

Kvaliteta, sigurnost i konzerviranje hrane : udžbenik iz kolegija Uvod u prehrambene tehnologije za studente sanitarnog inženjerstva

Koprivnjak, Olivera

Authored book / Autorska knjiga

Publication status / Verzija rada: **Published version / Objavljena verzija rada (izdavačev PDF)**

Publication year / Godina izdavanja: **2014**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:184:813436>

Rights / Prava: [Attribution 4.0 International](#)/[Imenovanje 4.0 međunarodna](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-24**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the University of Rijeka, Faculty of Medicine - FMRI Repository](#)



Olivera Koprivnjak

Kvaliteta, sigurnost i konzerviranje hrane



Udžbenik iz kolegija "Uvod u prehrambene tehnologije" za studente sanitarnog inženjerstva



Izdavači

Sveučilište u Rijeci
Medicinski fakultet Rijeka

Izvršni izdavač

Studio TiM

Za izdavače

Prof. dr. sc. Pero Lučin
Prof. dr. sc. Tomislav Rukavina
Tamara Modrić

Izvršni urednik

Milan Zagorac

Recenzenti

Izv. prof. dr. sc. Greta Krešić
Prof. dr. sc. Vesna Lelas

Lektura i korektura

Mirela Fuš

Prijelom i dizajn naslovnice

Studio TiM

ISBN 978-953-7780-36-4

Udžbenik je objavljen kao izdanje Sveučilišta u Rijeci temeljem odluke Povjerenstva za izdavačku djelatnost KLASA 602-09/14-01/14, URBROJ 2170-57-05-14-3

Objavljivanje ovog udžbenika financijski su podržali Sveučilište u Rijeci, tvrtka Šušnić d.o.o. za poslovno savjetovanje te Nastavni zavod za javno zdravstvo Primorsko-goranske županije.

OLIVERA KOPRIVNJAK

KVALITETA, SIGURNOST I KONZERVIRANJE HRANE

UDŽBENIK IZ KOLEGIJA „UVOD U PREHRAMBENE
TEHNOLOGIJE“ ZA STUDENTE SANITARNOG
INŽENJERSTVA



Rijeka, 2014.

SADRŽAJ

1. Definicija hrane 11

- 1.1. Hrana biljnog i životinjskog podrijetla 12
- 1.2. Hrana mikrobnog podrijetla 13
- 1.3. Hrana fungalnog podrijetla 15
- 1.4. Hrana mineralnog i sintetskog podrijetla 15
- 1.5. Nova hrana 16
- 1.6. Voda za piće 17

2. Kvaliteta hrane 21

- 2.1. Hranjiva vrijednost hrane 22
- 2.2. Senzorska svojstva hrane 27
- 2.3. Trajnost hrane 30
- 2.4. Autentičnost hrane 31

3. Osnovni sastojci hrane 37

- 3.1. Voda 37
 - 3.1.1. Aktivitet vode 39
 - 3.1.2. Maseni udio vode u hrani 45
- 3.2. Bjelančevine 51
 - 3.2.1. Određivanje udjela ukupnih bjelančevina u hrani 52
 - 3.2.2. Određivanje udjela pojedinih bjelančevina u hrani 55
- 3.3. Ugljikohidrati 56
 - 3.3.1. Određivanje šećera u hrani 64
 - 3.3.1.1. Fizičke metode određivanja šećera u hrani 65
 - 3.3.1.2. Kemijske metode određivanja šećera u hrani 67
 - 3.3.1.3. Kromatografske tehnike određivanja šećera u hrani 69
 - 3.3.1.4. Enzimске metode određivanja šećera u hrani 70
- 3.4. Masti 70
 - 3.4.1. Određivanje udjela ukupne masti u hrani 72
 - 3.4.2. Provjera autentičnosti jestivih masti 73

4. Senzorske analize hrane 81

- 4.1. Standardizirani uvjeti provođenja senzorske analize hrane 82
- 4.2. Standardizirani postupci u odabiru kandidata za senzorske analitičare 85
- 4.3. Standardizirani postupci u treningu kandidata za senzorske analitičare 87
- 4.4. Metode senzorskih analiza hrane 89

5. Sigurnost hrane 97

5.1. Opasnosti u hrani 97

5.1.1. Fizičke opasnosti u hrani 97

5.1.2. Biološke opasnosti u hrani 98

5.1.3. Kemijske opasnosti u hrani 100

5.1.3.1. Prirodni štetni sastojci hrane 101

5.1.3.2. Štetne tvari iz uzgoja bilja 107

5.1.3.3. Štetne tvari iz uzgoja životinja 108

5.1.3.4. Štetne tvari iz kontaminiranog okoliša i ambalaže 109

5.1.3.5. Štetne tvari iz procesa u proizvodnji hrane 111

5.1.3.5.1. Toksini plijesni i bakterija 112

5.1.3.5.2. Produkti enzimske razgradnje sastojaka hrane 115

5.1.3.5.3. Produkti kemijske ili fizičke degradacije sastojaka hrane 117

5.1.3.6. Ostali izvori štetnih tvari 120

5.2. Procjena rizika od opasnosti u hrani 121

5.3. Preduvjeti za proizvodnju sigurne hrane 126

5.3.1. Strukturiranje objekta i proizvodne opreme 127

5.3.2. Redovno održavanje objekata, prostorija i opreme 129

5.3.3. Osiguravanje zdravstveno ispravne vode 129

5.3.4. Kontroliranje i suzbijanje štetočina 130

5.3.5. Nabavljanje opreme, materijala i usluga 131

5.3.6. Čišćenje pogona, opreme i površina 132

5.3.7. Održavanje osobne higijene zaposlenika 133

5.3.8. Kontroliranje zdravstvenog stanja zaposlenika 134

5.3.9. Educiranje zaposlenika 135

5.4. Upravljanje sigurnošću hrane 136

5.4.1. Analiza rizika i kontrola kritičnih točaka 136

5.4.2. Sustavi upravljanja kvalitetom poslovanja i sigurnošću hrane 147

5.4.3. Osiguranje sljedivosti u lancu poslovanja s hranom 151

6. Konzerviranje hrane 157

6.1. Uzroci kvarenja hrane 157

6.2. Načela zaštite hrane od kvarenja mikroorganizmima 160

6.2.1. Načelo anabioze 161

6.2.2. Načelo abioze 163

6.3. Termička sterilizacija i pasterizacija 167

6.4. Hlađenje i primjena modificirane atmosfere 173

6.5. Zamrzavanje hrane 175

6.6. Snižavanje udjela vode i aktiviteta vode u hrani 180

6.6.1. Koncentriranje 180

6.6.2. Sušenje 183

6.7. Kemijsko konzerviranje hrane 185

6.7.1. Konzervansi 185

6.7.2. Antioksidansi 188

| | |
|--|-----|
| 6.7.3. Regulatori kiselosti | 189 |
| 6.8. Biološko konzerviranje hrane | 190 |
| 6.9. Novije metode konzerviranja hrane - netermički postupci inaktiviranja mikroorganizama | 191 |
| 6.9.1. Izlaganje hrane ionizirajućem zračenju | 193 |
| 6.9.2. Obrada hrane visokim hidrostatskim tlakom | 196 |

UVODNA NAPOMENA

Hranjiva vrijednost, senzorska svojstva, trajnost, autentičnost i sigurnost glavna su obilježja hrane na koja su usmjereni zahtjevi potrošača. U kontekstu potrebe za preventivnim osiguranjem kvalitete i sigurnosti, pojmom hrana obuhvaćeni su ne samo gotovi proizvodi nego i sirovine, poluproizvodi, voda i ostale tvari koje ljudi konzumiraju. Budući da je ovo široko područje uređeno brojnim normama te međunarodnim i nacionalnim propisima, u osposobljavanju studenata za sudjelovanje u procesima upravljanja kvalitetom i sigurnošću hrane nametnula se potreba za objedinjavanjem i sustavnim prikazivanjem ovih zahtjeva.

S tim ciljem, u ovom je udžbeniku objašnjeno i primjerima potkrijepljeno značenje pojmova hrana, nova hrana, hranjiva vrijednost, prehrambene i zdravstvene tvrdnje, senzorska svojstva, trajnost, patvorenje i autentičnost hrane. Predstavljene su fizičko-kemijske metode određivanja bjelančevina, ugljikohidrata, masti, vode i aktiviteta vode u hrani te je obrazložena primjena informacija koje proizlaze iz tih podataka. Razmotrene su specifičnosti senzorskih analiza te objašnjeni principi i izdvojeni primjeri testova za provjeru senzorskih svojstava hrane. Kao uvod u upravljanje sigurnošću hrane, raščlanjeni su različiti izvori opasnosti te ilustrirani odabranim primjerima. Sustavno su prikazani uobičajeni zahtjevi i preporuke u okviru dobre proizvodne i dobre higijenske prakse u lancu proizvodnje, čuvanja, distribucije i pripreme hrane. Također su objašnjeni pojedini koraci i načela zakonski propisanog alata (HACCP) te nekih od dobrovoljnih sustava za upravljanje sigurnošću hrane. Kao uvod u postupke konzerviranja hrane, objašnjeni su različiti uzroci kvarenja hrane te načela zaštite hrane od kvarenja mikroorganizmima. Osim klasičnih postupaka konzerviranja, obrađeni su i ionizirajuće zračenje te primjena visokih hidrostatskih tlakova kao predstavnici novijih, netermičkih postupaka inaktiviranja mikroorganizama u hrani.

Djelo je namijenjeno studentima preddiplomskog sveučilišnog studija sanitarnog inženjerstva za kolegij "Uvod u prehrambene tehnologije" te u potpunosti pokriva sadržaj i prati slijed metodskih jedinica ovog kolegija. Također može biti korisno i studentima drugih srodnih studija na hrvatskim sveučilištima, stručnjacima koji se bave hranom i prehranom, kao i potrošačima zainteresiranim za kvalitetu i sigurnost hrane. Pri tome treba imati na umu da se mjerila kvalitete i sigurnosti, kao i zahtjevi potrošača, s vremenom mijenjaju pod utjecajem novih znanstvenih spoznaja te novih tehnoloških mogućnosti u području prehrane i proizvodnje hrane.

Kao autorica, zahvaljujem onima koji su pomogli da tekst bude što razumljiviji, točniji i korisniji čitateljima, a to su u prvom redu recenzentice izv. prof. dr. sc. Greta Krešić (Fakultet za menadžment u turizmu i ugostiteljstvu Opatija, Sveučilište u Rijeci) i prof. dr. sc. Vesna Lelas (Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Sveučilište u Zagrebu). Također zahvaljujem mr. Saši Šušniću, dipl. sanit. ing., na izuzetno korisnim sugestijama u poglavlju 5. *Sigurnost hrane*, izv. prof. dr. sc. Branki Blagović na pomoći u nomenklaturi spojeva i enzima te prof. dr. sc. Jagodi Ravlić Gulan na podršci u postupku odobravanja ovog udžbenika.

IZVADCI IZ RECENZIJA

"Autorica je uspjela svoje široko znanje iz različitih područja prehrambene tehnologije na sažet, razumljiv i pristupačan način fokusirati na područje kvalitete, sigurnosti i konzerviranja hrane te ga prilagoditi potrebama studenata sanitarnog inženjerstva. Udžbenik obiluje tablicama, grafovima i slikovnim prikazima koji, uz vješto odabrane primjere u tekstu, olakšavaju usvajanje novih znanja, ali i povezivanje s već naučenim."

izv. prof. dr. sc. Greta Krešić

"Svako poglavlje s pripadajućim potpoglavljima napisano je jasno i razumljivo, te ilustrirano brojnim tablicama i slikama. Pojedini pojmovi su i dodatno objašnjeni u fusnotama, a sve s ciljem da se studentima olakša savladavanje gradiva i pripremi ih se za ispit na najbolji mogući način. ... S obzirom na obrađenu tematiku, te način njene interpretacije, ovaj udžbenik će zasigurno naći i širu primjenu, kako za studente drugih srodnih studija na hrvatskim sveučilištima, tako i za stručnjake koji se bave hranom i prehranom, ali i za širu populaciju koja se sve više zanima za problematiku kvalitete i sigurnosti hrane."

prof. dr. sc. Vesna Lelas

1. DEFINICIJA HRANE

Pri spomenu pojma "hrana" uobičajeno se razmišlja o gotovim proizvodima koji su namijenjeni ljudskoj uporabi, a koji nam osiguravaju energiju, gradivne komponente te komponente s fiziološkom funkcijom u našem organizmu. Međutim, u kontekstu potrebe za preventivnim osiguranjem kvalitete i sigurnosti, pojmom hrana obuhvaćene su i sirovine, poluproizvodi, voda te sve tvari koje ljudi konzumiraju ili za koje se može opravdano očekivati da će ih konzumirati [\(1\)](#). Primjeri sirovina, poluproizvoda i gotovih proizvoda u nekim prehrambenim industrijama prikazani su u [tablici 1.1.](#)

Tablica 1.1. Primjeri sirovina, poluproizvoda i gotovih proizvoda u pojedinim prehrambenim industrijama

| Sirovine | Poluproizvodi | Gotovi proizvodi |
|---------------|----------------------------------|--|
| zrno pšenice | brašno, tijesto | tjestenina, kruh, keksi |
| voće | voćna kaša, voćna pulpa | voćni sok, džem, žele, marmelada, pekmez |
| zrno ječma | sladovina | pivo |
| zrno kakaovca | prženi kakaov lom, kakaov maslac | čokolada, kakaova ploča, kakaov napitak |
| meso | mesno tijesto | toplinski obrađene kobasice |
| mlijeko | oblikovan sirni grušč | tvrdi zreli sirevi |

1.1. HRANA BILJNOG I ŽIVOTINJSKOG PODRIJETLA

S obzirom na podrijetlo ([tablica 1.2](#)), hrana se uobičajeno svrstava u dvije glavne skupine, u onu biljnog te u onu životinjskog podrijetla. U tom kontekstu jedino se med i medljikovac smatraju hranom dvojnog podrijetla. Naime, njihove su glavne komponente biljne: kod meda je to cvjetni nektar, a kod medljikovca sokovi koje iz sprovodnih snopića biljke (npr. lipe, jele, smreke, hrasta) isisavaju parazitski insekti i izlučuju u obliku medne rose. Pčele u procesu zrenja meda odnosno medljikovca obrađuju cvjetni nektar ili mednu rosu dodatkom svojih enzima, mravlje kiseline i uklanjanjem vode te im time daju i životinjsko podrijetlo.

Tablica 1.2. Primjeri hrane različitog podrijetla

| Podrijetlo hrane | Primjeri |
|--------------------|--|
| biljno | saharozu, sjemensko ulje, margarin, brašno, kruh, kakao, sojini proteinski koncentracije, voćni sok, fermentirano povrće, vino, pivo |
| životinjsko | mlijeko, sir, jogurt, maslac, meso, kobasice, pršut, riba, rakovi, školjke, surimi ¹ , lizozim ² |
| biljno-životinjsko | med, medljikovac, proizvodi na bazi meda |
| mikrobno | jednostanični proteini, jednostanična ulja, ksantan guma ³ , vitamin B2, vitamin B12, enzimi, bakteriocini ⁴ |
| fungalno | β -glukani |
| mineralno | kuhinjska sol |
| sintetsko | gumene baze, olestra ⁵ , aspartam, ciklamati |

¹ Usitnjeno mišićno tkivo riba, strojno odvojeno od kostiju te pomoću vezivnih tvari i topline oblikovano u listove koji se koriste za imitaciju mesa rakova.
² Enzim s antimikrobnim djelovanjem, odobren kao konzervans (E1105), glavni komercijalni izvor je bjelanjak jajeta.
³ Polisaharid iz metabolizma bakterije *Xanthomonas campestris*, zgušnjivač i sredstvo za želiranje (E415).
⁴ Polipeptidi s antibakterijskim djelovanjem, uglavnom od bakterija mliječne kiseline.
⁵ Ester saharoze i masnih kiselina, supstitut za ulja i masti.

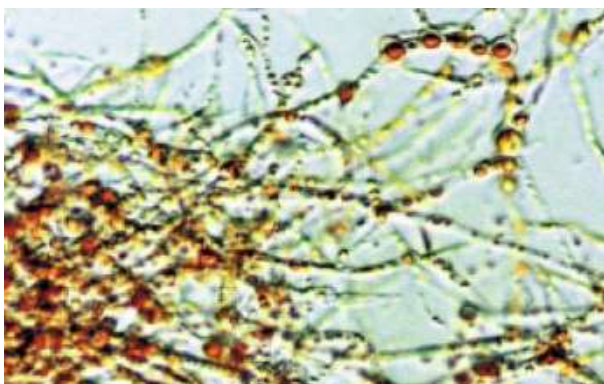
1.2. HRANA MIKROBNOG PODRIJETLA

Radi podmirenja potreba sve većeg broja ljudi za hranom, već se niz godina nametnula upotreba manje uobičajenih ili iznalaženje sasvim novih izvora hrane. Tako se sve češće spominje hrana mikrobnog podrijetla, u prvom redu kao značajan izvor bjelančevina.

Tzv. **jednostanične bjelančevine** (engl. *single cell proteins*, SCP) dobivaju se uzgojem algi, kvasaca ili bakterija na jeftinim supstratima kao što je celuloza (slama, drvene strugotine i sl.), otpad i nusproizvodi iz prehrambene industrije (npr. sirutka, melasa, komina), nusproizvodi u industriji biogoriva (glicerol) ili otpad iz petrokemijske industrije. Alge i kvasci mogu sadržavati 35–45%, a bakterije i do 60% bjelančevina u biomasi. U usporedbi s klasičnim izvorima bjelančevina u prehrani, može se istaknuti da, primjerice, svježi sir sadrži oko 12%, svježe meso oko 20%, a suho zrno soje 35–40% bjelančevina. Ipak, zbog značajnih udjela neželjenih tvari kao što su celuloza (u biomasi algi) i nukleinskih kiselina (u bakterijskoj biomasi), čije uklanjanje znatno poskupljuje proizvodnju, upotreba jednostaničnih bjelančevina ograničena je na ishranu životinja sa složenim želucima, koje ove tvari mogu razgraditi. Naime, kod čovjeka i drugih životinja veliki udio nukleinskih kiselina u hrani dovodi do porasta urične kiseline u krvnoj plazmi, te može izazvati pojavu gihta i bubrežnih kamenaca (2).

Jednostanični organizmi zanimljiv su izvor i dugolančanih višestruko nezasićenih masnih kiselina te se koriste za proizvodnju tzv. **jednostaničnih ulja** (engl. *single cell oils*, SCO) koja služe kao dodatak dječjoj hrani. Poznato je da su arahidonska (ARK, 20:4 *n*-6) i dokosaheksaenska kiselina (DHK, 22:6 *n*-3) značajne za pravilan razvoj središnjeg živčanog sustava kod novorođenčadi. Tako se ARK najčešće dobiva od plijesni *Mortierella alpina*, a DHK od heterotrofne mikroalge *Crythecodinium cohnii*. [Slika 1.1](#) prikazuje kapljice dugolančanih višestruko nezasićenih masnih kiselina akumulirane u miceliju plijesni *Mortierella alpina* (3). Jednostanična ulja prikladniji su izvor ovih kiselina za dječju hranu od ribljeg ulja s obzirom na to da ono, osim

potencijalno prisutnih štetnih tvari iz zagađenog okoliša, sadrži i eikosapentaensku kiselinu (EPK, 20:5 *n*-3) nepoželjnu u dječjoj hrani zbog ometanja apsorpcije DHK (4). Od **polisaharida** mikrobnog podrijetla može se kao primjer izdvojiti ksantan guma (polimer građen od β -D-glukoze, manoze i glukuronske kiseline) koja se dobiva od bakterije *Xanthomonas campestris*. U proizvodnji hrane upotrebljava se kao aditiv (E415) u umacima i džemovima za zgušnjavanje, u emulzijama radi očuvanja stabilnosti, u sladoledima radi postizanja poželjne strukture, u kruhu bez glutena radi povezanosti tijesta i dr.



Slika 1.1. Kapljice dugolančanih višestruko nezasićenih masnih kiselina akumulirane u miceliju plijesni *Mortierella alpina* (3)

Pojedini **vitamini** također se mogu istaknuti kao primjeri tvari mikrobnog podrijetla koje ljudi konzumiraju kao dodatak hrani. U prvom redu to se odnosi na vitamin B2 (riboflavin) koji se dobiva uzgojem i izdvajanjem iz kvasaca *Ermothecium ashbyii* i *Ashnua gossypii* te vitamin B12 (cijanokobalamin) iz bakterija *Propionibacterium shermanii* i *Pseudomonas denitrificans* (5).

Sljedeći primjer hrane mikrobnog podrijetla su tvari koje se dodaju u hranu s ciljem njezine obrade, kao što je slučaj s **enzimima**. Klasičan su primjer mikrobnog sirila, koja su zamijenila ona tradicionalna, tj. ona životinjskog podrijetla (proteaze iz želudaca mladih životinja). U najširoj primjeni je kimozin dobiven iz plijesni *Aspergillus niger* koja je u tu svrhu genetički modificirana (6). Vrlo je vjerojatno da će manipulacija

genima mikroorganizama u bliskoj budućnosti omogućavati dobivanje sve većeg broja tvari mikrobnog podrijetla namijenjenih ljudskoj uporabi.

1.3. HRANA FUNGALNOG PODRIJETLA

Više gljive, osim što se neke od njih izravno koriste kao hrana, služe i kao izvor tvari koje su namijenjene ljudskoj uporabi te se može reći da se radi o hrani fungalnog podrijetla. Kao primjer mogu se izdvojiti $(1\rightarrow3):(1\rightarrow6)\beta$ -D-glukani, tvari s imunostimulativnim i antitumorskim svojstvima, koje su zbog toga vrlo interesantne kao fiziološki funkcionalan dodatak hrani. Radi se o polisaharidima građenim od D-glukoze povezane u osnovni lanac $(1\rightarrow3)\beta$ -glikozidnom vezom, na kojem se povremeno javljaju glukozne jedinice vezane $(1\rightarrow6)\beta$ -glikozidnom vezom. Ove tvari sastojci su staničnih stijenki tijela ili micelija nekih viših gljiva, među kojima su najpoznatije *Lentinus edodes* (shiitake) koja sadrži lentinan, te *Schizophyllum commune* koja stvara ekstracelularni shizofilan (7).

1.4. HRANA MINERALNOG I SINTETSKOG PODRIJETLA

Pored navedenog, hrana može biti i mineralnog podrijetla (kuhinjska sol je klasičan primjer) te sintetskog podrijetla (npr. olestra, sintetske baze za gume za žvakanje, sintetski zaslađivači saharin, ciklamati, sukraloza i dr.).

Olestra je zanimljiv primjer tvari sintetizirane iz reaktanata koji su uobičajeni sastojci hrane: masne kiseline esterski su vezane na hidrosilne skupine saharoze. Po okusu i konzistenciji, olestra je vrlo slična mastima, no esterska veza između saharoze i masnih kiselina ne može se pocijepati probavnim enzimima. Olestra tako prolazi kroz probavni trakt, a da se ne razgradi ni apsorbira pa stoga nema ni hranjivu ni energetska vrijednost. Zbog navedenih svojstava, koristi se kao supstitut za masti i ulja u prženju hrane ili supstitut masti kao komponente hrane. Njezina upotreba u prehrani ljudi ipak mora biti ograničena jer u probavnom traktu ometa apsorpciju vitamina topljivih u mastima koji se putem fecesa izluče s olestrom (8).

1.5. NOVA HRANA

Sa sve češćom pojavom hrane koja se dosad nije u većoj mjeri upotrebljavala u prehrani ljudi, nametnula se potreba za jasnim definiranjem što je nova hrana. Europska komisija pod novom hranom podrazumijeva sve ono što se na području Europske unije nije u značajnijoj mjeri upotrebljavalo u prehrani ljudi prije 15. svibnja 1997. godine¹. U ovu kategoriju ubrajaju se hrana ili sastojci hrane: **a)** koji imaju novu ili namjerno promijenjenu primarnu molekulsku strukturu (npr. modificirani škrobovi, modificirani pektini); **b)** koji su dobiveni od mikroorganizama, gljiva ili algi ili su iz njih izolirani (npr. bakteriocini, jednostanična biljna ulja, β -glukani, sušene alge kombu i sl.); **c)** koji su izolirani/dobiveni od biljaka ili izolirani iz životinja netradicionalnim postupcima te za koje nije otprije poznato da se sigurno mogu konzumirati (npr. proizvodi od lišća biljke *Stevia rebaudiana* Bertoni, proizvodi na bazi plodova biljke noni, *Morinda citrifolia* L. ili peptidi dobiveni hidrolizom mesa sardine alkalnom proteazom te izdvojeni kromatografijom na koloni); **d)** koji su dobiveni tehnološkim postupcima koji se dosad nisu upotrebljavali, a koji uzrokuju promjenu prehrambene vrijednosti, utječu na metabolizam čovjeka ili na razinu tvari neprihvatljivih za prehranu ljudi (npr. primjena nanotehnologije² u inkapsulaciji hranjivih tvari, filtraciji tekuće hrane ili u izradi materijala za pakiranje hrane) (9). Po svojoj prirodi, u novu hranu spada i hrana koja sadrži genetički modificirane organizme ili je od njih dobivena. Takva hrana, međutim, ima zaseban status, tj. uređena je posebnim propisima koji se odnose na postupanje s genetički modificiranim organizmima.

Hrana koja ulazi u kategoriju nove hrane mora prije stavljanja na tržište biti u tolikoj mjeri istražena da za nju postoji dovoljno relevantnih podataka nužnih za procjenu

¹ Datum stupanja na snagu Uredbe (EZ) 258/97 o novoj hrani i sastojcima nove hrane, Službeni list Europske unije, L 43 (1997).

² Nanotehnologija uključuje kreiranje i upotrebu molekulskih struktura ili čestica s barem jednom dimenzijom čija je duljina manja od 100 nm (usporedivo s dimenzijama substancičnih struktura kao što su organele i biološke makromolekule).

rizika od strane Hrvatske agencije za hranu odnosno odgovarajuće agencije Europske unije (EFSA, *European Food Safety Authority*³) ([10](#)).

1.6. VODA ZA PIĆE

Voda za ljudsku potrošnju. Pod pojmom "voda za ljudsku potrošnju" podrazumijeva se voda u javnoj opskrbi pučanstva, tj. ona koja se razvodnim mrežama, cisternama ili bocama i spremnicima isporučuje kućanstvima i poslovnim objektima. Iako nema energetske vrijednosti i iako je bez boje, okusa i mirisa, voda za piće nesumnjivo pripada pojmu hrane jer se konzumira izravno, upotrebljava u obradi i kulinarskoj pripremi hrane, ili ugrađuje u prehrambene proizvode. Primjerice, pšenično brašno u zamjesu tijesta za pekarske proizvode može apsorbirati 55–65% vode, a u proizvodnji piva voda čini 75–80% mase sirovina. Pitanja vezana uz sigurnost vode za ljudsku potrošnju uređena su posebnim propisom ([11](#)).

Stolne vode su pakirani proizvodi za koje se kao sirovina koristi voda iz javne opskrbe ili prirodne vode. Polazna sirovina obrađuje se odobrenim tehnološkim postupcima (npr. filtracija, oksigenacija, obrada ozonom, membranski procesi i dr.) s ciljem uklanjanja nestabilnih i nepoželjnih sastojaka. Tako obrađenoj vodi može se dodavati CO₂ te dozvoljene soli (kloridi, karbonati, sulfati, fluoridi) radi poboljšanja okusnih svojstava.

Prirodne mineralne i prirodne izvorske vode također su pakirani proizvodi čiji naziv upućuje na to da se radi o vodi koja je prikladna za konzumaciju u svom prirodnom, tj. izvornom stanju, a što je osigurano njezinim podzemnim podrijetlom. Iznimno se prirodne vode mogu podvrgavati tehnološkim postupcima spomenutim kod stolne vode, no pod uvjetom da to ne mijenja njihov karakterističan sastav i bitna svojstva. Od dodataka je dozvoljen isključivo CO₂, a zabranjena je bilo koja od metoda dezinfekcije i/ili uklanjanja mikroorganizama. S obzirom na način na koji je

³ Europska agencija za sigurnost hrane sa sjedištem u Parmi (Italija), osnovana od strane Europske unije 2002. godine ([1](#)).

postignuta prisutnost CO₂ u prirodnim mineralnim vodama, one mogu biti prirodno gazirane (CO₂ je podrijetlom iz vodonosnog sloja) ili gazirane (CO₂ nije podrijetlom iz vodonosnog sloja). Ugljikov dioksid se iz prirodnih mineralnih i izvorskih voda može uklanjati i fizičkim postupcima. Pored karakterističnog i postojanog sastava i svojstava, prirodne mineralne vode u nekim slučajevima mogu imati i povoljan učinak na funkcioniranje ljudskog organizma (najčešće poticanje diureze, poticanje probave te nadoknada mineralnih tvari). Takav učinak ne podrazumijeva mogućnost isticanja medicinskih tvrdnji⁴. Kod prirodnih voda i stolnih voda, međutim, postoji mogućnost isticanja dviju zdravstvenih tvrdnji⁵. Jedna tvrdnja odnosi se na doprinos održavanju normalne regulacije tjelesne temperature, a druga na doprinos održavanju normalnih fizičkih i kognitivnih funkcija, uz isticanje podatka da se takav učinak postiže konzumiranjem najmanje 2,0 L vode dnevno, iz svih izvora. Zahtjevi za sigurnošću te svojstvima stolnih, prirodnih mineralnih i prirodnih izvorskih voda definirani su u posebnom propisu (12).

BIBLIOGRAFIJA

- (1) Uredba (EZ) 178/2002 o utvrđivanju općih načela i uvjeta zakona o hrani, osnivanju Europske agencije za sigurnost hrane te utvrđivanju postupaka u područjima sigurnosti hrane, *Službeni list Europske unije* L 031, 2002.
- (2) Single Cell Proteins, <http://www.fao.org/docrep/field/003/ab468e/ab468e05.htm>, zadnji posjet 10. 9. 2013.
- (3) Japan, a country rich in microbial resources, http://www.kyoto-u.ac.jp/en/research/forefront/message/rakuyu02_b.htm, zadnji posjet 10. 9. 2013.
- (4) Ratledge, C., "Fatty acids biosynthesis in microorganisms being used for Single Cell Oil production", *Biochimie* 86, str. 807-815, 2004.
- (5) Gardner, N.; Champagne, C. P., "Production of *Propionibacterium shermanii* biomass and vitamin B12 on spent media", *Journal of Applied Microbiology* 99, str. 1236-1245, 2005.
- (6) Karsten, H., "Industrial scale production of chymosin with *Aspergillus niger*", *Microbial Cell Factories* 5, Suppl 1:S31, 2006. <http://www.microbialcellfactories.com/content/5/S1/S31>, zadnji posjet 14. 2. 2014.

⁴ Medicinskim tvrdnjama ističu se svojstva vezana uz prevenciju, liječenje ili ublažavanje simptoma bolesti i nije ih dozvoljeno isticati na prehrambenim proizvodima i hrani općenito.

⁵ Zdravstvene tvrdnje govore o doprinosu normalnom ili poboljšanom funkcioniranju organizma, a mogu se isticati na hrani pod uvjetima koji su određeni propisima.

- (7) Chen, J.; Seviour, R., "Medicinal importance of fungal β -(1/3),(1/6)-glucans", *Mycological research* 111, str. 635-652, 2007.
- (8) Olestra, http://en.wikipedia.org/wiki/Olestra#cite_note-10, zadnji posjet 10. 9. 2013.
- (9) Uredba (EZ) 258/97 o novoj hrani i sastojcima nove hrane, *Službeni list Europske unije* L 43, 1997.
- (10) Zakon o provedbi Uredbe (EZ) 258/97 o novoj hrani i sastojcima nove hrane, *Narodne novine Republike Hrvatske* 18, 2013.
- (11) Zakon o vodi za ljudsku potrošnju, *Narodne novine Republike Hrvatske* 56, 2013.
- (12) Pravilnik o prirodnim mineralnim, prirodnim izvorskim i stolnim vodama, *Narodne novine Republike Hrvatske* 81, 2013.

2. KVALITETA HRANE

Opća definicija kvalitete prema međunarodnoj normi ISO 9000:2002 glasi: "Kvaliteta je ukupnost svojstava nekog entiteta koja mu daju sposobnost da zadovolji neposredno izrečene ili same po sebi razumljive zahtjeve korisnika". Glavni aspekti hrane na koje se odnose zahtjevi korisnika, tj. potrošača jesu hranjiva vrijednost, senzorska svojstva, trajnost, autentičnost te sigurnost hrane. Ovomu se može priključiti i praktičnost i lakoća upotrebe prehrambenog proizvoda (npr. mogućnost ponovnog zatvaranja pretpakovine¹ trajnog mlijeka ili jednostavno i brzo otvaranje riblje konzerve potezom ručice) te etička prihvatljivost proizvoda (ekološki održiv način proizvodnje, briga za dobrobit životinja i solidarnost s ljudima). U kontekstu hrane, dio zahtjeva korisnika ugrađen je u međunarodne ili nacionalne propise o hrani te se ti zahtjevi smatraju standardnim mjerilima kvalitete. Neki primjeri standardnih mjerila kvalitete hrane na hrvatskom tržištu za pojedine aspekte kvalitete prikazani su u [tablici 2.1](#). Individualni korisnici ili preradbena industrija, kao i posrednici između korisnika i proizvođača (npr. ugostiteljske tvrtke ili trgovački lanci) mogu s dobavljačima posebno ugovoriti i višu razinu kvalitete od standardne te uključiti i dodatna mjerila kvalitete koja odgovaraju njihovim specifičnim potrebama. Mjerila kvalitete i zahtjevi korisnika s vremenom se mijenjaju pod utjecajem novih znanstvenih spoznaja te novih tehnoloških mogućnosti u području prehrane i proizvodnje hrane.

¹ Pojam pretpakovina odnosi se na cjelinu proizvoda i primarne ambalaže. Podrazumijeva hranu namijenjenu prodaji, koja je bez nazočnosti kupca zatvorena u spremnik ili omot, na način da joj se naznačeni sastav i količina ne mogu promijeniti bez otvaranja i očevidne preinake.

Tablica 2.1. Primjeri nekih standardnih mjerila za pojedine aspekte kvalitete hrane na tržištu

| Aspekt kvalitete | Hrana | Mjerilo kvalitete | Značenje mjerila kvalitete |
|---------------------|---------------------------------------|---|---|
| hranjiva vrijednost | hrenovke (5) | ≥ 10% bjelančevina mesa u proizvodu | definira najmanji udio mišićnog tkiva kao sirovine |
| senzorska svojstva | ekstra djevičansko maslinovo ulje (6) | medijan intenziteta nepoželjnih mirisa ili okusa = 0 | ukazuje na kvalitetnu sirovinu i pravilno proveden postupak proizvodnje i čuvanja ulja |
| trajnost | trajno mlijeko (7) | mikrobiološki stabilno nakon inkubacije 15 dana na 30 °C u zatvorenom spremniku | ukazuje na pravilno proveden UHT* postupak sterilizacije, što osigurava potrebnu trajnost proizvoda |
| autentičnost | čokolada (8) | biljnih masnoća različitih od kakaovog maslaca ≤ 5% mase gotovog proizvoda | ograničava upotrebu jeftinijih masnoća kao supstituta kakaovom maslacu |
| sigurnost | šljivovica (9) | ≤ 1200 g metanola u 100 litara preračunato na 100% vol. alkohola | ograničava udio štetne tvari koja nastaje u procesu proizvodnje iz pektina prisutnog u sirovini |

*UHT, engl. *ultra high temperature*; postupak sterilizacije pri izrazito visokim temperaturama.

2.1. HRANJIVA VRIJEDNOST

Hranjiva (nutritivna) vrijednost hrane odnosi se na količinu energije te na udio pojedinih energetske tvari (masti, ugljikohidrata, bjelančevina), gradivnih komponenti (bjelančevina, masti, minerala) te bioaktivnih ili fiziološki funkcionalnih sastojaka (vitamina, minerala, pojedinih masnih kiselina, prehrambenih vlakana i dr.). Hranjivu vrijednost pojedine namirnice ili prehrambenog proizvoda potrebno je razmatrati u kontekstu **prehrambenog profila hrane**. Prihvatljiv prehrambeni profil nekog proizvoda podrazumijeva da taj proizvod ima uravnotežen sadržaj energetskih i gradivnih komponenti, uravnotežen odnos između jednostavnih i složenih ugljikohidrata, između zasićenih i nezasićenih masnih kiselina te prihvatljiv sadržaj soli. Takav prehrambeni proizvod već sam po sebi može biti prikladan za pravilnu

prehranu, međutim, za većinu namirnica vrijedi pravilo da ih treba međusobno kombinirati u omjerima koji osiguravaju prihvatljiv prehrambeni profil, osobito ako se želi osigurati i prihvatljiv unos fiziološki funkcionalnih sastojaka.

Tablica 2.2. Vrste prehrambenih tvrdnji koje je pod propisanim uvjetima moguće istaknuti na hrani (1)

| Hranjiva tvar/svojstvo | Vrsta tvrdnje |
|--|---|
| energetska vrijednost | mala.../smanjena.../bez... |
| mast, zasićene masne kiseline | mala količina.../bez... |
| šećer | mala količina.../bez.../bez dodanog... |
| natrij/sol | s malom količinom.../s vrlo malom količinom.../bez... |
| prehrambena vlakna*, bjelančevine, vitamini, minerali, ω-3 masne kiseline | izvor.../bogato... |
| nezasićene, jednostruko nezasićene i višestruko nezasićene masne kiseline | bogato... |
| smanjena količina neke hranjive tvari | lagan (<i>light</i>) |
| neka druga hranjiva tvar | sadrži.../povećana količina.../smanjena količina... |
| * U propisima se umjesto pojma "prehrambena vlakna" upotrebljava pojam "vlakna" pa na deklaraciji prehrambenog proizvoda ovu skupinu tvari treba navoditi kako je propisano, tj. "vlakna". | |

Posebnost neke hrane u energetske smislu, tj. da hrana sadrži manje ili više energije od standardnih proizvoda istog tipa, može se istaknuti **prehrambenim tvrdnjama** (npr. mala energetska vrijednost ili smanjena energetska vrijednost) (1). Kao primjer za takvu hranu može poslužiti majoneza smanjene energetske vrijednosti, koja mora sadržavati barem 30% manje energije od standardne majoneze, a što se u postupku proizvodnje uobičajeno postiže smanjenjem udjela ulja, povećanjem udjela vode te dodatkom veće količine emulgatora u odnosu na standardni proizvod. Sličan primjer je i lagani džem čija je energetska vrijednost u pravilu reducirana smanjenjem udjela šećera uz upotrebu posebno modificiranih niskometiliranih pektina i dodatak kalcija da bi se, unatoč manjku šećera, postigla standardna želirana konzistencija ovog proizvoda. Prehrambenim tvrdnjama proizvođači također mogu istaknuti posebnost neke hrane s obzirom na sadržaj

hranjivih tvari, bilo da su te tvari prirodno prisutne, dodane, oduzete ili nisu prisutne. Vrste tvrdnji koje je pod propisanim uvjetima moguće istaknuti na hrani prikazane su u [tablici 2.2](#), a neki primjeri s pripadajućim kriterijima za isticanje u [tablici 2.3](#).

Tablica 2.3. Primjeri isticanja posebnosti hrane navođenjem prehrambenih tvrdnji

| Posebnost hrane | Hrana | Tvrdnja | Kriterij za isticanje tvrdnje (<u>1</u>) |
|---|--------------------------------|--|---|
| sadrži manje energije | majoneza | smanjena energetska vrijednost | najmanje 30% manje energije u odnosu na istovrsnu ili srodnu hranu uobičajenog sastava (tj. standardnu majonezu), s naznakom svojstva koje utječe na smanjenje ukupne energetske vrijednosti te hrane |
| prirodno je prisutna hranjiva tvar u značajnoj količini | maslinovo ulje | prirodno bogato jednostruko nezasićenim masnim kiselinama ¹ | najmanje 45% od ukupnih masnih kiselina prisutnih u proizvodu potječe od jednostruko nezasićenih masnih kiselina, koje osiguravaju više od 20% energetske vrijednosti proizvoda |
| dodana je hranjiva tvar u značajnoj količini | jogurt s inulinom ² | izvor vlakana | najmanje 3 g prehrambenih vlakana/100 g proizvoda ili najmanje 1,5 g prehrambenih vlakana/100 kcal u proizvodu |
| djelomično je uklonjena hranjiva tvar | trajno mlijeko | smanjena količina laktoze ³ | najmanje 30% manje laktoze u odnosu na sličan proizvod uobičajenog sastava (tj. standardno trajno mlijeko) |
| hranjiva tvar nije prisutna | prženi listići krumpira | bez soli ⁴ | ne sadrži više od 0,005 g natrija ili ekvivalentnu vrijednost za sol na 100 g proizvoda |

¹ Jednostruko nezasićene masne kiseline manje su podložne oksidaciji od višestruko nezasićenih te imaju preventivni učinak u razvoju bolesti srca i krvnih žila.
² Neprobavljiva vlakna potiču peristaltiku crijeva, inulin dodatno potiče apsorpciju kalcija te selektivno stimulira rast probiotičkih mikroorganizama.
³ Pojedine osobe ne toleriraju laktozu zbog nemogućnosti razgradnje u tankom crijevu (nedovoljno enzima laktaze).
⁴ Povećani unos soli u organizam nepovoljno utječe na krvni tlak.

U posljednje vrijeme interes proizvođača i potrošača posebno je usmjeren na **fiziološki funkcionalne sastojke** u hrani. Te tvari mogu biti prirodno prisutne u hrani ili dodane u hranu, a imaju neku od sljedećih funkcija: **a)** uključene su u regulaciju metaboličkih procesa; **b)** potiču rad određenih organa, tkiva ili sustava u organizmu; **c)** pospješuju ili ometaju apsorpciju pojedinih tvari iz probavnog sustava; **d)**

pospješuju izlučivanje pojedinih tvari iz organizma; **e)** doprinose smanjenju razine rizičnih faktora za pojavu nekih bolesti.

Kao što je već napomenuto, najpoznatiji fiziološki funkcionalni sastojci hrane su vitamini i minerali te pojedine masne kiseline i prehrambena vlakna. Pored njih, kao fiziološki funkcionalni sastojci priznati su i neki amini (npr. betain i melatonin), biljni steroli, aminokiseline (npr. kreatin), enzimi (npr. laktaza), šećeri (npr. laktuloza), fenoli (npr. hidrofilne fenolne tvari iz djevičanskih maslinovih ulja) i dr. (2).

Poruka odaslana od strane proizvođača u vidu prehrambene tvrdnje podrazumijeva da potrošač razumije kako pojedini sastojak hrane utječe na funkcije njegova tijela (kao što je navedeno u fusnotama [tablice 2.3](#)). **Zdravstvene tvrdnje** predstavljaju izravnije poruke u tom smislu, stoga što pored prisutnosti neke tvari ističu i njezin utjecaj na zdravlje u vidu doprinosa normalnom ili poboljšanom funkcioniranju organizma². Treba naglasiti da je proizvođačima dozvoljeno koristiti se samo onim zdravstvenim tvrdnjama koje je, kao znanstveno utemeljene i korektne, odobrilo ministarstvo nadležno za zdravstvo odnosno odgovarajuće tijelo Europske komisije (1).

² Zdravstvene tvrdnje mogu se isticati na hrani pod uvjetima koji su određeni propisima, treba ih razlikovati od medicinskih tvrdnji koje govore o liječenju ili ublažavanju simptoma bolesti i čije isticanje na hrani nije dozvoljeno.

Tablica 2.4. Različiti tipovi zdravstvenih tvrdnji

| Tip zdravstvene tvrdnje | Primjer odobrene zdravstvene tvrdnje (1) |
|---|---|
| utjecaj na rast, razvoj i funkcioniranje organizma | zmanjenje unosa natrija doprinosi održavanju normalnog krvnog tlaka |
| utjecaj na psihološke funkcije ili ponašanje | melatonin ¹ doprinosi ublažavanju subjektivnih osjećaja povezanih s <i>jet lagom</i> ² |
| utjecaj na smanjenje i održavanje tjelesne mase, osjećaj gladi i sitosti, smanjenju dostupne energije iz prehrane | glukomanan ³ uz energetske restriktivnu dijetu doprinosi gubitku tjelesne mase |
| utjecaj na razvoj i zdravlje djece | unos DHK ⁴ tijekom trudnoće i dojenja doprinosi normalnom razvoju mozga fetusa i dojenčadi |
| utjecaj na smanjenje rizika od neke bolesti | biljni steroli i esteri biljnih stanola snižavaju kolesterol u krvi, visoki kolesterol je faktor rizika u razvoju koronarnih bolesti srca |

¹ Amin, neurohormon, organizam ga luči s pojavom mraka.
² Desinkronizacija u organizmu nastala kao posljedica letenja zrakoplovom kroz vremenske zone.
³ Polisaharid iz gomolja biljke *Amorphallus konjac*, koja je podrijetlom iz Japana.
⁴ Dokosaheksaenska kiselina (C22:6 n-3 masna kiselina).

Kao primjer informiranja potrošača o zdravstvenim učincima hrane može se izdvojiti jedna od zdravstvenih tvrdnji koje se nalaze na listi odobrenih: "Kalcij i vitamin D doprinose održavanju normalnih kostiju". Ova tvrdnja može se isticati na hrani koja predstavlja izvor kalcija i vitamina D, tj. sadrži najmanje 15% preporučene dnevne količine kalcija (120 mg) i vitamina D (0,75 µg) u 100 g ili 100 mL proizvoda, bilo da su prirodno prisutni ili dodani. S obzirom na vrstu utjecaja, zdravstvene tvrdnje mogu se razvrstati u nekoliko tipova, koji su s pripadajućim primjerima prikazani u [tablici 2.4.](#) Uz zdravstvenu tvrdnju, proizvođač mora korisnika informirati o količini hrane i načinu njezina konzumiranja koji omogućuju postizanje zdravstvenog učinka, a obavezan je istaknuti i važnost uravnotežene i raznovrsne prehrane te zdravog načina života.

Informiranje potrošača o hranjivoj vrijednosti od prosinca 2016. godine postaje dio obaveznih podataka koji se navode na hrani [\(3\)](#). Izuzeti su proizvodi koji sadrže samo jedan sastojak (npr. biljno ulje, trajno mlijeko, maslac), pakirana voda, začini, sol te

još desetak vrsti hrane. Nutritivnu deklaraciju, tj. informaciju o hranjivoj vrijednosti, proizvođač hrane može navesti u osnovnoj varijanti (energetska vrijednost, količina masti, zasićenih masti, ugljikohidrata, šećera, bjelancevina i soli ili natrija). Može se uočiti da osnovna varijanta sadrži informaciju i o onim tvarima koje mogu imati nepoželjan utjecaj na zdravlje stanovništva (zasićene masti, šećer, sol ili natrij). U proširenoj varijanti nutritivna deklaracija može biti nadopunjena informacijom o tvarima koje mogu imati poželjan utjecaj na zdravlje stanovništva, kao što su: jednostruko nezasićene masne kiseline, višestruko nezasićene masne kiseline, poliol, škrob, prehrambena vlakna te vitamini ili minerali u značajnoj količini³). Svrha isticanja informacija o hranjivoj vrijednosti je da se potrošaču pruži prilika da racionalno izabere hranu koja odgovara njegovim prehrambenim potrebama te da se time pozitivno utječe na zdravlje stanovništva.

2.2. SENZORSKA SVOJSTVA HRANE

Senzorska ili organoleptička⁴ svojstva hrane kao aspekt kvalitete vezana su uz osjećaj ugone koji hrana može pružiti prilikom jela, a podrazumijevaju one osobine koje se mogu percipirati osjetilom vida, njuha, okusa, opipa, pa čak i sluha. Hedonistički i fiziološki aspekt konzumiranja hrane usko su povezani jer ugoda koju izazivaju senzorska svojstva hrane poticajno utječe na probavne i metaboličke funkcije organizma. Osim toga, senzorska svojstva prvi su i često jedini parametar na temelju kojeg većina potrošača procjenjuje kakvoću hrane.

Osjetilom vida potrošač može uočiti i razlikovati vrstu, nijansu i intenzitet boje neke hrane. Promjena boje hrane može upućivati na starenje i degradaciju kvalitete proizvoda, često je u vezi s karakteristikama sirovine odnosno uvjetima proizvodnje, a u nekim slučajevima vrsta, nijansa i intenzitet boje služe kao kriterij za tipiziranje

³ Značajna količina je najmanje 15% preporučenog unosa vitamina ili minerala po obroku ili na 100 g odnosno 100 mL proizvoda koji nije piće, odnosno 7,5% preporučenog unosa na 100 mL pića.

⁴ Iako su ova dva pojma istoznačnice, u stručnoj terminologiji prednost se daje pojmu senzorski za koji se preporuča da u potpunosti zamijeni pojam organoleptički.

proizvoda ili razvrstavanje u tržišne kategorije kvalitete. Pojedini primjeri navedeni su u [tablici 2.5](#). Osjetilom vida može se procijeniti i oblik hrane kao svojstvo koje kod nekih proizvoda također može biti mjerilo kvalitete odnosno poželjnosti (npr. pravilan ili nepravilan oblik peciva). Uz to postoje i neka specifična svojstva hrane koja se percipiraju osjetilom vida, kao šupljikavost naspram kompaktnosti (npr. kod kruha i sira), bistroća naspram mutnoći (npr. kod vode za piće, voćnih sokova, vina i biljnih ulja) ili sjaj naspram opalescentnosti (npr. kod rožnice riba, rakova i mekušaca).

Tablica 2.5. Uloga boje u procjeni kvalitete hrane

| Značenje | Primjeri |
|---|--|
| pokazatelj degradacije kvalitete proizvoda uslijed starenja | svježi očišćeni repovi škampa imaju jasno izraženu ružičastu boju koja nakon nekoliko dana čuvanja na ledu gotovo potpuno izbledi |
| | tzv. mlada djevičanska maslinova ulja odlikuju se više ili manje izraženom živom zelenom bojom, dok je kod starih ulja ta boja u pravilu sivkastosmeđa |
| pokazatelj neodgovarajuće karakteristike sirovina ili uvjeta proizvodnje | blijeda boja svježeg svinjskog mesa javlja se zbog stresa životinja prije klanja te nedovoljno niskih temperatura za vrijeme zrenja mesa; ovu pojavu u pravilu prate druga dva neželjena svojstva – gnjecavost i vodnjikavost ¹ |
| | prženi listići krumpira poželjno je da budu svijetložute boje; problem se javlja kod gomolja u kojima je za vrijeme čuvanja došlo do razgradnje škroba uz nastajanje jednostavnih šećera koji dovode do neželjene smeđe boje prženog proizvoda (pojava je dodatno potaknuta višim temperaturama prženja) |
| kriterij za tipsko razvrstavanje proizvoda | piva mogu biti svijetla, tamna i crna ovisno o intenzitetu boje (intenzitet se mjeri instrumentalno i iskazuje EBC ² jedinicama, a ovisi o količini i intenzitetu prženja ječmenog slada upotrijebljenog u proizvodnji) |
| kriterij za razvrstavanje proizvoda u kategoriju kvalitete | boja vina prema metodi OIV ³ čini do 10% ocjene ukupnih senzornih svojstava; ocjena senzorskih svojstava jedan je od kriterija za razvrstavanje vina u tržišnu kategoriju stolnih, kvalitetnih ili vrhunskih vina |
| | svježa riba može se raspoznati po crvenoj boji škrge dok kod stare ribe škrge postaju žučkastosmeđe; boja škrge jedan je od kriterija za razvrstavanje ribe u tržišne kategorije svježine: ekstra, A ili B |
| ¹ Tzv. PSE meso, od engl. <i>pale, soft, exudative</i> . | |
| ² Engl. <i>European Brewery Convention</i> (Europski pivarski sporazum). | |
| ³ Franc. <i>Office International de la Vigne et du Vin</i> (Međunarodni ured za vinovu lozu i vino). | |

Osjetilo njuha smješteno je u stražnjim dijelovima nosne šupljine, u vidu živčanih stanica unutar sluznice nosa koje nose oko 50 milijuna membranskih receptora. Tvari koje izazivaju osjećaj mirisa moraju biti hlapljive da bi dospjele do sluznice nosa te moraju imati sposobnost vezanja na bjelančevine, tj. ranije spomenute membranske receptore. Čovjek ima tisuće različitih tipova receptora i u stanju je raspoznati najmanje 10.000 različitih mirisa. Doživljaj mirisa neke tvari rezultat je kombinacije podražaja različitih tipova receptora i različitog trajanja pojedinog podražaja. Ljudski njuh osobito je osjetljiv na hlapljive tvari koje nastaju kvarenjem hrane, kao što su npr. etil acetat i octena kiselina (metaboliti octenih bakterija koje su se neželjeno razvile u vinu), heksanal i nonanal (aldehidi nositelji mirisa po užeglosti nastali oksidacijom ulja i masti) ili putrescin i kadaverin (amini neugodnog mirisa po truleži nastali iz aminokiselina u mesu pod utjecajem bakterija). S druge strane, kao i u slučaju boje, poželjnost i intenzitet pojedinih mirisa služe za razvrstavanje hrane u tržišne kategorije kvalitete (npr. kod sortnih vina miris mora biti svojstven sorti grožđa i čini do 20% ocjene ukupnih senzornih svojstava).

Osjetilo okusa javlja se u vidu okusnih pupoljaka koji su uglavnom smješteni na površini jezika, a manjim dijelom na nepcu i ostalim dijelovima usne šupljine. Osjećaj okusa izazivaju tvari koje se mogu otopiti u slini, a čovjek raspoznaje pet osnovnih okusa: kiselo, slatko, slano i gorko te okus umami koji izazivaju soli nekih aminokiselina (npr. mononatrij glutamat). Područja na kojima se osnovni okusi raspoznaju već kod niskih koncentracija tvari su: bočni dijelovi jezika (kiselo), sam vrh jezika (slatko), na rubnim dijelovima i na vrhu jezika (slano), prema korijenu jezika (gorko). Svi ostali okusi mogu se svesti na kombinacije dvaju ili više osnovnih okusa. Zbog anatomske povezanosti usne i nosne šupljine, a time i mogućnosti da hlapljive tvari dospiju do osjetila njuha retronazalnim putem, doživljaj okusnih svojstava usko je povezan s doživljajem mirisnih svojstava hrane. Značajka koja objedinjuje ova dva senzorska svojstva hrane zove se aroma.

Konzistencija i tekstura hrane zamjećuju se **osjetilom opipa**, koje se osim na dlanovima i jagodicama prstiju, nalazi i u usnoj šupljini. Tako se ne samo rukama, već

i ustima, može zamijetiti je li neka hrana grube ili fine teksture (npr. goveđi ili teleći odrezak), glatka ili hrapava (npr. površina koštice stolnih maslina), mekana ili tvrda (npr. duže ili kraće kuhana tjestenina), pastozna ili tečna (npr. čvrsti ili tekući jogurt), odnosno elastična ili mrvljiva (npr. svježi ili stari kruh).

Osjetilo sluha ima najmanje značajnu ulogu u doživljaju ugone koji hrana može pružiti, iako u nekim slučajevima taj doživljaj bez sluha nije potpun, kao što je na primjer zvuk krckanja čipsa pod zubima, zvuk pucanja čokolade kod lomljenja kockica ili šum mjehurića CO₂ pri točenju pjenušca.

2.3. TRAJNOST HRANE

Trajnost (engl. *shelf life*) je svojstvo hrane da u uobičajenim uvjetima čuvanja određeno vrijeme zadrži svoju izvornu hranjivu vrijednost i karakteristična senzorska svojstva. Primjer duže trajnosti hrane, kao jednog od zahtjeva potrošača odnosno mjerila kvalitete, jest sposobnost određenih vrsta kruha (obično proizvedenih od crnog ili integralnog brašna) da zadržavaju svoju svježinu i elastičnost više dana. Rok trajanja jedan je od obaveznih podataka koji se navode na hrani. Kod hrane koja je s mikrobiološkog stajališta brzo kvarljiva, te je vjerojatno da će nakon kraćeg razdoblja predstavljati izravnu opasnost za zdravlje ljudi, treba se koristiti izrazom "upotrijebiti do...". Nakon isteka na taj način označenog roka trajanja, hrana se više ne smatra sigurnom te postaje neprikladna za prehranu ljudi. Kod sve ostale hrane označava se minimalna trajnost, i to izrazom "najbolje upotrijebiti do...", što znači da hranjiva vrijednost i senzorska svojstva mogu biti zadržana i duže od označenog roka te se i nakon njegova isteka takva hrana može smatrati prikladnom za prehranu ljudi.

Uzroci neželjenih promjena hranjive vrijednosti i senzorskih svojstava mogu biti fizičko-kemijske prirode (djelovanje kisika, topline, zračenja, vode) ili biološke prirode (djelovanje endogenih enzima, mikroorganizama, te štetočina)⁵. Budući da i sami postupci konzerviranja u većoj ili manjoj mjeri dovode do degradacije izvorne

⁵ Više o samim uzrocima kvarenja hrane i načinima njihova suzbijanja navedeno je u poglavlju 6. Konzerviranje hrane.

kvalitete hrane, jedna od glavnih smjernica razvoja prehrambenih tehnologija upravo je očuvanje ili produženje trajnosti hrane uz što manje narušavanje hranjive vrijednosti i senzorskih svojstava.

2.4. AUTENTIČNOST HRANE

Autentičnost ili izvornost hrane podrazumijeva vjerodostojnost svih informacija koje su na njoj istaknute, od naziva hrane, popisa sastojaka, neto količine punjenja ili podrijetla hrane. Već samom upotrebom nekog propisima definiranog naziva hrane (npr. jetrena pašteta, raženi kruh ili maslac) proizvođač preuzima obavezu da njegov proizvod udovoljava standardnim mjerilima kvalitete propisanim za taj naziv. Tako jetrena pašteta mora, između ostalog, sadržavati $\geq 10\%$ jetre, raženi kruh biti proizveden od $\geq 70\%$ raženog brašna, a maslac imati $\leq 16\%$ vode, kako bi bili autentični. Odstupanja od ovakvih graničnih vrijednosti smatraju se nesukladnostima s propisima o hrani, no, u slučaju dokazane namjere, mogu se smatrati i patvorenjem, tj. prijevarama kojima se neopravdano stječe materijalna korist.

U užem smislu, **patvorenje hrane** uključuje sljedeće vrste radnji: **a)** upotrebu sirovina ili sastojaka koji su niže kakvoće (i stoga niže cijene) od standardnih ili deklariranih; **b)** prodaju proizvoda pod lažnim nazivom; i **c)** upotreba sastojaka koji imaju za cilj prikriti lošu kvalitetu proizvoda. Primjeri proizvoda koji zbog svoje međusobne sličnosti mogu biti predmet patvorenja (u pravilu proizvodi iz višeg cjenovnog razreda) odnosno sredstvo patvorenja (u pravilu proizvodi iz nižeg cjenovnog razreda), prikazani su u [tablici 2.6.](#)

Patvorenje hrane, na način da njezin sastav odstupa od standardnog sastava koji se može očekivati s obzirom na naziv hrane ili na deklarirane vrijednosti, ne zakida potrošača samo u financijskom, već i zdravstvenom i duhovnom smislu. Naime, dugoročno gledano, takvo patvorenje hrane može imati negativan utjecaj i na zdravlje stanovništva, zato što takva hrana dovodi u pitanje uravnoteženost prehrane i prihvatljivost prehrambenih profila. S druge strane, hrana je u mnogim religijama povezana s ostvarenjem duhovnosti, a vjerska pripadnost često uključuje

trajne ili povremene prehrambene restrikcije u smislu odabira vrste hrane i načina njezine pripreme.





Tablica 2.6. Primjeri međusobno sličnih prehrambenih proizvoda koji se razlikuju u kvaliteti, sastavu i cijeni sirovine

| Viši cjenovni razred | Niži cjenovni razred |
|---|--|
| sir <i>mozzarella</i> proizveden od bivoličjeg mlijeka | sir <i>mozzarella</i> proizveden od kravljeg mlijeka |
| voćni sok (proizvod dobiven izravno iz voća mehaničkom preradom) | voćni nektar (proizvod dobiven dodatkom vode i šećera u voćni sok) |
| marcipan (bombonski proizvod dobiven od sjemenki slatkog badema) | persipan (bombonski proizvod dobiven od sjemenki marelica, gorkih badema ili bresaka iz kojih je uklonjen amigdalin ¹) |
| djevičansko maslinovo ulje | repičino ulje |
| meso rakova | imitacija mesa rakova na bazi surimija (proizvod dobiven od strojno otkoštenog mišićnog tkiva riba) |
| vinjak (rakija od vina odležana ≥ 6 mjeseci u hrastovim bačvama) | komovica (rakija od komine grožđa) |
| krem sladoled (proizveden od mliječne masti i bjelančevina mlijeka) | sladoled (pored mliječnih komponenti, može sadržavati biljnu mast i biljne bjelančevine) |
| ¹ Cijanogeni glikozid prirodno prisutan u navedenim sjemenkama | |

Zemljopisno podrijetlo hrane, a uz njega i sortno ili pasminsko podrijetlo hrane, predstavljaju poseban vid autentičnosti. Potreba za isticanjem zemljopisnog podrijetla javlja se u slučaju kada proizvod iz određenog zemljopisnog okružja, zbog svojih posebnih svojstava ili kakvoće, postaje na tržištu traženiji od njemu sličnih proizvoda (npr. paški sir, lički krumpir, jadranska lignja). Lakšom prodajom i većom zaradom proizvođači iz dotičnog zemljopisnog okružja tako ostvaruju izravnu korist. Potreba za zaštitom oznaka zemljopisnog podrijetla javlja se u slučaju kad na scenu stupa nelojalna konkurencija. Lažno isticanje zemljopisne oznake za proizvod lošije kakvoće ili stranog podrijetla šteti istovremeno i proizvođačima i potrošačima:

proizvođačima oduzima dio tržišnog kolača i ruši reputaciju proizvoda, dok potrošače obmanjuje u vezi posebnih svojstava ili kakvoće proizvoda.

Tablica 2.7. Definicije zemljopisnih oznaka hrane i primjeri proizvoda sa zaštićenim oznakama (4)

| Zaštićena oznaka izvornosti (ZOI) engl. <i>Protected Designation of Origin</i> (PDO) | Zaštićena oznaka zemljopisnog podrijetla (ZOZP) engl. <i>Protected Geographical Indication</i> (PGI) |
|--|---|
| oznaka uključuje <u>zemljopisni naziv</u> (naziv regije, otoka, mjesta ili drugih jasno definiranih zemljopisnih okruženja) | |
| <u>službena kontrola</u> proizvoda (provjera sukladnosti sa specifikacijom* od strane neovisnog certifikacijskog tijela) mora se obaviti <u>prije stavljanja na tržište</u> | |
| oznaku zaštićuje <u>udruženje proizvođača</u> , a pravo korištenja imaju samo <u>registrirani korisnici</u> (koji ne moraju biti članovi udruženja) | |
| proizvod čija <u>kakvoća ili karakteristike bitno ili isključivo</u> nastaju pod utjecajem posebnih prirodnih i ljudskih čimbenika određenog zemljopisnog okruženja | proizvod koji ima specifičnu <u>kakvoću, ugled</u> ili drugo obilježje <u>koje se pripisuje</u> njegovu zemljopisnom podrijetlu |
| proizvod čije se <u>sve faze proizvodnje, prerade i pripreme</u> u cijelosti odvijaju u tom zemljopisnom području; sirovine moraju biti podrijetlom iz zemljopisnog područja | proizvod čija se <u>proizvodnja i/ili prerada i/ili priprema</u> odvija u tom zemljopisnom području; podrijetlo sirovina nije ograničeno, ali karakteristike su im određene |
|  primjeri u RH: Istarski pršut, Ekstra djevičansko maslinovo ulje Cres, Varaždinsko zelje |  primjeri u RH: Poljički soparnik, Lički krumpir, Meso zagorskog purana |
|  primjeri u EU: <i>Parmigiano Reggiano</i> (tvrdi sir iz Italije); <i>Miel de Corse</i> (med iz Francuske); <i>Szegedi szalámi</i> (trajna kobasica iz Mađarske) |  primjeri u EU: <i>Olio d'oliva vergine Toscano</i> (djevičansko maslinovo ulje iz Italije), <i>Dortmunder bier</i> (pivo iz Njemačke), <i>Castaña de Galicia</i> (kesten iz Španjolske) |
| * Specifikacija je dokument kojim udruženje proizvođača definira zemljopisno podrijetlo sirovine i gotovog proizvoda, primjenu određenih karakterističnih postupaka u proizvodnji te kakvoću, specifičan sastav i/ili senzorska svojstva proizvoda sa zaštićenom zemljopisnom oznakom. | |

Zemljopisno podrijetlo hrane moguće je označiti s dvije vrste zaštićenih oznaka: **zaštićenom oznakom izvornosti, ZOI** (engl. *Protected Designation of Origin*, PDO) i **zaštićenom oznakom zemljopisnog podrijetla, ZOZP** (engl. *Protected Geographical Indication*, PGI) (4). U [tablici 2.7](#) navedena su osnovna obilježja koja su zajednička odnosno različita ovim dvjema vrstama oznaka. Zemljopisne oznake u pravilu uključuju naziv regije (npr. Zagorje, Lika), naziv otoka ili poluotoka (npr. Brač, Istra) ili naziv mjesta (npr. Drniš, Lovran) koji su poznati po određenom proizvodu. Samo u iznimnim slučajevima područje može obuhvatiti cijelu državu pa zemljopisna oznaka tada uključuje naziv te države. Udruženje proizvođača mora u specifikaciji ili pravilniku o proizvodnji proizvoda sa zaštićenom zemljopisnom oznakom definirati: **a)** podrijetlo sirovine i gotovog proizvoda; **b)** primjenu određenih karakterističnih postupaka u proizvodnji; **c)** kakvoću, specifičan sastav i/ili senzorska svojstva proizvoda. Službena provjera sukladnost proizvoda sa specifikacijom od strane neovisnog certifikacijskog tijela mora se obaviti prije stavljanja na tržište, što takvim oznakama daje vrijednost jamstva (naime, službena provjera kvalitete ostale hrane ne provodi se prije stavljanja na tržište). Uz to, pravo korištenja nekom zemljopisnom oznakom imaju samo registrirani korisnici, tj. proizvođači koji ispunjavaju uvjete iz specifikacije i koji su uključeni u sustav službene provjere sukladnosti.

Oznaka **zajamčeno tradicionalnog specijaliteta, ZTS** (engl. *Traditional Speciality Guaranteed*, TSG), ne uključuje utjecaj zemljopisnog okruženja na posebna svojstva hrane, već ta posebna svojstva proizlaze iz običaja koji se prenose s jedne generacije na drugu. Stoga je zajamčeno tradicionalne specijalitete moguće proizvoditi i izvan područja iz kojeg takvi proizvodi potječu. Budući da se jednoj ljudskoj generaciji pripisuje razdoblje od 30 godina, tradicionalnost se potvrđuje dokazanim trgovanjem kroz najmanje toliko dugo vremensko razdoblje. Posebna svojstva povezuju se s upotrebom tradicionalnih sirovina ili tradicionalne kombinacije sirovina (što hrani daje poseban sastav) ili primjenom tradicionalnog načina proizvodnje. Primjeri zajamčeno tradicionalnih specijaliteta u Europskoj uniji su *Prekmurska⁶ gibanica*

⁶ Međimurska gibanica vrlo je slična slastica sa svježim sirom umjesto skute i s četiri sloja nadjeva.

(slovenska slastica od vučenog tijesta s nadjevom od maka, skute, oraha i jabuka u osam slojeva), *Pizza Napoletana* (talijansko zapečeno tanko dizano tijesto prekriveno umakom od rajčice, s dodatkom ekstra djevičanskog maslinovog ulja, češnjaka, origana, bosiljka i sira *mozzarella*) ili *Jamón Serrano* (španjolski pršut).

Zaštićene zemljopisne oznake ili oznake tradicionalnosti predstavljaju oblik zaštite intelektualnog vlasništva odnosno zaštite od neovlaštenog korištenja naziva i/ili narušavanja ugleda proizvoda. Postupak registracije oznaka pokreće se na nacionalnoj razini. Po završetku nacionalnog postupka, nadležna institucija (Ministarstvo poljoprivrede) odobrava prijelaznu nacionalnu zaštitu i upućuje zahtjev Europskoj komisiji za registraciju oznake na razini Europske unije. Oznake podrijetla ili tradicionalnog specijaliteta zaštićene na razini Europske unije zadržavaju svoj naziv na izvornom jeziku i ne prevode se na ostale službene jezike Unije.

BIBLIOGRAFIJA

- (1) Uredba (EZ) 1924/2006 o prehranbenim i zdravstvenim tvrdnjama koje se navode na hrani, *Službeni list Europske unije* L 404, 2006.
- (2) EU Register of nutrition and health claims made on foods, <http://ec.europa.eu/nuhclaims/>, zadnji posjet: 17. 7. 2013.
- (3) Zakon o informiranju potrošača o hrani, *Narodne novine Republike Hrvatske* 56, 2013.
- (4) Zakon o zaštićenim oznakama izvornosti, zaštićenim oznakama zemljopisnog podrijetla i zajamčeno tradicionalnim specijalitetima poljoprivrednih i prehranbenih, *Narodne novine Republike Hrvatske* 80, 2013.
- (5) Pravilnik o mesnim proizvodima, *Narodne novine Republike Hrvatske* 131, 2012.
- (6) Pravilnik o uljima od ploda i komine maslina, *Narodne novine Republike Hrvatske* 7, 2009.
- (7) Regulation (EC) 853/2004 laying down specific hygiene rules for food of animal origin, *Official Journal of European Union* L 139, 2004.
- (8) Pravilnik o kakau i čokoladnim proizvodima, *Narodne novine Republike Hrvatske* 73, 2005.
- (9) Pravilnik o jakim alkoholnim pićima, *Narodne novine Republike Hrvatske* 61, 2009.

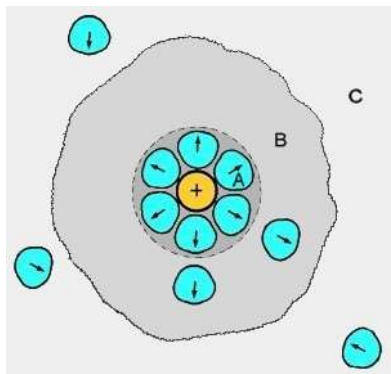
3. OSNOVNI SASTOJCI HRANE

3.1. VODA

Voda je dipolna molekula i to joj svojstvo daje sposobnost stvaranja veza s drugim molekulama vode, pri čemu se one pravilno raspoređuju i udružuju u tzv. grozdove. Zahvaljujući toj sposobnosti, u usporedbi s molekulama slične molekulske mase i atomskog sastava, čista voda odlikuje se specifičnim fizičko-kemijskim karakteristikama kao što su: **a)** sposobnost otapanja ionskih tvari (elektrolita) i polarnih neioniziranih tvari; **b)** relativno niska gustoća (maksimum kod 4 °C); **c)** visoka temperatura leđišta (0 °C u odnosu na očekivanih -90 °C) te visoka temperatura vrelišta (100 °C u odnosu na očekivanih -80 °C); **d)** visoki specifični toplinski kapacitet (4,185 kJ/kg K – voda kod grijanja može apsorbirati veliku količinu topline prije no što joj temperatura počne rasti, dok kod hlađenja sporo otpušta toplinu) ([1](#)).

Vezana voda. Prisutnost topljivih tvari (kao što je to slučaj u hrani) mijenja strukturu i karakteristike čiste vode. U vodenim otopinama molekule vode orijentiraju se prema topljivim tvarima

(elektrolitima i polarnim grupama npr. bjelančevina) stvarajući neposredno uz pojedinačne čestice ili grupe tih tvari tzv. monomolekulski sloj ([slika 3.1](#)). Molekule vode u ovom sloju čvrsto su vezane elektrostatskim silama i vrlo ih je teško izdvojiti iz



Slika 3.1. Orijentacija molekula vode oko kationa, A = molekula vode u monomolekulskom sloju, B = područje imobilizirane vode, C = područje čiste vode

otopine (engl. *bound water*). Tako vezana voda ne sudjeluje u kemijskim i biokemijskim reakcijama, ne smrzava se (ostaje nesmrznuta i do $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$) i nije dostupna za rast i razvoj mikroorganizama. U hrani se može naći i kemijski vezana voda (npr. kristalna voda ili voda u hidratima kao što je $\text{Na}_2\text{SO}_4 \times 10\text{ H}_2\text{O}$) koja ima slična svojstva kao ona u monosloju. Udio vezane vode u ukupnoj vodi sadržanoj u različitoj hrani kreće se u rasponu od 5 do 10%.

Imobilizirana voda. U sljedećih nekoliko slojeva u blizini čestica elektrolita, utjecaj iona nije dovoljan da čvrsto veže vodu, ali izaziva orijentaciju dipola vode prema molekulama vode koje se nalaze u monosloju. U zoni utjecaja iona onemogućen je pravilan raspored vode u tzv. grozdove. Ova voda zadržana je manje jakim vezama pa je takvu vodu lakše izdvojiti iz otopine (engl. *strong oriented water*). Ioni se razlikuju u sposobnosti narušavanja strukture vode i to ovisno o njihovom kapacitetu polariziranja, tj. omjeru naboja i radijusa (što je radijus iona manji, to je naboj više koncentriran i to je sfera solvatacije veća – vezana molekula vode orijentira druge molekule vode u neposrednoj blizini). Ioni s jakim električnim poljem su npr.: Li^+ , Na^+ , H_3O^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , F^- , OH^- . Ioni sa slabim električnim poljem (u pravilu monovalentni s velikim radijusom) su: K^+ , Rb^+ , Cs^+ , NH_4^+ , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , JO_3^- , ClO_4^- (1).

Osim u obliku otopine, hrana se javlja i u obliku biljnih i životinjskih tkiva, emulzija, gelova, proteinskih mreža i dr. U takvim slučajevima prisutna su i ostala stanja vode sa svojstvima sličnim imobiliziranoj vodi. Kapilarno vezana voda adsorbirana je na unutarnjim stjenkama pora, kapilara i uskih kanala (promjera $< 10\text{ nm}$) između sastojaka hrane. Takvoj vodi otežana je migracija, a i tlak vodene pare iznad meniskusa koji se javlja u kapilarama niži je od tlaka iznad ravne površine. Otežanu migraciju ima i voda u intracelularnom prostoru kod biljnih i životinjskih tkiva te voda okružena nekom fizičkom barijerom (npr. kapljice vode okružene kontinuiranom uljnom fazom u emulzijama tipa "voda u ulju").

Voda s reduciranom pokretljivošću. Molekule vode povezuju se i s neutralnim skupinama bjelančevina, ugljikohidrata i drugih tvari (kao što su $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{C}=\text{O}$, –

C(-NH₂)=O) koje mogu stvarati vodikove mostove. Ove interakcije slabije su od interakcija dipol-ion i po svojoj snazi približno su ekvivalentne snazi vodikovih mostova između molekula vode. U ovom slučaju dolazi samo do narušavanja strukture čiste vode, pri čemu molekule vode u blizini ovih grupa imaju reduciranu pokretljivost.

Slobodna voda. Dio vode u hrani koji je neovisan o bilo kojem drugom sastojku, na način da je svaka molekula vode okružena isključivo drugim molekulama vode, zove se slobodna voda. Njezina fizičko-kemijska svojstva identična su onima čiste vode i lako ju je izdvojiti iz hrane. To je ujedno i aktivni dio vode u hrani, tj. onaj dio koji može ući u kemijske i biokemijske reakcije i može biti iskorišten od strane mikroorganizama.

3.1.1. AKTIVITET VODE

Namirnice sa sličnim vrijednostima aktivnog dijela vode mogu imati sasvim različit maseni udio ukupne vode, upravo zbog različite brojnosti i omjera različitih sila kojima je voda u hrani više ili manje vezana. Aktivni dio vode u hrani izražava se omjerom parcijalnog tlaka vode iznad namirnice (p) i parcijalnog tlaka vode iznad čiste vode (p_0), kod određene temperature: $a_w = p/p_0$. Ova vrijednost nosi naziv "aktivitet vode", a može se kretati u rasponu od 0 do 1. Aktivitet vode može se izraziti i u postocima ($a_w \times 100$), kao ravnotežna relativna vlažnost koju će hrana stvoriti unutar hermetički zatvorenog spremnika kod konstantne temperature (npr. hrana aktiviteta 0,7 stvorit će relativnu vlažnost od 70%). U [tablici 3.1](#) uspoređene su vrijednosti aktiviteta i masenog udjela vode pojedinih vrsti hrane. S obzirom na aktivitet vode, hrana se može svrstati u tri skupine: **a)** hrana visokog aktiviteta vode ($a_w = 0,9-1,0$); **b)** hrana srednjeg aktiviteta vode ($a_w = 0,6-0,9$); i **c)** hrana niskog aktiviteta vode ($a_w = 0,0-0,6$). Kvarenje hrane u najvećoj mjeri izazivaju mikroorganizmi, a pojedine grupe mikroorganizama mogu rasti i razvijati se samo uz određeni udio raspoložive vode ([tablica 3.2](#)).

| Vrsta hrane | a_w | Udio vode (%) |
|-----------------|-------|---------------|
| svježe meso | 0,98 | 70,0 |
| voćni sok | 0,97 | 90,0 |
| kruh | 0,96 | 40,0 |
| džem | 0,86 | 35,0 |
| pšenično brašno | 0,72 | 14,5 |
| suhe groždice | 0,60 | 27,0 |
| tjestenina | 0,45 | 10,0 |
| kakaov prah | 0,40 | 2,0 |
| mlijeko u prahu | 0,11 | 3,5 |
| krumpirov čips | 0,08 | 1,5 |

Tablica 3.1. Aktivitet vode (a_w) i maseni udio vode (%) u pojedinim vrstama hrane (2)

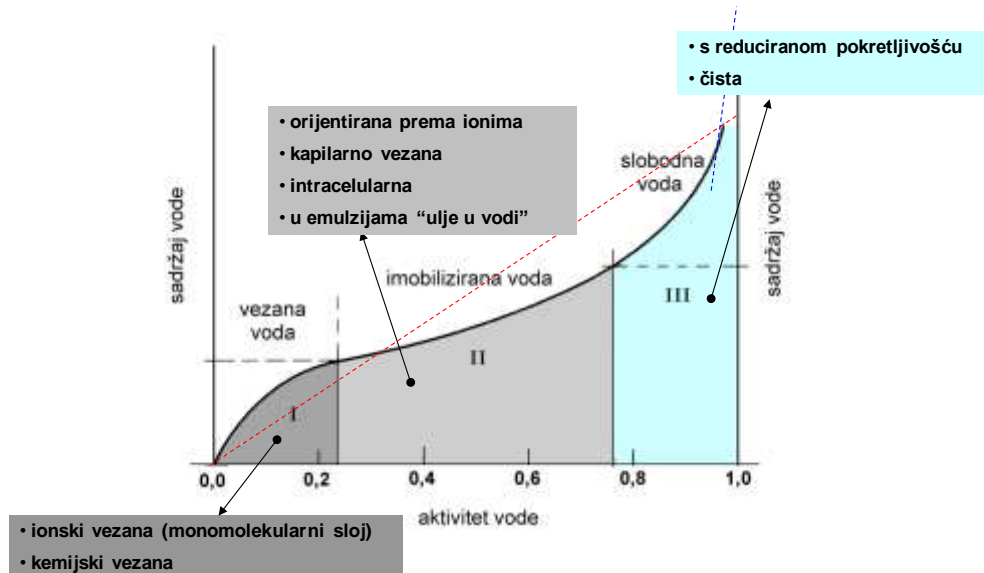
Sniženje a_w prilikom sušenja neke namirnice, pri konstantnoj temperaturi te namirnice, ne mijenja se linearno sa sniženjem udjela vode u namirnici, već takva krivulja u pravilu ima sigmoidalan oblik ([slika 3.2](#)) (3). U fazi uklanjanja slobodne vode, izoterma desorpcije vode ima oštar nagib, tj. s velikom promjenom udjela vode postiže se relativno skroman pad a_w . U fazi kad u namirnici prevladava imobilizirana voda, nagib krivulje je blaži, što znači da jednako smanjenje udjela vode izaziva značajniji pad a_w . Konačno, kad u namirnici prevladava vezana voda, već i malo smanjenje udjela vode rezultirat će značajnim padom a_w .

| Mikroorganizmi | a_w |
|----------------------------------|-------|
| bakterije | 0,91 |
| kvasci | 0,87 |
| plijesni | 0,80 |
| halofilne bakterije ¹ | 0,75 |
| kserofilne plijesni ² | 0,75 |
| saharofilni kvasci ³ | 0,60 |

¹ Prilagođene sredini s visokim udjelom soli (npr. *Staphylococcus aureus*).
² Prilagođene sredini s niskim udjelom vode (npr. *Aspergillus ochraceus*).
³ Prilagođeni sredini s visokim udjelom šećera (npr. *Saccharomyces cerevisiae*).

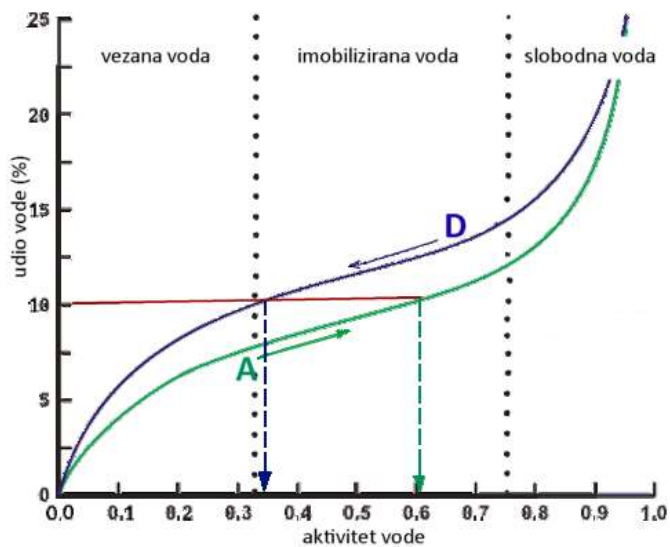
Tablica 3.2. Minimalne vrijednosti aktiviteta vode (a_w) za mikrobnii razvoj

Promjene udjela vode i a_w mogu se pratiti i prilikom rekonstitucije osušene namirnice dodavanjem vode. Izoterme sušenja (desorpcije) i hidratacije (apsorpcije) u pravilu nisu podudarne, već se među njima javlja tzv. rascjep (histereza) (slika 3.3) (4). Kod iste vrijednosti udjela vode (npr. 10%), namirnica će prilikom hidratacije imati veći a_w (približno 0,60 u primjeru na slici) nego prilikom sušenja (približno 0,35 u primjeru na slici). Uzrok tomu su ireverzibilne strukturne promjene (prvenstveno denaturacija bjelančevina) koje tijekom sušenja nastaju unutar namirnice. Iz tog je razloga rekonstituirana namirnica s istim udjelom vode u pravilu podložnija kvarenju od izvorne namirnice.



Slika 3.2. Izotermna krivulja sorpcije – odnos sadržaja vode i aktiviteta vode kod konstantne temperature namirnice (preuređeno prema 3)

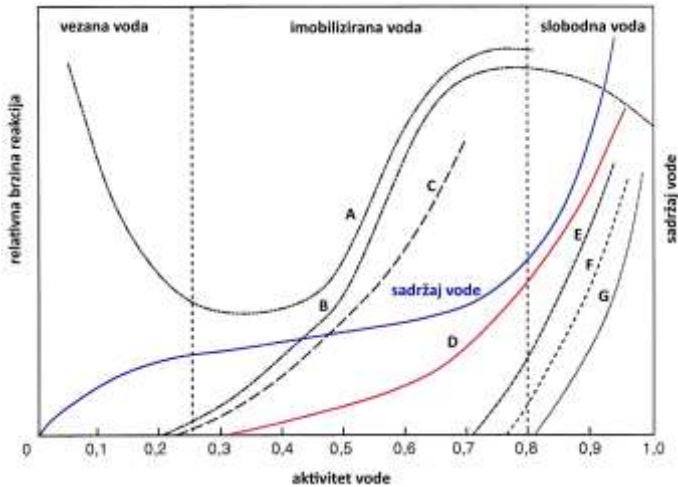
Poznavanje krivulja sorpcije daje korisne informacije prilikom provođenja procesa koncentriranja i sušenja hrane, omogućuje proračun udjela vode kod kojeg je ograničen rast mikroorganizama, služi za procjenu stabilnosti hrane u ovisnosti o udjelu vode te služi za odabir vrste ambalažnog materijala. Ove krivulje određuju se eksperimentalno za svaku pojedinu vrstu hrane jer je teško s dovoljno preciznosti predvidjeti ponašanje neke namirnice na temelju empirijske jednadžbe.



Slika 3.3. Izotermne krivulje desorpcije (D) i apsorpcije (A) vode – pojava rascjepa ili histereze (prema 4)

Aktivitet vode, osim različitim postupcima uklanjanja vode iz hrane, može se smanjiti i dodatkom sastojaka te aditiva sa svojstvima vezanja vode kao što su saharoza, kuhinjska sol, glicerol, sorbitol, želatina i sl.

Aktivitet vode od najveće je važnosti za kontrolu rasta i razvoja mikroorganizama, no on ima utjecaja i na neke fizičko-kemijske procese u hrani (oksidacija lipida, neenzimsko posmeđivanje, stabilnost vitamina, enzimska aktivnost), te na senzorska svojstva hrane (tekstura – npr. hrskavost, boja, okus, aroma). Relativna brzina takvih reakcija u odnosu na a_w namirnice prikazana je na [slici 3.4 \(5\)](#).



Slika 3.4. Relativne brzine različitih procesa u hrani: A = oksidacija lipida, B = neenzimsko posmeđivanje, C = reakcije hidrolize, D = enzimske reakcije, E = razvoj plijesni, F = razvoj kvasaca, G = razvoj bakterija (prema 5)

Aktivitet vode i oksidacija lipida. Kod niske vlažnosti hrane, dodatak vode usporava reakcije oksidacije (do približno a_w 0,3), no nakon toga dolazi do ubrzanja ovih procesa. Zaštitna uloga vode u oksidaciji lipida smatra se da proizlazi iz stvaranja vodikovih veza s hidroperoksidima (čime se usporava njihova razgradnja) te hidratizacije iona metala (čime se smanjuje njihovo katalitičko djelovanje u početnoj fazi oksidacije). Ubrzanje oksidacije čini se da ima veze s povećanom adsorpcijom atmosferskog kisika i olakšanom difuzijom metala uslijed bubrenja makromolekula. Kod $a_w > 0,8$ reakcije oksidacije se usporavaju vjerojatno zbog efekta razrjeđenja reaktanata.

Aktivitet vode i neenzimsko posmeđivanje. Hrana koja sadrži bjelančevine i ugljikohidrate podložna je neenzimskom posmeđivanju kao posljedici Maillardovih reakcija¹. Kod niskih a_w ograničavajući faktor brzine ovih reakcija je reducirana

¹ Francuski kemičar Louis-Camille Maillard opisao je 1912. godine niz reakcija u kojima sudjeluju reducirajući šećeri (prvenstveno aldoze preko karbonilne skupine) te aminoskupine na bočnim lancima aminokiselina ili na terminalnom kraju proteinskog lanca. Pored aldoza, u reakcije mogu ući i karbonilni spojevi nastali oksidacijskim kvarenjem masti (aldehidi i ketoni).

pokretljivost reaktanata. Brzina se rapidno povećava s porastom a_w do maksimalno 0,6–0,7. Daljnji porast a_w u nekim slučajevima dovodi do usporavanja Maillardovih reakcija, vjerojatno zbog efekta razrjeđenja reaktanata.

Aktivitet vode i enzimska aktivnost. Aktivnost pojedinih enzima ovisi o očuvanju njihove konformacije koja je u određenoj mjeri ovisna o prisutnosti vode. S druge strane, voda omogućuje pokretljivost supstrata i ostalih tvari koje sudjeluju u enzimskim reakcijama. I u slučaju hidrolaza, koje koriste vodu kao reagens, pokretljivost tvari više je limitirajući faktor no što je to raspoloživost vode kao reagensa. Aktivnost većine enzima značajno se usporava ispod a_w 0,8.

Metode mjerenja aktiviteta vode. Mjerenje a_w u hrani provodi se u pravilu posredno, mjerenjem relativne vlažnosti zraka koji okružuje uzorak. Stoga uzorak hrane mora biti u zatvorenom prostoru do postizanja ravnotežnog stanja. Uglavnom se upotrebljavaju dva tipa uređaja, jedan čiji se rad temelji na određivanju rosišta na hladenom ogledalu te drugi kojim se mjere promjene električnog otpora higroskopskog polimera.

Uređaj s mjerenjem rosišta sastoji se od hladenog ogledala koje je smješteno u natprostoru s ravnotežnom vlažnošću zraka. Na ogledalo je usmjerena zraka koja se reflektira u optički senzor. U trenutku pojave rose na ogledalu se smanji intenzitet reflektirane zrake. Na temelju temperature ogledala i temperature površine uzorka hrane u trenutku pojave rose izračunava se aktivitet vode. Metoda je točna, brza (oko 5 minuta) i jednostavna.

Uređaj s mjerenjem električnog otpora sastoji se od senzora napravljenog od higroskopskog polimera koji je povezan u strujni krug i čiji je signal ekvivalentan

Reakcija je potaknuta djelovanjem topline (npr. kod pečenja hrane, pasterizacije ili termičke sterilizacije), svjetlosti, metala i blago alkalnom sredinom (pH 7–10). Posljedice se odražavaju na senzorska svojstva proizvoda, što u nekim slučajevima može biti nepoželjno (npr. sivkasta boja i okus "po kuhanom" kod steriliziranog mlijeka), a u drugima poželjno (npr. aroma pržene kave, miris pečenog kruha). Maillardove reakcije djelomično umanjuju hranjivu vrijednost uslijed: a) gubitka esencijalne aminokiseline lizina; b) inhibicije apsorpcije aminokiselina u probavnom traktu nekim od međuprodukata; c) smanjene probavljivosti bjelančevina zbog nastajanja kovalentnih veza s konačnim produktima melanoidinima.

ravnotežnoj relativnoj vlažnosti zraka u natprostoru, pod uvjetom da su temperature senzora i uzorka hrane jednake. Uređaj je potrebno kalibrirati s otopinama soli poznatog aktiviteta. Potrebna je striktna kontrola temperature, a metoda je nešto manje točna i sporija od mjerenja rosišta (za ravnotežu senzora potrebno je od 30 do 90 minuta).

Najveća dozvoljena vrijednost a_w pri stavljanju hrane na tržište propisana je samo za trajne suhomesnate proizvode (npr. pršut, suha šunka, suha vratina i sl.) te trajnu slaninu. Aktivitet vode u ovim proizvodima na tržištu smije biti najviše 0,93 (6).

3.1.2. MASENI UDIO VODE U HRANI

Za razliku od aktiviteta vode, za maseni udio vode u hrani puno se češće propisuju dozvoljene vrijednosti. Neki od primjera takvih graničnih vrijednosti prikazani su u [tablici 3.3](#). Razlozi za ova ograničenja su standardizacija proizvoda i zaštita interesa potrošača (veći udio vode znači manji udio hranjivih sastojaka, a udio vode utječe i na teksturu, okus, izgled i trajnost hrane).

Interes prerađivača i proizvođača hrane s obzirom na udio vode u sirovini ili poluproizvodu može biti ekonomske ili tehnološke prirode, npr.: **a)** sirovina s većim udjelom vode ima veću masu i volumen, što povećava troškove transporta i manipulacije; **b)** veći udio vode znači manji udio tehnološki vrijednih sastojaka; **c)** veći udio vode čini sirovinu podložniju kvarenju, što povećava troškove njenog čuvanja.

Tablica 3.3. Maseni udio vode – primjeri propisanih graničnih vrijednosti kod pojedinih prehrambenih proizvoda

| Prehrambeni proizvod/tip proizvoda | | Maseni udio (%) |
|--|------------------|-----------------|
| sladoled (6) | mlječni sladoled | ≤ 76* |
| | krem sladoled | ≤ 70* |
| sredina bijelog i polubijelog pšeničnog kruha (7) | | ≤ 46 |
| trajne kobasice (8) | | ≤ 40 |
| med (9) | med vrijeska | ≤ 23 |
| | med općenito | ≤ 20 |
| maslac (10) | domaći maslac | ≤ 20,0 |
| | maslac | ≤ 16,0 |
| oljuštene žitarice i žitne pahuljice (7) | | ≤ 14,5 |
| suha tjestenina (7) | | ≤ 13,5 |
| kakaov prah (11) | | ≤ 9 |
| keksi (12) | | ≤ 5 |
| instant kava i instant cikorija (13) | | ≤ 5* |
| mlijeko u prahu (14) | | ≤ 5 |
| *U pravilniku je za ove proizvode, umjesto masenog udjela vode, propisan maseni udio suhe tvari. | | |

Metode mjerenja masenog udjela vode u hrani. U fazi uzorkovanja hrane općenito je potrebno obratiti pažnju na sljedeće moguće izvore pogrešaka: **a)** udio vode nije uvijek u svim dijelovima namirnice ili sirovine podjednak (npr. kod pšenice u silosu, u rubnim dijelovima ćelije vlaga je u pravilu niža nego u sredini); **b)** izlaganje hrane zraku može dovesti do gubitka ili vezanja vode, ovisno o temperaturi i relativnoj vlažnosti okoliša. Do provedbe analize, uzorak treba spremati u do vrha napunjenu i hermetički zatvorenu posudu. Usitnjavanje uzorka treba provesti pri konstantnoj standardnoj temperaturi (20°C) koristeći se zatvorenim i/ili termostatiranim mlinovima, čime se smanjuje mogućnost isparavanja vode.

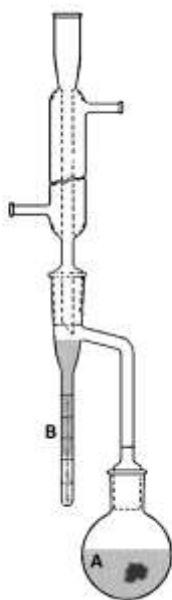
S obzirom na princip određivanja vode u hrani, metode se mogu razvrstati u fizičke (neizravne i izravne), kemijske te fizičko-kemijske metode ([tablica 3.4](#)). Zbog različitih principa određivanja te zbog različitosti sastava brojnih vrsta hrane, područje primjene pojedinih metoda je ograničeno.

Tablica 3.4. Metode određivanja vode u hrani

| Vrsta | Primjeri |
|--------------------------|--|
| neizravne fizičke metode | određivanje mase prije i nakon sušenja mjerjenje električne vodljivosti (konduktometrija) mjerjenje dielektrične konstante mjerjenje indeksa refrakcije mjerjenje spektara u bliskom infracrvenom području |
| izravne fizičke metode | azeotropna destilacija s toluenom ili ksilenom |
| izravne kemijske metode | titracija Karl Fischerovim reagensom |

Određivanje vode sušenjem. Polazna pretpostavka ove neizravne fizičke metode je da voda ima nižu točku vrelišta od ostalih sastojaka hrane te da se njen udio može odrediti mjerenjem mase uzorka prije i nakon sušenja. Uvjeti sušenja u pravilu su standardizirani (postupak traje do postizanja konstantne mase ili se odvija određeno vrijeme pod zadanim uvjetima), a može se obaviti pri određenoj povišenoj temperaturi u sušioniku, pod vakuumom, infracrvenim zračenjem, mikrovalovima ili liofilizacijom. Metoda nije primjenjiva za hranu kod koje, u uvjetima provođenja analize, može doći do: **a)** razgradnje sastojaka uz oslobađanje vode (npr. karamelizacija šećera) ili apsorpcije vode (npr. hidroliza saharoze), oksidacije sastojaka, primanja ili otpuštanja CO₂; **b)** gubitka na masi i zbog isparavanja hlapljivih tvari različitih od vode (npr. tvari arome, etanol, eterična ulja i sl.). Također treba imati na umu da vezana voda (voda iz monomolekulskog sloja) u pravilu ne biva izdvojena sušenjem.

Određivanje vode azeotropnom destilacijom. Ova izravna fizička metoda temelji se na svojstvu pojedinih otapala, koja se ne miješaju s vodom, da s vodom stvaraju azeotropnu smjesu s pozitivnim odstupanjem od Raoultovog zakona² (npr. toluen ili ksilen). Kod azeotropnih smjesa s pozitivnim odstupanjem, privlačne sile između molekula jedne tvari (toluen) jače su od onih između molekula druge tvari u smjesi (vode) te je udio vode u pari veći od njenog udjela u tekućoj fazi. Metoda se provodi pomoću staklene aparature po Deanu i Starku ([slika 3.5](#)). U destilacijsku tikvicu s uzorkom otapalo se dodaje u suvišku u odnosu na vodu koju uzorak sadrži. Budući da je tijekom zagrijavanja udio vode u pari veći od udjela vode u tekućini, iz uzorka se postupno izdvoji sva voda (skuplja se kao destilat u graduiranoj zatvorenoj cjevčici koja omogućuje očitavanje volumena izdvojene vode). Metoda je prikladna za hranu koja ima više od 15% vode, osobito onu u kojoj se voda ne može odrediti sušenjem (npr. masti zbog podložnosti oksidaciji ili hrana s mnogo eteričnih ulja).



Slika 3.5. Staklena aparatura po Deanu i Starku: A = destilacijska tikvica s uzorkom i otapalom, B = graduirana cjevčica s izdvojenom vodom (donji svijetli dio) i otapalom (gornji tamniji dio)

Određivanje vode titracijom Karl Fischerovim reagensom. U ovoj kemijskoj metodi upotrebljava se složeni reagens sastavljen od bezvodnog metanola, elementarnog

² Tlak para otapala, koje se nalazi u ravnoteži s razrijeđenom otopinom, izravno je proporcionalan molnom udjelu otapala u toj otopini.

joda (zbog kojeg je otopina žutosmeđe boje), sumpor(IV)-oksida (koji u prisutnosti vode reducira elementarni jod u jodid) te piridina (koji zadržava sumpor(IV)-oksid u otopini). Reagens je vrlo higroskopan zbog bezvodnog metanola (treba ga čuvati od doticaja sa zrakom) i nestabilan (treba ga povremeno standardizirati prema standardnoj otopini vode u metanolu). Kod uzoraka hrane koji su potpuno topljivi u metanolu i daju bezbojnu otopinu, metanolna otopina uzorka izravno se titrira Karl Fischerovim reagensom. Nakon nestanka vode u reakcijskoj smjesi, prva kap reagensa u suvišku dovodi do pojave žutosmeđeg obojenja. Uzorke hrane koji nisu topljivi u metanolu treba suspendirati u točno određenom volumenu reagensa u suvišku, pri čemu se dio reagensa utroši u reakciji s vodom sadržanom u uzorku. Preostali dio reagensa titrira se standardnom otopinom vode u metanolu do nestanka žutosmeđeg obojenja, tj. do redukcije i posljednje molekule elementarnog joda. Zbog izuzetne higroskopnosti reagensa, postupak treba provoditi u zatvorenom sustavu zaštićenom od ulaska vlage iz zraka, kao što je automatizirani uređaj prikazan na [slici 3.6](#). Metoda je prikladna za analizu uzoraka hrane s malim udjelom vode kao što su sušeno voće, instant kava, mlijeko u prahu ili ulja i masti.



Slika 3.6. Uređaj za titraciju po Karlu Fischeru ([15](#))

Mjerenje spektara u bliskom infracrvenom području. Princip metode temelji se na sposobnosti molekulskih grupa različitih sastojaka hrane da uslijed vibracija ili rotacija apsorbiraju energiju infracrvenog zračenja ($\lambda = 700\text{--}2.600\text{ nm}$). Dio zračenja koji nije apsorbiran u uzorku biva reflektiran, a pojedini sastojci hrane (voda,

bjelančevine, masti, prehrambena vlakna, etanol i dr.) daju karakteristične kombinacije reflektiranog spektara koje je moguće obraditi primjenom složenih matematičkih operacija (Fourierove transformacije). Preduvjet za obradu informacija i dobivanje pouzdanih rezultata je baždarenje instrumenta sa što većim brojem relevantnih uzoraka koji su prethodno analizirani klasičnim službenim metodama. Valna duljina infracrvenog zračenja prikladna za određivanje vode je 1.940 nm, za bjelančevine je to 2.180 nm, a za masti od 2.310 do 2.330 nm. Postupak određivanja vrlo je brz i jednostavan, sastoji se u usitnjavanju ili homogeniziranju uzorka hrane te izlaganju njegove glatko poravnate površine bliskom infracrvenom zračenju. Zbog brze informacije i zbog mogućnosti istovremenog dobivanja više različitih informacija, spektrometri u bliskom infracrvenom području prikladni su za provjeru sastava sirovina, poluproizvoda i gotovih proizvoda tijekom procesa proizvodnje.

3.2. BJELANČEVINE

Kao komponenta hrane, bjelančevine mogu imati višestruku značajnost za proizvođače i potrošače, i to kao: **a)** nositelji tehnološki funkcionalnih svojstava važnih u preradi i proizvodnji hrane; **b)** glavne strukturne komponente hrane koje utječu na teksturu i mekoću tkiva (osobito kod mesa i ribe); **c)** alergeni (u najvećem broju slučajeva radi se o bjelančevinama prirodno sadržanim u zrnu žitarica koje daju gluten, rakovima, mekušcima, jajima, ribama, kikirikiju, soji, lupini, mlijeku, jezgrastom voću, celeru, gorušici i sjemenkama sezama); te **d)** izvor esencijalnih aminokiselina i energije.

Pod pojmom "**tehnološki funkcionalna svojstva**" bjelančevina podrazumijeva se sposobnost nekih od njih da izazovu želiranje, zgušnjavanje, umrežavanje, emulgiranje, stvaranja pjene ili vezanje vode u hrani. U prehranbenoj su tehnologiji ta svojstva iskorištena u proizvodnji standardnih, kao i u kreiranju novih prehranbenih proizvoda ([tablica 3.5](#)) ([16](#)). Primjer jednog od tehnološki funkcionalnih svojstava, osobito interesantnog proizvođačima hrane, jest sposobnost vezanja vode. Kod kolača to svojstvo doprinosi sočnosti proizvoda, kod pekarskih

Tablica 3.5. Tehnološki funkcionalna svojstva bjelančevina u hrani ([16](#))

| Svojstvo | Mehanizam djelovanja | Izvor bjelančevina | Primjena u hrani |
|--------------------|---|--------------------------|--|
| topljivost u vodi | putem vodikovih veza preko hidrofilnih skupina | sirutka | proteinski napici |
| viskoznost otopina | vezanje vode, utjecaj hidrodinamičkog oblika i veličine molekule | sirutka | juhe, preljevi za salate |
| vezanje vode | interakcije bjelančevine ↔ voda; putem vodikovih veza, ionska hidratacija | meso, jaja, grašak, soja | mesne prerađevine, kolači, pekarski proizvodi |
| želiranje | interakcije bjelančevine ↔ bjelančevine; imobilizacija vode | meso, mlijeko, jaja | mesne prerađevine, želei, pekarski proizvodi, proizvodi na bazi sira |
| emulgiranje | smanjivanje površinske napetosti; adsorpcija na granici faza, stvaranje filma | meso, jaja, mlijeko | kobasice, juhe, kolači, preljevi za salate |
| pjenjenje | | jaja i mlijeko | tučeni preljevi, sladoled, kolači |
| umrežavanje | interakcije bjelančevine ↔ bjelančevine; | pšenica, raž | pekarski proizvodi |

proizvoda produžuje svježinu, a kod mesnih prerađevina, kao što su obarene kobasice (npr. hrenovke ili pariška kobasica) ili polutrajne kobasice (npr. kranjska kobasica ili mortadela), smanjuje mogućnost isušivanja. Bjelančevine iz pojedinih izvora razlikuju se u sposobnosti vezanja vode, a u tom su pogledu osobito djelotvorne bjelančevine repice (vežu približno 3 g vode po g) te soje (vežu 3 do 5 g vode po g), zbog čega se često i dodaju u ovakve vrste proizvoda. Međutim, dodavanje u količinama većim od standardnih tehnoloških potreba (npr. u cilju povećanja mase proizvoda zahvaljujući pojačanom vezanju vode), ide na štetu interesa potrošača i smatra se jednim od oblika patvorenja hrane. Što se tiče **teksture i mekoće** mišićnog tkiva, ta su svojstva važan kriterij kvalitete mesa namijenjenog za neposrednu pripremu hrane. Poznato je da meso starijih životinja ima grublju teksturu (zbog veće debljine mišićnih vlakana) i tvrdoću (zbog većeg udjela vezivnog tkiva te zbog većeg broja i veće stabilnosti kovalentnih veza između polipeptidnih lanaca u kolagenu). O bjelančevinama kao **alergenima** više informacija može se pronaći u poglavlju 5. *Sigurnost hrane*. Zastupljenost **esencijalnih aminokiselina** (onih koje ljudski organizam ne može sintetizirati, već ih je potrebno unijeti hranom), određuje biološku vrijednost bjelančevina. Esencijalne aminokiseline uglavnom se nalaze u hrani životinjskog podrijetla te u mahunarkama (soja, grah, leća). Hrana biljnog podrijetla u pravilu ne sadrži sve esencijalne aminokiseline ili ih sadrži u nedovoljnim količinama te su te bjelančevine niže biološke vrijednosti odnosno manje iskoristive u ljudskom organizmu.

3.2.1. ODREĐIVANJE UDJELA UKUPNIH BJELANČEVINA

U proizvodnji i preradi hrane, podatak o udjelu ukupnih bjelančevina često predstavlja korisnu informaciju o sirovini, o tijeku proizvodnog procesa ili o gotovom proizvodu. Primjeri takvih informacija prikazani su [u tablici 3.6](#). Osim toga, za pojedinu hranu koja se stavlja na hrvatsko tržište, granične vrijednosti udjela ukupnih bjelančevina propisane su pravilnicima ([tablica 3.7](#)). Kod isticanja hranjive vrijednosti proizvoda (nutritivna deklaracija), propisano je da se podatak o udjelu ukupnih bjelančevina navodi zadnji u nizu hranjivih tvari, iza masti, ugljikohidrata i šećera.

Tablica 3.6. Primjeri informacija o sirovinama, procesu proizvodnje i gotovim proizvodima koji proizlaze iz podatka o udjelu ukupnih bjelančevina u hrani

| Vrsta informacije | Primjer |
|---|--|
| procjena preradbene i tehnološke kakvoće sirovine | maseni udio ukupnih bjelančevina u pšenici namijenjenoj za dobivanje brašna za pekarstvo služi kao kriterij za razvrstavanje pšenice na tržištu u jedan od u četiri razreda kakvoće: I. osnovne pšenice (> 10,5%), II. krušne pšenice (> 11,5%), III. poboljšivači (> 12,5%) i S. superpoboljšivači (> 13,5%) |
| procjena stupnja dovršenosti proizvodnog procesa | u procesu proizvodnje tvrdih sireva, tijekom dozrijevanja dolazi do hidrolize bjelančevina čime se povećava udio topljivih dušičnih tvari; omjer ukupnih i topljivih dušičnih tvari predstavlja koeficijent zrelosti sireva |
| predviđanje stabilnosti gotovih proizvoda | kod voćnih sokova bjelančevine su nepoželjne jer mogu stvarati talog ili замуćenje bistrih voćnih sokova, a pri povišenim temperaturama (kod pasterizacije) sudjeluju u reakcijama neenzimskog posmeđivanja, tj. izazivaju neželjeno tamnjenje |
| sumnja na moguće patvorenje hrane | odnos vode i ukupnih bjelančevina u svježem mesu biološka je konstanta (približno 4:1) koja vrlo malo ovisi o vrsti, pasmini ili ishrani stoke; veće vrijednosti ukazuju na nedozvoljene postupke povećanja udjela vode u mesu (npr. namakanje komada mesa u vodi, injektiranje vode u mišićno tkivo, ilegalna primjena tireostatika u uzgoju stoke) |
| procjena prehrambene i biološke vrijednosti hrane | veći maseni udio ukupnih bjelančevina pojedinog proizvoda, u usporedbi s drugim proizvodima iz iste skupine hrane, ukazuje na veću prehrambenu i biološku vrijednost tog proizvoda |

Tablica 3.7. Primjeri hrane na hrvatskom tržištu za koju su propisane granične vrijednosti udjela ukupnih bjelančevina

| Vrsta hrane | Maseni udio bjelančevina |
|---------------------------------------|--------------------------|
| obarene kobasice (8) | ≥ 9% ¹ |
| sirovo mlijeko (17) | ≥ 3,0% |
| pšenična klica – mlinski proizvod (7) | > 25% ² |
| pšenica standardne kakvoće (7) | ≥ 11,5% |

¹ Ne odnosi se na ukupne bjelančevine, već na bjelančevine mesa.
² Odnosi se na udio u suhoj tvari.

Tablica 3.8. Faktori za izračunavanje udjela bjelančevina iz udjela dušika

| Vrsta hrane | Udio dušika (%) | Faktor (100/udio dušika) |
|-------------------------|-----------------|--------------------------|
| mlijeko, kazein | 15,7 | 6,37 |
| jaja, meso | 16,0 | 6,25 |
| kukuruz | 16,7 | 6,00 |
| pšenica | 17,2 | 5,83 |
| grašak | 17,5 | 5,70 |
| vezivno tkivo, želatina | 18,0 | 5,55 |

Udio ukupnih bjelančevina najčešće se određuje indirektno, tj. metodama koje se temelje na određivanju udjela dušika u uzorku hrane. Udio bjelančevina izračunava se množenjem udjela dušika s faktorom koji se kreće u rasponu od 5,5 do 6,4, ovisno o vrsti namirnice. Naime, bjelančevine iz različitih izvora razlikuju se po sastavu i zastupljenosti pojedinih aminokiselina. Aminokiseline kao lizin, arginin, histidin, asparagin, glutamin i triptofan daju više dušika od ostalih aminokiselina (sadržan je ne samo u amino skupini već i u bočnom lancu). Stoga faktor za izračunavanje udjela ukupnih bjelančevina u nekoj vrsti hrane ([tablica 3.8](#)) ovisi o prosječnom sadržaju dušika u aminokiselinama te hrane: za bjelančevine s više prethodno spomenutih aminokiselina primjenjuju se niže vrijednosti faktora. Međutim, treba imati na umu da dušik u hrani nije sadržan samo u bjelančevinama. Dio dušika nalazi se u nitratima, nitritima, amonijevim solima, slobodnim aminokiselinama, nukleinskim kiselinama, urei, kreatinu, tiaminu, fosfolipidima i drugim tzv. neproteinskim izvorima dušika. Stoga treba razlikovati pojmove "**sirove bjelančevine**" (podatak koji se odnosi na sveukupni dušik) i "**čiste bjelančevine**" (podatak koji je dobiven metodama koje omogućuju da se odredi samo dušik koji potječe od bjelančevina). Glavne kemijske metode za određivanje dušika u hrani su metoda po Kjeldahlu (vlažno spaljivanje namirnice) i metoda po Dumasu (suho spaljivanje namirnice u struji kisika).

Metoda po Kjeldahlu potječe iz 1883. godine, a razvio ju je njemački pivar Johann Kjeldahl u cilju određivanja bjelančevina u ječmenom sladu. Postupak se odvija u tri koraka, i to: **1.** vlažno spaljivanje uzorka hrane koncentriranom sumpornom kiselinom (tzv. digestija); **2.** destilacija nastalog amonijaka vodenom parom i hvatanje kondenzata u suvišku kloridne kiseline; **3.** titracija preostalog dijela kloridne kiseline lužinom. Tijekom vlažnog spaljivanja dolazi do mineralizacije uzorka, pri čemu dušik u reakciji sa sumpornom kiselinom, uz zagrijavanje, prelazi u amonijev hidrogensulfat, $(\text{NH}_4)\text{HSO}_4$. U cilju potpune mineralizacije organskog dušika, otopini se dodaju sredstva za povećanje temperature vrelišta sumporne kiseline (npr. kalijev ili natrijev sulfat) te katalizatori oksidacije (npr. soli bakra i selena, kalijev permanganat, vodikov peroksid). Budući da je amonijev hidrogensulfat sol formirana od slabe baze i jake kiseline, amonijak se iz ove soli oslobađa dodatkom jake baze u suvišku (obično otopinom natrijevog hidroksida). Na tržištu postoji niz manje ili više automatiziranih uređaja za određivanje dušika i bjelančevina po Kjeldahlu.

Metoda po Dumasu razvijena je sredinom 19. stoljeća, a danas je u primjeni njena automatizirana verzija. Poznata masa uzorka spaljuje se u struji kisika na temperaturi od oko 900 °C pri čemu se oslobađaju CO_2 , H_2O i N_2 . Ugljikov dioksid i voda uklanjaju se prolaskom kroz posebne kolone koje ih apsorbiraju, dok dušik prolazi dalje do kolone na čijem se kraju nalazi detektor termalne provodljivosti. Uređaj treba umjeriti analizom materijala koji ima poznatu koncentraciju dušika, npr. etilendiamintetraoctenom kiselinom (EDTA) kod koje udio dušika u masi iznosi 9,59%.

3.2.2. ODREĐIVANJE UDJELA POJEDINIH BJELANČEVINA

Osim udjela ukupnih bjelančevina, za uspješno vođenje procesa proizvodnje ili provjeru kvalitete i autentičnosti prehrambenih proizvoda, u određenim je slučajevima važno i poznavanje udjela pojedinih bjelančevina u hrani, a neki od primjera navedeni su u [tablici 3.9](#). Pojedine bjelančevine mogu se iz smjese bjelančevina (tj. iz ekstrakta uzorka hrane ili izravno iz uzorka hrane) izdvojiti na temelju razlika u pojedinim svojstvima, metodama koje su prikazane u [tablici 3.10](#).

Tablica 3.9. Primjeri informacija o sirovinama, procesu proizvodnje i gotovim prehrambenim proizvodima koji proizlaze iz podatka o udjelu pojedinih bjelančevina u hrani

| Vrsta informacije | Primjeri |
|--|---|
| pokazatelji kakvoće sirovine ili gotovog proizvoda | <p><u>gluten* u tijestu od pšeničnog ili raženog brašna</u> (ukazuje na prikladnost brašna za pekarske proizvode: veći udio glutena rezultirat će kruhom većeg volumena te bolje šupljikavosti i elastičnosti sredine)</p> <p><u>kazein u mlijeku</u> (sirni gruš nastaje koagulacijom kazeina, ali ne i bjelančevina seruma mlijeka; mlijeko s većim udjelom kazeina imat će veću iskoristivost u proizvodnji sira)</p> <p><u>kolagen u mljevenom mesu</u> (ukazuje na udio vezivnog tkiva u proizvodu; za goveđe mljeveno meso propisana je granična vrijednost od $\leq 15\%$ kolagena u bjelančevinama mesa, a za mljeveno meso koje sadrži svinjetinu $\leq 18\%$)</p> |
| markeri termičke obrade hrane | <u>bjelančevine seruma u steriliziranom mlijeku</u> (sterilizacijom mlijeka može se izgubiti i do 70% bjelančevina seruma iz sirovog mlijeka; veća osjetljivost na povišenu temperaturu od kazeina proizlazi iz brojnih disulfidnih mostova kojima je polipeptidni lanac bjelančevina seruma povezan u globularnu strukturu; udio bjelančevina seruma ukazuje na intenzitet termičke obrade mlijeka) |
| markeri podrijetla hrane s obzirom na životinjsku ili biljnu vrstu | <p><u>albumini mekih pšenica u tjestenini</u> (u pojedinim zemljama EU tjesteninu je dozvoljeno proizvoditi isključivo od krupice durum pšenice; meke pšenice sadrže određene specifične albumine; elektroforezom proteinskog ekstrakta moguće je utvrditi udio od 1% meke pšenice u tjestenini)</p> <p><u>kazein kravljeg mlijeka u ovčjem siru</u> (α_s frakcija kazeina kravljeg mlijeka ima različita elektroforetska svojstva u odnosu na α_s frakciju kazeina ovčjeg ili bivoličjeg mlijeka; nedeklarirani dodatak kravljeg mlijeka, koje je jeftinija sirovina, u ovčje ili bivoličje mlijeko namijenjeno proizvodnji sira predstavlja patvorenje hrane)</p> |
| prisutnost bjelančevina s alergenim djelovanjem | kikiriki, jaja, mlijeko, soja |
| * Gluten je umrežena proteinska struktura koja nastaje povezivanjem polipeptidnih lanaca gliadina i glutenina za vrijeme izrade tijesta od pšeničnog ili raženog brašna. | |

Osim navedenog u tablici, prisutnost pojedinih bjelančevina u hrani može se utvrditi i imunološkim testovima (za što su potrebna antitijela specifična upravo za tu bjelančevinu, pri čemu kompleks antitijelo-bjelančevina daje određeni odaziv koji se može uočiti ili mjeriti), te kromatografskim određivanjem sastava aminokiselina (npr. za određivanje udjela kolagena u mesnim prerađevinama potrebno je odrediti udio hidropsiprolina, tj. aminokiseline karakteristične za kolagen i pomnožiti ga faktorom 8).

Tablica 3.10. Metode razdvajanja pojedinih bjelančevina iz smjese na temelju razlika u njihovim svojstvima (prema 18)

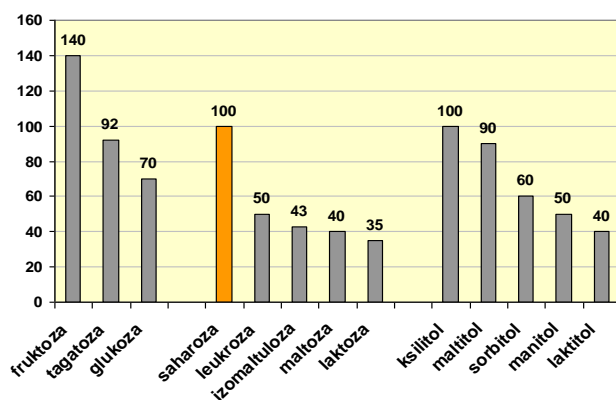
| Svojstva | Metoda razdvajanja |
|--|--|
| veličina molekule (Stokesov radijus) | <u>dijaliza</u> (propuštanje otopine bjelančevina kroz polupropusnu membranu) <u>ultrafiltracija</u> (propuštanje otopine bjelančevina kroz polupropusnu membranu uz primjenu tlaka) <u>gel filtracija u koloni</u> s umreženim polimernim materijalom (engl. <i>size exclusion chromatography</i> ; manje bjelančevine zapnu u pore materijala i duže se zadrže u koloni od velikih) |
| osjetljivost prema kiselinama i lužinama | parcijalno taloženje kod mlijeka: <ul style="list-style-type: none"> - kazein se istaloži octenom kiselinom kod 40–42 °C - albumini se istalože zagrijavanjem preostalog filtrata pri višim temperaturama - globulini se istalože u lužnatoj sredini dodatkom MgSO₄ u preostali filtrat |
| topljivost u vodenim otopinama | <u>isotavljanje</u> : dodatak soli, npr. (NH ₄) ₂ SO ₄ , NaCl ili KCl u vodenu otopinu smjese bjelančevina – taloženje i centrifugiranje manje topljivih bjelančevina <u>ispiranje otopinom soli</u> (npr. ispiranje topljivih bjelančevina i škroba iz tijesta u cilju određivanja sadržaja glutena) <u>izoelektrično taloženje</u> : podešavanje pH otopine na vrijednost izoelektrične točke one bjelančevine koja se želi izdvojiti (primjer primjene u proizvodnji: dobivanje sojinih proteinskih izolata) <u>frakcioniranje otapalima</u> : dodatak etanola ili acetona u ohlađenu vodenu otopinu smjese bjelančevina |
| adsorpcijska svojstva | <u>propuštanje otopine bjelančevina</u> u puferu određenog pH i/ili ionske jakosti <u>kroz kolone za ionsku izmjenu</u> : stacionarna faza s anionima ili kationima; eluiranje zadržanih bjelančevina s puferom koji omogućava njihovo otpuštanje sa stacionarne faze <u>propuštanje kroz kolone za afinitetnu kromatografiju</u> : stacionarna faza s kovalentno vezanim specifičnim ligandima; eluiranje zadržanih bjelančevina s puferom koji omogućava otpuštanje; |
| naboj | <u>elektroforeza</u> : brzina kretanja pojedinih bjelančevina kroz nosač na čijim krajevima postoji razlika električnog potencijala, ovisi o veličini naboja <u>izoelektrično fokusiranje</u> : elektroforeza upotunjena s pH gradijentom na nosaču – pojedine bjelančevine prestaju se kretati u el. polju kad na nosaču naiđu na pH zonu koja odgovara njihovoj izoelektričnoj točki |

3.3. UGLJIKOHIDRATI

Ugljikohidrati su u najvećoj mjeri prisutni u hrani biljnog podrijetla, što je razumljivo s obzirom na to da ih biljke mogu stvarati fotosintezom. Naziv ugljikohidrati povijesnog je karaktera jer se isprva smatralo da se radi o hidratima ugljika (opća formula C_n × nH₂O). Kasnije se utvrdilo da postoje ugljikohidrati koji nemaju takvu opću formulu, kao i da postoje organske molekule upravo s tom općom formulom, a

koje nisu ugljikohidrati. U hrani se ugljikohidrati javljaju kao samostalne molekule, ali i fizički udružene odnosno kemijski vezane s drugim molekulama (npr. kovalentnim vezama u glikolipidima i glikoproteinima). Samostalne molekule svrstavaju se prema veličini u: **a)** monosaharide (s 3 do 6 atoma ugljika); **b)** oligosaharide (od 2 do 10 jedinica monosaharida); **c)** polisaharide (> 10 jedinica monosaharida, u pravilu od nekoliko stotina do nekoliko tisuća).

Monosaharidi koji se javljaju u hrani uglavnom su molekule s 5 i 6 atoma ugljika (pentoze i heksoze), vrlo rijetko nalazimo trioze (3 atoma ugljika) i tetraze (4 atoma ugljika). Od pentoza prevladavaju riboza, arabinoza i D-ksiloza. Od heksoza najzastupljenije su D-glukoza, D-fruktoza, D-manoza te D-galaktoza. Udio glukoze i fruktoze u voću i povrću u pravilu je podjednak. Izuzetak su mandarine, jabuke i kruške koje uobičajeno imaju 3 do 4 puta veći udio fruktoze u odnosu na glukozu, kao i rajčice koje imaju dvostruko veći udio fruktoze. Među **disaharidima**, tj. oligosaharidima s 2 jedinice monosaharida, prevladavaju saharoza, maltoza i laktoza ([tablica 3.11](#)). U čistom stanju monosaharidi i disaharidi uglavnom su čvrsti kristali, slatkog okusa, dobro su topljivi u vodi i poznati su pod nazivom **šećeri**. U prehrambenim industrijama, osim zbog slatkog okusa, upotrebljavaju se i zbog sposobnosti stvaranja viskoznosti otopina (npr. u voćnim sirupima i osvježavajućim pićima), zbog higroskopnosti i zadržavanja vlažnosti te svježine proizvoda (npr. kod



Slika 3.7. Relativna slatkoća ugljikohidratnih sladila u odnosu na saharozu kao standard (prema [19](#))

marcipana i guma za žvakanje), zbog sniženja aktiviteta vode (npr. u džemovima i ušećerenom voću) te ometanja kristalizacije vode kod zamrzavanja hrane (npr. u ledenim desertima). Usporedba slatkoće pojedinih ugljikohidratnih sladila, u odnosu na saharozu kao standard, prikazana je na [slici 3.7](#). Uočava se da fruktoza ima dvostruko veću moć slađenja od glukoze i za 40% veću od saharoze, dok je saharozu najslađa među disaharidima. Prilikom označavanja hranjive vrijednosti nekog proizvoda, obavezno je nakon podatka o ugljikohidratima navesti i udio šećera.

Tablica 3.11. Monosaharidi i disaharidi u hrani

| Šećer | Sastavljen od | Glikozidni vez | Prisutnost u hrani | Reducirajuća svojstva |
|------------|---------------------|----------------|--|-----------------------|
| riboza | 5 atoma ugljika | - | u nukleinskim kiselinama i koenzimima | da |
| arabinoza | | | u gumiarabici, pektinima, hemicelulozi, pentozanima | |
| D-ksiloza | | | u ksilanima iz lignificiranih dijelova biljke; u pankreasu i jetri | |
| D-glukoza | 6 atoma ugljika | | u voću, povrću, krvi | |
| D-fruktoza | | | u voću i povrću | |
| D-manoza | | | u glikoproteinima i polisaharidima | |
| saharozu | glukoze i fruktoze | 1 → 2-β | u šećernoj repi, šećernoj trski, voćnim prerađevinama i konditorskim proizvodima | ne |
| maltoza | 2 glukoze | 1 → 4-α | u ječmenom sladu; u škrobnim sirupima | da |
| laktoza | glukoze i galaktoze | 1 → 4-β | u mlijeku | |

Polioli ili šećerni alkoholi dobivaju se iz saharida, redukcijom karbonilne skupine u alkoholnu, pa tako nastaju sorbitol (iz glukoze), manitol (iz manoze), ksilitol (iz ksiloze), maltitol (iz maltoze), laktitol (iz laktoze). Njihova relativna slatkoća kreće se u rasponu od 40 do 100 u odnosu na saharozu ([slika 3.7](#)). Imaju fizičko-kemijska svojstva slična saharozu (kod proizvoda se postiže sličan volumen, tekstura i konzistencija proizvoda), ali i neka specifična svojstva zbog kojih služe kao zamjena za šećer: **a)** niska energetska vrijednost – od samo 1,6 kcal/g (manitol) do 2,6 kcal/g

(sorbitol); **b**) stabilnost prema visokim temperaturama (nemaju karbonilnu skupinu pa ne sudjeluju u Maillardovim reakcijama); **c**) otapanjem u slini izazivaju osjećaj hlađenja u ustima (reakcija otapanja je endotermna, pojava je poželjna kod npr. tvrdih bombona i guma za žvakanje); **d**) nisu podložni razgradnji bakterijama u usnoj šupljini (ne izazivaju karijes); **e**) nepotpuno se apsorbiraju iz tankog crijeva (doprinos unosu energije u organizam time je dodatno smanjen). Konzumirani u većim količinama mogu izazvati nadutost i proljev (zbog mikrobne razgradnje u debelom crijevu), pa je na hrani koja sadrži više od 10% dodanih poliola obavezno istaknuti upozorenje "prekomjerna konzumacija može imati laksativni učinak". Kod označavanja hranjive vrijednosti proizvoda, udio poliola nije obavezno, ali je moguće navesti nakon podatka o udjelu šećera.

Oligosaharidi s 3 i više jedinica monosaharida odlikuju se nižom relativnom slatkoćom u odnosu na saharozu (vrijednosti u rasponu od 30 do 70). U pravilu nisu podložni djelovanju enzima u usnoj šupljini i crijevima. Primjeri takvih oligosaharida su: **a**) fruktooligosaharidi (sastavljeni od 3 do 7 molekula fruktoze, prisutni u korijenu cikoriije, luku, poriluku, ječmu, šparogi, banani ili korijenu čičoke (*Helianthus tuberosus*); **b**) galaktooligosaharidi (sastavljeni od 3 do 7 molekula galaktoze s glukozom na kraju lanca, prisutni u mlijeku te u fermentiranim mliječnim proizvodima gdje mogu nastati pod utjecajem bakterijske β -D-galaktozidaze; **c**) sojini oligosaharidi (sastavljeni od galaktoze, glukoze i fruktoze: trisaharid rafinoza i tetrasaharid stahioza); **d**) melecitoza (trisaharid sastavljen od glukoze i fruktoze, prisutan u medljikovcu). Ovi oligosaharidi dolaze do debelog crijeva nerazgrađeni, gdje mogu biti metabolizirani od strane crijevne mikroflore. Smatra se da mogu selektivno stimulirati rast i aktivnost korisnih crijevnih bakterija iz rodova *Bifidobacteria* i *Lactobacillus*. Međutim, konzumirani u većim količinama mogu potaknuti prekomjerni crijevni rast bakterija, s nizom neželjenih posljedica (nadutost, dijareja, refluks želučane kiseline, malapsorpcija vitamina i minerala i dr.).

Tablica 3.12. Primjeri polisaharida iz hrane različitog podrijetla

| Podrijetlo | Predstavnici | Izvor | Monomerne komponente |
|-------------------------|-------------------------------|---|---|
| ekstrakti morskih trava | alginati | smeđe alge | manuronska i glukuronska kiselina |
| | agar | crvene alge | galaktoza, uronske kiseline |
| | karagenani | crvene alge | galaktoza |
| više biljke | celuloza | stanične stjenke u svim dijelovima viših biljaka | glukoza |
| | hemiceluloza | stanične stjenke u svim dijelovima viših biljaka | ksiloza, arabinoza, manosa, galaktoza, uronske kiseline |
| | škrob | sjemenke pojedinih biljaka, korijenje i gomolji | glukoza |
| | pektini | plodovi viših biljaka (jabuke, citrusi) | galakturonska kiselina |
| | inulin | korijen cikoriije, jesenski korijen maslačka | fruktoza, terminalna glukoza |
| | gume i sluzi | sjemenke te izlučevine stabala ili korijenja pojedinih biljaka | galaktoza, manosa, ksiloza, fukoza, arabinoza, manosa |
| gljive i lišajevi | β -D-glukani | gljive <i>shii-take</i> (lentinani) i <i>suehiro-take</i> (shizofilani) | glukoza |
| | β - i α -glukani | islandski lišaj (lihenani i izolihenani) | glukoza |
| mikroorganizmi | ksantani | metaboliti bakterije <i>Xanthomas campestris</i> | glukoza, manosa, glukuronska kiselina |
| životinjska tkiva | glikogen | stanice jetre i aktivnih mišića | glukoza |
| | kitin | oklopi kukaca i ljuštore morskih životinja | aminošećer 2-acetamido-2-deoksi-D-glukoza |
| sintetičko | polidekstroza | | glukoza, sorbitol |

Polisaharidi mogu biti homogeni (sastavljeni od jedne vrste monomernih jedinica) ili heterogeni (sastavljeni od različitih vrsta monomernih jedinica) te ravnolančani, razgranati, sa slobodnim ili međusobno povezanim lancima. U [tablici 3.12](#) prikazani su predstavnici polisaharida iz hrane različitog podrijetla. Kod biljaka i životinja mogu imati različite biološke funkcije, a najčešće su to: **a)** pohranjivanje energije u biljnim ili životinjskim tkivima (amilaza, amilopektin, inulin, glikogen); **b)** izgradnja i postizanje čvrstoće staničnih stijenki (celuloza, hemiceluloza, pektin); **c)** zacjeljivanje

oštećenih dijelova biljaka (npr. arapska guma koja se izlučuje iz stabla akacije ili tragakant guma iz korijena više vrsti mahunarki roda *Astragalus*); **d**) zadržavanje vode i zaštita koloida od koagulacije (npr. algalni polisaharidi, sluzi iz endosperma sjemenki rogača ili epiderme sjemenki buhačice (*Plantago psyllium*), dunje ili lana); **e**) izgradnja ljuštura morskih životinja i oklopa kukaca (kitin). Većina polisaharida (izuzetak čine amiloza, amilopektin i glikogen) nije probavljiva za čovjeka i ta se skupina tvari uobičajeno naziva **prehrambenim vlaknima**³. Ovoj skupini tvari pridružen je i neugljikohidratni polimer lignin, koji je sastavni dio staničnih stijenki te je stoga redoviti pratitelj celuloze, hemiceluloze i pektina. Promjene kojima prehrambena vlakna podliježu tijekom prolaska kroz probavni trakt ovise o njihovoj topljivosti u vodi. Budući da to ujedno određuje i njihova fiziološki funkcionalna svojstva, uobičajeno je posebno razmatrati netopljiva i topljiva prehrambena vlakna.

Netopljiva prehrambena vlakna (celuloza, hemiceluloza, neprobavljiv škrob) u debelom crijevu vežu na sebe veliku količinu vode⁴, pri čemu bubre, povećavaju volumen stolice te potiču crijevnu pokretljivost. Manjim dijelom, ova prehrambena vlakna mogu podlijeći mikrobnj razgradnji u crijevima. Specifičnu skupinu netopljivih prehrambenih vlakana čini neprobavljiv ili rezistentan škrob, koji je prisutan ili se pojavljuje u sljedećim slučajevima: **a**) kad su škrobna zrnca obavijena nekom fizičkom barijerom (npr. nalaze se unutar stanične strukture hrane, kao kod kuhanog cjelovitog zrna žitarica); **b**) kad se radi o strukturi škroba prisutnoj u pojedinoj sirovoj i nedozreloj hrani (npr. u sirovom krumpiru i nedozrelim bananama); **c**) kad dođe do retrogradacije⁵ škroba u hrani koja se termički obrađuje, a zatim konzumira hladna (npr. salate od krumpira, tjestenine ili graha); **d**) kad se radi o kemijski, fizički ili enzimski modificiranim škrobovima.

³ U propisima o hrani umjesto pojma "prehrambena vlakna" navodi se pojam "vlakna".

⁴ Glikozilne jedinice polisaharida imaju prosječno tri hidroksilne skupine koje mogu vezati vodu.

⁵ Tijekom kuhanja, voda ulazi u škrobna zrnca koja postupno bubre i konačno pucaju, zbog izlaska amiloze i amilopektina u otopinu nastaje gel, pri temperaturama od 50 do 70 °C (pojava želatinizacije); hlađenjem dolazi do približavanja polisaharidnih lanaca (osobito amiloze) i njihovog povezivanja vodikovim mostovima, uslijed čega dio vode biva istisnut te gel očvrstne i poprimi kristalnu strukturu (pojava retrogradacije).

Topljiva prehrabena vlakna (pektini, inulin, amiloza, β -glukani, gume, sluzi, algalni polisaharidi, ksantani, polidekstroza) otapanjem u vodi stvaraju strukturu gela te su podložna mikrobnj razgradnji u crijevima. Pritom nastaju kratkolančane masne kiseline (octena, propionska i maslačna), koje su s jedne strane važne jer mogu poslužiti kao izvor energije, a s druge strane potiču obnavljanje sluznice debelog crijeva. Međutim, konzumiranje velikih količina prehrabnih vlakana može potaknuti prekomjerni rast crijevnih bakterija, kao i u slučaju neprobavljivih oligosaharida.

Topljiva prehrabena vlakna, zbog sposobnosti vezanja vode i stvaranja strukture gela, upotrebljavaju se i kao prehrabni aditivi, tj. sredstva za želiranje i zgušnjavanje. U tu svrhu služe: **a)** prehrabna vlakna izdvojena iz prirodnih sirovina (npr. alginati, agar i karagenani iz morskih algi, guar guma iz sjemenki mahunarke *Cyamopsis tetragonoloba*, lokust guma iz sjemenki rogača, arapska guma iz stabla akacije, tragakant guma iz korijena mahunarki roda *Astragalus*); **b)** prehrabna vlakna dobivena od mikroorganizama (npr. ksantani); **c)** prehrabna vlakna dobivena modifikacijom celuloze (hidroksipropilmetilceluloza, karboksimetilceluloza, metilceluloza, primjerice).

Za pojedina prehrabna vlakna postoji mogućnost isticanja zdravstvenih tvrdnji na hrani koja ih sadrži u propisanom udjelu, kao što su: **a)** doprinose povećanju fekalne mase (vlakna pšeničnih mekinja, ječma i zobi); **b)** doprinose ubrzanju prolaska sadržaja kroz crijeva (vlakna pšeničnih mekinja); **c)** doprinose normalnoj funkciji crijeva (vlakna raži); **d)** doprinose smanjenju porasta glukoze u krvi poslije obroka (arabinoksilan iz pšeničnih klica, β -glukani iz zobi i ječma, hidroksipropilmetilceluloza, neprobavljiv škrob i pektini); **e)** doprinose održavanju normalne razine kolesterola u krvi (kitozan⁶, glukomanan konjak⁷, hidroksipropilmetilceluloza, pektini). Kod označavanja hranjive vrijednosti proizvoda, udio prehrabnih vlakana nije obavezno, ali je moguće navesti nakon podatka o udjelu šećera.

⁶ Kitozan je polisaharid dobiven djelomičnom deacetilacijom kitina uslijed tretiranja ljuštura morskih životinja natrijevom lužinom.

⁷ Polisaharid konjak sastavljen je od glukoze i manoze, a dobiva se iz gomolja biljke konjak, *Amorphophallus konjac*.

3.3.1. ODREĐIVANJE ŠEĆERA U HRANI

Maseni udio šećera u hrani u nekim je slučajevima propisan pravilnicima, kao kod meda, likera i vina (tablica 3.13). U proizvodnji vina važno je poznavati koncentraciju šećera u grožđu odnosno moštu, jer je na temelju toga moguće predvidjeti budući volumni udio alkohola u vinu (alkoholnim vrenjem iz 1 g glukoze ili fruktoze nastaje 0,6 mL alkohola). Kod voćnih prerađevina nema graničnih vrijednosti za udio ukupnih šećera, ali je ograničen udio šećera u masi upotrijebljenog voća (npr. kod pekmeza najviše 25%) ili u masi gotovog proizvoda (npr. kod voćnih nektara najviše 20%). Udio šećera u prehrambenom proizvodu navodi se u okviru osnovne varijante nutritivne deklaracije, neposredno nakon podatka o udjelu ukupnih ugljikohidrata.

Tablica 3.13. Udio šećera – primjeri propisanih graničnih vrijednosti kod pojedinih prehrambenih proizvoda

| Prehrambeni proizvod | Šećer | Udio |
|--|--------------------------|----------------|
| cvjetni med (9) | zbroj glukoze i fruktoze | ≥ 60 g/100 g |
| medljikovac ¹ | | ≥ 45 g/100 g |
| med općenito | saharozna | ≤ 5 g/100 g |
| med bagrema, lucerne, slatkovine, eukaliptusa i agruma | | ≤ 10 g/100 g |
| med lavande | | ≤ 15 g/100 g |
| liker od trešanja/višanja (20) | invertni šećer | ≥ 70 g/L |
| liker od encijana | | ≥ 80 g/L |
| likeri općenito | | ≥ 100 g/L |
| krem likeri | | ≥ 250 g/L |
| Zadarski maraskino | | 300–360 g/L |
| mošt za proizvodnju vina ² (21) | šećer | ≥ 14,2 g/100 g |
| suho vino | neprevreli šećer | ≤ 4,0 g/L |
| polusuho vino | | 4,1–12,0 g/L |
| poluslatko vino | | 12,1–50,0 g/L |
| slatko vino | | > 50,0 g/L |

¹ Med koji pčele dobivaju od medne rose - izlučevina kukaca (*Hemiptera*) koji žive na živim dijelovima biljaka ili od sekreta živih dijelova biljaka.

² U pravilniku (21) vrijednost je iskazana stupnjevima Oechslea (≥ 64 °Oe).

Pripremni koraci u određivanju šećera obuhvaćaju njihovu ekstrakciju iz hrane (ovisno o tipu hrane) te pročišćavanje ekstrakta (ovisno o tipu analize koja će se provesti). Ekstrakcija je nužna kod čvrstih, polučvrstih, kremastih proizvoda ili onih sastavljenih od više faza. Kod homogenih tekućina (npr. vino, sokovi, mlijeko) ekstrakcija nije potrebna. Čvrstu hranu u pravilu treba osušiti pri niskim

temperaturama (da se izbjegne karamelizacija), usitniti (da se omogući potpuniji kontakt hrane i otapala), ukloniti masti organskim otapalima i na kraju ukloniti otapalo. Iz tako pripremljenog odmašćenog uzorka šećeri se mogu ekstrahirati polarnim otapalom. Jedan od najčešće korištenih postupaka sastoji se u kuhanju u 80%-tnoj vodenoj otopini etanola. Monosaharidi, disaharidi i oligosaharidi topljivi su u etanolnoj otopini, dok su bjelančevine, polisaharidi i biljna vlakna netopljivi. U etanolnu otopinu, međutim, mogu prijeći i neke druge polarne tvari (npr. aminokiseline, organske kiseline, pigmenti, vitamini, minerali, fenoli i sl.) koje mogu interferirati u određivanju šećera. Ove tvari mogu se ukloniti dodatkom tvari za taloženje (najčešće su to soli teških metala, npr. olovov(II) acetat) ili propuštanjem otopine kroz kolone s ionskim izmjenjivačima (monosaharidi, disaharidi i oligosaharidi prolaze kroz takve kolone jer su nenabijene tvari).

Šećeri se u pročišćenom ekstraktu ili tekućem uzorku mogu odrediti fizičkim, kemijskim, kromatografskim, enzimskim i imunološkim metodama.

3.3.1.1. FIZIČKE METODE ODREĐIVANJA ŠEĆERA U HRANI

U fizičke metode ubrajaju se određivanja šećera u otopinama na temelju mjerenja indeksa refrakcije, gustoće, zakretanja linije polariziranog svjetla ili spektara u bliskom infracrvenom području.

Mjerenje indeksa refrakcije. Zraka svjetlosti pri prolazu iz zraka (optički rjeđeg sredstva) u bistru otopinu šećera (optički gušće sredstvo) lomi se pod određenim kutem. Kod konstantne standardne temperature (20 °C) i valne duljine (D linija natrijevog spektra; 589,3 nm) kut loma ovisi o koncentraciji šećera u otopini. Omjer sinusa kuta upada (u) i kuta loma (l) zrake svjetlosti je indeks refrakcije, a mjeri se refraktometrom po Abbeu. Radi se o brzom i jednostavnoj metodi kod koje je dovoljno na optički dio refraktometra staviti nekoliko kapi otopine šećera te u vidnom polju tražiti graničnu liniju između svijetlog i tamnog dijela. Metoda se najčešće primjenjuje za brzo (iako samo orijentacijsko) određivanje udjela šećera u moštu, sirupima, medu (vodena otopina), marmeladi i koncentratu rajčice (profiltrirana suspenzija) i sl. U tu svrhu koriste se ručni refraktometri s

prilagođenom skalom na kojoj se umjesto indeksa refrakcije može očitati postotni udio šećera ili stupnjevi Brix⁸ ([slika 3.8](#)).



Slika 3.8. Ručni refraktometar za mjerenje udjela šećera u voću ([22](#))

Mjerenje gustoće otopine. Jedan od načina mjerenja gustoće otopine je primjenom areometara (denzimetara ili gustomjera). Dubina uranjanja areometra u otopinu ovisi o temperaturi otopine (mjerenja se provode kod temperature na kojoj je areometar baždaren) i koncentraciji šećera (što je veća koncentracija, to areometar manje uranja u otopinu). Na skali areometra očitava se vrijednost do koje je

Tablica 3.14. Specifični kut zakretanja polarizirane svjetlosti otopina pojedinih šećera (1 g/mL)

| Šećer | Specifični kut |
|-------------------------|----------------|
| glukoza (dekstroza) | +52,3° |
| fruktoza (levuloza) | -92,3° |
| invertni šećer (invert) | -40,0° |
| saharoza | +66,5° |
| laktoza | +55,3° |
| maltoza | +137,0° |
| dekstrin | +195,0° |
| škrob | +196,0° |

areometar uronio, a ona može biti iskazana u g/L ili drugim jedinicama. Najčešće služi za određivanje šećera u moštu, sokovima i pićima. Za mjerenje šećera u moštu često se upotrebljava Oechsleov moštomjer (skala u °Oe; npr. 120 °Oe odgovara gustoći od 1120 g/L) ili moštomjer po Babou (skala u g/100 g).

Polarimetrijsko određivanje. U molekuli šećera postoje asimetrični atomi ugljika zbog kojih su šećeri optički aktivni. Optička aktivnosti je sposobnost zakretanja ravnine polariziranog svjetla na desnu (+) ili lijevu (-) stranu, za točno poznati kut zakretanja. Specifični kut zakretanja predstavlja kut za koji neka otopina, koncentracije 1 g/mL

⁸ 1° Brix odgovara 1 g otopljene tvari u 100 g otopine.

otopljene tvari, mjereno u cijevi duljine 10 cm, kod 20 °C, zakreće D liniju natrijevog spektra (589,3 nm). Specifični kut zakretanja karakterističan je za svaki pojedini šećer, po brožanoj vrijednosti i po smjeru zakretanja ([tablica 3.14](#)). Specifični kut zakretanja glukoze je +52,3° (glukoza je poznata i pod nazivom dekstroza, zbog zakretanja u desnu stranu), fruktoze –92,3° (fruktoza je poznata i pod nazivom levuloza, zbog zakretanja u lijevu stranu), a saharoze +66,5°. Hidrolizom saharoze nastaje tzv. invertni šećer (smjesa glukoze i fruktoze u podjednakim omjerima). U smjesi ove vrijednosti bivaju kompenzirane (+52,3° – 92,3° = –40,0°), pa otopina saharoze tijekom hidrolize postupno mijenja smjer zakretanja iz desne u lijevu stranu. Upravo zbog te inverzije smjera zakretanja ravnine polariziranog svjetla, otopina smjese glukoze i fruktoze u jednakim omjerima dobila je naziv invertni šećer ili invert. U praktičnoj primjeni, koncentracija šećera izračunava se dijeljenjem očitane vrijednosti kuta zakretanja na polarimetru sa specifičnim kutom zakretanja šećera koji se određuje i duljinom puta zrake svjetlosti (tj. duljinom polarimetarske cijevi koja je napunjena otopinom šećera). Metodu je moguće primijeniti samo kada se radi o otopini jednog šećera poznatog identiteta, tj. metoda se ne može primijeniti na određivanje koncentracije smjese različitih šećera. U praksi se najčešće koristi za određivanje saharoze u pojedinim fazama proizvodnje šećera u šećeranima ili za određivanje laktoze u serumu mlijeka.

3.3.1.2. KEMIJSKE METODE ODREĐIVANJA ŠEĆERA U HRANI

Kemijske metode određivanja šećera prvenstveno se temelje na reducirajućim svojstvima šećera, tj. na sposobnosti redukcije iona metala iz vrućih alkalnih otopina soli metala. Ovo svojstvo imaju samo oni šećeri koji u molekuli imaju slobodnu poluacetalnu ili keto skupinu (tj. svi monosaharidi i neki od disaharida, [tablica 3.11](#)). Disaharidi kod kojih je glikozidna veza nastala između dviju poluacetalnih oksidrilnih skupina (kao u saharozi), nemaju reducirajućih svojstava (poluacetalne ili keto skupine blokirane su u glikozidnoj vezi). Disaharidi kod kojih je u glikozidnoj vezi angažirana samo jedna poluacetalna oksidrilna skupina (kao kod maltoze i laktoze) posjeduju reducirajuća svojstva.

Tipičan reagens za određivanje reducirajućih šećera je Fehlingov reagens: otopina Fehling A sadrži Cu^{2+} ione (iz CuSO_4), otopina Fehling B sadrži NaOH (koji daje alkalnu sredinu) te natrijev kalijev tartarat (koji omogućuje održavanje Cu^{2+} iona u otopini, u suprotnom bi zbog bazične sredine došlo do flokulacije u obliku $\text{Cu}(\text{OH})_2$). Reducirajući šećeri se uz zagrijavanje oksidiraju i pod strogo kontroliranim uvjetima dovode do sljedeće reakcije: R-CHO (šećer) + 2Cu^{2+} + $4 \text{OH}^- \rightarrow \text{R-COOH}$ + $2 \text{H}_2\text{O}$ + Cu_2O (crvenosmeđi talog). Koncentracija šećera u otopini može se odrediti: **a)** gravimetrijski (npr. metoda po Munson-Walkeru); **b)** titrimetrijski (npr. metoda po Lane-Eynonu ili jodometrijska metoda po Luff-Schoorlu); ili **c)** kolorimetrijski (npr. metoda po Anthronu). Budući da reakcija nije stehiometrijska, koncentraciju šećera treba odrediti ili pomoću baždarne krivulje dobivene s otopinama poznatih koncentracija reducirajućih šećera, ili primjenom tablica odnosno empirijskih jednadžbi priloženih uz opisani postupak, kojeg se u tom slučaju treba striktno pridržavati.

Metoda po **Munson-Walkeru** temelji se na određivanju mase taloga Cu_2O koji nastaje u reakciji šećera s komponentama Fehlingovog reagensa. Talog se od otopine odvaja filtracijom kroz filtarski lončić propisane poroznosti te ispire i suši do konstantne mase.

Metoda po **Lane-Eynonu** može se primijeniti kod vina, seruma mlijeka i sličnih otopina reducirajućih šećera. Vinom ili serumom mlijeka titrira se točan volumen Fehlingovih otopina A i B (na taj je način količina Cu^{2+} iona točno definirana) uz metilen plavo kao indikator, u stanju ključanja. Šećeri tijekom titracije postupno reduciraju Cu^{2+} ione, a prva kap vina ili seruma mlijeka u suvišku dovodi do redukcije indikatora, koji se obezboji.

U metodi po **Luff-Schoorlu** upotrebljava se Luffova otopina kao reagens (izvor Cu^{2+} iona i u ovom je slučaju CuSO_4 , alkalnu sredinu umjesto NaOH daje Na_2CO_3 , dok Cu^{2+} ione u otopini umjesto natrijevog kalijevog tartarata održava natrijev citrat). Luffov reagens više je specifičan za šećere od Fehlingovog jer reagira samo s aldozama i

ketozama, dok Fehlingov reagens može reagirati i s ostalim reducirajućim tvarima u otopini. Ioni Cu^{2+} moraju u reakciji biti u suvišku da bi se mogli odrediti jodometrijski.

Udio saharoze, koja nije reducirajući šećer, može se odrediti metodama po Munson-Walkeru, Lane-Eynonu i Luff-Schoorlu tako da se izvrši kiselinska hidroliza (npr. kloridnom kiselinom uz grijanje pri $70\text{ }^{\circ}\text{C}$) pri čemu nastaje invert. Razlika u rezultatu s kiselinskom hidrolizom i bez nje, pomnožena s faktorom 0,95, predstavlja udio saharoze u uzorku (1 g invertnog šećera odgovara 0,95 g saharoze, tj. 342 g saharoze + 18 g H_2O \rightarrow 360 g glukoze + fruktoze).

U metodi po **Anthronu** šećeri iz uzorka reagiraju s Anthronovim reagensom kuhanjem u kiseloj sredini (dodatak H_2SO_4), uz nastajanje zelenoplave boje čiji se intenzitet nakon hlađenja mjeri pri 620 nm. Zbog snažnog oksidacijskog učinka H_2SO_4 , na ovaj način bivaju obuhvaćeni i reducirajući i nereducirajući šećeri.

Općenito, redukcijske metode vrlo su nespecifične (redukciju Cu^{2+} iona mogu izazvati i druge reducirajuće tvari u otopini). Budući da na rezultat može utjecati i niz dodatnih čimbenika (koncentracija reagensa, pH otopine, koncentracija i vrsta šećera u uzorku, trajanje reakcije i dr.), u provedbi analize potrebno je striktno se držati propisanog postupka ([18](#)).

3.3.1.3. KROMATOGRFSKE TEHNIKE ODREĐIVANJA ŠEĆERA U HRANI

Više informacija o pojedinačnim šećerima i njihovim međusobnim odnosima u hrani može se dobiti kromatografskim tehnikama – tankoslojnom, plinskom ili tekućinskom kromatografijom. Razdvajanje pojedinih šećera iz smjese ostvaruje se zahvaljujući njihovim međusobnim razlikama u polarnosti, dimenzijama molekule ili koeficijentu raspodjele između stacionarne i pokretne tekuće faze. Kod **plinske kromatografije**, hidroksilne skupine šećera iz pročišćenog ekstrakta ili uzorka potrebno je prethodno derivatizirati silirajućim reagensima⁹ (silirani derivati su

⁹ Siliranje je zamjena jednog aktivnog vodika iz skupina u organskim molekulama kao što su $-\text{OH}$, $-\text{SH}$ ili $-\text{NH}$, sa skupinom koja se sastoji od silicijevog atoma na koji su vezane alkilne skupine (npr. trimetilsililna skupina $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$).

hlapljiviji i termički stabilniji od šećera). Detekcija pojedinih šećera pri izlasku iz kolone plinskog kromatografa provodi se u pravilu plameno-ionizacijskim detektorom, uz kvantifikaciju na temelju baždarnih krivulja pripremljenih s otopinama različitih koncentracija pojedinog šećera. Prednost **tekućinske kromatografije** u odnosu na plinsku je u tome što šećere prije razdvajanja nije potrebno derivatizirati. Detekcija pojedinih šećera na izlasku iz kolone tekućinskog kromatografa u pravilu se provodi mjerenjem indeksa refrakcije.

3.3.1.4. ENZIMSKE METODE ODREĐIVANJA ŠEĆERA U HRANI

Karakteristika enzimskih metoda određivanja šećera je da imaju visoku specifičnost za supstrat, tj. tvar koju se određuje. U ovim metodama iskorištena je redukcija koenzima NAD^+ ili $NADP^+$ u $NADH$ ili $NADPH$ u enzimskoj reakciji. Odnos količine supstrata koji je ušao u reakciju i količine nastalog reduciranog oblika koenzima je stehiometrijski. Budući da reducirani oblici koenzima pri 340 nm imaju jedan od maksimuma apsorpcije, dok njihovi oksidirani oblici na toj valnoj duljini ne apsorbiraju, mjerenjem apsorpcije pri 340 nm može se odrediti količina supstrata.

3.4. MASTI

U užem smislu riječi, pod mastima se podrazumijevaju esteri masnih kiselina i glicerola, tj. monogliceridi, digliceridi i trigliceridi. U širem smislu, u masti se ubrajaju i voskovi, sterolni esteri, fosfatidi te same slobodne masne kiseline ([tablica 3.15](#)).

Tablica 3.15. Osapunjive tvari (lipidi) i tvari topljive u lipidima (neosapunjivo)

| Lipidi – osapunjivo | Produkt saponifikacije | Neosapunjivo |
|-------------------------|---|--|
| masti u užem smislu | glicerol + soli masnih kiselina | steroli (npr. kolesterol, β -sitosterol i dr.) |
| voskovi | viši alkoholi + soli masnih kiselina | ugljikovodici (npr. skvalen) |
| sterolni esteri | steroli + soli masnih kiselina | liposolubilni pigmenti (npr. β -karoten) |
| fosfatidi | glicerol + soli masnih kiselina + fosfat + amin | liposolubilni vitamini (npr. tokoferoli) |
| slobodne masne kiseline | soli masnih kiselina | – |

Masti u užem i širem smislu zajednički se nazivaju i lipidi, a zajedničko svojstvo im je podložnost saponifikaciji, tj. hidrolizi esterske veze lužinama, uz nastajanje soli masnih kiselina (tj. sapuna). Prirodne masti, osim **osapunjivog dijela**, sadrže i **neosapunjive tvari** (npr. sterole, ugljikovodike, liposolubilne pigmente, liposolubilne vitamine).

Kao komponenta hrane, masti su više nego dvostruko bogatiji izvor energije od ugljikohidrata i bjelancevina, olakšavaju apsorpciju i mogu biti izvor liposolubilnih vitamina (A, E, D, K), te mogu biti izvor esencijalnih masnih kiselina: linoleinske (C18:2 $\Delta^{9,12}$ n-6) i α -linolenske (C18:3 $\Delta^{9,12,15}$ n-3). Osim toga, masti čine hranu ukusnijom, nositelji su tvari arome i značajno doprinose teksturi i topljivosti hrane u ustima.

Tablica 3.16. Primjeri hrane na hrvatskom tržištu za koju su propisane granične vrijednosti udjela ukupne masti

| Prehrambeni proizvod/tip | Maseni udio | |
|--|-------------------|----------|
| hladno prešana i nerafinirana ulja (23) | ≥ 99,5% | |
| biljni mrs (23) | ≥ 95% | |
| margarin i maslac (10) | 80–89% | |
| sir ¹ (24) | punomasni | 45–59% |
| | masni | 25–44% |
| | polumasni | 10–24% |
| | posni | < 10% |
| proizvodi od mljevenog svinjskog mesa (8) | ≤ 30% | |
| lisnato tijesto ² (7) | > 20% | |
| mljeveno goveđe meso (8) | ≤ 20% | |
| čokolada ³ (11) | ≥ 18% | |
| pšenična klica – mlinski proizvod ¹ (7) | > 8% | |
| keksi ⁴ (12) | ≥ 6% | |
| mlijeko (25) | punomasno | ≥ 3,5% |
| | djelomično obrano | 1,5–1,8% |
| | obrano | ≤ 0,5% |

¹ Podatak se odnosi na udio u suhoj tvari.
² Podatak se odnosi na udio u masi upotrijebljenog brašna.
³ Podatak se odnosi na udio kakaovog maslaca.
⁴ Podatak se odnosi na gotov proizvod s najviše 5% vode.

Udio ukupne masti u hrani, osim što daje predodžbu o energetske vrijednosti hrane, u proizvodnji i preradi ponekad služi za procjenu preradbene i tehnološke vrijednosti sirovine (npr. uljare ili mljekare na temelju udjela ukupne masti određuju otkupnu cijenu sjemena uljarica odnosno sirovog mlijeka). Udio ukupne masti može biti i kriterij za klasifikaciju gotovog proizvoda, kao što je to slučaj kod različitih tipova sireva i mlijeka na tržištu ([tablica 3.16](#)). Postoji i niz proizvoda na tržištu za koje je, u cilju standardizacije proizvoda i zaštite interesa potrošača, propisan najveći (npr. kod proizvoda od mljevenog mesa) ili najmanji dozvoljeni udio masti u proizvodu (npr. kod čokolade, keksa, lisnatog tijesta i dr.). Kod nutritivne deklaracije u osnovnoj varijanti, propisano je da se podatak o udjelu ukupnih masti navodi prvi u nizu hranjivih tvari, nakon čega slijedi udio zasićenih masnih kiselina, a dodatno se može istaknuti i udio jednostruko te višestruko nezasićenih masnih kiselina.

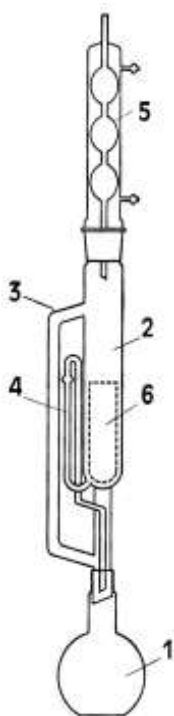
3.4.1. ODREĐIVANJE UDJELA UKUPNE MASTI U HRANI

Određivanje udjela ukupne masti u hrani temelji se na topljivosti masti u organskim otapalima (npr. eteru, petroleteru, heksanu, benzinu, trikloretilenu i dr.) te netopljivosti u vodi. Stoga se udio ukupne masti najčešće određuje izravno gravimetrijski, nakon ekstrakcije iz hrane i uklanjanja otapala. Otapala nisu selektivna isključivo za masti u užem smislu (tj. za estere glicerola i masnih kiselina) pa ekstrakti sadrže i ostale lipide i neosapunjive tvari, zbog čega se podatak dobiven na ovaj način označava kao **sirova mast**. Otapala se razlikuju po stupnju polarnosti, tj. selektivnosti: polarnija otapala u većoj mjeri ekstrahiraju glikolipide i fosfolipide, dok nepolarna otapala ekstrahiraju trigliceride. Budući da iz tog razloga udio ukupne masti određen upotrebom dvaju različitih otapala ne mora biti podjednak, u analitičkom nalazu važno je istaknuti koje je otapalo korišteno u analitičkom postupku.

Način pripreme uzoraka za ekstrakciju otapalima ovisi o vrsti hrane, tj. je li mast u toj hrani slobodna (npr. kod krumpirovog čipsa, keksa, krekeri i sl.) ili je određeni dio masti vezan na bjelančevine i ugljikohidrate (npr. kod jaja, mlijeka, sireva, mesa i mesnih prerađevina). Ako je mast u hrani slobodna, dovoljno je uzorak osušiti

(organska otapala lakše prodiru u materijal u kojem nema vode) te ga fino i ravnomjerno usitniti (radi postizanja veće dodirne površine između otapala i masti). U slučajevima kad je mast u hrani vezana, potrebno je provesti kiselinsku hidrolizu bjelančevina i ugljikohidrata (obično kuhanjem s HCl ili H₂SO₄), pri čemu se razore i stanične stijenke, te tako sva količina masti u uzorku postaje dostupna otapalu.

Najčešće korištena metoda određivanja ukupne masti u hrani ekstrakcijom pomoću organskih otapala je **metoda po Soxhletu**, za koju se upotrebljava staklena aparatura prikazana na [slici 3.9](#). Uzorak se važe i suši u celuloznoj čahuri koja se, zatvorena vatom, smješta u ekstraktor. Otapalo iz tikvice zagrijavanjem isparava, kondenzira u hladilu i kaplje na čahuru u ekstraktoru. Kad se ekstraktor napuni do razine sifona, otapalo se s otopljenom masti prelijeva natrag u tikvicu. Ekstrakcija traje od 4 do 6 sati pri čemu se ostvari više ovakvih ciklusa punjenja i pražnjenja ekstraktora. Otapalo se iz otopine u tikvici ukloni destilacijom i uparavanjem te u tikvici zaostane mast ekstrahirana iz uzorka.



Slika 3.9. Aparatura po Soxhletu: 1 = tikvica, 2 = ekstraktor, 3 = cijev za pare otapala, 4 = sifon, 5 = povratno hladilo, 6 = celulozna čahura s uzorkom

3.4.2. PROVJERA AUTENTIČNOSTI JESTIVIH MASTI

Pored određivanja udjela ukupne masti u hrani, u proizvodnji, preradi, distribuciji i potrošnji hrane važno je utvrditi i identitet ili autentičnost jestivih masti. Identitet masti uglavnom se određuje u cilju provjere eventualnog patvorenja. Obično je to dodatak jeftinijih masti u skuplje da se zaradi na razlici u cijeni (npr. dodatak rafiniranih ulja u nerafinirana ili hladno prešana, dodatak biljnog ulja jedne vrste u biljno ulje druge vrste ili dodatak ulja dobivenih esterifikacijom glicerola masnim kiselinama). Identifikacija masnoća može se provesti analizom gliceridnog dijela koji

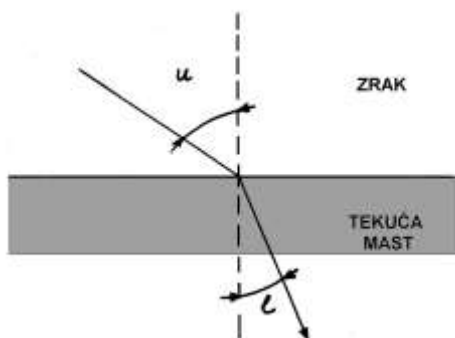
Tablica 3.17. Pokazatelji propisani za provjeru autentičnosti jestivih ulja i masti

| Komponenta ulja ili masti | Provjera dodatka ulja ili masti jedne vrste u ulje ili mast druge vrste ¹ | Provjera dodatka rafiniranih ulja u nerafinirana ili hladno prešana ulja ² |
|---------------------------|--|---|
| gliceridna | relativna gustoća, indeks refrakcije, broj osapunjenja, jodni broj, sastav masnih kiselina | transnezasićene masne kiseline |
| negliceridna | udio neosapunjivog, udio i sastav sterola | stigmastadieni |

¹ Primjerice, dodatak repičinog ulja u maslinovo ili dodatak čvrste frakcije palminog ulja u kakaov maslac.
² Primjerice, dodatak rafiniranog suncokretovog u hladno prešano suncokretovo ulje ili rafiniranog maslinovog u djevičansko maslinovo ulje.

čini 98–99%, odnosno analizom negliceridnog dijela koji čini 1–2% jestivih masti (tablica 3.17). U gliceridnom dijelu ono što je različito kod različitih ulja i masti je sastav masnih kiselina. Analitički pokazatelji koji služe za identifikaciju masti, a koji su temeljeni na razlikama u sastavu masnih kiselina, jesu: relativna gustoća, indeks refrakcije, broj osapunjenja i jodni broj.

Relativna gustoća određuje se mjerenjem pomoću kalibriranog piknometra. Mjeri se masa određenog volumena tekuće masnoće pa je za ulje standardna temperatura 20 °C, a za masti 40 °C. Relativna gustoća pokazatelj je stupnja nezasićenosti masnih kiselina od kojih je masnoća sastavljena: što je veća relativna gustoća, to je veća nezasićenost.



Slika 3.10. Lom zrake svjetlosti koja iz zraka (optički rjeđe sredstvo) prolazi u tekuću mast (optički gušće sredstvo); u = kut upada zrake svjetlosti, l = kut loma zrake svjetlosti

Indeks refrakcije je omjer sinusa kuta upada i kuta loma zrake svjetlosti koja iz zraka (optički rjeđe sredstvo) prolazi u tekuću mast (optički gušće sredstvo) (slika 3.10). Ovisi o temperaturi tekuće masti (standard za ulje je 20 °C, a za masti 40 °C) i valnoj duljini zrake svjetlosti (standard je D linija natrijevog spektra: 589,6 nm). Mjerenje se

provodi refraktometrom po Abbeu. Indeks refrakcije pokazatelj je stupnja nezasićenosti i duljine lanca masnih kiselina od kojih je masnoća sastavljena: što je veći indeks refrakcije, to je veća nezasićenost i duljina lanca.

Broj osapunjenja predstavlja mg KOH potrebne za saponifikaciju 1 g masnoće. Postupak određivanja sastoji se u kuhanju smjese masti i određene količine alkoholne otopine KOH poznate koncentracije, uz povratno hladilo. Dio KOH u suvišku, tj. koji nije reagirao u reakciji saponifikacije, titrira se s HCl uz fenolftalein kao indikator, do nestanka ružičaste boje. Broj osapunjenja obrnuto je proporcionalan pokazatelj duljine lanca (tj. molekulske mase) masnih kiselina od kojih je masnoća sastavljena: što je veći broj osapunjenja, to je manja molekulska masa.

Jodni broj je po definiciji "broj grama elementarnog joda koji se veže na dvostruke veze u 100 g masnoće". Postupak određivanja sastoji se u otapanju masnoće u prikladnom otapalu i dodatku reagensa po Wijsu u suvišku (izvor JCl odnosno joda za reakciju). Reakcija se odvija 1 sat u tami, pri čemu se jod i klor adiraju na dvostruke veze u masnim kiselinama. Dodatkom KI dolazi do reakcije s preostalim JCl (za kojeg više nije bilo dvostrukih veza na koje bi se adirao) uz nastanak elementarnog joda koji se određuje klasičnom jodometrijskom titracijom (indikator škrob; titracija natrijevim tiosulfatom koji reducira elementarni jod u jodid do nestanka tamnoplave boje otopine, tj. do nestanka posljednje molekule elementarnog joda). Jodni broj pokazatelj je stupnja nezasićenosti masnih kiselina: što je veći jodni broj, to je veća nezasićenost.

Za svaki od ovih pokazatelja postoje granične vrijednosti koje su za određenu vrstu masnoće propisane pravilnicima ([tablica 3.18](#)). Praktična primjena ovih graničnih vrijednosti je sljedeća: ako se analizom neke masnoće dobije podatak koji je izvan zadanih graničnih vrijednosti za tu masnoću, tada se može opravdano sumnjati da nešto s identitetom masnoće nije u redu. No, podatak unutar zadanih granica još uvijek nije garancija identiteta masnoće koja je analizirana. Različite masnoće mogu

biti pomiješane u takvim omjerima da daju podatak upravo unutar zadane granice. Osim toga, rasponi graničnih vrijednosti kod različitih masti često se i preklapaju.

Tablica 3.18. Propisane granične vrijednosti pokazatelja za identifikaciju pojedinih masti i ulja koji proizlaze iz razlika u sastavu masnih kiselina (23)

| Mast/Ulje | Rel. gustoća (g/cm ³) | Mast/Ulje | Indeks refrakcije (n _D ⁴⁰) |
|---|-----------------------------------|---|---|
| svinjska | 0,894–0,906 | kokosova | 1,448–1,450 |
| arašidovo | 0,912–0,920 | maslac* | 1,453–1,456 |
| repičino | 0,914–0,920 | svinjska | 1,458–1,462 |
| bučino | 0,916–0,923 | arašidovo (n _D ²⁰) | 1,460–1,465 |
| suncokretovo | 0,918–0,923 | suncokretovo | 1,461–1,468 |
| sojino | 0,919–0,925 | sojino | 1,466–1,470 |
| Mast/Ulje | Br. osapunjenja (mg KOH/g) | Mast/Ulje | Jodni broj (g/100 g) |
| kokosova | 248–265 | kokosova | 6–11 |
| maslac* | 220–233 | palmino | 50–55 |
| svinjska | 192–203 | svinjska | 45–70 |
| sojino | 189–195 | arašidovo | 86–107 |
| kukuruznih klica | 187–195 | kukuruznih klica | 103–135 |
| repičino | 182–193 | sojino | 124–139 |
| * Vrijednosti za maslac nisu propisane pravilnikom. | | | |

Sastav masnih kiselina. Budući da su informacije koje daju relativna gustoća, indeks refrakcije, broj osapunjenja i jodni broj rezultat specifičnog sastava masnih kiselina, preciznije i potpunije informacije o identitetu masnoće mogu se dobiti upravo određivanjem tog sastava. Postupak određivanja sastoji se u saponifikaciji masti lužinom, esterifikaciji masnih kiselina metanolom uz katalizator, ekstrakciji tako dobivenih metilnih estera u prikladnom otapalu te njihovom razdvajanju plinskom kromatografijom. Sastav masnih kiselina izražava se postotnim udjelom površine pojedinog pika u zbroju površina svih pikova na kromatogramu koji se odnose na metilne estere masnih kiselina. Jestiva ulja i masti sastavljeni su uglavnom od 15-ak

masnih kiselina (izuzetak je maslac koji je sastavljen od nekoliko stotina različitih masnih kiselina). Pravilnicima u kojima su definirana svojstva jestivih ulja i masti propisane su granične vrijednosti za svaku pojedinu masnu kiselinu. To znači da za potvrdu identiteta ulja u ovom slučaju treba biti zadovoljen ne jedan, već 15-ak različitih kriterija, čime je smanjena mogućnost patvorenja. Međutim, ciljanim probirom sorti i izmjenama gena kod pojedinih biljnih vrsta (najčešće suncokreta, soje i repice) dobivaju se ulja čiji sastav masnih kiselina odstupa od prirodnog. Zbog toga provjera pripadnosti ulja deklariranoj biljnoj vrsti, temeljena na analizi gliceridnog dijela masti i ulja, postaje sve manje pouzdana.

Transnezasićene masne kiseline. Za vrijeme rafinacije ulja i masti, uslijed dugotrajnog zagrijavanja pri visokim temperaturama, određeni broj dvostrukih veza u nezasićenim masnim kiselinama podliježe izomerizaciji iz prirodnog položaja *cis* u termodinamski stabilniji položaj *trans*. Rafinirana biljna ulja u prosjeku sadrže oko 2 g/kg transnezasićenih masnih kiselina. S druge strane, hladno prešana ulja (npr. hladno prešano suncokretovo ulje ili djevičansko maslinovo ulje) ne sadrže ove oblike masnih kiselina. Stoga se određivanjem transnezasićenih masnih kiselina može provjeriti nedozvoljeni dodatak rafiniranih biljnih ulja u hladno prešana ulja (npr. u sastavu masnih kiselina djevičanskog maslinovog ulja dozvoljeno je $\leq 0,1\%$ ukupnih transnezasićenih masnih kiselina).

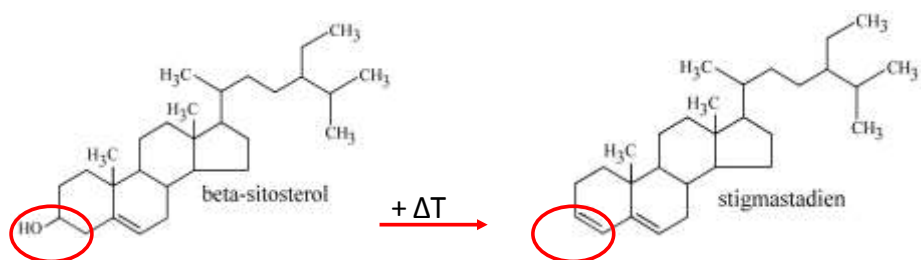
Sastav sterolne frakcije. U negliceridnom dijelu najvažniji sastojci koji služe za identifikaciju jestivih masti jesu steroli. Postupak određivanja sastoji se u saponifikaciji masti kuhanjem u alkoholnoj otopine KOH, nakon čega se neosapunjivi dio ekstrahira prikladnim otapalom, a pojedine njegove komponente (steroli, ugljikovodici, liposolubilni vitamini, triterpenski alkoholi, viši alifatski alkoholi, voskovi) razdvajaju tankoslojnom kromatografijom. Smjesa tako izdvojenih ukupnih sterola može se dalje razdvojiti plinskom kromatografijom te se tako može odrediti i udio pojedinog sterola u masi ukupnih sterola. Pravilnicima u kojima su definirana svojstva jestivih ulja i masti propisane su granične vrijednosti za maseni udio ukupnih sterola te za udio pojedinog od desetak različitih sterola koji se obično javljaju u

pojednim jestivim uljima i mastima. Steroli karakteristični za neka biljna ulja prikazani su u [tablici 3.19](#).

Tablica 3.19. Karakteristični steroli kod pojedinih jestivih biljnih ulja (postotni udio u masi ukupnih sterola)

| Biljno ulje | Specifičnost | | Ostala biljna ulja |
|--------------|---------------------------------------|----------|--------------------|
| sojino | visoki udio stigmasterola | 16–19% | < 10% |
| suncokretovo | visoki udio $\Delta 7$ -stigmastenola | 10–20% | $\leq 5\%$ |
| bučino | prisutnost spinasterola | > 0% | – |
| repičino | visoki udio brasikasterola | 5–13% | < 0,3% |
| maslinovo | visoki udio β -sitosterola | > 93% | 55–70% |
| palmino | visoki udio kolesterola | 2,5–6,5% | < 3% |

Stigmastadieni. Tijekom rafinacije ulja, prvenstveno u operacijama dekoloracije i deodorizacije, dolazi do dehidratacije sterola sadržanih u ulju (glavni predstavnik β -sitosterol), uz nastajanje ugljikovodika, tj. sterena (glavni predstavnici stigmastadieni) ([slika 3.11](#)). Primjerice, rafinirana maslinova ulja mogu sadržavati 2–45 mg/kg stigmastadiena. S druge strane, hladno prešana ulja prirodno ne sadrže ove ugljikovodike. Utvrđivanjem masenog udjela stigmastadiena u djevičanskim maslinovim uljima (dozvoljena vrijednost $\leq 0,10$ mg/kg) te drugim hladno prešanim biljnim uljima (dozvoljena vrijednost $\leq 0,15$ mg/kg) moguće je razotkriti nedozvoljeni dodatak rafiniranih biljnih ulja u hladno prešana ulja.



Slika 3.11. Dehidratacija β -sitosterola i nastajanje ugljikovodika stigmastadiena tijekom rafinacije ulja

BIBLIOGRAFIJA

- (1) Fennema, O. R.; Tannenbaum, S. R.; Walstra, P.; BeMiller, J. N.; Whistler, R. L.; Nawar, W. W. et al., *Food Chemistry*, treće izdanje, Marcel Dekker, Inc., New York, 1996.
- (2) Voda u namirnicama, www.pbf.unizg.hr/hr/content/download/.../Voda+u+namirnicama.pdf, zadnji posjet 19. 8. 2013.
- (3) Herceg, Z.; Režek Jambrak, A.; Rimac Brnčić, S.; Krešić, G., *Procesi konzerviranja hrane – Novi postupci*, Golden marketing – Tehnička knjiga, Zagreb, 2009.
- (4) Chaplin, M., Water structure and science – Water activity, <http://www.lsbu.ac.uk/water/activity.html>, zadnji posjet 15. 7. 2013.
- (5) Quaglia, G., *Scienza e tecnologia degli alimenti*, Chiriotti, Pinerolo, 1992.
- (6) Pravilnik o smrznutim desertima, *Narodne novine Republike Hrvatske* 20, 2009.
- (7) Pravilnik o žitaricama, mlinskim i pekarskim proizvodima, tjestenini, tijestu i proizvodima od tijesta, *Narodne novine Republike Hrvatske* 78, 2005.
- (8) Pravilnik o mesnim proizvodima, *Narodne novine Republike Hrvatske* 131, 2012.
- (9) Pravilnik o medu, *Narodne novine Republike Hrvatske* 93, 2009.
- (10) Regulation (EC) 2991/1994 laying down standards for spreadable fats, *Official Journal of European Union* L 316, 1994.
- (11) Pravilnik o kakau i čokoladnim proizvodima, *Narodne novine Republike Hrvatske* 73, 2005.
- (12) Pravilnik o keksima i keksima srodnim proizvodima, *Narodne novine Republike Hrvatske* 73, 2005.
- (13) Pravilnik o ekstraktima kave i ekstraktima cikoriije, *Narodne novine Republike Hrvatske* 81, 2010.
- (14) Pravilnik o ugušćenom (kondenziranom) mlijeku i mlijeku u prahu, *Narodne novine Republike Hrvatske* 80, 2007.
- (15) Aparatura po Karlu Fischeru, <http://www.labnews.co.uk/wp-content/uploads/2007/10/114-SEPT.jpg>, zadnji posjet 15. 7. 2013.
- (16) Dulau, I.; Thebaudin, J.-Y., „Functional properties of leguminous protein: applications in food“, *Grain Legumes* 20, 15-16, 1998.
- (17) Pravilnik o kakvoći svježeg sirovog mlijeka, *Narodne novine Republike Hrvatske* 102 (2000).
- (18) McClements, J., *Analysis of food products*, University of Massachusetts, <http://people.umass.edu/mcclemen/581Toppage.html>, zadnji posjet 13. 9. 2013.
- (19) Cabras, R.; Martelli, A., *Chimica degli alimenti*, Piccin, Bologna, 2004.
- (20) Pravilnik o jakim alkoholnim pićima, *Narodne novine Republike Hrvatske* 61, 2009.
- (21) Pravilnik o proizvodnji vina, *Narodne novine Republike Hrvatske* 2, 2005.

- (22) Fernando, G.: Handheld Refractometer used to measure sugar content of fruits, <http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Refractometer.jpg>, zadnji posjet: 13. 9. 2013.
- (23) Pravilnik o jestivim uljima i mastima, *Narodne novine Republike Hrvatske* 41, 2012.
- (24) Pravilnik o sirevima i proizvodima od sireva, *Narodne novine Republike Hrvatske* 20, 2009.
- (25) Uredba (EZ) 1234/2007 o uspostavljanju zajedničke organizacije poljoprivrednih tržišta i o posebnim odredbama za određene poljoprivredne proizvode, *Službeni list Europske unije* L 299, 2007.

4. SENZORSKE ANALIZE HRANE

Senzorske ili osjetilne analize hrane analitički su postupci kojima se procjenjuju senzorska (organoleptička¹) svojstva hrane, tj. ona koja se percipiraju osjetilima: **a)** osjetilom vida (vrsta, nijansa i intenzitet boje, mutnoća odnosno bistroća tekućina, oblik, šupljikavost odnosno kompaktnost čvrste hrane); **b)** osjetilom njuha (vrsta i intenzitet mirisa); **c)** osjetilom okusa (vrsta i intenzitet okusa); **d)** osjetilom opipa (tekstura, konzistencija) i **e)** osjetilom sluha (zvuk hrane pri točenju, lomljenju ili žvakanju). Neka od ovih svojstava mogu se određivati primjenom fizičko-kemijskih postupaka (npr. spektrofotometrijsko određivanje boje, mjerenje mutnoće turbidimetrom ili određivanje pojedinih tvari odgovornih za miris ili okus kromatografskim tehnikama). Ipak, zbog složenosti mehanizama ljudske percepcije, metode senzorske analize hrane ne mogu se u potpunosti zamijeniti fizičko-kemijskim metodama.

U senzorskim analizama hrane kao detektori služe ljudska osjetila, a analitički instrument čini posebno odabrana, educirana i uvježbana grupa ljudi, koju je uobičajeno nazivati panelom. Kao i od svakog prihvaćenog analitičkog postupka, i od senzorskih analiza se očekuje da budu objektivne, točne, ponovljive i reproducibilne². U cilju ispunjenja ovih zahtjeva, prilikom kreiranja analitičkog instrumenta i tijekom njegovog rada primjenjuju se: **a)** standardizirani uvjeti provođenja analize; **b)** standardizirani postupci u odabiru kandidata za panel

¹ U stručnom nazivlju prednost se daje pojmu "senzorski".

² Ponovljivost podrazumijeva podudarnost rezultata dobivenih senzorskom analizom jednog uzorka od strane istog panela u više navrata; reproducibilnost se odnosi na podudarnost rezultata dobivenih senzorskom analizom jednog uzorka od strane više različitih panela.

senzorskih analitičara; c) standardizirani postupci u treningu članova panela. Većina ovih čimbenika definirana je normama Međunarodne organizacije za normizaciju (ISO, *International Standard Organisation*).

4.1. STANDARDIZIRANI UVJETI PROVOĐENJA SENZORSKE ANALIZE HRANE

Uvjeti u kojima se provodi senzorska analiza hrane podrazumijevaju karakteristike prostora u kojem se provodi analiza, karakteristike pribora kojim se uzorci hrane prezentiraju analitičarima, količinu uzorka, temperaturu uzorka, broj uzoraka u jednoj sjednici, redoslijed analiziranja uzoraka, trenutak provođenja senzorske analize te tehniku kušanja pojedine vrste hrane.

Prostorni uvjeti za provođenje senzorskih analiza hrane podrazumijevaju osvjetljenje neutralnog karaktera što sličnije danjem svjetlu, jednobojne zidove smirujućih i svijetlih boja, zaštitu od izvora buke i mirisa, održavanje temperature zraka u rasponu od 20 do 22 °C te održavanje relativne vlažnosti zraka od 60 do 70%. Pojedina radna mjesta moraju biti odvojena prostorno ili pregradama kao što je to prikazano na [slici 4.1](#).



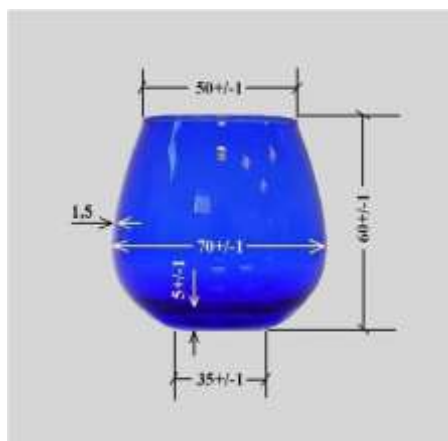
Slika 4.1. Radna mjesta u laboratoriju za senzorske analize hrane odvojena pregradama

Pribor za provedbu senzorskih analiza hrane prilagođen je prehrambenom proizvodu koji se analizira. Primjeri standardiziranog pribora su čaša za kušanje vina (ISO 3591:1977) te čaša za kušanje djevičanskog maslinovog ulja (ISO 16657:2006). Oblik, veličina i materijal čaše za vino ([slika 4.2](#)) omogućuju dobro uočavanje boje i

bistroće vina, suženje grla omogućuje koncentriranje mirisa pri vrhu čaše, dok se držanjem čaše za nožicu izbjegava prenošenje tjelesne topline preko ruku na vino u čaši. Čaša za djevičansko maslinovo ulje (slika 4.3) je od stakla tamnoplave boje (time se izbjegava utjecaj boje ulja, kao nerelevantnog čimbenika, na percepciju okusa i mirisa ulja, kao relevantnih čimbenika), debljina dna omogućuje održavanje radne temperature ulja dok suženje grla omogućuje koncentriranje mirisa pri vrhu čaše. Pribor koji se upotrebljava za senzorsku analizu hrane mora biti čist bez mirisnim sredstvima za pranje i pohranjivan na način da bude potpuno bez mirisa. Korištenjem pribora standardiziranog oblika, veličine i materijala izrade izbjegava se utjecaj ovih čimbenika na varijabilnost rezultata.



Slika 4.2. Čaša za senzorsku analizu vina (dimenzije u mm)



Slika 4.3. Čaša za senzorsku analizu djevičanskih maslinovih ulja (dimenzije u mm) (1)

Količina i temperatura uzorka također mogu utjecati na ponovljivost i reproducibilnost rezultata senzorske analize. Korištenjem ujednačene standardne količine uzorka osigurava se ujednačeni omjer između mase uzorka, površine uzorka i volumena praznog prostora u čaši u koji se oslobađaju mirisne tvari. Primjerice, standardna količina vina određena je punjenjem čaše do 1/3 volumena (2), za med se preporuča omjer volumena uzorka i praznog dijela čaše 1:5 uz minimalno 10 g

meda (3), dok je standardna količina djevičanskog maslinovog ulja određena s 15 ml ulja (4). Temperatura hrane koja se senzorski analizira u pravilu je ona uobičajena za njeno konzumiranje. Temperatura vina ovisi o vrsti vina koje se analizira: npr. za bijela i ružičasta vina temperatura je od 10 do 12 °C, a za crna vina starija od dvije godine od 16 do 20 °C. Preporučena temperatura meda je od 18 do 25 °C dok temperatura djevičanskih maslinovih ulja prilikom senzorske analize mora biti od 26 do 30 °C (iz blago zagrijanih ulja lakše se oslobađaju mirisne tvari, a pri tome još uvijek ne nastaju neželjene promjene).

Broj uzoraka u jednoj sjednici panela limitiran je zbog zamora osjetila. Različita hrana dovodi do zamora u različitoj mjeri, pa je tako broj analiziranih uzoraka meda u jednoj sjednici panela ograničen na najviše 15, broj uzoraka vina u jednom danu na najviše 40, a djevičanskih maslinovih ulja na najviše 12. U cilju što kasnijeg zamora osjetilnih organa, poželjno je da se uzorci senzorskim analitičarima prezentiraju u rastućem nizu intenziteta okusnih ili mirisnih svojstava. Tako je za vina propisano da se, na primjer, bijela vina analiziraju prije ružičastih i crnih, nearomatična vina prije aromatičnih, suha vina prije vina s ostatkom šećera, vina s manje alkohola prije vina s više alkohola, a mlađa vina prije starijih. Za oporavak osjetilnih organa, senzorski analitičari mogu između dvaju uzoraka koji se analiziraju u nizu sažvakati komadić neslanog kruha, jabuke ili popiti gutljaj vode.

Najpovoljniji **trenutak provođenja senzorskih analiza** je najmanje dva sata nakon obroka (time se izbjegava da osjećaj sitosti te trajnost okusa i mirisa konzumirane hrane ometa usredotočenost analitičara na obavljanje zadatka), odnosno najviše jedan sat prije obroka (time se izbjegava da usredotočenost senzorskog analitičara bude ometana osjećajem gladi). Stoga je uobičajeno vrijeme za provedbu senzorske analize sredinom prijepodneva i sredinom poslijepodneva.

4.2. STANDARDIZIRANI POSTUPCI U ODABIRU KANDIDATA ZA SENZORSKE ANALITIČARE

Broj kandidata na samom početku postupka treba biti tri do četiri puta veći od konačnog broja analitičara koji će sačinjavati panel jer se iskustveno pokazalo da tijekom postupka selekcije biva eliminirano oko 75% kandidata. Panel za vino sastoji se od pet do sedam članova pa bi broj kandidata trebao biti od 15 do 20, dok se panel za djevičansko maslinovo ulje sastoji se od 8 do 12 članova te bi kandidata trebalo biti 30 do 40. Probir kandidata provodi se na temelju: **a)** subjektivne zainteresiranosti i motiviranosti za obavljanje takvog posla; **b)** objektivne mogućnosti sudjelovanja u aktivnostima vezanim uz takav posao; te **c)** urođenih ili stečenih senzorskih sposobnosti. Zainteresiranost i mogućnost sudjelovanja provjeravaju se standardiziranim upitnicima dok se senzorske sposobnosti kandidata provjeravaju standardiziranim testovima: **a)** identifikacije okusa i mirisa; **b)** uočavanja graničnih razlika; **c)** utvrđivanja graničnih koncentracija za osnovne okuse.

Testovi identifikacije okusa i mirisa provode se standardnim otopinama tvari u koncentracijama koje su više od praga osjetljivosti prosječnog čovjeka (primjeri takvih otopina prikazani su u [tablici 4.1 \(5, 6\)](#)). U testu identifikacije okusa kandidatu se ponude četiri osnovna okusa u tzv. nesimetričnom pokusu: tri okusa u po dvije čaše i jedan okus u tri čaše. Zadatak kandidata je da prepozna okus vodene otopine u svakoj od deset čaša (pokus je nesimetričan da kandidat ne bi, nakon što je prepoznao tri okusa, četvrti odredio principom eliminacije). Kod testa identifikacije mirisa ponudi se deset petrijevih zdjelica u kojima se između dva sloja vate nalazi standardna etanolna otopina mirisa ili hrana čiji miris treba prepoznati (npr. naribana čokolada, komadići cimeta, isjeckani češnjak). Za tvari i koncentracije navedene u [tablici 4.1](#) smatra se da kandidati mogu biti odabrani za daljnji postupak ako daju 80% točnih odgovora.

Test graničnih razlika služi za provjeru sposobnosti kandidata da uočava razlike intenziteta određenog podražaja. Za četiri osnovna okusa standardne granične

razlike (razlike u koncentraciji tvari prepoznatljive za prosječnog čovjeka) su sljedeće: **a)** slatko – 0,8 i 1,1%-tna otopina saharoze; **b)** kiselo – 0,018 i 0,021%-tna otopina vinske kiseline; **c)** slano – 0,25 i 0,30%-tna otopina NaCl; **d)** gorko – 0,00010 i 0,00025%-tna otopina kinin klorhidrata. Kandidatu se ponudi sedam parova uzoraka s graničnim razlikama određenog svojstva. Zadatak kandidata je da iz svakog para izdvoji uzorak s jačim intenzitetom svojstva. Smatra se da je test uspješno riješen ako kandidat da točan odgovor za šest od sedam ponuđenih parova.

Tablica 4.1. Primjeri standardnih otopina tvari za testove identifikacije okusa i mirisa (5, 6)

| Okus / miris | Tvar | Koncentracija (g/L) | |
|----------------|--|---------------------|----------------------|
| | | U vodi | U etanolu |
| Okusi | | | |
| slatko | saharosa | 16 | – |
| kiselo | vinska ili limunska kiselina | 1 | – |
| gorko | kofein | 0,5 | – |
| slano | natrijev klorid | 5 | – |
| trpko | kvercetin ili K-Al-sulfat | 0,5 0,5 | – |
| metalno | FeSO ₄ x 7H ₂ O | 0,01 | – |
| Mirisi | | | |
| limun | citral (C ₁₀ H ₁₆ O) | – | 1 × 10 ⁻³ |
| vanilija | vanilin (C ₈ H ₈ O ₃) | – | 1 × 10 ⁻³ |
| majčina dušica | timol (C ₁₀ H ₁₄ O) | – | 5 × 10 ⁻⁴ |
| cvjetni miris | benzil-acetat (C ₈ H ₁₂ O ₂) | – | 1 × 10 ⁻³ |

Test graničnih koncentracija služi za utvrđivanje pragova osjetljivosti kandidata na određene podražaje. Kandidatu se ponudi niz otopina rastućih koncentracija neke tvari koja se odlikuje određenim mirisnim ili okusnim svojstvom. Niz započinje neutralnim uzorkom (npr. destiliranom vodom). Zadatak kandidata je da uzorke krene kušati od nulte koncentracije naviše te da pokuša prepoznati o kojem se okusu/mirisu radi. Koncentracija tvari kod koje je kandidat uočio da se uzorak razlikuje od neutralnog uzorka, ali još uvijek ne zna reći o kojem se okusu ili mirisu radi, naziva se **pragom detekcije**. Koncentracija tvari kod koje je kandidat prepoznao

okus ili miris uzorka naziva se **pragom identifikacije**. Koncentracije praga detekcije i praga identifikacije mogu, ali i ne moraju biti podudarne.

4.3. STANDARDIZIRANI POSTUPCI U TRENINGU KANDIDATA ZA SENZORSKE ANALITIČARE

Kandidati koji su uspješno položili selektivne testove opisane pod točkom 4.2., mogu biti uključeni u sljedeću fazu, tj. u trening odabranih kandidata. Broj kandidata trebao bi biti od 1,5 do 2 puta veći od konačnog broja analitičara koji će sačinjavati panel. Cilj treninga je da se kod kandidata dodatno razviju sposobnosti detekcije svojstava, razlikovanja intenziteta, opisa senzornih podražaja te reproduciranja rezultata. Tehnike koje se primjenjuju u treningu kandidata za panel služe i za trening i provjeru pouzdanosti rada članova već uspostavljenog i djelatnog senzorskog panela.

Tehnike koje se koriste za razvijanje senzorske memorije su: **a)** test senzornog memoriranja (u razmaku od tri minute treba odgovoriti je li prethodni uzorak bio jačeg ili slabijeg intenziteta); **b)** uspoređivanje uzorka s referentnim standardima (kandidat najprije kuša niz referentnih uzoraka rastuće koncentracije, zatim kuša nepoznati uzorak s ciljem da utvrdi kojem od referentnih uzoraka odgovara nepoznati uzorak); **c)** otkrivanje razlika nizanjem (deset ponuđenih uzoraka treba poredati prema rastućoj koncentraciji).

Tehnike koje se primjenjuju u razvijanju sposobnosti detekcije i prepoznavanja okusa i mirisa su: **a)** test u paru (uzorak se uspoređuje s referentnim uzorkom, zadatak kandidata je odrediti je li nepoznati uzorak većeg ili manjeg ili jednakog intenziteta od referentnog uzorka; kandidat isti test ponavlja više puta u različitim kombinacijama – par jednom može biti sastavljen od uzoraka jednakog intenziteta, referentni uzorak jednom može biti onaj jačeg intenziteta, a drugi put onaj slabijeg intenziteta, na taj način se smanjuje mogućnost slučajnog pogađanja točnih odgovora); **b)** trianagl test (ponuđena su tri uzorka od kojih su dva identična, zadatak kandidata je utvrditi koji uzorak je različit; test se ponavlja više puta tako da u 50%

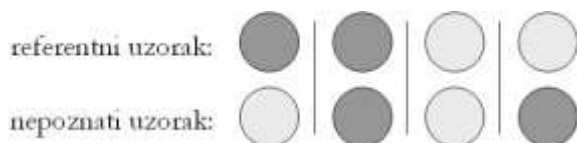
ponavljanja identičan par bude uzorak jačeg, a u ostalih 50% slabijeg intenziteta); **c)** duo-trio test (ponuđena su dva nepoznata i jedan referentni uzorak, zadatak kandidata je utvrditi koji je od dva nepoznata uzorka različit od referentnog; test se također ponavlja više puta i to tako da u 50% ponavljanja identičan par bude uzorak s jačim intenzitetom, a u ostalih 50% uzorak sa slabijim intenzitetom). Pojedini testovi primijenjeni na intenzitetu boje prikazani su na [slikama od 4.4 do 4.8](#). Kružići različitih intenziteta sive boje (svojstvo percipirano osjetilom vida) ilustriraju čaše ili petrijeve zdjelice s različitim intenzitetima bilo kojeg drugog svojstva koje se može percipirati drugim osjetilima. Osjetilo vida je u prednosti u odnosu na druga osjetila jer omogućuje istovremenu izravnu usporedbu većeg broja uzoraka, dok je kod svih ostalih osjetila za usporedbu nekoliko uzoraka potrebno primijeniti sposobnost senzorskog memoriranja.



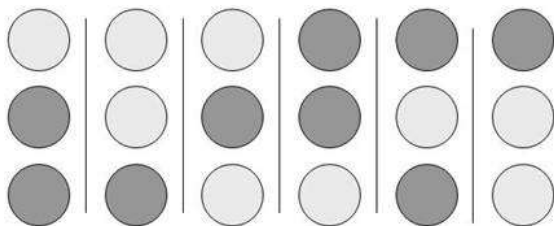
Slika 4.4. Uspoređivanje intenziteta boje uzoraka (kružići od 1 do 6) s intenzitetom boje referentnog standarda (kružić ?)



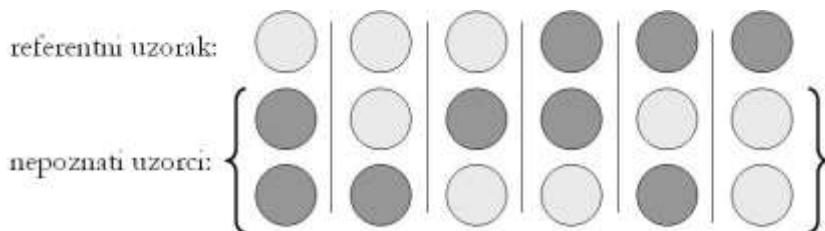
Slika 4.5. Otkrivanje razlika nizanjem (zadatak ispitanika je poredati uzorke s lijeve strane prema rastućem intenzitetu boje)



Slika 4.6. Test u paru (zadatak ispitanika je usporediti intenzitet boje nepoznatog uzorka s intenzitetom boje referentnog uzorka; prikazana su četiri para uzoraka s mogućim kombinacijama)



Slika 4.7. Triangl test (zadatak ispitanika je odrediti koji je od tri ponuđena uzorka različit po intenzitetu boje; prikazano je šest mogućih kombinacija intenziteta boje)



Slika 4.8. Duo-trio test (zadatak ispitanika je utvrditi koji je od dva nepoznata uzorka različit po intenzitetu boje od referentnog; prikazano je šest mogućih kombinacija intenziteta)

U fazi treniranja kandidati trebaju usvojiti i specifično nazivlje koje se koristi u opisivanju karakteristika prehrambenog proizvoda koji će senzorski analizirati. Kandidati se također trebaju upoznati sa što je moguće širim izborom različitih poželjnih i nepoželjnih svojstava koja se mogu javiti kod te vrste hrane. Odabirom, treningom i obrazovanjem kandidata za senzorski panel te kasnije radom panela, upravlja voditelj panela. Kandidati koji su u svom radu pokazali zadovoljavajuću točnost i ponovljivost rezultata postaju senzorni analitičari odnosno detektori analitičkog instrumenta kojim voditelj panela može provoditi različite metode senzornih analiza.

4.4. METODE SENZORSKIH ANALIZA HRANE

S obzirom na način procjenjivanja senzorskih svojstava te vrstu informacija koja se pritom želi dobiti, metode senzorskih analiza hrane mogu se razvrstati u tri skupine: **a)** testovi diferencija (test u paru, triangl test, duo-trio test, test značajnih suma nizova); **b)** sustavi bodovanja; **c)** profili okusa ili mirisa.

Testovi diferencija, osim što se primjenjuju u treningu kandidata, koriste se i kao metode senzorske analize hrane. Razlike između primjene u treningu i primjene u senzorskoj analizi su sljedeće: **a)** u treningu se test provodi u cilju provjere ili razvijanja sposobnosti kandidata (razlike između uzoraka unaprijed su poznate voditelju panela), a u senzorskoj analizi u cilju provjere hipoteze o postojanju ili nepostojanju statistički značajnih razlika između uzoraka; **b)** kod treninga se test može provoditi i na pojednostavljenim modelima hrane (npr. vodenim ili alkoholnim otopinama pojedinih tvari) dok se senzorskoj analizi podvrgava prehrambeni proizvod. Zajednička karakteristika testova diferencija primijenjenih u treningu kandidata i senzorskoj analizi jest da se kod uzoraka traže razlike u samo jednom svojstvu (npr. razlike u šupljikavosti dvaju ili više uzoraka sira ili razlike u intenzitetu mirisa dvaju ili više uzoraka kave). Primjeri praktične primjene testova diferencija su traženje odgovora na pitanja kao: **a)** utječe li značajno promjena neke tehnološke operacije u procesu proizvodnje na promjenu određenog senzorskog svojstva proizvoda?; **b)** mijenja li značajno zamjena ranije korištenog aditiva novim aditivom određeno senzorsko svojstvo proizvoda?; **c)** koja količina zamjenskog sastojka neće uzrokovati značajne promjene određenog senzorskog svojstva proizvoda? Testovi diferencija, izuzev testa značajnih suma nizova, već su opisani u točki 4.3. U testu značajnih suma nizova (tzv. *ranking* test) zadatak članova senzorskog panela je poredati nekoliko uzoraka prema rastućem intenzitetu određenog svojstva (npr. od tri ponuđena uzorka, onom s najvećim intenzitetom dodjeljuje se rang 1, a onom s najmanjim intenzitetom rang 3). U [tablici 4.2](#) prikazan je primjer takvog rangiranja. Vrijednosti koje su članovi panela dodijelili pojedinom uzorku zbrajaju se te se tako dobivene sume nizova analiziranih uzoraka uspoređuju statistički.

Kod **sustava bodovanja**, za razliku od testova diferencija, nema izravnog međusobnog uspoređivanja dvaju ili više uzoraka, već se svaki pojedini uzorak analizira neovisno o ostalima. Osim toga, ovom metodom senzorske analize ne izdvaja se samo jedno svojstvo, već se analiziraju cjelokupna senzorska svojstva bitna za kvalitetu nekog prehrambenog proizvoda. Svako od svojstava ocjenjuje se posebno s odgovarajućim brojem bodova. Značajnost doprinosa pojedinih svojstava

ukupnoj kvaliteti proizvoda može biti određena na jedan od sljedeća dva načina: **a)** bodovi se množe faktorima značajnosti, pri čemu se kao umnožak dobivaju tzv. ponderirani bodovi; ili **b)** maksimalno mogući ukupan broj bodova raspodijeljen je između pojedinih svojstava proporcionalno njihovoj značajnosti. Kao primjeri za sustave bodovanja mogu se izdvojiti senzorsko ocjenjivanje voćnih sokova (primjena faktora značajnosti) te senzorsko ocjenjivanje vina (raspodjela ukupnih bodova proporcionalno značajnosti svojstva).

Tablica 4.2. Primjer rezultata dobivenih primjenom testa značajnih suma nizova (ranking test) na tri uzorka različitih intenziteta određenog svojstva

| Analičar | Uzorak 328 | Uzorak 295 | Uzorak 288 |
|------------------------|------------|------------|------------|
| Marko | 2 | 1 | 3 |
| Jasna | 1 | 2 | 3 |
| Petar | 2 | 1 | 3 |
| Sanja | 2 | 1 | 3 |
| Ivan | 1 | 2 | 3 |
| Karmen | 2 | 1 | 3 |
| Lidija | 2 | 1 | 3 |
| Stanko | 2 | 1 | 3 |
| suma niza (Σ) | 14 | 10 | 24 |

Tablica 4.3. Primjer rezultata dobivenih primjenom sustava bodovanja u senzorskoj analizi dvaju uzoraka voćnog soka

| Svojstva | Faktor značajnosti | Uzorci voćnog soka | | | |
|---------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------|-------|
| | | X | | Y | |
| | | Ocjena | P. B. ¹ | Ocjena | P. B. |
| izgled | 0,6 | 2 | 1,2 | 5 | 3,0 |
| boja | 0,6 | 3 | 1,8 | 3 | 1,8 |
| miris | 0,8 | 3 | 2,4 | 3 | 2,4 |
| okus | 2,0 | 5 | 10,0 | 2 | 4,0 |
| ukupno (Σ) | | (13) | 15,4 | (13) | 11,2 |

¹ Ponderirani bodovi (umnožak faktora značajnosti i ocjene).

U [tablici 4.3](#) prikazani su rezultati senzorske analize dvaju uzoraka voćnih sokova. Sva svojstva uključena u kvalitetu proizvoda imaju na raspolaganju jednak raspon ocjena (od 0 do 5), a svaka ocjena ima svoje opisno značenje. Ocjene pojedinog svojstva množe se pripadajućim faktorima značajnosti (izgled i boja su najmanje, a okus najviše značajno svojstvo). Dva uzorka u ovom primjeru imaju jednak zbroj ocjena (13), ali se razlikuju u zbroju ponderiranih bodova te se može zaključiti da je uzorak X bolje senzorske kvalitete od uzorka Y.

Tablica 4.4. Raspodjele bodova između pojedinih senzorskih svojstava vina u metodi 100 bodova po OIV-u¹

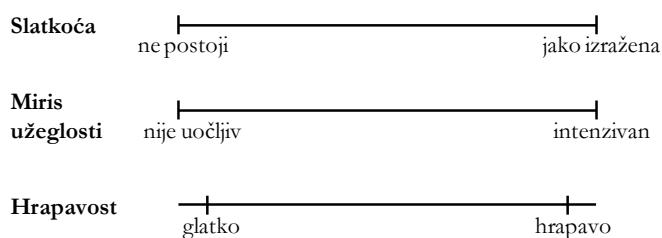
| Svojstva mirnih vina ² | | Odlično | Vrlo dobro | Dobro | Prolazno | Loše |
|-----------------------------------|------------|---------|------------|-------|----------|------|
| izgled | bistroća | 5 | 4 | 3 | 2 | 1 |
| | boja | 10 | 8 | 6 | 4 | 2 |
| miris | čistoća | 6 | 5 | 4 | 3 | 2 |
| | intenzitet | 8 | 7 | 6 | 4 | 2 |
| | kvaliteta | 16 | 14 | 12 | 10 | 8 |
| okus | čistoća | 6 | 5 | 4 | 3 | 2 |
| | intenzitet | 8 | 7 | 6 | 4 | 2 |
| | trajnost | 8 | 7 | 6 | 5 | 4 |
| | kvaliteta | 22 | 19 | 16 | 13 | 10 |
| harmonija / opći dojam | | 11 | 10 | 9 | 8 | 7 |

¹ Franc. *Office International de la Vigne et du Vin* (Međunarodni ured za vinovu lozu i vino).
² Pod pojmom "mirna vina" podrazumijevaju se ona koja ne sadrže CO₂, raspodjela bodova i senzorska svojstva kod pjenušavih vina nešto su drugačiji.

U [tablici 4.4](#) prikazan je način raspodjele bodova između pojedinih senzorskih svojstava vina u metodi 100 bodova po OIV-u³ koja služi za razvrstavanje vina u tržišne kategorije kvalitete. Ovaj sustav bodovanja obuhvaća ukupno deset pojedinačnih svojstava, pri čemu najmanji doprinos ukupnoj senzorskoj kvaliteti vina daje bistroća, a najveći kvaliteta okusa.

³ *Office International de la Vigne et du Vin* (Međunarodni ured za vinovu lozu i vino).

Profil okusa predstavlja metodu senzorske analize kojom se senzorska svojstva neke namirnice raščlanjuju na niz pojedinačnih okusa ili mirisa koji se u toj namirnici mogu pojaviti. Stoga se u metodi profila okusa za svaku pojedinu namirnicu upotrebljava specifičan i detaljno razrađen rječnik, a senzorsku analizu provodi panel čiji su članovi posebno trenirani za tu namirnicu. Najčešće korištena metoda profila okusa je kvantitativna deskriptivna analiza (QDA, engl. *quantitative descriptive analysis*). Analitičari imaju zadatak utvrditi postoji li određeno pojedinačno svojstvo te, ako postoji, koliki je njegov intenzitet. Intenzitet senzorskog svojstva može se iskazati primjenom različitih ljestvica. Diskontinuirane, bodovne ili opisne ljestvice obično su sastavljene od neparnog maksimalnog broja bodova (9, 7 ili 5). Svaki bod ima neko svoje opisno značenje, na primjer: 0 = svojstvo nije uočljivo, 1 = svojstvo je jedva uočljivo, 2 = svojstvo je blago uočljivo, 3 = svojstvo je srednje uočljivo, 4 = svojstvo je jako uočljivo, 5 = svojstvo je krajnje intenzivno. Zbog opisnog značenja, otežana je matematička i statistička obrada rezultata dobivenih diskontinuiranim ljestvicama (primjerice, intenzitet 4 zapravo nije dvostruka vrijednost intenziteta 2). Stoga se u kvantitativnoj deskriptivnoj analizi u pravilu koristi kontinuiranim ili linijskim ljestvicama, čiji su primjeri prikazani na [slici 4.9](#).



Slika 4.9. Primjeri kontinuiranih ili linijskih ljestvica za određivanje intenziteta pojedinih senzorskih svojstava

Zadatak senzorskog analitičara je da intenzitet označi okomitom crticom na linijskoj ljestvici. Brojana vrijednost intenziteta određuje se mjerenjem dužine od početka ljestvice do okomite crtice. Training senzorskih analitičara u korištenju ljestvica intenziteta izuzetno je zahtjevan zadatak, između ostalog, i zbog poteškoća u osiguranju uzoraka koji mogu poslužiti kao standardi za različite razine intenziteta pojedinog senzorskog svojstva. Primjer primjene metode kvantitativne deskriptive

analize je senzorska analiza djevičanskog maslinovog ulja. Senzorska svojstva ove namirnice raščlanjena su na pojedine učestale nepoželjne okuse i mirise (npr. upaljen plod masline, pljesnivo, octikavo, metalno, užeglo) te poželjna i prirodna svojstva (okus i miris po zdravom plodu masline, gorčina, pikantnost). Rezultati dobiveni kvantitativnom deskriptivnom analizom uz primjenu linijske skale prikladni su za vizualno prikazivanje okusnih i mirisnih svojstava, pri čemu se jednostavno može dobiti uvid u svojstva jednog uzorka i usporediti ih sa svojstvima drugih uzoraka (primjer na [slici 4.10](#)).



Slika 4.10. Profili okusa dvaju uzoraka djevičanskih maslinovih ulja dobiveni kvantitativnom deskriptivnom analizom (intenzitet svojstava određen je linijskom ljestvicom dugom 10 cm).

Testovi preferencije potrošača već svojim imenom upućuju na to da se ove metode senzorskog ocjenjivanja ne provode s panelom senzorskih analitičara, već s potrošačima koji za to nisu educirani. Mogu se koristiti za predviđanje prihvatljivosti određenog proizvoda na tržištu ili se njima provjerava jesu li razlike između dviju varijanti proizvoda, prethodno utvrđene testovima diferencija od strane panela senzornih analitičara, bitne i potrošačima. Potrošače se najčešće pita koji im se od dvaju ili više sličnih proizvoda više sviđa odnosno sviđa li im se određeno svojstvo proizvoda i koliko. Testovi trebaju biti jednostavni za izvedbu, a najčešće se provode sljedećim tehnikama: **a)** uspoređivanjem parova uzoraka (od dva ponuđena

proizvoda, koji su pod šiframa, potrošač treba označiti onaj koji mu se više sviđa); **b)** primjenom različitih ljestvica preferencije (npr. hedonistička ljestvica s 9 stupnjeva koji su opisani riječima ili s 5 stupnjeva koji su predloženi slikovno, kao u primjeru na [slici 4.11](#)); **c)** testom značajnih suma nizova (nekoliko uzoraka pod šiframa treba poredati prema rastućoj preferenciji).

Opća pravila za provedbu testova preferencija su: **a)** potrošači uključeni u testiranje proizvoda trebaju predstavljati reprezentativnu grupu za tržište koje se istražuje (npr. za testiranje proizvoda namijenjenog adolescentima ocjenjivanje treba provesti među učenicima srednjih škola); **b)** treba izbjegavati svaki trening potrošača koji sudjeluju u testiranju proizvoda (osoba koja provodi testiranje mora se suzdržati od davanja bilo kakvih sugestija ili objašnjavanja kriterija kvalitete proizvoda); **c)** uvjeti testiranja proizvoda trebaju biti što sličniji uobičajenim uvjetima konzumiranja proizvoda (npr. čajevi i juhe serviraju se kod približno 50 °C, bijela vina kod 15 °C, maslac kod 10–14 °C, sladoled kod 4 °C); **d)** broj potrošača uključenih u testiranje proizvoda treba predstavljati statistički značajnu veličinu uzorka u odnosu na populaciju potrošača na koju se rezultat testiranja želi primijeniti.



Slika 4.11. Slikovna hedonistička ljestvica s pet stupnjeva preferencije

BIBLIOGRAFIJA

- (1) Koprivnjak, O., *Maslinovo ulje – od masline do stola*, MIH, Poreč, 2006.
- (2) Pravilnik o organoleptičkom (senzornom) ocjenjivanju vina i voćnih vina, *Narodne novine Republike Hrvatske* 106, 2004.
- (3) Piana, M. L.; Persano Oddo, L.; Bentabol, A.; Bruneau, E.; Bogdanov, S.; Guyot Declerck, C., "Sensory analysis applied to honey: state of the art", *Apidologie* 35, str. S26–S37, 2004.
- (4) Pravilnik o uljima od ploda i komine maslina, *Narodne novine Republike Hrvatske* 7, 2009.
- (5) *Encyclopaedia of food science, food technology and nutrition: Sensory evaluation*, Academic press, San Diego, 1993.
- (6) Meilgaard, M.; Civille, G. V.; Carr, B. T., *Sensory evaluation techniques*, treće izdanje, CRC press, Boca Raton, 1999.

5. SIGURNOST HRANE

Hrana se smatra sigurnom za prehranu ljudi ako, konzumirana sukladno namjeravanoj uporabi, neće izazvati štetne posljedice za ljudsko zdravlje. Hrana **štetna za zdravlje ljudi** sadrži nedopuštene količine ili oblike različitih štetnih tvari, organizama ili mikroorganizama, koje se zajedničkim imenom nazivaju opasnosti. Međutim, u kategoriju nesigurne hrane ubraja se i ona koja je **neprikladna za prehranu ljudi**. Kriteriji neprikladnosti odnose se na degradirana senzorska svojstva, na istek roka trajanja iskazanog riječima "upotrijebiti do..."¹, na prisutnost dozvoljenih tvari u nedopuštenim oblicima ili iznad dopuštenih količina, na neoznačavanje alergena ili na krivo informiranje o njihovoj odsutnosti iz hrane te na još nekoliko okolnosti koje su navedene u Zakonu o hrani (1).

5.1. OPASNOSTI U HRANI

Opasnosti koje se mogu pojaviti u hrani uobičajeno je, s obzirom na njihov fizički, biološki odnosno kemijski karakter, razvrstavati u sljedeće tri glavne skupine: **a)** strane krute tvari; **b)** mikroorganizmi, virusi i paraziti štetni za zdravlje ljudi; **c)** toksične, kancerogene, antinutritivne i alergene tvari. S prvenstvenim ciljem da se ukaže na njihovu raznolikost, od svake pojedine skupine opasnosti ukratko su opisani glavni predstavnici.

5.1.1. FIZIČKE OPASNOSTI U HRANI

Fizičke opasnosti, tj. strane krute tvari, mogu se u hrani javljati u vidu krhotina stakla i keramike, komadića metala, plastike, gume i drva, kostiju, koštica, kamenčića, pijeska, vlasi kose, dlaka, dijelova noktiju, tkanine, kartona, dijelova insekata i dr.

¹ Izraz "upotrijebiti do ..." primjenjuje se kod hrane koja je s mikrobiološkog stajališta brzo kvarljiva te je vjerojatno da će nakon kraćeg razdoblja predstavljati izravnu opasnost za zdravlje ljudi. Kod sve ostale hrane primjenjuje se izraz "najbolje upotrijebiti do ...".

Česte situacije zbog kojih se u hrani javljaju **komadići stakla** jesu pucanje neodgovarajuće zaštićenih rasvjetnih tijela iznad nezapakirane hrane, pucanje staklenki u koje se puni vrući sadržaj ili pucanje grla boca prilikom čepjenja. Česti primjeri **komadića metala** u hrani su vijci i matice ispali iz dijelova opreme za obradu hrane, sačma zaostala u mesu sitne divljači ili nakit osoblja koje je u izravnom dodiru s hranom. **Komadići plastike** najčešće u hranu dospijevaju uslijed oštećenja plastične ambalaže (npr. kod iskrcavanja ili ukrcavanja plastičnih sanduka s ribom). Zaostale **kosti** (npr. u ribljim filetima i kroketima) ili **koštice** (npr. u kolaču od višanja) uglavnom predstavljaju opasnost kod one hrane čiji bi proces obrade trebao osigurati njihovo potpuno uklanjanje. **Kamenčići** se kao opasnost najčešće javljaju kod oljuštenog zrna žitarica kao što su riža, ječmena kaša, proso i sl., dok se **zrnca pijeska** javljaju u školjkama čije je stanište pjeskovito dno. Čvrste krute tvari oštarih bridova, veličine zbog koje ih u hrani nije lako uočiti, mogu prouzrokovati oštećenja zuba ili gastrointestinalne traume. U takvim su slučajevima najosjetljivije dvije skupine potrošača: djeca starosti do tri godine (zbog neznanja i neiskustva) te starije osobe (zbog slabljenja osjetila kojima se fizičke opasnosti mogu pravovremeno uočiti). Vlasi kose, dijelovi gume, tkanine, kartona ili insekata u pravilu ne dovode do oštećenja organizma, ali izazivaju odbojnost kod potrošača zbog čega hrana nije prikladna za konzumaciju (2).

5.1.2. BIOLOŠKE OPASNOSTI U HRANI

Za neke od patogenih bakterija, virusa i parazita, hrana je glavni vektor pri unosu u organizam čovjeka, pri čemu može doći do bakterijskih i virusnih alimentarnih infekcija odnosno parazitskih alimentarnih bolesti.

Uzročnici bakterijskih alimentarnih infekcija. Pojedine bakterije koje ulaze u organizam putem hrane mogu izravno štetno djelovati na gastrointestinalni trakt ili druge ciljne organe i sustave. Poznato je petnaestak značajnih uzročnika bakterijskih alimentarnih infekcija (3) od kojih su u nastavku kratko predstavljeni neki od primjera:

a) *Salmonella enteritidis*, uzročnik salmoneloznog enterokolitisa; kontaminacija se najčešće javlja kod jaja, sirovog mesa peradi, nepasteriziranog mlijeka, školjki, škampa, kakaa i čokolade.

b) *Vibrio cholerae*, uzročnik kolere; javlja se u vodi izloženoj fekalnom onečišćenju, u sirovim školjkama koje su uzgajane u takvoj vodi ili neopranom povrću za čije je zalijevanje korištena takva voda.

c) *Listeria monocytogenes*, uzročnik listerioze; štetne posljedice osobito su opasne za trudnice i fetus; najčešći su izvori infekcije kontaminirano dimljeno meso i riba, nedovoljno termički obrađena piletina, fermentirane kobasice, sirovo ili nedovoljno pasterizirano mlijeko, meki sirevi i sladoledi.

d) *Campylobacter jejuni*, uzročnik kampilobakterijskog enteritisa, osobito su na njega osjetljiva predškolska djeca; često je prisutan kod nedovoljno termički obrađenog mesa peradi, kod nepasteriziranog mlijeka i nedezinficirane vode za piće.

Uzročnici virusnih alimentarnih infekcija. Slično bakterijama, i virusi mogu ući u organizam putem hrane te uzrokovati virusne alimentarne infekcije. Poznato je desetak rodova virusa kojima pripadaju uzročnici takvih bolesti, a njihovi primjeri su:

a) *Hepatitis A virus*, uzročnik virusnog hepatitisa A, u organizam najčešće ulazi putem fekalno onečišćene vode, povrća, školjki i mlijeka.

b) *Norovirus* (Norwalk virus), najčešći uzročnik nebakterijskih gastroenteritisa, općenito se prenosi rukama, kapljicama sline i sluzi, a unosi hranom koja je kontaminirana tijekom pripreme, vodom koja je fekalno kontaminirana te sirovim školjkama koje su uzgajane u takvoj vodi.

Uzročnici parazitskih alimentarnih bolesti. Postoji petnaestak značajnijih parazita (protozoa, metilja, trakavica i oblića) koji u organizam čovjeka ulaze putem hrane i pri tome uzrokuju parazitske alimentarne bolesti. Kao primjeri pojedinih skupina izdvojeni su sljedeći:

a) *Toxoplasma gondii*, protozoa, uzročnik toksoplazmoze; iz probavnog trakta invadira u gotovo sve organe i tkiva, a osobito u mišićno i živčano tkivo; osobito je opasan za fetus trudnice koja se inficirala ili za osobe s oslabljenom imunom funkcijom; glavni domaćin su mačke; u organizam čovjeka mogu ući tkivne ciste putem nedovoljno termički obrađenog zaraženog mesa, odnosno oociste² putem neoprانog voća i povrća.

b) *Fasciola hepatica*, jetreni metilj, uzročnik fascioleze (oštećenje jetrenog tkiva i žučovoda); glavna hrana kojom ulazi u organizam čovjeka je termički neobrađeno samoniklo jestivo bilje iz močvarnih područja.

c) *Echinococcus granulosus*, trakavica iz tankog crijeva pasa, uzročnik ehinokokoze ili humane hidatidoze; jajašca u organizam čovjeka ulaze neposrednim dodiranjem sa zaraženim psima ili putem neoprانog povrća i voća koje je uzgajano u nasadima dostupnim psima.

d) *Trichinella spiralis*, oblič, uzročnik trihineloze; ličinke u organizam ulaze putem sirovog ili termički nedovoljno obrađenog zaraženog mesa svinja ili divljači.

5.1.3. KEMIJSKE OPASNOSTI U HRANI

Hrana može sadržavati niz toksičnih, kancerogenih, antinutritivnih i alergeničih tvari različitog izvora i postanka (2). Mogu to biti prirodni sastojci ili tvari dospjele u hranu tijekom uzgoja bilja i životinja, tvari iz kontaminiranog okoliša i ambalaže te tvari nastale i dospjele u hranu za vrijeme procesa prerade, skladištenja, distribucije ili kulinarske pripreme hrane. Ovdje treba pridodati i tvari koje u hranu dospijevaju svjesnim dodavanjem (npr. aditivi iznad dopuštenih granica, sastojci dodani u cilju patvorenja) ili nesvjesnim dodavanjem (obično posljedica zabuna ili greški) od strane proizvođača odnosno onog koji hranu priprema za neposredno konzumiranje. U [tablici 5.1](#) prikazani su primjeri za svaku od navedenih skupina.

² Oociste su oplođene stanice protozoe obavijene čvrstim ovojnicama (do oplodnje dolazi u crijevnom epitelu mačaka); u okoliš se izlučuju mačjim izmetom.

Tablica 5.1. Primjeri kemijskih opasnosti (toksične, kancerogene i antinutritivne tvari) koje mogu biti prisutne u hrani

| Izvor/način dospjeća ili nastanka | Primjeri |
|---|--|
| prirodni sastojci | solanin u krumpiru, toksini viših gljiva, toksini mikroalgi u školjkama, toksini riba, amigdalin u gorkom bademu, izotiocianati iz kupusnjača, inhibitori proteaza iz soje, fitinska kiselina iz soje i žitarica, eruka kiselina iz repičinog ulja, gosipol iz pamukovog ulja, kumarin iz kasije i cimeta, oksalna kiselina iz kiselice, vicin iz bobica |
| uzgoj bilja | herbicidi, insekticidi, rodenticidi, fungicidi, akaricidi, limacidi, mineralna gnojiva |
| uzgoj životinja | veterinarski lijekovi (kemoterapeutici, antibiotici, antiparazitici, trankvilizatori, antiadrenergi, β 2-simpatomimetici, nesteroidne protuupalne tvari, kortikoidi, gestageni), hormoni, prioni |
| kontaminirani okoliš i ambalaža | policiklički aromatski ugljikovodici, poliklorirani dioksini, furani i bifenili, ftalati, vinilklorid, teški metali, radionuklidi |
| proces prerade, skladištenja, distribucije ili pripreme hrane | mikotoksini, bakterijski toksini, metanol, biogeni amini, radikali masnih kiselina, transmasne kiseline, akrilamid, etil karbamat, histamin, heterociklički amini, policiklički aromatski ugljikovodici, prehrambeni aditivi i konzervansi, ostaci sredstava za čišćenje i dezinfekciju |
| svjesni ili nesvjesni dodaci | etilen-glikol u vinima, melamin u mlijeku, anilin u maslinovom ulju |

5.1.3.1. PRIRODNI ŠTETNI SASTOJCI HRANE

Hrana koja se uobičajeno upotrebljava u prehrani ljudi, a prirodno sadrži toksične, antinutritivne ili alergene tvari uglavnom je biljnog podrijetla. Neki od predstavnika prikazani su u [tablici 5.2](#), a u nastavku je opisano nekoliko primjera.

Amigdalin je glikozid prirodno prisutan u gorkom bademu (oko 250 mg/100 g), te sjemenkama marelice, breskve, višnje ili trešnje. Radi se o cijanogenom sastojku odnosno prekursoru toksične tvari: toksično djelovanje proizlazi iz cijanovodika koji se enzimskom hidrolizom oslobodi iz amigdalina u probavnom traktu (4). Budući da je amigdalin topljiv u vodi, njegov se udio u spomenutim sjemenkama može prije eventualnog konzumiranja smanjiti namakanjem, kuhanjem i odbacivanjem vode. U konditorskoj se industriji od jezgri koštica spomenutog voća iz kojih je uklonjen amigdalin te šećera i škrobnog sirupa, priprema persipan (proizvod sličan marcipanu).

Tablica 5.2. Neki predstavnici prirodnih toksičnih i antinutritivnih tvari u hrani biljnog podrijetla

| Naziv tvari | Glavni izvori | Štetno djelovanje |
|--|---|--|
| TOKSIČNE TVARI | | |
| solanin (glikoalkaloid) | krumpir | inhibicija kolinesteraze |
| cijanogeni glikozidi | gorki badem (amigdalini), sjemenke lana (linamarin) | prekursori HCN, blokiranje citokrom oksidaze |
| glukozinolati | kupusnjače | prekursori izotiocijanata, hipertrofija tiroidne žlijezde |
| pirimidinski glikozidi | bob, grašak, grahorica | razgradnja eritrocita u osoba s nedostatkom Glc-6-fosfat-dehidrogenaze |
| gospol (fenolna tvar) | sjemenke pamuka, nerafinirano pamukovo ulje | inhibicija spermatogeneze |
| eruka kiselina (masna kiselina, C22:1) | sjeme kupusnjača, repičino ulje | moгуće oštećenje srčanog mišićja; spora metabolička razgradnja kod dojenčadi |
| izoflavoni (fenolne tvari) | soja, lupina (vučika), bob | poremećaji spolne funkcije |
| kumarin (fenolna tvar) | kora cimeta, korijen sladića, jagode | toksičan za jetru i bubrege (u velikim dozama kroz duže razdoblje) |
| lektini (glikoproteini) | krumpir, soja, grah, ricinus | vezanje šećera u polisaharidima, glikoproteinima i glikolipidima eritrocita i stanica mukoze crijeva |
| ANTINUTRITIVNE TVARI | | |
| saponini (glikoterpeni) | sjeme leguminoza | ometanje apsorpcije hranjivih tvari |
| tanini (fenolne tvari) | kava, čaj, crno vino | vezanje bjelančevina, ugljikohidrata i metalnih iona, ometanje probave i apsorpcije |
| fitinska kiselina | integralno zrno žitarica, soja | ometanje apsorpcije iona metala |
| inhibitori proteaza (proteini) | soja, krumpir, integralno zrno žitarica | ometanje probave proteina |

Glukozinolati. Plodovi, sjemenje i korijenje biljaka iz porodice *Brassicacea*, tj. kupusnjača (npr. uljna repica, kupus, brokula, repa, rotkvica, gorušica) sadrže prekursori štetnih tvari, glukozinolate. Ovi sastojci prilikom rezanja, gnječenja ili žvakanja sjemenki i plodova bivaju hidrolizirani endogenim enzimom tioglukozidazom (mirozinzazom) u tiocianate i izotiocianate (4). Izotiocianati (npr. alil izotiocianat iz senfa, tj. gorušice) imaju karakteristična nadražujuća mirisna i okusna svojstva. Njihovo štetno djelovanje u organizmu čovjeka, pa i životinja, vezano je uz blokiranje tiroidne peroksidaze i ometanje apsorpcije joda od strane štitnjače (tzv. goitrogeno djelovanje). Kuhanje inaktivira enzim mirozinzazu, pa rizik od hiperplazije i

hipertrofije tiroidne žlijezde (tj. gušavosti) postoji samo u slučaju dugotrajnog konzumiranja većih količina sirovog kupusa, repe i ostalih kupusnjača.

Fitinska kiselina ili mio-inozitol-heksafosforna kiselina poznat je antinutritivni sastojak (5). Zbog sposobnost vezanja iona metala (npr. cinka, željeza, kalcija i magnezija) posredstvom šest fosfatnih skupina, ometa njihovu apsorpciju iz hrane u probavnom traktu. Fitinskom kiselinom naročito su bogate pšenične mekinje, integralna brašna žitarica, soja, sjemenke suncokreta. Budući da je topljiva u vodi, iz zrnja i sjemenki može se ukloniti namakanjem u kiselom vodenom mediju. Tijekom mliječnokisele fermentacije laktobacili enzimski razgrađuju fitinsku kiselinu. To se događa i pod utjecajem endogenih enzima prilikom klijanja sjemenki, pa su to načini kako se ovaj antinutritivni sastojak može djelomično ukloniti iz hrane koja ga sadrži (6).

Inhibitori proteaza, sastojci su zrna soje koji se također mogu svrstati u antinutritivne tvari. Radi se o bjelančevinama koje imaju sposobnost inhibicije tripsina i kimotripsina te, unesene s hranom, ometaju razgradnju bjelančevina u tankom crijevu. Ovi su sastojci termolabilni, tako da štetno djelovanje (otežana probava, hipertrofija pankreasa, usporen rast) može doći do izražaja samo ako se učestalo konzumira zrno soje ili drugi proizvodi na bazi soje koji nisu bili dovoljno termički obrađeni.

Toksini viših gljiva. Na području Hrvatske poznato je više od dvije stotine vrsti viših gljiva koje prirodno ne sadrže otrovne sastojke te se mogu upotrebljavati u prehrani ljudi. Međutim, četrdesetak vrsti viših gljiva sadrži toksine čiji utjecaj na ljudski organizam može varirati od prolaznih želučanih problema (npr. bljuvara, *Russula emetica*) do zatajenja organa koji mogu završiti smrtnim ishodom (npr. muhara, *Amanita muscaria*).

Toksini mikroalgi i fitoplanktona iz mora javljaju se kao problem u određenim godinama ili razdobljima u godini koji su pogodni za njihovo ubrzano množenje. Školjkaši, koji se hrane planktonom na način da ga hvataju filtriranjem vode, akumuliraju ove toksine u svojim probavnim organima i mesu. Školjke na taj način privremeno, u sezoni množenja mikroalgi i fitoplanktona, postaju otrovne. Najčešći toksini mikroalgi su saksitoksini (alkaloidni neurotoksini, poznati pod kraticom PSP – *Paralytic Shellfish Poison*), brevetoksini (neparalitički neurotoksini poznati pod kraticom NSP – *Neurotoxic Shellfish Poison*), analozi okadaične kiseline (DSP – *Diarrhetic Shellfish Poison*) te domoična kiselina (ASP – *Amnesic Shellfish Poison*) (7).

Toksini riba. Od toksina u hrani životinjskog podrijetla, kao primjer može se navesti tetradotoksin, toksin riba iz porodice *Tetraodontidae* (četverozupke). Ovaj termostabilni neurotoksin javlja se u ikri, jetri, koži i crijevima ribe (red veličine 1000 mg/kg) dok je koncentracija u mesu znatno manja (ispod 4 mg/kg). Meso ribe fugu (*Sphoeroides maculatus*), koja pripada spomenutoj porodici, predstavlja deliciju u Japanu. Međutim, ukoliko je meso nepravilno odvojeno od ostalih dijelova ribe, dolazi do intoksikacije koja u 50% slučajeva završava smrću (7).

Alergeni su tvari prirodno prisutne u hrani koja se uobičajeno konzumira unutar populacije, ali kod hipersenzibilnih osoba izazivaju imunološku reakciju posredstvom IgE antitijela. U najvećem broju slučajeva, alergeni su bjelančevine koje su prirodno sadržane u zrnu žitarica koje daju gluten, ribama, rakovima, mekušcima, jajima, kikirikiju, soji, lupini, mlijeku, jezgrastom voću, celeru, gorušici i sjemenkama sezama. Izuzetak su SO₂ i sulfiti (kada su u hrani sadržani u koncentracijama > 10 mg/kg ili > 10 mg/L) jer nisu ni prirodni sastojci ni bjelančevine (8).

Genetsko nasljeđe i navike populacije imaju važnu ulogu u pojavnosti alergija. Naime, među pojedinim ljudskim rasama i nacijama postoje značajne razlike u učestalosti alergija. Primjerice, alergija na rižu znatno je učestalija u Japanu nego u Europi, a alergija na arašid (kikiriki) puno češća u anglosaksonskim nego mediteranskim zemljama. Rijetka alergija u nekoj populaciji može, međutim, postati učestala ukoliko se u prehrani te populacije u kratkom vremenu proširi upotreba

neke nove namirnice (primjer kivija koji se u prehrani Europljana pojavio 1980-ih godina). Slično vrijedi i za uvođenje hrane proizvedene od genetički modificiranih organizama koja može sadržavati neku novu, tradicionalnoj hrani nesvojstvenu bjelančevinu.

Budući da je za izazivanje anafilaktičkog šoka kod alergične osobe dovoljna i izuzetno mala količina alergogenih bjelančevina u hrani, posebni problem predstavljaju namirnice kod kojih postoji mogućnost "kontaminacije" tijekom procesa proizvodnje. Takve situacije mogu se javiti upotrebom zajedničkih sredstava za transport hrane (npr. prijevoz pšeničnog brašna nakon soje) ili upotrebom zajedničkih linija za preradu hrane (npr. proizvodnja obične čokolade i čokolade s lješnjacima). Pojedini proizvođači navode na svojim proizvodima upozorenje tipa "može sadržavati tragove...", no to može biti opravdano samo ako u proizvodnom procesu doista nije moguće spriječiti ili predvidjeti takvu kontaminaciju. Kad je alergogena namirnica sastojak nekog složenog prehrambenog proizvoda, obavezno ju je navesti u popisu sastojaka i istaknuti debljim slovima ili obojanom pozadinom, neovisno o tome radi li se o značajnim ili izuzetno malim količinama sadržanim u proizvodu.

Sastojci hrane koji izazivaju intolerancije (nepodnošenje) kod pojedinih osoba unutar populacije su npr. laktoza, fruktoza, galaktoza, vicin, etanol, gluten, fenilalanin, histamin, kofein ili glicirizinska kiselina. Uzrok intolerancije uglavnom je nemogućnost pojedinih osoba da uspješno metaboliziraju određeni sastojak, zbog urođene ili stečene enzimске manjkavosti njihovog probavnog sustava. Primjeri enzimске manjkavosti probavnog sustava su nedovoljna sinteza laktaze³ (uzrok spore i nepotpune razgradnje laktoze iz mlijeka i mliječnih proizvoda), nedovoljna sinteza glukoza-6-fosfat-dehidrogenaze⁴ (uzrok nemogućnosti razgradnje alkaloida vicina i

³ Sintaza laktaze u tankom crijevu genetski je programirana da se smanji nakon dojenačke dobi. Kod populacije u kojoj prehrana odraslih tradicionalno uključuje i mlijeko (npr. narodi sjeverne i zapadne Europe te nomadski stočarski narodi), sposobnost sinteze laktaze zadržava se i u odrasloj dobi. Sintaza laktaze može se smanjiti i uslijed akutnog gastroenteritisa, kirurških zahvata ili oštećenja tankog crijeva. Laktozu u debelom crijevu metaboliziraju bakterije do mliječne kiseline, CO₂ i vodika, što uzrokuje nadimanje, grčeve i proljev.

⁴ Kod pojedinaca s ovakvim urođenim nedostatkom, prilikom konzumiranja boba javlja se favizam, tj. hemolitička anemija uzrokovana oštećenjem eritrocita alkaloidima vicinom i konvicinom.

konvicina iz boba), smanjena aktivnost jetrene fenilalanin-hidroksilaze⁵ (uzrok izostanka razgradnje fenilalanina i nakupljanja fenilketona), nedovoljna sinteza crijevne diamin-oksidaze (uzrok spore i nepotpune razgradnje histamina i drugih biogenih amina). Netolerancija može biti povezana i s povećanom osjetljivošću pojedinca na neke od farmakološki aktivnih sastojaka hrane (npr. na kofein, biogene amine ili glicirizinsku kiselinu) (9). Za razliku od alergija, neželjene reakcije (kao mučnina, nadutost, intestinalni grčevi, kožni osip, migrena, tahikardija, povećanje krvnog tlak i sl.) uglavnom nisu takvog karaktera i intenziteta da ugrožavaju život intolerantnih pojedinaca te se javljaju pri unosu većih količina tvari. Način informiranja potrošača o sastojcima hrane koje pojedine osobe ne podnose nije tako ujednačen kao što je to slučaj s alergenima. Propisima je za sada obuhvaćeno označavanje samo laktoze, etanola, fenilalanina, kofeina i glicirizinske kiseline, na način kao što je to prikazano u [tablici 5.3](#).

Tablica 5.3. Informiranje potrošača o sastojcima hrane koje pojedine osobe ne podnose (intolerancije hrane) (8)

| Sastojak | Uvjeti za informiranje | Mjesto / način informiranja |
|------------------------|--|---|
| laktoza | proizvodi koji ne sadrže mlijeko i druge mliječne proizvode, a u koje je laktoza dodana kao sastojak | u popisu sastojaka |
| etanol | pića koja sadrže više od 1,2% vol. etanola | izvan popisa sastojaka, kao dodatni navod (informiranje o alkoholnoj jakosti) |
| fenilalanin | proizvodi u koje je dodano sladilo aspartam | izvan popisa sastojaka, kao dodatni navod ("sadrži izvor fenilalanina") |
| kofein | pića koja nisu na bazi kave ili čaja, a sadrže kofeina više od 150 mg/L te hrana u koju je dodan | izvan popisa sastojaka, kao dodatni navod ("sadrži kofein" ili "visok sadržaj kofeina", uz napomenu kome se ne preporučuje) |
| glicirizinska kiselina | slastice ili pića s ≥ 100 mg/kg ili 10 mg/L glicirizinske kiseline | neposredno nakon popisa sastojaka ili uz naziv hrane, kao dodatni navod ("sadrži slatki korijen") |
| | slastice s ≥ 4 g/kg ili pića s ≥ 50 mg/L glicirizinske kiseline | neposredno nakon popisa sastojaka ili uz naziv hrane, kao dodatni navod ("sadrži slatki korijen", uz napomenu da osobe s povišenim krvnim tlakom trebaju izbjegavati prekomjernu konzumaciju) |

⁵ Smanjena aktivnost fenilalanin-hidroksilaze uzrokovana je mutacijom gena, a uslijed fenilketonurije, tj. nakupljanja fenilketona u krvi, dolazi do njihovog toksičnog učinka na mozak.

Iz opisanih primjera može se zaključiti da je prisutnost većine prirodnih štetnih sastojaka u hrani uglavnom predvidljiva. Stoga se, uz dovoljno znanja, njihovo štetno djelovanje može relativno jednostavno i sigurno izbjeći pravilnom pripremom, pravilnom upotrebom takve hrane u prehrani ili uočljivim i jasnim označavanjem proizvoda.

5.1.3.2. ŠTETNE TVARI IZ UZGOJA BILJA

Pesticidi i herbicidi. Intenzivni uzgoj bilja uključuje primjenu različitih kemijskih tvari, mikroorganizama ili virusa kojima se nastoji što brže i djelotvornije ukloniti korov u blizini kultiviranih biljaka te uništiti štetočine na usjevima i nasadima, i to kukce (insekticidi), glodavce (rodenticidi), gljivice koje se razvijaju na plodovima, sjemenju ili vegetativnim dijelovima biljke (fungicidi), grinje i pauke (akaricidi) te mekušce (limacidi ili moluskicidi). Dozvoljena sredstva, način njihova stavljanja u promet, pohranjivanja, korištenja u biljnoj proizvodnji te zbrinjavanja, uređeni su posebnim zakonima ([10](#)) i provedbenim propisima.

Mineralna gnojiva. U intenzivnoj biljnoj proizvodnji neizbježna je i primjena mineralnih i organskih gnojiva te poboljšivača tla, što je također uređeno posebnim zakonom ([11](#)) i provedbenim propisima. Mineralna gnojiva sadrže različite omjere dušika (u obliku nitrata, ureje ili amonijevih soli), fosfora (u obliku fosfata) te kalija kao makrohranjivih elemenata. Od mikrohranjivih elemenata upotrebljavaju se sredstva koja sadrže Mg, B, Co, Cu, Fe, Mn, Mo i Zn. U kontekstu pojave štetnih tvari u hrani, glavni problem vezan uz primjenu mineralnih gnojiva jesu nitrati. Procjenjuje se da oko 60% dnevnog unosa nitrata u organizam čovjeka potječe iz hrane biljnog podrijetla (salata, špinat, brokula, celer). Kontrola dnevnog unosa nitrata prehranom važna je zbog njihove podložnosti redukciji u nitrite prilikom kulinarske pripreme ili pod utjecajem crijevne flore, te nastajanja nitrozamina čiji su metaboliti kancerogeni. Međutim, koncentracija nitrata u spomenutom povrću nije uvijek predvidljiva, javlja se u rasponu od pet i više puta, a uzrok tomu upravo je pretjerana upotreba dušičnih gnojiva.

Uglavnom, postupanje prema zakonskim odredbama i načelima dobre poljoprivredne prakse trebalo bi osigurati da u različitim proizvodima biljne proizvodnje (bilo da se radi o hrani za neposrednu pripremu ili za daljnju preradu) ne bude više od dozvoljenih koncentracija ostataka aktivnih tvari iz sredstava za zaštitu bilja ili tvari iz mineralnih gnojiva.

5.1.3.3. ŠTETNE TVARI IZ UZGOJA ŽIVOTINJA

U uzgoju stoke, peradi, riba ili pčela unos potencijalno štetnih tvari može biti vezan uz liječenje životinja, uz poticanje produktivnosti uzgoja ili uz ishranu hranom za životinje koja sadrži štetne tvari. Primjena veterinarsko-medicinskih proizvoda uređena je posebnim zakonom ([12](#)) i provedbenim propisima.

Veterinarski lijekovi. Veterinarski lijekovi obuhvaćaju tvari antimikrobnog djelovanja (kemoterapeutici i antibiotici), tvari antiparazitskog djelovanja, sredstva kojima se utječe na živčani sustav (trankvilizatori, antiadrenergici i β 2-simpatomimetici), protuupalna sredstva (nesteroidne tvari i kortikoidi) te tvari koje djeluju na sustav za reprodukciju (gestageni). Načela dobre veterinarske prakse imaju za cilj, između ostalog, osigurati da u različitoj hrani životinjskog podrijetla nema ostataka veterinarskih lijekova u koncentracijama iznad dozvoljenih, tj. u koncentracijama koje bi pri uobičajenim načinima pripreme i uobičajenim količinama u prehrani izazvale štetne posljedice za čovjeka.

Hormonski preparati. Poticanje produktivnosti uzgoja u prvom se redu odnosi na brži prirast mišićne mase, veći stupanj konverzije hrane u mišićnu masu te povoljniji omjer mišićnog i masnog tkiva kod životinja koje se uzgajaju radi dobivanja mesa. U tu svrhu, ovisno o pojedinim zemljama, ograničeno je dozvoljena primjena hormonskih preparata, najčešće u vidu potkožnih implantata kod uzgojnih životinja. Upotrebljavaju se hormoni endogenog podrijetla, tj. klasični spolni hormoni (estradiol-17 β , testosteron i progesteron) te egzogenog podrijetla (estrogeni derivati dietilstilbestrola, sintetički androgeni anabolici te sintetički gestageni). Strogo nadziranom primjenom hormona osigurava se da hrana ne sadrži one koncentracije

ostatka ovih tvari koje bi, prema današnjim saznanjima, mogle dovesti do poremećaja kod ljudi. Međutim, kao i kod drugih potencijalno rizičnih sredstava u proizvodnji hrane, postoji opasnost od nestručne primjene ili ilegalnog korištenja nedozvoljenim hormonskim ili drugim preparatima. Kao primjer nedozvoljenog sredstva mogu se istaknuti tireostatici, koji potiču zadržavanje vode u potkožnom i mišićnom tkivu te gastrointestinalnom traktu, a protuzakonito se primjenjuju kod životinja tjedan dana prije klanja u cilju povećanja mase životinja odnosno mesa (13).

Prioni se mogu uvrstiti u predstavnike onih opasnosti koje u lanac prehrane ljudi ulaze putem hrane za životinje. Pojava goveđe spongiformne encefalopatije (BSE, engl. *bovine spongiform encephalopathy*) kod goveda povezana je s upotrebom mesno-koštanog brašna u ishrani tih životinja. Uzročnik ove bolesti je abnormalni oblik membranske bjelančevine PrP^{Sc} za koji se smatra da djeluje poput katalizatora za pretvorbu normalnog oblika bjelančevine u abnormalni. PrP^{Sc} se javlja samo u mozgu, leđnoj moždini i djelomično tankom crijevu goveda, a može se prenijeti na čovjeka putem hrane, tj. zaraženih proizvoda od goveđeg mesa i izazvati jednu varijantu neurodegenerativne Creutzfeld-Jakobove bolesti. Ove membranske bjelančevine nisu podložne djelovanju proteaza i izuzetno su stabilne pri visokim temperaturama te se opasnost od njih ne može ukloniti nikakvim standardnim postupcima obrade hrane. Zbog ovih okolnosti, upotreba mesno-koštanog brašna u ishrani stoke za proizvodnju mesa i mlijeka potpuno je zabranjena (14).

5.1.3.4. ŠTETNE TVARI IZ KONTAMINIRANOG OKOLIŠA I AMBALAŽE

Pored tvari koje upotrebljava u uzgoju bilja, čovjek svojim aktivnostima stvara i niz drugih štetnih tvari, za čiju emisiju u okoliš često nema dovoljno mogućnosti, načina ili nastojanja da je spriječi ili ograniči. Poliklorirani dibenzodioksini (PCDD) i dibenzofurani (PCDF) te policiklički aromatski ugljikovodici (PAH) primjeri su štetnih tvari iz kontaminiranog okoliša čiji je glavni put ulaska u organizam upravo hrana.

⁶ Oznaka ^{Sc} dolazi od engleske riječi *scrapie* (grebanje) koja se upotrebljava kao naziv za prenosivu spongiformnu encefalopatiju kod ovaca i koza.

Plastični materijali od kojih se izrađuje primarna ambalaža⁷ također mogu biti izvor štetnih tvari stoga što njihova inertnost ovisi o vrsti hrane koja se pakuje, tj. o njezinim fizičkim i kemijskim svojstvima. Ftalati i vinilklorid primjer su tvari koje iz ambalažnog materijala mogu u određenim uvjetima prijeći u hranu.

Poliklorirani dibenzodioksini i dibenzofurani skupina su tvari s više od 200 analoga, koje nastaju i u okoliš dospijevaju tijekom izgaranja organske tvari (fossilna goriva, gradski otpad, šumski požari) u prisutnosti klora (npr. iz PVC plastike ili organoklornih pesticida). Pokazuju više oblika štetnog djelovanja na organizam čovjeka, između ostalog i kancerogeno djelovanje ([15](#)).

U okolišu su vrlo postojani, a budući da su i lipofilni, akumuliraju se u hranidbenom lancu. Stoga meso grabežljivaca i divljači te mlijeko i jaja životinja koje borave i hrane se na otvorenom predstavljaju značajan put ulaska ovih tvari u organizam čovjeka. Kod hrane biljnog podrijetla u pravilu se nalaze niže koncentracije ovih tvari, premda trava na pašnjacima te žito i sjemenje u ishrani životinja mogu biti značajan posrednik u pojavi dibenzodioksina i dibenzofurana u mlijeku, mesu i jajima ([16](#)). Primjer takvih okolnosti je slučaj sira *mozzarella* u Italiji u pokrajini Campaniji 2008. koji je bio kontaminiran dioksinima iznad dozvoljenih granica. Vjerojatni izvor kontaminacije bilo je spaljivanje velikih količina otpada u blizini pašnjaka na kojima su se hranile bivolice, čije se mlijeko inače upotrebljava u proizvodnji ove vrste sira.

Policiklički aromatski ugljikovodici (PAH, engl. *polycyclic aromatic hydrocarbons*). Riječ je o lipofilnim, visoko toksičnim, mutagenim i/ili kancerogenim tvarima, koje nastaju kao rezultat nepotpunog sagorijevanja organske tvari (javljaju se npr. u ispušnim automobilskim plinovima, u emisiji plinova industrijskih pogona i termoelektrana, kod šumskih požara). Ovu skupinu tvari čini više od stotinu molekula s dva i tri ("laki" PAH-ovi) ili 4 i više ("teški" PAH-ovi) kondenzirana aromatska prstena, od kojih su neki alkilirani i metilirani ([17](#)). Slično polikloriranim

⁷ Pod primarnom ambalažom podrazumijeva se ona koja je u izravnom dodiru s hranom, tj. koja s hranom zajedno čini pretpakovinu; sekundarna ambalaža je ona koja obavlja jednu ili više pretpakovina (npr. kartonske kutije, plastične folije, nosiljke za boce sl.).

dibenzodioxinima i furanima, postojani su, akumuliraju se u hranidbenom lancu i zadržavaju na površini bilja, plodova i sjemenki. Zbog liposolubilnosti PAH-ova, uljne sjemenke i plodovi od kojih se proizvode biljna ulja spadaju u hranu povećanog rizika. Udio PAH-ova može se smanjiti pranjem i mehaničkim uklanjanjem s površine voća, povrća i sjemenki, izbjegavanjem izravnog kontakta hrane s dimom za vrijeme sušenja sjemenja te rafiniranjem biljnih ulja. Treba istaknuti da PAH-ovi u hrani mogu nastati i tijekom proizvodnje hrane (npr. nepravilno proveden postupak dimljenja suhomesnatih proizvoda i sireva), odnosno tijekom kulinarske pripreme hrane (pečenje na otvorenom plamenu).

Ftalati. Radi se o najčešće korištenim plastifikatorima (tvarima koje, inače krutom polivinilkloridu, daju svojstva plastičnosti – savitljivosti i mekoće). S obzirom na to da nisu kemijski vezani na PVC, mogu biti otpušeni u atmosferu odnosno migrirati u hranu s kojom su u izravnom kontaktu. Budući da su liposolubilni, ulja i masti te hrana s visokim udjelom masti najviše je podložna prelasku ovih tvari iz plastičnog ambalažnog materijala. Alkoholna pića u plastičnoj primarnoj ambalaži (npr. pivo, vino) također su potencijalno rizična skupina hrane, jer etanol olakšava otapanje ftalata u vodenim medijima (18).

Vinilklorid. I polivinilklorid sam po sebi može biti izvor štetne tvari. Naime, u reakciji polimerizacije, monomer vinilklorid može ostati zadržan u polimernoj strukturi te migrirati u hranu koja je u izravnom dodiru s PVC ambalažom. Slično ftalatima, ulja, masna hrana te alkoholna pića i u ovom su slučaju osobito rizična skupina namirnica.

5.1.3.5. ŠTETNE TVARI IZ PROCESA ČUVANJA, PROIZVODNJE, DISTRIBUCIJE I PRIPREME HRANE

U procesima čuvanja, proizvodnje, distribucije i pripreme, hrana biva izložena djelovanju različitih **fizičkih čimbenika** (visoke i niske temperature, visoki tlakovi, mehanička energija, elektromagnetska zračenja), **kemijskih čimbenika** (kisik, ozon, CO₂, N₂, organska otapala, kiseline, lužine, sredstva za čišćenje i dezinfekciju i dr.) te **bioloških čimbenika** (endogeni enzimi, enzimski preparati, mikroorganizmi). U

specifičnim okolnostima, pod utjecajem nekih od ovih čimbenika, u hrani može doći do nastanka tvari štetnih za zdravlje ljudi. U nastavku su opisani glavni predstavnici tako nastalih tvari.

5.1.3.5.1. TOKSINI PLIJESNI I BAKTERIJA

Nastajanje toksina mikrobnog podrijetla (mikotoksini i bakterijski toksini) vezano je uz skladištenje hrane s kojom se nije odgovarajuće higijenski postupalo i/ili kod koje nisu primijenjeni odgovarajući uvjeti konzerviranja i čuvanja (u pravilu nedovoljno niska ili visoka temperatura te nedovoljno niska vlažnost).

Mikotoksini. Poznato je više od 200 vrsti plijesni koje imaju sposobnost sinteze jednog ili više od približno 400 poznatih mikotoksina. Plijesni su općenito, u usporedbi s drugim skupinama mikroorganizama, najotpornije prema ekstremnim uvjetima (niski udio slobodne vode, niski pH, niske temperature), pa se mogu razvijati na hrani vrlo različitih karakteristika. Razvoj plijesni koje stvaraju mikotoksine najčešće je vezan uz uzgoj bilja (tzv. pljesni s polja) te skladištenje hrane (tzv. pljesni iz skladišta).

Glavni predstavnici "**plijesni s polja**" su rodovi *Fusarium* i *Alternaria*, njihova je karakteristika da im je potreban substrat s više vlage (> 20%). Od značajnijih mikotoksina koje luče plijesni s polja (iako se u povoljnim uvjetima njihova aktivnost može nastaviti i tijekom skladištenja hrane), kao primjer mogu se izdvojiti:

a) zearalenon – tvar kemijski slična estrogenima, sintetiziraju ga plijesni iz roda *Fusarium*; često se javlja na klipovima kukuruza i silaži lucerke, a iz krmiva može prijeći u meso, mlijeko i jaja. Može izazvati promjene na spolnim organima, prerani ulazak u pubertet, a moguće je i kancerogeno djelovanje.

b) fumonizini – skupina od petnaestak mikotoksina koje luče plijesni iz rodova *Fusarium* i *Alternaria*, uglavnom prisutna kod klipova kukuruza. Imaju neurotoksično djelovanje – izazivaju oštećenja živčanog sustava (ometaju sintezu sfingolipida koji ulaze u sastav živaca).

c) ergotamin – alkaloid kojeg stvara *Claviceps purpurea*, glavnica raži, plijesan koja se razvija na klasu raži ili pšenice.

"Plijesni iz skladišta" za svoj razvoj i sintezu mikotoksina zahtijevaju specifične uvjete, koji se uglavnom odnose na nižu vlažnost substrata (< 20%) te više temperature. Najčešće do razvoja toksikogenih plijesni dolazi na loše pripremljenom i uskladištenom žitu, sjemenkama uljarica, sijenu i krmivima. Od značajnijih mikotoksina koje luče plijesni iz skladišta mogu se izdvojiti:

a) aflatoksini B₁, B₂, G₁ i G₂; sintetiziraju ih plijesni rodova *Aspergillus* (u područjima s toplom klimom), *Penicillium* i *Fusarium* (u umjerenim klimatskim područjima). Često se razvijaju na nedovoljno suhom žitu (udio vode > 14%), sušenom i jezgrastom voću, začinima ili krmivu. U mlijeku se mogu javiti aflatoksini M₁ i M₂, metaboliti aflatoksina B₁ kojeg je muzna životinja unijela s hranom (u mlijeko na taj način prijeđe 1–6% aflatoksina iz krmiva). Aflatoksini se vežu na kazein, zbog čega se u tvrdim sirevima mogu očekivati veće vrijednosti u odnosu na mlijeko iz kojeg su sirevi dobiveni. S druge strane, u fermentiranim mliječnim proizvodima udio se smanjuje u odnosu na sirovinu jer bakterije mliječnokiselog vrenja djelomično razgrađuju aflatoksine. Aflatoksini imaju hepatotoksično djelovanje (oštećuju stanice jetre i izazivaju karcinom).

b) okratoksini A, B, C – sintetiziraju ih plijesni *Aspergillus ochraceus* (u tropskim područjima) i *Penicillium verrucosum* (u područjima s umjerenom klimom). Razvoj ovih plijesni čest je kod skladištenja žita u uvjetima povišene vlažnosti i niskog udjela CO₂ (< 50%) u atmosferi silosa. Okratoksini imaju nefrotoksično djelovanje (oštećuju bubrege) i štetno djeluju na imunološki sustav.

S obzirom na rezistentnost većine mikotoksina prema uvjetima pod kojima se provode uobičajene tehnike prerade i konzerviranja hrane, preventivno djelovanje glavni je način kako smanjiti ili izbjeći prisutnost mikotoksina u hrani. Prilikom

skladištenja važno je efikasno provoditi dezinfekciju silosa, održavati nisku vlažnost i temperaturu uskladištene hrane te primjenjivati kontroliranu atmosferu (4).

Bakterijski toksini. Glavni predstavnici bakterija koje tijekom čuvanja ili skladištenja hrane mogu lučiti bakterijske toksine te tako izazvati bakterijske alimentarne intoksikacije su sljedeći:

a) *Staphylococcus aureus* – nesporogena bakterija koja izlučuje termostabilne enterotoksine A, B, C₁, C₂, D, E – uglavnom se javljaju u neodgovarajuće čuvanim mesnim ili ribljim salatama (temperature od 7 do 60 °C), kremama i umacima koji sadrže jaja, mliječnim proizvodima, sladoledima, kolačima, čokoladi.

b) *Bacillus cereus* – sporogena bakterija koja u hranu izlučuje termostabilni emetički⁸ toksin (peptid), dok ulaskom u probavni trakt luči dijareični toksin (bjelančevina). Uobičajeno je prisutna u tlu pa lako može kontaminirati hranu biljnog podrijetla; često se javlja kod žitarica, osobito kod kuhane podgrijane riže (spore koje prežive kuhanje, tijekom čuvanja kuhane riže pri temperaturi od 4 do 50 °C razvijaju se u vegetativne oblike i luče emetički toksin koji je stabilan pri uobičajenim temperaturama podgrijavanja).

c) *Clostridium botulinum* – sporogena anaerobna bakterija koja izlučuje snažan neurotoksin – spore se nalaze i u tlu, pa hrana biljnog podrijetla može biti njihov izvor. Kao medij pogoduju mu konzerve i vakimirani proizvodi (zbog anaerobnih uvjeta) na bazi povrća, mesa ili ribe, čiji je pH > 4,6, a koje nisu bile dovoljno termički obrađene da bi se uništili vegetativni oblici, spore ili sam neurotoksin. Prisutnost spora *Clostridium botulinum* u medu smatra se da predstavlja opasnost za djecu do jedne godine starosti, čija crijeva još nisu dovoljno kolonizirana uobičajenom crijevnom florom. U tim okolnostima spore mogu prijeći u vegetativne oblike i lučiti otrov u samim crijevima te dovesti do tzv. dojenačkog botulizma (7).

⁸ Emetici su tvari koje izazivaju mučninu i povraćanje.

5.1.3.5.2. PRODUKTI ENZIMSKE RAZGRADNJE SASTOJAKA HRANE

Metanol. Kao primjer štetne tvari koja nastaje tijekom procesa prerade hrane pod utjecajem endogenih enzima može se izdvojiti metanol u proizvodnji vina i voćnih destilata. Štetnost metanola vezana je uz oštećenja oćnog ųivca i metabolićku oksidaciju u jetri do formaldehida i mravlje kiseline. Prekursor metanola u voću i groųđu je pektin, polimer galakturonske kiseline ĉije su pojedine jedinice esterificirane metanolom (19). Kod groųđa je pektin koncentriran u sjemenkama, peteljci i koųici, a znaĉajno više pektina ima groųđe direktno rodnih hibrida vinove loze⁹, od kojih se zbog toga i ne smije proizvoditi vino. Poĉetna operacija u proizvodnji vina i voćnih destilata je gnjećenje i maceriranje voća. Pod utjecajem endogenih pektin-metil-esteraza dolazi do hidrolize pektina i otpuštanja metanola. U proizvodnji crnih vina mošt je potrebno nekoliko dana drųati u kontaktu s koųicom radi ekstrakcije tvari boje, a time je omogućeno i duųe djelovanje pektin-metil-esteraza. Zbog te specifiĉnosti postupka proizvodnje, crna vina redovito sadrųe više metanola u odnosu na bijela.

U proizvodnji voćnih destilata, voćni se masulj podvrgava alkoholnoj fermentaciji, a za to vrijeme također dolazi do enzimске hidrolize pektina. Prevrela voćna masa podvrgava se zatim destilaciji s ciljem izdvajanja etanola. Budući da je vrelište metanola (65,5 °C) niųe od vrelišta etanola (78,2 °C), prve frakcije destilata sadrųe visoki udio metanola pa one moraju biti odbaĉene. U proizvodnji jakih alkoholnih pića, destilati se mogu dobivati i od prevrele komine crnog groųđa (komovica), prevrelog groųđanog masulja (loza), vinskog taloga (droųdenka) ili vina (vinovica). Uzimajući u obzir osobine polaznog materijala te udio etanola u gotovom proizvodu, kod razliĉitih alkoholnih pića dozvoljene su razliĉite koncentracije metanola (tablica 5.4) (20). Udio etanola u gotovom proizvodu uzima se u obzir zbog kompeticije metanola i etanola prilikom metabolićke oksidacije u jetri. Metanol u prisutnosti etanola oksidira puno sporije, pa je ista koliĉina metanola unesena u organizam s

⁹ Neki od ovih hibrida kod nas su poznati pod nazivima izabela, fragola ili direktor

rakijom manje opasna nego kad je unesena s vinom. To je i razlog zašto se koncentracija metanola u alkoholnim pićima iskazuje preračunata na apsolutni alkohol, tj. na 100 volumnih postotaka alkohola.

Tablica 5.4. Dozvoljene koncentracije metanola u pojedinim alkoholnim pićima (20)

| Alkoholno piće | Konc. etanola (volumni %) | Konc. metanola (g/100 L apsolutnog etanola) |
|--|---------------------------|---|
| droždjenka ¹ | < 38% | < 400 |
| vinovica ² | < 37,5% | < 400 |
| rakija od vina | | < 200 |
| komovica | | < 1000 |
| rakija od voćne komine | | < 1500 |
| rakija od voća | | < 1000–1350 ³ |
| ¹ Destilat vinskog taloga (drožda) koji zaostaje nakon pretakanja vina. ² Destilat vina s vinskim talogom ili bez njega. ³ Ovisno o vrsti voća. | | |

Biogeni amini primjer su štetnih tvari koje nastaju transformacijom sastojaka hrane pod utjecajem mikrobnih enzima tijekom njezina čuvanja ili prerade. U malim količinama, amini su uključeni u značajne fiziološke funkcije u organizmu (regulatori tjelesne temperature, rasta i obnavljanja tkiva, aktivnosti mozga, volumena i pH želuca). Uobičajen put njihove razgradnje u organizmu zdravih osoba odvija se posredstvom aminooksidaza. Međutim, kod ljudi s gastrointestinalnim bolestima ili genetskim anomalijama (intolerancija na histamin), kao i u slučaju konzumiranja alkohola ili uzimanja antidepresiva na bazi inhibitora monoamin-oksidaza, razgradnja biogenih amina može biti značajno suprimirana. S druge strane, ako se biogeni amini u velikim količinama unesu s hranom koja ih sadrži, mogućnost njihove razgradnje aminooksidazama može biti nedostatna. U takvim situacijama biološka aktivnost biogenih amina, prvenstveno histamina i tiramina, postaje pretjerano izražena te se manifestira u vidu intoksikacije. Ostali biogeni amini nemaju izravan toksikološki učinak, ali mogu potencirati djelovanje histamina i tiramina. Dodatni razlog nepoželjnosti biogenih amina u hrani je što pojedini među njima (sekundarni amini putrescin, spermin, spermidin, kadaverin) mogu reagirati s nitritima i stvarati kancerogene nitrozamine¹⁰.

¹⁰ Nastanak nitrozamina opisan je pod točkom [5.1.3.5.3. Produkti kemijske ili fizičke degradacije sastojaka hrane.](#)

U hrani su prekursori biogenih amina slobodne aminokiseline iz kojih se djelovanjem mikrobnih dekarboksilaza uklanja karboksilna skupina (21). Sposobnost sinteze dekarboksilaza aminokiselina imaju brojni rodovi bakterija (*Bacillus*, *Clostridium*, *Lactobacillus*, *Pseudomonas*, enterobakterije), iako je ta sposobnost prvenstveno vezana uz određene sojeve unutar tih rodova. Hrana kod koje postoji rizik od povećanih koncentracija biogenih amina jesu fermentirana hrana (zreli sirevi, trajne kobasice, kiseli kupus, vino, pivo) te plava riba. Preduvjeti za nastanak biogenih amina u fermentiranoj hrani je prisutnost slobodnih aminokiselina, prisutnost dekarboksilaza-pozitivnih mikroorganizama te postojanje uvjeta koji omogućuju sintezu i aktivnost mikrobnih dekarboksilaza. Prihvatljive razine biogenih amina moguće je stoga osigurati upotrebom odabranih sojeva mikrobnih starter kultura, kraćim vremenom fermentacije, striktnim pridržavanjem higijenskih mjera tijekom proizvodnje te niskom temperaturom čuvanja hrane (22).

Plava riba, osobito iz porodice skuša (*Scombroidae*), specifična je po tome što prirodno sadrži značajne udjele slobodnog histidina. Stoga je posebno rizična za nastanak histamina uslijed mikrobne aktivnosti, čak i pri niskim temperaturama čuvanja. U cilju izbjegavanja mogućnosti trovanja, kod plave je ribe propisana provjera udjela histamina uz maksimalno dozvoljenu razinu od 200 mg/kg (23) iako je poznato da već unos od preko 100 mg histamina može izazvati intenzivno otrovanje. Uz to, treba spomenuti da su u malim količinama (koje ne predstavljaju rizik za zdravlje ljudi) biogeni amini prirodno prisutni u voću i nefermentiranim voćnim sokovima (naranča, banana, malina, šljiva), povrću (rajčica, špinat), zrnu kakaovca, svježem mlijeku i mesu (24).

5.1.3.5.3. PRODUKTI KEMIJSKE ILI FIZIČKE DEGRADACIJE SASTOJAKA HRANE

Slobodni radikali masnih kiselina međuprodukti su oksidacijskog kvarenja ulja i masti, koje nastaje pod utjecajem energije elektromagnetskih zračenja, energije topline ili uz katalitičko djelovanje iona metala, peroksida i lipoksigenaza. Navedeni prooksidansi potiču autolitičko cijepanje C-H kovalentne veze na jednom od atoma ugljika u lancu, a podložnost masne kiseline oksidaciji povećava se s porastom

stupnja nezasićenosti. Pri tome nastaju alkil- te peroksi- i oksiradikali koji, zbog visoke reaktivnosti prema bjelančevinama, lipoproteinima i nukleinskim kiselinama, u organizmu potiču degenerativne promjene, kronične upale te pojavu karcinoma. Nastanak slobodnih radikala tijekom skladištenja ulja i masti može se u znatnoj mjeri usporiti njihovim zaštićivanjem od gore navedenih prooksidanasa te kontakta s kisikom, a također i dodatkom antioksidanasa.

Transmasne kiseline. Prilikom rafinacije ulja i masti, uslijed dugotrajnog zagrijavanja pri visokim temperaturama u operaciji deodorizacije¹¹, određeni broj dvostrukih veza u nezasićenim masnim kiselinama podliježe izomerizaciji iz prirodnog, položaja *cis*, u termodinamski stabilniji položaj *trans* (4). Transmasne kiseline nastaju i za vrijeme djelomične hidrogenacije¹² biljnih ulja s ciljem dobivanja očvrnutih biljnih masti. Rafinirana biljna ulja sadrže oko 2 g/kg transmasnih kiselina (uglavnom višestruko nezasićenih, tj. poliena), dok standardni margarini sadrže oko 200 g/kg ukupnih transmasnih kiselina. Biljna ulja i margarini upotrebljavaju se u proizvodnji pekarskih proizvoda, keksa, čipsa, instant juha i sl., te je takva hrana značajan prehrambeni izvor ovih masnih kiselina. Njihovo štetno djelovanje povezuje se s ugradnjom u fosfolipidni dvosloj staničnih membrana, pri čemu uzrokuju upale i degeneraciju mijelinske ovojnice. Iako nezasićene, pokazuju još izraženija aterogena svojstva od zasićenih masnih kiselina. Smanjeni udio transmasnih kiselina nastoji se postići primjenom blažih uvjeta deodorizacije i hidrogenacije ulja, potpunom umjesto djelomičnom hidrogenacijom u proizvodnji očvrnutih biljnih masti, primjenom alternativnih tehnika očvršćivanja ulja te upotrebom alternativnih masti i ulja za dobivanje očvrnutih biljnih masti (25).

Akrilamid. U hrani bogatoj ugljikohidratima, koja je pripravljena pečenjem uz posmeđivanje površine (npr. pečeni krumpir, kruh, keksi, kava i sl.), pronađeni su

¹¹ Deodorizacija: kroz ulje zagrijano na 180–220 °C propušta se vruća vodena para, s ciljem uklanjanja hlapljivih tvari, od kojih su neke nositelji neugodnih mirisa.

¹² Hidrogenacija: ulje zagrijano na 200–220 °C izlaže se atmosferi vodika (tlak 2–6 bara) i djelovanju katalizatora (Ni, Co, Cu), pri čemu se nezasićene masne kiseline zasićuju vezanjem vodika na dvostruke veze.

izenađujuće visoki udjeli akrilamida. Akrilamid se inače upotrebljava kao monomer u proizvodnji poliakrilamida, tvari s mnogostrukom primjenom u različitim ljudskim djelatnostima. U organizam može ući udisanjem, apsorpcijom kroz kožu i sluzokožu te putem probavnog trakta. Štetno djelovanje javlja se zbog izravnog vezanja na hemoglobin te oštećenja DNK. Svrstava se u neurotoksične i kancerogene supstance, a metabolizira u još reaktivniji epoksid glicidamid, koji ima genotoksično djelovanje.

Nastajanje akrilamida u hrani vezano je uz Maillardove reakcije¹³. Za nastajanje akrilamida nužno je da hrana bude zagrijana na temperaturu > 120 °C te da sadrži slobodnu aminokiselinu asparagin. Posebno rizičnom namirnicom pokazao se krumpir, zbog visokog udjela kritičnih reaktanata. Asparagina u krumpiru ima oko 40% od ukupnih aminokiselina, u koncentraciji koja je oko 100 puta viša od one u bijelom pšeničnom brašnu. Uz to, prilikom čuvanja gomolja pri temperaturama ispod 10 °C, zbog pojačane aktivnosti endogenih amilaza dolazi do akumulacije reducirajućih šećera glukoze i maltoze. Osim koncentracije reaktanata, na udio akrilamida u toplinski obrađenoj hrani utječe i temperatura, vrijeme obrade, pH te aktivitet vode u hrani. Mogućnost nastanka akrilamida u hrani nastoji se stoga umanjiti različitim mjerama. Poželjno je smanjiti temperaturu prženja na <170–175 °C, te pržiti do pojave blage, a ne zagasite boje površine hrane. Treba pripremati veće komade hrane jer je u tom slučaju omjer površine (na kojoj nastaje akrilamid) i volumena hrane manji. Dizana tijesta treba duže fermentirati, jer kvasac tijekom fermentacije troši asparagin. Dobri rezultati postignuti su i primjenom različitih aditiva, kao što je dodatak asparaginaze krumpiru, dodatak glicina koji se natječe s asparaginom u reakciji s šećerima u tijestu, ili dodatak organskih kiselina koje snizuju pH i ometaju Maillardove reakcije (26).

Heterociklički amini još su jedan primjer štetnih tvari koje nastaju u Maillardovim reakcijama tijekom kulinarske pripreme hrane. Za vrijeme pečenja i prženja hrane koja sadrži slobodne aminokiseline i reducirajuće šećere, Streckerovom reakcijom

¹³ O Maillardovim reakcijama vidi u odlomku [3.1.1. Aktivitet vode](#).

nastaju piridini, pirazini i aldehidi. Ovi spojevi daju aromu termički obrađenoj hrani, ali su istovremeno i prekursori heterocikličkih amina koji imaju mutageno i kancerogene djelovanje (7). Preduvjeti za nastajanje heterocikličkih amina iz piridina, pirazina i aldehida su prisutnost kreatinina (ima ga u kreatin fosfatu u mišićnom tkivu mesa i ribe) te piroliza bjelanjčevina (javlja se prilikom pečenja mesa i ribe na visokim temperaturama).

Nitrozamini. U hrani koja sadrži nitrite te sekundarne amine postoji mogućnost nastanka nitrozamina, spojeva čiji metaboliti imaju kancerogeno djelovanje. Nitriti su sastavni dio soli za salamurenje, koje se kao aditivi (E249 i E250) upotrebljavaju u proizvodnji mesnih prerađevina radi očuvanja crvene boje i antimikrobnog učinka. Mogu nastati i redukcijom nitrata prilikom kuhanja povrća (špinat, repa, celer, mrkva) u pari, pri čemu je osobito rizično ono povrće za čiji su uzgoj pretjerano upotrebljavana dušična gnojiva. S druge strane, za biogene amine već je rečeno da mogu nastati u fermentiranoj hrani. Reakcija između nitrita i sekundarnih amina u hrani može nastati spontano pod utjecajem blago kisele sredine (npr. prilikom čuvanja kuhanog špinata za sljedeći obrok), prilikom pečenja salamurenih mesnih prerađevina, pa čak i *in vivo*, tj. u želucu pod utjecajem kiselog pH, kad obrok istovremeno sadrži nitrite i sekundarne amine. Nitrozamini su dobar primjer štetnih tvari čiji se nastanak može spriječiti ili umanjiti kroz više faza na putu hrane "od polja do stola": na razini primarne proizvodnje (racionalna upotreba dušičnih gnojiva), na razini prerade (racionalna upotreba aditiva, racionalan odabir uvjeta fermentacije), te na razini kulinarske pripreme hrane (pravilan odabir načina pripreme).

5.1.3.6. OSTALI IZVORI ŠTETNIH TVARI U HRANI

U hrani su zabilježeni slučajevi pronalaska i takvih štetnih tvari za koje je teško zamisliti i predvidjeti da se u hrani mogu naći. Obično su takvi slučajevi bili povezani sa svjesnim (npr. patvorenje hrane ili terorističke aktivnosti) odnosno nesvjesnim dodavanjem nedozvoljenih tvari u hranu (zabune i greške u proizvodnji hrane). Kao što je navedeno u poglavlju 2.4. *Autentičnost hrane*, jedan od oblika patvorenja je upotreba sastojaka koji imaju za cilj prikriti lošu kvalitetu proizvoda. Etilen-glikol u

vinima i voćnim sokovima te melamin u mlijeku primjeri su štetnih tvari koje su svjesno upotrebljavane za takav oblik patvorenja.

Etilen-glikol. Afera oko etilen-glikola izbila je sredinom 1980-ih godina u Austriji i Njemačkoj, kad se otkrilo da je u oko 250 uzoraka vina i nekoliko vrsti voćnih sokova ova tvar bila dodavana u svrhu "popravljanja" pokazatelja kvalitete. Naime, etilen-glikol je prozirna, viskozna tekućina slatkastog okusa, vrlo slična glicerolu koji je prirodni sastojak vina. Međutim, etilen-glikol se uobičajeno upotrebljava kao sredstvo protiv smrzavanja vode u automobilskim hladnjacima, a ukoliko se unese u organizam može oštetiti mozak, jetru i bubrege. Koncentracije koje mogu izazvati štetno djelovanje kod čovjeka su 0,10–0,15 g/L, opasnost po život moguća je pri koncentraciji od 15 g/L, a u krivotvorenim vinima bile su utvrđene koncentracije od 1 do 5 g/L (27).

Melamin. Sličnim motivom "popravljanja" pokazatelja kvalitete rukovodili su se i krivotvoritelji mlijeka u Kini 2008. godine, koji su u mlijeko namijenjeno proizvodnji mlijeka u prahu dodavali vodu i melamin. Naime, dodatkom vode smanjuje se udio bjelančevina u mlijeku. S druge strane, molekula melamina sadrži šest atoma dušika, a dušik čini dvije trećine mase molekule (28). Budući da se standardna metoda određivanja udjela bjelančevina (metoda po Kjeldahlu) temelji na određivanju udjela dušika, dodatkom melamina krivotvoritelji su zapravo prikrivali dodatak vode u mlijeko. Međutim, unos melamina s hranom može dovesti do kroničnih štetnih posljedica kao što su oštećenje reproduktivne funkcije, nastanak mokraćnih i bubrežnih kamenaca te karcinom mokraćnog mjehura. Nacionalna istraga u Kini pokazala je da je oko 12% proizvoda na bazi mlijeka u prahu sadržavalo melamin (29).

5.2. PROCJENA RIZIKA OD OPASNOSTI U HRANI

Budući da je u hrani nemoguće postići potpunu odsutnost štetnih čimbenika, sigurnost hrane treba razmatrati u kontekstu prihvatljive razine rizika od nastanka štete od pojedine opasnosti. Kad je riječ o stanovništvu jedne zemlje, procjena te

prihvatljive razine rizika temelji se na poznavanju sljedeća tri elementa: **a)** težine štetnog djelovanja ili oštećenja organizma koje uzrokuje štetni čimbenik; **b)** specifičnosti svojstava ili postupaka u proizvodnji te vrste hrane koji mogu povećati ili smanjiti štetnost ili koncentraciju štetnog čimbenika; te **c)** izloženosti stanovništva, tj. zastupljenosti pojedine vrste hrane u prehrani stanovništva.

Težina štetnog djelovanja. Pri procjeni težine štetnog djelovanja neke opasnosti u obzir se uzimaju: **a)** podaci o prihvatljivim količinama dnevnog unosa (ADI, engl. *Acceptable Daily Intake*) temeljeni na toksikološkim svojstvima tvari; **b)** trajanje štetnog učinka, koje može biti kratko (npr. biogeni amini), dugo (npr. mikotoksini) ili trajno (npr. u slučaju trihineloze); **c)** mogućnost pojave učinaka i kod budućih generacija (npr. policiklički aromatski ugljikovodici); **d)** mogućnost kumulativnog toksičnog djelovanja (npr. poliklorirani dibenzodioksini); **e)** mogućnost veće osjetljivosti pojedinih dijelova populacije na djelovanje štetnog čimbenika (npr. dojenačka dob i spore *Clostridium botulinum* u medu ili dječja dob i fluoridi¹⁴).

Specifičnosti hrane ili proizvodnih postupaka. Neki uobičajeni proizvodni postupci mogu povećati ili smanjiti koncentraciju pojedinih štetnih tvari odnosno broj patogenih mikroorganizama u hrani koja se takvim postupcima uobičajeno proizvodi. Pri određivanju prihvatljive razine rizika vodi se računa i o takvim specifičnostima, a kao primjeri mogu se izdvojiti dimljenje i sušenje ribe, dozrijevanje plave ribe u soli te uzgoj lisnatog povrća u staklenicima. **Dimljenjem ribe** povećava se koncentracija policikličkih aromatskih ugljikovodika koji su neizbježni sastojci dima. Zbog toga je najviša dopuštena koncentracija policikličkog aromatskog ugljikovodika bezno[a]pirena za dimljenu ribu (5,0 µg/kg) dva i pol puta veća od one za nedimljenu ribu (2,0 µg/kg) (30).

Tijekom specifičnog proizvodnog postupka **dozrijevanja plave ribe u salamuri** nije moguće izbjeći enzimsku dekarboksilaciju aminokiseline histidina u histamin. Stoga je

¹⁴ Povećana izloženost fluoru (npr. iz vode za piće) kroz duže razdoblje za vrijeme razvoja zuba (prije njihova izbijanja kroz zubno meso) izaziva dentalnu fluorozu (povećanje poroznost dijelova cakline uz pojavu mutnobijelih do žučkastosmeđih mrlja).

kod takvih proizvoda neminovno dozvoliti veću koncentraciju ovog biogenog amina (ni jedan od 9 uzoraka jedne serije proizvoda ne smije sadržavati > 400 mg/kg histamina) u odnosu na svježu plavu ribu (ni jedan od 9 uzoraka jedne serije ulova ne smije sadržavati > 200 mg/kg histamina) (23).

Razlika u dopuštenoj koncentraciji nitrata u lisnatom povrću ovisno o razdoblju i načinu uzgoja može se izdvojiti kao primjer specifičnosti proizvodnih postupaka u primarnoj proizvodnji. U svježoj zelenoj salati ili špinatu koji su **uzgojeni u zimskim i proljetnim mjesecima ili u staklenicima**, najviše dopuštena koncentracija je od 12 do 40% veća od one koja je dopuštena za to isto povrće uzgojeno u ljetnim i jesenskim mjesecima ili na otvorenom prostoru (31). Naime, pod utjecajem sunčeve svjetlosti udio nitrata u povrću se smanjuje, pa je onda prihvatljiva razina rizika prilagođena toj činjenici.

Zastupljenost pojedine vrste hrane u prehrani stanovništva. Prilikom utvrđivanja dozvoljenih granica vodi se računa i o zastupljenosti pojedine vrste hrane u prehrani stanovništva. Kod vrlo malo zastupljene hrane (npr. začini) moguće je dozvoliti veće vrijednosti nego kod značajnije zastupljene hrane (npr. proizvodi na bazi pšeničnog brašna), pogotovo ako uz to postoji i opravdanje u specifičnostima hrane ili proizvodnih postupaka. Na temelju svih do sada izloženih čimbenika, nadležni međunarodni znanstveni odbori (pri međunarodnoj instituciji *Codex Alimentarius*¹⁵ ili pri *European Food Safety Authority*¹⁶) dogovaraju granice dozvoljenih vrijednosti određene opasnosti u pojedinim vrstama hrane. Treba naglasiti da zastupljenost pojedine hrane u prehrani stanovništva ovisi o prehranbenim navikama u pojedinim zemljama ili regijama. Sljedeći primjeri upućuju na to da razlike u prehranbenim

¹⁵ *Codex Alimentarius* (lat. knjiga propisa o hrani), *Codex Alimentarius Commission* (CAC), operativno tijelo koje su FAO i WHO osnovala 1961. u Rimu, s ciljem realizacije programa u standardizaciji hrane. Odbori CAC-a izrađuju propise, postupke, protokole ili smjernice o pitanjima kakvoće i sigurnosti hrane, označavanja hrane, uzorkovanja, metodologija laboratorijskih pretraga, dobre proizvodne prakse, dopuštenih aditiva, dopuštenih razina kontaminacije i dr. Dokumenti CAC služe kao temelj pri izradi nacionalnih propisa.

¹⁶ Europsku agenciju za sigurnost hrane (EFSA) osnovala je 2002. godine Europska unija, sa zadaćom znanstvenog procjenjivanja i komuniciranja rizika vezanih uz cijeli prehranbeni lanac, u cilju osiguravanja sigurnosti hrane.

navikama mogu biti vrlo velike: u Grčkoj se po glavi stanovnika troši približno 20 puta više maslinovih ulja nego u Hrvatskoj (32), a u Španjolskoj dnevno 2,5 puta više mlijeka nego u Belgiji (33). Stoga se nacionalni znanstveni odbori (u Hrvatskoj su to odbori pri Hrvatskoj agenciji za hranu) prilikom utvrđivanja dozvoljenih granica štetnih tvari u hrani rukovode i rezultatima ispitivanja prehrambenih navika unutar pojedine nacije odnosno države.

Pripremanje i upotreba hrane u prehrani na uobičajen način i u uobičajenim količinama. Uzevši o obzir prihvatljive dnevne unose, specifičnosti hrane ili proizvodnih postupaka, zastupljenost u prehrani stanovništva te težinu štetnog djelovanja, sigurna hrana može se definirati kao hrana u kojoj su koncentracije štetnih čimbenika svedene na prihvatljivu razinu rizika. Treba dodatno istaknuti da tako definirana sigurnost hrane podrazumijeva određeno predvidljivo ponašanje potrošača, tj. pripremanje i upotreba hrane u prehrani na uobičajen način i u uobičajenim količinama. Sirov krumpir, ulje palminih koštica i hrenovke primjeri su koji mogu poslužiti za ilustraciju okolnosti u kojima hrana može izazvati štetno djelovanje upravo iz razloga nepoštivanja tih uvjeta (neuobičajen način konzumiranja, nepravilna prehrana, nepravilna upotreba) od strane potrošača.

Sirov krumpir sadrži solanin, steroidni glikoalkaloid koji inaktivira enzim kolinesterazu u ljudskom organizmu. Znakovi trovanja (bol u želucu, teško disanje, povraćanje, proljev) javljaju se kod unosa od oko 2,8 mg solanina po kg tjelesne mase. Sirov krumpir uobičajeno sadrži od 30 do 120 mg/kg solanina koji je koncentriran u kori i slojevima neposredno pod korom. Više koncentracije javljaju se kod gomolja koji su tijekom rasta bili izloženi svjetlosti (prepoznatljivi su po zelenoj boji od nakupljenog klorofila) pa je takve preporučljivo guliti u debljem sloju. Solanin nije osobito termolabilan (ne inaktivira se za vrijeme kuhanja), ali je topljiv u mastima (izlazi iz krumpira za vrijeme prženja u dubokom ulju). Iz navedenog se može zaključiti da znakovi trovanja, tj. štetne posljedice za zdravlje, nastaju ako čovjek od 75 kg u kratkom vremenu pojede 1 do 2 kg neoguljenog sirovog krumpira. Budući da to nisu uobičajene količine ni uobičajen način pripreme i upotrebe

krumpira u prehrani, štetno djelovanje u tom slučaju ne bi bilo posljedica zdravstvene neispravnosti namirnice, već njezina neuobičajenog konzumiranja (34).

Od uljne palme (*Elaeis guineensis*), koja uspijeva u suptropskim područjima, proizvode se dvije vrste ulja, značajno različitog sastava: palmino ulje (dobiveno iz pulpe ploda) i **ulje palminih koštica**. Ulje palminih koštica karakteristično je po visokom udjelu (> 70%) tzv. aterogenih masnih kiselina, laurinske (12:0), miristinske (14:0) i palmitinske (16:0). U tome prednjači u odnosu na palmino ulje (s oko 45%), kao i u odnosu na masti životinjskog podrijetla (maslac sadrži oko 40%, a svinjska mast oko 30% ovih masnih kiselina). Štetno djelovanje na zdravlje ljudi u slučaju konzumiranja ulja palminih koštica, u vidu pojave kardiovaskularnih bolesti, moguće je ukoliko se to ulje upotrebljava kroz duže vremensko razdoblje i ukoliko predstavlja glavnu masnoću u prehrani. U ovom slučaju, štetno djelovanje prvenstveno bi se trebalo pripisati nepravilnoj prehrani, a ne konzumiranju ulja palminih koštica kao zdravstveno neispravne namirnice (35).

Hrenovke su mesne prerađevine koje pripadaju skupini obarenih kobasica, tj. onih kod kojih konvencionalni postupak proizvodnje uključuje pasterizaciju u cilju uništenja vegetativnih oblika mikroorganizama. Za neposredno konzumiranje pripremaju se kuhanjem, prema uputama za upotrebu na pakiranjima takvih proizvoda. Kuhanje prije neposrednog konzumiranja osigurava uništenje eventualnih vegetativnih oblika koji su se tijekom skladištenja hrenovki mogli razviti iz preživjelih spora. Konzumiranje koje nije u skladu s tim uputama (npr. bez prethodnog kuhanja) predstavlja postupak koji nije sukladan namjeravanoj uporabi proizvoda. S obzirom na to da pasterizacija ne uništava spore mikroorganizama, eventualno štetno djelovanje hrenovki na zdravlje takvog potrošača ne bi bilo posljedica zdravstvene neispravnosti hrane, već njezine nepravilne upotrebe.

Kao zaključak, može se naglasiti da odgovornost za sigurnost hrane u smislu prihvatljive razine rizika od bioloških, kemijskih i fizičkih opasnosti u hrani snosi subjekt u poslovanju s hranom (SPH), tj. proizvođač ili onaj poslovni subjekt koji hranu stavlja na tržište. Kad je u pitanju odgovornost za sigurnost hrane u smislu

uobičajenog načina pripreme i upotrebe u prehrani, odgovornost snose obje strane, tj. i subjekt u poslovanju s hranom (koji mora pravilno informirati potrošača ili korisnika o bitnim pojedinostima pripreme i upotrebe prehrambenog proizvoda) i potrošač odnosno korisnik (koji mora uvažavati informacije navedene na proizvodu od strane subjekta u poslovanju s hranom).

5.3. PREDUVJETI ZA PROIZVODNJU SIGURNE HRANE

Iz svega izloženog o glavnim štetnim čimbenicima koji se mogu javiti u hrani, nameće se zaključak da je u hrani nemoguće u potpunosti izbjeći njihovu prisutnost. Međutim, onaj tko poznaje uvjete i način nastanka te putove dospijevanja pojedinih štetnih čimbenika u hranu, u prilici je planirati te sustavno i ciljano provoditi mjere sprečavanja njihova nastanka, uklanjanja iz hrane ili svođenja na najmanju moguću mjeru. Ta je znanja i aktivnosti uobičajeno nazivati načelima **dobre proizvodne prakse (DPP)** i **dobre higijenske prakse (DHP)** u lancu proizvodnje, čuvanja, distribucije i pripreme hrane. Takvim postupanjem subjekt u poslovanju s hranom može značajno smanjiti rizike od štetnosti hrane za populaciju koja je konzumira. Glavni elementi poslovanja na koje treba primijeniti načela dobre proizvodne i dobre higijenske prakse su: 1. strukturiranje objekta i proizvodne opreme, 2. održavanje objekata, prostorija i opreme, 3. osiguravanje zdravstveno ispravne vode, 4. kontroliranje i suzbijanje štetočina, 5. nabavljanje opreme, materijala i usluga, 6. čišćenje pogona, opreme i površina, 7. održavanje osobne higijene zaposlenika, 8. kontroliranje zdravstvenog stanja zaposlenika te 9. educiranje zaposlenika.

Provedba dobre prakse podrazumijeva da subjekt u poslovanju s hranom većinu ovih aktivnosti obavlja **prema prethodno razrađenim planovima** u kojima obavezno treba odrediti tko, što i kada čini, a prema potrebi i kako, čime i koliko često. Zaposlenici koji provode pojedine aktivnosti prema zadanom planu, moraju to i zapisati odnosno dokumentirati. Uobičajeno je da se izvršavanje pojedinih zadataka zapisuje u tzv. evidencijske ili kontrolne liste izrađene na temelju planova. Takve se liste u pravilu nalaze vidljivo istaknute na mjestu u pogonu gdje se pojedina aktivnost obavlja. U

neposrednoj blizini može biti istaknuta i radna uputa, tj. jednostavan, ali precizan opis kako neki zadatak treba obaviti.

Osnovni zahtjevi za poslovanje prema načelima dobre proizvodne prakse sadržani su u propisima o higijeni hrane ([36](#), [37](#)). Za pojedine grane proizvodnje (npr. pekarstvo, industrija pića, mesna industrija, proizvodi ribarstva, ugostiteljstvo i dr.), udruženja proizvođača i obrtničke komore izrađuju vodiče za dobru proizvodnu i higijensku praksu, u kojima su razrađene specifičnosti pojedine proizvodnje. Vodiče prije objave procjenjuju i odobravaju ministarstva nadležna za poljoprivredu i zdravlje.

5.3.1. STRUKTURIRANJE OBJEKTA I PROIZVODNE OPREME

U slučaju izgradnje novog objekta u kojem će se poslovati s hranom, odabirom lokacije treba izbjeći neželjene vanjske utjecaje, kao što su poplave i klizišta, blizina objekata u kojima nastaje prašina ili se upotrebljavaju opasne tvari te loša opskrba vodom i električnom energijom. Velik dio zahtjeva i preporuka za strukturiranje objekata sadržan je u pravilnicima o higijeni hrane odnosno vodičima za dobru proizvodnu praksu, a neki od tih zahtjeva prikazani su u [tablici 5.5](#).

Pod opremom i priborom koji dolaze u kontakt s hranom podrazumijevaju se radni alati, radni stolovi, spremnici, transporteri, sustavi cjevovoda s ventilima te procesna oprema u užem smislu, tj. radni strojevi i uređaji. Struktura opreme mora smanjiti mogućnost nakupljanja nečistoća i omogućiti potpuno i učinkovito čišćenje i dezinfekciju. Stoga treba biti izvedena bez udubljenja, pukotina i unutarnjih šupljina koje se ne mogu čistiti, treba imati što manje vijaka i zakovica, unutarnji uglovi i rubovi trebaju biti zaobljeni, treba se moći rastaviti radi čišćenja te treba biti moguć brz odvod tekućina od pranja i ispiranja.

Tablica 5.5. Strukturiranje objekta – zahtjevi i preporuke u okvirima dobre proizvodne prakse

| Element strukture | Zahtjevi i preporuke |
|----------------------|---|
| krug objekta | treba biti ograđen, pristup objektu treba biti pod stalnim nadzorom; površine trebaju biti zelene, betonske ili asfaltne, redovito čišćene i održavane; treba biti uklonjeno sve nepotrebno (npr. nekorisćena oprema, palete, spremnici...) |
| tlocrt | raspored prostorija treba omogućiti prikladan smjer kretanja hrane u odnosu na otpad i ljude te odvajanje čistih i nečistih područja |
| ulaz u objekt | poželjna četiri zasebna ulaza (za sirovine, za zaposlenike, za otpremu gotovih proizvoda te za zbrinjavanje otpada); vrata sa zračnom zavjesom (priječi prodor letećih insekata) ili vrata s mehanizmom za automatsko zatvaranje; vrata s gumenim trakama ili metlicama na dnu; zabrtvljen prostor između vrata i okvira |
| vrata | od glatkog i neupijajućeg materijala koji podnosi pranje, čišćenje i dezinfekciju; metalna zaštita u visini 30 cm od poda (priječi prodor štetnicima); metalna zaštita na okomitim rubovima dovratnika (priječi oštećenja dostavnim kolicima) |
| podovi | od nepropusnog, neupijajućeg, perivog i neotrovnog te protukliznog materijala; s odgovarajućom površinskom odvodnjom (dobro nagibno usmjerenje; vodene lovke (sifoni) koje priječe ulazak nečistog zraka, neugodnih mirisa ili štetočina) |
| zidovi | glatki (do visine primjerene radnjama koje se obavljaju u prostoru; optimalno – visina stropa, prihvatljivo – visina mogućeg kontakta s hranom), bez izbočina i pukotina; od materijala svijetle boje koji podnosi pranje, čišćenje i dezinfekciju; nepodložni koroziji ili truljenju, otporni na udarce; povezani s podnom površinom polukružnim spojevima, bez kutova i rascijepa |
| prozori | bez zavjesa; treba biti moguće lako pranje i čišćenje; ako postoji mogućnost otvaranja – obavezno sa zaštitnim mrežicama |
| umivaonici za ruke | moraju biti korišteni isključivo u svrhu pranja ruku; opskrbljeni toplom i hladnom tekućom vodom, s mehanizmom za higijensko zatvaranje slavine; opskrbljeni sredstvima za pranje ruku te opremom ili materijalom za higijensko sušenje ruku |
| rasvjeta | ne smije izmijeniti boju hrane (važno za vizualnu kontrolu); obavezna fizička zaštita fluorescentnih cijevi ili žarulja (npr. armaturom od nehrđajućeg materijala ili prozirnim plastičnim štitnikom) zbog mogućeg prsnuća |
| sustav prozračivanja | treba biti usmjeren od čistog prema nečistom prostoru; filtri sustava za prozračivanje moraju biti lako dostupni radi zamjene |
| sanitarni čvor | ne smije voditi izravno u prostorije u kojima se rukuje hranom (treba biti odvojen prostorom u kojem zaposlenik može skinuti i objesiti dio radne odjeće prije upotrebe čvora) |
| garderobni prostor | odvojen od prostorija u kojima se rukuje hranom; opskrbljen dovoljnim brojem dvodijelnih ormarića (priječi kontakt radne i civilne odjeće) te stolicama ili klupama (olakšava oblačenje bez prljanja) |

5.3.2. REDOVNO ODRŽAVANJE OBJEKATA, PROSTORIJA I OPREME

Redovnim ili preventivnim održavanjem objekta smanjuje se mogućnost nastanka potencijalnih izvora opasnosti, kao što su otpadanje žbuke sa zidova i stropova, zadržavanje nečistoća na izgrebenim radnim površinama, prokišnjavanje krova, oštećenja i procjepi na ulaznim vratima u objekt i sl. Sigurna proizvodnja hrane ovisi i o pouzdanosti i funkcionalnosti proizvodne, transportne, mjerne, sanitacijske, rashladne i ventilacijske opreme. Redovno održavanje takve opreme treba provoditi sukladno uputama proizvođača, prema prethodno razrađenom planu. U slučajevima kada se radi o staroj opremi bez dokumentacije, preporučljivo je zabilježiti, tj. dokumentirati iskustva zaposlenika u održavanju takve opreme. Kod mjerne opreme (vage, termometri, pH-metri, konduktometri, turbidimetri i dr.) čija preciznost i točnost može izravno utjecati na sigurnost hrane, treba sastaviti i plan redovitog umjeravanja.

5.3.3. OSIGURAVANJE ZDRAVSTVENO ISPRAVNE VODE

U slučaju kad se objekt opskrbljuje pitkom vodom iz javnog vodoopskrbnog sustava, dobavljač odgovara za sigurnost vode samo do glavnog brojila za vodu, tj. do mjesta priključka na razvodni sustav unutar objekta. Stoga subjekt u poslovanju s hranom treba planski provoditi preventivno održavanje unutarnje vodoopskrbne mreže te planski provoditi kontrolu zdravstvene ispravnosti vode.

U slučaju kad se objekt opskrbljuje vodom iz privatnih izvora (bušotine, bunari, izvori, potoci, jezera, spremnici oborinske vode) subjekt u poslovanju s hranom obavezan je provoditi dezinfekciju vode, koristiti se spremnicima i cijevima od prikladnih materijala (38), redovito provoditi čišćenje i održavanje sustava, uspostaviti sustav samokontrole opskrbe vodom temeljen na načelima HACCP-a te provoditi kontrole zdravstvene ispravnosti.

5.3.4. KONTROLIRANJE I SUZBIJANJE ŠTETOČINA

Štetočine mogu biti izvor niza opasnosti, od fizičkih (perje, materijal gnijezda, izmet, komadići nastali nagrizanjem ambalaže, inventara ili opreme), bioloških (prijenosnici su mikroorganizama), do kemijskih (uslijed nepažljivog skladištenja i uporabe sredstava za njihovo suzbijanje). Stoga subjekti u poslovanju s hranom trebaju sustavno provoditi tzv. **pasivnu kontrolu štetočina**, tj. mjere prevencije. One se djelomično podudaraju s redovnim održavanjem okoliša, objekata i opreme, a usmjerene su na: **a)** održavanje okoliša i sporednih objekata (time se priječi naseljavanje štetočina u okolini proizvodnog objekta); **b)** onemogućavanje ulaska štetočina u objekt (npr. zaštićivanjem ulaznih otvora zračnim zavjesama, mrežama, rešetkama ili sifonima, saniranjem pukotina, provjerom ulaznih sirovina, uklanjanjem sekundarne ambalaže prije uskladištenja robe); **c)** uklanjanje mjesta zaklona i zadržavanja (npr. nekorištena oprema i spremnici, odložena ambalaža); **d)** onemogućavanje pristupa hrani i vodi (npr. uklanjanje ostataka hrane i vode, čuvanje hrane u zatvorenim spremnicima, saniranje slavina koje kaplju).

Aktivna kontrola štetočina usmjerena je na: **a)** evidentiranje njihove prisutnosti i brojnosti putem kontrolnih lista, radi odlučivanja o potrebi provođenja dodatnih mjera pasivne ili aktivne kontrole; **b)** njihovo odbijanje (npr. pomoću ultrazvuka ili pomoću zvučnih i vizualnih plašila za ptice); te **c)** uništavanje (npr. pomoću svjetlećih uređaja za leteće insekte¹⁷, pomoću ljepljivih zamki s feromonima za kukce ili pomoću zatrovanih mamaca). Subjekti u poslovanju s hranom poslove planiranja i provedbe aktivne kontrole štetočina ugovaraju s izvođačima ovlaštenim za provedbu dezinfekcije, dezinsekcije i deratizacije (DDD) kao zakonski obvezatnih mjera za sprečavanje i suzbijanje zaraznih bolesti pučanstva.

¹⁷ Leteći insekti privučeni UV lampom dolaze u dodir s mrežicom pod naponom, uginuli insekti padaju u posudu na dnu uređaja gdje se može evidentirati njihov broj.

5.3.5. NABAVLJANJE OPREME, MATERIJALA I USLUGA

Provođenjem politike odabira pouzdanih dobavljača, bilo **opreme** (npr. pasterizatora, uređaja za dezinfekciju pribora UV zračenjem, rashladnih komora, ubodnih termometara i dr.), **materijala** (npr. osnovnih sirovina, vode, ambalaže, sredstava za čišćenje, filtera za ventilacijske uređaje, prehrambenih aditiva i sl.) ili **usluga** (npr. usluge čišćenja prostora, provedbe DDD mjera, tehničkog održavanja opreme, odvoženja i zbrinjavanja otpada, umjeravanja mjernih instrumenata i dr.), subjekt u poslovanju s hranom u prilici je znatno reducirati rizik od pojedinih opasnosti.

Kriteriji pouzdanosti dobavljača mogu biti sljedeći: **a)** dobavljač je registriran ili ovlašten za svoju djelatnost (npr. poslovni subjekti ovlašteni za provedbu DDD mjera, akreditirani umjerni ili ispitni laboratoriji); **b)** dobavljač ima uspostavljen i certificiran sustav upravljanja kvalitetom poslovanja (npr. ISO 9001); **c)** dobavljač ima uspostavljen i certificiran sustav upravljanja sigurnošću hrane (npr. IFS, BRC, FSSC 22000¹⁸ i sl.); **d)** dobavljač daje jamstvo kvalitete svojih proizvoda ili usluga (npr. u obliku izjave o sukladnosti s određenim zahtjevima, *food grade* certifikata za tvari i materijale u izravnom dodiru s hranom, certifikata ekološke proizvodnje, zaštićenih zemljopisnih oznaka za poljoprivredno-prehrambene proizvode i sl.).

Subjekti u poslovanju s hranom mogu s dobavljačima **ugovoriti** i **posebna svojstva** (npr. kriteriji kvalitete viši od standardnih, dodatni kriteriji sigurnosti hrane ili najmanje vrijeme do isteka roka uporabe), način i uvjete dostave ili obavljanja usluge (npr. upotreba određene vrste transportnog sredstva, sekundarna ambalaža određenih svojstava, održavanje temperature tijekom transporta, dolazak serviseru u određenom roku od poziva i sl.) ili dinamiku dostave sirovina i materijala (dostava više puta dnevno, dostava isključivo u određeno vrijeme i sl.).

Neovisno o tome što dobavljači jamče sukladnost svojih proizvoda i usluga sa

¹⁸ Kratak opis normi koje sadrže certifikacijske sheme za pojedine sustave upravljanja sigurnošću hrane nalazi se u [tablici 5.9](#).

zahtjevima iz propisa ili dodatno ugovorenim zahtjevima, dobra proizvodna praksa podrazumijeva da subjekt u poslovanju s hranom treba povremeno, prema prethodno razrađenom planu, **kontrolirati** kakvoću i sigurnost ulaznih materijala. Kad je riječ o materijalima koji će postati sastavni dio gotovog proizvoda ili koji dolaze u neposredan dodir s hranom, obavezno je voditi zapise radi osiguranja tzv. uzvodne sljedivosti¹⁹ (subjekti u poslovanju s hranom moraju biti u mogućnosti identificirati svaku pravnu ili fizičku osobu koja ih je opskrbljivala tim materijalima).

5.3.6. ČIŠĆENJE POGONA, OPREME I POVRŠINA

Postupci čišćenja i pranja uključuju uklanjanje vidljivih onečišćenja i mrlja, koje mogu biti organske (npr. masnoća, krv) ili anorganske (npr. hrđa, kamenac), uz upotrebu fizičkih (četka, krpa, spužva) i/ili kemijskih sredstava (deterdženti, kiseline, lužine). Završna faza čišćenja i pranja je ispiranje, čime se uklanjaju ostaci onečišćenja i kemijskih sredstava za čišćenje. Zatvoreni sustavi (npr. izmjenjivači topline, cjevovodi, cisterne i sl.) koji se teško mogu rastaviti i ponovno sastaviti, čiste se primjenom automatiziranih CIP sustava (engl. *cleaning in place*). Postupak se uobičajeno sastoji od: **a)** ispiranja zatvorenog sustava vodom da se uklone ostaci hrane; **b)** propuštanja alkalnog deterdženta koji otapa naslage masti i bjelančevina; **c)** ispiranja vodom; **d)** propuštanja kiselog deterdženta koji neutralizira ostatak lužine i otapa naslage mineralnih tvari; **e)** završnog ispiranja vodom da se uklone ostaci kiseline.

U objektima u kojima se posluje s hranom, u cilju izbjegavanja mikrobioloških opasnosti, očišćene i oprane površine koje dolaze u izravan dodir s hranom ili s rukama, moraju se još i **dezinficirati**. Dezinfekcija je nužna i kod pribora za čišćenje, koji bi u suprotnom lako mogao postati sredstvom prenošenja mikroorganizama (tzv. križna kontaminacija²⁰). Dezinfekcija se najčešće provodi primjenom kemijskih

¹⁹ O obavezi uspostavljanja sustava sljedivosti proizvoda u cijelom lancu poslovanja s hranom vidi pod točkom [5.4.3.](#)

²⁰ Križna kontaminacija uključuje prenošenje opasnosti s pribora ili opreme na hranu, sa sirove hrane na hranu spremnu za uporabu, s osoblja na hranu ili s osoblja na pribor pa na hranu.

sredstava, topline ili UV zračenja (39). U sva tri slučaja, učinkovitost će ovisiti o dozi (koncentraciji, temperaturi, intenzitetu zračenja), vremenu djelovanja i načinu aplikacije, pa se kod primjene treba pridržavati uputa proizvođača. Kod primjene kemijskih sredstava raspršivanjem ili potapanjem pribora u otopinu, hranu u blizini obavezno je prethodno zaštititi od kontaminacije tako nastalim kapljicama ili aerosolom dezinfekcijskog sredstva. Subjekt u poslovanju s hranom za svaku prostoriju, uređaj, stroj ili pribor koji je u izravnom dodiru s hranom treba razraditi plan kojim je definirano tko, što, kada, kako, čime i koliko često čisti, pere i dezinficira.

5.3.7. ODRŽAVANJE OSOBNE HIGIJENE ZAPOSLENIKA

Higijenskim postupanjem za vrijeme rada u objektu u kojem se posluje s hranom u velikoj se mjeri može smanjiti križna kontaminacija. U takva postupanja svrstavaju se pravilno upotrebljavanje radne odjeće i obuće, pravilno pranje i sušenje ruku te ostala higijenska postupanja. Stjecanje i obnavljanje znanja o pravilnom održavanju osobne higijene treba uvrstiti u plan educiranja zaposlenika.

Upotrebljavanje radne odjeće i obuće. Radnu odjeću mogu činiti ogrtači (mantili), odijela, kombinezoni, pregače, pokrivala za glavu (kape ili marame), rukavice te eventualno maske za lice. Radna odjeća treba biti svijetle boje (radi lakšeg uočavanja prljavština) izrađena od prirodnih materijala (radi mogućnosti izlaganja tkanina visokim temperaturama kod pranja i glačanja). Mora se odlagati i čuvati u dvojnim ili zasebnim garderobnim ormarićima (da se spriječi dodir i križna kontaminacija s civilnom odjećom). Mora biti odjenuta ili obučena prije početka rada i ne smije se nositi izvan područja pripreme hrane (prije odlaska u zahodski prostori ili izlaska u vanjske prostore, radnu odjeću treba odložiti u međuprostoru). Radna odjeća mora u potpunosti ili u što većoj mjeri prekrivati osobnu odjeću, kape moraju u potpunosti prekrivati kosu, a maske kod muškaraca bradu i brkove. Važno je pravilno procijeniti kada je nužno nošenu radnu odjeću zamijeniti čistom, te kada mijenjati rukavice za jednokratnu uporabu, s ciljem da se od zaštite prema kontaminaciji ne pretvori u izvor kontaminacije.

Pranje i sušenje ruku. Subjekt u poslovanju s hranom mora definirati koja su to postupanja zaposlenika (npr. korištenje zahodom, rukovanje otpadom, čišćenje) ili koraci u procesu (npr. obrada sirove hrane, obrada termički obrađene hrane) prije ili poslije kojih je obavezno pranje ruku, da ne dođe do križne kontaminacije. Sukladno tomu, na prikladnim mjestima u pogonu trebaju biti postavljeni umivaonici opskrbljeni toplom i hladnom vodom, s higijenskim otvaranjem slavine (npr. pomoću papučice, ručice za lakat ili elektroničkog senzora), sredstvom za pranje ruku te s mogućnošću higijenskog sušenja ruku (uređaj sa strujanjem toplog zraka ili papirnati ubrusi za jednokratnu upotrebu s košem za otpad). Pored provođenja izravne poduke zaposlenika o pravilnom pranju i sušenju ruku, poželjno je pored umivaonika istaknuti i podsjetnike na to u obliku pisanih ili slikovnih uputa.

Ostala higijenska postupanja. Za vrijeme rukovanja s hranom ne smije se pušiti, piti, jesti ili žvakati žvakaću gumu, zbog mogućnosti dospijevanja u hranu pepela, mrvica, komadića ili kapljica koje pri tome nastaju. Zaposlenici trebaju izbjegavati dodirivanje kose, lica ili nosa. Brkovi i brada kod muškaraca moraju biti uredno podrezani i njegovani. Nokti moraju biti kratki, uredni i nelakirani dok umjetni nokti nisu dozvoljeni. Navedenim se smanjuje mogućnost dospijevanja u hranu dlaka, vlasi, komadića slomljenih noktiju, mrvica oguljenog laka i sl. Za vrijeme rukovanja hranom ne smije se koristiti mobitelima, zbog mogućnosti križne kontaminacije hrane. Satovi, ukrasi i nakit ne smiju se nositi zbog mogućeg zadržavanja nečistoća ispod njih ili unutar njihovih neravnina te zbog mogućnosti da takvi predmeti ili njihovi dijelovi ispadnu u hranu.

5.3.8. KONTROLIRANJE ZDRAVSTVENOG STANJA ZAPOSLENIKA

Prema Zakonu o zaštiti pučanstva od zaraznih bolesti ([40](#)), hranom ne smiju rukovati osobe: **a)** koje boluju od zaraznih ili parazitaranih bolesti prenosivih hranom ili vodom; **b)** koje boluju od gnojnih bolesti kože; **c)** koje boluju od bolesti koje izazivaju odbojnost kod potrošača; **d)** koje su kliconoše (izlučuju određene uzročnike zaraznih bolesti koje se mogu prenijeti hranom ili vodom). Osoblje koje dolaze u neposredan dodir s hranom obavezno je podvrgnuti se zdravstvenom pregledu prije stupanja u

radni odnos te kasnije periodično u zakonskim rokovima. Osoblje također treba obavljati (na temelju potpisane osobne izjave) da izvijesti nadležnu osobu kada se kod njih pojave simptomi koji upućuju na opasnost od kontaminacije hrane (povraćanje, proljev, groznica, žutica, iscjedak, inficirani čirevi ili rane). Osoba s takvim simptomima mora do izlječenja biti udaljena s radnog mjesta na kojem se rukuje hranom. Sve navedeno dokumentira se u tzv. sanitarnoj iskaznici koja je pohranjena kod poslodavca.

5.3.9. EDUCIRANJE ZAPOSLENIKA

Zaposlenici koji sudjeluju u procesu proizvodnje, pripreme, čuvanja ili distribuiranja hrane moraju znati pravilno obaviti svoje zadatke. Dijelom se takva znanja i kompetencije stječu školovanjem, dijelom educiranjem prilikom stupanja na radno mjesto, a dijelom kod osposobljavanja za rad s novom opremom. Međutim, ukoliko se znanja o pravilnom postupanju sustavno ne obnavljaju i provjeravaju, osoblje ih s vremenom može zanemariti ili zaboraviti (osobito kad se radi o čišćenju, održavanju osobne higijene i kontroli štetočina). Stoga je sastavni dio dobre proizvodne prakse razraditi plan po kojem će se provoditi educiranje zaposlenika, a kojim se određuje tko, kada, kako, koga i o čemu treba podučiti. Poduka treba biti ciljana za pojedinu vrstu poslova i njome treba postići da zaposlenik ne usvoji samo način pravilnog postupanja, već da razumije i ulogu pojedinih postupaka i radnji u dobivanju sigurnog proizvoda (npr. osim što treba naučiti da se ubodni termometar mora oprati i dezinficirati između svake provjere temperature hrane, zaposlenik treba i razumjeti da time sprečava moguću križnu kontaminaciju). Kao i u ostalim do sada spomenutim planskim aktivnostima, i u ovom slučaju treba voditi i pohranjivati zapise kojima se dokazuje jesu li i kako pojedine točke plana izvršene. Osim izravnih oblika edukacije (radionice, predavanja, pokazne vježbe i sl.), korisno je i praktično pripremiti podsjetnike za pravilno postupanje u obliku pisanih ili slikovnih uputa koje se mogu postaviti u blizini mjesta provedbe.

5.4. UPRAVLJANJE SIGURNOŠĆU HRANE

Sustavno provođenje dobre proizvodne i dobre higijenske prakse važan je, ali ne i dovoljan preduvjet za pouzdano smanjenje rizika od štetnosti hrane na prihvatljivu razinu. Da bi se u određenom procesu obrade hrane moglo upravljati njezinom sigurnošću, proces treba analizirati s obzirom na njegove karakteristične potencijalne opasnosti te uspostaviti nadzor nad njima. Zakonski propisan alat kojim se to ostvaruje je sustav analize rizika i kontrole kritičnih točaka (HACCP²¹), a ako se on uklopi i u sustavno upravljanje kvalitetom poslovanja (što je dobrovoljno, tj. nije zakonski propisano), može se u pravom smislu riječi govoriti o upravljanju sigurnošću hrane u procesu njezine obrade.

5.4.1. ANALIZA RIZIKA I KONTROLA KRITIČNIH TOČAKA

Tradicionalni pristup sigurnosti hrane, koji je bio u primjeni do 1950-ih godina, nije se temeljio na preventivnom već na naknadnom korektivnom djelovanju te se sigurnošću hrane uglavnom nije upravljalo, nego se ona samo nadzirala od strane nadležnih državnih tijela. Temeljna obilježja tog tradicionalnog pristupa navedena su u [tablici 5.6](#). Glavni poticaj da se koncept nadzora sigurnosti hrane zamijeni konceptom upravljanja sigurnošću hrane došao je iz nacionalne svemirske agencije Sjedinjenih Američkih Država (NASA), krajem 1950-ih godina. NASA je morala uzeti u obzir sve poznate potencijalne probleme koji se mogu javiti tijekom boravka astronauta u svemiru (uključujući probleme povezane s opasnostima iz hrane) te poduzeti mjere njihove prevencije. Na zahtjev NASA-e, kompanija Pillsbury razvila je sustav kojim se na rizike od opasnosti u hrani djelovalo *a priori* (nazvala ga je *Hazard Analysis Critical Control Points*) te je s NASA-om potpisala ugovor o proizvodnji hrane za astronaute.

²¹ Engl. *Hazard Analysis Critical Control Points*.

Tablica 5.6. Obilježja tradicionalnog i suvremenog pristupa sigurnosti hrane

| Tradicionalni pristup (nadziranje sigurnosti hrane) | Suvremeni pristup (upravljanje sigurnošću hrane) |
|---|--|
| kontrola je obuhvaćala samo neke od potencijalnih opasnosti u procesu obrade hrane | u razmatranje se uzimaju sve potencijalne opasnosti, a kontroliraju se one za koje je utvrđen visoki stupanj rizika u postojećem procesu obrade hrane |
| kontrola je bila usmjerena na kraj procesa obrade hrane, tj. na gotov proizvod | kontrola se odvija unutar procesa obrade hrane i obuhvaća one operacije kod kojih se, primjenom dobre proizvodne i dobre higijenske prakse, rizik od opasnosti ne može svesti na dovoljno nisku razinu |
| kontrola je obuhvaćala samo uzorkovani dio hrane, ne i cijelu količinu obrađene hrane | kontrola obuhvaća veliki dio od ukupne količine obrađene hrane |
| rezultati kontrola dobivani su s vremenskim odmakom, zbog čega nije bilo moguće poduzimati korektivne mjere ili su one poduzimane kasno i nakon nastanka problema | rezultati kontrola dobivaju se tijekom procesa obrade hrane što omogućuje poduzimanje korektivnih mjera prije nastanka problema |
| troškovi uzorkovanja i analiziranja hrane bili su visoki u odnosu na postignute učinke | reducirani su troškovi uzorkovanja i analiziranja hrane te smanjena količina zdravstveno neispravnih gotovih proizvoda |
| kontrolu su provodila nadležna državna tijela, koja su snosila i odgovornost za sigurnost hrane | kontrolu provodi subjekt u poslovanju s hranom i snosi svu odgovornost za sigurnost hrane koju obrađuje i stavlja na tržište |

Koncept HACCP-a izašao je iz okvira programa istraživanja svemira 1971. godine, kada je prezentiran u javnosti na nacionalnom skupu o sigurnosti hrane u SAD-u. Načela HACCP-a ubrzo su usvojile neke od najvećih kompanija u industriji lijekova te proizvodnji konzervirane hrane u SAD-u. U Europi se s primjenom ovih načela započelo 1980. godine. Organizacija UN za hranu i poljoprivredu (FAO) i Svjetska zdravstvena organizacija (WHO) preporučile su HACCP sustav 1985. godine, a 1993. godine objavile su unutar *Codex Alimentarius*a i prve upute za uvođenje ovog sustava. Iste je godine Europska unija (EU) u svoje propise uvrstila preporuke o primjeni HACCP sustava u proizvodnji hrane, a to je od 1995. godine u EU postalo i zakonska obaveza. U Hrvatskoj su načela HACCP-a 1997. godine prvi počeli primjenjivati izvoznici hrane životinjskog podrijetla dok je zakonska obaveza za sve

subjekte u poslovanju s hranom uvedena 2003. godine. Prednosti primjene ovog sustava u odnosu na tradicionalni pristup sigurnosti hrane navedene su u [tablici 5.6](#). Uspostavljanje i provođenje HACCP sustava uobičajeno se obavlja kroz dvanaest koraka ([slika 5.1](#)), od kojih su koraci od 6. do 12. podudarni sa sedam načela HACCP sustava. Dokumente koji pritom nastaju s ciljem da se dokumentiraju način i rezultati provedbe svakog koraka, na kraju treba objediniti u HACCP studiju.

Korak 1. Najprije je potrebno **formirati HACCP tim**, koji trebaju činiti osobe sa znanjem, iskustvom i odgovornostima iz različitih područja, a prvenstveno iz: **a)** osiguranja kvalitete i sigurnosti hrane; **b)** provođenja tehnoloških postupaka obrade hrane; **c)** funkcioniranja i održavanja uređaja, strojeva i druge opreme; te **d)** nabave sirovina i isporuke gotovih proizvoda. Prema potrebi, timu se povremeno mogu pridružiti i osobe s drugim specifičnim znanjima, iskustvima i odgovornostima. Tim mora izabrati svog voditelja (koordinatora), definirati obaveze pojedinih članova te proći kroz formalan program edukacije o uspostavi i provođenju HACCP sustava.



Slika 5.1. Dvanaest koraka za uspostavljanje i provođenje HACCP sustava

Korak 2. Sljedeći je korak **određivanje područja sustava**. Pored središnjeg procesa obrade hrane, za koji nema dvojbe da se nalazi u domeni subjekta u poslovanju s

hranom, tim u ovom koraku treba definirati što će od rubnih aktivnosti (npr. transport sirovina od dobavljača do prijema ili transport i distribucija gotovih proizvoda do kupaca) biti obuhvaćeno HACCP sustavom.

Korak 3. U trećem je koraku potrebno **opisati proizvod** što podrazumijeva: **a)** navođenje imena proizvoda; **b)** definiranje sastava proizvoda s osobitim naglaskom na alergene; **c)** opisivanje karakteristika koje određuju sigurnost proizvoda (npr. proizvod je lako mikrobiološki pokvarljiv zbog visoke pH vrijednosti ili zbog visokog aktiviteta vode) te načina njegove obrade (npr. pasterizacija, sterilizacija, zamrzavanje, hlađenje, sušenje, soljenje, dimljenje); **d)** opisivanje karakteristika primarne ambalaže (npr. sastav materijala, (ne)propusnost za vodu, plinove ili svjetlost, inertnost u odnosu na hranu) te uvjeta pakiranja (npr. aseptički u sterilnoj zoni, u modificiranoj atmosferi, pod vakuumom); **e)** definiranje načina i uvjeta skladištenja i distribucije (npr. unutar hladnog lanca, u silosima, u cisternama i sl.); **f)** navođenje trajnosti, tj. vremena unutar kojeg proizvod zadržava kvalitetu i sigurnost; **g)** navođenje svih podataka koji se označavaju na proizvodu; **h)** definiranje načina pripremanja (npr. odmrzavanje, prženje, kuhanje određeno vrijeme u određenom volumenu vode i sl.) te konzumiranja proizvoda (npr. samostalno, kao dodatak u određenom omjeru, pri određenoj temperaturi proizvoda i sl.). Ovako detaljnim opisom proizvoda smanjuje se mogućnost da se u šestom koraku, tijekom analize rizika, zanemari bilo koji detalj povezan s opasnostima koje mogu doći iz samog proizvoda.

Korak 4. Za svaki pojedini proizvod potrebno je **identificirati namjenu proizvoda**. Svrha toga je da se evidentiraju neke iznimne okolnosti u kojima proizvod može biti opasan za neke od potrošača. U ovom koraku HACCP tim treba definirati je li proizvod namijenjen cjelokupnoj populaciji ili samo dijelu populacije (npr. dojenčadi, djeci, trudnicama, odraslim osobama, starijim osobama, sportašima, dijabetičarima i dr.) te postoje li neka ograničenja za upotrebu kod pojedinih dijelova populacije (npr. kod osoba s poremećajem imunološkog sustava, kod osoba intolerantnih na pojedine sastojke hrane, kod osoba koje uzimaju određene lijekove).

Korak 5. HACCP tim ima zadatak pripremiti još jednu podlogu za analizu rizika, tj. **izraditi dijagram tijeka procesa obrade hrane**. Dijagram tijeka podrazumijeva shematski prikaz slijeda pojedinih operacija, uz koje je poželjno navesti i uvjete pod kojima se pojedine operacije odvijaju (npr. temperatura, tlak, trajanje operacije), mjesta ulaska dodataka i ambalaže u proces, mjesta izlaska otpada, mjesta na kojima se javlja zastoj u procesu, mjesta nastanka zapisa te druge podatke koji mogu biti korisni u analizi rizika. S ciljem postizanja veće preglednosti i lakše čitljivosti dijagrama tijeka, pojedine se operacije mogu detaljnije opisati u prilogima te na dijagramu tijeka označiti postojanje tih priloga. Budući da se dijagram tijeka izrađuje u uredu, na temelju prisjećanja članova HACCP tima i prema onom kako bi se proces trebao odvijati, vjerodostojnost tako pripremljenog nacрта treba provjeriti (verificirati) na licu mjesta, tj. usporediti i uskladiti s onim što se doista događa u pogonu dok je proces u tijeku.

Korak 6. (Načelo 1.) Na podlogama pripremljenim u prethodnim koracima, u prvom redu opisu proizvoda i dijagramu tijeka procesa obrade hrane, HACCP tim treba provesti **analizu rizika**. Ova se analiza sastoji u: **a)** popisivanju svih potencijalnih opasnosti (kemijskih, bioloških i fizičkih) koje je razumno očekivati u postojećem procesu; **b)** stupnjevanju i procjeni vjerojatnosti da se pojedina opasnost u tom procesu pojavi; **c)** stupnjevanju i procjeni težine štetnog djelovanja koju pojedina opasnost može izazvati; te **d)** procjeni razine rizika od pojedine opasnosti u tom procesu (obično je to umnožak ili neka druga funkcija brojčano izraženih vrijednosti težine štetnog djelovanja i vjerojatnosti pojave). Primjer uobičajenih kriterija za stupnjevanje vjerojatnosti pojave i težine štetnog djelovanja prikazani su u [tablici 5.7 \(41\)](#). Analiza rizika uključuje i popisivanje kontrolnih mjera, tj. postojećih ili mogućih postupanja u okviru dobre proizvodne i dobre higijenske prakse, kojima se pojedina opasnost sprečava, uklanja ili svodi na najmanju moguću razinu.

Tablica 5.7. Primjer kriterija za stupnjevanje vjerojatnosti pojavljivanja i težine štetnog djelovanja pojedine opasnosti u nekom procesu obrade hrane

| Stupnjevi opasnosti | Vjerojatnost pojavljivanja | Težina štetnog djelovanja |
|---------------------|--|---|
| mala opasnost | općenito je moguće da dođe do pojave takve opasnosti; u postojećem procesu obrade hrane nisu evidentirani takvi slučajevi, a u okviru DPP i DHP postoje kontrolne mjere usmjerene na sprečavanje nastanka takve opasnosti | <p>a) takva opasnost izaziva netipičnu kliničku sliku (simptome nije moguće povezati isključivo s opasnošću – npr. glavobolja, umor, vrtoglavica, povišena temperatura i sl.), nema potrebe za medicinskom intervencijom, a simptomi nestaju u kratkom roku; ili</p> <p>b) takva opasnost nema štetnog djelovanja na funkcioniranje organizma, već samo izaziva odbojnost kod potrošača (npr. prisutnost dlaka u hrani)</p> |
| srednja opasnost | općenito se pojava takve opasnosti javlja rijetko; u postojećem procesu obrade hrane bili su već evidentirani takvi slučajevi; kontrolne mjere u okviru DPP i DHP ne mogu u potpunosti spriječiti nastanak takve opasnosti | takva opasnost izaziva karakterističnu kliničku sliku (npr. povraćanje i proljev u određenom roku nakon konzumiranja hrane), simptomi zahtijevaju medicinsku intervenciju, oporavak traje kratko vrijeme, a nakon ozdravljenja nema trajnih posljedica |
| velika opasnost | općenito je pojava takve opasnosti očekivana i događa se često; kontrolne mjere u okviru DPP i DHP ne postoje ili ne mogu u potpunosti spriječiti nastanak takve opasnosti | <p>a) takva opasnost izaziva ozbiljnu kliničku sliku (npr. gubitak svijesti, poremećaj rada srca, bubrega ili drugih vitalnih organa), ili</p> <p>b) takva opasnost izaziva trajne posljedice za zdravlje potrošača (npr. oštećenje vida, nepovratno zatajenje rada pojedinih organa), ili</p> <p>c) takva opasnost može dovesti do smrtnog ishoda</p> |

Korak 7. (Načelo 2.) Za one opasnosti za koje se, unatoč primjeni načela dobre proizvodne i higijenske prakse, ovakvom analizom utvrdi visoki stupanj rizika, potrebno je izdvojiti mjesta u procesu obrade hrane gdje se takve opasnosti mogu držati pod nadzorom. Takva mjesta poznata su kao **kritične kontrolne točke (KKT)**, a moraju zadovoljiti sljedeća tri uvjeta: **a)** da se na njima neka veličina povezana s opasnošću (npr. temperatura, vrijeme, pH vrijednost, aktivitet vode, koncentracija soli) može brzo i jednostavno mjeriti ili se određena svojstva (npr. boja, oblik, veličina) mogu uspoređivati sa standardom; **b)** da se nakon mjerenja odnosno uspoređivanja na vrijeme mogu poduzeti korektivne radnje (vidi Korak 10.) ako rezultati, zbog prekoračenja kritičnih granica, na to upućuju; te **c)** da se

poduzimanjem korektivnih radnji opasnost može spriječiti, ukloniti ili smanjiti na najmanju moguću razinu.

Korak 8. (Načelo 3.) Za veličinu koja se mjeri na KKT potrebno je **odrediti kritičnu granicu**, tj. vrijednost koja razdvaja hranu dobivenu u sigurnim od hrane dobivene u nesigurnim uvjetima. Granične vrijednosti treba temeljiti na informacijama koje se o pojedinoj opasnosti mogu pronaći u nacionalnim ili međunarodnim propisima, vodičima za dobru higijensku praksu, stručnoj i znanstvenoj literaturi ili na informacijama iz istraživanja koje je proveo sam subjekt u poslovanju s hranom.

Korak 9. (Načelo 4.) Za svaku KKT treba **odrediti dinamiku i način nadziranja** (monitoringa), tj. odrediti tko, što, kako, čime i koliko često mjeri. Ako se radi o diskontinuiranom nadziranju neke kontinuirane operacije (npr. određivanje ispravnosti dvostrukih šavova na konzervama koje nakon zatvaranja idu izravno na sterilizaciju), učestalost mjerenja mora biti racionalno odabrana. S jedne strane, vremenski razmaci između dvaju mjerenja moraju obuhvatiti takvu količinu hrane koja neće biti veliki gubitak ako se mjerenjem ispostavi da je dobivena u nesigurnim uvjetima. S druge strane, mjerenje ne smije biti toliko učestalo da ometa obavljanje ostalih tekućih poslova za koje je zaposlenik na tom mjestu zadužen. Kontinuirano nadziranje moguće je u slučaju kad postoji automatizirani sustav prikupljanja podataka (npr. kompjuterizirano bilježenje temperature tekućeg proizvoda na izlazu iz izmjenjivača topline). Prednost automatiziranih sustava je u mogućnosti signaliziranja (svjetlosnim ili zvučnim alarmom) da je došlo do prekoračenja kritičnih granica, a ponekad i u mogućnosti automatskog vraćanja nesigurnog proizvoda na početak operacije u okviru korektivnih mjera. Budući da se radi o mjerenjima koja utječu na sigurnost hrane, mjerni uređaji i instrumenti koji se upotrebljavaju u nadziranju kritičnih kontrolnih točaka moraju biti redovito umjeravani prema planu umjeravanja u okviru dobre proizvodne prakse. Također, zaposlenici zaduženi za provedbu mjerenja trebaju biti educirani ne samo o pravilnom postupanju i korištenju mjernim uređajima, već i o svrsi i važnosti takvog mjerenja za dobivanje sigurnog proizvoda.

Korak 10. (Načelo 5.) Za svaku KKT treba predvidjeti i **propisati korektivne radnje** koje se poduzimaju kod prekoračenja kritičnih granica, tj. odrediti tko i što treba učiniti te kako treba intervenirati u takvim slučajevima. Korektivne radnje imaju za cilj spriječiti nastanak opasnosti, ukloniti opasnost ili je smanjiti na najmanju moguću razinu. Obično se temelje na jednom od sljedeća tri načela: **a)** izdvajanje hrane nastale u nesigurnim uvjetima i njezinu ponovnom podvrgavanju postupku do postizanja sigurnih uvjeta; **b)** prenamjeni takve hrane; ili **c)** neškodljivom uklanjanju takve hrane.

Na primjeru jedne kemijske, biološke odnosno fizičke opasnosti, u nastavku je ukratko ilustriran pristup analizi rizika, određivanju kritičnih kontrolnih točaka i korektivnih mjera.

Primjer 1. U procesu proizvodnje voćnih destilata, kao kemijska opasnost s visokim stupnjem rizika izdvojena je "koncentracija metanola u gotovom proizvodu veća od dozvoljenih vrijednosti" (pojava takve opasnosti u ovom je slučaju očekivana, a težina štetnog djelovanja velika). Prva faza destilacije izdvojena je kao korak u procesu gdje se jednostavno i brzo može mjeriti veličina povezana s tom opasnošću, tj. temperatura para na izlasku iz kotla s prevrelim voćnim masuljem. Naime, temperatura vrelišta metanola je 65,5 °C, a etanola 78,2 °C, te je stoga metanol zasigurno prisutan u prvim frakcijama destilata dobivenim pri temperaturama para nižim od 70 °C. Mjera uklanjanja opasnosti ili njezina smanjivanja na najmanju moguću razinu bila bi u tom slučaju odbacivanje takvih frakcija, što se u proizvođačkoj terminologiji naziva "rezanje glave destilata".

Primjer 2. U procesu pripreme hrane u bolničkoj kuhinji, kao biološka opasnost s visokim stupnjem rizika izdvojena je "prisutnost živih stanica *Listeria monocytogenes* u piletini nakon pečenja" (pojava takve opasnosti nije rijetkost, a težina štetnog djelovanja u ovom slučaju može biti velika zbog korisnika koji su bolesne osobe ili trudnice). *Listeria monocytogenes* poznata je kao jedna od termički najotpornijih nesporogenih bakterija. Budući da toplina tijekom pečenja prodire u komad piletime kondukcijom (pravocrtno od površine prema sredini), postoji mogućnost da se u

geometrijskom središtu komada ne postignu uvjeti u kojima dolazi do uništenja živih bakterijskih stanica (temperatura ≥ 73 °C). Dakle, veličina povezana s ovom opasnošću, koja se jednostavno i brzo može mjeriti ubodnim termometrom na kraju procesa pečenja, jest temperatura u geometrijskom središtu. Mjera uklanjanja opasnosti može se poduzeti odmah nakon mjerenja, tj. u slučaju kad se ne postigne kritična granica, komad piletine vraća se na pečenje do postizanja zadanih uvjeta.

Primjer 3. U procesu proizvodnje pasteriziranog piva u staklenim bocama, kao fizička opasnost s visokim stupnjem rizika izdvojena je "oštećenost grla boce" (pojava takve opasnosti je česta jer se radi o povratnoj primarnoj ambalaži, a posljedice mogu zahtijevati medicinsku intervenciju – npr. u slučaju ozljede usana oštrim bridom). Kao korak u procesu gdje se može mjeriti veličina povezana s ovom opasnošću izdvojeno je kretanje boca na traci prije punjenja piva. Mjerenje se provodi automatiziranim uređajem s fotočelijom koji boce na traci uspoređuje s oštećenim etalonima. Boca za koju uređaj registrira sličnost s etalonom biva automatski izdvojena s trake, što predstavlja mjeru uklanjanja opasnosti.

Korak 11. (Načelo 6.) HACCP tim treba **utvrditi postupke za verifikaciju HACCP sustava**. Cilj tih postupaka je provjeravati provodi li se u procesu obrade hrane doista sve što je i kako je određeno HACCP planom te postiže li se tim sustavom zadani cilj (dobivanje proizvoda sigurnih za zdravlje potrošača). Dio postupaka verifikacije HACCP plana treba provesti prije njegova uvođenja u aktivnu primjenu, a dio nakon što se krenulo s aktivnom primjenom ([tablica 5.8](#)). Kod HACCP sustava koji su već u primjeni, verifikaciju treba iznova provesti svaki put kad se u poslovanju javi neka promjena koja može utjecati na sigurnost proizvoda, npr. promjena opreme, sirovine ili dobavljača, recepture proizvoda, uvjeta obrade hrane, ambalaže, uvjeta skladištenja i transporta, promjena programa čišćenja, promjena u upravljačkoj strukturi, promjene navika potrošača i zahtjeva korisnika ili promjene u saznanjima o opasnostima koje su povezane s proizvodom.

Tablica 5.8. Postupci verifikacije HACCP sustava (korak 11. u izradi studije)

| Postupak | Kada se provodi | Tko provodi |
|--|--|---|
| validacija HACCP plana | prije uvođenja HACCP plana u aktivnu primjenu | HACCP tim (ili treća strana s odgovarajućom stručnošću) |
| analiziranje podataka zabilježenih u nadziranju kritičnih kontrolnih točaka | nakon što se započelo s aktivnom primjenom HACCP plana | osoba zadužena za nadzor KKT ili rukovoditelj |
| provjeravanje sukladnosti ¹ sa zahtjevima korisnika ili zahtjevima sigurnosti hrane | | osoba odgovorna za upravljanje sigurnošću hrane |
| neovisna procjena (audit) | | prva, druga ili treća strana ² |
| ¹ Sirovina, poluproizvoda, gotovih proizvoda, površina u dodiru s hranom i dr. ² Prva strana = zaposlenici SPH koji nisu bili izravno uključeni u izradu HACCP studije; druga strana = korisnici, tj. stručne osobe od njih ovlaštene; treća strana = inspeksijske službe ili certifikacijska tijela. | | |

Validaciju HACCP plana ili potvrđivanje njegove valjanosti prije implementacije provodi HACCP tim. Pregledavanjem dokumenata koje su izradili u prethodnim koracima (opis proizvoda, dijagram tijeka, analiza rizika itd.), članovi tima trebaju zajednički raspraviti i procijeniti jesu li u obzir uzeli sve opasnosti, postoje li za svaku opasnost preventivne odnosno kontrolne mjere u sklopu DPP i DHP, jesu li mjerene veličine na kritičnim kontrolnim točkama prikladne za nadzor značajnih opasnosti, jesu li mjerni uređaji na kritičnim kontrolnim točkama umjereni, jesu li kritične granice doista dovoljne da se izbjegne značajna opasnost, jesu li dinamika i način nadziranja kritičnih kontrolnih točaka te korektivne radnje odgovarajuće. Pojmovi "prikladno, dovoljno, odgovarajuće" u ovom slučaju znače "na način da proizvod koji izađe iz takvog procesa obrade hrane bude siguran za zdravlje potrošača". Drugim riječima, validacija je prilika da se još jednom uoče i isprave eventualni nedostaci HACCP plana prije no što se krene s njegovom implementacijom. Validaciju umjesto HACCP tima može provesti i treća strana s odgovarajućom stručnošću, što je poželjnije zbog objektivnijeg sagledavanja eventualnih nedostataka.

Neposredno nakon što se HACCP plan počne aktivno primjenjivati u procesu obrade hrane, HACCP tim treba **analizirati podatke zabilježene u nadziranju kritičnih kontrolnih točaka**. Cilj toga je da se provjeri uspijeva li se postojećom opremom i načinom rada voditi proces unutar zadanih kritičnih granica. Analiziranje podataka i slanje izvješća HACCP timu može provoditi sama osoba koja je zadužena za nadzor ili njezin neposredni rukovoditelj. U slučaju učestalog odstupanja od zadanih granica, HACCP tim treba istražiti uzroke (npr. dotrajalost strojeva, neprikladnost uređaja, nedovoljno trajanje operacije, neadekvatnost sredstva) i ukloniti ih.

Provjeravanje sukladnosti sa zahtjevima za sigurnost hrane (mikrobiološkim, kemijskim ili fizičkim) daje informaciju o učinkovitosti primjene izrađenog HACCP plana. Provjera sukladnosti može se odnositi na uzorkovanje i analizu sirovina, poluproizvoda, gotovih proizvoda, površina u dodiru s hranom i dr. Pojedini zahtjevi za sigurnost hrane sadržani su u propisima i njih je subjekt u poslovanju s hranom obavezan uvrstiti u plan provjere sukladnosti, ovisno o tipu proizvoda i vrsti obrade hrane (npr. mikrobiološki kriteriji higijene procesa, mikrobiološki kriteriji sigurnosti hrane [\(23\)](#), kriteriji mikrobiološke čistoće površina u dodiru s hranom [\(42\)](#), kemijski kriteriji sigurnosti hrane [\(31, 43\)](#)).

Neovisnu procjenu (audit) trebaju provoditi osobe koje nisu u prilici biti subjektivne. Taj zadatak prikladno je povjeriti osobama koje nisu bile izravno uključene u izradu HACCP studije ili ne sudjeluju u procesu odnosno nisu nadležne za proces. Procjena može biti unutarnja i/ili vanjska. Unutarnju procjenu (interni audit) provode stručni djelatnici subjekta u poslovanju s hranom (npr. kod SPH koji u svom sastavu ima više pogona, interni audit može se organizirati tako da voditelji HACCP tima jednih pogona obavljaju procjenu u drugim pogonima). Vanjska procjena može biti provedena od druge strane (uglavnom od korisnika odnosno ovlaštenih procjenitelja koje korisnici angažiraju za taj posao) ili od treće strane (od certifikacijskih tijela ili od inspeksijskih službi u okviru službenih kontrola).

Korak 12. (Načelo 7.) HACCP tim treba **uspostaviti sustav vođenja i pohranjivanja dokumentacije i zapisa**. Pod dokumentacijom se podrazumijeva HACCP studija s

pratećim dokumentima (tj. onima koji proizlaze iz dvanaest provedenih koraka). Zapisi podrazumijevaju pisane dokaze (npr. ispunjene evidencijske liste) o tome da je određeni zadatak prilikom nadziranja KKT, obavljanja korektivnih radnji ili verifikacije HACCP sustava, obavljen. Dokumenti i zapisi mogu biti u papirnatom ili elektroničkom obliku, trebaju biti pohranjeni na mjestima gdje je najmanje moguće da budu uništeni te trebaju biti lako dostupni. Poslovanje prema načelima HACCP-a može se certificirati²² prema neakreditiranoj certifikacijskoj shemi (temeljem smjernica *Codex Alimentarius*) (44) od strane akreditiranih certifikacijskih tijela.

5.4.2. SUSTAVI UPRAVLJANJA KVALITETOM POSLOVANJA I SIGURNOSĆU HRANE

Svi sustavi upravljanja kvalitetom poslovanja temelje se na Demingovom²³ krugu koji objedinjuje četiri osnovna procesa: **a) planiranje** (određivanje ciljeva usklađenih sa zahtjevima potrošača i korisnika, propisima ili politikom poslovnog subjekta te određivanje procesa koji će dovesti do tih ciljeva); **b) implementiranje procesa** (opremanje potrebnim sredstvima, educiranje zaposlenika, podjela zadataka, provođenje procesa); **c) provjeravanje postizanja ciljeva** (mjerjenje procesa i proizvoda u odnosu na zacrtano te izvještavanje o rezultatima mjerenja); **d) poboljšavanje** (analiziranje rezultata i pokretanje radnji za povećanje učinkovitosti procesa).

Standardni način uspostavljanja i provođenja nekog sustava upravljanja kvalitetom poslovanja sadržan je u **nizu normi iz serije ISO 9000**. Taj je sustav univerzalan, tj. može se primijeniti u poslovanju subjekata s vrlo različitim organizacijskim strukturama, od proizvodnih tvrtki, prijevozničkih kompanija, općinskih uprava do bolnica, fakulteta i dr. Norma se temelji na elementima Demingovog kruga te na još nekoliko načela kvalitetnog poslovanja, koji su navedeni u nastavku.

²² Certifikat je potvrda o sukladnosti sa zahtjevima iz određene norme. Certificirati se može proizvod, usluga, proces, osoba ili sustav upravljanja.

²³ William Edwards Deming (1900.–1993.), američki statističar, 1950-ih godina radio je u Japanu i doprinio razvoju japanske ekonomije i kvalitete poslovanja.

Usmjerenost na korisnika. Ovo načelo povezano je s prvim elementom Demingovog kruga, tj. s planiranjem. Da bi netko nešto planirao, najprije treba znati što su mu ciljevi. Cilj poslovnog subjekta koji upravlja kvalitetom svog poslovanja je zadovoljenje ne samo sadašnjih, već i predviđanje budućih zahtjeva svojih korisnika ili potrošača proizvoda, za što se treba unaprijed pripremiti i nastojati biti iznad očekivanja. U tim nastojanjima, ponekad se javlja negativna strana takvog ambicioznog pristupa, tj. poslovni subjekti sami počinju kreirati zahtjeve korisnika odnosno umjetno stvarati potrebu za nečim kod potrošača.

Odgovornost vodstva poslovnog subjekta. Ovim se načelom ističe nužnost upravljanja, tj. da se vođenje politike kvalitete ne može delegirati jednom djelatniku, službi ili odjelu unutar poslovnog subjekta, već to treba biti zadatak uprave koja ima moć da donosi odluke i osigurava potrebna sredstva odnosno uvjete za provedbu tih odluka.

Uključenost zaposlenih. Jedan od ključnih elemenata koji omogućuju uspješno upravljanje kvalitetom poslovanja je educiran i motiviran djelatnik svjestan svoje uloge u procesima koji se odvijaju unutar poslovnog subjekta. Stoga se ovim načelom ističe važnost informiranja i educiranja svakog pojedinog zaposlenika (primjereno zadacima i poslovima koje obavlja) u realizaciji njegovih potencijala. Uključenost zaposlenih već je istaknuta u primjeni načela dobre proizvodne i dobre higijenske prakse u održavanju osobne higijene zaposlenika, kontroliranju zdravstvenog stanja zaposlenika i educiranju zaposlenika ([poglavlje 5.3.](#)). Također, uključenost zaposlenih izuzetno je važna za realizaciju 9. koraka u provedbi HACCP sustava (utvrđivanje dinamike i načina nadziranja svake kritične kontrolne točke).

Procesni pristup upravljanju kvalitetom poslovanja. Poslovanje se može sastojati od jednog ili više procesa koji se mogu odvijati u više organizacijskih jedinica poslovnog subjekta. Na primjer, poslovanje studentske menze može obuhvaćati procese hladne pripreme – hladnog posluživanja hrane, tople pripreme – toplog posluživanja, tople pripreme – hlađenja – hladnog posluživanja i sl. Ti se procesi odvijaju kroz više organizacijskih jedinica – započinju u službi nabave, a nastavljaju se u skladišnom

odjelu, kuhinji i restoranu. Budući da ono što treba zadovoljiti zahtjeve korisnika nastaje na kraju procesa, bilo bi nedjelotvorno kad bi svaka od organizacijskih jedinica koje sudjeluju u tom procesu vodila svoju zasebnu politiku kvalitete poslovanja.

Sustavni pristup upravljanju kvalitetom poslovanja. Na primjeru studentske menze, može se uočiti da su svi procesi koji se odvijaju u njezinu poslovanju međusobno povezani, da imaju određene zajedničke točke te da mogu utjecati jedni na druge. Stoga je razumljivo da poslovanje treba promatrati kao sustav međusobno povezanih procesa.





Odlučivanje na temelju činjenica. Ovo načelo jedan je od elemenata Demingovog kruga. Donošenje odluka o poslovanju mora biti racionalno, tj. mora se temeljiti na analizi podataka prikupljenih tijekom mjerenja procesa ili proizvoda, a ne na iskustvu i/ili intuiciji. Primjerice, u provedbi dobre proizvodne i higijenske prakse, odluku o odabiru dobavljača treba temeljiti na dokazima o njegovu ispunjavanju zahtjeva, odluku o poduzimanju dodatnih mjera pasivne ili aktivne kontrole štetnika na rezultatima analize podataka o njihovu broju ulovljenom na lovkama, a odluku o rekonstrukciji unutarnje vodoopskrbne mreže na analizi rezultata kontrole zdravstvene ispravnosti vode. Odlučivanje na temelju činjenica neizostavno je i u verifikaciji HACCP sustava, koja uključuje analizu podataka s kritičnih kontrolnih točaka, analizu rezultata provjere sukladnosti sirovina, poluproizvoda, površina i gotovih proizvoda sa zahtjevima te općenito analizu rezultata mjerenja zadovoljstva korisnika ili potrošača.

Trajno poboljšavanje poslovanja. Radi se o još jednom elementu Demingovog kruga, tj. o onom kojim završava svaki ciklus i nakon kojeg počinje novi. Očekivani ishod svakog novog ciklusa je podizanje kvalitete poslovanja na razinu višu od one koja je postignuta u prethodnom.

Održavanje obostrano korisnih odnosa s dobavljačima. Odnosi u kojima su dobavljači i korisnici njihovih proizvoda ili usluga u neravnopravnom ili podređenom položaju mogu izazvati poteškoće u upravljanju kvalitetom poslovanja. Stoga se ovim

načelom naglašava važnost uočavanja zajedničkih interesa poslovnog subjekta i njegovih dobavljača te nastojanja da se ti interesi usklade tako da budu korisni za obje strane.

Tablica 5.9. Neke norme za sustave upravljanja sigurnošću hrane

| | | | | |
|--|--|---|--|--|
| |  |  |  |  |
| godina prve objave | 1997. | 1998. | 2002. | 2005. |
| izdavač | <i>Euro-Retailer Produce Working Group¹</i> | <i>British Retail Consortium²</i> | <i>Global Food Safety Initiative³</i> | <i>International Organization for Standardisation⁴</i> |
| namijenjeno za primjenu | dobavljačima poljoprivrednih proizvoda | dobavljačima hrane | dobavljačima poljoprivrednih i prehrambenih proizvoda | poljoprivrednim proizvođačima, prehrambenoj industriji ili opskrbi pripremljenom hranom i pićem (<i>catering</i>) |
| temeljeno na | primjeni dobre poljoprivredne prakse (GAP), programu integrirane kontrole pesticida (IPC), sustavu upravljanja kvalitetom poslovanja i primjeni načela HACCP-a | sustavu upravljanja kvalitetom poslovanja i primjeni načela HACCP-a | primjeni dobre poljoprivredne i proizvodne prakse, sustavu upravljanja kvalitetom poslovanja i primjeni načela HACCP-a | sustavu upravljanja sigurnošću hrane (ISO 22 000 : 2005), preduvjetnim programima za sigurnost hrane (ISO/TS 22002:2010) |
| <p>¹ Udruga europskih trgovaca hranom, u suradnji s poljoprivrednim proizvođačima te članovima raznih interesnih udruženja (neprofitno udruženje).</p> <p>² Britanska udruga maloprodajnih lanaca (neprofitno udruženje).</p> <p>³ Globalna inicijativa za sigurnost hrane – udruga europskih, sjevernoameričkih i australskih trgovaca na malo s približno 75% svjetske prodaje poljoprivredno-prehrambenih proizvoda (neprofitno udruženje).</p> <p>⁴ Međunarodna organizacija za normizaciju (profitna tvrtka).</p> | | | | |

Primjena normi iz serije ISO 9000, tj. upravljanje kvalitetom poslovanja, jedan je od preduvjeta za dobro funkcioniranje bilo kojeg sustava upravljanja sigurnošću i kvalitetom hrane. Primjerice, neke od u svijetu najčešće zastupljenih normi koje

sadrže certifikacijske sheme za sustave upravljanja sigurnošću hrane ([tablica 5.9](#)) temelje se, s jedne strane, na primjeni načela HACCP-a te, s druge strane, na nekom od sustava upravljanja kvalitetom poslovanja. Spomenute norme su dobrovoljne, tj. ne postoji zakonski propisana obaveza za njihovu primjenu, ali sve češće predstavljaju zahtjeve korisnika. Primjerice, norme GlobalG.A.P., BRC i IFS izradila su pojedina udruženja trgovačkih lanaca i postavila ih kao zahtjev prema svojim dobavljačima poljoprivrednih i prehrambenih proizvoda (kasnije i prema pružateljima usluge transporta, prodaje i dr.). Prvenstveni je cilj trgovačkih lanaca osigurati veliku količinu određenog proizvoda ujednačene kvalitete i kontrolirane sigurnosti. Proizvođači koji sa svojim poljoprivrednim i prehrambenim proizvodima žele biti prisutni na policama pojedinih trgovačkih lanaca, moraju od akreditiranih certifikacijskih tijela dobiti potvrdu (certifikat) da se njihovo poslovanje odvija u skladu sa zahtjevima iz određene norme.

5.4.3. OSIGURANJE SLJEDIVOSTI U LANCU POSLOVANJA S HRANOM

U slučaju kad inspekcijske službe ili druga zainteresirana strana utvrdi da hrana stavljena na tržište ne udovoljava kriterijima sigurnosti hrane, takva hrana mora biti povučena i/ili opozvana. **Povlačenje proizvoda** može se primijeniti na zdravstveno neispravnu hranu koja se u trenutku utvrđivanja neprihvatljivosti za ljudsku potrošnju u potpunosti nalazi u lancu distribucije i nije došla do krajnjeg potrošača (postupak ne zahtijeva komunikaciju s potrošačima). **Opoziv proizvoda** primjenjuje se na zdravstveno neispravnu hranu koja je već distribuirana do krajnjeg potrošača pa postupak neizbježno uključuje i komunikaciju s potrošačima.

Iz navedenih razloga, za subjekte u poslovanju s hranom propisana je obaveza uspostavljanja sustava sljedivosti proizvoda. Sljedivost podrazumijeva mogućnost ulaženja u trag hrani, hrani za životinje, životinjama koje se upotrebljavaju za proizvodnju hrane, tvarima koje se ugrađuju u hranu i/ili materijalima za pakiranje hrane, kroz sve faze proizvodnje, prerade i distribucije. Svaki SPH mora biti u mogućnosti identificirati svaku pravnu ili fizičku osobu koja ga je opskrbljivala hranom, kao i subjekt kojeg je on sam opskrbio hranom. Postoje tri područja

primjene sustava sljedivosti: **a)** sljedivost prema dobavljačima (sirovina, pomoćnih tvari, materijala za pakiranje i dodataka hrani) – tzv. "korak prije" ili uzvodna sljedivost; **b)** interna sljedivost (sirovina, pomoćnih tvari, materijala za pakiranje, dodataka hrani i poluproizvoda unutar SPH); **c)** sljedivost prema korisniku ili kupcu – tzv. "korak poslije" ili nizvodna sljedivost. Kod pojedinih vrsta poslovanja s hranom kod kojih je "korak poslije" usmjeren na krajnjeg potrošača (npr. u vodoopskrbi, ugostiteljstvu ili maloprodaji) sustav sljedivosti u pravilu nije moguće primijeniti u sva tri navedena područja ([tablica 5.10](#)).

Osnovni koraci u provedbi sustava sljedivosti uključuju: **a)** označavanje sirovina, pomoćnih tvari, materijala za pakiranje, dodataka hrani, poluproizvoda i njihovo praćenje kroz proces proizvodnje; **b)** zapisivanje podataka o označenim sirovinama, tvarima i materijalima; **c)** čuvanje zapisa (najmanje do kada se može opravdano pretpostaviti da je hrana konzumirana); **d)** sustavno razmjenjivanje podataka s dobavljačima i kupcima; **e)** provjeravanje učinkovitosti sustava sljedivosti simulacijom povlačenja i opoziva (najmanje jednom godišnje). Detaljne upute o načinu uspostavljanja sustava sljedivosti u lancu poslovanja s hranom mogu se naći u vodiču Ministarstva poljoprivrede Republike Hrvatske ([45](#)).

U slučaju kad se utvrdi postojanje ozbiljnog izravnog ili neizravnog rizika za zdravlje ljudi koji potječe od hrane ili hrane za životinje, pokreće se sustav brzog uzbunjivanja (RASFF, engl. *Rapid Alert System for Food and Feed*). Nacionalna kontaktna točka prema sustavu brzog uzbunjivanja Europske unije je Uprava sigurnosti hrane i fitosanitarne politike Ministarstva poljoprivrede, dok su kontaktne točke unutar nacionalnog sustava brzog uzbunjivanja Uprava veterinarstva (Ministarstvo poljoprivrede), Uprava za sanitarnu inspekciju (Ministarstvo zdravlja) i Hrvatska agencija za hranu ([46](#)).

Tablica 5.10. Područja primjene sustava sljedivosti u pojedinim vrstama poslovanja s hranom

| Vrsta poslovanja s hranom | Područje primjene | | |
|---------------------------------------|------------------------------|---------|--------------------------|
| | Prema dobavljaču ("uzvodno") | Interno | Prema kupcu ("nizvodno") |
| ugostiteljstvo (izravno posluživanje) | ✓ | | |
| maloprodaja | ✓ | ✓ | |
| proizvodnja i distribucija | ✓ | ✓ | ✓ |
| veleprodaja | ✓ | ✓ | ✓ |

BIBLIOGRAFIJA

- (1) Zakon o hrani, *Narodne novine Republike Hrvatske* 81, 2013.
- (2) Šarkanj, B.; Kipčić, D.; Vasić-Rački, Đ.; Delaš, F.; Galić, K.; Katalenić, M.; Dimitrov, N.; Klapac, T., *Kemijske i fizikalne opasnosti u hrani*, Hrvatska agencija za hranu, Osijek, 2010.
- (3) Marinculić, A.; Habrun, B.; Barbić, Lj.; Beck, R., *Biološke opasnosti u hrani*, Hrvatska agencija za hranu, Osijek, 2009.
- (4) Cabras, P.; Martelli, A., *Chimica degli alimenti*, Piccin, Padova, 2004.
- (5) Phytic Acid: Defining and Dealing With A Common Antinutrient, <http://www.nourishingdays.com/2010/09/what-is-phytic-acid/>, zadnji posjet: 2. 9. 2013.
- (6) Cerutti, G., *Residui, additivi e contaminanti degli alimenti*, Tecniche nuove, Milano, 1999.
- (7) Restani, P.; Donelli, G.; Mastrantonio, P.; Miraglia, M.; Brera, C.; Tubaro, A. et al., *Tossicologia degli alimenti*, UTET, Torino, 1999.
- (8) Uredba (EU) 1169/2011 o pružanju informacija o hrani potrošačima, *Službeni list Europske unije* L 304, 2011.
- (9) Hayder, H.; Mueller, U.; Bartholomaeus, A., "Review of intolerance reactions to food and food additives", *International Food Risk Analysis Journal* 1/2, 23-32, 2011.
- (10) Zakon o sredstvima za zaštitu bilja, *Narodne novine Republike Hrvatske* 70, 2005.
- (11) Zakona o gnojivima i poboljšivačima tla, *Narodne novine Republike Hrvatske* 163, 2003.
- (12) Zakon o veterinarsko-medicinskim proizvodima, *Narodne novine Republike Hrvatske* 84, 2008.
- (13) Vanden Bussche, J.; Noppe, H.; Verheyden, K.; Wille, K.; Pinel, G.; Le Bizec, B.; De Brabander, H. F., "Analysis of thyreostats: A history of 35 years", *Analytica Chimica Acta* 637, str. 2-12, 2009.
- (14) Prion diseases, <http://www.cdc.gov/ncidod/dvrd/prions/>, zadnji posjet: 16. 7. 2013.
- (15) Katalenić, M., "Dioksini u hrani i okolišu", *Hrana i zdravlje* 3, str. 5-9, 2007.
- (16) Fiedler, H., *Dioxins in Milk, Meat, Eggs and Fish; in Food Safety – Contaminants and Toxins*, CABI Publishing, Trowbridge, 2003.

- (17) Purcaro, G.; Moret, S.; Conte, L. S., "Overview on polycyclic aromatic hydrocarbons: Occurrence, legislation and innovative determination in foods", *Talanta* 105, str. 292-305, 2013.
- (18) Schettler, T., "Human exposure to phthalates via consumer products", *International Journal of Andrology* 29, str. 134-139, 2006.
- (19) Chaplin, M.: Water structure and science – Pectin, <http://www.lsbu.ac.uk/water/hypec.html>, zadnji posjet 16. 7. 2013.
- (20) Pravilnik o jakim alkoholnim pićima, *Narodne novine Republike Hrvatske* 69, 2009.
- (21) Reaction of histidinedecarboxylase, Swiss Interest Group Histamine Intolerance, http://www.histaminintoleranz.ch/pics/reaktion_histidine_decarboxylase.png, zadnji posjet 20. 8. 2013.
- (22) Silla Santos, M. H., "Biogenic amines – their importance in foods", *International Journal of Food Microbiology* 29, str. 213-231, 1996.
- (23) Uredba (EZ) 2073/2005 o mikrobiološkim kriterijima za hranu, *Službeni list Europske unije* L 338, 2005.
- (24) Kalač, P.; Švecova, S.; Pelikanova, T., "Levels of biogenic amines in typical vegetable products", *Food Chemistry* 77, str. 349-351, 2002.
- (25) Filip, S.; Fink, R.; Hribar, J.; Vidrih, R., "Trans fatty acids in food and their influence on human health", *Food Technology and Biotechnology* 48, str. 135-142, 2010.
- (26) Claus, A.; Carle, R.; Schieber, A., "Acrylamide in cereal products – A review", *Journal of Cereal Science* 47, str. 118-133, 2008.
- (27) Kulier, I., *Znate li što jedete?*, Znanje, Zagreb, 1986.
- (28) The Science of Food, Melamine deliberately added to pet food, http://psufoodscience.typepad.com/psu_food_science/2007/05/melamine_delibe.html, zadnji posjet 20. 8. 2013.
- (29) Izvještaj o slučaju melamin, Hrvatska agencija za hranu, <http://www.hah.hr/index.php?id=625>, zadnji posjet: 20. 8. 2013.
- (30) Pravilnik o toksinima, metalima, metaloidima te drugim štetnim tvarima koje se mogu nalaziti u hrani, *Narodne novine Republike Hrvatske* 16, 2005.
- (31) Uredba (EZ) 1881/2006 o najvećim dopuštenim količinama kontaminanata u hrani, *Službeni list Europske unije* L 364, 2006.
- (32) World olive oil figures, International Olive Council, <http://www.internationaloliveoil.org/estaticos/view/131-world-olive-oil-figures>, zadnji posjet 10. 7. 2013.
- (33) Sokolić, D., "Prehrambene navike odrasle populacije u Republici Hrvatskoj", 7. Konferencija o sigurnosti i kakvoći hrane, Opatija, 2013. <http://www.hgk.hr/sektor-centar/sektor-poljoprivreda-prehrana/vii-konferencija-o-sigurnosti-i-kakvoci-hrane?category=66>, zadnji posjet 19. 8. 2013.
- (34) Solanine, <http://en.wikipedia.org/wiki/Solanine>, zadnji posjet 13. 9. 2013.
- (35) Diet, nutrition and the prevention of chronic diseases, World Health Organisation,

- http://www.who.int/hpr/NPH/docs/who_fao_expert_report.pdf, zadnji posjet 13. 9. 2013.
- (36) Uredba (EZ) 852/2004 o higijeni hrane, *Službeni list Europske unije* L 139, 2004.
- (37) Zakon o higijeni hrane i mikrobiološkim kriterijima za hranu, *Narodne novine Republike Hrvatske* 81, 2013.
- (38) Pravilnik o zdravstvenoj ispravnosti materijala i predmeta koji dolaze u neposredan dodir s hranom, *Narodne novine Republike Hrvatske* 125, 2009.
- (39) Surface disinfection Systems – Knife sterilisers www.aahygiene.com, zadnji posjet 16. 7. 2013.
- (40) Zakon o zaštiti pučanstva od zaraznih bolesti, *Narodne novine Republike Hrvatske* 79, 2007.
- (41) Krešić, G., *Trendovi u prehrani*, Fakultet za menadžment u turizmu i ugostiteljstvu Sveučilišta u Rijeci, Opatija, 2013.
- (42) Pravilnik o učestalosti kontrole i normativima mikrobiološke čistoće u objektima pod sanitarnim nadzorom, *Narodne novine Republike Hrvatske* 137, 2009.
- (43) Uredba (EZ) 396/2005 o maksimalnim razinama ostataka pesticida u ili na hrani i hrani za životinje biljnog i životinjskog podrijetla i o izmjeni Direktive Vijeća 91/414/EEZ, *Službeni list Europske unije* L 70, 2005.
- (44) Preporučeni međunarodni kodeks prakse - opća načela higijene hrane, CAC/RCP 1-1969, Rev. 4-2003, Codex Alimentarius, www.kvaliteta.net/hrana/Code%20of%20practice%20-%20HR.pdf, zadnji posjet 12. 11. 2013.
- (45) Vodič za sljedivost, povlačenje i opoziv hrane, drugo izdanje, Ministarstvo poljoprivrede Republike Hrvatske, 2012. <http://www.mps.hr/default.aspx?id=5853>, zadnji posjet 12. 11. 2013.
- (46) Pravilnik o sustavu brzog uzbunjivanja za hranu i hranu za životinje, *Narodne novine Republike Hrvatske* 86, 2012.

6. KONZERVIRANJE HRANE

6.1. UZROCI KVARENJA HRANE

Pojam "kvarenje hrane" upućuje na proces koji se događa za vrijeme njezine obrade ili čuvanja, a koji može biti povezan s: a) nastankom neke opasnosti za zdravlje potrošača (hrana štetna za zdravlje ljudi); ili b) gubitkom hranjive vrijednosti i/ili karakterističnih poželjnih senzorskih svojstava pri čemu hrana bitno gubi na kvaliteti, tj. postaje neprikladna za prehranu ljudi. Uzroci takvih promjena mogu biti biološke prirode (djelovanje mikroorganizama, endogenih enzima te štetočina) ili fizičko-kemijske prirode (djelovanje kisika, topline, zračenja, vode) [\(1\)](#).

Djelovanje mikroorganizama. Kvarenje hrane u najvećoj je mjeri rezultat djelovanja mikroorganizama koji svojim enzimima razgrađuju sastojke hrane do jednostavnijih spojeva, iskorištavaju ih u svom metabolizmu te u namirnicu izlučuju otpadne produkte¹.

Djelovanje endogenih enzima. Mnogi endogeni enzimi biljaka i životinja zadržavaju svoju aktivnost i nakon ubiranja plodova, listova ili sjemenki, odnosno u svježe izdvojenim biljnim sokovima, u sirovom mlijeku ili svježem mesu. Zbog poremećaja metabolizma karakterističnog za živa tkiva, endogeni enzimi (npr. peroksidaze, lipaze, glikozidaze, peptidaze) izlaze iz lizosoma te započinju s razgradnjom pojedinih sastojaka takve hrane. Posljedice djelovanja endogenih enzima obično se očituju u omekšanju tkiva ili strukture hrane (zbog razgradnje bjelančevina ili polisaharida), nastanku tvari neugodnog okusa i mirisa (zbog razgradnje ili oksidacije osnovnih

¹ Načela zaštite hrane od djelovanja mikroorganizama opisana su pod točkom [6.2.](#)

hranjivih sastojaka) te u promjenama boje (zbog enzimske oksidacije pojedinih sastojaka ili razgradnje pigmenata, npr. klorofila). Kao primjer neželjene promjene boje pod utjecajem endogenih enzima može se istaknuti enzimsko posmeđivanje na površini narezanog ili usitnjenog svježeg voća (npr. kriške jabuka ili banana, pulpa avokada), povrća (npr. kriške krumpira, narezana zelena salata, narezane gljive) ili morske hrane (račići, kozice). U ovoj neželjenoj promjeni boje sudjeluju endogeni enzimi polifenol-oksidadze i fenolne tvari kao njihovi supstrati. Kod mehanički oštećenog voća i povrća, polifenol-oksidadze uz prisutnost kisika oksidiraju fenolne tvari u kinone. Kinoni zatim polimeriziraju do melanina, tvari s antibakterijskim i antifungalnim djelovanjem čija je fiziološka uloga zaštita ploda na mjestima oštećenja. Međutim, u kontekstu produženja trajnosti svježe hrane, osobito one polupripremljene (narezane, oguljene, usitnjene), aktivnost polifenol-oksidadza nije poželjna jer su melanini tamnosmeđe obojene tvari i izazivaju neželjeno tamnjenje hrane.

U slučaju neželjenog tamnjenja kozica ([slika 6.1](#)) ([2](#)), morskih račića i sličnih morskih organizama, u nastanak promjene boje uključene su i proteaze. Proteaze najprije pod utjecajem vanjskog podražaja (npr. metabolita mikroorganizama) aktiviraju latentne polifenol-oksidadze, koje zatim djeluju na tirozin, njihov glavni supstrat u morskoj hrani².



Slika 6.1. Različiti stupnjevi tamnjenja kozica pod utjecajem proteaza i endogenih polifenol-oksidadza ([2](#))

² U živih račića i kozica latentne polifenol-oksidadze aktiviraju se kod oštećenja ljuštare i imaju važnu ulogu u njezinom ponovnom formiranju i popravljanju.

Enzimsko posmeđivanje može se izbjeći primjenom različitih načela, kao što su uklanjanje reaktanata, inaktivacija enzima ili vezanje međuprodukata u reakcijama nastanka obojenih tvari (melanina). Kisik kao reaktant moguće je ukloniti potapanjem narezanih plodova u vodu, otopinu soli ili šećera, vakumiranjem, oblaganjem izrezanih plodova jestivim prevlakama (od npr. alginata, gelana, metilceluloze, maltodekstrina, voskova) te primjenom modificirane atmosfere. Inaktivacija polifenol-oksidaža može se postići toplinskom obradom (blanširanje ili kuhanje), a za proizvode koji trebaju ostati u svježem (sirovom) stanju inaktivacija se može postići dozama gama-zračenja do 1 kGy, visokim hidrostatskim tlakovima od 600 do 900 MPa, dodatkom kiselina (npr. limunska, jabučna) te dodatkom tvari koje uklanjaju Cu^{2+} ione iz prostetske skupine polifenol-oksidaža. Dodatkom reducirajućih tvari (npr. sulfiti, askorbinska kiselina, eritrobinska kiselina, cistein, glutation) dolazi do ponovne redukcije kinona u fenolne tvari čime se izbjegava nastanak obojenih produkata [\(2\)](#).

Djelovanje kisika. Izravnim djelovanjem na pojedine sastojke hrane, kisik može izazvati oksidaciju nezasićenih masnih kiselina uz pojavu neugodnih mirisa (užeglost), inaktivaciju nekih vitamina (A, D, E, B₁, B₉, B₁₂, C), gubitak boje (npr. uslijed oksidacije karotenoida) ili gubitak arome. U sprezi s polifenol-oksidažama odgovoran je za tamnjenje izrezanog voća i povrća ili morskih račića. Neizravno, udio kisika u atmosferi kojoj je izložena hrana može utjecati na vrstu mikroorganizama koja će izazvati kvarenje hrane (aerobni, mikroaerofilni, fakultativno anaerobni ili anaerobni mikroorganizmi³). Neželjeno djelovanje kisika na sastojke hrane najčešće se izbjegava pakiranjem hrane u modificiranoj, kontroliranoj ili hipobaričnoj atmosferi, odnosno pod vakuumom⁴.

Djelovanje topline. Kvarenje hrane često je potaknuto temperaturama čuvanja iznad optimalnih vrijednosti, koje izravno mogu izazvati brzi izlazak vode i drugih hlapljivih

³ Kratak opis ovih skupina mikroorganizama s obzirom na njihove potrebe za kisikom nalazi se pod točkom [6.2.1. Načelo anabioze](#) (Vanjski uvjeti potrebni za rast i razvoj mikroorganizama).

⁴ Obilježja različitih atmosfera s izmijenjenim sastavom plinova opisana su u [točki 6.4. Hlađenje i primjena kontrolirane ili modificirane atmosfere](#).

sastojaka iz hrane (isušivanje, smežuravanje, gubitak tvari arome) ili denaturaciju bjelančevina uz negativne posljedice za karakteristična poželjna svojstva hrane (npr. zamućenje i stvaranje taloga u sokovima). Posredno, temperature čuvanja iznad optimalnih vrijednosti izazivaju kvarenje hrane ubrzavanjem kemijskih reakcija (npr. oksidacija lipida, Maillardove reakcije, inaktivacija termolabilnih vitamina), ubrzavanjem enzimskih reakcija ili ubrzavanjem reprodukcije mikroorganizama (u rasponu od 20 do 60 °C brzina rasta mikroorganizama eksponencijalno raste s porastom temperature). Agrumi se mogu izdvojiti kao primjer hrane na koju nepovoljno djeluju niske temperature čuvanja, tj. one ispod za njih optimalnog raspona (od 6 do 10 °C). Naime, pri uobičajenim temperaturama hlađenja (od 0 do 4 °C) kod voća iz tropskih i suptropskih krajeva dolazi do znatnog poremećaja metabolizma i brzog propadanja tkiva (promjene u vidu pojave gnjecavosti, gubitka boje sredine, nastanka mrlja i ožeglina na površini te izostanak procesa dozrijevanja).

Djelovanje svjetla i zračenja. Vidljivo i ultraljubičasto zračenje odgovorno je za izazivanje lančanih radikalnih reakcija oksidacije lipida, inaktivaciju fotosenzibilnih vitamina (A, D, K, B₂, B₆, B₁₂, C), kao i promjenu boje hrane (npr. poticanjem *trans-cis* izomerizacije β -karotena ili prelaska klorofila u feofitine gubitkom magnezija). Infracrvene zrake doprinose kvarenju hrane neizravno, tj. ubrzavanjem kemijskih i enzimskih reakcija uslijed porasta temperature hrane izložene takvom zračenju. Neželjeno izravno djelovanje svjetlosnog zračenja na sastojke hrane najčešće se izbjegava pakiranjem hrane u ambalažne materijale nepropusne za vidljivu svjetlost ili materijale s ugrađenim UV filtrima (u slučajevima kad je poželjno da sadržaj ipak bude vidljiv potrošačima).

6.2. NAČELA ZAŠTITE HRANE OD KVARENJA MIKROORGANIZMIMA

Zaštita hrane od kvarenja uzrokovanog mikroorganizmima temelji se na potiskivanju ili ograničavanju njihove aktivnosti stvaranjem nepovoljnih uvjeta za njihov razvoj (načelo anabioze) odnosno na njihovu uklanjanju iz namirnice ili inaktiviranju (načelo abioze).

6.2.1. NAČELO ANABIOZE

Mikroorganizmi koji kvare hranu razlikuju se međusobno s obzirom na uvjete koji su nužni odnosno povoljni za njihov rast i razvoj. Ti uvjeti mogu biti unutarnji, tj. oni koji se odnose na hranjivu podlogu (aktivitet vode, pH vrijednost, redoks-potencijal, esencijalne hranjive tvari i inhibitorne tvari u hrani) te vanjski (temperatura i raspoloživost kisika).

Unutarnji uvjeti potrebni za rast i razvoj mikroorganizama. Od svojstava hrane o kojima ovisi rast i razvoj mikroorganizama, pažnja je prvenstveno usmjerena na aktivitet vode i pH vrijednost hrane. Kvasci i plijesni imaju općenito manju potrebu za slobodnom vodom u hrani u odnosu na bakterije. Plijesni su najprilagodljivije i po pitanju pH vrijednosti, dok većini bakterija odgovara neutralna ili slabo kisela sredina ([tablica 6.1](#)). S obzirom na činjenicu da se sporogene bakterije i glavne patogene bakterije ne razvijaju u hranjivoj podlozi čiji je $\text{pH} \leq 4,5$, tu je vrijednost uobičajeno nazivati pH barijerom. Poznavanjem aktiviteta vode i pH pojedinih vrsta hrane može se predvidjeti od kojih im skupina mikroorganizama prijeti kvarenje. S druge strane, ciljanim mijenjanjem ovih karakteristika, kvarenje hrane može se značajno reducirati. Tako se pH hrane može sniziti dodatkom kiselina te fermentacijom mliječnokiselim ili octenim bakterijama, dok se aktivitet vode može sniziti koncentriranjem i sušenjem hrane te dodavanjem tvari koje vežu vodu (npr. saharoza, kuhinjska sol, glicerol, sorbitol i sl.).

Tablica 6.1. Intervali vrijednosti pH i aktiviteta vode (a_w) unutar kojih mikroorganizmi mogu preživjeti

| Vrsta mikroorganizama | a_w | pH |
|-----------------------|----------|---------|
| bakterije | $> 0,91$ | $> 4,0$ |
| halofilne bakterije | $> 0,75$ | |
| kvasci | $> 0,81$ | 2,5–8,5 |
| osmofilni kvasci | $> 0,60$ | |
| plijesni | $> 0,80$ | 2,0–9,0 |
| kserofilne plijesni | $> 0,65$ | |

Od svojstava hrane o kojima ovisi rast i razvoj mikroorganizama treba još spomenuti i inhibirajuće tvari u hrani, koje mogu biti prirodno prisutne (npr. fenolne tvari) ili dodane s ciljem postizanja konzervirajućeg učinka (npr. sorbati, sulfiti, nitriti, bakteriocini, enzimi).

Vanjski uvjeti potrebni za rast i razvoj mikroorganizama. Od vanjskih čimbenika ističu se temperatura čuvanja i parcijalni tlak kisika kojem je hrana izložena. S obzirom na temperaturno područje optimalno za njihov razvoj, mikroorganizmi se mogu razvrstati u psihrofilne (od -5 do 20 °C, npr. bakterije roda *Pseudomonas*), mezofilne (od 20 do 45 °C) i termofilne (od 45 do 60 °C, npr. *Bacillus coagulans*, *Clostridium nigrificans*). Kad je riječ o parcijalnom tlaku kisika, aerobni mikroorganizmi (plijesni, bakterije octene kiseline i neki kvasci) ne mogu se razvijati bez prisutnosti kisika dok se, naprotiv, anaerobni mikroorganizmi (npr. sporogene bakterije iz roda *Clostridium*) ne mogu razvijati u njegovoj prisutnosti. Mikroaerofili (npr. bakterije iz roda *Lactobacillus* i *Streptococcus*) specifični su po tome što se najbrže razvijaju uz male količine kisika, dok su fakultativni anaerobi oni aerobni mikroorganizmi koji svoj metabolizam mogu prilagoditi i sredini bez kisika (3). Odvođenjem ili dovođenjem topline, odnosno mijenjanjem parcijalnog tlaka kisika moguće je izbjeći uvjete optimalne za rast pojedinih skupina mikroorganizama te tako također značajno reducirati kvarenje hrane.

Istovremenim postavljanjem više različitih prepreka razvoju mikroorganizama smanjuje se mogućnost mikrobiološkog kvarenja hrane. Pri tome treba odabrati onu kombinaciju prepreka koje pogađaju različite mete, tj. remete homeostazu prisutnih mikroorganizama na nekoliko različitih načina (npr. djelovanjem na staničnu membranu, djelovanjem na DNK, djelovanjem na enzimske sustave, snižavanjem temperature, uspostavljanjem nepovoljnog pH, parcijalnog tlaka kisika, a_w ili redokspotencijala) jer se time može postići i njihov sinergistički učinak.

6.2.2. NAČELO ABIOZE

Načelo abioze može se ostvariti uklanjanjem mikroorganizama iz hrane ili njihovim inaktiviranjem u hrani. Primjere za **uklanjanje mikroorganizama iz hrane** nalazimo kod ultrafiltracije ili mikrofiltracije vina, piva i voćnih sokova te kod centrifugiranja obranog sirovog mlijeka (tzv. baktofugiranje). Ultrafiltracija i mikrofiltracija pripadaju membranskim procesima obrade voda ili tekuće hrane. Ultrafiltracija predstavlja protiskivanje tekuće namirnice kroz membrane s porama veličine od 0,01 do 0,1 μm pod tlakovima od 1 do 10 bara, a mikrofiltracija kroz membrane pora veličine od 0,1 do 10 μm pod tlakovima do 1 bara. S ciljem uklanjanja mikroorganizama, odabiru se takve veličine pora koje mogu zadržati stanice kvasaca, bakterija i njihovih spora dok tekuća namirnica sa svim otopljenim tvarima i većim dijelom makromolekula prolazi kroz membranu.

Kod baktofugiranja obranog sirovog mlijeka primjenjuju se sile koje su od 5 do 10 tisuća puta veće od gravitacijske. Mlijeko se pritom razdvaja na gustu (do 5%) i rijetku frakciju (oko 95%). Budući da spore i bakterije imaju veću gustoću od kazeina i mlijeka, one u potpunosti prelaze u gustu frakciju, koja zapravo predstavlja njihov koncentrat [\(4\)](#).

Tradicionalno se **inaktivacija mikroorganizama u hrani** postiže termičkim procesima, tj. pasterizacijom i termičkom sterilizacijom, a od netermičkih tehnika mogu se izdvojiti primjena ionizirajućeg zračenja, visokih hidrostatskih tlakova i pulsirajućeg električnog polja. Neovisno o kojoj se tehnici radi, proces konzerviranja koji se temelji na inaktiviranju mikroorganizama u hrani potrebno je proračunati (odrediti intenzitet i vrijeme trajanja tretmana) na način da se željeni cilj (komercijalna sterilnost⁵) postigne uz što manje narušavanje hranjive vrijednosti i senzorskih svojstava hrane. Pritom u obzir treba uzeti čimbenike koji se odnose na hranu, čimbenike koji se odnose na mikroorganizme u toj hrani ([tablica 6.2](#)) te njihovo međudjelovanje. Kao što je već istaknuto, poznavanje fizičko-kemijskih svojstava

⁵ Značenje pojma "komercijalna sterilnost" objašnjeno je na str. 167.

hrane, kao što su pH i aktivitet vode, omogućava da se predvide vrste mikroorganizama koje se u toj hrani mogu razvijati. S druge strane, što je pH ili a_w neke hrane bliži graničnoj vrijednosti za pojedinu vrstu mikroorganizama, to je i otpornost te vrste prema termičkom ili nekom drugom tretmanu manja. Koja će vrsta mikroorganizama potencijalno biti prisutna u nekoj hrani ovisi i o postojanju hranjivih tvari koje takva vrsta iskorištava u svom metabolizmu. Ujedno, hranjive tvari (bjelančevine, masti i ugljikohidrati) mogu imati i zaštitno djelovanje za mikroorganizme pri provedbi neke od tehnika inaktiviranja mikroorganizama.

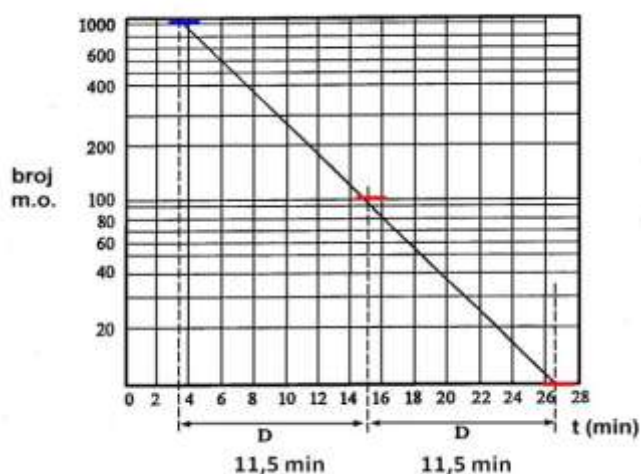
Tablica 6.2. Čimbenici značajni za proračun procesa konzerviranja hrane

| Karakteristike hrane | Karakteristike mikroorganizama |
|---|--|
| <ul style="list-style-type: none"> fizičko-kemijska svojstva (pH, aktivitet vode, hranjive tvari, protektivne tvari) fizičko stanje (viskoznost, konzistencija, kombinacija čvrsto-tekuće) oblik, dimenzije i materijal konzerve | <ul style="list-style-type: none"> početni broj mikroorganizama faza razvoja populacije mikroorganizama vrsta mikroorganizama (potencijalni kontaminanti) termička otpornost mikroorganizama |

Otpornost mikroorganizama prema inaktivaciji najdetaljnije je proučena i opisana kod tradicionalnih termičkih tehnika, pasterizacije i sterilizacije. Pritom je općenito prihvaćena pretpostavka da redukcija mikrobne populacije pod utjecajem povišene temperature odgovara modelu reakcije prvog reda te da termička otpornost nekog određenog mikroorganizma prvenstveno ovisi o temperaturi kojom se na njega djeluje (zanemaren je utjecaj pH, aktiviteta vode i hranjivih tvari). Uz navedena ograničenja, termička otpornost pojedinih vrsta mikroorganizama uobičajeno se izražava vremenom decimalne redukcije (D_t) i vrijednošću z , čija su značenja objašnjena u nastavku.

Kod neke konstantne letalne temperature, kinetika termičkog uništenja mikroorganizama slijedi logaritamski tok što znači da isti postotak preživjelih stanica

mikroorganizama ugiba u svakoj sljedećoj jedinici vremena. Vrijeme, izraženo u minutama, potrebno da se početni broj nekog određenog mikroorganizma kod konstantne letalne temperature (t) svede na $1/10$ karakteristično je za taj mikroorganizam i poznato pod nazivom **vrijeme decimalne redukcije** (D_t). Među termički najotpornije vegetativne mikroorganizme spadaju primjerice *Salmonella typhimurium* ($D_{55} = 18,3 \text{ min}/55 \text{ }^\circ\text{C}$) i *Listeria monocytogenes* ($D_{60} = 16,7 \text{ min}/60 \text{ }^\circ\text{C}$). Vrijeme decimalne redukcije može se zorno prikazati dijagramom u kojem se na apscisi nalazi vrijeme u minutama, a na ordinati broj stanica nekog hipotetskog mikroorganizma u logaritamskoj skali. U primjeru na [slici 6.2 \(5\)](#) uočava se da je vrijeme decimalne redukcije tog hipotetskog mikroorganizma pri $100 \text{ }^\circ\text{C}$ (D_{100}) 11,5 minuta (u tom intervalu početni broj mikrobnih stanica svodi se na $1/10$). Praktična



Slika 6.2. Kinetika termičkog uništenja nekog hipotetskog mikroorganizma (broj mikrobnih stanica prikazan je na ordinati u logaritamskoj skali) kod konstantne letalne temperature (npr. $100 \text{ }^\circ\text{C}$) (preuređeno prema 5)

primjena ove konstante prikazana je primjerom u [tablici 6.3](#). Suspenzija, koja je prije izlaganja letalnoj temperaturi sadržavala 10^4 stanica nekog određenog mikroorganizma, izložena je djelovanju letalne temperature određeno vrijeme u kojem je ostvareno šest vremena decimalne redukcije. Broj preživjelih spora trebao bi nakon toga iznositi 10^{-2} , što znači da bi od 100 istovrsnih konzervi podvrgnutih ovom postupku u jednoj postojala mogućnost preživljavanja jedne stanice. Iz ovog

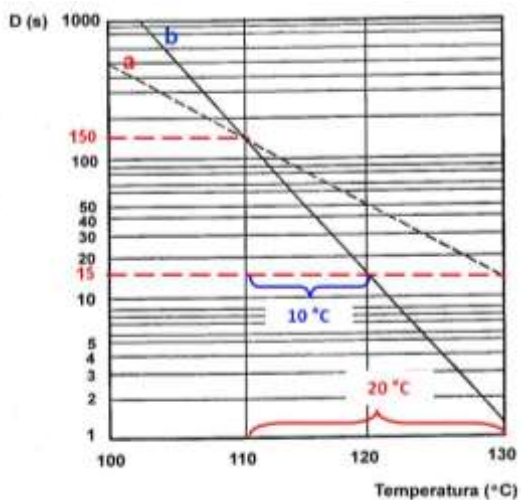
primjera može se zaključiti da broj potrebnih vremena decimalne redukcije ovisi, s jedne strane, o početnom broju mikroorganizama, a s druge strane o vrsti potencijalnih kontaminanata. Važnost provođenja higijenskih mjera, tj. dobre higijenske prakse upravo dolazi do izražaja kod početnog broja mikroorganizama, a dobar primjer nalazimo u mliječnoj industriji. Za sterilizaciju sirovog mlijeka s niskim početnim brojem mikroorganizama potrebno je primijeniti manji broj vremena decimalne redukcije, čime se štedi energija i istovremeno u manjoj mjeri narušava hranjiva i preradbena vrijednost te senzorska svojstva mlijeka.

Tablica 6.3. Primjer značenja vremena decimalne redukcije (D) u praktičnoj primjeni

| Broj vremenskih intervala D | Broj preživjelih stanica |
|-----------------------------|--------------------------|
| 0 | 10^4 |
| 1 | 10^3 |
| 2 | 10^2 |
| 3 | 10^1 |
| 4 | 10^0 |
| 5 | 10^{-1} |
| 6 | 10^{-2} |

Druga veličina kojom se izražava termička otpornost nekog određenog mikroorganizam je **vrijednost z**. Naime, vrijeme decimalne redukcije mijenja se s promjenom letalne temperature na kojoj se vrši termički tretman. Ovisnost vremena decimalne redukcije (D) i letalne temperature može se opisati eksponencijalnom funkcijom, kao što je prikazano na [slici 6.3 \(5\)](#). Za hipotetski

mikroorganizam "b", označen punom linijom, vidljivo je da njegov D_{110} (kod $110\text{ }^{\circ}\text{C}$) iznosi 150 s, a D_{120} (kod $120\text{ }^{\circ}\text{C}$) 15 s. Dakle, povećanjem temperature za $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ vrijednost D za taj dotični mikroorganizam smanjuje se 10 puta. Kod hipotetskog mikroorganizma "a", označenog isprekidanom linijom, situacija je drukčija – za smanjivanje vrijednosti D za 10 puta potrebno je temperaturu povećati za $20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Dakle, vrijednost z predstavlja $^{\circ}\text{C}$ potrebne da se D smanji ili poveća za 10 puta i karakteristika je svakog pojedinog mikroorganizma. Eksperimentalno se pokazalo da se za najčešće mikroorganizme u hrani vrijednost z kreće od 5,5 do $14,4\text{ }^{\circ}\text{C}$. U praktičnoj primjeni uobičajeno se smatra da se povećanjem temperature za $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ vrijeme decimalne redukcije smanji 10 puta (što konkretno vrijedi za *Clostridium botulinum*).



Slika 6.3. Ovisnost vremena decimalne redukcije u logaritamskoj skali (D) i letalne temperature za hipotetske mikroorganizme "a" i "b" (preuređeno prema 5)

Povećanjem temperature kod koje se odvija termički tretman ne ubrzava se samo brzina uništenja mikroorganizama, već i brzina kemijskih reakcija koje degradiraju sastojke namirnice. Međutim, porast od 10 °C povećava brzinu kemijskih reakcija tek 2 do 3 puta. Dakle, omjer brzine uništenja mikroorganizama i degradacije sastojaka iznosi približno 10 : 2. Time se objašnjava prednost postupaka konzerviranja koji primjenjuju kraće vrijeme tretiranja pri višim temperaturama (tzv. HTST⁶ postupci).

Poznavanjem vrijednosti D i z za svaki tip mikroorganizama, može se odrediti trajanje i intenzitet tretmana kojim se osigurava **komercijalna sterilnost** proizvoda, tj. sterilnost koja garantira zdravlje potrošača i sprečava ekonomske i komercijalne štete. Općenito se smatra da je proces zadovoljavajući ako se pokvari najviše jedna od 10⁴ istovrsnih konzervi podvrgnutih takvom tretmanu. Međutim, ukoliko se radi o patogenim mikroorganizmima (npr. *Clostridium botulinum*), tada je taj zahtjev daleko rigorozniji: prihvatljivo je da se pokvari najviše jedna od 10¹² istovrsnih konzervi.

6.3. TERMIČKA STERILIZACIJA I PASTERIZACIJA HRANE

Termički postupci inaktiviranja mikroorganizama u hrani uključuju termičku sterilizaciju i pasterizaciju, dvije gotovo identične tehnike obrade hrane koje se

⁶ HTST je akronim engleskog izraza *High Temperature Short Time*.

međusobno razlikuju prvenstveno u postavljenom cilju i visini primijenjene temperature. Kod pasterizacije se hrana zagrijava na temperature ispod 100 °C s ciljem da se inaktiviraju vegetativni oblici mikroorganizama dok su kod termičke sterilizacije te temperature iznad 100 °C, a cilj je inaktivirati i vegetativne oblike i spore mikroorganizama. Procesi termičke obrade hrane mogu se primijeniti nakon punjenja i hermetičkog zatvaranja proizvoda u ambalažu (diskontinuirani postupci) ili prije punjenja (kontinuirani postupci), odnosno u kombinaciji ovih dvaju načina.



Slika 6.4. Izgled industrijskih autoklava (6)

Diskontinuirani postupci. Klasična termička obrada hrane odvija se u autoklavima (slika 6.4) (6). Nakon što se hrana u hermetički zatvorenim staklenkama ili limenkama smjesti u unutrašnjost uređaja, autoklav se hermetički zatvara te se u njega uvodi vruća vodena para do uspostavljanja željene temperature (više od 100 °C) i tlaka. Prije zatvaranja staklenki i limenki, iz njih je potrebno ukloniti zrak (ultrazvukom, toplinom ili ubrizgavanjem vodene pare ispod poklopca). Uklanjanjem zraka sprečava se deformiranje limenki ili poklopaca na staklenkama (uslijed širenja zraka pri visokim temperaturama termičke obrade), korozija limenih površina (kisik djeluje kao akcelerator korozije) te ograničava oksidacija sastojaka hrane.

U praktičnoj provedbi termičke obrade hrane koja je prethodno zapakirana u staklenke, limenke i sl., važno je obratiti pažnju i na fizičko stanje proizvoda (stupanj viskoznosti, tekuća hrana, čvrsti komadi hrane) te na vrstu, oblik i dimenzije konzerve. Naime, ti faktori utječu na brzinu i način prodiranja topline u sadržaj konzerve, a time i na učinkovitost termičke obrade. Najveća vjerojatnost za

preživljavanje mikroorganizama je u najhladnijoj odnosno kritičnoj točki konzerve. Položaj te točke ovisi o **načinu prodiranja topline** kroz sadržaj konzerve, a to može biti: **a) kondukcijom** (karakteristično za krute namirnice, toplina s površine sa svih strana prodire u geometrijsko središte konzerve, gdje stiže najkasnije i gdje se nalazi kritična točka); ili **b) konvekcijom** (karakteristično za tekućine, prodiranje topline izaziva kružno strujanje sadržaja pa se kritična točka nalazi u središnjem dijelu dna odnosno vrha konzerve).

Limenke se uglavnom izrađuju od materijala kao što su bijeli, crni, kromirani čelični, aluminijski lim te lim prevučeni aluminijem. Na [slici 6.5](#) prikazani su slojevi na poprečnom presjeku vrlo često korištenog bijelog lima. Površina bijelog lima koja dolazi u dodir s hranom u većini je slučajeva obložena zaštitnim prevlakama (lakovima) prikladnim za određenu vrstu hrane. Izostanak prevlake dozvoljava se samo za umjereno korodirajuće povrće (šparoge i bambus) te voće (breskva, kruška, ananas, grejpfrut i drugo žuto voće). Plavo i crveno voće, tj. ono koje sadrži antocijanine (npr. višnje, trešnje, šljive) zahtjeva zaštitnu prevlaku jer ovi pigmenti djeluju kao akceleratori korozije ([7](#)).

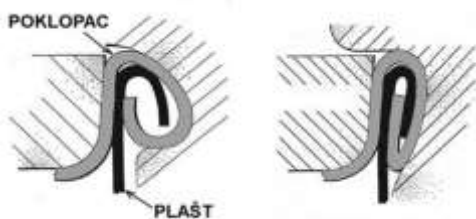
Sastavljanje plašta s dnom te hermetičko zatvaranje limenki nakon punjenja ostvaruje se strojnim oblikovanjem dvostrukog šava ([slika 6.6](#)). Plašt i poklopac limenke presavijaju se tako da se u poprečnom presjeku dobije šav od tri debljine poklopca i dvije debljine plašta. Kuke plašta i poklopca moraju ući jedna u drugu da bi se osigurala potpuna hermetičnost, tj. da bi se spriječila kontaminacija sadržaja limenke mikroorganizmima nakon provedenog termičkog postupka. Primjeri neispravnih dvostrukih šavova prikazani su na [slici 6.7 \(8\)](#). Provjeravanje ispravnosti dvostrukih šavova na određenom broju uzoraka limenki izuzetih s proizvodne linije u pravilu je neizostavna kritična kontrolna točka za ovakvu vrstu obrade hrane.

HRANA

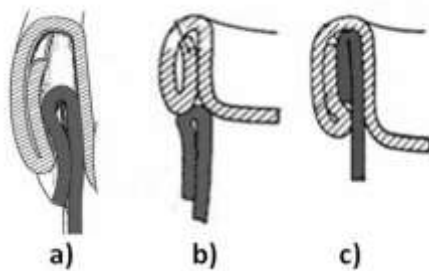
| |
|-------------------------|
| Lak (zaštitna prevlaka) |
| Sn prevlaka |
| Fe - Sn legura |
| čelična (Fe) osnova |

VANJSKI PROSTOR

Slika 6.5. Prikaz slojeva na poprečnom presjeku bijelog lima (prema Z)



Slika 6.6. Hermetičko zatvaranje limenki strojnim oblikovanjem dvostrukog šava (preuređeno prema 8)



Slika 6.7. Neke od neispravnosti dvostrukih šavova: a) kuka poklopca ne ulazi u kuku plašta; b) kuka poklopca formirana je iznad kuke plašta; c) kuka plašta formirana je unutar kuke poklopca (preuređeno prema 8)

Kontinuirani postupci. Kontinuirana termička obrada hrane provodi se prije punjenja i hermetičkog zatvaranja proizvoda u ambalažu, a prikladna je za tekuću, polutekuću i kašastu hranu. Prijenos topline u kontinuiranim postupcima može biti neizravan (u izmjenjivačima topline, posredstvom metalne površine koja se nalazi između vruće vode ili vodene pare i hrane) ili izravan (injektiranje vruće vodene pare u tekuću hranu ili izlaganje tankog sloja ili kapljica tekuće hrane vrućoj vodenoj pari). Hrana se u kontinuiranim postupcima, osim dovođenjem topline, može zagrijavati i nekim novijim tehnikama, npr. pod utjecajem mikrovalova ili djelovanjem električnog otpora (ohmsko zagrijavanje).

Izmjenjivači topline mogu biti cjevasti (u obliku koncentričnih metalnih cijevi ([slike 6.8](#) i [6.9 \(9\)](#)) ili pločasti (u obliku niza međusobno vrlo blizu postavljenih ploča između kojih s jedne strane ploče struji hrana, a s druge vruća voda ili vruća vodena para ([slika 6.10](#)). Debljina sloja tekuće hrane određena je razmakom između koncentričnih cijevi ili ploča i poželjno je da bude što je moguće manja da bi vrijeme prodiranja topline bilo što kraće. Unutarnje čišćenje, pranje i dezinficiranje izmjenjivača topline redovito se obavlja CIP sustavom⁷ dok rastavljanje takvih uređaja u svrhu čišćenja i pranja podrazumijeva duže zaustavljanje rada postrojenja, te se stoga obavlja samo povremeno.



Slika 6.8. Poprečni presjek cijevi (primjer dviju izvedbi) u cjevastom izmjenjivaču topline



Slika 6.9. Izgled cjevastog izmjenjivača topline u industrijskoj izvedbi (9)

⁷ CIP (engl. *cleaning in place*) je automatizirani postupak u kojem se kroz zatvorene sustave uređaja naizmjenično propuštaju voda, alkalni deterdženti i kiseline.



Slika 6.10. Izgled pločastog izmjenjivača topline u industrijskoj izvedbi

Na kraju svakog kontinuiranog postupka termičke obrade hrane slijedi hlađenje te **aseptičko punjenje i zatvaranje**. Aseptičko punjenje podrazumijeva raspolaganje sterilnom ambalažom čiji se kontakt s termički obrađenom tekućom hranom (npr. steriliziranim mlijekom ili pasteriziranim sokovima) te zatim hermetičko zatvaranje ostvaruje unutar aseptičkog prostora. Sterilnost ambalaže, ovisno o svojstvima materijala od kojih je izrađena, može se postići primjenom različitih fizičkih i kemijskih sredstava ([tablica 6.4](#)). Aseptička zona stroja odvojena je od ostalog prostora fizičkim barijerama, a sterilni uvjeti unutar te zone postižu se kontinuiranim upuhivanjem zraka, prethodno steriliziranog pomoću filtera⁸, tako da unutar zone postoji blago povišeni tlak koji sprečava strujanje nesterilnog zraka iz vanjskog prostora u zonu.

⁸ Ventilacijski sustavi s filterima za zrak zadržavaju čestice prašine koje na sebi prenose bakterije.

Tablica 6.4. Sredstva za sterilizaciju ambalaže namijenjene aseptičkom punjenju (7)

| Sredstvo | Uvjeti | Materijal | Način primjene / djelovanja |
|----------------------|------------------------------|---|--|
| vodena para | zasićena (130–145 °C) | staklo, metali, termootporna plastika | izravno izlaganje |
| | pregrijana (200–250 °C) | metali | |
| vrući zrak | >140 °C | laminati papir/aluminij/plastika | |
| vodikov peroksid | 32–35%-tna otopina, 60–80 °C | termootporna plastika, laminati | prskanje, ispiranje ili potapanje, uklanjanje vrućim zrakom |
| peroctena kiselina | 1%-tna otopina, < 40 °C | staklo, metali | |
| UV zračenje | λ 250–280 nm | glatke i ravne površine | u kombinaciji s vodikovim peroksidom* |
| gama-zračenje | 15–50 kGy | plastika (vrećice unutar kartonskih kutija) | izravno izlaganje |
| infracrveno zračenje | – | glatke i ravne površine | konverzija u osjetilnu toplinu u dodiru s apsorbirajućom površinom |

* potrebne su niže koncentracije vodikovog peroksida ($\leq 5\%$) jer se postiže sinergistički učinak

6.4. HLAĐENJE I PRIMJENA KONTROLIRANE ILI MODIFICIRANE ATMOSFERE

Hlađenje i čuvanje hrane u hladnim uvjetima podrazumijeva primjenu temperatura iznad točke smrzavanja staničnog soka. Izbor optimalne temperature ovisi o vrsti hrane (meso, jaja, voće, povrće), a ponekad i o specifičnostima nekih podvrsti hrane (npr. tropsko voće zahtijeva više temperature čuvanja u odnosu na voće iz umjerene klime).

Snižanjem temperature hrane postiže se: **a)** usporavanje kemijskih reakcija (sniženje za 10 °C usporava kemijske reakcije za 2 do 3 puta); **b)** usporavanje biokemijskih reakcija u metabolizmu plodova i sjemenja (procesi dozrijevanja i "disanja"); **c)** usporavanje biokemijskih reakcija kataliziranih endogenim enzimima u tkivima

(svježe meso, izrezano voće), izdvojenim biljnim sokovima ili sirovom mlijeku; **d)** usporavanje aktivnosti i rasta mikroorganizama (npr. bakterije koje luče toksine u hranu općenito se ne razvijaju pri temperaturama nižim od 3 °C, salmonelle i stafilokoki pri nižim od 7 °C, a *Clostridium botulinum* A, B i C pri temperaturama nižim od 10 °C) (3).

Hlađenje se najčešće ostvaruje strujom hladnog zraka koji struji preko hrane smještene u toplinski izoliranim komorama. Neke vrste čvrste hrane mogu se hladiti i posipanjem suhim ledom (krutim CO₂) dok je upotreba mokrog leda ograničena na hlađenje ribe i rakova. Za hlađenje tekuće hrane (npr. mlijeko, sokovi) upotrebljavaju se pločasti ili cjevasti izmjenjivači topline, a ohlađene tekućine čuvaju se u rashladnim cisternama.

Trajnost ohlađene čvrste hrane (uglavnom voća i povrća) u industrijskim se uvjetima dodatno može produžiti **podešavanjem relativne vlažnosti te promjenom sastava atmosfere** unutar rashladnih komora. Najčešće se relativna vlažnost održava između 85 i 95%, primjenom uređaja za raspršivanje vode, ovlaživanje te odvlaživanje zraka. Kod nižih vrijednosti može doći do isušivanja, smežuravanja i gubitka na masi, dok više vrijednosti pogoduju razvoju plijesni. Sastav atmosfere unutar komora u kojima se čuva voće i povrće, u odnosu na zrak, obično ima smanjeni udio kisika (s 21% na 3–4%) te povećani udio ugljikovog dioksida (s 0,03% na 2–4%) i dušika (sa 78% na 92–95%). Pri smanjenom udjelu kisika kod plodova se reduciraju oksidacijski procesi, usporava inaktivacija osjetljivih vitamina (npr. E, B₉, C) te ublažava gubitak žute boje zbog usporene oksidacije karotenoida. Povećani udio ugljikovog dioksida reducira procese disanja i dozrijevanja plodova, usporava hidrolizu pektina, ublažava gubitak zelene boje (zbog usporene razgradnje klorofila) te inhibira razvoj plijesni. Odnosi ovih plinova unutar komora održavaju se automatskim sustavima kontrole koji se sastoje od analizatora, apsorbera, plinskih generatora ili boca s plinovima pod tlakom. Atmosfera izmijenjenog sastava, koji se za vrijeme čuvanja plodova kontinuirano provjerava i održava unutar zadanih granica, naziva se **kontrolirana atmosfera**. U slučaju kad se promjena sastava atmosfere u hermetičkim komorama

postiže procesima disanja samih plodova ili sjemenja (postupni utrošak kisika i nakupljanje ugljikovog dioksida) te bez kontinuirane provjere i održavanja zadanih vrijednosti, riječ je o **modificiranoj atmosferi**.

Osim kod čuvanja plodova i sjemenki u komorama, modificirana atmosfera primjenjuje se i kod pakiranja hrane u ambalažu od plastičnih filmova nepropusnih za plinove i vodenu paru (npr. svježe meso, riba, kava, svježe voće i povrće). Sastav plinova podešava se u trenutku zatvaranja ambalaže, međutim, s vremenom se taj sastav može promijeniti zbog apsorpcije ili emisije plinova od strane hrane unutar pretpakovine. Hrana se može pakirati i u razrijeđenoj (hipobaričnoj) atmosferi gdje se tlak plinova smanjuje na 10–20% od atmosferskog (0,1–0,2 bara), čime se reduciraju sve komponente atmosfere. Kada se tlak plinova smanji ispod 0,025 bara, riječ je o pakiranju pod vakuumom.

6.5. ZAMRZAVANJE HRANE

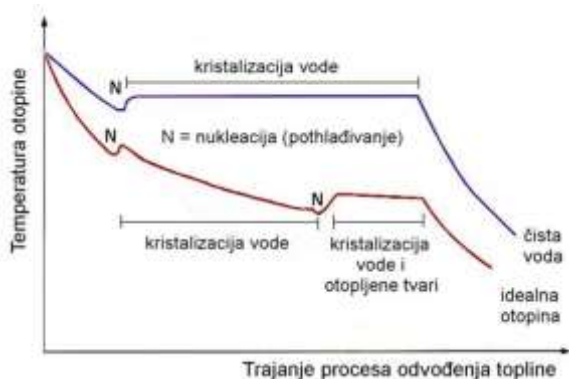
Primjena temperatura ispod točke smrzavanja tekuće hrane ili točke smrzavanja staničnog soka (kod hrane sa staničnom strukturom) ima višestruke **konzervirajuće učinke**: **a)** izrazito niske temperature gotovo u potpunosti zaustavljaju većinu kemijskih reakcija te biokemijskih reakcija kataliziranih endogenim enzimima hrane⁹; **b)** voda koja prijeđe u kristalno stanje nije dostupna mikroorganizmima; **c)** u dijelu vode koji ne kristalizira, poraste koncentracija otopljenih tvari i time se smanji aktivitet vode; **d)** oteža se izmjena tvari kroz membrane mikrobnih stanica; **e)** izrazito niske temperature dovedu do promjena strukture i funkcije bjelančevina mikrobnih stanica; **f)** dio mikrobnih stanica biva oštećen kristalima leda.

Tijekom izlaganja hrane temperaturama nižim od točke smrzavanja, mogu se izdvojiti **tri faze procesa zamrzavanja**: **a)** hlađenje, tj. odvođenje osjetne topline nesmrznute

⁹ Endogeni enzimi u povrću ostaju aktivni i pri temperaturama zamrzavanja te je, u cilju inaktivacije tih enzima, povrće uobičajeno prethodno blanširati (nekoliko minuta tretirati vodom ili parom temperature od 75 do 95 °C) ili primijeniti neku od netermičkih tehnika obrade hrane (npr. ionizirajuće zračenje ili visoki hidrostatski tlak).

hrane (nagli pad temperature hrane do točke zamrzavanja); **b)** kristalizacija vode uz odvođenje oslobođene latentne topline kristalizacije (usporeni pad temperature hrane); **c)** nastavak hlađenja, tj. odvođenje osjetne topline smrznute hrane do ciljane temperature.

Tijek zamrzavanja vode najjednostavnije je pratiti kod čiste vode ([slika 6.11](#), plava linija). Prelazak vode iz tekućeg u kristalno stanje ne odvija se trenutačno, već se molekule vode na pojedinim mjestima najprije pravilno rasporede. Mjesta na kojima se pojavljuje takav raspored zovu se nukleusi. Budući da se to događa pri temperaturama nešto nižim od temperature kristalizacije, ova se prijelazna faza naziva i pothlađivanje. Povezivanjem pravilno raspoređenih molekula vode u kristalnu rešetku dolazi do oslobađanja latentne topline kristalizacije. Oslobođena toplina uzrokuje porast temperature sustava (tj. smjese vode i leda) do 0 °C. Dok god sva čista voda ne prijeđe u kristalno stanje, oslobođena latentna toplina održava temperaturu sustava konstantnom. Nakon toga, čisti se led naglo hladi do temperature rashladnog sredstva.



Slika 6.11. Promjena temperature otopine u ovisnosti o vremenu izloženosti rashladnom sredstvu u procesu zamrzavanja (preuređeno prema 5)

Idealna otopina¹⁰ može poslužiti kao vrlo jednostavan model za promatranje tijeka zamrzavanja hrane ([slika 6.11](#), crvena linija). Hranu možemo smatrati otopinom

¹⁰ Idealna otopina je otopina neke tvari koja nije u ionskom obliku, npr. šećeri, bjelančevine koje nemaju naboj, etanol i sl.

različitih tvari koje snižuju točku prelaska vode u kristalno stanje. Za najveći broj namirnica, točka kristalizacije vode javlja se u području od $-0,5$ do -4 °C. U tom području nastaje i najveći dio leda u zamrznutoj hrani (približno 75%). Pothlađivanje i oslobađanje latentne topline kristalizacije javlja se i u slučaju idealne otopine, ali temperatura sustava pri tome ne ostaje konstantna (kao kod čiste vode), već se samo sporije snižuje no što se to odvijalo prije nukleacije. Razlog tomu je što se u preostalom dijelu nesmrznute vode povećava koncentracija otopljene tvari te je za ugradnju molekula vode u kristalnu rešetku potreban veći stupanj odvođenja topline no što je to kod čiste vode. S povećanjem koncentracije i sniženjem temperature otopine, u određenom trenutku započinje i kristalizacija otopljene tvari. Uslijed oslobađanja latentne topline kristalizacije otopljene tvari, snižavanje temperature sustava dodatno se usporava. Od trenutka kad sustav u cijelosti prijeđe u kristalno stanje, njegova se temperatura naglo snižuje do temperature rashladnog sredstva.

Brzina prolaska kroz temperaturni raspon od 0 do -4 °C utječe na brojnost nukleusa i veličinu kristala, a to se odražava na očuvanost svojstava zamrznute hrane. Naime, kod **sporog odvođenja topline** (temperature rashladnog sredstva od -10 do -20 °C), hladnoća u hranu prodire sporo ($0,1-0,5$ cm/h). Nukleusi u takvim uvjetima nastaju postupno te voda u njihovoj blizini ima vremena difuzijom stići do njih i sudjelovati u rastu kristala. Pored toga, kristali prvenstveno nastaju u vanstaničnim prostorima pa tu dolazi do poraste koncentracije otopljenih tvari u preostaloj vodi. Zbog nastalog koncentracijskog gradijenta, voda iz staničnih prostora osmozom izlazi van i sudjeluje u rastu kristala. Posljedica toga su malobrojni kristali leda velikih dimenzija (promjera nekoliko stotina μm) koji mehanički oštećuju staničnu strukturu hrane. Odmrzavanjem tako zamrznute hrane gubi se veliki dio staničnog soka s hranjivim tvarima, uz bitno promijenjena senzorska svojstva. Osim toga, kod sporog odvođenja topline pojedini mikroorganizmi mogu se adaptirati na niske temperature i zadržati svoju aktivnost (pojedine bakterije aktivne su i do -8 °C, kvasci od -7 do -10 °C, a plijesni od -8 do -12 °C).

Prednosti **brzog odvođenja topline** (temperature rashladnog sredstva od -30 do -50 °C) i brzog prodiranja hladnoće u hranu ($1,0 - >5,0$ cm/h) su nastajanje velikog broj nukleusa, kako u vanstaničnom tako i u staničnom prostoru. Dimenzije kristala su male (promjer nekoliko μm) te nema ireverzibilnih promjena, tj. izlaska vode iz stanica i mehaničkog oštećenja stanične strukture hrane.

Brzina odvođenja topline, osim primjenom rashladnih sredstava s izrazito niskim temperaturama, može se povećati i smanjenjem dimenzija hrane (smanjenje promjera s 10 cm na 5 cm skraćuje vrijeme zamrzavanja za približno 2,5 puta) te povećanjem dodirne površine između hrane i rashladnog sredstva. Na brzinu odvođenja topline može utjecati i sastav hrane, zbog razlika u toplinskoj vodljivosti pojedinih sastojaka (padajući niz nekih od komponenti je sljedeći: led, voda, mast, zrak). Odvođenje topline u cilju zamrzavanja hrane najčešće se ostvaruje strujom ohlađenog zraka ili inertnog plina, kontaktom s hlađenom površinom te uranjanjem ili prekrivanjem rashladnim sredstvom.

Zamrzavanje strujom ohlađenog zraka primjenjuje se u komorama ili tunelskim uređajima opskrbljenim ventilatorima ili u uređajima za zamrzavanje u lebdećem sloju. Na brzinu odvođenja topline pozitivno utječe brzina strujanja rashladnog sredstva (zamrzavanje stacionarnim hladnim zrakom izbjegava se jer se odvija vrlo sporo). Lebdeći sloj primjenjuje se kod manjih komadića hrane (npr. kockice povrća, zrnca graška) koji se u uređaj dovode na perforiranoj pokretnoj traci. Ohlađeni zrak struji u uređaju ispod trake, uz takvo podešavanje brzine i volumena koje omogućuje lebdjenje komadića. Brzina odvođenja topline dodatno je uvećana zbog malih dimenzija hrane te zbog velike dodirne površine između hrane i rashladnog sredstva (komadić hrane je u cijelosti obavijen rashladnim sredstvom).

Zamrzavanje u kontaktu s hlađenom površinom može se primijeniti kod čvrste hrane (proizvod se prethodno obavija omotom, postavlja između dviju metalnih ploča koje se iznutra hlade rashladnim sredstvom i lagano preša). Za tekuću hranu najčešće se upotrebljavaju: **a)** rotirajući bubnjevi s hlađenim stjenkama na koje se tekuća hrana ravnomjerno raspoređuje u tankom sloju uslijed centrifugalne sile, a

zamrznuti sloj struže se sa stijenki rotirajućim noževima; **b)** hladene trake s utisnutim profilima u koje se na početku tunelskog zamrzivača dozira tekuća ili polutekuća hrana, a na kraju iz kalupa ispadaju zamrznuti peleti.

Zamrzavanje prekrivanjem rashladnim sredstvom poznato je i pod nazivom kriogeno zamrzavanje jer se u tu svrhu po čvrstoj hrani raspršuju kriogene tekućine, najčešće ukapljeni N₂ (vrelište –196 °C) i ukapljeni CO₂ (vrelište –79 °C), koji nisu toksični, nisu korozivni, nemaju okusa i mirisa i relativno su jeftini. Prednost kriogenog zamrzavanja je vrlo brzo odvođenje topline uz brzinu prodiranja hladnoće u hranu veću od 5,0 cm/h.

Za čuvanje i distribuciju zamrznutih proizvoda nužno je osigurati **rashladni lanac** s odgovarajućim transportnim sredstvima. U proizvodnom pogonu zamrznuta hrana čuva se u komorama s temperaturom zraka od najviše –30 °C, dok se približavanjem hrane krajnjem korisniku može prihvatiti postupni porast temperatura u rashladnom lancu (hladnjače distributivnih centara najviše –25 °C, rashladna oprema u trgovinama i trgovačkim centrima najviše –18 °C te zamrzivači u kućanstvima od –6 do –12 °C). Transport zamrznute hrane kamionima i vagonima hladnjačama predstavlja osobito osjetljiv dio rashladnog lanca zbog izloženosti nizu čimbenika koji se često ne mogu držati pod kontrolom (npr. promjene vremenskih prilika, trajanje putovanja, učestalost otvaranja hladnjače tijekom dostave i dr.).

Najčešće **neželjene promjene** kod zamrznute hrane koje se javljaju za vrijeme njezinog čuvanja i distribucije su: **a)** oksidacija nezasićenih masnih kiselina (značajno kod npr. čuvanja plave ribe bogate višestruko nezasićenim masnim kiselinama); **b)** rekristalizacija leda zbog tlaka para kristala koji je proporcionalan veličini kristala (veliki kristali rastu na račun malih uz oštećivanje stanične strukture ili narušavanje teksture hrane); **c)** gubitak vode sublimacijom; **d)** promjene izgleda i boje zamrznute hrane.

6.6. SNIŽAVANJE UDJELA VODE I AKTIVITETA VODE U HRANI

Uklanjanjem vode iz hrane smanjuje se aktivitet vode, što smanjuje mogućnost kvarenja uzrokovanog djelovanjem mikroorganizama i endogenih enzima. Čvrste namirnice mogu se u tu svrhu podvrgavati različitim postupcima sušenja, a tekuće koncentriranja i/ili sušenja.

6.6.1. KONCENTRIRANJE

Koncentriranje tekuće hrane u pravilu podrazumijeva smanjenje udjela vode na 25–30%, a u osnovne tehnike koncentriranja ubrajaju se uparavanje, kriokoncentriranje te koncentriranje membranskim procesima. **Uparivanje** je klasičan i ujedno najčešće korišten postupak koncentriranja hrane, a temelji se na dovođenju topline i odvođenju vodene pare koja pritom nastaje. Toplina se najčešće dovodi cjevastim izmjenjivačima topline, a isparavanje je potaknuto primjenom kondenzatora pare (uslijed prelaska iz plinovitog u tekuće stanje, u uparivaču nastaje podtlak). Glavni problemi koji se javljaju kod koncentriranja uparavanjem su: **a)** kod viskoznih namirnica dolazi do stvaranja taloga na mjestima izmjene topline pa u tim slučajevima treba primijeniti isparivače s miješalicom, s brisanom površinom ili rotirajuće izmjenjivače topline; **b)** tvari arome gotovo se u potpunosti gube s vodenom parom, a rekuperacija iz kondenzata je tek djelomično uspješna (uspije se rekuperirati 50 do 60% tvari arome); **c)** kod termički osjetljivih namirnica (npr. mlijeko, voćni sokovi, ekstrakti enzima i sl.) može doći do oksidacije, razgradnje, polimerizacije ili koagulacije pojedinih sastojaka.

Kriokoncentriranje je alternativa uparavanju termički osjetljivih namirnica jer kod ove tehnike nema značajnijeg gubitka mirisnih tvari te degradacije pojedinih sastojaka. Primjenjuje se npr. kod **a)** pripreme koncentriranog ekstrakta kave namijenjenog za proizvodnju instant kave u prahu; **b)** smanjenja volumena piva (u svrhu smanjivanja troškova transporta) bez gubitka alkohola i promjene senzornih svojstava; ili **c)** koncentriranja voćnih sokova bez gubitka vitamina i tvari arome.

Uklanjanje vode postiže se u dva osnovna koraka: **a)** hlađenje tekuće hrane uz miješanje, s ciljem poticanja rasta krupnih kuglastih kristala leda (promjera približno 3 mm); **b)** izdvajanje kristala leda iz koncentrirane otopine prešama, centrifugalnim separatorima ili kolonama za ispiranje. Količina vode koja se iz otopine može izdvojiti u vidu leda ograničena je eutektičkom točkom (temperaturom kod koje u otopini određene koncentracije, pored otapala, tj. vode, započne i kristalizacija otopljene tvari).

Koncentriranje hrane membranskim procesima provodi se uz primjenu membrana koje se izrađuju od oko 150 različitih materijala, a koji pripadaju skupinama: **a)** organskih polimera (npr. acetatna celuloza, polivinilklorid, poliakrilonitril); **b)** polisulfonskih materijala (npr. polietersulfon, polifenilensulfon); te **c)** anorganskih materijala (npr., grafit, cirkon/grafit, aluminij, čelik, silicij, keramika). Izgled nekih od filtara koji se upotrebljavaju u membranskim procesima prikazan je [na slikama 6.12–6.14](#). S obzirom na strukturu, membrane mogu biti: **a)** homogene sa simetričnom strukturom (tanki slojevi jedne tvari, nemaju pore, već funkcioniraju difuzijom); **b)** porozne sa simetričnom strukturom (dozvoljavaju prolaz česticama promjera manjeg od promjera pora); **c)** asimetrične (sastoje se od dvaju slojeva – jedan tanji i homogen, a drugi deblji s porama). Za razliku od konvencionalne filtracije (okomit smjer kretanja tekuće hrane u odnosu na membranu), karakteristika membranskih procesa je tangencijalni protok tekuće hrane u odnosu na membranu, uz primjenu pumpe ([slika 6.15](#)). Koncentriranje tekuće hrane može se postići trima membranskim procesima: ultrafiltracijom, nanofiltracijom i reverznom osmozom. Karakteristike ovih procesa prikazane su u [tablici 6.5](#).



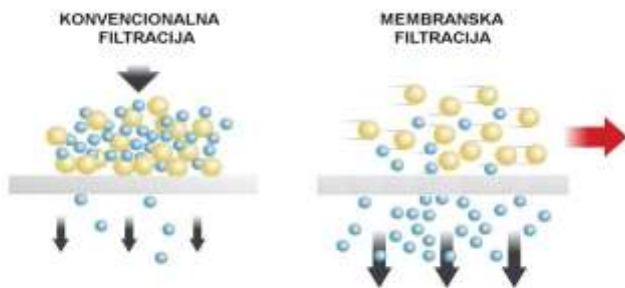
Slika 6.12. Membranski filtri od organskih polimera ili polisulfonskih materijala u obliku svijeće (21)



Slika 6.13. Metalni membranski filtri (21)



Slika 6.14. Keramički filtri (22)



Slika 6.15. Usporedba konvencionalne i membranske filtracije (23)

Tablica 6.5. Karakteristike membranskih procesa koji se primjenjuju u koncentriranju hrane (4)

| Karakteristika | Membranski proces | | |
|----------------------------------|---|--|---------------------------|
| | Ultrafiltracija | Nanofiltracija | Reverzna osmoza |
| promjer pora u membranama (nm) | 10–100 | 1–10 | 0,1–1 |
| tlak (kPa) | 100–1000 | 2000–4000 | 3000–6000 |
| prolaz tvari kroz membrane | voda, ioni, manje organske molekule (npr. šećeri, alkoholi, kiseline) | voda, ioni | voda |
| tip koncentriranja | parcijalno koncentriranje | | integralno koncentriranje |
| primjeri primjene u obradi hrane | <ul style="list-style-type: none"> - izdvajanje bjelančevina iz mlijeka, sirutke, krvi i sl. - proizvodnja bezalkoholnog piva - bistrenje voćnih sokova, mošta, vina, piva i sl. | <ul style="list-style-type: none"> - proizvodnja pitke vode iz slanih i otpadnih voda - koncentriranje ekstrakata čaja i kave prije liofiliziranja - koncentriranje mlijeka i voćnih sokova | |

6.6.2. SUŠENJE

Sušenje hrane u pravilu podrazumijeva smanjenje udjela vode na 10–20%, a može se provesti dovođenjem topline (sušenje zagrijanim zrakom ili drugim plinovima; sušenje infracrvenim zračenjem ili mikrovalovima; sušenje u dodiru s grijanom površinom) te liofilizacijom. Sušenje tekućih namirnica provodi se uz prethodno predkoncentriranje, dok se voće i plodovito povrće u cilju sprečavanja enzimskog posmeđivanja prethodno blanšira (nekoliko minuta tretira vodom ili parom temperature od 75 do 95 °C), sumpori (izlaže plinovitom SO₂ u zatvorenim komorama) ili sulfitira (potapa u otopinu sulfita ili bisulfita). Voće koje se suši u obliku cijelih plodova ili bobica (npr. šljive i grožđe) podvrgava se tzv. dipovanju, tj. obradi zagrijanom 0,5%-tnom natrijevom lužinom radi uklanjanja voštane prevlake na površini ploda, čime se olakšava izlazak vode.

Sušenje strujom toplog zraka može se odvijati: **a)** u komorama (diskontinuirani uređaji u kojima se hrana smješta na police između kojih struji topli zrak); **b)** u tunelskim sušarama (kontinuirani uređaji dužine 10–15 m u kojima se hrana kreće na pokretnim trakama ili kolicima); **c)** u lebdećem sloju (topli zrak struji s dna prema vrhu postrojenja kroz sloj komadića hrane koji lebde u struji zraka); **d)** raspršivanjem (sitne kapljice hrane pri padu s vrha uređaja prolaze kroz struju toplog zraka te se pri dnu uređaja odvođe u obliku praha). Na brzinu procesa sušenja strujom toplog zraka utječe nekoliko čimbenika, i to: **a)** dodirna površina hrane i toplog zraka (poželjno je da bude što je moguće veća); **b)** temperatura zraka (porastom temperature raste količina topline predana namirnici, a time i brzina sušenja); **c)** brzina strujanja zraka (s povećanjem brzine povećava se toplinska izmjena i brzina isparavanja vode); **d)** radni tlak zraka (pri nižim tlakovima olakšano je isparavanje vode); **e)** vlažnost zraka (poželjno je da bude što je moguće manja). **Sušenje infracrvenim zračenjem i mikrovalovima** u prednosti je u odnosu na struju toplog zraka utoliko što se hrana u ovim slučajevima ravnomjernije zagrijava. **Sušenje u dodiru s grijanom površinom** obično se primjenjuje na gustu i kašastu hranu (npr. pire od krumpira) koja se u tankom sloju nanosi na grijanu metalnu površinu, a osušeni se materijal skida struganjem. Neželjene promjene koje se javljaju kod sušenja hrane dovođenjem topline gubitak su hlapljivih tvari te denaturacija termolabilnih sastojaka, a ovise o uvjetima sušenja (jače su izražene pri višim temperaturama i kod dužeg trajanja procesa) te razini uklanjanja vode u području aktiviteta vode od 0,3 do 0,7¹¹. Kod hrane sa staničnom strukturom (npr. plodovi voća, zrna leguminoza, komadići mesa i povrća), osim navedenih neželjenih promjena, javljaju se i migracija tvari u periferne dijelove namirnice te plastične deformacije (orožavanje, kvrčenje površine, promjene oblika).

Liofilizacija se primjenjuje kao alternativa sušenju dovođenjem topline, za proizvode kod kojih je potrebno izbjeći spomenute neželjene promjene. Liofilizaciji se može podvrgnuti predkoncentrirana tekuća hrana u tankom sloju, te kruta hrana usitnjena

¹¹ O utjecaju aktiviteta vode na fizičko-kemijske procese u hrani vidi u poglavlju [3.1.1.](#)

na način da bar jedna od triju dimenzija bude manja od 2 cm. Sušenje hrane liofilizacijom odvija se na plitkim policama koje se smještaju u komoru, u četiri koraka: **a)** brzo zamrzavanje do vrlo niskih temperatura (do $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$, da nastanu vrlo sitni kristali koji ne narušavaju staničnu strukturu te da bi se zamrznuo i što veći dio imobilizirane vode); **b)** sublimacija vode (pri temperaturi $\leq -20\text{ }^{\circ}\text{C}$ i pri podtlaku od približno 133 Pa); **c)** isparavanje vode (pri temperaturama iznad $0\text{ }^{\circ}\text{C}$); **d)** otpuštanje vakuuma (uvođenjem inertnog plina u komoru) te pakiranje pod vakuumom ili u inertnoj atmosferi. Hrana osušena ovakvim postupkom odlikuje se sačuvanom hranjivom vrijednošću, sačuvanim oblikom, finom poroznom strukturom te mogućnošću brze rekonstrukcije pri čemu rekonstruirana namirnica ima svojstva gotovo identična svježoj namirnici.

6.7. KEMIJSKO KONZERVIRANJE HRANE

Upotreba tvari koje se u hranu dodaju s ciljem održavanja njezine sigurnosti i/ili produženja trajnosti uređena je propisima o prehrambenim aditivima (propisan je najveći dozvoljeni udio ili koncentracija tvari u onoj vrsti hrane u koju se tvar smije dodavati). Tvari s ovakvim učinkom mogu se svrstati u tri glavne skupine: **a)** konzervansi (antimikrobna sredstva); **b)** antioksidansi; i **c)** regulatori kiselosti ([10](#)).

6.7.1. KONZERVANSI

Konzervansi se dodaju hrani radi sprečavanja ili usporavanja razmnožavanja pojedinih mikroorganizama, a da pri tome ne utječu bitno na senzorska svojstva hrane. Antimikrobno djelovanje konzervansa temelji se na barem jednom od sljedećih mehanizama: **a)** inhibicija sinteze bjelančevina u mikroorganizmima; **b)** inhibicija aktivnosti mikrobnih enzima; **c)** oštećenje stanične membrane mikroorganizama; **d)** djelovanje na genetski materijal mikroorganizama. Konzervansi koji su toksikološki ispitani i odobreni kao prehrambeni aditivi uglavnom nose oznake od E200 do E290 ([11](#)). Glavni predstavnici konzervansa kemijskog (organske kiseline,

sumporov dioksid, nitriti), mikrobnog (peptidi nizin i natamicin) i životinjskog podrijetla (enzim lizozim) opisani su u nastavku.

Sorbinska kiselina i sorbati (E200–E203) upotrebljavaju se prvenstveno za inhibiciju razvoja plijesni u hrani čiji je pH niži od 6,5. Kao i kod ostalih organskih kiselina (benzojeve, propionske i octene), djelotvornost sorbinske kiseline ovisi o pH vrijednosti hrane u koju je dodana jer je konzervirajući učinak vezan uz nedisocirani oblik. Pri pH 4,7 nedisocirano je 54% a pri pH 3,5 95% molekula sorbinske kiseline. Sorbati su učinkoviti i u inhibiciji sinteze toksina *Clostridium botulinuma* u proizvodima od mesa i ribe. Sorbinska kiselina i sorbati primjenjuju se raspršivanjem i premazivanjem površine (npr. narezanog i pakiranog kruha, polupečenih i pakiranih peciva, listova za savijače, suhomesnatih proizvoda, sušene ribe, sira, sušenog voća i dr.) ili ugradnjom u proizvod (npr. u mliječne namaze, džemove, koncentrate rajčice, margarine, majoneze, vino, voćne sokove i dr.).

Benzojeva kiselina, benzoati i p-hidroksibenzoati (E210–E219) inhibiraju prvenstveno razvoj kvasaca te nekih bakterija (npr. *Listeria monocytogenes* i *Salmonella enteritidis*). Ulaskom u mikrobnu stanicu, benzojeva kiselina u anaerobnim uvjetima značajno smanjuje aktivnost fosfofruktokinaze u procesu glikolize. Benzojeva kiselina i benzoati prikladni su za kisele namirnice s pH vrijednošću ispod 4 (pri pH 4,7 nedisocirano je 24% molekula, a pri pH 3,5 63% molekula). Primjenjuje se u bezalkoholnim osvježavajućim pićima, bezalkoholnom pivu u bačvama, prerađevinama od voća, ukiseljenom povrću, proizvodima od riblje ikre, kuhanim rakovima, na površini suhomesnatih proizvoda i dr.

Propionska kiselina i propionati (E280–E283) inhibiraju rast plijesni te nekih bakterija (npr. *Bacillus mesentericus* koji kod kruha uzrokuje pojavu ljepljive nitavosti te miris po dinji). Plijesni i bakterije nemaju mogućnost metaboliziranja karboksilne kiseline s tri atoma ugljika putem β -oksidacije ili ciklusa limunske kiseline, što je razlog inhibitornog djelovanja propionske kiseline i propionata. Prikladan medij je hrana s vrijednošću pH ispod 5 (pri pH 4,87 nedisocirano je 50% molekula).

Primjenjuju se raspršivanjem ili premazivanjem površine narezanog i pakiranog kruha, okruglica od tijesta i krumpira, listova za savijače, kolača i tvrdih sireva.

Sumporov dioksid i derivati (E220–E228) primjenjuju se u plinovitom, tekućem stanju ili kao otopine. Plinoviti SO_2 može se dobiti paljenjem sumpornih traka (kod tretiranja bačava i pribora u vinarstvu) ili oslobađanjem iz boca pod tlakom. Tekući (ukapljeni) SO_2 može se iz boca pod tlakom izravno dozirati u tekuću namirnicu, pri čemu dio sumporovog dioksida u otopini tvori sulfite (SO_3^{2-}), bisulfite (HSO_3^-) ili metabisulfite ($\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$). Metabisulfiti u tekućoj namirnici mogu se dobiti i otapanjem soli kao što je kalijev metabisulfit ("vinobran"). Sumporov dioksid i derivati djeluju antimikrobno na bakterije i neke kvasce, te se kao konzervansi primjenjuju u proizvodnji vina, piva, bezalkoholnih pića, voćnih prerađevina, povrća u octu, ulju ili salamuri, kobasica i mljevenog mesa s biljnim dodacima, rakova, kozica, glavonožaca i dr. Osim antimikrobnog djelovanja, sumporov dioksid i derivati imaju i antioksidacijska svojstva.

Nitriti (E249–E250) imaju antimikrobni učinak na razvoj spora *Clostridium botulinum* te na Gram-negativne mikroorganizme (izuzev crijevnih patogena kao *Salmonella* sp. i *Escherichia coli*). Prvenstveno se upotrebljavaju u mesnim prerađevinama, sirevima, usoljenoj i mariniranoj ribi i morskim plodovima. Nitrati (E249–E252), iako nemaju značajan antimikrobni učinak, smatraju se konzervansima jer se u hrani mogu reducirati u nitrite (predstavljaju neku vrstu spremnika iz kojeg se oslobađaju nitriti). Osim antimikrobnog djelovanja, nitriti u mesnim prerađevinama povoljno utječu na boju proizvoda putem dušikovog monoksida koji se veže na mioglobin. Dušikov monoksid može vezati i slobodne radikale te tako djelovati antioksidacijski.

Nizin (E234) je glavni predstavnik bakteriocina, polipeptida mikrobnog podrijetla s antibakterijskim djelovanjem. Bakteriocini općenito ne djeluju na stanice eukariota te bivaju inaktivirani u probavnom traktu pod utjecajem proteaza (nemaju utjecaja na endogenu crijevnu mikrobnu populaciju) (12). Nizin je policiklički peptid koji se dobiva kontroliranom fermentacijom *Lactococcus lactis*. Priječi razvoj Gram-pozitivnih mikroorganizama *Listeria monocytogenes*, *Staphylococcus aureus*, *Bacillus*

cereus i *Clostridium botulinum*. Dozvoljeno ga je upotrebljavati kod svježih, zrelih i topljenih sireva, sirnih namaza te pasteriziranih jaja.

Natamicin (E235) je bakterijski antibiotik dobiven aerobnom fermentacijom *Streptomyces natalensis*. Inhibira rast plijesni i kvasaca, a primjena je dozvoljena kod površinske obrade sireva i trajnih kobasica, pod uvjetom da u proizvod ne prođe dublje od 5 mm.

Lizozim (E1105) je konzervans životinjskog podrijetla (bjelanjak jajeta je glavni komercijalni izvor iz kojeg se izdvaja) i za sada jedini predstavnik različitih enzima s antimikrobnom aktivnošću koji je odobren kao prehrambeni aditiv. Enzimi s antimikrobnom aktivnošću, potencijalno primjenjivi u konzerviranju hrane, imaju različite mehanizme djelovanja, kao: **a)** djelovanje na staničnu membranu ili stjenku mikroorganizama (lizozim, kitinaze¹², β -glukanaze¹³); **b)** inaktiviranje enzima neželjenih mikroorganizama (neke proteaze i sulfhidril-oksidge); **c)** stvaranje toksičnih tvari za neželjene mikroorganizme (npr. laktoperoksidaza mlijeka u prisutnosti H₂O₂ oksidira tiocijanat u hipotocijanat koji je jako oksidacijsko sredstvo); **d)** razgradnja tvari esencijalnih za rast neželjenih mikroorganizama. Lizozim se veže na peptidoglikane na membrani bakterijskih stanica, te ih čini podložnijima fagocitozi. Najučinkovitiji je kod Gram-pozitivnih bakterija, osobito sporogenih termofila (13). Primjena je dozvoljena kod zrelih sireva te piva koja se ne podvrgavaju pasterizaciji ili uklanjanju mikroorganizama membranskim procesima.

6.7.2. ANTIOKSIDANSI

Antioksidansi su prirodne tvari ili tvari sintetičkog podrijetla koje sprečavaju oksidacijske promjene u hrani ili pojačavaju antioksidacijski učinak drugih tvari.

¹² Kitinaze razgrađuju kitin (polimer N-acetilglukozamina) koji je glavna komponenta stanične stjenke plijesni.

¹³ β -glukanaze razgrađuju β -glukane u staničnoj stjenki plijesni. Enzimi β -glukanaze i kitinaze izolirani su iz lišća, plodova ili sjemenki napadnutih plijesnima.

Antioksidansi koji su toksikološki ispitani i odobreni za upotrebu kao prehrambeni aditivi uglavnom nose oznake od E300 do E324.

Askorbinska kiselina i askorbati (E300–E302) imaju antioksidacijski učinak zahvaljujući mogućnosti predaje elektrona reaktivnim kisikovim molekulama ili slobodnim radikalima. Pri tome nastaju oksidirani oblici (semi-dehidroaskorbinska i dehidroaskorbinska kiselina) koji su relativno stabilni i nereaktivni. Za razliku od askorbinske kiseline koja je topljiva u vodi, esteri masnih kiselina (palmitinske ili stearinske) i askorbinske kiseline (E304) su amfifilnog karaktera, tj. u hrani se smještaju na granici faza: ugljikovodičnim dijelom molekule otapaju se u uljima i mastima dok se hidrofilni dio usmjerava prema vodi ili zraku. Stereoizomer askorbinske kiseline, eritorbinska ili izoaskorbinska kiselina (E315) također ima antioksidacijski učinak.

Skupinu fenolnih antioksidansa čine tokoferoli (E306–E309) te tvari sintetičkog podrijetla: galati (E310–E312), terc-butilhidroksikinon, butilhidroksianisol i butilhidroksitoluen (E319–E321). Fenolni antioksidansi uglavnom se dodaju uljima i mastima te hrani bogatoj mastima. Antioksidacijsko djelovanje fenolnih tvari temelji se na dva mehanizma: **a)** gašenje slobodnih radikala (predaja vodika iz fenolne OH skupine slobodnom radikal; slobodni radikal postaje stabilna molekula, a nastali slobodni radikal fenolne tvari vrlo je niske reaktivnosti zbog stabilizacije nesparenog elektrona distribucijom u benzenskoj jezgri); **b)** hvatanje slobodnih radikala (slobodni radikal fenolne tvari udružuje nespareni elektron s nesparenim elektronom slobodnog radikala u kovalentnu vezu).

6.7.3. REGULATORI KISELOSTI

Regulatori kiselosti dodaju se s ciljem smanjenja ili povećanja pH vrijednosti hrane. U svrhu održavanja sigurnosti i/ili produženja trajnosti hrane upotrebljavaju se organske kiseline i njihove soli (mliječna, limunska, vinska, fosforna, adipinska, jabučna, jantarna). Regulatori kiselosti koji su toksikološki ispitani i odobreni kao prehrambeni aditivi uglavnom nose oznake od E325 do E385.

6.8. BIOLOŠKO KONZERVIRANJE HRANE

Biološko konzerviranje hrane podrazumijeva upotrebu kvasaca i bakterija mliječnokiselog vrenja s ciljem da u hrani smanje količinu tvari potrebnih za rast neželjenih mikroorganizama (npr. količinu fermentabilnih šećera) te da stvore tvari koje inhibiraju rast neželjenih mikroorganizama (npr. etanol, mliječnu kiselinu, vodikov peroksid, bakteriocine). Metode biološkog konzerviranja zapravo su fermentacije, tj. nepotpune razgradnje mono- i disaharida od strane odabranih mikroorganizama u anaerobnim uvjetima. Primjenom biološkog konzerviranja izvorna hrana bitno mijenja svoja senzorska svojstva, a djelomično i hranjivu vrijednost, čime se dobiva novi prehrambeni proizvod (u [tablici 6.6](#) prikazani su neki od tako dobivenih proizvoda).

Tablica 6.6. Prehrambeni proizvodi dobiveni biološkim konzerviranjem

| Podloga | Glavni saharidi | Rod kvasaca ili bakterija | Proizvod |
|--|-------------------|--|--|
| ALKOHOLNA FERMENTACIJA | | | |
| groždani sok, jabučni sok | glukoza, fruktoza | <i>Saccharomyces</i> | vino, cider ¹ |
| mlijeko | laktoza | <i>Saccharomyces</i> , <i>Torula</i> ili <i>Candida</i> | mliječnokiselno-alkoholni proizvodi (npr. kefir ²) |
| masline | glukoza, fruktoza | <i>Hansenula</i> , <i>Candida</i> , <i>Saccharomyces</i> | stolne masline – grčki tip |
| MLIJEČNOKISELA FERMENTACIJA | | | |
| mlijeko | laktoza | <i>Lactobacillus</i> , <i>Streptococcus</i> , <i>Bifidobacterium</i> | mliječnokiseli proizvodi |
| povrće, masline | glukoza, fruktoza | <i>Lactobacillus</i> | kiseli kupus, stolne masline – španjolski tip |
| usitnjeno meso | glukoza | <i>Lactobacillus</i> , <i>Pediococcus</i> , <i>Micrococcus</i> | trajne kobasice (npr. kulen) |
| ¹ Jabukovo vino, obično sadrži oko 6% vol. etanola. ² Tradicionalno proizveden kefir obično sadrži 1–2% vol. etanola, a industrijski do 1% vol. | | | |

Na primjeru fermentiranih mliječnih proizvoda mogu se predočiti promjene hranjive vrijednosti i senzorskih svojstava. Mliječnokisele bakterije razgrađuju laktozu do mliječne kiseline (udio laktoze smanji se za 20–30%), čime fermentirani mliječni proizvod postaje prihvatljiviji od mlijeka za osobe netolerantne prema laktozi. Zbog nakupljanja mliječne kiseline, pH vrijednost postupno pada (s približno 6,5 na $\leq 3,5$) te dolazi do koagulacije proteinskih micela kazeina, čime proizvod poprima gušću konzistenciju u odnosu na mlijeko. Proteaze mliječnokiselih bakterija djelomično razgrađuju bjelančevine mlijeka do peptida i slobodnih aminokiselina i time ih čine probavljivijima za čovjeka. Pri uobičajenoj pH vrijednosti fermentiranih mliječnih proizvoda, kalcij i fosfor dvostruko se bolje apsorbiraju u probavnom traktu u odnosu na apsorpciju iz mlijeka. Tijekom fermentacije mliječnokisele bakterije stvaraju tvari arome (npr. acetaldehid, diacetil, acetoin, mliječnu kiselinu) koje fermentiranim mliječnim proizvodima daju karakteristična okusna i mirisna svojstva.

6.9. NOVIJE METODE KONZERVIRANJA HRANE – NETERMIČKI POSTUPCI

INAKTIVIRANJA MIKROORGANIZAMA

Osnovni ciljevi primjene netermičkih postupaka inaktiviranja mikroorganizama su produženje trajnosti hrane uz što manje narušavanje njezine hranjive vrijednosti i očuvanje izvornih senzorskih svojstava. U praktičnoj je primjeni ili u fazi istraživanja niz postupaka čiji su potvrđeni ili vjerojatni mehanizmi djelovanja na mikrobne stanice prikazani u [tablici 6.7 \(3, 14\)](#). Budući da se najčešće radi o novim tehnologijama¹⁴ odnosno o novoj hrani, prije njihove komercijalne primjene potrebni su znanstveni dokazi da su rizici koji proizlaze iz tih postupaka prihvatljivi za populaciju potrošača. U nastavku su kratko opisana dva netermička postupka koji su istraženi u tolikoj mjeri da se više ne smatraju novim tehnologijama: izlaganje hrane ionizirajućem zračenju i obrada hrane visokim hidrostatskim tlakom. Proizvodi

¹⁴ Novim tehnologijama smatraju se postupci koji se prije 15. 5. 1997. godine nisu primjenjivali u Europskoj uniji, a mogu uzrokovati značajne promjene u sastavu ili strukturi hrane, utječući na njezinu hranjivu vrijednost, metabolizam čovjeka ili na razinu tvari neprihvatljivih za prehranu ljudi. O značenju pojma nova hrana vidi i u poglavlju [1.5](#).

dobiveni ovim postupcima sve se češće javljaju na tržištu Europske unije kao alternativa termičkoj pasterizaciji i sterilizaciji hrane.

Tablica 6.7. Netermički postupci inaktiviranja mikroorganizama u hrani (3, 14)

| Postupak | Mehanizmi djelovanja na mikroorganizme |
|---|---|
| ultrazvuk visoke snage ¹ | Prolazak ultrazvučnih valova uzrokuje promjene tlakova u hrani, što izaziva izuzetno brzo stvaranje i implodiranje mikroskopskih mjehurića vodene pare (kavitacija). Zbog snažnog sudaranja molekula oko mjehurića, temperatura kratkotrajno poraste i do 5.500 °C, a tlak do 50 MPa. Posljedica toga je mehaničko oštećenje stanične membrane, tj. uništenje ili znatno povećanje osjetljivosti mikroorganizama na druge postupke inaktiviranja. |
| pulsirajuće električno polje ² | Pulsevi električnog polja destabiliziraju lipoproteinski dvosloj staničnih membrana vegetativnih oblika mikroorganizama, u membrani dolazi do stvaranja i rasta pora (pojava elektroporacije) kroz koje u mikrobnu stanicu ulazi voda i druge male molekule, do prsnuća stanice zbog bubrenja. |
| ionizirajuće zračenje ³ | Izravno djelovanje: ionizacija molekula i promjene molekulskih struktura unutar mikrobne stanice. Neizravno djelovanje: vezanje slobodnih radikala (nastalih kao posljedica ionizacije molekula vode) na genetski materijal ili molekule u staničnim membranama mikroorganizama. |
| ultraljubičasto (UV-C) zračenje ⁴ | Nukleinske kiseline u DNK mikroorganizama apsorbiraju UV-C zračenje, uslijed čega dolazi do oštećenja DNK i nemogućnosti njezine replikacije, tj. razmnožavanje mikroorganizama time biva onemogućeno. |
| pulsirajuće svjetlo visokog intenziteta ⁵ | Kombinacija učinka UV zračenja i fototermičkog djelovanja vidljivog i infracrvenog dijela spektra, pri čemu mikrobne stanice jače apsorbiraju svjetlost te se brže zagrijavaju do latentne temperature u donosu na okolni medij. |
| visoki hidrostatski tlak ⁶ | Dolazi do promjena i oštećenja stanične membrane, ometanja vezanja t-RNK i m-RNK te promjena konformacije bjelančevina i enzima unutar mikrobne stanice. |
| ¹ Frekvencija 20–100 kHz, snaga 10–1000 W/cm ² . ² Napon 10–80 kV, trajanje pulseva 1–100 μs; prikladno za tekuću i polutekuću hranu. ³ Valne duljine < 30 nm i energije > 1000 eV (gama-zrake, X-zrake ili akcelerirani elektroni). ⁴ Valne duljine 228–290 nm, za sterilizaciju površine hrane (zbog male moći prodiranja u materijal) te dezinfekciju vode. ⁵ Valne duljine 180–1100 nm, trajanje pulseva 100–1000 μs, intenzitet približno 20.000 puta jači od intenziteta Sunčevog svjetla. ⁶ Tlak 100–800 MPa, za tekuću hranu ili čvrstu hranu s visokim udjelom vode. | |

6.9.1. IZLAGANJE HRANE IONIZIRAJUĆEM ZRAČENJU

Ionizirajuće zračenje je elektromagnetsko zračenje valne duljine manje od 30 nm i energije veće od 1000 eV¹⁵ koja je dovoljna da izbaci elektrone iz atoma i molekula, prevodeći ih u ione (tj. izazivajući ionizaciju). Energija iz ovakvih izvora suviše je niska da bi inducirala radijaciju u hrani. Prvi postupci konzerviranja hrane primjenom ionizirajućeg zračenja patentirani su još 1905. godine u SAD-u i Velikoj Britaniji, ali se ono počelo primjenjivati u većim razmjerima nakon 1983. godine kad je Komisija *Codex Alimentarius*a objavila međunarodni standard za hranu podvrgnutu ionizirajućem zračenju (15). U Hrvatskoj je ovo područje uređeno posebnim propisom (16) koji je usklađen sa zakonodavstvom EU (17). Prema navedenom standardu i propisima, hrana se smije podvrgavati samo sljedećim izvorima ionizirajućeg zračenja: **a)** gama-zrakama (nastaju spontanom dezintegracijom radionuklida iz zatvorenog radioaktivnog izvora ⁶⁰Co ili ¹³⁷Cs); **b)** rendgenskim ili X-zrakama proizvedenim u uređajima koji rade na ili ispod energetske razine od 5 MeV; **c)** elektronima proizvedenim u akceleratorima¹⁶ koji rade na ili ispod energetske razine od 10 MeV. Količina energije zračenja (doza zračenja) koju apsorbira hrana tijekom tretmana limitirana je na najviše 10 kGy. Tretiranje hrane različitim dozama ionizirajućeg zračenja provodi se radi sprečavanja ili usporavanja fizioloških procesa u hrani, denaturacije endogenih enzima, uništavanja kukaca i parazita te smanjenja broja ili uništavanja mikroorganizama (tablica 6.8) (18).

Učinak na mikroorganizme proizlazi iz izravnog i neizravnog djelovanja ionizirajućeg zračenja. Izravno djelovanje javlja se kad energija zračenja pogađa mikrobnu stanicu. Uslijed toga, unutar stanice dolazi do ionizacije molekula i promjene molekulskih struktura, a to dovodi do smrti stanice. Neizravno djelovanje proizlazi iz djelovanja slobodnih radikala (hidroksilnih, vodikovih, vodikperoksidnih ili radikala organskih

¹⁵ 1 eV (elektronvolt) je kinetička energija koju primi elektron kada je ubrzan električnim poljem kroz potencijalnu razliku od 1 V u vakuumu; 1 eV = 1,602·10⁻¹⁹ J.

¹⁶ Zbog slabe moći prodiranja kroz materijal, akcelirani elektroni služe za tretiranje hrane pakirane u tankom sloju ili za zrnatu hranu (npr. sjemenje, granule i sl.) u slobodnom padu.

molekula) čije je nastajanje potaknuto ionizacijom molekula vode u hrani. Nastali slobodni radikali vežu se na genetski materijal mikroorganizama ili na molekule koje izgrađuju njihove stanične membrane, što također može izazvati smrt mikrobnе stanice. Učinak ionizirajućeg zračenja na mikroorganizme sličan je učinku termičke pasterizacije tekuće hrane, ali uz neznatan porast temperature hrane (samo se mali dio energije zračenja pretvori u toplinu). Stoga je ovaj način konzerviranja hrane (tzv. hladna pasterizacija) osobito pogodan za čvrstu hranu koja i nakon tretmana mora ostati u sirovom stanju (npr. svježe meso, riba i ostali plodovi mora). (3)

Tablica 6.8. Primjena ionizirajućeg zračenja u obradi hrane (18)

| Svrha primjene | Vrsta hrane | Doza zračenja (kGy) |
|--|---|---------------------|
| sprečavanje klijanja | gomolji, lukovice, korjenasto povrće | 0,05–0,15 |
| uništavanje kukaca (žišci, moljci, kornjaši) | zrnata hrana, svježe voće, sušeno i jezgrasto voće, ljekovito bilje, začini | 0,15–0,5 |
| uništavanje parazita (npr. <i>Trichinella spiralis</i> , <i>Toxoplasma gondii</i>) | sušena, svježa ili zamrznuta riba i meso | 0,15–0,5 |
| usporavanje fizioloških procesa (npr. dozrijevanja) | svježe voće i plodovito povrće | 0,25–1,0 |
| sprečavanje razvoja plijesni i djelovanja endogenih enzima | svježa riba, jagode, gljive i dr., uz naknadno čuvanje na niskim temperaturama | 1,0–3,0 |
| smanjenje broja nesporogenih patogenih mikroorganizama ili njihovo potpuno uništenje (npr. <i>Salmonella</i> , <i>E. coli</i> O157: H7, <i>Campylobacter</i> , <i>Listeria</i>) (tzv. "hladna pasterizacija") | zamrznuta riba, žablji kraci, pileće strojno otkoštено meso | 1,0–7,0 |
| poboljšanje tehnoloških svojstava hrane | grožđe (veći prinos mošta), voće namijenjeno sušenju (kraće vrijeme sušenja uslijed povećane propusnosti staničnih membrana), sušeno voće (kraće vrijeme kuhanja) i dr. | 2,0–7,0 |
| sterilizacija (u kombinaciji s blagim zagrijavanjem) | meso, meso peradi, ribe, školjke, glavonošci, hrana za određene skupine bolničkih pacijenata, hrana za astronaute | 30–50 |

Ipak, ionizirajuće zračenje može uzrokovati i **neželjene promjene** pojedinih sastojaka hrane. Kod aminokiselina može izazvati dezaminaciju, kod proteina denaturaciju, kod ugljikohidrata razgradnju šećera i polimerizaciju škroba, a kod lipida (koji su najpodložniji promjenama) nastajanje peroksida i dekarboksilaciju masnih kiselina. Posljedice ovih reakcija mogu biti promjena senzorskih svojstava, omekšavanje strukture hrane i djelomični gubitak prehrambene vrijednosti (npr. gubitak vitamina od kojih su najosjetljiviji B₁, C, A i E). **Postupak obrade** hrane uključuje prolazak prethodno ambalažirane hrane kroz izolirani prostor s ionizirajućim zračenjem određenom brzinom. Time se određuje i nadzire količina energije ili doza zračenja koju hrana apsorbira (vrijeme izlaganja hrane ionizirajućem zračenju obično je kraće od 0,1 s). Pravne ili fizičke osobe koje u Hrvatskoj podvrgavaju hranu ionizirajućem zračenju moraju biti ovlaštene od Ministarstva zdravlja, a ovakva obrada hrane dopuštena je samo kod sušenog aromatičnog bilja, začina i začinskog bilja, čajnog bilja, sušenog povrća i voća, arapske gume, jaja u prahu, smrznutih jaja i proizvoda od jaja. Pojedine zemlje Europske unije svojim nacionalnim propisima omogućuju primjenu i na mnogim drugim vrstama hrane. Pored onog što je dopušteno u Hrvatskoj, to su još i kazein, ribe, školjke, žabljaci, meso, škrob, voće i povrće.

Hrana tretirana ionizirajućim zračenjem mora na deklaraciji imati navod "podvrgnuto ionizirajućem zračenju" te biti označena simbolom radura ([slika 6.16](#)). Ako se radi o pojedinom sastojku koji je ugrađen u prehrambeni proizvod, tada u popisu sastojaka mora pored takvog sastojka biti istaknut spomenuti navod ([16](#)).



Slika 6.16. Radura – međunarodni simbol za hranu podvrgnutu ionizirajućem zračenju

6.9.2. OBRADA HRANE VISOKIM HIDROSTATSKIM TLAKOM

Iako je eksperimentalna primjena ove tehnike (HPP, engl. *High Pressure Processing*) započeta još početkom 20. stoljeća, mogućnost komercijalne primjene ostvarena je tek 1990-ih godina, kada je novim strojarskim rješenjima omogućena konstrukcija uređaja dovoljne trajnosti i prihvatljive visine troškova (14). Prvi proizvod pasteriziran visokim hidrostatskim tlakom (voćni pripravak) odobren je kao nova hrana u Europskoj uniji 2000. godine. U pojedinim zemljama članicama Europske unije hrana pasterizirana visokim hidrostatskim tlakom više se ne smatra novom hranom te se na tržište može stavljati bez prethodnog odobrenja (19).

Postupak obrade sastoji se u uranjanju hrane, obično prethodno obavijene posebnom folijom, u spremnik u koji se upumpava tekući medij putem kojeg se ostvaruje hidrostatsko tlačenje u trajanju od jedne do nekoliko minuta. Vrijednosti hidrostatskog tlaka koje se primjenjuju u obradi hrane kreću se u rasponu od 100 do 800 MPa¹⁷. Tijekom obrade tlak se ujednačeno prenosi kroz cijeli volumen proizvoda, zbog čega vrijeme obrade ne ovisi o dimenzijama i obliku proizvoda. Uslijed unutarnjeg trenja dolazi do adijabatskog zagrijavanja, tj. umjerenog porasta temperature hrane (kod većine namirnica za približno 3 °C za svakih 100 MPa povećanja tlaka¹⁸) te do smanjenja volumena ambalaže i proizvoda za približno 10–15%. U takvim su okolnostima pospješene sve reakcije koje dovode do smanjenja volumena (npr. kemijske reakcije, fazne promjene, promjene konformacije molekula), za razliku od onih reakcija koje dovode do povećanja volumena. Nakon otpuštanja tlaka, temperatura i volumen hrane u pravilu se vrata na početne vrijednosti. Pod utjecajem visokog hidrostatskog tlaka u hrani je moguće postići inaktivaciju mikroorganizama te denaturaciju endogenih enzima hrane ili modifikaciju njihove aktivnosti. Osim konzervirajućeg učinka, visoki hidrostatski tlak

¹⁷ Hidrostatski tlak u najdubljim morskim dubinama približno iznosi 120 MPa.

¹⁸ Kod hrane s visokim sadržajem masti i niskim sadržajem vode porast temperature može biti i do tri puta veći jer mast ima manju gustoću i niži specifični toplinski kapacitet od vode.

može poslužiti i za ciljanu promjenu funkcionalnih svojstava pojedinih komponenti hrane te za kontrolu faznih promjena vode u hrani (20).

Učinak na mikroorganizme proizlazi iz promjena i oštećenja stanične membrane, ometanja vezanja t-RNK i m-RNK te promjena konformacije bjelančevina i enzima unutar stanice mikroorganizma. Pri sobnoj temperaturi i tlakovima višim od 400 MPa inaktiviraju se vegetativni oblici mikroorganizama, čime se postiže efekt sličan pasterizaciji. Gram-pozitivne bakterije otpornije su od Gram-negativnih bakterija, a općenito se može reći da što je mikroorganizam veći i složenije građe, to je osjetljiviji na djelovanje visokog hidrostatskog tlaka. U kombinaciji s povišenim temperaturama (npr. 70–90 °C) mogu se uništiti i spore, čime se postiže efekt sličan termičkoj sterilizaciji, uz znatno više sačuvana izvorna svojstva hrane zbog nižih temperatura i kraćeg vremena tretiranja u odnosu na termičku sterilizaciju. Učinak ovisi i o pH (niže vrijednosti sinergistički djeluju s visokim tlakovima), o aktivitetu vode (pri vrijednostima ispod 0,95 inaktivacija visokim tlakom značajno je usporena) te o prisutnosti tvari sa zaštitnim učinkom na mikroorganizme.

Visoki hidrostatski tlak ne utječe na kovalentne veze, ali može doprinijeti ometanju vodikovih, ionskih ili hidrofobnih veza. Zbog toga u manjoj mjeri utječe na sastojke hrane s malom molekulskom masom (npr. hlapljive mirisne tvari, vitamini, pigmenti), za razliku od sastojaka s većom molekulskom masom (bjelančevine, polisaharidi, lipidi) kod kojih nekovalentne kemijske veze sudjeluju u održavanju tercijarne strukture povezane s funkcionalnim svojstvima tih molekula. Najznačajnije **promjene funkcionalnih svojstava** mogu se postići kod bjelančevina, kod kojih uslijed visokih tlakova dolazi do promjena konformacije, tj. do denaturacije, a time do gubitka ili stjecanja sposobnosti npr. vezanja vode, želiranja, emulgiranja, pjenjenja i dr. Kombinacijom različitih temperatura i tlakova, kod jedne te iste vrste hrane mogu se postići različite kombinacije ovih funkcionalnih svojstava, što otvara brojne mogućnosti u razvijanju novih prehrambenih proizvoda. Praktičnu primjenu ovih modifikacija ilustriraju sljedeći primjeri: **a)** bjelanjak jajeta moguće je prevesti u gel sličan onom izazvanom termičkom obradom, ali značajno manje tvrdoće i

elastičnosti; **b)** losos tretiran visokim tlakovima izgledom podsjeća na kuhanu, a okusom na potpuno svježu ribu; **c)** sojino mlijeko djelovanjem 500 MPa/30 min prelazi iz tekućeg u koagulirano stanje, a kod < 500 MPa/10 min ostaje tekuće, ali s poboljšanom sposobnošću emulgiranja.

Kontrola faznih promjena vode u hrani odnosi se na kombinaciju primjene visokog hidrostatskog tlaka i temperatura ispod točke smrzavanja tekuće hrane ili staničnog soka. Visoki hidrostatski tlak otežava pravilno raspoređivanje molekula vode i njihovo povezivanje u kristalnu rešetku (sila pritiska suprotstavlja se povećanju volumena koje se javlja prelaskom vode u led), zbog čega dolazi do sniženja temperature ledišta i tališta vode. Stoga je kombinacijom niskih temperatura i visokog tlaka moguće postići čuvanje hrane pri temperaturama ispod 0 °C bez nastanka kristala leda ili potaknuti nastanak sitnih kristala leda i u uvjetima sporog pothlađivanja, tj. uz primjenu temperatura rashladnog sredstva od –10 do –20 °C. (3, 14, 20)

BIBLIOGRAFIJA

- (1) *Encyclopaedia of food science, food technology and nutrition: Spoilage, Storage stability*, Academic press, San Diego, 1993.
- (2) Dr. W. S. Otwell, University of Florida, u: Marshall, M. R.; Kim, J.; Wei, C.-I., *Enzymatic browning in fruits, vegetables and seafoods*, FAO, Rome, 2000.
- (3) Herceg, Z.; Režek Jambrak, A.; Rimac Brnčić, S.; Krešić, G.: *Procesi konzerviranja hrane, novi postupci*, Golden marketing – Tehnička knjiga, Zagreb, 2009.
- (4) *Encyclopaedia of food science, food technology and nutrition: Membrane techniques*, Academic press, San Diego, 1993.
- (5) Lovrić, T., *Procesi u prehrambenoj industriji s osnovama prehrambenog inženjerstva*, Hinus, Zagreb, 2003.
- (6) Autoclaves for sterilization and pasteurization of packed food products, <http://www.amsferrari.it/washing-sterilizing-systems.html>, zadnji posjet 16. 9. 2013.
- (7) Vujković, I.; Galić, K.; Vereš, M., *Ambalaža za pakiranje namirnica*, Tectus, Zagreb, 2007.
- (8) Double Seam Troubleshooting Guide, <http://www.doubleseam.com/cause-remedy/creasing>, zadnji posjet 16. 9. 2013.

- (9) Dimpleflo Tubular Heat Exchangers
<http://www.auroraagencies.co.nz/fluidssite/images/tubular/tubularheat.jpg>, zadnji posjet 16. 9. 2013.
- (10) Zakon o prehranbenim aditivima, aromama i prehranbenim enzimima, *Narodne novine Republike Hrvatske* 39, 2013.
- (11) Lists of authorised food additives,
http://ec.europa.eu/food/food/FAEF/additives/lists_authorized_fa_en.htm
zadnji posjet 16. 9. 2013.
- (12) Garcia, P.; Rodriguez, L.; Rodriguez, A.; Martinez, B., "Food biopreservation: promising strategies using bacteriocins, bacteriophages and endolysins", *Trends in Food Science and Technology* 21, str. 373-382, 2010.
- (13) Meyer, A. S.; Suhr, K. I.; Nielsen, P.; Holm, L.; Holm, F., *Natural food preservatives*, thuvien.ued.vn:8080/dspace/.../6/35474_06.pdf, zadnji posjet 16. 9. 2013.
- (14) Lelas; V., "Nove tehnike procesiranja hrane", *Mljekarstvo* 56, str. 311-330, 2006.
- (15) General standard for irradiated foods - Codex stan 106-1983, rev.1-2003, Codex Alimentarius, <http://www.fao.org/publications/en/>, zadnji posjet 10. 1. 2013.
- (16) Pravilnik o hrani podvrgnutoj ionizirajućem zračenju, *Narodne novine Republike Hrvatske* 38, 2008.
- (17) Direktiva (EZ) 2/99 o usklađivanju zakona država članica u vezi s hranom i sastojcima hrane podvrgnutih ionizirajućem zračenju, *Službeni list Europske unije* L 66, 1999.
- (18) Facts about food irradiation, FAO International Consultative Group on Food Irradiation, Vienna, 1999.
- (19) Cholewińska, A. E., *High Pressure Low*, Wageningen University, Wageningen, 2010.
- (20) Krešić, G.; Lelas, V.; Režek Jambrak, A.; Herceg, Z., "Primjena visokog tlaka u postupcima obrade hrane", *Kemija u industriji* 60, str. 11–19, 2011.
- (21) Cartridges for filtration, <http://www.filterflo.net/it/cartucce-filtranti>, zadnji posjet 16. 9. 2013.
- (22) Bentonite? No problem, http://www.dellatoffola.it/FOCUS_2_0_329_45, zadnji posjet 16. 9. 2013.
- (23) Cross flow filtration, <http://www.synderfiltration.com>, zadnji posjet 16. 9. 2013.

POPIS KRATICA

| | |
|--------------|--|
| ARK | arahidonska kiselina |
| BRC | engl. <i>British Retail Consortium</i> (Britanska udruga maloprodajnih lanaca) |
| CAC | <i>Codex Alimentarius Commission</i> (Komisija <i>Codex Alimentarius</i>) |
| CIP | engl. <i>Cleaning in Place</i> (čišćenje na mjestu) |
| DDD | dezinfekcija, dezinfekcija i deratizacija |
| DHK | dokosaheksaenska kiselina |
| DHP | dobra higijenska praksa |
| DPP | dobra proizvodna praksa |
| EFSA | engl. <i>European Food Safety Authority</i> (Europska agencija za sigurnost hrane) |
| EPK | eikosapentaenska kiselina |
| EU | Europska unija |
| FSSC | engl. <i>Food Safety System Certification</i> (Sustav certificiranja sigurnosti hrane) |
| HACCP | engl. <i>Hazard Analysis Critical Control Points</i> (analiza opasnosti i kritične kontrolne točke) |
| HPP | engl. <i>High Pressure Processing</i> (obrada visokim tlakom) |
| HTST | engl. <i>High Temperature Short Time</i> (visoka temperatura na kratko vrijeme) |
| IFS | engl. <i>International Food Standard</i> (Međunarodna norma za hranu) |
| ISO | engl. <i>International Organization for Standardization</i> (Međunarodna organizacija za normiranje) |
| KKT | kritična kontrolna točka |
| OIV | franc. <i>Office International de la Vigne et du Vin</i> (Međunarodni ured za vinovu lozu i vino) |

| | |
|--------------|--|
| PAH | engl. <i>Polycyclic Aromatic Hydrocarbons</i> (policiklički aromatski ugljikovodici) |
| RASFF | engl. <i>Rapid Alert System for Food and Feed</i> (Sustav žurnog uzbunjivanja za hranu i hranu za životinje) |
| SPH | subjekt u poslovanju s hranom |
| UHT | engl. <i>Ultra High Temperature</i> (ultra visoka temperatura) |
| ZOI | zaštićena oznaka izvornosti |
| ZOZP | zaštićena oznaka zemljopisnog podrijetla |
| ZTS | zajamčeno tradicionalni specijalitet |

KAZALO POJMOVA

(Masno otisnuti brojevi stranica označavaju mjesta na kojima su pojedini pojmovi definirani, objašnjeni ili opisani. Brojevi stranica koji nisu masno otisnuti označavaju mjesta na kojima se pojedini pojmovi pojavljuju u određenom kontekstu.)

A

Akrilamid 101, **118**
Aktivitet vode 39-45, 59, 119, 161,
164, 175, 180, 184, 197
Alergeni 51, 56, 97, **104**, 139
Alimentarne infekcije
bakterijske **98**
Salmonella enteritidis **99**
Vibrio cholerae **99**
Listeria monocytogenes **99**
Campylobacter jejuni **99**
virusne **99**
Hepatitis A **99**
Norovirus 99
Ambalaža 98, 101,110, 111, 130, 140,
144, 160, 168, 172, 173, 175
primarna 21, **110**, 139, 144
sekundarna **110**, 130
Amigdalini 32, **101**
Amilopektin 61, 62
Amiloza 62, 63
Aminokiseline 25, 29, 44, 51, 52, 54,
56, 117, 119, 191, 195
Arapska guma 59, 62, 63, 195
Aroma **29**, 42, 120, 159, 180, 191
Aseptičko punjenje **172**, 173
Askorbinska kiselina 159, **189**
Autentičnost hrane 21, 22, 31, 73
Autoklav **168**
Azeotropna destilacija 47, **48**

B

Bakterijske alimentarne intoksikacije
Clostridium botulinum **114**
Bacillus cereus **114**

Staphylococcus aureus **114**

Bakteriocini 12, 16, 162, **187**, 190
Baktofugiranje 163
 β -D-glukani 12, **15**, 16, 61, 63, 188
Benzojeva kiselina **186**
Bijeli lim **169**, 170
Biogeni amini 101, 106, **116**, 117,
120, 123
Biološko konzerviranje hrane **190**
Bjelančevine
čiste **54**
Dumas (metoda određivanja) **55**
jednostanične 12, **13**
Kjeldahl (metoda određivanja) **55**,
121
metode razdvajanja **57**
sirove **54**
tehnološki funkcionalna svojstva
51
Blanširanje 159, **175**, 183
Blisko infracrveno područje 47, **49**, 65
BRC norma 131, **150**, 151, 200

C

Celuloza 13, 61-63
Certifikacijsko tijelo 33, 34, 145-147,
151
CIP sustav **132**, 171
Codex Alimentarius **123**, 137, 147,
193

D

Dekstroza (v. glukoza) 67
Demingov krug **147-149**

Dezinfekcija 17, 101, 111, 114, 127, 129, **132**, 135, 192

Dioksini (v. Poliklorirani dibenzodioksini) 101, 109, **110**, 122

Dobra higijenska praksa **126**, 166

Dobra proizvodna praksa **126**, 128, 135, 137, 140, 150

Dvostruki šav limenke 142, **169**

E

Elektroporacija **192**

Emulgatori 23

Energetska vrijednost 23, 24, 59

Enzimi 14, 44, 70, 105, 188
endogeni 30, 111, **157**, 173, 175, 194

Enzimsko posmeđivanje **158**, 183

Etilen-glikol 101, **121**

European Food Safety Authority **17**, 123

Evidencijske (kontrolne) liste 126, 147

F

Favizam **105**

Fenilketonurija **106**

Fenolni antioksidansi **189**

Fermentirani mliječni proizvodi 60, 113, **191**

Fitinska kiselina 101-**103**

Fiziološki funkcionalni sastojci hrane 15, 22-**24**, 25, 62

Fruktoza 58-61, 64, 66, 67, 105, 190

Ftalati 101, 110, **111**

G

Gama-zračenje 159, 173, 192, 193

Genetički modificirani organizmi 14, 16, 105

Geometrijsko središte hrane 144, 169

Global G.A.P. norma **150**, 151

Glukoza 58-61, 63, 64, 66, 119, 190

Glukozinolati iz kupusnjača **102**

Gospol 101, 102

H

HACCP 129-151

audit 145, **146**

dijagram tijeka **140**, 145

korektivne radnje 137, 141-**143**, 145, 147

kritična granica 141, **142**-146

kritična kontrolna točka **141**, 142, 145, 146, 148, 149, 169

studija **138**, 145, 146

validacija plana **145**

verifikacija sustava 144, **145**, 147, 149

Heterociklički amini 101, **119**, 120

Higijensko postupanje **133**, 134

Histamin 101, 105, 106, **116**, 117, 122, 123

Hormonski preparati **108**, 109

Hranjiva vrijednost 21, **22**, 26, 27, 30, 44, 52, 59, 60, 63, 157, 191

Hrvatska agencija za hranu 17, 124, 152

HTST postupci 167

I

IFS norma 131, **150**, 151

inhibitori proteaza iz soje 101-**103**

intolerancije hrane **105**, 106, 116

inulin 24, **61**, 63

ionizirajuće zračenje 163, 175, 191, **192**, **193**-195

izmjenjivači topline 132, 142, 170, 171, **172**, 174, 180

izoflavoni 102

K

Kavitacija **192**

Kinetika termičkog uništenja mikroorganizama 164, **165**

Kitin 61-63, 188

Komercijalna sterilnost 163, **167**

Koncentriranje hrane 41, 161, **180**

kriokoncentriranje **180**

membranski procesi **181**, 183

Kontrolirana atmosfera 114, 159, **174**

Konzervansi 101, **185**
Kriogeno zamrzavanje **179**
Križna kontaminacija **132-135**
Ksantan guma 12, **14**, 61, 63
Kumarin 101, 102

L

Laktoza 24, 58, 59, 66, 67, 105, 106,
190, 191
Latentna toplina kristalizacije 176,
177
Lektini 102
Levuloza (v. fruktoza)
Liofilizacija 47, **184, 185**
Lizozim 12, **188**

M

Maillardove reakcije **43, 44**, 60, 119
Masne kiseline
aterogene 125
dugolančane višestruko
nezasićene 13, 14
eruka 101, 102
kratkolančane 63
nezasićene 22-24, 27, 72, 118,
159, 179
sastav 74-76
slobodni radikali 101, 117, 118,
189, 192
transnezasićene 74, **77**
Masti
autentičnost 73, 74
sirova mast **72**
Soxhlet (metoda određivanja) **73**
Međunarodna organizacija za
normizaciju (ISO) 21, 82, 131, 147,
150
Melamin 101, **121**
Membranski procesi 17, 163, 181-
183, 188
mikrofiltracija **163**
ultrafiltracija 57, **163, 183**
Metanol 22, 49, 76, 101, **115, 116**,
143
Mineralna gnojiva 101, 107

Mineralne vode **17, 18**
Mliječnokisele bakterije 103, 113,
161, 190, 191
Modificirana atmosfera 139, 159,
174, 175
Monosaharidi **58, 59, 65, 67**

N

Nanofiltracija **183**
Natamicin 186, **188**
Neenzimsko posmeđivanje **43, 53**
Nitrati 54, 107, 120, 123, **187**
Nitriti 54, 107, 116, 120, 162, **187**
Nitrozamini 107, 116, **120**
Nizin 186, **187**
Norme za osiguranje sigurnost hrane
(v. BRC, Global GAP, IFS)
Nova hrana **16**
Nutritivna deklaracija **27, 52, 64, 72**

O

Olestra 12, **15**
Oligosaharidi 58, **60, 63, 65**
Opasnosti u hrani 97, 121, 123, 125,
136, 137, 140, 141, 143
biološke **98, 130, 143**
fizičke **97, 98, 130, 144**
kemijske **100, 101, 130, 143**
procjena rizika 16, **121, 122, 140**
težina štetnog djelovanja **122,**
140, 141, 143
Opoziv proizvoda **151, 152**
Oznaka izvornosti **33, 34**
Oznaka zemljopisnog podrijetla 32,
33, 34

P

Parazitske alimentarne bolesti **99**
Toxoplasma gondii **100, 194**
Fasciola hepatica **100**
Echinococcus granulosus **100**
Trichinella spiralis **100, 194**
Pasterizacija 44, 53, 125, 163, **167,**
168, 194

Patvorenje hrane **31**, 52, 53, 56, 73, 120
Pektin 16, 22, 23, 61, 63, 115, 174
Pesticidi **107**, 110, 150
Pirimidinski glukozidi 102
Policiklički aromatski ugljikovodici 101, 109, **110**, **111**, 122
Polifenol-oksidaze **158**, **159**
Poliklorirani dibenzodioksini i dibenzofurani 101, 109, **110**, 122
Polioli 27, **59**
Polisaharidi 12, 14, 15, 26, 58, 59, **61**-63, 65, 157
Povlačenje proizvoda **151**
Prehrambena vlakna 23, 27, **62**, **63**
topljiva **63**
netopljiva **62**
Prehrambene navike 104, 123, 124
Prehrambeni aditivi 14, 63, 100, 101, 119, 120, 185, 188, 189
Prehrambeni profili **22**, 31
Prepakovina **21**, 110, 175
Prioni 101, **109**
Probiotski mikroorganizmi 24
Proksidansi 117
Propionska kiselina 63, **186**
Pulsirajuće električno polje **192**
Pulsirajuće svjetlo visokog intenziteta **192**

R

RASFF – sustav brzog uzbuđivanja 152
Rashladni lanac **179**
Regulatori kiselosti 185, 189
Reverzna osmoza 183
Rizik
analiza 136, **140**, 143, 144
procjena 121

S

Saponini 102
Senzorska svojstva 21, 22, **27**-30, 34, 32, 42, 44, 93, 97, 157, 185, 190, 191, 195

Senzorske analize
testovi identifikacije **85**
testovi graničnih razlika **85**
testovi graničnih koncentracija **86**
testovi diferencija **90**
sustavi bodovanja **90**
profili okusa **93**
testovi preferencije potrošača **94**
panel senzorskih analitičara 81, 85, 87, 89
Sigurnost hrane
hrana štetna za zdravlje ljudi **97**, 157
hrana neprikladna za prehranu ljudi **97**, 157
Slobodni radikali masnih kiselina 101, **117**, 118, 189, 192
Sljedičnost 132, **151**-153
Solanin 101, 102, **124**
Sorbinska kiselina **186**
Sorbitol 42, 58-61, 161
Steroli 25, 26, 70, 71, 74, **77**, 78
Stigmastadieni 74, **78**
Sumporov dioksid **187**
Surimi **12**, 32
Sustav brzog uzbuđivanja – RASFF 152
Sušenje hrane 40, 41, 111, 122, 161, **183**-185, 194

Š

Šećeri
enzimske metode određivanja 70
Fehlingov reagens 68
indeks refrakcije 65, 70
invert 64, 66, **67**, 69
karamelizacija 47, 65
kemijske metode određivanja 67-69
kromatografske tehnike određivanja 69
moć sladenja 58, 59
polarimetrijsko određivanje 66
reducirajući 59, 67
stupnjevi Oechslea 64, **66**

Šećerni alkoholi 59
Škrob 27, 61, 66, 195
 neprobavljiv (rezistentan) **62**, 63
 retrogradacija **62**
 želatinizacija **62**
 modificiran 16, 62
Škrobni sirupi 59, 101
Štetočine 30, 107, 126, 128, **130**, 135,
157

T

Termička otpornost mikroorganizama
164-166
Termička sterilizacija 22, 44, 56, 163,
166, **167-173,197**
Tokoferoli 70, 189
Toksini 101
 bakterijski toksini **114**, 174, 186
 mikotoksini **112**, 113, 122
 mikroalgi i fitoplanktona **104**
 riba **104**
 viših gljiva **103**
Tradicionalni specijalitet **34**
Trajnost 21, 22, **30**, 45, 139, 158, 174,
185, 189, 196
 najbolje upotrijebiti do **30**, 97
 rok trajanja 30, 97
 upotrijebiti do **30**, 97
Tvrđnje
 medicinske **18**
 prehrambene **23-25**
 zdravstvene **18**, 25, 26, 63

U

Ugljikohidrati 22, 27, 43, 52, **57-59**,
72, 102, 118
Ultrafiltracija 57, 163, 183
Ultraljubičasto zračenje 160, 192
Ultrazvuk 130, 168
Ultrazvuk visoke snage **192**

V

Veterinarski lijekovi 101, **108**
Vicin 101, 105
Vinilklorid 101, 111
Visoki hidrostatski tlak 159, 175, 192,
196-198
Vitamini 12, 15, 22, 23, 42, 60, 70,
159, 160, 174, 195, 197
 značajna količina **27**
Vlakna (v. Prehrambena vlakna)
Voda
 aktivitet vode **39-45**, 59, 119, 161,
 164, 175, 180, 184, 197
 imobilizirana 37, **38**, 40, 185
 Karl Fischerov reagens 47, 48, 49
 maseni udio u hrani 39, 40, **45**, 46
 monomolekulski sloj 37, 41, 47
 prirodna izvorska i mineralna **17**,
 18
 s reduciranom pokretljivošću **38**,
 41
 slobodna **39**, 112
 stolna **17**
 vezana **37**, 39-41, 47
 za ljudsku potrošnju **17**
Vrijednost z 164, **166**, 167
Vrijeme decimalne redukcije 164,
165-167

BILJEŠKA O AUTORICI

Prof. dr. sc. Olivera Koprivnjak diplomirala je na Prehrambeno-biotehnološkom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu (studij Prehrambeno inženjerstvo i studij Nutricionizam) a doktorirala na Sveučilištu u Udinama (Italija) u području biotehničkih znanosti. Redovita je profesorica Medicinskog fakulteta Sveučilišta u Rijeci i pročelnica Katedre za tehnologiju i kontrolu namirnica. Voditeljica je nekoliko kolegija iz područja prehrambene tehnologije, kvalitete i sigurnosti hrane na diplomskom studiju Sanitarno inženjerstvo te jednog kolegija na stručnom studiju Mediteranska poljoprivreda na Veleučilištu u Rijeci. Bila je voditelj dvaju znanstvenoistraživačkih projekata i triju istraživačko-razvojnih projekata uz potporu Ministarstva znanosti. Autor je ili koautor četrdesetak izvornih znanstvenih radova, tri poglavlja u knjizi i jedne znanstvene knjige za koju je dobila nagradu "Josip Juraj Strossmayer" pod pokroviteljstvom Hrvatske akademije znanosti i umjetnosti.