

Sülfidler ve Gıda Katkı Maddesi Olarak Kullanılması

F. Esra Güneş ✉

Marmara Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Fakültesi, Beslenme ve Diyetetik Bölümü, İstanbul

Geliş Tarihi (Received): 09.05.2014, Kabul Tarihi (Accepted): 27.06.2014✉ *Yazışmalardan Sorumlu Yazar (Corresponding author): fegunes@marmara.edu.tr (F.E. Güneş)*

☎ 0 216 399 00 00 📠 0 216 399 62 42

ÖZET

Sülfidler, gıda teknolojisinde çeşitli amaçlar doğrultusunda kullanılan gıda katkı maddeleridir. Bu amaçlar, enzimatik olmayan esmerleşme ve enzimatik esmerleşme dahil olmak üzere çeşitli reaksiyonların inhibe edilmesi, mikroorganizmaların aktivitelerinin kontrolü, zararlarının yok edilmesi, antioksidan olarak, hamurlarda indirgen ajan olarak kullanılması, ağartıcı olarak kullanılması, pH'yı kontrol etmesi ve stabilizer olarak kullanılması şeklinde sıralanabilir. Bu derlemede sülfidler gıda katkı maddesi olarak kullanımları ile ilgili bilgiler verilmektedir.

Anahtar Kelimeler: Sülfid, Gıda katkı maddesi, Gıda teknolojisi

Sulphites and their Use as Food Additives

ABSTRACT

Sulphites are food additives used in a variety of purposes in food technology. These are inhibition of various reactions including non-enzymatic browning and enzymatic browning, control of microbial activity, destruction of pests, use as an antioxidant, as a reducing agent in a dough, and as a bleaching agent, to control pH and use as a stabilizer. In this review, sulphites and their use as a food additive are presented.

Key words: Sulphites, Food additives, Food technology

GİRİŞ

Sülfidler, çok eski çağlardan günümüze kadar çeşitli amaçlar doğrultusunda kullanılmıştır. Eski Yunanlılar, evlerini dezenfekte etmek amacıyla, Romalılar ve Mısırlılar şarap kaplarının sanitasyonunda SO₂ buharlarından yararlanmışlardır. Sülfidler, 1664 yılının sonlarına doğru koruyucu olarak kullanılmaya başlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda ilk olarak, elma şaraplarının depolandığı fiçi ve mataralar sülfitle muamele edilmiştir. Bu tarihsel süreç içerisinde, 1921 yılında Sodyum bisülfid, 1930 yılında sodyum sülfid ve 1939 yılında sodyum-potasyum bisülfid gıda katkı maddesi olarak kullanılmıştır [1]. Sülfidler kullanım öncelikle şarap ve biracılıkta başlamış, bunları alkol içermeyen meyve suları ile kurutulmuş meyve-sebzeler takip etmiştir. Gıdalarda yaygın olarak

kullanımı, çok miktarda fonksiyonel etki ve az miktarda toksik etki göstermesinin tespit edilmesinden sonra olmuş ve kullanım oranı hızla artmıştır.

Sülfidli maddeler terimi, genel olarak SO₂ gazı ya da hidrojen sülfidin sodyum, potasyum ve kalsiyum tuzları (bisülfid), disülfid (metabisülfid) veya sülfid iyonlarını kapsamaktadır. Bunların hepsi, gıdalarla reaksiyona girdikten sonra, verilen pH, iyonik güç ve nonelektrolit konsantrasyonunda, aynı iyonik ya da iyonik olmayan türlere dönüştükleri için kimyasal yönden birbirlerine benzer yapıdadır [2].

Renksiz bir gaz halinde olan kükürt dioksit, basınç altında -10°C'de tutularak sıvı hale geçer. Bu özelliğinden dolayı suda gaz olarak çözünerek daha çok bitkilerdeki hastalık etmenlerini ve zararlıları yok

etmede kullanılır. Sodyum sülfidin (Na_2SO_3), beyazla sarımsı kahverengi veya açık pembe tonları arasında bir rengi vardır. Bir gramı 4 mL suda çözünür, alkolde de çözünebilmektedir. Potasyum sülfid (K_2SO_3), beyaz, kokusuz ve granül haldedir. Bir gramı 3.5 mL suda çözünmektedir. Sodyum bisülfid (NaHSO_3), beyaz, kristal ve toz haldedir, kükürt dioksitinin kokusunu taşır. Bir gramı 3.5 mL soğuk suda, 2 mL sıcak suda ve 70 mL alkolde çözünür. Potasyum bisülfid (KHSO_3), sodyum metabisülfid ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$), potasyum metabisülfid ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$), sodyum bisülfid ile karakteristik özelliklere sahip olup, NaHSO_3 'den farklı olarak alkolde çözünmezler. Sülfidler suda çözüldüklerinde, sülfür asidi (H_2SO_3), bisülfid iyonu (HSO_3^-) ve sülfid iyonu (SO_3^{2-}) oluştururlar [3]. Kuru sülfid tuzları veya sulu sülfid solüsyonları hava ile temas ettiğinde veya asit ortamda bulduklarında sülfür dioksit gazı açığa çıkar. Saklama sürecindeki oksidasyon, özellikle nem oranı yüksek olduğunda, kuru sülfid tuzlarından elde edilen sülfür dioksit miktarını azaltmaktadır (4). Birleşik ve serbest sülfid formları arasında bir denge bulunmaktadır. Sülfidin bileşik formları, serbest sülfid için bir kaynaktır. Sülfidlerin aktivasyonu, serbest sülfidlere bağlıdır [1].

Alkali ortamda sülfür asidi, sülfid, bisülfid ve metabisülfidleri verir. Sulu çözeltilerde, sülfidlerin inorganik formları dengededir. Bunlardan herhangi birinin konsantrasyonunun değişimi ise pH'ya bağlıdır [5]. Yüksek pH'da, SO_3^{2-} sülfid iyonu en etkin durumda iken, düşük pH'da, H_2SO_3 sülfür asidi en etkindir. Orta pH düzeyinde, HSO_3^- bisülfid iyonu en etkin durumda olup, pH 4'de etkinliği maksimum seviyeye ulaşır. pH 4 ve daha düşük seviyede sülfür asidinden sülfür dioksit (SO_2) oluşur [1].

Tablo 1. Çeşitli pH'larda SO_2 'nin ulaştığı maksimum düzeyler [1].

pH	Serbest SO_2 (%)
1.0	86.0
2.0	37.0
2.5	16.0
3.0	6.0
4.0	0.5

Sülfidler, çeşitli besin öğeleri ile reaksiyona girerler. Aldehitler, ketonlar, redüklenmiş şekerler, doymamış organik bileşikler, kararmaya neden olan karbonil ara ürünleri, proteinler ve antosiyaninler bunlardan birkaçıdır [6]. Bu reaksiyonun süresi; pH, ısıya, sülfid konsantrasyonuna ve gıda öğesinin çeşidine bağlıdır. Sülfidler, aldehit ve ketonlarla kolay reaksiyona girer ve ilk ürünleri hidroksisülfonatlardır [1, 7]. 0-60°C arasındaki ısı değişimlerinde, asetaldehit hidroksisülfonatin stabilitesi etkilenmezken, piruvit asit hidroksisülfonat, çok fazla çözünme gösterir. Sülfidler, glikoz gibi yükseltgen şekerlerle de reaksiyona girmekte ve şeker hidroksisülfonatları oluşturmaktadır. Sülfid ve glikoz arasındaki reaksiyon, pH 7'de, çok hızlı olmasına rağmen, çözünme çok fazladır ve serbest formdaki sülfidin çoğunluğu ortamdan ayrılmaktadır. Reaksiyonun hızı, pH 4-5'de düşmekte, çözünme yavaşlamakta, ortamda bileşik formlar artmaktadır. Reaksiyonun, pH

2'de çok yavaş olmasından üründe değişme olmamaktadır gelmemektedir [1].

Sülfidler, şaraplarda bulunan antosiyaninler ve diğer fenollerle reaksiyona girer. Sonuçta oluşan sülfid-antosiyanin kompleksi stabil değildir, asidik ortamda ayrışır. Bu yüzden kırmızı şarapta titrimetrik metotla, serbest SO_2 'ye bakıldığında, gerçek olmaya yüksek değerler verebilir. Sülfidler, serbest linolenik asit ve mısır yağındaki doymamış yağ asitlerinin oksidasyonuna neden olur ve bu tamamen bir serbest radikal mekanizmasıdır. Sülfidler, rat karaciğerinde lipid peroksidasyonu oluşturur. Yapılan çalışmalarda bisülfidlerin, tekli ve çoklu doymamış yağ asitlerindeki çifte bağlarla direkt olarak reaksiyona girdiği gösterilmiştir. Bu reaksiyon, E vitamini ve bütillenmiş hidroksitoluen ile inhibe edilir [1].

SÜLFİTLERİN GIDA ENDÜSTRİSİNDE KULLANIM ALANLARI

Sülfidler, gıdalarda doğal olarak bulunmaktadır. Gıdalar, sülfürlü aminoasitler, sülfatlar, sülfidler ve sülfidleri kapsayan sülfür içerikli öğeleri ihtiva ederler. Fermente ortamda oluşan sülfidler, bira mayasının sülfid üretme kabiliyetinden dolayı, bira ve şarapta doğal olarak bulunmaktadır. Metionin ve sisteinden de oluşabilen sülfid, H_2S ve diğer sülfid bileşiklerine dönüşebilse de bu durum, bira ve şarapta organoleptik olarak istenmemektedir. Bira üzerinde yapılan bir çalışmada, dışarıdan sülfid eklenmediği ve doğal olarak oluşan sülfid ortamdan uzaklaştırıldığında, sonuçta total SO_2 artığının düzeyi 0.2-11 ppm oranında saptanmıştır. Birada sülfid artıklarının çoğu bileşik durumdadır. Şarapta normal üretim bitiminde, 15-125 ppm serbest SO_2 artığı tespit edilmiştir. Şaraptaki SO_2 miktarı, fermentasyonda oluşan sülfid bağlayan öğelerin miktarına göre değişir. Bunlar, serbest SO_2 miktarının kontrol altında tutulmasını sağlar [1].

Şarapta bulunan SO_2 , antosiyaninler, piruvik asit ve 2-ketoglutarik asitle birleşir. Sülfidin asetaldehitte yaptığı bileşik, fonksiyonel bir etki göstermez. Eğer ortamda asidite yüksekse sülfid, piruvik asitle birleşir. Bu bileşiğin çözünme oranı ise çok düşüktür. Sonuçta, bu iki bileşik, şaraptaki toplam SO_2 'nin analitik konsantrasyonunu arttırmaya katkıda bulunurken, aktif SO_2 'nin miktarını etkilememektedir. SO_2 'nin 2-ketoglutarik asitle oluşturduğu bileşik, çözünebilir bir yapıda olup, şaraptaki serbest ve aktif SO_2 'nin bir deposu olarak görülebilir. Şarap yapımı sırasında SO_2 'nin eklenmemesi, son ürünlerdeki SO_2 miktarının az olmasını sağlayacaktır [5].

Gıdalara eklenen sülfidlerin miktarı, büyük oranda, gıdanın kimyasal yapısına, kullanılan işlemin tipi ve süresine, saklama şartlarına, saklamanın uzunluğuna, paketlemenin çeşidine ve katkının düzeyine bağlıdır. Sülfidler gıdaya ilave edildikten sonra sülfata oksitlenebilir, asidik pH'ya sahip gıdalarda SO_2 buharlaşabilir. Sadece küçük bir kısmı serbest, inorganik sülfid olarak artakalır. Örneğin, tatlı bisküvi hamuruna eklenen sülfidin %63'ü un bileşimleriyle

reaksiyon verir, %30'u sülfata oksitlenir ve %0.2'den daha az miktarı serbest, inorganik sülfid olarak geriye kalır. Çilek reçelinde, eklenen sülfidin %98.5'i pişirme esnasında ya SO₂ olarak buharlaşır ya da reçelin içeriğindeki maddelerle reaksiyona girer. İnorganik sülfid halinde %1.5'den daha az oranda bulunur.

Çeşitli gıdalarda, aerasyon-oksidasyon metoduyla, serbest SO₂ ve total SO₂ düzeyleri belirlenmiştir. Örneğin, serbest SO₂ yüzdesi, beyaz şarapta %2.3, konsantre portakal suyunda %22.3, melasta %14.8, mısır nişastasında %34.4, donmuş soyulmuş karideste %32.3'tür. Wedzicha tarafından, sülfidin, kurutulmuş lahanaya ve havuçtaki durumu değerlendirilmiştir. Sülfitle muamele edildikten sonra lahanada geriye kalan sülfid yüzdesi %28.9, sülfata okside olan ise %8.7'dir. %29'u ise hidroksi sülfonatlar ve S-sülfonatlar, %34.3'ü C-sülfonatlarından oluşmaktadır. Lahanaya eklenen sülfidin çoğunluğunun serbest, inorganik sülfid olarak bulunmasının nedeni, ağartılma işleminin pH 9-10'da gerçekleştirilmesidir. Havuçta ise geride kalan sülfid %3, sülfite okside olan miktar %10'dur. Bununla birlikte, %81'ini hidroksisülfonatlar ve S-sülfonatlar, %5'ini C-sülfonatlar oluşturmaktadır [8, 9]. Karideste, sülfidin çoğu kabukta birikir. Sülfid, soğuk suda eritildikten sonra hipoklorit solüsyonunda yıkama ile ortamdaki uzaklaştırılır. Karidesin kasında, %1.25'lik bisülfite batırıldıktan sonra, 2°C ısıdaki depoda, 10 gün bekletildiği zaman hiç sülfid kalmadığı, 15 gün bekletildiğinde ise sadece kabukta %11.7 oranında sülfid bulunduğu bildirilmiştir [1].

Gıdalardaki sülfidin miktarının belirlenmesindeki ilk kritik adım, salamura solüsyonundaki sülfidin emilim miktarı veya üretim aşamasında gıdada oluşan sülfid miktarının tespit edilmesidir. Kurutulmuş meyvelerde absorbe edilmiş SO₂'nin miktarı, salamura solüsyonunun sülfid miktarına, solüsyonda bekleme süresine ve pH'ya bağlıdır. SO₂ emilimi, pH 2.5'ta, pH 4.5'tan daha fazla olmaktadır. Üzümde sülfitletme, depolama ve taşıma esnasında, paketin içine SO₃ buharı verilerek gerçekleştirilir. Kabın atmosferinde bulunan SO₂, 3 haftada kaybolur. Üzümde kalan sülfid düzeyi ise, paketleme tipi ve ısıya bağlı olarak 17-40 ppm arasında değişmektedir.

İkinci önemli faktör, üretim basamaklarında, ortamın şartlarına göre sülfidin oluşumudur. Gıdadaki sülfidin düzeyi şu durumlarda değişebilir: 1. Ürün ısı ile muamele edildiğinde, ürünün pH'ı 4'den daha aşağıya düştüğü zaman sülfid, SO₂ gazı halinde ortamdaki uzaklaşır. 2. Asit içermeyen ürünlerdeki sülfidlerin çoğu sülfid bileşiklerine dönüşür. 3. Şaraplar, buğday unundan yapılan hamurlar gibi gıdalarda sülfid, sülfata okside olur. 4. Salamura sülfid solüsyonları ile ürün muamelesinde, geriye kalan sülfid miktarı daha az miktardadır. Buna örnek olarak maraschino kirazı verilebilir [1].

Üçüncü adım ise sülfid miktarına depolama şartlarının etkisidir. Depolama, ürünlerdeki serbest SO₂ ve inorganik sülfid miktarını daima azaltmaktadır. Kırmızı şaraptaki SO₂ miktarının depolama esnasında

kaybolması, şarapta bulunan O₂ miktarı ile ilişkilidir. Kurutulmuş patatesteki sülfidin %46-68'i, 25°C'de 24 hafta süren bir depolama sonucunda kaybolmaktadır. Kurutulmuş kayısıda, SO₂ kaybı paketleme tipine bağlıdır. Hava geçirgenli paketlemede, geçirgen olmayandan daha fazla kayıp olmaktadır. Hava geçirgenli paketlemedeki kaybın bir kısmı, sülfata oksitlenme ile oluşur. Kurutulmuş kayısıda, 25°C'de 48 hafta depolama sonucu sülfidin %50-80'i kaybolur. Kurutulmuş elmada ise SO₂ kaybı, depolama derecesine bağlıdır. 1°C'de, 400 günlük depolamada, SO₂ kaybı olmadığı halde, aynı süre zarfında 38°C'de sülfidin %80'i kaybolduğu saptanmıştır [1,10]. Ambalajda, sülfid düzeyi etkileyebilmektedir. Plastik şişelerden sülfid kaybı olabileceken oysa cam şişeler sülfid kaybını önler gibi görünmektedir [11].

Son adım ise, gıdadaki sülfid düzeyine hazırlamanın etkisidir. Sülfitlemiş Tayland şehriyesi pişirildiğinde, total SO₂ düzeyinde %70 oranında azalma meydana gelmektedir. Sonuç olarak, üretim, depolama ve hazırlama aşamalarında, gıdalarda artakalan sülfid düzeyinde azalma olduğu tespit edilmiştir [1].

Gıda ve içeceklerin içeriğindeki sülfid belirlenmesinde titrimetri, iyodimetri, flow injection analysis (FIA) gibi farklı metotlar kullanılmaktadır [12]. Gıdalarda bulunan sülfidin analizi için kullanılan metotlardan en yaygın ve geçerli olarak kabul edileni, Manier-Williams metodudur. Bu metot, toplam sülfid miktarını ölçer. Serbest SO₂'nin analizi için en yaygın metot, iyodometrik titrasyonu içeren Ripper metodudur [1, 13, 14].

Sülfidler, gıda katkı maddeleri olarak gıda teknolojisinde çeşitli amaçlar doğrultusunda kullanılır. Bu amaçlar, mikroorganizmaların kontrolü, mikroorganizmaların aktivitelerinin inhibe edilmesi ve zararlarının yok edilmesi, çeşitli enzimatik reaksiyonların, enzimatik olmayan esmerleşme ve enzimatik esmerleşme dahil olmak üzere, baskılanması, antioksidan olarak kullanılması, hamurlarda indirgeyici ajan ve ağartıcı olarak kullanılması, pH'yı kontrol etmesi ve stabilizatör olarak kullanılması şeklinde sıralanabilir. [1, 15,16].

Enzimatik olmayan kararma, çoğunlukla, kahverengi polimerik pigmentler ve karbonil ara ürünlerini içeren çeşitli reaksiyonlar sonucu oluşur. Örnek olarak, aminoasitler, redüklenen şekerler ve şekerlerin karamelizasyonu arasında geçen reaksiyonlar verilebilir. Sülfidler, enzimatik olmayan kararmada, karbonil ara ürünleri ile reaksiyona girebilme yeteneğinden dolayı, kontrol edici olarak kullanılır [1]. Sülfidlerin bu reaksiyonları önleyebilmesinin temel nedeni, sülfid iyonunun nükleofilik reaktivitesidir [9].

Sülfidlerle karbonillerin oluşturduğu bazı ürünler, diğerlerine nazaran daha kararlıdır. Sülfidler, dikarbonillerle reaksiyona girerek, askorbik asit-glisin reaksiyonlarındaki kahverengi pigmentlerin oluşumunu geciktirirler. Askorbik asit-glisin reaksiyonları, meyve sularında mevcut olan tipik bir durumdur. Sülfidler, beyaz üzüm suyu, bazı sirke

çeşitleri, pektin, hindistan cevizi, kurutulmuş patates, kurutulmuş sebze ve meyveler ve şarapların renginin değişmesi, kararması veya solmasının kontrol edilmesi amacıyla kullanılır. Ayrıca, ticari karamelizeasyon işlemlerinde ve şeker pancarından şeker üretiminde, pancar suyunun renginin oluşmasında kullanılır [1,13].

Sülfidler ve SO₂, polifenol oksidaz, askorbat oksidaz, lipoksigenaz, peroksidaz gibi enzimleri içeren, birçok enzimatik reaksiyonda inhibe edici olarak rol oynar. Özellikle polifenol oksidaz enziminin inhibe edilmesi, enzimatik kahverengileşmenin kontrolü açısından önemlidir. Polifenol oksidaz, mono ve ortodifenollerin kuinonlara oksidasyonunu katalize eder. Kuinonlar ise kahverengi pigmentleri oluştururlar. Sülfidler, enzimatik kararma reaksiyonu esnasında karbonil ara ürünleri ile ilişkiye girerek, ara ürünlerin katıldığı ve kahverengi pigmentlerin olduğu reaksiyonları önlemektedir [15].

Örneğin sülfidler, kuinonla bileşik yaparak kuinonun oksidasyon, sikluzasyon gibi bütün reaksiyonlarını önler. İkinci bir adım olarak, sülfidler, ancak redükte edici ajanlar olarak, kuinonların askorbik asit kullanılarak orijinal fenollere geri dönüş reaksiyonunun ilerlemesinde etkin rol oynar ve askorbik asit oksidaz enzimi tarafından askorbatın oksidasyonunu engeller. Bu reaksiyonda sülfidin kullanım düzeyi, substrata bağlı olarak değişir. Sadece trozin gibi monofenoller bulunduğu zaman, düşük sülfid düzeyleri etkindir. Patates, karides bu durum için en iyi örneklerdir. Difenollerle reaksiyona girdiği zaman ise sülfidlerin yüksek konsantrasyonları gereklidir [1].

Karideslerde, bir çeşit polifenol oksidaz enzimi olan trozinaz enziminin oluşturduğu oksidasyon sonucu yüzeyde siyah noktalar belirmektedir. Bu olaya kısaca "karides melanosis" adı verilir. Karidesler avlandıktan hemen sonra dondurulmaz ya da pişirilmezse, trozinaz enzimi aktif halde kalarak bu reaksiyonları katalize eder. Siyah nokta oluşumunu önlemek için karidesler %1.25'lik NaHSO₃ çözeltisine 1 dakika süre ile daldırılır ve sonuçta karidesler yaklaşık 100 ppm toplam sülfid içerir [17, 18]. Enzimatik kararmanın inhibisyonu, salad bar çeşitleri, yeşil salata, kesilmiş meyveler için oldukça önem taşır. Sülfidler, enzimatik kararmanın önlenmesi için, kabuğu soyulmuş patates, dilimlenmiş patates, kesilmiş elma ve diğer hamur işlerinde kullanılan meyveler, taze mantar ve üzüm için daima kullanılmaktadır [1,13].

Sülfidler, askorbatın, askorbik oksidaz ve diğer enzimler tarafından oksidasyonunu önlemektedir. Askorbik oksidazın aktivasyonundan dolayı, askorbatın düzeyi azaldığı zaman, bitki dokularında yumuşama (maserasyon) gözlenir. Askorbatı koruma amacıyla sülfidler, patates, bal kabağı, karnıbahar, domates ve yeşil ile kırmızıbiber ürünlerinde kullanılır. Sülfidler, depolama esnasında, sebzelerin lezzetinin kaybolmasına neden olan lipoksigenazı inhibe eder. Sülfidler tarafından üzüm suyundaki anaerobik

bakteriyel fermentasyon inhibe edilebilir. Bu inhibisyon, şarap üretiminde oldukça önemlidir.

Sülfidler, çeşitli gıdaların üretiminde görülen bakterilerin inhibisyonunda önemli bir rol oynar. Sülfidler üretimde, içkinin demlendirilmesi sırasında bakteri gelişimini, mısırın nişastaya dönüşmesini kolaylaştıran ıslatılma aşamasında, meyve suyu üretimi için kullanılan meyvelerin çürümesini önler. Seçici antimikrobial ajan olarak sülfidler; küfler, laktik asit bakterileri ve asetik asit bakterilerini daha çok inhibe eder [1]. Sülfidlerin antimikrobial etkinliğinde bir kaç önemli faktör bulunmaktadır. Bunlardan ilki, pH'dır. Sülfidin antimikrobial etkinliği sağlayan aktif formu, sülfür asidi (H₂SO₃)'dir ve düşük pH, bu formun aktivitesini artırır. Özellikle de 3.7'den düşük olmak üzere, düşük pH'nın bakteri gelişimini inhibe ettiği kabul edilir [1, 19, 20].

Potasyum metabisülfid (PMB) bisküvi ve salam gibi pH >3 olan bazı gıdalarda, SO₂ varlığında, koruyucu madde olarak kullanıldığına, mikrobiyal inhibisyonun düşük olması beklenmektedir [21]. Bununla birlikte, asit ortam, ürünlerden SO₂'nin buharlaşmasına neden olarak, antimikrobial aktivite için gerekli sülfid düzeyini etkiler. İkinci ise, gıda öğeleri ile sülfidlerin oluşturduğu bileşiklerdir. Sülfidlerin antimikrobial aktiviteleri sonucunda bazı istenmeyen durumlar da ortaya çıkabilir. Örneğin, kırmızı şarapta yüksek düzeylerde bulunan SO₂, istenen molalaktik fermentasyonu inhibe eder. Bu durum, serin yerlerde üretilen şarapların asiditesini azaltır [1, 22]. Sülfidler, ekovirus tip7, koksaki virus tip A9, polivirüs tip 1 gibi bazı enterovirüsleri de inhibe eder [13].

Sülfidlerin antioksidatif etkinlikleri kapsamında, lezzet kaybını meydana getiren karotenoidlerin ve esansiyel yağ asitlerinin oksidasyonunu önler. Burada, lezzet yönünden istenmeyen oluşumlara neden olan oksidatif değişiklikleri inhibe eder.

Sülfidler, hamurun gluten fraksiyonundaki disülfid bağlarını kırma yolu ile bisküvit, kraker, pasta, donmuş pizza hamuru ve tart hamurunun üretiminde aktivite gösterirler. Hızlı hidrasyon, tanenin yumuşaması ve nişastanın ekstraksiyonunu kolaylaştıran mısırın ıslatılması esnasında ise protein matriksinin parçalanmasını sağlar. Sülfidler bu olayda, proteinin disülfid bağlarını indirger. Pektinin çeşitli kaynaklardan ekstraksiyonunu, SO₂, pektinin depolimerize edilmesini sağlayarak düzenler. Sülfidler, Maraschino kirazı ve buzlu meyvenin üretiminde kullanılan kirazın, ağartılmasında rol oynar. Portakal, limon ve greyfurt kabuğunun yarı şeffaf duruma gelmesi, sülfid salamurasında oluşturulur. Sülfidler, pektinin ve nişastanın ağartılmasında kullanılırlar [15].

Sülfidler, bir üründe, ikinci bir faydanın oluşturulması amacı ile kullanılır. Örneğin, sülfidler, mısır nişastasının ekstraksiyonunu kolaylaştırmanın yanı sıra ek olarak mikrobiyal gelişmeyi önler. Alkali ortam oluşturarak da, pancar şekeri suyunun kaynamasını sağlamakla beraber sudaki renk oluşumunu kontrol eder [1].

Sülfidler, karsinojenik mitotoksinleri, özellikle, aflatoksin B1 ve G1'i etkisiz hale getirirler. Mısırdaki bulunan aflatoksin B1'in tamamen yıkılması için, 72 saat, %10'luk bisülfitle muamele edilmelidir. Sütte kendiliğinden oluşan aflatoksin M1'in de yok edilmesinde sülfidler kullanılmaktadır [1]. Burroughs, mikotoksin patulinin SO₂ tarafından yıkımlandığını göstermiştir. Elma suyu ve şarabındaki 15 ppm patulinin yokedilebilmesi için 2000 ppm SO₂'nin kullanılması gerekir. Bira yapımında, malta bulunan N-nitrozodimetilamin(NDMA)'nin oluşumu, sülfid ilavesi ile kontrol altına alınır. Malt hulasası, 30 mg/kg SO₂ içerdiğinde, 10 mg/kg NDMA içerir. SO₂ miktarı azaldıkça, NDMA'nın miktarı gittikçe artmaktadır. Kahvenin mutajenliği ise, 200 ppm civarındaki sülfid tarafından engellenmektedir [13].

KULLANIM DÜZEYLERİ ve TOKSİSİTESİ

Yapılan çeşitli taramalar sonucunda, sülfidin günlük alım miktarı, 60 kg olan birey için, ortalama 43 mg/g olarak kabul edilmiştir [1]. Diyetle Sülfidlere maruz olma durumu, Gıda Katkı Maddeleri (CCFA) Kodeks

Komitesi'nin (Codex Alimentarius Komisyonu, 2007a) talebi üzerine Komite tarafından değerlendirilmiştir. Komitenin on yedinci toplantısında, Komite olarak günlük sülfidlerin kabul edilebilir alım miktarı kükürt dioksit cinsinden 0-0.7 mg/kg olarak kabul edilmiştir. Sülfidler çeşitli gıda bileşenleri ile tepkimeye girer ve bazıları işleme ve depolama sırasında kaybolur, sülfidlerin kullanım düzeyleri için ürünün raf ömrü boyunca etkili bir kalıntı düzeyinin sağlanması açısından belirli bir miktar belirlenemeyebilir ve bir gıdada kalan son konsantrasyonu yansıtmıyor olabilir [13, 23].

Ulca'nın Türkiye'de yaptığı çalışmada tahıl ürünleri, dondurulmuş gıdalar, meyve suları ve pürelerin hiçbirinin 10 mg/kg üzerinde sülfid içermediği, bununla birlikte, incelenen tüm kuru kayısı örneklerinin Türk Gıda Kodeksindeki 2000 mg/kg olan üst sınırı yaklaşık %40 aşan düzeyde sülfid içerdiği gösterilmiştir [24]. Birçok işlevi olması nedeniyle, Sülfidlerin çeşitli katı ve sıvı gıdalarda kullanımına izin verilmiştir. Komitenin izin verdiği miktarlar Tablo 2'de özetlenmiştir.

Tablo 2. Kodeks GSFA, Avrupa Birliği (AB) mevzuatı ve ulusal mevzuata göre sülfidlerin Maksimum Seviyeleri [23]

Mevzuat/Ülke	Sülfidlerin miktar aralığı (mg/kg veya mg/L)	Spesifik gıda kategorilerinde sülfidlerin en yüksek düzeyleri (mg/kg veya mg/L)
Codex GSFA ^a	Kuru 15–500 Sıvı 50–200	1000 kuru meyvede 350 üzüm şarabı ve aromatik alkollü içecekler
Avrupa Birliği ^b	Kuru 20–800 Sıvı 20–200	2000 kuru meyvede 350 limon suyunda
Avustralya ve Yeni Zelanda ^c	Kuru 10–1000 Sıvı 25–400	2000 konserve meyve ve sebze; 3000 kuru meyve sebze, diğer meyve ve sebzeden imal edilen ürünler
Brazilya ^d	Kuru 20–200 Sıvı 40–350	1500 kuru üzümde 3000 konsantre yüksek pulplu kaju elme suyu
Kore Cumhuriyeti	Kuru 20–900 Sıvı 150–350	2000 kuru meyvelerde; 5000 kurutulmuş rendelenmiş kabakta

^aCurrent Codex GSFA (Codex Alimentarius Commission, 2007b); ^bEuropean Commission (1995); ^cAustralia New Zealand Food Standards Code, Standard 1.3.1—Food Additives (Food Standards Australia, New Zealand, 2008); ^dBrazil National Law on Food Additives (Government of Brazil, 1988a, 1988b, 2002).

SONUÇ

Yukarıda derlenen bilgilere dayanılarak aşağıdakilerden biri ya da daha fazlasının yapılması ülkelerin her biri ve gıda sanayi tarafından düşünülmelidir:

- Daha düşük olan Kodeksin belirlediği düzeylerin ulusal mevzuata uyumlaştırılması;
- Eylemde etkin ulusal değerleri uygulamak;
- Önemli katkı sağlayan sülfidlerin kullanıldığı bazı uygulamalarda, koruyucu olarak alternatif metotlar ortaya koyan araştırmaların teşvik edilmesi
- Güvenli alternatif çözümlerin mevcut olabileceği gıdalarda sülfidlerin kullanımının azaltılması için harekete geçirilmesi.

KAYNAKLAR

- [1] Taylor, S.L., Higley, N.A., Bush, R.K., 1986. Sulfites in foods: Uses, analytical methods, residues, fate exposure assessment, metabolism, toxicity and hypersensitivity. *Advances in Food Research* 30: 1-75.
- [2] Wedzicha, B.L., 1992. Chemistry of sulphiting agents in food. *Food Additives and Contaminants* 9: 390-97.
- [3] Saldamlı, İ., 1985. Gıda Katkı Maddeleri ve İngrediyenler, H.Ü. Ankara, 70-71.
- [4] Fan, A.M., Book, S.A., 1987. Sulfite hypersensitivity: A review of current issues. *Journal of Applied Nutrition* 39(2): 71-81.
- [5] Rajagopalon, K.U., 1988. Molybdenum: An essential trace element in human nutrition. *Ann.Rev.Nutr.* 8: 401-427.

- [6] Quattuocci, E., Masci, V., 1992. Nutritional aspects of food preservatives. *Food Additives and Contaminants* 9: 236-240.
- [7] Bu, L., Xing, Y., Yu, H., Gao, Y., Jiang, J., 2012. Comparative study of sulfite pretreatments for robust enzymatic saccharification of corn cob residue. *Biotechnology for Biofuels* 5: 87.
- [8] Vandevijvere, S., Temme, E., Andjelkovic, M., De Wil, M., Vinkx, C., Goeyens, L., Van Looco, J., 2010. Estimate of intake of sulfites in the Belgian adult population. *Food Additives and Contaminants* 1072-1083.
- [9] Wedzicha, B.L., Bellion, I., Goddard, S.J., 1991. Inhibition of browning by sulfites. In "Nutritional and Toxicological Consequences of Food Processing". Plenum Press, New York, 217.
- [10] Türkyılmaz, M., Tağı, Ş., Özkan, M., 2013. Changes in chemical and microbial qualities of dried apricots containing sulphur dioxide at different levels during storage. *Food and Bioprocess Technology* 6(6): 1526-1538.
- [11] Bold, J., 2012. Considerations for the diagnosis and management of sulphite sensitivity. *Gastroenterol. Hepatol. Bed. Bench.* 5(1): 3-6.
- [12] Pundir, C.S., Rawal, R. 2013. Determination of sulfite with emphasis on biosensing methods: a review. *Anal. Bioanal. Chem.* 405: 3049-3062.
- [13] Taylor, S.L., Bush, R.K., 1986. Sulfites as food ingredients. *Food Technol.* 47-52.
- [14] Taylor, S.L., Bush, R.K., Busse, W.W., 1985. The sulfite story. *Assoc. Food Drug off Quart. Bull* 49:185-193.
- [15] Taylor, S.L., Bush, R.K., Nordlee, J.A., 2009. Sulfites, Food Allergy: Adverse Reactions to Foods and Food Additives, Fourth Edition, Blackwell Publishing Chapter 29.
- [16] Randhawa, S., Bahna, S.L., 2009. Hypersensitivity reactions to food additives. *Curr. Opin. Allergy Clin. Immunol.* 9: 278-283.
- [17] McEvily, A.J., Mengar, R., Otwell, S., 1991. Sulfite alternative prevents shrimp melanosis. *Food Technol.* 45(9): 80-88.
- [18] Bonerba, E., Ceci, E., Bozzo, G., Pinto, A., Tantillo, G., 2013. Analysis of the sulphite content in shrimps and prawns. *Italian Journal of Food Safety* 2:18.
- [19] Bartowsky, E.J., 2009. Bacterial spoilage of wine and approaches to minimize it. *Letters in Applied Microbiology* 48(2): 149-156.
- [20] Nardi, T., Corich, V., Giacomini, A., Blondin, B., 2012. A sulphite-inducible form of the sulphite efflux gene SSU1 in a *Saccharomyces cerevisiae* wine yeast. *Microbiology* 156: 1686-96.
- [21] Corte, L., Roscini, L., Zadra, C., Antonielli, L., Tancini, B., Magini, A., Emiliani, C., Cardinali, G., 2012. Effect of pH on potassium metabisulphite biocidal activity against yeast and human cell cultures. *Food Chemistry* 134: 1327-1336.
- [22] Osborne, J.P., Edwards, C.G., 2007. Inhibition of malolactic fermentation by a peptide produced by *Saccharomyces cerevisiae* during alcoholic fermentation. *International Journal of Food Microbiology* 118: 27-34.
- [23] Leclercq, C., Donne, C.L., Toledo, M.C.F., 2009. Sulfites: Assessment of Dietary Exposure, Sixty-ninth meeting of the Joint FAO/WHO, Expert Committee on Food Additives (JECFA) Safety evaluation of certain food additives, WHO Food Additives Series:60, World Health Organization, Geneva.
- [24] Ulca, P., Öztürk, Y., Senyuva, H.Z., 2011. Survey of sulfites in wine and various Turkish food and food products intended for export, 2007-2010. *Food Additives and Contaminants: Part B: Surveillance* 4(3):226-230.
-