

## **Biološki aktivne tvari prirodnih aroma (Active principles contained in natural sources of flavourings)**

Jasminka Papić

Hrvatski zavod za javno zdravstvo

### **Arome u hrani**

Napredak znanosti i sve savršenije tehnološke mogućnosti omogućili su dostupnost najrazličitijih prehrambenih proizvoda u svakom trenutku, gotovo na svakom mjestu, svim skupinama potrošača. Paleta proizvoda sve je veća i raznovrsnija. Razlog za to su vječna težnja čovjeka prema novom i drugačijem, ali i prema što boljoj zaradi. Izbor pravog proizvoda u moru sličnih zaista nije jednostavna zadaća, a odluka se najčešće donosi prema stupnju organoleptičke privlačnosti, čemu najznačajnije doprinosi aromatska specifičnost svakog pojedinog proizvoda.

Iako se arome dodaju hrani u vrlo malim količinama, potrošač je u mogućnosti osjetiti i prepoznati njihov dodatak osobnim zapažanjem, nasuprot većini aditiva čiji su udjeli u hrani znatno veći, ali našim osjetilima često nisu prepoznatljivi. Osim važnosti u odnosu na jestivost namirnica arome imaju dodatnu funkciju u metabolizmu i probavi kao i u uspješnom provođenju pojedinih dijeta, zbog čega se može reći da su upravo one bitan i neizostavan dodatak svakoj hrani.

Pod pojmom arome podrazumijeva se kombinirana percepcija okusa i mirisa. Tvari odgovorne za okus, uglavnom su nehlapljive pri sobnoj temperaturi, nasuprot hlapljivim tvarima koje daju miris. Arome mogu biti prirodnog podrijetla ili proizvedene kemijskom sintezom, ali sve nas mirisom podsjećaju na poznate i dobro prihvaćene prehrambene proizvode. Stvaraju ih izvježbani stručnjaci istančanih osjetila, čiji je zadatak identificirati tvari iz hrane odgovorne za njezinu specifičnu aromu i nakon toga kreirati aromatski profil koji će, što je to najviše moguće, imitirati konkretan prehrambeni proizvod. Stvorene arome upotrebljavaju se u proizvodnji hrane, a mogu se definirati kao koncentrirani pripravci, koji se dodaju prehrambenim proizvodima radi davanja ili dopunjavanja okusa i mirisa.

Suvremeni trend povratka prirodi i prirodnom načinu života nameće nove izazove proizvođačima hrane od kojih se očekuju proizvodi prirodnog podrijetla sa što manje sintetski proizvedenih dodataka. U tom smislu su kod potrošača posebno cijenjene prirodne arome, koje imaju apsolutnu prednost pred sintetskim, što se pri proizvodnji hrane svakako mora uzeti u obzir. Međutim, to uvijek nije jednostavno, čak niti moguće. Hrana može sadržavati stotine kemijskih spojeva koji doprinose njezinoj ukupnoj aromi. Mnoge od tih prirodnih tvari mogu biti toliko kemijski nestabilne da ih nije moguće upotrijebiti u proizvodnji komercijalnih aroma. Zbog toga se često razvijaju „kopije“ prirodnih aroma koje su znatno jeftinije i jednostavnije za primjenu.

Sve vrste i načini dobivanja kao i primjena različitih vrsta aroma regulirani su vrlo detaljnim i strogim pravilima europskog zakonodavstva i naših propisa.

### **Prirodne arome**

Prirodne arome najčešće su sekundarni metaboliti živog tkiva, koji nastaju tijekom prirodnog ciklusa rasta živog organizma u složenim procesima biosinteze i akumuliraju se u voću, povrću, cvijeću, začinskom i aromatskom bilju. Njihov konačan sastav ovisi i o dodatnim kemijskim reakcijama u koje mogu ući. Izoliraju se iz sirovina biljnog ili životinjskog podrijetla, koje se često i same konzumiraju. Aromatska komponenta se raznim fizikalnim, mikrobiološkim ili enzimskim metodama izdvaja iz takvog materijala, a konačni proizvod su koncentrirani prirodni ekstrakti ili čiste izolirane kemijske tvari, izraženih aromatskih svojstva.

Uz neosporne prednosti proizvoda prirodnog podrijetla, postoje ponekad i prepreke za njihovu primjenu. To se odnosi i na prirodne arome. Naime, često naglašavano „prirodno“ nije uvijek i sinonim za „sigurno“. Tako izvori dobivanja aroma, kao i one same mogu sadržavati određene biološki aktivne tvari, čije djelovanje ponekad ima neželjene i štetne učinke na zdravlje. Ove su tvari odavno prepoznate od strane relevantnih stručnjaka te je njihov udio reguliran posebnim propisima

donesenim nakon detaljnih toksikoloških istraživanja potaknutim i od strane Vijeća Europe koje je u sklopu sporazuma vezanog uz javno-zdravstvenu problematiku, a u svrhu zaštite potrošača od mogućih zdravstvenih rizika objavilo rezultate istraživanja Odbora eksperata u obliku službenog Izvješća o prirodnim izvorima dobivanja aroma. Podaci su objavljeni nakon dugotrajnih i temeljitih toksikoloških ispitivanja pojedinih sirovina prirodnog podrijetla. Izvješće sadrži popis od preko 100 dopuštenih prirodnih sirovina za proizvodnju aroma uz njihove detaljne specifikacije. Ono je temelj svim zakonskim propisima u Europi vezanim uz prehrambene arome prirodnog podrijetla. U sklopu toga, Odbor eksperata redovito objavljuje i rezultate najnovijih toksikoloških ispitivanja i predlaže uvjete primjene ispitanih tvari i sirovina. Također izvještava o evaluiranim podacima o toksičnosti pojedinih, potencijalno toksičnih kemijski definiranih tvari, poznatih kao biološki aktivne tvari („active principles“) i drugih kemijskih sastavnica koje se nalaze u prirodnim aromama.

Biološki aktivne tvari definiraju se kao: kemijski definirane tvari koje se nalaze u prirodnim sirovinama za proizvodnju aroma i koje se ne smiju u čistom obliku dodavati hrani.

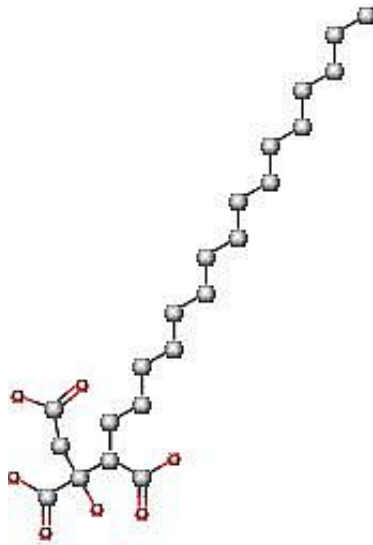
Budući da se, kao sastavnice prirodnih aroma ove tvari ne mogu sasvim izbjeći, utvrđeni su uvjeti pod kojima se mogu primjenjivati kao i njihove najveće dopuštene koncentracije za pojedine vrste proizvoda.

Druge kemijske sastavnice su kemijski definirane tvari koje sa značajnijim udjelima sudjeluju u sastavu prirodnih sirovina za proizvodnju aroma. Ove se tvari smatraju manje štetnim za zdravlje ljudi pa se mogu i u čistom obliku dodavati hrani u okviru dopuštenih granica.

Popis biološki aktivnih tvari koje su u postupku toksikoloških ispitivanja stalno se mijenja, jer se svakodnevno dolazi do novih znanstvenih otkrića i spoznaja. Ipak, promjene zakonskih propisa u tom pogledu teku nešto sporije, tako da EU direktive i većina nacionalnih propisa još uvijek sadrže liste s 12 biološki aktivnih tvari na kojima su navedena i ograničenja vezana uz njihovu primjenu.

## **Biološki aktivne tvari iz aroma prirodnog podrijetla čija je količina u hrani ograničena**

**1. Agaricinska kiselina** je bijeli kristaličan prah koji se nekada u medicini primjenjivao za sprečavanje pretjeranog znojenja. Prirodna je sastavnica gljive (gube) poznate pod nazivom „agarikon“ *Fomitopsis officinalis*, sin. *Agaricum officinale* (Vill.:Fr) Donk. U sušenoj gubi udio agaricinske kiseline iznosi 16.5%.



### **Slika 1**

Agarikon se upotrebljava kao gorki sastojak u proizvodnji alkoholnih pića i nekih kapi protiv kašlja. Udio gljiva koji se primjenjuje u proizvodnji gorkih pića iznosi 2-2,5 g/l što rezultira udjelom od oko 15 mg /l agaricinske kiseline u gotovom proizvodu.

Toksikološkim ispitivanjima utvrđena je i akutna toksičnost kod pokusnih životinja koja se nakon oralnog unosa 50-100 mg agaricinske kiseline po kg tjelesne mase manifestira mučninom, povraćanjem i dijarejom. Znatno snažniji toksični učinci javljaju se nakon parenteralnog unosa.

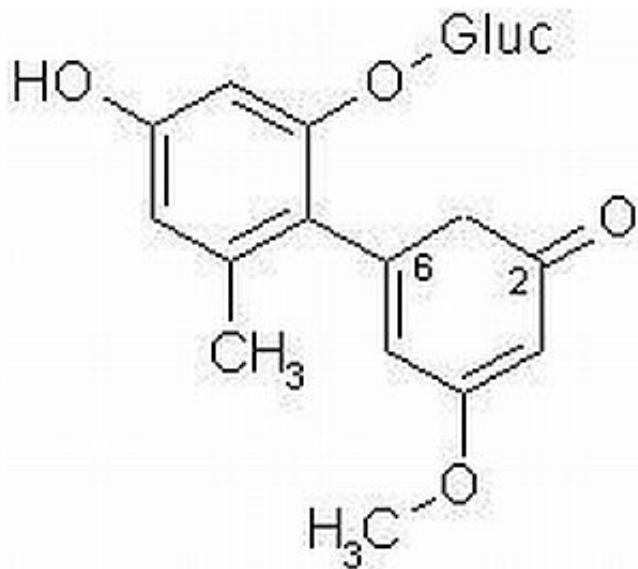


**Slika 2**

Agaricinska kiselina se pokazala kao značajan inhibitor sinteze masnih kiselina, a može prouzrokovati i razne druge metaboličke promjene.

EU direktivama i hrvatskim: Pravilnikom o prehranbenim aditivima, udio agaricinske kiseline u hrani ograničen je na 20 mg/kg. Izuzetak su alkoholna pića kod kojih je najviša dopuštena granica 100 mg/l.

**2. Aloin** je sastavnica žutog, gorkog soka kojeg sadrže posebne stanice smještene ispod tanke epiderme sukulentnih listova aloje (*Aloe barbadensis* Mill.). Sušenjem ovog soka dobiva se "aloe droga", odnosno proizvod poznat pod nazivom "aloe". Djelatne tvari soka su antrakinoni glikozidnog tipa, a najvažniji među njima su dva diastereoizomera: aloin A i aloin B (barbaloin i iso-barbaloin). Njihov udio u osušenom soku iznosi 10 – 30%.



**Slika 3**

Hrani se dodaje ekstrakt aloje kao aroma i to u prvom redu alkoholnim i bezalkoholnim pićima i bombonima kojima daje potrebnu gorku notu. Podaci govore o prosječno najvećim količinama ekstrakta od oko 0,025% u alkoholnim i bezalkoholnim pićima i 0,05% u bombonima. Ekstrakti se dodaju u obliku tinktura ili vrlo razrijeđenih ekstrakata budući da standardni ekstrakti (kruti i tekući) mogu sadržavati preveliku količinu aktivnih antraglikozida, koji bi mogla ugroziti sigurnost takve hrane.

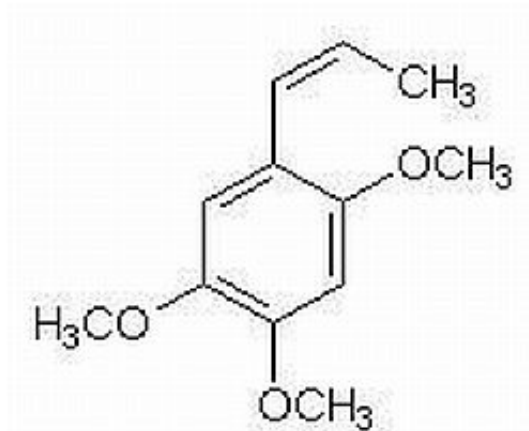
Osim standardnim, proizvodima aloja se sve više dodaje i raznim proizvodima iz skupine hrane za posebne potrebe.



**Slika 4**

Aloin uz aromatska svojstva ima i izraženo fiziološko djelovanje. Snažan je purgativ, koji djeluje brzo, prvenstveno u debelom crijevu. Inducira sekreciju elektrolita i vode iz debelog crijeva, zbog čega se mijenja pritisak u crijevima i povećava njihov volumen, čime se stimulira i njihova peristaltika. Zbog toga se sok aloje kroz povijest medicine često upotrebljavao kao laksativ. Međutim, rezultati toksikoloških istraživanja pokazuju da ovi ekstremno laksativni pripravci ponekad izazivaju grčeve i iritaciju crijeva. Kao posljedica prekoračenja doze mogu se pojaviti abdominalni bolovi, hemoragična dijareja, hemoragični gastritis, a ponekad i nefritis. Zbog toga je i ograničena količina aloina u prehrambenim proizvodima. Njegov udio ne smije prelaziti granicu od 0,1 mg/kg kod svih skupina hrane, osim alkoholnih pića kod kojih ta granica iznosi 50 mg/l.

**3. Beta-azaron**, alkenilbenzenski spoj je biološki aktivna tvar aromatskih svojstava koja se nalazi u korijenu iđirota (*Acorus calamus L.*) i cijeloj biljci kopitnjaka (*Asarum europaeum L.*). Udio  $\beta$ -azarona u eteričnom ulju iđirota iznosi od 0 do 95%, a u eteričnom ulju kopitnjaka ga može biti i do 50%.



**Slika 5**

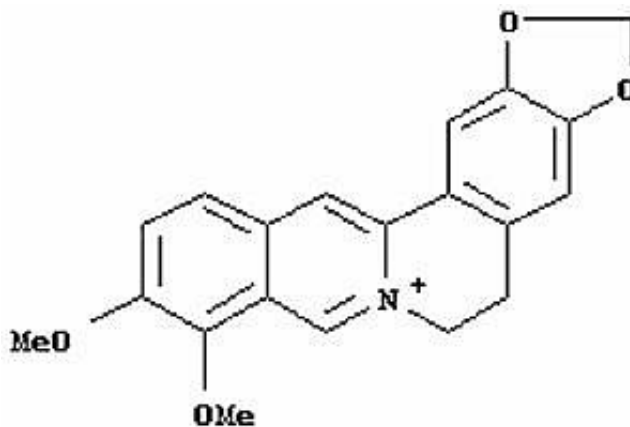
Korijen iđirota se upotrebljava u proizvodnji gorkih pića i vermuta, a izolirano eterično ulje i za razne druge prehrambene proizvode.



**Slika 6**

Ispitivanjima je dokazano karcinogeno i potencijalno genotoksično djelovanje  $\beta$ -azarona na pokusnim životinjama. Zbog toga je razumno i nužno njegovu količinu smanjiti što je to god najviše moguće. Prema sadašnjem europskom i domaćem zakonodavstvu najveća dopuštena granica za sve skupine hrane iznosi 0,1 mg/l i 1 mg/l/kg za alkoholna pića i začine.

**4. Berberin** je biljni izokinolinski alkaloid koji se izolira iz korijena i kore nekoliko vrsta biljka kao što su berberis (*Berberis vulgaris* L.), zlatni tuljan (*Hydrastis canadensis* L.). Biljke koje sadrže berberin dio su tradicionalne medicine raznih kultura zbog njegovog antipiretičkog, antihemoragičnog i antimikrobnog djelovanja, a njihovi ekstrakti se upotrebljavaju za aromatiziranje gorkih alkoholnih pića i nekih drugih prehrambenih proizvoda.



**Slika 7**

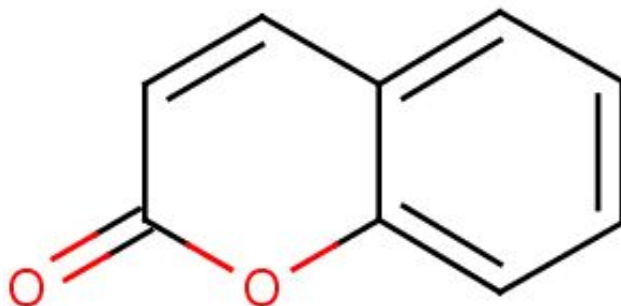
Štetno djelovanje berberina može se manifestirati grčevima u nogama, smetnjama lokomotornog sustava te poremećaju ritma disanja.



**Slika 8**

Najviša dopuštena granica za sve prehrambene proizvode iznosi 0,1 mg/kg, a za alkoholna pića 10 mg/l.

**5. Kumarin** je biološki aktivna aromatska tvar koja se može naći u raznim biljkama, a značajne količine se nalaze u tonkovcu, *Dipteryx odorata* (Aubl.) Wild i lazarkinji *Galium odoratum* (L.) Ssop.



**Slika 9**

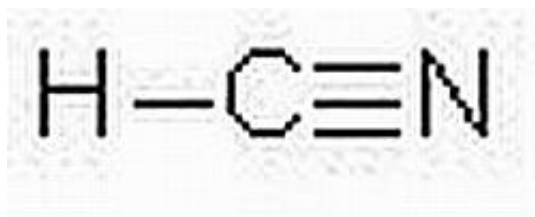
Ekstrakti biljaka koje sadrže kumarin danas su većinom zabranjeni u prehrambenoj industriji. Dodavali su ga upravo zbog slatko-svježeg mirisa koji podsjeća na sijeno i vaniliju, palećeg okusa sa gorkim podtonom. Zbog svojih organoleptičkih svojstava bio je omiljen dodatak duhanskim aromama, što također više nije dopušteno.



**Slika 10**

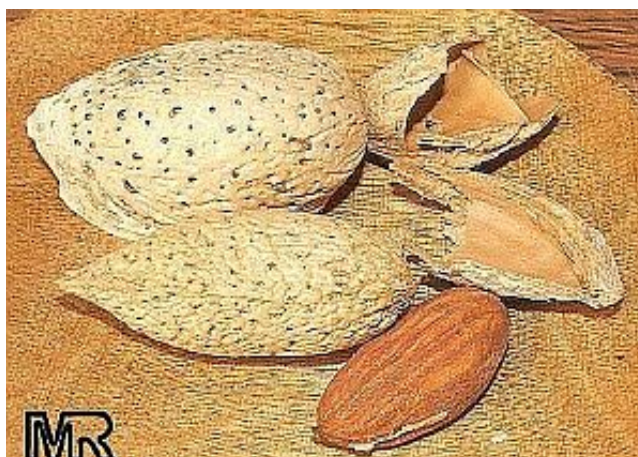
U narodnoj medicini kumarin se koristio kao antikoagulans i srčani tonik. Novijim ispitivanjima je dokazano njegovo hepatotoksično i hemoragijsko djelovanje, zbog čega je i ograničena njegova koncentracija u prehrambenim proizvodima na 2 mg/kg. 10 mg/kg dopušteno je za određene vrste karamela, 50 mg/kg za gume za žvakanje i 10 mg/l za alkoholna pića.

**6. Cijanovodična kiselina** se nalazi u obliku cijanogenog glikozida u više od 2000 biljaka. Cijanovodik može nastati iz ovih biljaka kao proizvod hidrolize katalizirane enzimima. Kada se enzimi aktiviraju reakcija se odvija brzo i potpuno. Najznačajniji izvor HCN u prehrani ljudi su cijanogeni glikozidi linamarin i prunasin kao i amigdalini. Najveće količine HCN nalaze se u *Phaseolus lunatus* L. i sjemenkama gorkog badema, *Prunus dulcis* (Mill.)D.A. Webb var. amara (DC.) i marelice, *Prunus armeniaca* L.



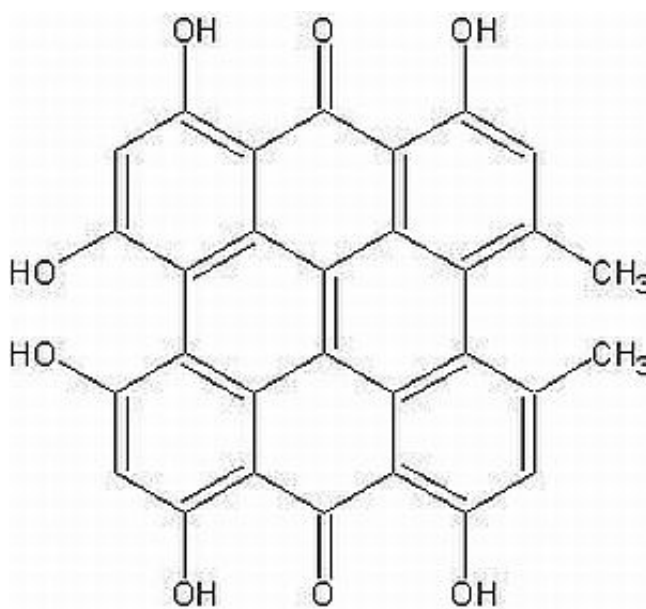
**Slika 11**

Cijanovodična kiselina je vrlo toksična tvar, a trovanje odrasle osobe s letalnim ishodom zabilježeno je nakon oralnog unosa 7,5 ml. Akutna toksičnost kod pokusnih životinja izražena kao LD50 iznosi 2,6 – 6 mg cijanida po kilogramu tjelesne mase kod oralne primjene. Manje količine mogu također biti vrlo toksične za razne organe i sustave ljudskog organizma. Zbog toga je količina cijanovodične kiseline ograničena za većinu skupina hrane na 1 mg/kg. 50 mg/kg je smije najviše biti u bademu i marcipanu ili njegovim zamjenama, a 0,1 mg/l u alkoholnim pićima.



**Slika 12**

**7. Hipericin** je antrakinonski derivat crvene boje i jedan od glavnih aktivnih sastavnica gospine trave (*Hypericum perforatum* L.), poznate ljekovite biljke, koja se u ljekarništvu upotrebljava zbog anksiolitičkog, antiinflamatornog, adstingentnog, antivirusnog i antiseptičkog djelovanja. U prehrambenoj industriji ekstrakt gospine trave kojem je najvećim dijelom odstranjen hipericin koristi se kao izvor prirodne arome za proizvodnju alkoholnih pića i drugih prehrambenih proizvoda.



**Slika 13**

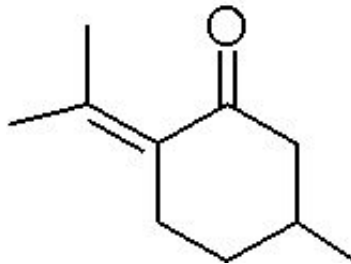
Hipericin se ubraja u fototoksične tvari koje mogu prouzročiti povećanu osjetljivost na

svjetlost. Njegova količina u hrani ograničena je na 0,1 mg/kg. U alkoholnim pićima ga smije biti do 2 mg/l, a u pastilama do 1 mg/kg.



**Slika 14**

**8. Pulegon** je monoterpenski keton koji se nalazi u eteričnom ulju raznih vrsta metvice. Male količine se nalaze u paprenoj metvici *Mentha x piperita* L., a sadrži ga i tzv. mačja metvica, *Nepeta Cataria* L.. Dominantna je sastavnica eteričnog ulja barske metvice, *Mentha pulegium* L. i *Agathosma betulina* (Berg.) Pillans, čije se eterično ulje često upotrebljava za proizvodnju sintetskih aroma voća.



**Slika 15**

Pulegon ima emenagogno i abortivno djelovanje.

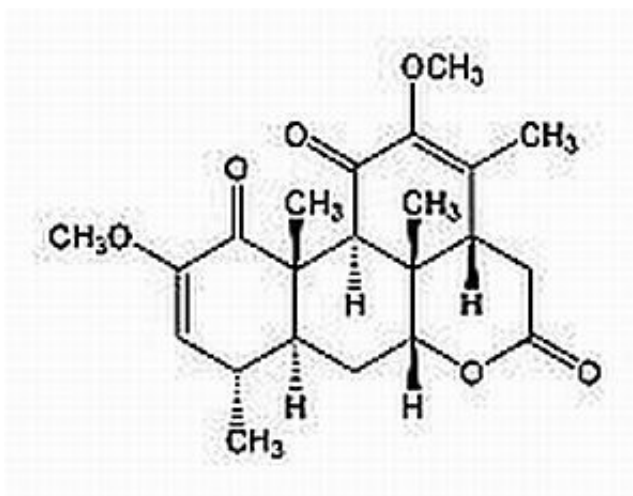


**Slika 16**

Količina mu je ograničena na 25 mg/kg za razne prehrambene proizvode, uz nekoliko iznimaka. Tako najveća dopuštena koncentracija za pića iznosi 100 mg/l, za pića s aromom mente 250 mg/l, a za bombone s aromom mente 350 mg/kg.



**9. Kvasin** je triterpenski lakton, gorka tvar iz kvazije, *Quassia amara* L. U tradicionalnoj medicini kvazija se koristila kao tonik, laksativ, anthelmintik i antipiretik, a u proizvodnji hrane, zbog svog gorkog okusa za aromatiziranje različitih proizvoda, posebno alkoholnih i bezalkoholnih pića. Također se upotrebljava u proizvodnji smrznutih mliječnih proizvoda, deserta, bombona, pekarskih proizvoda, želatina i dr. Upotrebljava se i kao aromatska zamjena za kinin.



**Slika 17**

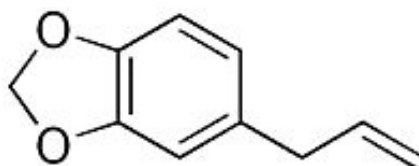
Farmakološka aktivnost kvasina očituje se u iritaciji želuca i izazivanju povraćanja.



**Slika 18**

Najveća dopuštena količina u hrani iznosi 5,0 mg/kg. U pastilama granica je pomaknuta na 10 mg/kg, a u alkoholnim pićima na 50 mg/l.

**10. Safrol i izo-safrol** su dva izomera fenilpropanskog derivata kojega se može dobiti ekstrakcijom iz eteričnog ulja drveta sasafra, *Sassafras albidum* (Nutt.) Nees., ali se nalazi i u drugim biljkama kao što je mušklatni oraščić, *Myristica fragrans* Houtt. i cimeta *Cinnamom zeylanicum* Blume.



**Slika 19**

Sasafra se upotrebljavao u tradicionalnoj medicini za liječenje bronhitisa i visokog krvnog tlaka starijih ljudi, reumatskih tegoba, artritisa, kožnih i bubrežnih tegoba. U prehrambenoj industriji koristio se za aromatiziranje nekih vrsta piva. Danas je primjena ograničena na ekstrakte koji ne

sadrže safrol, a koji se tada koriste u proizvodnji bezalkoholnih pića i bombona.

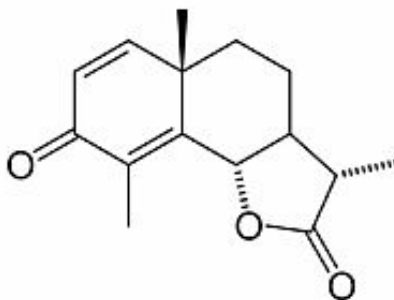
Oba izomera safrola i njihovi metaboliti su genotoksični, a pokazuju i karcinogeno djelovanje na stanicama jetre i bubrega.



**Slika 20**

Najveća dopuštena količina obaju izomera je 1,0 mg/kg kod svih skupina hrane, uz izuzetak alkoholnih pića s udjelom etanola nižim od 25% kod kojih nije dopušteno više od 2 mg/l i alkoholnih pića s više od 25% etanola kod kojih nije dopušteno više od 5 mg/l. U hrani koja sadrži muškatni oraščić dopuštena je najveća koncentracija safrola od 15 mg/kg.

**11. Santonin** - seskviterpenski lakton, koji se može naći u nekim biljkama gorkog okusa, kao što je npr. *Artemisia martima* L.. Upotrebljavao se zbog anthelmintičkog djelovanja. Štetni učinci manifestiraju se u poremećaju vida, probavnim tegobama i mogućoj provokaciji konvulzija.



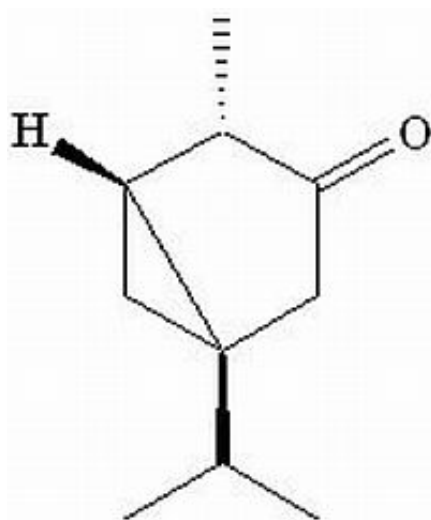
**Slika21**

Najveća dopuštena količina u hrani je 0,1 mg/kg. U alkoholnim pićima s manje od 25% etanola smije ga biti najviše 1 mg/l.



**Slika 22**

**12. Tujon ( $\alpha$ - i  $\beta$ -)** je biciklički monoterpenski keton kojega se može naći u velikom broju biljka. Dominantna je sastavnica eteričnog ulja ljekovitih biljka: pelina, *Artemisia absinthium* L. i dalmatinske kadulje *Salvia officinalis* L. Ekstrakti i eterična ulja obiju biljka upotrebljavaju se u tradicionalnoj medicini kod kao tonik i digestiv te zbog svog antiseptičkog, adstringentnog i antispazmodičkog djelovanja. U prehrambenoj industriji upotrebljavaju se u proizvodnji alkoholnih pića i drugih prehrambenih proizvoda. Posebno se često koristi kadulja, koja je i omiljena začinska biljka.



**Slika 23**

Toksična doza inducira epileptične konvulzije uz opću vazodilataciju, smanjivanje krvnog tlaka, slabiji srčani ritam i poremećaj disanja. Tujon također ima izraženo psihotropno, emenagogno i abortivno djelovanje.

Najveća dopuštena količina tujona u hrani iznosi 0,5 mg/kg. Postoje i iznimke i to za: alkoholna pića s manje od 25% etanola najviše 5 mg/l, alkoholna pića s više od 25%vol etanola najviše 10 mg/l, hranu koja sadrži kadulju 25 mg/kg, gorka pića 35 mg/l i proizvode na osnovi kadulje (dodaci prehrani) 250 mg/kg.



**Slika 24**

Lista aromatskih i drugih tvari čija je količina u hrani posebno ograničena, našeg *Pravilnika o prehranbenim aditivima* trenutno sadrži uz 12 tvari propisanih EU direktivama i nekoliko drugih biološki aktivnih tvari:

- **spartein** - gorki otrovni alkaloid koji se nalazi u zečjaku, *Cytisus scoparius* L. i *Lupinus luteus* L., a u manjoj količini i u brnistri, *Spartium junceum* L.. Spartein vrlo štetno utječe na rad srca i ima svojstva slična kurare otrovu. Ekstrakti brnistre koriste se u proizvodnji gorkih pića i drugih prehranbenih proizvoda.
- **kokain** - alkaloid iz lista koke, *Erythroxylum coca* Lam. koji se zbog izuzetno štetnog djelovanja ne smije uopće nalaziti u bilo kojoj skupini prehranbenih proizvoda, odnosno njegov udio mora biti niži od granica osjetljivosti danas poznatih i priznatih analitičkih metoda dokazivanja i određivanja. Budući da se već određeno vrijeme u proizvodnji pića upotrebljava samo ekstrakt koke kojem je uklonjen kokain, više nema niti potrebe za rutinskom kontrolom proizvoda na njezinoj osnovi.
- **kinin i kofein** se prema definiciji ubrajaju u druge kemijske sastavnice koje sa značajnijim udjelima sudjeluju u sastavu prirodnih sirovina za proizvodnju aroma.

Obje supstancije također imaju izraženo fiziološko djelovanje, međutim mogu se za razliku od spomenutih tvari dodavati raznim prehranbenim proizvodima i u svom čistom obliku. Njihova količina također je ograničena sukladno EU direktivama.

Brojne duge biološki aktivne tvari iz biljnih ekstrakata koji se svakodnevno primjenjuju u proizvodnji prirodnih aroma već su određeno vrijeme predmet toksikoloških evaluacija, zbog sumnje u mogućnost njihovog nepovoljnog učinka na zdravlje. Među njima su: d-kamfor, kapsaicin, elemicin, estragol, eukaliptol, miristicin i teucrin A. Završetak ovih znanstvenih studija najvjerojatnije će rezultirati proširenjem dosadašnjih restriktivnih lista u Europi i kod nas.

#### **Kontakt osoba:**

mr.sc. Jasminka Papić, dipl.ing.  
voditelj Odsjeka za arome i mirise  
Odjel za zdravstvenu ispravnost hrane  
Sluzba za zdravstvenu ekologiju  
Hrvatski zavod za javno zdravstvo  
tel. + 385 1 4863 204  
fax + 385 1 4683 907  
e-mail : [jasminka.papic@hziz.hr](mailto:jasminka.papic@hziz.hr)

