

Rezidualni sumpor-dioksid u uzorcima suvog voća sa beogradskog tržišta

Aleksandra Konić-Ristić,
Sladana Šobajić

Institut za bromatologiju,
Farmaceutski fakultet u Beogradu

Kratak sadržaj: Sulfiti se u različitim hemijskim formama koriste vekovima kao aditivi u proizvodnji hrane. Oni imaju antimikrobno delovanje, koriste se za sprečavanje enzimskog i neenzimskog tamnjenja namirnica i kao antioksidansi. Mogu se javiti i kao prirodni sastojci namirnica. Primenu sulfita kao aditiva ograničava činjenica da konzumiranje hrane koja sadrži sulfite kod određenog broja astmatičara dovodi do pogoršanja simptoma. Veliki broj namirnica sadrži sulfite, ali se smatra da najveći doprinos dnevnom unosu daju vino i suvo voće. Cilj ovog rada je određivanje rezidualnog sumpor-dioksida u uzorcima suvog voća sa beogradskog tržišta. Određivanje je urađeno oficijelnom kolorimetrijskom metodom sa p-rozanilin hidrohloridom AOAC 963.20 (AOAC 2002). Rezultati su pokazali da je suvo voće značajan izvor sulfita i nivo rezidualnog sulfita se kretao od nedektibilnih vrednosti do 1847.3 mg SO₂/kg. U dva od analiziranih dvanaest uzoraka, nivo rezidualnog sumpor-dioksida prevazilazio je propisane MDK vrednosti za ove vrste uzoraka. Osam uzoraka suvog voća je imalo deklarisan sadržaj SO₂ ali su nađene vrednosti bile znatno veće od deklariranih. S obzirom na redovnu upotrebu sulfita u proizvodnji suvog voća, može se zaključiti da je neophodno da proizvođači hrane, posebno prerađevina od voća, imaju razvijen sistem kontrole nivoa sulfita u proizvodima koji će se naći na tržištu kao i obavezu da u saglasnosti sa važećim propisima, prisustvo sulfita bude deklarirano.

Ključne reči: sumpor-dioksid, suvo voće, MDK.

Veliki broj namirnica, koje se redovno konzumiraju, sadrži sulfite. Oni mogu biti prirodni sastojci namirnica, proizvodi metabolizma gljivica u fermentisanim pićima (pivo, vino) ili proizvodi degradacije sekundarnih meatabolita koji sadrže sumpor (povrtarske vrste familije Krstašica), ali se najčešće dodaju kao aditivi u procesu proizvodnje, prerade i čuvanja prehrambenih proizvoda. Sulfiti kao aditivi imaju višestruku primenu. Najčešće se koriste kao konzervansi, jer predstavljaju efikasne antimikrobne agense u kiselim ili zakiseljenim namirnicama delujući inhibitorno na laktatnu dehidrogenazu i druge bakterijske dehidrogenaze. Sulfiti se dodaju i kao sredstva protiv tamnjenja namirnica, jer inhibiraju procese enzimskog i neenzimskog tamnjenja. Antioksidativno delovanje zasniva se na lakoj oksidaciji do sulfatnog anjona i na ovaj način prisustvo sulfita stabilizuje vitamine A i C u namirnicama [1-4]. Ranije su se koristili i za sprečavanje reakcija tamnjenja svežih namirnica, ali je takva primena danas zabranjena u većini zemalja [5]. Korišćenje sulfita kao aditiva prisutno je vekovima i podaci o njihovoj upotrebi datiraju iz perioda antičke Grčke i Rima [2].

Iako imaju veliki značaj u proizvodnji hrane, sulfiti pokazuju i neželjene efekte. Imaju antinutri-

tivno delovanje jer razaraju molekule pojedinih vitamina (tiamin i biotin), reaguju sa karbonilnim jedinjenjima (alfa-ketoglutarna kiselina, pirogroždana kiselina), redukujućim šećerima, aminokiselinama koje sadrže sumpor, disulfidima i nukleinskim kiselinama [4]. Zbog interakcija sa sastojcima namirnica, smatra se da se u namirnicama oko 50% dodatih sulfita nalazi u vezanom obliku. Ta frakcija nema delovanje konzervansa i antioksidansa, ali nije dokazano da li utiče na pojavu neželjenih dejstava u humanom organizmu.

Poslednjih godina prisustvo sulfita u namirnicama i procena njihovog unosa predmet je mnogih istraživanja nakon objavljivanja rezultata studija u kojima je pokazano da oni mogu biti uzročnici pojačanja simptoma bolesti kod astmatičara osetljivih na sulfite kao i do pojave urtikarije, angioedema, mučnine, bolova u stomaku, dijareje kod osetljivih osoba [6]. Neželjena dejstva sulfita naročito su izražena kod osoba kod kojih postoji poremećaj enzima sulfitne oksidaze, ključnog za metabolizam sulfita u humanom organizmu [7].

Namirnice koje sadrže sulfite su vino, pivo, sušeno voće, sok belog grožđa, smrznuti krompir, instant pire, maraskino trešnje, sveži škampi, pojedine vrste džemova i želea itd.

Smatra se, ipak, da u ishrani najvećeg dela populacije najznačajniji izvor sulfita predstavljaju vino i suvo voće [8]. Zbog zabeleženih neželjenih efekata, sumpor-dioksid, tj. sulfiti, spadaju u aditive kojima se ograničava dnevni unos i na međunarodnom nivou su usvojene vrednosti njihovog prihvatljivog dnevnog unosa iz svih dijetarnih izvora. Takođe je ograničena količina u kojoj se mogu dodavati namirnicama, te naša zakonska regulativa predviđa korišćenje ovih aditiva u maksimalno dozvoljenim koncentracijama koje se kreću od 50 do 2000 mg/kg gotovog proizvoda, zavisno od vrste proizvoda [9]. Sadržaj sulfita smanjuje se vremenom i pokazano je da se nakon skladištenja namirnica u periodu od mesec dana sadržaj sulfita smanjuje za 25-50% [10]. Pored toga, usled isparljivosti sumpor-dioksida, sadržaj u namirnicama i pripremljenim obrocima može bitno da se razlikuje [11].

Cilj ovog rada bilo je određivanje nivoa ukupnog sumpor-dioksida u suvom voću uzorkovanom na beogradskom tržištu. Određivanje je urađeno kolorimetrijskom metodom sa p-rozanilinom [12]. Na osnovu dobijenih podataka urađena je procena rizika prekoračenja prihvatljivog dnevnog unosa (PDU) za sulfite upotrebom ove vrste namirnica u ishrani. Pored toga, utvrđena je i usaglašenost deklariranih vrednosti količine sulfita u namirnicama sa vrednostima koje su određene eksperimentalno.

METOD RADA

Analizirano je dvanaest uzoraka suvog voća, sedam u pojedinačnom pakovanju i pet uzoraka u sastavu voćne mešavine (tabela 1). Svi proizvodi uzorkovani su u beogradskim trgovinama i pijacama.

Sve supstancije korišćene u određivanju (HCHO, NaOH, H₂SO₄, NaHSO₃, Na₂HgCl₄, p-rozanilin hidrohlorid) bile su p.a. čistoće.

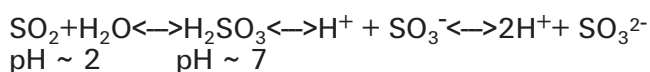
Određivanje sadržaja sulfita u ispitivanim uzorcima izvršeno je na osnovu oficijelne metode AOAC 963.20 (AOAC 2002). Postoji više oficijelnih metoda za određivanje sumpor-dioksida zavisno od vrste namirnica [13-17]. Prema literaturnim podacima najčešće primenjivana je Monier-Williamsova metoda, koja je u optimizovanoj formi prihvaćena i od strane FDA (Food and Drug Administration). Kolorimetrijska metoda sa p-rozanilinom je oficijalna za određivanje rezidualnog sumpor-dioksida u suvom voću, ima zadovoljavajuću tačnost i preciznost, a preporučena je i za druge vrste namirnica, kao alternativa Monier-Williamsovoj metodi u slučaju da postoji mogućnost interferencije [18].

U uzorcima koji sadrže sulfite postoji dinamička ravnoteža između različitih formi četvorovalentnog sumpora, čija raspodela zavisi od pH vrednosti sredine. Bisulfit (HSO₃⁻) preovla-

Tabela 1. Podaci o analiziranim uzorcima suvog voća

Uzorak	Zemlja	Podaci sa deklaracije	Vrsta pakovanja
1. Suvе kajsije	Turska	Suvе kajsije	pojedinačno
2. Suvі ananas	Tajland	Suvі ananas	pojedinačno
3. Suvе smokve	SCG	Suvа smokva	pojedinačno
4. Suvа jabuka	Kina	Suvа jabuka	pojedinačno
5. Suvі grožđe	Grčka	Suvі grožđe	riofuz
6. Suvе smokve	Turska	Suvе smokve	riofuz
7. Suvі ananas	Tajland	Ananas u kockicama	riofuz
8. Suvе banane Suvі ananas Suvа jabuka Suvа papaja Suvі kokos	Nema podataka	Mešavina suvog voća	zajedničko pakovanje (mešavina)

dava pri pH vrednostima oko 7, dok se sumpor-dioksid pretežno javlja pri niskim pH vrednostima (pH oko 2).



Ukratko, metoda određivanja zasniva se na uzastopnom delovanju natrijum-hidroksida i sumporne kiseline na usitnjen i homogenizovan uzorak, pri čemu dolazi do konverzije svih formi sulfita u bisulfit, koji zatim u reakciji sa formaldehidom stvara stabilan kompleks hidroksimetil-sulfonat. Nakon toga, ovaj kompleks sa rastvorom p-rozanilin hidrohloridom daje obojeni proizvod čija se apsorbancija meri na talasnoj dužini od 550 nm. Kvantitativno određivanje radi se metodom kalibracione krive (r²=99,58, CV u toku jednog dana je iznosio 5.2%).

REZULTATI I DISKUSIJA

Neželjena dejstva sulfita ograničavajući su faktor njihove primene i Joint WHO/FAO Expert Committee on Food Additives (JECFA) je 1974. godine ustanovio vrednost prihvatljivog dnevnog unosa (PDU) za sulfite koji iznosi 0,7 mg/kg telesne mase, odnosno 49 mg za odraslu osobu čija telesna masa iznosi 70 kg i 21 mg za dete telesne mase 30 kg. Ovu vrednost je 1994. godine prihvatila Evropska komisija za hranu, a Direktivom Evropskog parlamenta 95/2/EC [19] definisane su hemijske forme sulfita koje se nalaze na listi dozvoljenih aditiva i ustanovljene maksimalne dozvoljene količine (MDK) za sulfite,

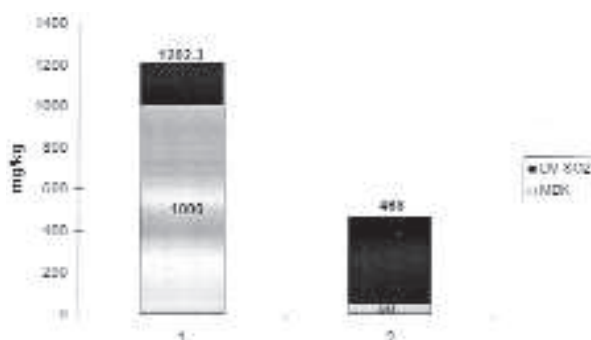
zavisno od vrste namirnica, izražene u mg/kg ili mg/l SO₂. Ova direktiva, takođe, nalaže zemljama članicama obavezu da se ustanovi sistem praćenja upotrebe i unosa aditiva. U našoj zemlji aditivi koji se smeju koristiti u procesima proizvodnje, prerade, čuvanja namirnica regulisani su Pravilnikom o kvalitetu i uslovima upotrebe aditiva u namirnicama [9], koji je u saglasnosti sa evropskom regulativom. Različite hemijske forme sulfita nalaze se na pozitivnoj listi aditiva ovog Pravilnika, i to: sumpor - dioksid (E220), natrijum - sulfit (E221), kalijum - sulfit (E226), natrijum - hidrogen - sulfit (E222), kalijum - hidrogensulfit (E228), kalcijum - hidrogensulfit (E227), natrijum - metabisulfit (E223) i kalijum - metabisulfit (E224). Pravilnikom su takođe definisane i MDK vrednosti za rezidualni sumpor-dioksid koji se može naći u pojedinim vrstama namirnica.

S obzirom da se sumpor-dioksid često koristi za konzervisanje voćnih prerađevina, a da retko podleže rutinskoj laboratorijskoj kontroli, u ovom radu analizirano je dvanaest uzoraka voća na sadržaj ovog aditiva. Među uzorcima bilo je osam različitih vrsta voća (tabela 1). Sedam ispitanih uzoraka su nabavljeni kao monokomponentni proizvodi (sastojali su se samo od jedne vrste voća), a jedina analizirana mešavina suvog voća sastojala se od pet različitih vrsta voća. Svi uzorci kupljeni su na beogradskom tržištu.

Naša ispitivanja su pokazala da sušeno voće predstavlja značajan izvor rezidualnog sumpor-dioksida. Podaci o količini sulfita, izraženoj kao količina sumpor - dioksida u mg/kg, prikazani u tabeli 2, pokazuju da se njihov nivo u uzorcima suvog voća kreće u širokom opsegu od nedetektibilnih količina (u oba ispitana uzorka suvog ananasa i jednom od dva analizirana uzorka suvih smokvi), do vrednosti od preko 1800 mg/kg u analiziranom uzorku suvog grožđa. U sedam od devet ispitanih uzoraka u kojima je detektovano prisustvo SO₂, njegova količina bila je ispod MDK

Tabela 2. Sadržaj rezidualnog sumpor-dioksida u analiziranim uzorcima i odstupanja od deklariranih vrednosti

Uzorak (n)	Uzorak	Sadržaj SO ₂ (ug/kg)	MDK SO ₂ (mg/kg)	Deklarisane vrednosti SO ₂ (mg/kg)	Procenat odstupanja od deklarirane vrednosti (%)
1	Suve kajsije	1442,4	2000	150	367
2	Suvi ananas	0	500	100	0
3	Suve smokve	0	2000	nema podataka	-
4	Suve jabuke	375,9	600	nema podataka	-
5	Suve grožđe	1847,3	2000	nema podataka	-
6	Suve smokve	605,7	2000	nema podataka	-
7	Suvi ananas	0	500	100	0
8	Suve banane	1202,3	1000		
9	Suvi ananas	149,7	500		
10	Suve kajsije	1291,4	2000	150	153,8
11	Suve papaje	115,8	500		
12	Suvi kokos	488	50		



1 - uzorak suvih banana; 2 - uzorak suvog kokosa
DV SO₂ - dobijena vrednost za sadržaj SO₂

Slika 1. Prikaz prekoračenja vrednosti za MDK kod dve vrste voća u sastavu mešavine suvog voća

vrednosti za tu vrstu namirnice, a u dva uzorka, uzorku suve kajsije i suvog kokosa, oba u sastavu mešavine suvog voća, određene količine SO₂ bile su iznad MDK vrednosti (slika 1) i to prekoračenje u procentima iznosi redom 20,23% i 836%. Ovako veliko prekoračenje MDK vrednosti može biti posledica činjenice da su ovi uzorci bili u sastavu mešavine u kojoj pojedine komponente imaju visoke vrednosti dozvoljenih količina sumpor-dioksida, a s obzirom da se sulfiti zadržavaju na površini, postoji mogućnost da je deo sulfita sa voća u kojem je dozvoljen visok nivo sumpor-dioksida prešao na komponente za koje je postavljena niža MDK. Na osnovu sadržaja sumpor-dioksida nađenog u pojedinim vrstama voća i njihovom procentnom udelu u voćnoj mešavini izračunata je prosečna količina SO₂ u voćnoj mešavini i ona je iznosila 680,7 mg SO₂/kg. To znači da bi dnevni unos ove namirnice morao da se limitira na 72 g za odrasle i 30,8 g za decu da se ne bi prekoračio prihvatljiv dnevni unos (PDU) za sulfite, i to uz uslov da je ova namirnica jedini izvor sulfita u toku dana. MDK vrednosti za suve kajsije i suvo grožđe iznose 2000 mg SO₂/kg i vrednosti dobijene analizom, redom 1442,4 i 1847,3 mg SO₂/kg, bile su niže od postavljenih vrednosti. Maksimalni dnevni unos ovih namirnica, u skladu sa prihvatljivim dnevnim unosom za sulfite, iznosio bi 34 g i 26,5 g za odrasle osobe i 14,5 g i 11,4 g za decu.

Nakon određivanja količine sulfita u uzorcima sledeći cilj bio je da se dobijene vrednosti uporede sa vrednostima deklariranim na samim uzorcima. Deklarisanje prisustva aditiva regulisano je Pravilnikom o deklarisanju i označavanju upakovanih namirnica [20] i svi aditivi u količinama većim od 10 mg kg⁻¹ moraju biti deklarirani na proizvodu. Na deklaraciji mora da se naznači prisustvo svih aditiva, to znači i SO₂, imenom ili E brojem, dok za količinu SO₂ ne postoji obaveza deklariranja i ta odluka se prepušta proizvođaču. Sadržaj SO₂ je bio deklarisan u osam od ukupno dvanaest pojedinačnih analiziranih uzoraka. U uzorcima sa deklariranim sadržajem SO₂, deklarirane vrednosti su bile višestruko manje od vred-

nosti koje su eksperimentalno određene. Odstupanja su se kretala od 10-1000% (tabela 2).

Poštovanje svih propisa o načinu korišćenja sulfita u namirnicama je posebno važno zbog toga što kod 5% bolesnika sa astmom konzumiranje namirnica sa sulfitima dovodi do pogoršanja simptoma bolesti u različitoj meri, od blagih do životno ugrožavajućih simptoma anafilaktičkog šoka, a kod dece ovaj procenat je viši i iznosi 20-30%. Nepovoljno delovanje kod dece uglavnom se pripisuje hiperreaktivnosti usled inhalacije oslobođenog sumpor - dioksida [6], mada tačan mehanizam nije poznat. Najnoviji podaci ukazuju i na doznu zavisnost, tj. postojanje praga za ovakvu vrstu hiperreaktivnosti [21]. Iz tog razloga važno je da se zakonom propisane MDK vrednosti poštuju, ali i da prisustvo sulfita bude jasno deklarirano. Na taj način preosetljive osobe mogu da izbegavaju namirnice koje sadrže sulfite.

ZAKLJUČAK

Suvo voće predstavlja grupu namirnica koja je veoma zastupljena u ishrani svih starosnih grupa potrošača, široko dostupna na tržištu, a konzumira se u većim količinama u zimskom periodu, u vreme posta i pri primeni posebnih dijetetskih režima, a koristi se uglavnom bez dalje obrade.

Zbog ekstremne upotrebe sulfita u suvom voću, proizvođači bi trebali da izrade plan kontrole sadržaja sulfita, naročito ukoliko se sirovine za proizvodnju namirnica dobijaju iz zemalja u kojima ne važi zakonska regulativa koja važi i u našoj zemlji.

Prisustvo sulfita, izražen kao SO_2 , mora biti deklarisan na proizvodu u skladu sa vazećim pravilnikom, ako on iznosi više od 10 mg SO_2 /kg odnosno 10 mg SO_2 /l proizvoda. Ovo je naročito važno za osobe koje su preosetljive na sulfite ili spadaju u rizičnu populaciju i koje bi trebalo da izbegavaju ove proizvode.

Analiza sadržaja rezidualnog SO_2 u uzorcima suvog voća sa beogradskog tržišta ukazala je na potrebu uvođenja stalne i redovne kontrole ovih proizvoda zbog nađenog prekoračenja količine ovog aditiva i zbog njegove neadekvatne deklarisanosti.

BIBLIOGRAFIJA

[1] Davidson MP, Juneja VK, Branen JK. Antimicrobial agents. In: Branen AL, Davidson MP, Salminen S,

- Thorngate III JH, editors. Food additives. 2nd ed. New York: Marcel Dekker; 2002; 598-601.
- [2] Ough CS. Sulfur dioxide and sulfites. In: Davidson PM, Branen AL, editors. Antimicrobials in foods. 2nd ed. New York: Marcel Dekker; 1993;137.
- [3] Watson DH, editor. Food chemical safety Volume 2: Additives. Cambridge: Woodhead Publishing; 2002.
- [4] Taylor SL, Higley NA, Bush RK. Sulfites in foods: uses, analytical methods, residues, fate, exposure assessment, metabolism, toxicity, and hypersensitivity. Adv Food Res 1986; 30:1-76.
- [5] FDA. Sulfiting agents; revocation of GRAS status for use on fruits and vegetables intended to be served or sold raw to consumers. Fed. Reg 1986; 51(131):25021.
- [6] Settiane GA. Adverse reactions to sulfites in drugs and foods. J Am Acad Dermatol. 1984; 10:1077-80.
- [7] Przybilla B, Ring J. Sulfite hypersensitivity. Hautarzt. 1987; 38:445-8.
- [8] Leclercq C, Molinaro MG, Piccinelli R, Baldini M, Arcella D and Stacchini P. Dietary intake exposure to sulphites in Italy-analytical determination of sulphite-containing foods and their combination into standard meals for adults and children. Food Addit Contam 2000;17:979-89.
- [9] Pravilnik o kvalitetu i uslovima upotrebe aditiva u namirnicama i o drugim zahtevima za aditive i njihove mešovane. Sl. List SCG br. 56/2003.
- [10] Di Lullo G, Adoriso S, Quattrucci E. L'anidride solforosa negli alimenti di origine animale. Biologia Oggi. 1987; 3-4: 127-34.
- [11] Wedzicha BL. Chemistry of sulphur dioxide in foods. New York: Elsevier Applied Science Publishers; 1984.
- [12] Horwitz W, editor. Official methods of analysis of the association of official analytical chemists. 16th ed. Washington DC: AOAC; 2002.
- [13] Splittoesser DF, Mattick LR. The storage life of refrigerated grape juice containing various levels of sulfur dioxide. Am J Enol Vitic 1981;32:171-3.
- [14] McFeeters RF, Barish AO. Sulfite analysis of fruits and vegetables by high-performance liquid chromatography (HPLC) with ultraviolet spectrophotometric detector. J Agric Food Chem 2003;51:1513-17.
- [15] Warner CR, Daniels DH, Joe FL JR, Fazio T. Reevaluation of Monier-Williams method for determining sulfite in food. J Assoc Off Anal Chem 1986;69:3-5.
- [16] Lawrence JF, Chadha RK. Determination of sulfite in foods by headspace liquid chromatography. J Assoc Off Anal Chem 1988;71:930-33.
- [17] Lawrence JF, Chadha RK, Menard C. Comparison of three liquid chromatographic methods with FDA optimized Monier-Williams method for determination of total sulfite in foods. J Assoc Off Anal Chem 1990;73:77-9.
- [18] Su YC, Taylor SL. Sulphite analysis of food ingredients: false positive responses with butter flavourings in the optimized Monier-Williams method. Food Addit Contam. 1995;12:153-6.
- [19] European Communities, European Parliament and Council Directive No. 95/2/EC of 20 February on additives other than colours and sweeteners for use in foodstuffs. Official Journal, No. L61,1995; 1-40.
- [20] Pravilnik o deklarisanju i označavanju upakovanih namirnica. Sl. List SCG br 4/2004.
- [21] Vally H, Thompson PJ. Role of sulfite additives in wine induced asthma: single dose and cumulative dose studies. Thorax 2001;56:763-9.

BIBLID: 0018-6872, 46 (2005), 3-4, P. 51-55

Residual levels of total sulphur dioxide in dried fruit samples from Belgrade market

A. Konić-Ristić, S. Šobajić

Institute of Bromatology,
Faculty of Pharmacy, University of Belgrade

Summary: Sulphiting agents have been used in food production for centuries. Sulphites are added to food as antimicrobial, antibrowning agents or antioxidants. Their use became an issue of concern when certain sensitive individuals exhibited adverse reactions to sulphite residues in foods. Sulphites also exert a number of different anti-nutritive effects. Like other ingredients, sulfites must be declared in the ingredient statement. Among all sulphite-containing foods, the highest contributors to the dietary intake are dried fruits and wine. The aim of this work was to determine residual levels of total sulphur dioxide in dried fruit samples in order to examine the risk of exceeding the Acceptable Daily Intake (ADI) for sulphites by consuming this type of food. The other scope of the study was to investigate compliance with food labeling in order to insure consumer protection. The determination was performed on all samples by colorimetric para-rosaniline method, according to the official method of analysis of AOAC 963.20 (AOAC 2002). Twelve different samples of dried fruit were analyzed. Results showed that dried fruit is very rich source of sulphites. The range of residual sulphur-dioxide was very large, from non-detectable levels (in three samples) to 1847.3 mgSO₂/kg. In ten of twelve samples SO₂ levels were under national Maximum Permitted Level (MPL). SO₂ content was above MPL in dried bananas sample and dried sweet coconut. Just eight of twelve fruit samples had label declarations of sulfite content but the determined levels of sulfites were significantly above the declared levels.

Key words: sulphur dioxide, dried fruit, MPL.