existing, people will undoubtedly enjoy their sweet flavour.

The aim of this thesis is to give overview of sweeteners commonly used in confectionary industry.

KEY WORDS:

sweetener, sugar, confectionery industry, confectionery products, starch, artificial, natural, hydrolysis, human health, scientific research, the acceptable daily intake.

SADRŽAJ

1. UVOD	2
2. SAHAROZA	4
3. SLADILA	5
4. RELATIVNA SLATKOĆA	7
5. PRIHVATLJIV DNEVNI UNOS (ADI)	9
6. NISKO-KALORIČNA INTENZIVNA SLADILA	10
6.1. ACESULFAM KALIJ (K) (E950)	10
6.2. ASPARTAM (E951)	14
6.3. CIKLAMAT (E952)	17
6.4. SAHARIN (E954)	20
7. ŠKROBNI HIDROLIZATI	22
7.1. OPĆENITO	22
7.2. PROIZVODNJA I POTRAŽNJA	22
7.3. MALTODEKSTRINI I AMILODEKSTRINI	23
7.4. ŠKROBNI SIRUPI	24
7.4.1. GLUKOZNI SIRUP I KRISTALNA GLUKOZA	25
7.4.2. FRUKTOZNI SIRUPI	27
7.4.3. MALTOZNI SIRUP	28
7.5. POLIOLI	29
7.5.1. SORBITOL	29
7.5.2. MANITOL	31
7.5.3. KSILITOL	31
8. LITERATURA	33

1. UVOD

Prehrambeni aditivi su tvari poznatog kemijskog sastava, koji nisu tipičan sastojak hrane i ne konzumiraju se kao hrana, već se dodaju hrani sa ciljem održavanja senzorskih svojstava hrane, produljenja roka trajanja i poboljšanja tehnološkog učinka prilikom proizvodnje. Prehrambeni aditivi se koriste isključivo u proizvodnji hrane, za razliku od drugih aditiva koji se mogu koristiti i u drugim industrijama, kao što su proizvodnja plastičnih masa, kozmetike, sredstava za čišćenje i pranje itd. (HAH, 2014.)

Današnja proizvodnja hrane ne može se zamisliti bez dodavanja prehrambenih aditiva pod točno kontroliranim uvjetima i sa utvrđenim razlogom. Aditivi se dodaju hrani tijekom postupka proizvodnje, obrade, prerade, pakiranja, transporta i skladištenja, u vrlo malim, dopuštenim količinama. Te količine mjere se u miligramima ili u gramima. Aditivi u hrani ne mijenjaju svoj sastav i ne razgrađuju se, već postaju jedna od sastavnica hrane (HAH, 2014.).

Aditivi koji se dodaju hrani moraju ispunjavati određene uvjete: da su toksikološki evaluirani, njihova uporaba mora biti tehnološki opravdana, moraju se dodavati u količinama koje su dopuštene posebnim propisima, njihovim dodavanjem potrošač se ne smije dovesti u zabludu u pogledu prave prirode sastojaka ili prehrambene vrijednosti hrane. Ne smiju bitno utjecati na prirodni okus i miris hrane, osim ako im to nije namjena, te se njihovim dodavanjem u hranu ne smiju stvarati toksični spojevi tijekom prerade, čuvanja i uporabe (HAH, 2014.).

Prisustvo određenog aditiva u hrani označava se na deklaraciji E brojem. E broj potvrđuje toksikološku evaluaciju i klasifikaciju pojedinog aditiva. Tvari koje su slične aditivima i koje također imaju neku tehnološku ulogu u proizvodnji, kao što su enzimi i arome, nemaju E broj i drugačije se označavaju. Postoje i pomoćne tvari koje se koriste u procesu proizvodnje, ali se njihov način djelovanja razlikuje od djelovanja pravog aditiva i stoga se ne moraju označavati, iako neke od tih tvari imaju E broj. Aditiv može imati više od jedne tehnološke značajke pri proizvodnji hrane i tada se navodi ono tehnološko značenje zbog kojeg je aditiv dodan u hranu, što u tom slučaju postaje kategorija aditiva. Ako se aditivu promjeni udio koji se dodaje u hranu, on može imati i druga značajna funkcionalna svojstva osim osnovnog i tehnološkog svojstva (O'Brien Nabors, 2012.).

Dozvoljeni prehrambeni aditivi mogu se razvrstati u nekoliko kategorija: s obzirom na podrijetlo, funkcionalna svojstva, nivo štetnosti za zdravlje, biološku aktivnost itd. S obzirom na podrijetlo aditivi mogu biti: prirodnog podrijetla (animalnog, biljnog, mineralnog i aditivi iz mikroorganizama) i kemijski sintetizirani. Primjeri aditiva prirodnog podrijetla su vitamin C, β -karoten, pektin, neke arome itd. Podjela aditiva prema funkcionalnim svojstvima u osnovi izražava razloge korištenja aditiva u proizvodnji hrane. Sukladno Prilogu I Uredbe 1333/2008 Europskog parlamenta i Vijeća od 26. prosinca 2008. o prehrambenim aditivima (SL L 354, 31.12.2008.) aditivi su podijeljeni u 26 kategorija: bojila, konzervansi, antioksidansi, emulgatori, stabilizatori, zgušnjivači, tvari za želiranje, regulatori kiselosti, kiseline, tvari za sprječavanje zgrudnjavanja, pojačivači arome, sladila, modificirani škrobovi, tvari za poliranje, tvari za zadržavanje vlage, tvari za tretiranje brašna, učvršćivači, tvari za povećanje volumena, potisni plinovi, emulgatorske soli, tvari protiv pjenjenja, tvari za rahljenje, nosači, tvari za pjenjenje, plinovi za pakiranje i sekvestranti (HAH, 2014.).

Mišljenja o uporabi aditiva i njihovom utjecaju na zdravlje čovjeka su podijeljena, međutim izbjegavanje uporabe aditiva zahtijeva veliku upornost, dug proces pripreme hrane i veliki rizik od kvarenja hrane. Neke studije pokazale su da uporaba prehrambenih aditiva može izazvati negativne zdravstvene efekte kod potrošača i određeni znanstvenici smatraju da se pojedini aditivi trebaju zabraniti. S druge strane, znanstvenici smatraju da je udio aditiva koji se nalazi u hrani toliko nizak da su šanse za štetnost na zdravlje minimalne. Najbolji način izbjegavanja unosa aditiva je odabir svježih i minimalno procesirane hrane (HAH, 2014.).

2. SAHAROZA

Šećer je prirodni, svjetski najrasprostranjeniji zaslađivač, koji se već stoljećima koristi u ljudskoj prehrani. Jeftin je za transport, lako se skladišti i teško se kvari. Zbog svojih pozitivnih karakteristika, šećer je zamijenio ostala prirodna sladila kao što su med i voćni sirupi. Koristi se u kućanstvima za pripremu hrane i slastica, u prehrambenim industrijama za proizvodnju procesirane hrane i kao dodatak raznim pićima. U prehrambenoj tehnologiji pod pojmom šećer smatra se isključivo saharoza, koja se dobiva iz šećerne repe ili šećerne trske. Cilj gotovo svakog procesnog koraka u proizvodnji šećera iz šećerne repe je odvajanje nešećera od šećera (Babić, 2014.).

Saharoza je disaharid kemijske formule $C_{12}H_{22}O_{11}$. Sastoji od jedne molekule glukoze i jedne molekule fruktoze. Na tržištu je poznat kao kristalni bijeli šećer koji prema pravilniku o šećerima mora sadržavati sljedeća svojstva: čistoća najmanje 99,7%, udio invertnog šećera najviše 0,04% i gubitak sušenjem najviše 0,06% (Pravilnik, 2009). Također, poznat je i smeđi šećer koji se prema Codex Alimentariusu definira kao rafinirani šećer sa sadržajem invertnog šećera 0,3 – 12% te vode 4,5% (Babić, 2014.).

3. SLADILA

U osnovi, sladila se mogu podijeliti u nekoliko kategorija:

- a) prema energetske vrijednosti mogu biti nutritivna i nenuitritivna.

Nutritivna su:

monosaharidi (glukoza, fruktoza),
disaharidi (saharoza, maltoza, laktoza),
sirupi (sirup šećerne repe, kukuruzni sirup, melasa...),
polioli (ksilitol, manitol, sorbitol) i sladila na bazi škroba (glukozni sirup, visoko fruktozni sirup, visoko maltozni sirup) i
intenzivna sladila (aspartam, taumatin, alitam).

Nenuitritivna su intenzivna sladila kao što su: saharin, ciklamati, acesulfam K, sukraloza...

- b) prema podrijetlu mogu biti prirodna i umjetna
c) prema kemijskom sastavu mogu biti ugljikohidratna i neugljikohidratna
d) prema intenzitetu mogu biti intenzivna (visokog intenziteta slatkoće) i ekstenzivna (niskog intenziteta slatkoće) (Babić, 2014.).

Za vrijeme Prvog svjetskog rata došlo je do nestašice šećera i pojavila se potreba za otkrivanjem novih alternativnih vrsta sladila. Neka od tih vrsta sladila koristila su se i prije tog doba, ali ne u tolikim količinama. Zbog događaja, koji su obilježili kasne devedesete, dolazi do veće potražnje ukusnih, nisko kaloričnih proizvoda bez šećera. Potražnja takvih proizvoda se utrostručila u zadnja dva desetljeća dvadesetog stoljeća (O'Brien Nabors, 2012.).

Iako potraga za idealnim sladilom i danas traje, odavno je poznato da ono ne postoji. Čak i saharoza, koja se smatra zlatnim standardom ima određene nedostatke. Ne može se koristiti u proizvodnji lijekova i žvakaćih guma. Smatra se da je idealno sladilo ono koje će potrošačima proširiti izbor hrane i pića koji su niske kalorijske vrijednosti i niskog sadržaja ugljikohidrata, radi lakšeg održavanja tjelesne mase. Takvi proizvodi omogućavaju lakšu kontrolu dijabetičarima i smanjuju opasnost od nastanka karijesa. Alternativna sladila poboljšavaju iskoristivost farmaceutskih i kozmetičkih proizvoda. Osiguravaju potrebu za sladilima u vrijeme nestašice šećera. Idealno sladilo treba biti približno slatkoće kao saharoza, bez boje, mirisa i ne smije biti kancerogeno. Također, treba imati ugodan i čist okus. Mora biti topljivo u vodi i stabilno u bazičnoj ili kiseloj sredini i pri različitim rasponima temperatura, jer se na taj način osigurava dulji rok trajanja proizvoda. Zbog sigurnosti potrošača sladilo ne smije biti toksično i mora se izlučivati kroz metabolizam nepromijenjeno.

Zbog konkurencije na tržištu, idealno sladilo ne smije biti preskupo, te se mora lako proizvesti, uskladištiti i prevoziti (O'Brien Nabors, 2012.).

Iako su višestruke prednosti sladila odavno poznate, nema sladila koje je pogodno za sve namjene. Zbog nedostatka pojedinih sladila, proizvođači su ih tijekom 1960.-ih počeli koristiti u mješavinama. Prva od takvih mješavina bila je kombinacija ciklamata i saharina, koja se koristila u proizvodnji popularnih dijetnih bezalkoholnih pića i drugih proizvoda. Glavna prednost ovog sladila je ta da je saharin zbog svoje slatkoće, koja je 300 puta veća od šećera, zamijenio do tada korišteni šećer, dok je ciklamat maskirao naknadne okuse, koje su neki ljudi povezivali sa saharinom. Godine 1970. ciklamat je zabranjen u SAD-u i veliko tržište dijetalnih gaziranih pića bilo je primorano na razvoj novih sladila. Tada je saharin, kao niskokalorično alternativno sladilo, zamijenio ciklamat na američkom tržištu uz acesulfam K, aspartam i sukralozu. Velika paleta bezalkoholnih niskokaloričnih pića sadrži kombinaciju saharina i aspartama, a dostupne su i kombinacije aspartama i acesulfama K, kao i sukraloze i aspartama. Pojavile su se i trostruke mješavine: acesulfam K, aspartam i saharin, te acesulfam K, aspartam i ciklamat, koje se koriste u nekim dijelovima svijeta. Dodatna pomoć u razvoju proizvoda bez šećera su polioli. Iako su manje slatkoće od same saharoze, polioli se mogu kombinirati s drugim niskokaloričnim sladilima što rezultira ukusnim manje kaloričnim proizvodima, koji su slični svojim tradicionalnim prethodnicima (O'Brien Nabors, 2012.).

4. RELATIVNA SLATKOĆA

Relativna slatkoća sladila mjeri se s obzirom na saharozu. Percepcija slatkoće ovisi o brojnim čimbenicima. Kemijska i fizička svojstva medija u kojem se sladilo nalazi mogu imati utjecaj na okus i intenzitet slatkoće. Osim toga utjecaj ima i pH sredine, temperatura i prisutnost drugih sastojaka u proizvodu. Saharoza se smatra zlatnim standardom i s obzirom na nju određuje se slatkoća alternativnih sladila (O'Brien Nabors, 2012.).

Relativna slatkoća nekih ugljikohidrata i intenzivnih sladila prikazana je u Tablicama **1 i 2**.

Tablica 1. Relativne slatkoće (RS) nekih ugljikohidrata (Babić, 2014.)

SLADILO	RS
Saharoza (standard)	1,0
Glukoza	0,7
Fruktoza	1,3
Laktoza	0,2
Maltoza	0,5
Galaktoza	0,7
Rafinoza	0,2

Tablica 2. Relativna slatkoća (RS) nekih intenzivnih sladila (Babić, 2014.)

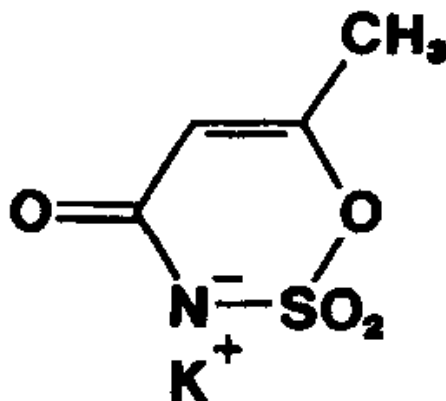
SLADILO	RS
Saharoza (standard)	1,0
Saharin	300
Aspartam	180 - 200
Acesulfam K	130 -200
Ciklamati	30
Sukraloza	400 - 800
Taumatin	1500 - 200

5. PRIHVATLJIV DNEVNI UNOS (ADI)

Naglim razvojem prehrambenih aditiva, brojna regulatorna tijela morala su odrediti kolika je količina prehrambenih aditiva bezopasna za zdravlje potrošača, stoga je utvrđen tzv. ADI (acceptable daily intake – prihvatljiv dnevni unos). ADI se izražava u miligramima po kilogramu tjelesne težine, a definira se kao ona količina tvari, koja se može dnevno unositi u prehrani, čak i za vrijeme cijeloga života, koja ne predstavlja rizik za ljudsko zdravlje (JECFA 1974.). ADI utvrđuje se na temelju toksikoloških ispitivanja koja se provode na životinjama, a ponekad i na ljudima. Važno je napomenuti da ADI ne predstavlja maksimalnu dopuštenu dnevnu razinu unosa određenog aditiva, stoga ne treba smatrati da će doći do štetnosti za zdravlje u slučaju da se ADI prekorači (O'Brien Nabors, 2012.).

6. NISKO-KALORIČNA INTENZIVNA SLADILA

6.1. ACESULFAM KALIJ (K) (E950)



Slika 3. Acesulfam K (O'Brien Nabors, 2012.)

6.1.1. OTKRIĆE

Godine 1967. Clauss i Jensen su slučajno otkrili spoj slatkog okusa s novim sustavom prstena koji nije bio prethodno sintetiziran. Varijacije supstituenata na položajima 5 i 6 u prstenu pokazivala su različit intenzitet i čistoću slatkoće. Uskoro su sintetizirani strukturno slični spojevi, kako bi se istražilo koji će supstituenti dati spoju bolji okus. Ocjenjivanje različitih spojeva jasno je pokazalo da je spoj 6-metil-1,2,3-oksotiazin-4 (3H) 2,2-dioksid najpovoljnijeg okusa. Godine 1978. Svjetska zdravstvena organizacija registrirala je kalij acesulfam koji se skraćeno zove acesulfam K (O'Brien Nabors, 2012.).

6.1.2. PROIZVODNJA

Prikladni polazni spojevi za sintezu ovog spoja su ketoni, β -diketoni i pojedini alkini. Ovi spojevi pretvaraju se u N-halogen sulfonilacetooctene kiseline. U prisutnosti KOH ovaj spoj ciklizira u dihidrooksotiazinon dioksid sustav prstena. Zbog kiselosti ovog spoja proizvodnja acesulfam K zahtjeva KOH, ali se može koristiti i NaOH i $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Još jedna prikladna početna tvar je acetoacetamidna-N-sulfonska kiselina, koja u prisutnosti sumpornog trioksida

prelazi u dihidrooksatiiazinon dioksid sustav prstena koji onda dalje reagira sa KOH (O'Brien Nabors, 2012.)

6.1.3. SVOJSTVA

Acesulfam K je kristalan bijeli prah, 200 puta slađi od saharoze. X-zrakama utvrđeno je da je struktura prstena gotovo planarna. Gustoća acesulfam K iznosi 1,83 g/cm³. Rok trajanja čiste krutine ovog spoja pri sobnoj temperaturi gotovo je neograničen. Uzorci koji su se čuvali 6 godina na sobnoj temperaturi, koji su bili izloženi svjetlu, a i oni koji nisu bili izloženi svjetlu, nisu pokazivali nikakve znakove raspadanja ili razlike s obzirom na svježi materijal. Na sobnoj temperaturi acesulfam K se odlično otapa u vodi, a pri povećanju temperature topljivost u vodi još oštrije raste. Za razliku od vode, acesulfam K se slabije otapa u alkoholu (bezvodni etanol). U smjesi alkohola i vode topljivost se povećava s povećanjem sadržaja vode. Lako se pročišćava prekristalizacijom i time ispunjava zahtjeve čistoće za aditive i može se proizvesti na tehnološkoj razini (O'Brien Nabors, 2012.).

6.1.4. TOKSIKOLOGIJA

Brojna toksikološka istraživanja koja su provedena na raznim životinjama pokazala su da je acesulfam K siguran za primjenu kao jako sladilo. Ovaj stav potvrdio je i zajednički Stručni odbor o prehranbenim aditivima za FAO i WHO, sukladno tome da su podaci pokazali da acesulfam K ne uzrokuje mutagenost i kancerogenost. ADI je 0-9 mg/kg tjelesne mase (Europa), no on je kasnije u SAD-u povećan na 0-15 mg/kg. Studijama koje su provedene na štakorima, psima i svinjama dokazano je da se acesulfam K ne metabolizira u organizmu. S obzirom da se životinjski organizam razlikuje od ljudskog, u istraživanja su se uključili i ljudi dobrovoljci, te je također dokazano da se acesulfam K izlučuje kompletno nemetaboliziran i da zbog toga nema kaloričnu vrijednost (Anonymous 1991.). Sve životinjske vrste, pa tako i ljudi apsorbiraju acesulfam K, ali se on brže izlučuje iz organizma preko urina. Čak je dokazano da i višestruke doze ne pokazuju nakupljanje ovog spoja u tkivima (O'Brien Nabors, 2012.).

6.1.5. UPORABA

Acesulfam K je idealan za proizvodnju hrane i pića zbog svoje dugotrajnosti i toplinske stabilnosti. Ne mijenja intenzitet slatkoće pri različitim pH vrijednostima, što je važno u industriji gaziranih pića gdje pH vrijednost može varirati od neutralne do ispod 3. Ne gubi koncentraciju pri višim temperaturama i kroz duže vrijeme skladištenja. Vrlo dobru stabilnost pokazuje u vodenim otopinama. Prilikom pasterizacije i sterilizacije (100°C), koje se provode pri uobičajenim uvjetima, ne dolazi do gubitaka acesulfama K. Gubitci se mogu primijetiti kod proizvoda koji imaju pH niži od 4, a sterilizacija se provodi na 121°C tijekom jednog sata. Uobičajena obrada hrane i pića ne bi trebala uzrokovati razgradnju acesulfama K. U konditorskoj industriji značajna je njegova primjena za proizvodnju keksa sa niskim sadržajem vode, jer se ne razgrađuje pri visokim temperaturama tijekom pečenja. Ovdje se dolazi do tvrdnje da je temperatura raspada acesulfama K pri temperaturama višim od 200°C (O'Brien Nabors, 2012.).

Primjena acesulfama K kao zaslađivača je šarolika. Koristi se u proizvodnji nisko kaloričnih proizvoda, hrane za dijabetičare, proizvodima bez šećera, hrane za životinje, farmaciji i proizvodima za oralnu higijenu.

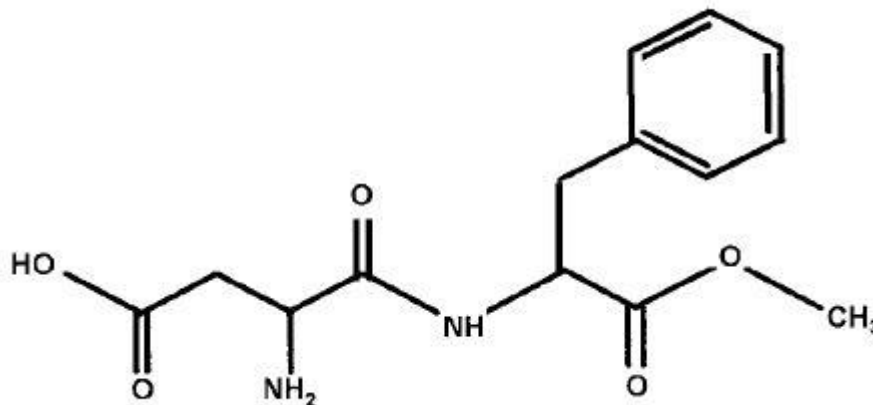
Tablica 1. Neki od proizvoda koji sadrže acesulfam K (O'Brien Nabors, 2012.)

Torte	Lijekovi
Cigarete	Marinirane ribe
Voda za ispiranje usta	Marcipan
Stolni zaslađivač	Gazirana i ne gazirana pića (bezalkoholna)
Voćni nektar	Instant napitci (i čajevi)
Žvakaće gume	Mlijeka sa okusima
Kakao	Jogurt
Sladoled	Deserti

Kolači i keksi	Džemovi
Čokolade	Tvrđi i meki bomboni
Pasta za zube	Ukiseljeno povrće

Acesulfam K se u industriji može kombinirati sa drugim tvarima kao što je izomalt, koji se koristi u proizvodnji marcipana bez šećera. Izomalt omogućuje rast marcipana, dok je acesulfam K zaslužan za njegov ugodan okus, teksturu i stabilnost. Na ovaj način se može koristiti i u drugim proizvodnjama, na primjer u čokoladi i sličnim proizvodima, gdje se acesulfam K dodaje na samom početku proizvodnje. U kombinaciji sa sorbitolom koristi se u proizvodnji žvakaćih guma, gdje im daje slatkoću. Lako se može upotrijebiti u mliječnim proizvodima sa voćnim okusom (voćni jogurti), ali i u sličnim proizvodima gdje se koristi kao zaseban zaslađivač. U nekim zemljama, gdje je upotreba ciklamata dozvoljena, mješavina ciklamata i acesulfama K se upravo koristi u ove svrhe (O'Brien Nabors, 2012.).

6.2. ASPARTAM (E951)



Slika 4. Aspartam (O'Brien Nabors, 2012.)

6.2.1. OTKRIĆE

Kemičar James Schlatter 1965. godine slučajno je otkrio aspartam. Procjenjuje se da se aspartam trenutno koristi u preko 6000 različitih proizvoda diljem svijeta. Sigurnost aspartama detaljno je istražena na životinjama i ljudima, te je potvrđena od strane brojnih znanstvenih i regulatornih tijela, uključujući zajedničko stručno povjerenstvo o prehrambenim aditivima za FAO i WHO (JEFCA, 1980.), Komisije Europskih zajednica (SCF, 1989.) i brojne druge regulatorne agencije u više od 100 drugih zemalja diljem svijeta (O'Brien Nabors, 2012.).

6.2.2. STRUKTURA

Aspartam je dipeptid koji se sastoji od dvije aminokiseline: asparaginske kiseline i metil-ester fenilalanina. U tekućinama, pod određenim uvjetima vlage, temperature i pH, esterska veza u aspartamu se hidrolizira pri čemu nastaje dipeptidaspartil-fenilalanin i metanol. Ovaj dipeptid se također može hidrolizirati, pri čemu se oslobađaju obje aminokiseline. Alternativno hidrolizom može nastati i metanol (O'Brien Nabors, 2012.).

6.2.3. STABILNOST I TOPLJIVOST

Stabilnost aspartama ovisi o vremenu, vlažnosti, temperaturi i pH vrijednosti. U suhim uvjetima stabilnost je izvrsna, što je uvjetovano utjecajem vrlo visoke temperature, koje nisu tipične za proizvodnju suhих prehrambenih proizvoda (Beck, 1978.). Aspartam vrlo dobro djeluje u širokom opsegu pH vrijednosti, međutim najstabilniji je u slabo kiselim rasponima, karakterističnima za većinu namirnica (pH 3-5). U smrznutim proizvodima pH može imati raspon od 6,5 do više od 7, ali zbog zamrznutog stanja i manje slobodne vode, rok valjanosti aspartama prelazi predviđeni rok trajanja tog proizvoda. Aspartam je slabo topljiv u vodi, rijetko topljiv u alkoholu i nije topljiv u mastima i uljima (Beck, 1978.). Razina otapanja suhe mješavine je važna, pogotovo za proizvode koji se dobivaju miješanjem proizvoda zaslađenih aspartamom s vodom ili mlijekom pri različitim temperaturama. Topljivost ovisi o temperaturi i pH vrijednosti (O'Brien Nabors, 2012.).

6.2.4. OKUS

Okus aspartama je čist i sladak poput šećera, bez naknadnog neugodnog okusa, koji se može osjetiti kod nekih drugih visoko-intenzivnih sladila. Aspartam ima okus koji podsjeća na saharozu i zbog toga je dobro prihvaćen od strane prehrambenih industrija. Ovisno o hrani ili piću kojem se dodaje, intenzivnost aspartama je određena kao 160 do 220 puta slađi od saharoze (O'Brien Nabors, 2012.).

6.2.5. UPORABA

Aspartam je odobren za uporabu u proizvodnji hrane, što uključuje i gazirane sokove, instant napitke, jogurte, bombone... Stabilnost aspartama odlična je u mliječnim proizvodima i sokovima, jer dobro podnosi visoke temperature procesa. Dobar je u kombinaciji sa drugim sladilima uključujući i saharozu, jer može maskirati neugodne okuse drugih sladila (O'Brien Nabors, 2012.).

6.2.6. PRIHVATLJIV DNEVNI UNOS I STVARNI UNOS

Istraživanjima provedenim na životinjama i ljudima, ADI (prihvatljiv dnevni unos) za aspartam određen je na 50 mg/kg tjelesne mase dnevno (US FDA, 1984.). Međutim, stvarni dnevni unos je puno niži ako se uzme u obzir da je aspartam oko 200 puta slađi od saharoze, stoga

je ADI za aspartam ekvivalentan sa oko 600 g saharoze, koju dnevno konzumira osoba od 60 kg tijekom cijeloga života. Ako ta osoba zamijeni aspartam sa saharozom dobije se da je stvarni ADI oko 8,3 mg/kg dnevno. Nakon konzumiranja aspartam se brzo metabolizira na svoje komponente, zbog kojih se često dolazi u rasprave kada su u pitanju negativne zdravstvene promjene. Međutim, svaka komponenta aspartama se smatra normalnim sastojkom hrane i nema dokaza da količine unijete u organizam konzumacijom aspartama mogu uzrokovati štetne nuspojave (O'Brien Nabors, 2012.).

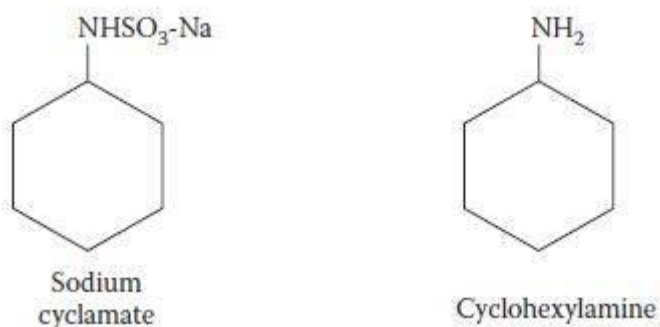
6.2.7. TOKSIKOLOGIJA

Godine 2006. Europska Ramazzini zaklada (ERF) objavila je studiju u kojoj se štakorima, koji su primali aspartam uz hranu kroz cijeli životni vijek i do svoje prirodne smrti, povećao broj malignih tumora, učestala pojava limfoma i leukemije. Kroz to istraživanje zaključili su da je aspartam višestruko kancerogen (Soffritti, 2006.). Sljedeće godine ista ta zaklada objavila je sličnu studiju sa istim zaključkom. Nakon ovih ERF studija Europska zajednica zatražila je procjenu ovih istraživanja provedenim na štakorima. Nakon toga uslijedile su brojne sumnje potrošača u sigurnost konzumiranja aspartama. Američki nacionalni institut ubrzo je proveo epidemiološko istraživanje povezanosti između konzumacije sokova sa aspartamom i nastajanja raka mozga i leukemije. U istraživanju je sudjelovalo 285 079 muškaraca i 188 905 žena u dobi od 50 do 71 godine. Rezultati koje su dobili pokazali su da čak ni viša razina unosa aspartama nema utjecaja na nastanak raka kod muškaraca i žena (Lim, 2006.). Također, su se i u nekim zemljama, kao što su Kanada, Novi Zeland, SAD, Australija, UK, glavne regulatorne zdravstvene agencije priklonile ogromnom broju znanstvenih dokaza i pružile podršku uporabi aspartama. Aspartam je odobren kao dodatak hrani i piću i kao stolno sladilo u više od 100 zemalja (O'Brien Nabors, 2012.).

6.2.8. ZAKLJUČAK

Dostupnost aspartama proizvođačima hrane u svijetu bio je jedan od glavnih čimbenika za razvoj niskokaloričnih proizvoda. Aspartam pruža mnoge mogućnosti za razvoj novih proizvoda uz smanjenje kalorijske vrijednosti i ograničava potrošnju šećera. Zbog svojeg jedinstvenog okusa sličnog šećeru i uz iscrpnu dokumentaciju o njegovoj sigurnosti, aspartam se prihvaća od strane potrošača, prehrambene industrije i zdravstvenih profesionalaca diljem svijeta (O'Brien Nabors, 2012.).

6.3. CIKLAMAT (E952)



Slika 5. Natrijev ciklamat i cikloheksilamin (O'Brien Nabors, 2012.)

6.3.1. OTKRIĆE

Godine 1937. ciklamat je sintetizirao apsolvant, Sveučilišta u Illinoisu Michael Sveda i slučajno otkrio njegov slatki okus (Audrieth i Sveda, 1944.). Ciklamat je na kraju postao vlasništvo tvrtke Abbott laboratorija koji su proveli potrebne studije. U početku se ciklamat prodavao u obliku tableta, koje su preporučene za korištenje kao stolno sladilo za dijabetičare i druge koji su ograničeno konzumirali šećer. Godine 1958. ciklamat je u SAD-u klasificiran kao općenito priznat siguran zaslađivač. Uskoro je otkrivena smjesa ciklamata i saharina koja je zbog poboljšanog okusa i dobrih svojstava prihvaćena na tržištu (Vincent, 1955.). Bezalkoholna pića koja su bila zaslađena ovom smjesom stekla su veliku popularnost, a time se i potražnja ciklamata drastično povećala. Međutim, 1969. godine jedno istraživanje je pokazalo da je konzumacija ciklamata povezana sa nastankom raka mjehura kod štakora (Price, 1970.), nakon čega je bio zabranjen u SAD-u (Federalni registar, 1970.). Dodatna istraživanja provela su se tijekom sljedećih godina, ali nisu uspjela potvrditi prijašnje rezultate, nakon čega je industrija tražila peticiju za ponovno odobravanje uporabe ciklamata. Nakon što su opsežne znanstvene studije pokazale da je ciklamat siguran za ljudsko zdravlje, odobren je u 100 zemalja diljem svijeta (O'Brien Nabors, 2012.).

6.3.2. PROIZVODNJA

Proizvodnja ciklamata, koja se postiže sulfoniranjem cikloheksilamina, prvenstveno je bila ograničena samo na Abbott laboratorije (Kasperson i Primack, 1986.). Zbog velike potražnje

proizvodnja se proširila na druge zemlje u svijetu kao što su Japan, Tajvan, Koreja... Kada je ciklamat zabranjen, prestala je njegova proizvodnja i u ovim zemljama. Danas su najveći proizvođači ciklamata Kina, Indonezija i Španjolska (O'Brien Nabors, 2012.).

6.3.3. SVOJSTVA

Ciklaminska kiselina je bijeli kristalni prah, dobro topljiv u vodi, sa limunkasto-kiselkastom slatkoćom. Jaka je kiselina i u 10% vodenoj otopini pH je od 0,8 do 1,6. Soli ciklamata kao što su natrijev i kalcijev ciklamat su poprilično neutralnog karaktera, postoje u obliku bijelog praha i bijelih kristala. One su slabo topljive u vodi i ograničeno topljive u mastima. Cikloheksilamin, koji je početna tvar za sintezu ciklamata ima sasvim drugačija svojstva. Cikloheksilamin je bazičan, ima gorak okus i neobičan miris. Bistra je bezbojna tekućina i lako se miješa s vodom, alkoholom i nepolarnim otapalima (O'Brien Nabors, 2012.).

6.3.4. OKUS I RELATIVNA SLATKOĆA

Za razliku od slatkog okusa saharoze koja se pojavljuje brzo i ima oštar i čist rez, slatkoća ciklamata se polako gradi i dolazi do svojeg maksimuma, te traje duže vrijeme. Ciklamat je procijenjen kao 30 puta slađi od saharoze. Kalcijev ciklamat je nešto manje sladak od natrijevog ciklamata i odgovor u ustima kod kalcijeve soli počinje pri nižim koncentracijama, nego kod natrijeve soli (O'Brien Nabors, 2012.).

6.3.5. SVOJSTVA I UPORABA

Primarna primjena ciklamata bila je kao nekalorični stolni zaslađivač, uglavnom u kombinaciji sa drugim sladilima (Beck i Nelson, 1963.). U više od 100 zemalja danas se koristi u različitim namirnicama, pićima, lijekovima, žvakaćim gumama, salatnim preljevima, marmeladama, želeima itd. U Hrvatskoj se prvenstveno koristi kao aditiv u proizvodnji pića.

Ciklamat ima niz pozitivnih tehnoloških svojstava i zbog toga je dobro alternativno sladilo. Nisko kaloričan je i iako je njegova slatkoća puno manja od slatkoće aspartama ili saharina, lako se može koristiti u kombinaciji sa drugim sladilima. Ne ostavlja neugodan okus i može se kombinirati sa većinom hrane, prehrambenim sastojcima, prirodnim i umjetnim aromama i kemijskim konzervansima. Topljivost ciklamata je više nego adekvatna, a stabilnost mu je

izvrсна pri širokom rasponu temperatura, pH vrijednosti, u prisutnosti svjetla i kisika i drugih sastojaka hrane (O'Brien Nabors, 2012.).

6.3.6. METABOLIZAM I TOKSIKOLOGIJA

Ciklamat se sporo i nepotpuno apsorbira u gastrointestinalnom traktu (Bopp, 1986.), ne koncentrira se u većini tkiva i jednom apsorbiran, izlučuje se nepromijenjen u urin glomerularnom filtracijom i aktivnom tubularnom sekrecijom. Istraživanjima je utvrđeno da se ciklamat ne metabolizira u cikloheksilamin, već cikloheksilamin nastaje djelovanjem mikroflora na apsorbirani ciklamat, koji je zaostao u probavnom traktu (Bopp, 1986.). Zbog opsega metabolizma i mogućnosti nastajanja cikloheksilamina, provedena su istraživanja na dobrovoljcima, kako bi se odredio prihvatljiv dnevni unos (ADI) ciklamata. Na temelju studija određen je ADI od 0-11 mg/kg, što je prvotno odredilo zajedničko stručno povjerenstvo o prehranbenim aditivima FAO/WHO (WHO, 1982.). Tijekom proteklih 30 godina opsežno se istraživala moguća povezanost nastajanja raka mokraćnog mjehura sa uporabom sladila. Ove studije su se više odnosile na saharin nego na ciklamat, no odlučeno je da ne postoje uvjerljivi dokazi povezanosti nastanka raka s uporabom ovih sladila. Godine 2000. je u Europi ADI od 0 do 17 mg/kg zamijenjen na 0-7 mg/kg. Ciklamat je odobren za uporabu u više od 100 zemalja u nekim proizvodima kao što su pića, hrana ili oboje. Neke države odobrile su ciklamat samo kao stolno sladilo. Trenutno je zabranjen u SAD-u, no još se čeka odobrenje ciklamata i razmatra se od strane američke FDA (O'Brien Nabors, 2012.).

6.4. SAHARIN (E954)

6.4.1. OTKRIĆE

Saharin je intenzivno sladilo 200-800 puta slađe od saharoze. Otkrili su ga Ira Ramsen i Konstantin Fahlbeg 1878. na sveučilištu u Baltimoreu. Saharin se prvo proizvodio u objektima u New Yorku, a kasnije je proizvodnja premještena u Njemačku. Za vrijeme Prvog i Drugog svjetskog rata i nestašice šećera, potrošnja saharina se drastično povećala u SAD-u (O'Brien Nabors, 2012.).

6.4.2. VRSTE I UPORABA

Postoje tri glavna oblika saharina koji se koriste: natrijev saharin, kalcijev saharin i saharin kiselina. Ostali oblici saharina su sintetizirani, ali nisu komercijalno dostupni. Saharin kiselina je mirisan bijeli prah slabo topiv u vodi. Koristi se u proizvodnji kozmetike i proizvoda za higijenu (paste za zube), u farmaceutskoj industriji, proizvodnji duhana i slično (JMC, 2008.). Natrijev saharin je najraširenija sol, zbog svoje topljivosti u vodi i lake proizvodnje. Kalcijev saharin koristi se u različitoj proizvodnji hrane. Neovisno o tome koji se oblik saharina koristi, nema promjene u intenzitetu slatkoće (O'Brien Nabors, 2012.).

6.4.3. RELATIVNA SLATKOĆA I STABILNOST

Saharin se karakterizira kao 300 puta slađi od saharoze. Godine 1991. DuBois je izvijestio o podacima vezanim uz jačinu vodene otopine saharina. Utvrdio je da je u 1%-noj saharoznoj koncentraciji saharin 800 puta slađi od saharoze, a kako se koncentracija saharoze povećava, slatkoća saharina opada. Suhi saharin i njegove soli su vrlo stabilne u vodenim otopinama i u širokom rasponu pH vrijednosti i temperatura (O'Brien Nabors, 2012.).

6.4.4. ŠIROKA UPORABA

Saharin se naširoko koristi u proizvodnji hrane, pića, lijekova i kozmetike. Odobravanjem i uvođenjem novih sladila, smanjila se njegova uporaba. Još se uvijek naširoko koristi u proizvodnji lijekova, kozmetike i pasta za zube (O'Brien Nabors, 2012.).

6.4.5. METABOLIZAM I TOKSIKOLOGIJA

Saharin se ne metabolizira u ljudskom organizmu. Nepromijenjen se izlučuje urinom i u maloj količini fecesom. Bio je predmet opsežnih zdravstvenih studija, koje i danas potiču brojne rasprave. Kontroverze o saharinu temelje se na spoznajama da natrij saharin uzrokuje povećanu učestalost pojave tumora mokraćnog mjehura kod štakora (Arnold, 1980.). Brojne studije provedene su na temelju ove kontroverze, no u konačnici se pokazalo da je pitanje pojave tumora mokraćnog mjehura, pojava koja se događa samo kod štakora, uz primjenu visoke doze saharina. Godine 2008. prihvaćena je činjenica da saharin ne uzrokuje pojavu raka kod ljudi (Cohen, 2008.). ADI određen za saharin je 5 mg/kg tjelesne mase dnevno. Saharin je do sada najjeftinije i najrasprostranjenije umjetno sladilo na svijetu (O'Brien Nabors, 2012.).

7. ŠKROBNI HIDROLIZATI

7.1. OPĆENITO

Preko 50% ukupno proizvedenog škroba prevodi se u različite proizvode zajedničkog naziva škrobni hidrolizati. Makromolekula škroba sastoji se od molekula amiloze i amilopektina. Škrobni hidrolizati dobivaju se cijepanjem α -1,4 i/ili α -1,6 glikozidnih veza u molekuli škroba, te na svakom mjestu kidanja veze dolazi do vezanja jedne molekule vode. Veliki broj produkata, koji se može dobiti hidrolizom škroba, razlikuje se u tzv. dekstroznom ekvivalentu (DE), koji označava postotak hidroliziranih veza u škrobu. Ako DE iznosi 100 to znači da su sve veze u škrobu hidrolizirane i time se dobio čisti glukozni sirup. Prema dekstroznom ekvivalentu sirupe dijelimo na:

Tip 1. DE 20 - 37 označava sirupe s niskim udjelom mono-, di- i trisaharida

Tip 2. DE 38 - 57 označava sirupe s visokim udjelom mono- i disaharida ovisno o postupku. Ovdje spada maltozni sirup.

Tip 3. DE 58 - 72 označava sirupe s visokim udjelom mono-, di- i trisaharida uz male količine viših saharida.

Tip 4. DE > 73 označava sirupe s visokim udjelom mono- i disaharida uz male količine viših saharida.

Ova karakterizacija ima ograničenja ovisno o tehnološkom postupku proizvodnje (Babić).

7.2. PROIZVODNJA I POTRAŽNJA

Škrobni sirupi dobivaju se kiselinskom, kiselinsko-enzimskom ili enzimsko-enzimskom razgradnjom škroba. Svaki od ovih postupaka ima svoje prednosti i mane. Tako je kiselinska hidroliza brža i potpunija od enzimске, ali može uzrokovati pojavu nepoželjne smeđe boje, okus i nastajanje soli kao nusproizvoda, koje je onda potrebno ukloniti. Enzimska hidroliza zahtijeva manju potrošnju energije, postiže se veće iskorištenje, manja potrošnja kemikalija i nastanak otpadne vode. K tome su enzimi znatno specifičniji u svome djelovanju i time nastaje manje nepoželjnih produkata, te su manje negativne posljedice na opremi tijekom proizvodnje, kao što je pojava korozije. Enzimi koji se koriste su α -amilaza, β -amilaza, glukoamilaza, izoamilaza i pululunaza. Vrlo je značajna i glukoza izomeraza koja prevodi

glukozu u fruktozu i koristi se isključivo kao imobilizirani enzim. Neovisno kojim načinom se provede hidroliza, škrobni hidrolizati nakon hidrolize prolaze postupak rafinacije, koja se sastoji od operacija uklanjanja ulja, proteina, mehaničke filtracije, primjene aktivnog ugljena ili ionoizmjenjivača. Ionoizmjenjivači se koriste u proizvodnji sirupa visoke čistoće. Nakon pročišćavanja, škrobni sirupi se koncentriraju, kako bi se duže mogli skladištiti i lakše transportirati. Koncentriranje se provodi od 82 do 87% suhe tvari. Nakon koncentriranja škrobni sirupi se još jednom podvrgavaju rafinaciji (obezbojenju) svježim aktivnim ugljenom (Babić).

Trenutačno se u svijetu troši preko 50 milijuna tona sirupa, od čega je oko 60% 55%-tni fruktozni sirup, a ostatak 42%-tni fruktozni sirup. Škrobni sirupi imaju veliku primjenu u prehrambenoj industriji kao sladila, naročito u proizvodnji pića. Potražnji škrobnih sirupa pogodovao je i rast cijene šećera i nafte. Fruktozni sirupi koriste se i u proizvodnji goriva (Babić).

7.3. MALTODEKSTRINI I AMILODEKSTRINI

Maltodekstrini su nutritivni saharidni polimeri bez slatkoće. Dekstrozni ekvivalent im je niži od 25, a sastoje se od kratkih polimera, gdje su jedinice glukoze povezane α -1,4 vezom. Upotrebljavaju se kao dodaci za postizanje određene teksture prehrambenih proizvoda (umaci, gotove juhe...). Povezuju različite sastojke, pa se koriste u proizvodnji kuhanih mesnih prerađevina. U konditorskoj industriji koriste se u proizvodnji guma za žvakanje u zamjenu za arabic gumu i u proizvodnji bombona. Mogu se koristiti i kao zamjena za masti u nekim proizvodima, kao što su niskokalorična majoneza, maslac, margarin, neki namazi itd. (Babić).

Amilodekstrini se proizvode pomoću enzima izoamilaze i pululunaze, koji cijepaju α -1,6 veze, a sastoje se od amiloze i linearnih malto-oligosaharida. Zbog svojstava kristalizacije, amilodekstrini sadrže veliku količinu rezistentnih škrobova, koji se koriste kao poboljšivači funkcionalnih svojstava proizvoda, zbog čega imaju važnu funkciju u proizvodnji lijekova (Babić).

7.4.ŠKROBNI SIRUPI

Škrobni sirupi su škrobni hidrolizati dekstroznog ekvivalenta od 20 do 80, različitih sastava i svojstava. Za njihovu proizvodnju najčešće se koristi škrob iz kukuruza, krumpira i pšenice. Uglavnom se upotrebljavaju kao sladila, sredstva za vezanje vode i postizanje određene viskoznosti, te za sprječavanje kristalizacije saharoze ili laktoze u prehrambenim proizvodima. Zbog ovog svojstva glukozni sirupi imaju vrlo široku primjenu u prehrambenoj industriji, a naročito u konditorskoj. Za konditorsku industriju najvažniji je bombonski sirup, čiji DE iznosi od 40 do 42, te sadrži 15 do 20% glukoze. Sirupi se koriste i u pekarskoj industriji, gdje pomažu rastu tijesta, u proizvodnji sladoleda i sličnih ledenih deserta, gdje imaju višestruku ulogu. Doprinosu težem topljenju sladoleda, uravnotežuju slatkoću i time sprječavaju kristalizaciju. Prisutni su i u proizvodnji konzerviranih proizvoda, prije svega voćnih prerađevina, gdje su uvjerljivo zamijenili saharozu, koja je u visokim koncentracijama maskirala prirodni okus voća i doprinosila visokoj kalorijskoj vrijednosti proizvoda. Poznati škrobni sirupi su: glukozni sirup, fruktozni sirup i maltozni sirup (Babić).

7.4.1. GLUKOZNI SIRUP I KRISTALNA GLUKOZA

7.4.1.1. OPĆENITO O GLUKOZI

Glukoza pripada skupini monosaharida aldoza, jer sadži aldehidnu skupinu, a ujedno je i najzastupljeniji ugljikohidrat i organski spoj. Ima četiri kiralna ugljikova atoma, što znači da može formirati 16 različitih šećera sa 6 ugljikovih atoma. Šećeri kojima se hidroksilna grupa nalazi desno na najviše numeriranom C atomu nazivaju se D-šećerima, a oni koji imaju hidroksilnu skupinu na lijevoj strani na najviše numeriranom C atomu, nazivaju se L-šećerima. Karbonilne skupine aldehida i ketona međusobno lako reagiraju i stvaraju vezu sa atomom kisika hidroksilne skupine, pri čemu nastaje hemicetal. Ovim reakcijama nastaje prstenasta struktura šećera (Babić).

7.4.1.2. DEFINICIJA GLUKOZNOG SIRUPA

Glukozni sirup se dobiva postupkom hidrolize škroba, a sastoji se od molekula glukoze i različitih disaharida, oligosaharida, polisaharida, koji mogu biti prisutni u različitim količinama, ovisno o procesu hidrolize. Nusprodukti, koji nastaju u malim količinama tijekom hidrolize, mogu značajno narušiti kvalitetu sirupa (Babić).

Prema „Pravilniku o šećerima i metodama analiza šećera namijenjenih za konzumaciju (NN 39/2009)“, glukozni sirup označava pročišćenu koncentriranu vodenu otopinu prehrambenih saharida dobivenih iz škroba ili/i inulina, sljedećih svojstava:

- Suha tvar najmanje 70% masenog udjela
- Dekstrozni ekvivalent (DE) najmanje 20% masenog udjela suhe tvari izražen kao glukoza
- Sulfatni pepeo najviše 1% masenog udjela suhe tvari

Sušeni glukozni sirup je djelomično osušeni glukozni sirup sljedećih svojstava:

- Suha tvar najmanje 93% masenog udjela
- DE najmanje 20% masenog udjela suhe tvari izražen kao D-glukoza i
- Sulfatni pepeo najviše 1% masenog udjela suhe tvari (Pravilnik, 2009).

7.4.1.3. PROIZVODNJA

Tehnološki postupak proizvodnje glukoznog sirupa i kristalne glukoze sastoji se od: likvefakcije škroba, saharifikacije, rafiniranja i koncentriranja glukoznog sirupa (kod proizvodnje kristalne glukoze koristi se visokoglukočni sirup). Hidroliza tj. razgradnja škrobnih molekula može se izvesti na više načina: kiselom hidrolizom, kiselinsko-enzimskom hidrolizom ili enzimsko-enzimskom hidrolizom, no nužno je postići što veći stupanj hidrolize. Danas se u proizvodnji uglavnom koristi kiselinsko-enzimska hidroliza ili enzimsko-enzimska hidroliza (Babić).

Kod kiselinsko-enzimske hidrolize, škrob se utečnjava pri povišenoj temperaturi, uz blagu kiselinsku hidrolizu, do postizanja DE 10 – 15. Nakon toga, otopina se hladi i podešava se optimalni pH od 4 – 5, pri kojem najbolje djeluje glukoamilaza. Potom, se dodaju enzimi u određenoj količini, glukoamilaze ili smjesa glukoamilaze i pululunaze i vrši se saharifikacija. Za proizvodnju kristalne glukoze saharifikacija se vrši dok se ne postigne najveći mogući stupanj hidrolize. U modernim kiselinskim procesima hidroliza škroba se obično provodi do maksimalnog DE od 63. Ako se želi povećati DE, može doći do nastajanja velike količine nusprodukata, koji uzrokuju gorak okus i tamnu boju sirupa (Babić).

Kod enzimsko-enzimske hidrolize škroba, likvefakcija škroba vrši se pri povišenoj temperaturi uz dodatak enzima endo- α -amilaze, koja mora biti temperaturno stabilna. Prije toga, provodi se želatinizacija, pri čemu se suspenzija zagrijava na oko 105°C u vremenu od 5 minuta, nakon čega se hladi. Dodavanjem α -amilaze dolazi do djelomične hidrolize i naglog sniženja viskoznosti smjese. Likvefakcija se provodi pri pH od 5,5 do 7, na temperaturi od 80°C do 90°C uz dodatak kalcijevih iona. Nakon toga, otopina se podvrgava saharifikaciji, na način kao i kod kiselinsko-enzimskog postupka. Proces saharifikacije se provodi dok se ne postigne željeni DE. Što se duže provodi ovaj proces, to DE postaje viši. Za dobivanje kristalne glukoze nastoji se postići što viši DE, koji obično iznosi oko 95. Dobiveni sirovi sok se dalje rafinira i koncentrira. Postupak rafinacije obuhvaća: mehaničku filtraciju, tretiranje aktivnim ugljenom te tretiranje ionoizmjenjivačima. Cilj ovog postupka je ukloniti sve suspendirane čestice i otopljenje primjese. Nakon toga slijedi koncentriranje uparavanjem, s ciljem dobivanja određenog udjela suhe tvari. Kod proizvodnje glukoznog sirupa uparavanje čini završnu fazu proizvodnje, dok kod proizvodnje kristalne glukoze slijedi još i kristalizacija (Babić).

Visoko glukozni sirup sa sadržajem glukoze od 94 do 97% koristi se u proizvodnji dijetetskih proizvoda, pekarskih proizvoda i hrane za djecu (Babić).

7.4.2. FRUKTOZNI SIRUPI

7.4.2.1. OPĆENITO

Sedamdesetih godina dvadesetog stoljeća, fruktozni sirupi su doživjeli pravu revoluciju na tržištu. U tom razdoblju došlo je do nedostatka šećera i naglog porasta cijena. Prirodna sladila, a posebno škrobni sirupi i dekstroza tada dobivaju rastući značaj. Međutim, tadašnja proizvodnja škrobnih sirupa nije još toliko uznapredovala, te se neki od sirupa nisu mogli koristiti u pojedinim industrijama, kao što je industrija napitaka, jer im je nedostajala slatkoća i imali su previsoku viskoznost. Tada su se počela proizvoditi druga sladila i tako je došlo do razvoja postupka izomerizacije glukoze na fruktozu i postupka proizvodnje fruktoznih sirupa. Ovaj postupak je do danas postao jedan od najznačajnijih postupaka proizvodnje škrobnih sladila (Babić).

7.4.2.2. PROIZVODNJA I SKLADIŠTENJE

Osnovna sirovina za proizvodnju fruktoznih sirupa je 95%-tni glukozni sirup. Nakon što se glukozni sirup filtrira, tretira aktivnim ugljenom i ionoizmjenjivačima, obogaćuje se magnezijem, podešava mu se pH i temperatura, te se provodi kroz kolone. U kolonama se provodi izomerizacija djelovanjem enzima glukoza izomeraze, koji prevode glukozni u fruktozni sirup. Izomerizacija se provodi na temperaturi od 60°C i pH 7 – 8. U ovim uvjetima glukoza i fruktoza su relativno nestabilne i mogu prijeći u druge spojeve, te se zbog toga vrijeme zadržavanja sirupa u koloni ograničava. Aktivnost enzima u koloni s vremenom opada, stoga se i brzina tečenja sirupa u koloni mora regulirati (smanjivati), kako bi se u izlaznom toku održao stalni udio fruktoze. Povišenjem temperature povećava se i enzimsko aktivnost, ali se smanjuje stabilnost sirupa i povećava mogućnost razgradnje glukoze i fruktoze. S druge strane, niska temperatura može povećati rizik kontaminacije sirupa mikroorganizmima. Dobiveni fruktozni sirup tretira se aktivnim ugljenom i ionoizmjenjivačima prije uparivanja do 71% suhe tvari i 42% fruktoze. Od 1970.-tih primjenjuju se separacijske tehnologije, kojima se mogu postići veći udjeli fruktoze u sirupu. Pomoću separatora, čije su stjenke premazane smolama, koje zbog razlike u afinitetu prema glukozi i fruktozi omogućuju razdvajanje ova dva ugljikohidrata, moguće je dobiti sirup sa oko 90% fruktoze. Miješanjem sirupa sa 90% fruktoze i 42%-tnim fruktoznim sirupom moguće je dobiti sirupe različitog udjela glukoze i fruktoze. Dalje se provodi rafiniranje i koncentriranje, kao i kod glukoznog sirupa (Babić).

Fruktozni sirupi se skladište pri blago povišenoj temperaturi od 27°C do 32°C, jer je pri ovim uvjetima nastanak obojenih tvari minimalan, a i sprječava se mogućnost kristalizacije. Važno je voditi brigu o mikrobiološkoj sigurnosti sirupa. Ukoliko se proces provodi u skladu sa zadanim parametrima, razvoj mikroorganizama je gotovo nemoguć. Pasterizacija koja se zbiva tijekom koncentriranja, daje mikrobiološki sigurniji proizvod (Babić).

7.4.2.3. SVOJSTVA I UPORABA

Osmotski tlak fruktoznog sirupa je oko dva puta viši nego onaj kod sirupa disaharida, pri istim koncentracijama, što omogućuje njegovu uporabu u proizvodnji konzerviranih prehrambenih proizvoda. Fruktozni sirup ima nižu viskoznost od glukoznog i zbog toga se može koristiti u slučajevima kada proizvodnja zahtijeva visok udio suhe tvari. Slatkoća fruktoznog sirupa je slična kao i ona kod invertnog šećera. Koristi se kao sladilo u proizvodnji različitih prehrambenih proizvoda i napitaka kao zamjena za saharozu, prvenstveno iz ekonomskih razloga. Ima široku primjenu u proizvodnji gaziranih napitaka, pekarskih i konzerviranih proizvoda, u pivarstvu i konditorskoj industriji (Babić).

7.4.2.4. KRISTALNA FRUKTOZA

Kristalna fruktoza dobiva se iz tekuće fruktoze kristalizacijom. Provodi se u kristalizatorima, gdje se vrši cijepljenje tj. dodavanje fino samljevenih kristala fruktoze. Dobiveni kristali se ispiru i odvajaju od matične tekućine i suše do udjela fruktoze 99,5%. Kristalizacija se može provesti uz dodatak metanola ili etanola, jer je fruktoza djelomično topljiva u alkoholu. Zbog izrazite higroskopsnosti, kristalna fruktoza se mora skladištiti prema danim propisima (< 50% relativne vlažnosti) (Babić).

7.4.3. MALTOZNI SIRUP

Maltozni sirup sadrži nizak udio glukoze i visok udio maltoze. Upravo iz tog razloga ima nisku tendenciju kristalizacije, te je relativno nehigroskopan. Proizvodi se djelovanjem saharificirajućih malto-exo enzima, zbog čega se koriste fungalna α -amilaza ili β -amilaza iz ječma. Saharifikacija se provodi na temperaturi od 50°C do 65°C, pri pH od 4,8 do 5,5 i

koncentraciji suspenzije 30 -40%. Visoko maltozni sirup se najviše primjenjuje u konditorskoj industriji, dok visoko maltozni sirup proizveden na temperaturi od 65°C u pekarstvu i za proizvodnju zamrznutih deserta. Ultra visoko maltozni sirup sa sadržajem maltoze od 82 do 88% i glukoze 5 - 9% je dominantan u proizvodnji bombona (Babić).

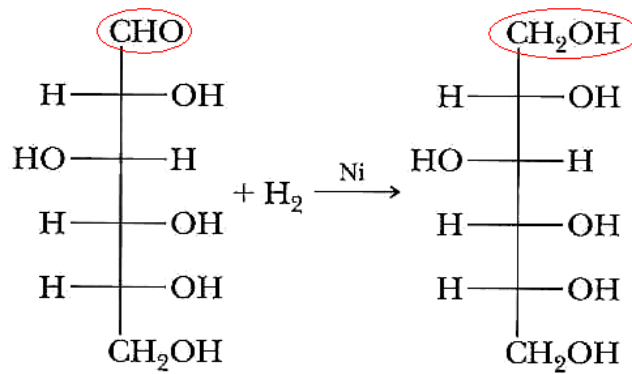
7.5. POLIOLI

Polioli su derivati saharida, kod kojih je keto ili aldehidna skupina zamijenjena hidroksilnom skupinom. U prehrambenoj industriji dozvoljeni su sljedeći polioli: isomalt, laktitol, maltitol, manitol, sorbitol, ksilitol i eritrol, od kojih su najpoznatiji sorbitol i manitol. Polioli su stabilniji od monosaharida (glukoza, fruktoza), ne fermentiraju i otporni su na djelovanje bakterija. Šećerni alkoholi dobivaju se postupkom hidrogenacije, što je uvođenje vodika u dvostruku vezu. Hidrogenacijom D-glukoze dobiva se sorbitol, a hidrogenacijom D-fruktoze smjesa manitola i sorbitola. Isomalt se dobiva istim postupkom iz saharoze, a laktitol iz laktoze (Babić).

Općenito, polioli imaju 50% manju energetska vrijednost od saharoze. Vrlo su stabilni pri visokim temperaturama, ne fermentiraju, stoga ne uzrokuju nastanak karijesa. Imaju ugodan i neutralan okus, te se koriste u proizvodnji proizvoda sa smanjenim udjelom šećera. Sorbitol i ksilitol su značajni u konditorskoj industriji, jer daju osjećaj hlađenja tijekom konzumacije. Osim kao sladila, upotrebljavaju se kao emulgatori, krioprotektori, sredstva za stabiliziranje i vezanje vlage. Molekulske mase poliola imaju važan tehnološki značaj. Pri niskim koncentracijama topljivost monosaharida je dvostruko viša od disaharida, zbog čega se monosaharidi koriste u konzerviranju (Babić).

7.5.1. SORBITOL

D-sorbitol je najpoznatiji među šećernim alkoholima. Njegova proizvodnja godišnje iznosi oko 1,2 milijuna tona. Sorbitol se proizvodi hidrogeniranjem iz D-glukoze, a mogu poslužiti i D-fruktoza i D-sorboza, no na taj način se dobivaju smjese poliola.



Slika 8. Hidrogenacija D-glukoze i dobivanje D-sorbitola

(Babić)

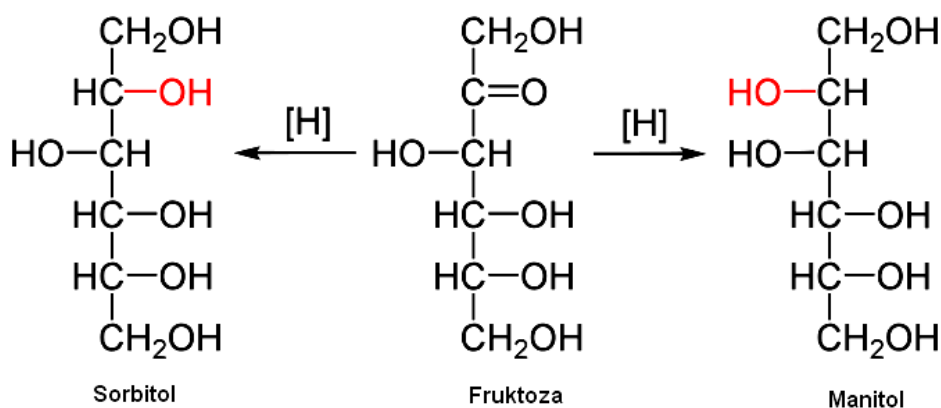
Čistoća nastalog sorbitola iz glukoze, te brzina reakcije ovisi o čistoći glukoze, uvjetima reakcije, katalizatoru i koncentraciji otopine. Kao katalizator u hidrogenaciji glukoze, najčešće se koristi nikal u obliku reney-nikal. Nakon hidrogenacije glukoze, provodi se rafinacija sorbitola tretiranjem sa aktivnim ugljenom, pri čemu se uklanjaju nečistoće. Zatim slijedi uparivanje u vakuumu, pri čemu se sorbitol koncentrira, a nakon toga se provodi kristalizacija. Sirovi sorbitol se rafinira uz pomoć ionoizmjenjivača (Babić).

Slatkoća sorbitola je oko 0,6 s obzirom na saharozu, te ima ugodan sladak okus uz osjećaj hlađenja tijekom konzumiranja. Po gramu sadrži 2,6 kalorija. Sorbitol ne podliježe Maillardovim reakcijama posmeđivanja i ne izaziva karijes. Ometa kristalizaciju šećera (Babić).

Sorbitol se koristi u brojnim industrijama, no najznačajnija upotreba je u proizvodnji askorbinske kiseline (vitamina C), koja ima široku primjenu u prehrambenoj industriji i u medicini. Vitamin C se koristi i u pekarstvu, gdje se dodaje brašnu, jer pospješuje proces pečenja i kvalitetu proizvoda. Koristi se i u vinarstvu tijekom fermentacije za poboljšanje boje vina i samog procesa. Sorbitol se koristi u proizvodnji kozmetike, pasta za zube, proizvoda za oralnu higijenu, tekstilnih i duhanskih proizvoda zbog svoje kemijske stabilnosti i drugih svojstava. U konditorskoj industriji ima vrlo široku primjenu, gdje se koristi u proizvodnji želea, bombona, marcipana, čokoladnih i ledenih deserta, jer doprinosi poboljšanju okusa, stabilnosti, teksture i izgleda. Sorbitol je ujedno i pogodno sladilo za dijabetičare, jer je njegov metabolizam neovisan o inzulinu. U prehrambenoj industriji sorbitol se može koristiti i u proizvodnji surimija, kao što su imitacija rakova, kozica i jastoga. Koristi se i u proizvodnji kuhanih kobasica, gdje poboljšava okus i metodu kuhanja. Koristi se kao sladilo u proizvodnji kokosovog brašna (Babić).

7.5.2. MANITOL

Manitol se proizvodi hidrogenacijom D-fruktoze, koja se dobiva izomerizacijom glukoze dobivene hidrolizom škroba. Hidrogenacijom D-fruktoze uz manitol nastaje i sorbitol (Babić).



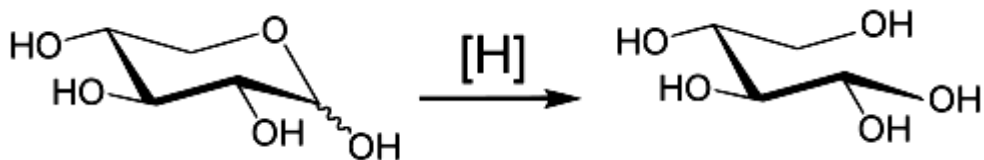
Slika 9. Hidrogenacija fruktoze i nastajanje sorbitola i manitola

(Babić)

Slatkoća manitola je oko 0,5 s obzirom na saharozu. Ima sladak okus i daje osjećaj hlađenja tijekom konzumiranja. Jedan gram sadrži 1,61 kaloriju. Mogu ga konzumirati dijabetičari, jer, kao i sorbitol, ne povećava razinu glukoze i inzulina u krvi. Također, ne izaziva karijes. Manitol se koristi uglavnom u proizvodnji guma za žvakanje, sladoleda, čokolada, kao dodatak multivitaminским tabletama i u proizvodnji dijetalne hrane (Babić).

7.5.3. KSILITOL

Osim što ga sadrži većina voća i povrća, ksilitol je i prirodno prisutan u ljudskom tijelu. Proizvodi se hidrogenacijom šećera ksiloze, koja se dobiva iz hemiceluloze ljuske kukuruza ili badema (Babić).



Slika 10. Hidrogenacija ksiloze i nastanak ksilitola

(Babić)

Ksilitol je bijeli kristalni prah koji ima istu slatkoću kao i saharoza. Topi se na temperaturi od 92 do 96°C. Ne ostavlja naknadni neugodan okus u ustima i ne izaziva karijes. Po gramu sadrži 2,4 kalorije. Također, daje osjećaj hlađenja tijekom konzumiranja i ne izaziva nastanak karijesa. Koristi se u brojnim zemljama kao zasebno sladilo ili u kombinaciji s nekim drugim sladilom, najčešće sorbitolom (Babić).

Koristi se u proizvodnji multivitaminskih tableta, guma za žvakanje, bombona, u proizvodima za oralnu higijenu, te sirupima za kašalj (Babić).

8. LITERATURA

1. Anonymous, 1991. Acesulfame K. In *Toxicological evaluation of certain food additives and contaminants*, 183–218. Geneva: WHO Food Additives Series No. 28.
2. Arnold, D.L., Moodie, C.A., Grice, H.C., Charbonneau, S.M., Stavric, B., Collins, B.T., Mcguire, P.F., Zawidzka, Z.Z., and Munro, I.C. 1980. Long term toxicity study of orthotoluene sulfonamide and sodium saccharin in the rat. *Toxicol Appl Pharmacol* 52:113–152.
3. Audrieth, L.F., and Sveda, M. 1944. Preparation and properties of some N-substituted sulfamic acids. *J Org Chem* 9:89–101.
4. Babić, J. Interni materijali (Hidrolizati škroba), Prehrambeno-tehnološki fakultet u Osijeku, http://studenti.ptfos.hr/Diplomski_studij/Tehnologija_ugljikohidrata_i_konditorskih_proizvoda/ datum pristupa: 5. 9. 2014.
5. Babić, J. Prezentacijski materijali, Prehrambeno-tehnološki fakultet u Osijeku, 2014.
6. Beck, C.I. 1978. Application potential for aspartame in low calorie and dietetic foods. In *Low calorie and special dietary foods*, ed. B.K. Dwivedi, 59–114. West Palm Beach: CRC Press.
7. Beck, K.M., and Nelson, A.S. 1963. Latest uses of synthetic sweeteners. *Food Eng* 35:96–97.
8. Bopp, B.A., Sonders, R.C., and Kesterson, J.W. 1986. Toxicological aspects of cyclamate and cyclohexylamine. *CRC Crit Rev Toxicol* 16:213–306.
9. Cohen, S.M., Arnold, L.L., and Emerson, J.L. 2008. AgroFOOD industry. *Hi-Tech* 19(6):24–26.
10. Federal Register. 35(167):13644 (August 27, 1970).
11. JMC Corporation. 2008. Company Brochure.
12. Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JECFA). 1974. Toxicological Evaluation of Certain Food Additives with a Review of General Principles and Specifications, World Health Organization, Geneva
13. Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JECFA). 1980. *Aspartame*. Toxicological evaluation of certain food additives. WHO Tech Rep Ser. 653. Rome: World Health Organization.

14. Kasperson, R.W., and Primack, N. 1986. Cyclamate. In *Alternative sweeteners*, eds. L. O'Brien-Nabors and R.C. Gelardi, 71–87. New York: Marcel Dekker.
15. Lim, U., Subar, A.F., Mouw, T., Hartge, P., Morton, L.M., Stolzenberg-Solomon, R., Campbell, D., Hollenbeck, A.R., and Schatzkin, A. 2006. Consumption of aspartame-containing beverages and incidence of hematopoietic and brain malignancies. *Cancer Epidemiol Biomarkers Prev* 15:1654–1659.
16. Lyn O'Brien Nabors: *Alternative sweeteners*, CRC Press, New York, 2014.
17. Pravilnik o šećerima i metodama analiza šećera namijenjenih za konzumaciju (NN39/2009)
18. Price, J.M., Biava, C.G., Oser, B.L., Vogin, E.E., Steinfeld, J., and Ley, H.C. 1970. Bladder tumors in rats fed cyclohexylamine or high doses of a mixture of cyclamate and saccharin. *Science* 167:1131–1132.
19. Scientific Committee for Food (SCF). 1989. Aspartame. Food Science and Techniques. Reports of the Scientific Committee for Food, 21st series. Commission of the European Communities, Luxembourg, pp. 22–23.
20. Soffritti, M., Belpoggi, F., Esposti, D.D., Lambertini, L., Tibaldi, E., and Rigano, A. 2006. First experimental demonstration of the multipotential carcinogenic effects of aspartame administered in the feed of Sprague-Dawley rats. *Environ Health Perspect* 114:379–385.
21. US Food and Drug Administration (US FDA). 1984. Food additives permitted for direct addition to food for human consumption: Aspartame. *Fed Regist* 49:6672–6682.
22. Vincent, H.C., Lynch, M.J., Pohley, F.M., Helgren, F.J., and Kirchmeyer, F.J. 1955. A taste panel study of cyclamate–saccharin mixture and of its components. *J Am Pharm Assoc* 44:442–446.
23. World Health Organization (WHO). 1982. 26th Report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JECFA). April 19–28, 1982. Technical Report Series 683, 1982.
24. Znanstveno mišljenje o prehrambenim aditivima, HAH, 2014.

Web stranice:

<http://www.cambridge.org/us/books/kipple/sugar.htm>

<http://www.tehnologijahrane.com/hemijahrane/aditivi-podjela-vrste>

http://e-brojevi.udd.hr/o_aditivima.htm