

Kükürt Dioksit ve Gıdalarda Kullanılması

Doç. Dr. Fevzi KELEŞ

A. Ü. Ziraat Fakültesi T.Ü.T. Bölümü — ERZURUM

ÖZET

Gıdaları kükürtlemenin geçmişi çok eskilere uzanmaktadır. Kükürtleme maddeleri başta meyve ve sebzelerin kurutulması olmak üzere, reçel, marmelat ve benzeri ürünlere işlenecek meyvelerin taze olarak muhafazasında ve şarapçılıkta yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Kükürtleme maddeleri denince, kükürt dioksit (SO_2) ve kullanıldıkları şartlar altında kolayca SO_2 ye dönüşebilen, potasyum bisülfid ($KHSO_3$), potasyum metasülfid ($Na_2S_2O_5$), sodyum bisülfid ($NaHSO_3$), sodyum metabisülfid ($Na_2S_2O_5$) ve Sodyum sülfid (Na_2SO_3) anlaşılmaktadır. Gıdaların doğal yapılarında da kükürt içeren bileşikler vardır. Kükürtleme maddeleri enzimatik ve enzimatik olmayan esmerleşmenin kontrolünde etkili enzim inhibitörü, antioksidan ve indirgen, mikroorganizmaların kontrolünde ise antimikrobiyal madde olarak yarar sağlamaktadırlar. Gıda işlemede kullanılan kimyasal maddelere karşı gelişen tepki çerçevesinde, özellikle fazla kükürdün astımliılar üzerindeki olumsuz etkileri de görüldükten sonra gıdalardaki kükürt dioksit düzeylerinin azaltılması yolları araştırılmaktadır.

GİRİŞ

Kükürtlü bileşikler en eski gıda katkı maddeleridir. Romalılar zamanında şarapçılıkta kullanılan kap ve ekipmanın dezenfeksiyonunda kükürtlü maddelerden yararlanıldığı kaydedilmektedir. Birçok gıdanın doğal yapısında da kükürt içeren bileşikler bulunmaktadır.

Kükürtlü bileşikler, esas itibariyle enzimatik ve enzimatik olmayan esmerleşmeyi kontrol etmek, antimikrobiyal etki sağlamak, antioksidan ve indirgen özelliklerinden yararlanmak amacıyla gıdalara katılmaktadırlar. Çok yönlü, etkili ve ucuz oluşlarından ötürü çoğu kez alternatifsizdirler. Özellikle enzimatik esmerleşmenin kontrolünde kükürtleme en etkili uygulama olarak görünmektedir.

Kükürtleme maddeleri başta kurutulmuş meyve ve sebzeler olmak üzere çok sayıda gıdada kullanılmaktadırlar. Genelde kullanım sınırı % 0.01-0.2 SO_2 olmakla beraber, tüketim anında gıdalardaki miktarları konusuna yeterli ve güvenilir bilgiler bulunmamaktadır. Katılan kükürtleme maddelerinin büyük bir kısmı gıdalardaki ilgili bileşiklerle reaksiyonuna girerek sülfid katılma ürünleri ya da birleşik sülfid formları denliyen maddelere dönüşmekte, daha az kısmı ise serbest inorganik kükürt formları halinde kalmaktadır. Genelde gıdalardaki birleşik sülfid formları hidrosülfonatlıdır. Kimyasal açıdan kükürt dioksit SO_2 molekülünü belirtmekte ise de, gıdalarla bağlantılı olarak «kükürt dioksit» terimi, SO_2 , hidrojen sülfid daha doğrusu bisülfid (HSO_3^-), sülfid (SO_3^{2-}) ve disülfid ($S_2O_5^{2-}$) iyonlarının karışımına ad olmaktadır. Gıdalara katılan SO_2 dışındaki değişik kükürtlü bileşikler, yani potasyum bisülfid ($KHSO_3$), potasyum disülfid ($K_2S_2O_5$), sodyum sülfid (Na_2SO_3), sodyum bisülfid ($NaHSO_3$) ve sodyum disülfid ($Na_2S_2O_5$) kolayca SO_2 ye dönüşebildiğinden ve gıdalarda kükürt SO_2 olarak tayin edildiğinden, kükürtleme maddeleri yasal düzenlemelerde de kükürt dioksit (SO_2) ortay terimiyle ifade edilmektedir. Gerçekte, gıdalardaki serbest SO_2 miktarı katılan kükürtlü bileşik formlarında bağımsız olarak pH, konsantrasyon ve su aktivitesine göre değişir. Farklı iyonik inorganik formların toksikolojik açıdan etkilerinin de benzer olduğu belirtilmektedir (Taylor ve ark., 1986; Wedzicha, 1987).

Sulu çözeltilerinde kükürt dioksitin, kolayca sülfüroz asit (H_2SO_3) meydana getirdiği, alkali ile muamelede sülfüroz asitin SO_3^{2-} , HSO_3^- ve $S_2O_5^{2-}$ 'ler (metabisülfid) verdiği, çok düşük pH'larda H_2SO_3 'ün hakim olduğu, pH, 4'ün altına düşmedikçe SO_2 gazının oluşmadığı kaydedilmekte ise de (Taylor ve ark., 1986), sulu ortamlarda SO_2 'nin serbest ve gaz SO_2 formunda bulunduğu, H_2SO_3 'ün önemsiz olduğu, seyreltik sistemlerde gıdalarda karşılaşılan pH ara-

lığında (pH 3-7) HSO_3^- iyonunun baskın olmasına karşılık, kurutmada olduğu gibi su aktivitesinin düşmesine paralel olarak oluşan konsantrasyon sistemlerinde pH 7 sınırında $\text{SO}_3=$ iyonunun önemli olabildiği belirtilmektedir (Wedzicha, 1987).

Öte yandan, fazlasının kötü koku ve tat olarak kendini hissettirmesi, B₁ (tiyamin) vitaminini parçalaması, metal ekipmana koroziv etki yapması, koyu renkli ürünlerin renklerini açması ve matlaştırması ve nihayet sağlık açısından endişelere yol açması gıdalarda kükürt dioksit kullanımının olumsuz yönleridir. (Anon, 1986; Taylor ve ark., 1986).

Bu derlemede gıdalarda kükürt dioksit kullanımıyla sağlanan faydalar, kükürt dioksitin gıdalardaki durumu ve kükürt tayinindeki güçlükler ile sağlık-kükürt ilişkisi incelenmektedir.

KÜKÜRT DİOKSİTİN GIDALARDA KULLANILMASI

Kükürtlemede kullanılan 6 kükürt bileşiği GRAS statüsündedir. Potasyum sülfite (K_2SO_3) ve sülfüroz asit (H_2SO_3) GRAS değildir ve karamelin işlenmesinde bunlara özel olarak izin verilmektedir. Birkaç istisna (şarap, glukoz şurubu) dışında ABD'de gıdalarda kükürt kullanımında şimdiye kadar katı sınırlamalar koyulmamıştır; ancak kükürtleme maddelerinin GRAS durumları incelemeye alınmıştır. Değişiklik beklenmektedir. En çok sodyum bisulfite ve kükürt dioksit kullanılmaktadır. Etlere ve diğer tiyamin kaynağı sayılan gıdalarda kükürtleme maddelerinin kullanılmasına izin verilmiştir (Taylor ve ark., 1986). Bizde Gıda Katkı Maddeleri Yönetmeliğinde sodyum metabisulfite ve kükürt dioksit «antimikrobiyal» maddeler, koruyucular sınıfında yer verilmekte, kullanılacakları mamul adı ve en yüksek kullanım sınırları belirtilmektedir. On kadar ürünün adı geçmektedir (Anon., 1988).

Katkı maddesi olarak katılan kükürtlü bileşiklerden başka, gıdalarda doğal olarak sülfür amino asitleri, sülfatlar, sülfidler, H_2S ve diğer sülfidler bulunmaktadır. Bunlar ilgili enzim sistemleriyle birbirine dönüştürülmektedir. Mayalar sülfatlardan sülfite oluşturabilmektedirler. Gıdalarda koruyucu madde olarak SO_2 kullanımı 1664'lere kadar gitmekteyse de sodyum

sülfite ilk defa 1921 yılında Amerika'da şarap, bira, kurutulmuş meyve ve sebze üretimlerinde uygulamaya konulmuştur (Eschenbruch, 1974; Taylor ve ark., 1986).

Kükürt enzimatik olmayan esmerleşmeyi, karbonil grubu ara ürünlerle reaksiyona girmek ve bunların esmer pigmentlere dönüşümünü bloke etmek suretiyle önlemektedir. İndirgen şekerler, basit karboniller, dikarboniller ve alfa, betadoymamış karboniller başlıca karbonil olan ürünlerdir. Kurutulmuş ürünlerde serbest kükürt bileşiklerinin azalması, sayılan bu maddelerle reaksiyon sonucu kükürdün katılma ürünlerine (hidroksisülfonatlara) dönüşmesinden kaynaklanmaktadır (McWeeny ve ark., 1974). Şeker hidroksisülfonatları en kararsız, buna karşılık alfa, beta - doymamış karbonillerle oluşanlar en kararlı birleşik sülfite bileşikleridir. Kurutulan patateslerde esmerleşmenin sülfitlerle kolayca önlenmesi oluşan hidroksisülfonatların kararlı oluşlarıyla ilgilidir. Meyve sularında durum tersinedir ve esmerleşme geçici olarak önlenmektedir (Wedzicha, 1984).

Kükürt dioksit ve diğer sülfidler, polifenol oksidaz, askorbat oksidaz, lipoksigenaz, peroksidaz ve kotaktörü tiyamin olan enzimlerin başlattığı reaksiyonların inhibitörleridirler. Mekanizma bütünüyle aydınlatılmamışsa da etki doğrudan enzimleri inhibe etmek, ara ürünlerin esmer pigmentlere dönüşümünü bloke etmek, ya da askorbik asite benzer biçimde bir indirgen olarak ara ürünleri geri başlangıçtaki formlarına indirmek şeklinde olmaktadır. Etkinin sürekliliği için kükürt dioksitin konsantrasyonu yeterli olmalıdır (Taylor ve ark., 1986). Sodyum metabisülfidin elmalardaki polifenol oksidaz enzimini etkili bir şekilde inhibe ettiği tesbit edilmiştir (Keleş, 1987).

Kükürtleme maddeleri, şarapçılıkta, mısırdan nişasta üretiminde, sofralık üzümün bakteri ve küf tesiriyle çürümelerinin önlenmesinde, reçel ve benzeri ürünlere işlenecek olan meyvelerin muhafazasında ve kurutulmakta olan meyve sebzelerde mikrobiyal gelişmenin kontrolünde antimikrobiyal maddeler olarak kullanılmaktadırlar. Sülfidler asetik asit ve laktik asit bakterileri yanında değişik küflere karşı antimikrobiyal etki göstermelerine karşılık, mayalara fazla zarar vermemeleri fermen-

tasyonun arzu edilen yönde ilerlemesi bakımından önem taşır. En etkili antimikrobiyal sülfid formu pH 5'in altında bulunabilen H_2SO_3 'tür. Serin iklim bölgelerinde üretilen kırmızı şaraplarda malolaktik fermentasyonu inhibe etmesi kükürdün şarapçılıkta arzu edilmediği özel bir durumdur (Morris ve ark., 1979).

Kükürtleme maddeleri, bisküvi, kraker ve kurabiye gibi fırıncılık ürünlerinin hamurlarının ve dondurularak saklanan hamurların olgunlaştırılmalarında, pektin üretiminde, turunçgil kabukları ve şeker pancarı şirasının renginin ıslahında, mikotoksinlerin belli ölçüde tahribinde ve diğer birçok alanda kullanılmaktadırlar (Joslyn ve Braverman, 1954; Hagler ve ark., 1983).

KÜKÜRTLÜ BİLEŞİKLERİN GIDALARDAKİ DURUMU

Gıdalara katılan kükürtleme maddeler aldehitler, ketonlar, indirgen şekerler, doymamış organik bileşikler, esmerleşme reaksiyonlarındaki ara ürünler, proteinler ve antosiyaninleri içine alan birçok gıda bileşeni ile kolayca reaksiyona girer ve «hidroksisülfonatlar» genel adıyla bilinen sülfid katılma ürünlerini oluştururlar. Ortamda inorganik serbest kükürt formları da vardır. Sülfidlerin serbest ve bileşik formları arasında bir denge söz konusudur. Ayrışabilir birleşik sülfid bileşikleri serbest sülfid deposu olarak iş görürler. Bu nedenle gıdalara katılan miktar, tüketiciye ulaşıncaya kadar yeterli, ancak sağlık açısından zararsız serbest kalıntı (rezidüyel) SO_2 seviyesi devam ettirecek şekilde ayarlanmalıdır. Nitekim haşlama aşamasında meyve ve sebzelere katılan kükürt dioksit'in yaklaşık % 50 sinin kurutma işleminde kaybolduğu tesbit edilmiştir (Wedzicha, 1987). Serbest kükürt denince serbest veya dönüşlü bağlı kükürt anlaşılmalıdır. Bunlar gaz halinde veya sulu haldeki SO_2 , HSO_3^- , SO_3^{2-} ve $S_2O_5^{2-}$ iyonları ile Monier-Williams destilasyon işlemi sırasında veya sistemin pH sinin yükseltilmesiyle hidroksisülfonatların bazılarında serbest hale geçebilen kükürt dioksitten ibarettir. Oysa, alfa, beta - karbonillerin sülfidlerle verdiği katılma ürünleri olan C-sülfonatlar ve sülfidlerin disülfid bağlarını kırmasıyla oluşan S-sülfonatlar dönüşsüz birleşik kükürt formlarıdır. Asit ortamlarda S-sülfonat-

lar hidrolize olarak tiol ve hidrojen sülfata parçalanırlarsa da bunlar sürbest kükürt bileşiği değildirler (Wedzicha, 1987).

Sülfidler görünüşte tiamin, askorbik asit, B_{12} ve K vitaminleriyle de reaksiyona girebilmektedirler. ABD'de tiamin kaynağı olan et ve diğer ürünlerde kükürtleme maddelerinin yasaklanmasının nedeni budur. Tiamin ve askorbik asitle reaksiyon ürünleri geriye dönüşsüzdür. Buna karşılık B_{12} ve K vitaminleri fazla zarar görmemektedirler. Diğer yandan sülfidlerin bulunduğu ortamlarda beta-karoten, şartlara bağlı olarak ya oksidasyondan korunmakta ya da sülfidlerin başlattığı lipid peroksidasyonu ile oluşan serbest radikallerle parçalanmaktadır (Taylor ve ark., 1986; Wedzicha, 1987).

Gıdalara katılan kükürtleme maddelerinden kaynaklanan sülfid katılma ürünlerinin genelde serbest kükürt bileşiklerinden fazla olmasının beklenebileceği, ancak bunun gıdadan gıdaya değiştiği belirtilmekte, katılan sülfidlerin hepsinin serbest olduğu kükürtlenmiş marul örnek gösterilmektedir (Taylor ve ark., 1986).

Bütün bunlardan anlaşıldığına göre, gıdalardaki sülfidlerin durumu son derece karmaşıklık arz etmektedir. Kalıntı SO_2 ile ilgili birçok araştırma yapılmasına karşılık, gıdalardaki sülfidlerin durumunu ve akıbetini, katıldığı andan itibaren uğradığı değişiklikleri, buna etki eden faktörleri sistematik olarak inceleyen araştırmaların -ki bunlar radyoizotop kükürtle yapılan araştırmalarda - sayısı birkaçı geçmemektedir.

Sülfidlerin gıdalardaki durumunu belirleyen kritik faktörler dikkate alınmadan gıdalarla alınan kükürt dioksit miktarları hakkında yeterli bilgiye sahip olunamaz. Daldırma çözeltilerinden veya kükürtleme odasının atmosferinden SO_2 'nin absorpsiyonu, tabiatıyla buna tesir eden konsantrasyon, süre sıcaklık, pH ve ürünün olgunluğu ile değişir. İşleme muameleleri ki pH 4'un altındaki gıda ortamlarında kükürt SO_2 gazı halinde kaybolma eğilimindedir, özellikle ısıtma ile bu kayıp hızlanmaktadır. Buna karşılık asitsiz gıdaların işlenmesi sırasında sülfidlerin çoğu sülfonatlara dönüşmektedir. Özellikle hamurda ve şarapta belki de enzim sistemlerinin etkisiyle birkısım sülfid sülfata dönüşmektedir. Sülfidler daldırma çözeltileriyle uygulandığında bir kısmının yıkanıp gitmesi de

söz konusudur. Depolanan gıdaların kükürt durumu depolama süre ve sıcaklığına göre değişim göstermektedir. Son olarak, gıdaların, tüketim için hazırlanmaları sırasında bünyelerindeki kükürtlü bileşik bilançosu değişmektedir. Tüketicinin maruz kaldığı kükürtdioksit seviyelerinin ortaya konulmasında bu son safha da önemli olmasına karşın, bu konuda pek araştırma yapılmamıştır (Gökçe, 1970; Taylor ve ark., 1986).

Gıdalardaki kükürt bileşiklerinin durumunun ortaya konulmasında kullanılan kükürt tayin metodları değişik yönlerden eleştirilmektedir. Uygulamada daha çok total SO_2 tayini yapılmakta, toplam birleşik kükürt formlarının düzeyini belirlemek gerektiğinde serbest SO_2 de tayin edilerek bunun totalden farkı alınmaktadır. Yaygın uygulamada toplam SO_2 asidik distilasyona dayanan Monier-Williams metoduyla tayin edilmektedir. Halbuki bu destilasyonda bazı birleşik formları ayrışmamakta, hatta aşırı alkali ile ekstraksiyona dayanan işlemlerle bile çok stabil birleşik formlardan SO_2 açığa çıkarılamamaktadır. Sonuçta birleşik organik sülfid formları gerçekte olandan daha az seviyede görünmektedir. Serbest SO_2 birleşik sülfid formlarının ayrışmasını azaltan asidik şartlarda kükürdün iyodu indirgemesine dayanan iyodometrik titrasyonla tayin edilmektedir. Bu metodun çoğu gıdada serbest SO_2 tayini için uygun ve yeterli olmadığı belirtilmekte, daha uygun metodların geliştirildiği kaydedilmektedir (Mitsuhashi ve ark., 1979; Taylor ve ark., 1986).

Görünüşe bakılırsa, kükürtleme işlemi, gıdanın işlenmesi, depolanması ve tüketime hazırlanması kalıntı serbest SO_2 miktarını büyük ölçüde düşürmektedir. Ayrıca, birleşik kükürt formları olan sülfonatların asit mide şartlarından pek etkilenmeden geçerek ince barsakta emildiği, çok stabil olanlarının ise belki de hiç emilmeden atıldığı, organik kükürt formlarının serbest inorganik formlardan daha az toksik olduğu iddiaları (McWeeny ve ark., 1974; Taylor ve ark., 1986; Wedizioha, 1987) dikkate alındığında, sülfid-sağlık endişelerinin haklı olarak vücuda alınan serbest inorganik sülfidler üzerinde yoğunlaştırılması doğaldır. Bununla beraber, serbest sülfür bileşikleri yanında hidrokisisülfonatların da tek tek kimyasal ya-

pılarının ortaya konulması ve bunlarla ilgili ayrıntılı toksikolojik araştırmalar yapılmasıyla kesin hükme varılabileceği açıktır.

GIDALARDAKİ SÜLFİTLERİN SAĞLIK İLE İLİŞKİLERİ

Sülfidlerin toksik etkileri metabolizmalarıyla birlikte ele alınmaktadır. Ancak sülfid katılma ürünlerinin metabolizması ile ilgili bilgiler, serbest sülfidlerininkinden çok daha azdır.

Serbest sülfid esas itibarıyla sülfid oksidaz ile sülfata dönüşerek idrarla kolayca atılmaktadır. İnsanların günde 2400 mg kadar sülfat çıkardıkları ve bunun büyük bir kısmının (2300 mg'ının) sülfür içeren sistein ve metionin amino asitlerinden kaynaklandığı belirtilmektedir (Anon., 1975). Doğuştan sülfid oksidaz noksanlığı veya bu enzimin sonradan yeterli fonksiyon görememesi gibi durumları dışında, insan ve hayvan vücudunda normal olarak yeterli düzeyde sülfid oksidaz bulunmaktadır. Yeterli bilgi bulunmamakla beraber, sindirim kanalının şartları uygun olan bölümlerinde serbest sülfid durumuna geçebilen ve emilen birleşik sülfid formlarının da normalde serbest durumda olan sülfidler gibi metabolize olabileceklerinin beklendiği ifade edilmektedir (Taylor ve ark., 1986).

Gönüllü insanlarla yapılan denemeler, 3-4 mg/kg'dan fazla alınan sülfidin, boğaz ve midede yanmaları, baş ağrısı ve hatta kusma gibi toksik belirtiler meydana getirdiğini göstermiştir. Laboratuvar hayvanlarıyla birçok çalışma yapılmış, ancak çelişkili sonuçlar bulunmuştur. Bu çalışmalardan birinde etkisiz seviyenin 72 mg SO_2 /kg/gün olduğu tesbit edilmiş ve buna dayanarak FAO/WHO Gıda Katkı Maddeleri Ekspert Komitesi, 100 kat güvenirlilik sağlanması bakımından insanlar için 0.7 mg SO_2 /kg/gün üst sınırını belirlemiştir. SO_2 ve sülfid LD_{50} 'sinin ise 1000 mg/kg olduğu kaydedilmektedir (Taylor ve ark., 1986; Ekşi, 1988).

Son zamanlarda kükürtlü bileşiklerle bağlantısı kurulan en olumsuz etki astımlılarla ilgilidir. Astımlılar içinde özellikle kortizonlu ilaç tedavisi gören az sayıda insanın (tüm astımlıların yaklaşık % 2'si) sülfidlere maruz kaldıklarında ciddi astım nöbetlerine tutulduğu solunum güçlükleri çektiği anlaşılmıştır. Problem, Amerika'da birkaç lokantada aşırı kükürt-

lenmiş (400 - 950 ppm SO₂) marul salatası yiyen bazı kimselerde ortaya çıkan rahatsızlığın gözlenmesiyle 70'li yıllardan sonra gündeme gelmiştir. Olay tümüyle kükürtlenmiş maruldan kaynaklanıyabilir; aynı öğünde marul yanında kükürt dioksit muhtevaları yüksek olan patates çipsi, karides ve beyaz şarap alındığı varsayılırsa ekstrem bir durum söz konusudur. Bu arada, 2000 - 3000 ppm total SO₂ içeren kurutulmuş kayısı ve 180 - 250 ppm total SO₂ içeren beyaz üzüm suyu gibi gıdaları tüketen hastalar arasında da benzer rahatsızlıkların görülmesi kükürtlenmiş gıdaların olumsuz etki yönünden büyük farklılıklar gösterdiğini, gıdaların bu açıdan tek tek incelenmesinin gereğini ortaya koymuştur. Gıda tipinin sülfidlerin serbest ya da birleşik formda oluşlarına etki ettiği bilinen bir gerçektir. Duyarlılık açısından kişiler arasında da büyük farklılıklar olduğu ve en duyarlıların 3 mg SO₂ den etkilenmelerine karşın, en az duyarlılarda bu sınır 200 mg SO₂ dir. Genelde 100 ppm ve daha az total SO₂ içeren gıdaların astım reaksiyonları başlatmadığı belirtilmektedir (Anon., 1986). Son bir model çalışmada kükürdün sıgır tripsin enzimini kısmen inhibe edebildiği tesbit edilmiş olup, tripsin inhibisyonunun ciddi sindirim bozuklukları yapabildiği hatırlatılmıştır (Wedzicha, 1987).

Astım nöbetleri, başağrısı, bulantı, mide ve boğazda yanma dışında; ciltte nemlilik, soğukluk ya da kaşıntılı kızarıklıklar, takatsizlik, göğüs sıkışması, başdönmesi, tansiyon düşmesi v.b. şikâyetler ile lokantalarda yenen sülfidli gıdalar arasında bağlantıların kurulduğu durumlar vardır. Sülfidlere duyarlılığın mekanizması da tam bilinmemektedir (Taylor ve ark., 1986).

Kükürt dioksit gıdalar dışında kalabalık yerleşim birimlerindeki kirli hava, sanayi bölgeleri ve yanardağlar çevresindeki atmosferin teneffüsü ve kükürt içeren ilaçlarla da alınabilmektedir. Ülkemizde Murgul ve çevresi bakkır cevherinin işlendiği fabrikalardan atmosfere karışan SO₂ için tipik bir örnektir.

Sülfidlerin mutajenlik, teratojenlik ve karsinogenlik açısından belirli kesinleşmiş olumsuz etkileri tesbit edilmemiştir.

Mevcut bilgilerin ışığında, halihazırdaki kullanım seviyelerinde tüketicilerin büyük çoğunluğu sülfidlerden etkilenmemektedirler. Ancak, sülfite aşırı duyarlılığı olan insanların olduğu da bir gerçektir. Bazı ülkelerde (ABD) kalıntı SO₂ miktarı 10 ppm'i geçtiğinde etikette beyan edilmesi ve patates dışında kalan taze ve çiğ olarak tüketilen meyve ve sebzelerde sülfidlerin GRAS statüsünün kaldırılması düşünülmektedir. Bunun çözüm olmayacağından bahisle, sadece 10 ppm sınırının aşıldığının beyanı, sülfite duyarlı kimselerin kalıntı sülfid seviyesi yeterince düşük gıdalarla, çok yüksek olanları bilemeyeceği, mevcut metodların hassasiyetiyle bu kadar düşük seviyelerin doğrulukla belirlenemeyeceği, dolayısıyla 25 veya 50 ppm sınırının daha uygun olacağı, taze ve çiğ meyve sebzelerde sülfid yasaklaması sonucu sofralık üzüm ve mantar gibi ürünlerin muhafazasında güçlükler doğacağı, halbuki bu tip kullanımlarda kalıntı SO₂ seviyesinin çoğu kez 10 ppm'i geçmediği belirtilmektedir (Anon., 1986).

Sonuç olarak, kükürtlü bileşikler çok yönlü ve ucuz katkı maddeleridir. Özellikle enzimatik olmayan esmerleşmenin önlenmesinde bunların yerine geçebilecek bir tedbir veya kimyasal madde henüz bulunmamaktadır. İndirgen olarak kullanıldığı durumlarda askorbik asitle birlikte kullanılarak seviyesi düşürülebilir. Tüketildikleri noktada gıdaların içerdikleri toplam SO₂ ve dolayısıyla insanların gıdalardan aldıkları sülfid seviyeleri konusunda yeterli araştırmaya dayalı bilgi bulunmamaktadır. Sülfid, özellikle birleşik sülfid formlarının tayininde güçlükler vardır. Eskiler ıslah edilmeli veya yeni metodlar geliştirilmelidir. Böylece, gıdalardaki sülfidlerin durumu açıklığa kavuşturulabilir ve gerektiği kadar katılarak sağlık riski daha da azaltılabilir. Birleşik sülfidlerin (hidroksisülfonatlar) metabolizması ve dolayısıyla sağlıkla ilişkileri konusundaki bilgiler yetersizdir, bu konularda yoğunlaştırılacak çalışmalar sonucu sülfid-sağlık ilişkisi daha sağlam bir temele oturtulabilir. Kükürtlü bileşiklere aşırı duyarlı kimselerin özellikle astımılıların maruz kaldığı riski azaltmak için mevcut bilgiler gözden geçirilerek gıda üreticisi ve tüketicisinin uzlaştığı makul yasal düzenlemeler yapılabilir.

KAYNAKLAR

1. Anon, 1988. Gıda Katkı Maddeleri Yönetmeliği. Resmi Gazete, sayı : 19746.
2. Anon, 1986. Sulfites as food ingredients (IFT A Scientific Status Summary). Food Technol. 40 (6): 47-52.
3. Anon, 1975. Sulfites as food additives (IFT A Scientific Status Summary). Food Technol. 29: 117-120.
4. Elçi, A. 1988. Gıda muhafazası için kimyasal madde uygulamaları. Gıda Sanayii sayı 5: 25-31.
5. Eschenbruch, D. 1974. Sulfite and sulfide formation during winemaking—a review. Am. J. Enol. Vitic. 25: 157-161.
6. Gökçe, K. 1970. Kayıların Kükürtlenmeleri ve Kurutulmaları. A.Ü. Ziraat Fakültesi Yayınları : 405, Ankara.
7. Hagler, W.M., Jr., Hutching, J.E. ve Hamilton, P.B. 1983. Destruction of aflatoxin B₁ with sodium bisulfite : Isolation of the major product aflatoxin B₁S. Food J. Prot. 46: 295-300.
8. Joslyn, M.A. ve Braverman, J.B.S. 1954. The chemistry and technology of the pretreatment and preservation of fruit and vegetable products with sulfur dioxide and sulfites. Adv. Food Res. 5: 97-160.
9. Keleş, F. 1987. Amasya ve Golden elmalarının polifenol oksidazları üzerinde araştırmalar. III. İnhibitör çalışmaları. Doğa TU Tar. ve Or. D. 11 (1): 7-16.
10. McWeeny, D.J., Knowles, M.E. ve Hearne, J.F. 1974. The chemistry of non-enzymic browning in foods and its control by sulphites. J. Sci. Fd. Agric. 25: 735-746.
11. Mitsuhashi, Y., Hamano, T., Hasegawa, A., Tanaka, K., Matsuki, Y., Adachi, T., Obara, K., Nonogi, H., Fuke, T., Sudo, M., Ikuzawa, M., Fujita, K., Izumi, T., Ogawa, S., Toyoda, M., Ito, Y. ve Iwaida, M. 1979. Comparative determination of free and combined sulphites in foods by the modified Rankine method and flame photometric detection gas chromatography. Z. Lebensm. Unters. Forsch. 168: 299-304.
12. Morris, J.R., Cawthon, D.L. ve Fleming, J.W. 1979. Effects of temperature and SO₂ addition on quality and postharvest behavior of mechanically harvested juice grapes in Arkansas. J. Am. Soc. Hort. Sci. 104: 166, 169.
13. Taylor, S.L., Higley, N.A. ve Bush, R.K. 1986. Sulfites in foods: Uses, analytical methods, residues, fate, exposure assessment, metabolism, toxicity, and hypersensitivity. Adv. Food Res. 30: 1-76.
14. Wedzicha, B.L. 1987. Review : Chemistry of sulphur dioxide in vegetable dehydration. International Journal of Food Science and Technology 22: 433-450.
15. Wedzicha, B.L. 1984. A kinetic model for the sulphite inhibited Maillard reaction. Food Chem. 14: 173-187.