

CHEMICZNE SUBSTANCJE KONSERWUJĄCE I PRZECIWUTLENIAJĄCE

I. SUBSTANCJE KONSERWUJĄCE

Wiadomości wprowadzające

Na trwałość produktów wpływają czynniki związane z jakością surowca, metodami przetwarzania i utrwalania, warunkami przechowywania. Niezależnie od tych czynników produkt ulega stałym przemianom (zamierzonym lub nie), które mogą wpływać na podniesienie jego jakości (np. dojrzewanie) lub jej spadek (zepsucie), aż do całkowitego zniszczenia produktu. Szybkość tych przemian jest różna, zależy głównie od właściwości produktu i warunków otoczenia.

Celem stosowania substancji konserwujących jest zapobieganie powstawania w produkcie zmian o charakterze niekorzystnym, zachodzących na skutek procesów enzymatycznych (np. enzymatyczne brunatnienie), biologicznych, chemicznych (np. nieenzymatyczne brunatnienie), fizycznych (np. zbrylanie) i mikrobiologicznych (np. pleśnienie). Najczęstszą przyczyną psucia się produktów są procesy mikrobiologiczne, którym można zapobiegać poprzez usunięcie drobnoustrojów, ich zabicie lub zahamowanie rozwoju. Aby osiągnąć ten cel stosowane są różnorodne metody, m.in. chłodzenie, zamrażanie, suszenie, kiszenie, obniżenie aktywności wodnej lub dodatek substancji chemicznych.

Do chemicznych substancji konserwujących zalicza się te substancje, które hamują rozwój drobnoustrojów już w niskich dawkach (poniżej 0,2%), a więc nie zalicza się do nich sacharozy, chlorku sodu, kwasu octowego czy etanolu.

Stosowanie substancji konserwujących pozwala przede wszystkim na przedłużenie trwałości niektórych surowców, półproduktów i gotowych produktów (np. półproduktów z surowców występujących sezonowo, produktów pakowanych w niehermetyczne opakowania lub spożywanych przez kilka dni po otwarciu opakowania) oraz zapewnienie bezpieczeństwa spożycia produktów (np. zahamowanie rozwoju *Clostridium botulinum*).

Mechanizm działania substancji konserwujących wiąże się z oddziaływaniem na procesy biochemiczne komórki drobnoustroju, a zwłaszcza:

- niszczenie ściany komórkowej, np. przez obniżenie jej przepuszczalności, plazmolizę czy denaturację;
- ingerencję w mechanizm genetyczny, np. przez jego uszkodzenie (działanie mutagenne);
- inaktywację niektórych enzymów (np. redukcyjne działanie siarczynów na wiązania dwusiarczkowe enzymów), inaktywację metabolitów niezbędnych dla rozwoju drobnoustrojów (np. witamin, aminokwasów).

Efektywność działania środków konserwujących może ulec zwiększeniu lub zmniejszeniu pod wpływem takich czynników, jak warunki środowiskowe (np. temperatura czy pH, szczególnie istotne w przypadku kwasów działających w formie niezdysonowanej), skład chemiczny produktu, obecność substancji obniżających aktywność oraz stabilność związków konserwujących.

Stosowane do utrwalania żywności substancje konserwujące wykazują często zróżnicowaną skuteczność działania w stosunku do poszczególnych rodzajów, a czasem nawet szczepów drobnoustrojów.

Idealny związek przedłużający trwałość żywności powinien być całkowicie nietoksyczny, efektywnie hamować rozwój bakterii, drożdży i pleśni, łatwo ulegać metabolizmowi w organizmie człowieka, nie odkładać się w tkance tłuszczowej, łatwo rozpuszczać się w wodzie (mikroorganizmy rozwijają się tylko w fazie wodnej produktu), być obojętnym chemicznie w

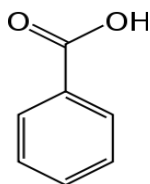
stosunku do innych składników żywności, nie wpływać na cechy organoleptyczne produktu i być tani. Powinien również być trwały, spełniać wymogi

Stosowanie chemicznych substancji konserwujących powinno być ograniczone do niezbędnego minimum - tylko w sytuacjach, gdy niewystarczające lub niemożliwe do zastosowania są fizyczne (np. sterylizacja, suszenie, mrożenie) i biologiczne (np. ukwaszanie) metody utrwalania żywności.

Stosowanie substancji konserwujących do żywności, podobnie jak innych substancji dodatkowych, jest regulowane przepisami prawnymi (Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dn. 18 września 2008r. w sprawie dozwolonych substancji dodatkowych). Na opakowaniach produktów należy umieścić informację o rodzaju stosowanego środka przedłużającego trwałość (nazwa lub symbol E).

Poniżej podano krótką charakterystykę wybranych substancji konserwujących dopuszczonych do stosowania w Polsce.

Kwas benzoesowy, E 210, C₆H₅COOH

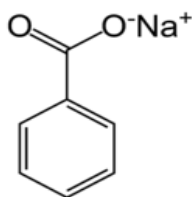


Jest to biały proszek, bez zapachu, słabo rozpuszczalny w wodzie, natomiast dobrze rozpuszczalny w eterze i etanolu.

Kwas benzoesowy hamuje rozwój drożdży i pleśni (w zakresie pH 2,5-4,5), mniej skuteczny jest w stosunku do bakterii (np. tylko w niewielkim stopniu hamuje rozwój bakterii masłowych i octowych i prawie wcale nie działa na bakterie mlekowe). Działanie konserwujące kwasu benzoesowego wspomaga obecność dwutlenku siarki, dwutlenku węgla, soli, cukru oraz kwasu sorbowego i jego soli.

Mechanizm jego działania polega na hamowaniu systemu enzymatycznego komórek drobnoustrojów (zarówno komórek wegetatywnych, jak i przetrwalników). Wadą tego związku jest pozostawianie w niektórych produktach obcego posmaku oraz powodowanie zmętnienia. Występuje naturalnie w niektórych owocach jagodowych.

Benzoosan sodu, E 211, C₆H₅COONa



Ma również postać białego proszku, bez zapachu, dość dobrze rozpuszczalny w wodzie, słabiej w etanolu, natomiast nierozpuszczalny w eterze. Ze względu na właściwości bakteriostatyczne i fungistatyczne przy pH < 3,6, jest efektywny do konserwacji produktów spożywczych wykazujących odczyn kwaśny.

Ester etylowy kwasu p-hydroksybenzoesowego, E 214, C₉H₁₀O₃

Jest to biały higroskopijny proszek bez zapachu, trudno rozpuszczalny w wodzie, dobrze rozpuszczalny w etanolu.

Sól sodowa estru etylowego kwasu p-hydroksybenzoesowego, E 215, C₉H₉O₃Na

Są to białe kryształy łatwo rozpuszczalne w wodzie.

Estry kwasu p-hydroksybenzoesowego są skuteczne zarówno w stosunku do pleśni, jak i drożdży oraz bakterii. Dużą zaletą tych konserwantów jest brak uzależnienia skuteczności działania przeciwdrobnoustrojowego od pH środowiska (są efektywne w zakresie pH 3-8), dzięki czemu mogą być stosowane do konserwowania produktów w środowisku kwaśnym i obojętnym.

Są poza tym odporne na tlen z powietrza oraz niskie i wysokie temperatury stosowane w przetwórstwie. Im dłuższy jest łańcuch alkilowy związku, tym lepsze jest jego działanie konserwujące, ale jednocześnie zmniejsza się rozpuszczalność w wodzie.

Bezwodnik kwasu siarkawego, E 220, SO₂

To bezbarwny drażniący gaz, rozpuszczalny w wodzie i etanolu. Otrzymywany jest przez spalanie siarki. W wodzie tworzy kwas siarkawy o działaniu redukującym.

Siarczyn sodu, E 221, Na₂SO₃

Biały proszek bez zapachu, o słonym siarkowym smaku, łatwo rozpuszczalny w wodzie, trudno w etanolu.

Wodorosiarczyn sodu, E 222, NaHSO₃

Biały proszek o siarkowym zapachu i nieprzyjemnym smaku. Jest bardzo łatwo rozpuszczalny w wodzie, rozpuszczalny również w etanolu.

Pirosiarczyn sodu, E 223, Na₂S₂O₅

Biały lub żółtawy proszek o siarkowym zapachu, rozpuszczalny w wodzie i nierozpuszczalny w etanolu.

Pirosiarczyn potasu, E 224, K₂S₂O₅

Ma postać białego proszku, trudno rozpuszczalnego w wodzie i etanolu.

Wodorosiarczyn potasu, E 228, KHSO₃

Jest to biały proszek, łatwo rozpuszczalny w wodzie i etanolu.

Dwutlenek siarki i sole kwasu siarkawego szczególnie skutecznie działają na bakterie mlekowe i octowe oraz pleśnie, nieco słabiej na drożdże (zwłaszcza szlachetne, stosowane w winiarstwie). Dwutlenek siarki hamuje aktywność enzymów oksydoredukcyjnych, dzięki czemu obniża straty witaminy C, natomiast nie działa na enzymy pektolityczne. Zapobiega reakcjom enzymatycznego i nieenzymatycznego brunatnienia (blokując grupy aldehydowe i ketonowe) oraz tworzeniu nitrozoamin. Efektywność konserwująca zależy w dużym stopniu od pH i temperatury.

Nie jest stosowany w przemyśle mleczarskim i mięsnym, gdyż powstające w wyniku kontaktu z wodą dwusiarczyny reagują z białkiem i powodują rozkład tiaminy. Dwutlenek siarki może być łatwo usunięty przez ogrzewanie (desulfatacja).

Związki siarki mają nieprzyjemny drażniący zapach i z tego powodu konieczne jest długotrwałe ogrzewanie konserwowanych nim pulp, co z kolei prowadzi do dużych strat witamin. Dżemy otrzymywane z pulp konserwowanych związkami siarki są gorszej jakości niż dżemy z owoców świeżych, mrożonych czy pulp utrwalanych innymi metodami.

II. SUBSTANCJE PRZECIWUTLENIAJĄCE

Wiadomości wprowadzające

W wielu produktach spożywczych w czasie obróbki technologicznej i przechowywania zachodzą przemiany chemiczne, powodujące obniżenie jakości żywności. Przykładem takiego procesu jest utlenianie, w wyniku którego np. brązowieją jabłka po obraniu, odbarwia się sok jagodowy czy jęlczeją tłuszcze.

Utlenianie samorzutne tłuszczów, czyli autooksydacja, wymaga energii dostarczonej w postaci promieniowania elektromagnetycznego. Reakcji tej sprzyjają również: tlen, światło, podwyższona temperatura, obecność metali oraz związków zawierających układ porfirynowy. Tworzące się w czasie utleniania wolne rodniki (nadtlenkowe ROO[•] i lipidowe RO[•]) mogą

przekształcać się w wodoronadtlenki, epoksydlenki lub związki cykliczne. Produkty utleniania lipidów mają ujemny wpływ na zdrowie organizmu, a w żywności są powodem szybkiego pogorszenia cech sensorycznych (smak, zapach), obniżenia wartości odżywczej i właściwości funkcjonalnych produktów.

Zmianom oksydacyjnym zapobiegają:

a) niektóre procesy technologiczne, np.:

- hermetyczne pakowanie, blanszowanie, mieszanie przed mrożeniem, wkładanie do opakowań torebek z substancjami reagującymi z tlenem czyli procesy eliminujące czynniki prooksydacyjne (promieniowanie UV, tlen, jony metali),
- wędzenie (składniki dymu wędzarniczego mają działanie antyoksydacyjne),
- peklowanie (s-nitrozocysteina powstająca w czasie peklowania jest przeciwutleniaczem),
- w czasie procesów technologicznych mogą powstawać związki o działaniu przeciwutleniającym (np. produkty reakcji Maillarda);

b) obecność naturalnych przeciwutleniaczy:

- tokoferole w olejach roślinnych,
- związki flawonowe w owocach i warzywach,
- wiele przypraw (np. rozmaryn, kminek, tymianek, cynamon, majeranek, goździki) ze względu na występujące w nich związki flawonowe i produkty reakcji Maillarda ma działanie przeciwutleniające;

c) syntetyczne przeciwutleniacze dodawane bezpośrednio do produktów spożywczych.

Przeciwutleniacze stosowane do żywności dzieli się na:

- typowe przeciwutleniacze (naturalne lub syntetyczne), np. BHA, BHT, galusany, tokoferole;

- substancje wykazujące efekt przeciwutleniający oprócz innego działania:

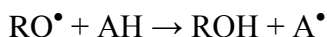
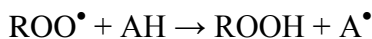
- blokujące zawarte w tłuszczach składniki prooksydacyjne (Cu, Fe), np. kwas mlekowy, kwas cytrynowy, które chelatują metale,
- zmiatacze tlenu lub czynniki redukujące kwas askorbinowy (rozkładają nadttlenki do nieaktywnych rodników, regenerują tokoferol przez redukcję jego rodników),
- wygaszające tlen singletowy (β -karoten),
- działające różnymi drogami - związki te mogą być donorami wodoru i elektronów, chelatorami lub zmiataczami (produkty reakcji Maillarda, fosfolipidy, aminokwasy);

substancje wspomagające działanie przeciwutleniaczy, tzw. synergenty:

- związki regenerujące przeciwutleniacze i wspomagające ich działanie jako akceptory wolnych rodników,
- substancje zwiększające kierunkowość oddziaływania właściwych antyoksydantów,
- związki ułatwiające przekształcenie przeciwutleniaczy w formę aktywną.

Zaliczenie antyoksydantów do jednej konkretnej grupy jest niemożliwe, gdyż działają one na ogół wielokierunkowo.

Mechanizm działania typowych przeciwutleniaczy (AH) przedstawia poniższa reakcja:



Przeciwutleniacze hamują utlenianie na skutek akceptacji wolnych rodników inicjujących proces utleniania, wprowadzają atom wodoru do wolnego rodnika. Tworzący się rodnik przeciwutleniacza jest stabilny i tworzy stabilne produkty.

Ważne jest, aby przeciwutleniacze posiadały właściwości „carry through”. Jest to zdolność do przetrwania procesu technologicznego, a zwłaszcza obróbki cieplnej i przeniesienie aktywności stabilizującej do końcowego produktu (np. pączki, chipsy, frytki).

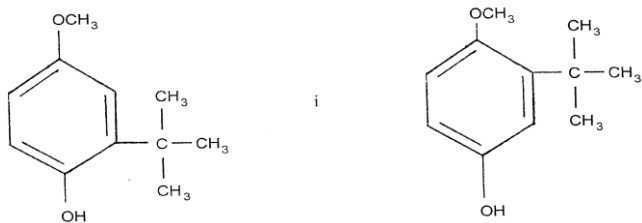
Wykaz dozwolonych do stosowania w Polsce przeciwutleniaczy i synergentów reguluje Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dn. 18 wczesnia 2008 r. w sprawie dozwolonych substancji dodatkowych.

Poniżej podano krótką charakterystykę wybranych substancji przeciwutleniających dopuszczonych do stosowania w Polsce.

Butylohydroksyanizol - BHA

Jest to mieszanina dwóch izomerów 3-butylo-4-metoksyfenolu i 2-butylo-4-metoksyfenolu otrzymywana w postaci białych lub żółtawych woskowatych płatków, dobrze rozpuszczalnych w tłuszczu i etanolu, nierozpuszczalnych w wodzie.

BHA jest bardzo silnym przeciwutleniaczem zapobiegającym jęlczeniu tłuszczu i zmianom oksydacyjnym zapachu. Działa synergistycznie z innymi przeciwutleniaczami. Nie traci własności przeciwutleniających w czasie smażenia. Przerywa reakcję rodnikową.



Butylohydroksyanizol $C_{11}H_{16}O_2$

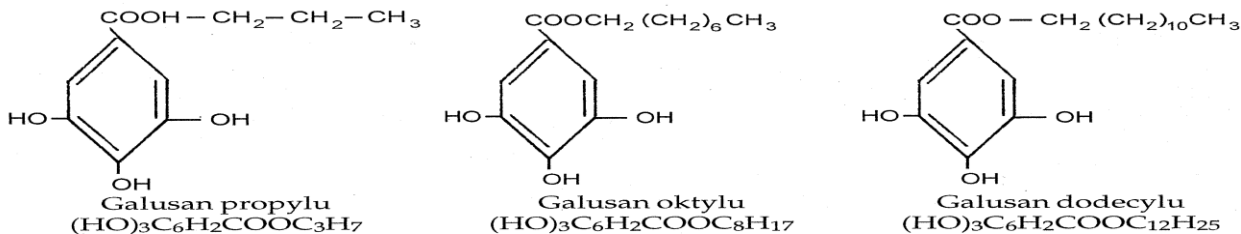
Estry kwasu galusowego

W Polsce dopuszczone są estry propylu, oktylu i dodecyłu.

Galusan propylu (PG) jest białym krystalicznym proszkiem o bardzo słabym gorzkim smaku, trudno rozpuszczalny w olejach i tłuszczach, a lepiej w etanolu.

Galusan oktylu (OG) jest białym krystalicznym proszkiem bez zapachu, łatwiej niż galusan propylu rozpuszczalny w oleju i etanolu, a gorzej w wodzie.

Galusan dodecyłu (DDG) - to bezbarwny, bezzapachowy krystaliczny proszek, dobrze rozpuszczalny w etanolu i oleju, a trudno rozpuszczalny w wodzie.



Galusany występują naturalnie w wielu roślinach. Są silnymi przeciwutleniaczami stosowanymi w mieszankach z BHA i BHT, dla których są synergentami. Galusany mają małą

odporność termiczną, tracą swoje właściwości przeciwutleniające w produktach smażonych, w niektórych produktach spożywczych mogą tworzyć zabarwienie w wyniku reakcji z jonami metali.

Opracowano na podstawie:

1. Rozporządzenie Ministra Zdrowia w sprawie dozwolonych substancji dodatkowych z dnia 18 września 2008 r. Dziennik Ustaw Nr 08.177.1094.
2. Brzozowska A.: "Toksykologia żywności. Przewodnik do ćwiczeń" Wydawnictwo SGGW, Warszawa 2004.