

SULFITITE JA SO₂ SEIRE TOIDUAINETES

A. Kiis, M. Reinik, K. Ilmoja, K. Kaart

SUMMARY: Determination of sulphur dioxide and sulphites in food. Sulphur dioxide and sulphites are widely used as food preservatives. They inhibit growth of moulds, yeasts and aerobic bacteria. It has been shown in toxicological experiments that these sulphur compounds may cause headache, inhibit growth, decompose vitamins thiamine and biotine and also lead to deficiency of tocoferol in organisms.

In 1998 and 1999 a monitoring project for determination of sulfites' concentrations in food was carried out in Estonia. Laboratory analyses were passed at the Tartu Department of Central Laboratory of the Estonian Health Protection Inspectorate.

In 1999 200 food samples both of domestic and imported origin were analysed.

Sulphur dioxide was removed from samples by microdistillation, analyses were carried out spectrophotometrically. Limit of determination was 5 mg/kg, measurement uncertainty 5%. Method of analysis T27-KOL used at the Tartu Department of Central Laboratory is accredited by the Estonian Board of Standards.

47 samples (24%), most of them wines and dried fruit, contained residues of sulphites. In three samples – red wine Latest Harvest Chardonnay, apricots in Amaretto sauce and marinated champignons – the violations of maximum permissible limit concentrations were found. Contents of sulphites were close to limit concentrations in some wine samples and in dried apricots.

Sissejuhatus

Sulfitid ja SO₂ (vääveldioksiid) on laialt levinud toiduainete konservandid. Nad takistavad hallitusseente, pärmide ja aeroobsete bakterite arengut. Väiksem on nende mõju anaeroobsele mikrofloorale. Ka mõningate toiduainete värvide stabiliseerimiseks töödeldakse neid gaasilise SO₂ või väävlisshappe vesilahustega ja nende sooladega. Sulfitid ja SO₂ pidurdavad värskete puuviljade, juurviljade, kartulipooltoodete ja valke sisaldavate kuivatatud toodete fermentatiivset tumenemist. Seega sulfitid toimivad ka kui valgendajad.

Sulfitite ja SO₂ jääksisaldused toiduainetes on erinevad ning sõltuvad toiduainete omadustest ja töötlemise režiimidest. Näiteks võib kuivatatud puuviljade töötlemisel gaasilise SO₂-ga SO₂-sisaldus neis algselt tõusta 1 g/kg, väävlisshappiga töödeldud kooritud kartuli SO₂-sisaldus ulatub kuni 400 mg/kg.

Sulfitite ja SO₂ toksilisuse uurijatel (Lemešek-Hodorovskaja, 1969) on eriarvamusi, kuid loom- ja inimkatsetest on selgunud, et väävliühendid tekitavad peavalu, pidurdavad organismi kasvu, täielikult lõhustavad nii toidus kui ka organismis vitamiinid – tiamiini ja biotiini. Oksüdeerimisprotsesside intensiivistamise tõttu põhjustavad väävliühendid ka tokoferooli defitsiidi organismis. Lisaainete Ekspertide Komitee (WHO/FAO) poolt välja töötatud soovitatav SO₂ päevane piirdoos (ADI) on 0,7 mg kg kehakaalu kohta. Kirjanduse andmeil (Gabovitš, Pripulina, 1987) võib organism 200 g marmelaadi, sefiiri või pastilaa söömisest saada 4 mg SO₂, 200 g sulfiteeritud toorainest valmistatud veinist – 40...80 mg. Kui arvestada väikelapse keskmiseks kehakaaluks 20 kg, siis suhteliselt ohutu SO₂ kogus on 20×0,7=14 mg/ööp. Seega 200 g marmelaadi söömine võib anda umbes kolmandiku sulfitite (4 mg) piirdoosist. Täiskasvanu keskmiseks kehakaaluks arvestatakse 60 kg, siit ööpäevane SO₂ piirdoos on 60×0,7=42 mg, mis võib olla saadud ühest klaasist veinist. Eestis antud probleemi kohta andmed seni puudusid.

Materjal ja meetodika

Põllumajandusministeeriumi tellimisel viidi 1999. a. läbi SO₂ ja sulfitite seire Tervisekaitseinspektsiooni Kesklabori Tartu osakonnas koostöös grandis uurimisgrupiga. 1999. a. on analüüsitud 200 toodet. Vaadeldavad tooted on nii kodumaist (24%) kui ka välismaist päritolu

(76%). Importtooted on pärit kõikidest suurematest Euroopa riikidest, välja arvatud Inglismaa, Taani ja mõned postsotsialistlikud riigid.

Tabelis 1 on toodud ained, mille sulfitite ja SO₂-sisaldust analüüsiti. Tabelist on näha, et uuritud 200 proovist sisaldas sulfiteid 47 proovi ehk 23,5%.

Tabel 1. Väaveldioksiidi ja sulfitite sisaldusele analüüsitud proovid
Table 1. Samples analysed for the content of sulphur dioxide and sulphites

Tootegrupp <i>Product</i>	Proove <i>No. of samples</i>	Eesti toodang <i>No. of samples of Estonian origin</i>	Importtooted <i>No. of imported products</i>	Leitud sulfitteid, proovide arv <i>No. of samples where sulphites were found</i>
Kuivatatud puuviljad <i>Dried fruit</i>	17	3	14	9
Pähklid, helbed, kuivtoiduained <i>Nuts, flakes, etc.</i>	7	1	6	0
Konservid <i>Canned food</i>	24	0	24	4
Viinamarjad <i>Grapes</i>	1	0	24	4
Kalatooted <i>Fish products</i>	13	8	5	0
Kompotid <i>Canned fruit</i>	10	0	10	1
Moosid <i>Jams</i>	12	1	11	3
Maiustused <i>Sweets</i>	6	4	2	0
Äädikad <i>Vinegar</i>	4	0	4	1
Siidrid <i>Ciders</i>	7	3	4	1
Veinid <i>Wines</i>	31	11	20	24
Joogid <i>Other beverages</i>	23	5	18	0
Joogikonsentraadid <i>Juice concentrates</i>	5	5	18	0
Mahlad, nektarid <i>Juices, nectars</i>	26	5	21	0
Muud tooted <i>Others</i>	14	2	12	3
Kokku <i>Altogether</i>	200	48	152	47

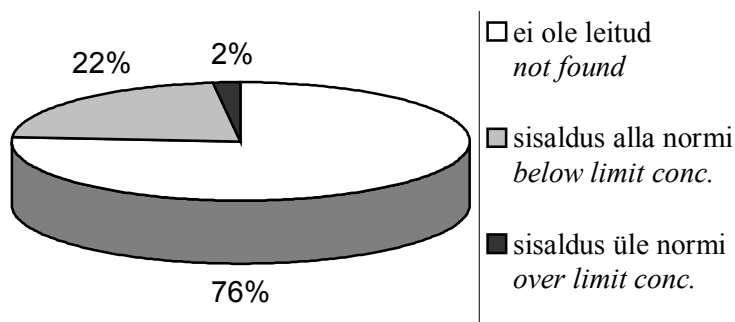
Tervisekaitseinspektsiooni kesklaboratooriumis töötati välja väaveldioksiidi ja sulfitite modifitseeritud määramismetoodika. Aluseks võeti AOAC ametlik analüüsimeetod (AOAC..., 1990) ja Soome Tollilaboratooriumi tunnustatud meetod (Sulfiitit..., 1993). Proovidest väaveldioksiidi eraldamiseks kasutati firma Eppendorff mikrodestillaatorit (Bitsch, 1998). Sulfitite määramismetod T27-KOL on tunnustatud Eesti Vabariigi Standardiameti poolt (28.12.1999, registreerimisnumber L019). Meetodi määramispiir on 5 mg/kg, mõõtemääratus 5%.

Töö käik. Väaveldioksiidi ja sulfitite eraldamiseks toiduproovist keedetakse proove mikrodestillaatoris happelises keskkonnas. Vabanev väaveldioksiid kogutakse EDTA-t sisaldavasse naatriumhüdrosiidi lahusesse. Destillaadile formaldehüüdi ja pararosaniliini lahuste lisamisel moodustub violetne kompleksühend. Saadud lahuse optilise tiheduse väärtus mõdetakse spektrofotomeetriliselt lainepikkusel 590 nm.

Tulemused ja arutelu

Ülevaate toiduainetes kasutada lubatud SO₂ ja sulfitite sisalduse summaarsetest piirnormidest ja analüüsi tulemustest annab tabel 2. Väevliühendeid on lubatud kasutada põhiliselt marjade, puu- ja köögiviljade töötlemisel ning veinide tehnoloogias. Seega on nende lisaainete sisaldus normeeritud puuviljamaitsetes limonaadides, mahlakontsentraatides, siidrites, kuivatatud puuviljades, marmelaadides, keedistes jms. ning naturaalses veinides.

Analüüsi tulemuste jaotus on toodud joonisel 1.



Joonis 1. Väeveldioksiidi ja sulfitite analüüside tulemused
Figure 1. Sulphur dioxide and sulphites, results of analyses

Diagrammilt on näha, et 76% uuritud toiduainetest ei sisaldanud väevliühendeid ja ainult 2% sisaldas neid üle normi.

Naturaalses mahlades ja nektarites ning kalakonservides ei ole SO₂ ja sulfiteid lubatud ning neid aineid antud toodetest ka ei leitud. Samuti ei sisaldanud sulfiteid ja SO₂ uuritud õuna- ja pirnisiidrid, vee baasil maitsestatud joogid (limonaadid), moosid, keedised, marmelaadid, konserveeritud herned, oliivid jmt. tooted, kuigi neis on sulfitite sisaldus mõningal määral lubatud. Minimaalselt on sulfiteid joogikontsentraatides (31...59 mg/kg) ja kahes konserveeritud sibula proovis (33...35 mg/kg) ning kahes konserveeritud šampinjoni proovis (13...174 mg/kg). Teistsugune on pilt veinides ja kuivatatud puuviljades.

Veinid. 31 analüüsitud veinist 22 ehk 71% sisaldasid rohkemal või vähemal määral SO₂ ja sulfiteid ning 9 veinimarki, põhiliselt Eesti tooted, ei sisaldanud sulfiteid üldse. Tabelis 3 on toodud suuremate väevliühendite sisaldustega veinimargid.

Veinidel on sulfitite maksimaalsed lubatud sisaldused sõltuvalt veini sordist, näiteks punastel veinidel on see 160 mg/l, valgetel veinidel 210 mg/l, puuvilja- ja marjaveinidel 260 mg/l, vahuveinidel 235 mg/l. Suure jääksuhkrusisaldusega veinide korral on vastavad normid veel mõnevõrra kõrgemad.

Nagu näha tabelist 3, sisaldavad sulfiteid suuremates kogustes importveinid – 79%. Eestis toodetud veinid moodustavad selles grupis ainult 21%, kusjuures maksimaalne sulfitite sisaldus Eesti veinides oli 55 mg/l, kuna importveinides on see näitaja 257 mg/l.

Kuivatatud puuviljad. Kokku on uuritud sulfitite ja SO₂-sisaldust 17 kuivatatud puuviljas või puuviljade segus, mis on põhiliselt Saksamaa või Türgi päritolu. Kuivatatud puuviljade eri liikides on sulfitite sisalduse lubatud piirnormid väga erinevad (tabel 2). Nii on kuivatatud aprikoosides lubatud sulfiteid 2 g/kg ja samas kuivatatud õuntes 600 mg/kg. 17 uuritud kuivatatud puuviljadest üheksa ehk 53% sisaldasid võrdlemisi suurtes kogustes sulfiteid, eriti kuivatatud aprikoosid, kuid piirnormi ületamist ei esinenud. Sulfiteid sisaldavad kuivatatud puuviljad on toodud tabelis 4.

Tabel 2. Vääveldioksiidi ja sulfitite summaarsed sisaldused uuritud toodetes

Table 2. Contents of sulphur dioxide and sulphites in analysed products

Tootegrupp <i>Product</i>	Proove <i>No. of samples</i>	Proove sulfitite sisaldusega, mg/kg <i>No. of samples containing sulphites in given range (mg/kg)</i>					Maks. sisaldus, mg/kg <i>Maximum content</i>	Norm, mg/kg <i>Limit concentration</i>	Üle normi, tk. <i>No. of samples exceeding limit conc.</i>
		<5	5–100	101–500	501–1000	1001–2000			
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Kuivatatud aprikoosid <i>Dried apricots</i>	5	0	0	0	2	3	1794	2000	0
Rosinad <i>Raisins</i>	3	1	0	1	1	0	611	2000	0
Kuivatatud ploomid <i>Dried plums</i>	4	4	0	0	0	0	<5	2000	0
Kuivatatud datlid <i>Dried dates</i>	1	1	0	0	0	0	<5	500	0
Kuivatatud banaanilõigud <i>Dried banana slices</i>	2	2	0	0	0	0	<5	1000	0
Kuivatatud pirnid <i>Dried pears</i>	1	0	1	0	0	0	43	600	0
Kuivatatud virsikud <i>Dried peaches</i>	1	0	0	1	0	0	271	2000	0
Kalatooted <i>Fish products</i>	13	13	0	0	0	0	<5	keelatud <i>not allowed</i>	0
Siidrid <i>Ciders</i>	7	7	0	0	0	0	<5	200	0
Mahlad <i>Juices</i>	12	12	0	0	0	0	<5	keelatud <i>not allowed</i>	0
Mahlajoogid <i>Juice beverages</i>	12	12	0	0	0	0	<5	20	0
Joogikonsentraadid <i>Juice concentrates</i>	5	3	2	0	0	0	59	250	0
Nektarid <i>Nectars</i>	14	14	0	0	0	0	<5	keelatud <i>not allowed</i>	0

Tabeli 2 järg / Table 2 continue

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Muud alkoholivabad joogid <i>Other light beverages</i>	11	11	0	0	0	0	<5	keelatud <i>not allowed</i>	0
Moosid <i>Jams</i>	12	8	4	0	0	0	12	50	0
Aedvili <i>Vegetables</i>	4	4	0	0	0	0	<5	seened 50, kartul 100 <i>mushrooms 50, potato 100</i>	0
Viinamarjad <i>Grapes</i>	1	1	0	0	0	0	<5	keelatud <i>not allowed</i>	0
Veinid <i>Wines</i>	31	7	15	9	0	0	257	160-260	0
Kartulitooted <i>Potato products</i>	9	6	2	1	0	0	172	kartul 400 <i>potato 400</i>	0
Pähklid, helbed, kuivtoiduained <i>Nuts, flakes, etc.</i>	7	7	0	0	0	0	<5	keelatud <i>not allowed</i>	0
Aedviljakonservid <i>Canned vegetables</i>	25	21	3	1	0	0	174	100, seemned 50 <i>100, mushrooms 50</i>	1
Puuviljakonservid <i>Canned fruit</i>	10	9	0	0	1	0	743	50, sulfititega töödeldud puuvilju sisaldavad 100 <i>50, containing sulphittreated fruit -100</i>	1
Äädikad <i>Vinegar</i>	4	3	1	0	0	0	10	170	0
Maiustused <i>Sweets</i>	6	6	0	0	0	0	<5	keelatud <i>not allowed</i>	0

Tabel 3. Suuremate sulfiti- ja SO₂-sisaldusega veinimargid
Table 3. Wines containing sulfites and SO₂

Veini liik <i>Wine brand</i>	Päritolumaa <i>Country</i>	SO ₂ - ja sulfitite sisaldus mg/l <i>Sulfites and SO₂ contents mg/l</i>
Kindzmarauli 11%	Gruusia / <i>Georgia</i>	78
Baron Kadarka 10%	Ungari / <i>Hungary</i>	135
Tonino Bianca 9%	Prantsusmaa / <i>France</i>	167
Monastõrskaja Izba	Bulgaaria / <i>Bulgaria</i>	176
Inglivein	EÜ / <i>EU</i>	100
Balanchine	Gruusia / <i>Georgia</i>	42
Cabernet Savignon	Rumeenia / <i>Romania</i>	107
Rotwein Domkeller	Saksamaa / <i>Germany</i>	144
Huttunen (punane)	Soome / <i>Finland</i>	137
Mustasõstravein	Eesti / <i>Estonia</i>	55
Latest Harvest Chardonnay	Inglismaa / <i>UK</i>	257
Casanova	Taani / <i>Denmark</i>	47
Coastline S.A.	Lõuna-Aafrika / <i>South Africa</i>	92
Lati Pats	Taani / <i>Denmark</i>	73
Magus mustasõstra	Eesti / <i>Estonia</i>	38
Õunavein Renett	Eesti / <i>Estonia</i>	35
Jahivein	Bulgaaria / <i>Bulgaria</i>	121
Šampus Elysee Dry	Soome / <i>Finland</i>	61
Šampus Sovetskoe Igristoe	Saksamaa / <i>Germany</i>	183

Tabel 4. Sulfititeid ja SO₂ sisaldavad kuivatatud puuviljad
Table 4. Sulfites and SO₂ content in dried fruits

Kuivataud puuvilja liik <i>Dried fruits</i>	Päritolumaa või firma <i>Country or company</i>	Sulfitite ja SO ₂ sisaldus mg/kg <i>Sulfites and SO₂ content, mg/kg</i>
Kuivatatud aprikoosid / <i>Dry apricots</i>	Saksamaa / <i>Germany</i>	1647
Kuivatatud aprikoosid / <i>Dry apricots</i>	Türgi / <i>Turkey</i>	1794
Kuivatatud aprikoosid / <i>Dry apricots</i>	AS Sildest / <i>Comp Sildest</i>	978
Kuivatatud aprikoosid / <i>Dry apricots</i>	Türgi / <i>Turkey</i>	1556
Puuviljade segu (aprikoosid) / <i>Fruit mixture (apricots)</i>	Saksamaa / <i>Germany</i>	609
Puuviljade segu (pirnid) / <i>Fruit mixture (pears)</i>	Saksamaa / <i>Germany</i>	43
Kuldne rosin / <i>Raisin golden</i>	Türgi / <i>Turkey</i>	611
Puuviljade segu (virsik) / <i>Fruit mixture (peaches)</i>	Saksamaa / <i>Germany</i>	271
Tervise Amps (rosin)	Türgi / <i>Turkey</i>	497

Rootsist ja Soomest pärit maa- ja röstitud pähklid sulfititeid ei sisaldanud.

Kokkuvõte

Uuritud 200 erinevast tootest ei sisaldanud sulfititeid 76% ja sisaldas 24%. Viimaste hulka kuuluvad veinid ja kuivatatud puuviljad, kusjuures uuritud veinidest 71% ja kuivatatud puuviljadest 53% sisaldasid väävlühendeid. Minimaalne oli sulfitite sisaldus joogikontsentraatides ja konserveeritud sibulates. Väävlühendeid ei sisaldanud mahlad ja vee baasil maitsestatud joogid (limonaadid). Väga kõrge oli sulfitite ja SO₂-sisaldus kuivatatud aprikoosides (1556...1647 mg/kg), kuid piirnormati ületamist ei esinenud. Üle piirnormati sisaldas sulfititeid ja SO₂ üks vein – Latest Harvest Chardonnay (257 mg/l).

Kirjandus

- AOAC Official Methods of Analysis (1990) 15-th editia, 1990, 963.20.
- Bitsch, R. Using microdistillation to determine total sulfite in white wine. – Merck KGa A, Ummvelt – und Bioanalytik, Frankfurter Str. 250, 64271 Darmstadt, 1998.
- Eesti Standardiameti Akrediteerimistunnistus L019 (28.12.1999) TKI Kesklabori Tartu osakonna keemialaborile.
- Gabovitš, Priputina: Габович Р. Д., Припутина Л. С. Гигиенические основы охраны продуктов питания от вредных химических веществ. – Киев, “Здоров’я”, 1987. – 211 с.
- Lemešek-Hodogovskaja: Лемешек-Ходоровская К. Химические консерванты для пищевых продуктов. – Изд. “Пищевая промышленность”, Москва, 1969. – 16 с.
- Sulfiitit. Spektrofotometrinen määrittäminen elintarvikkeista. Tullilaboratorio YK4 27.8.1993 E.N.

Uurimistööd toetas Eesti Teadusfond, uurimistoetus 3680.