

# Konzerviranje rakova upotrebom sumpornog dioksida i sulfita (E 220 – E 228)

Danijela Stražanac<sup>1</sup>, Andrea Gross-Bošković<sup>1\*</sup>, Brigita Hengl<sup>1</sup>, Sandra Bašić<sup>1</sup>, Darja Sokolić<sup>1</sup>

## Sažetak

Prehrambeni aditivi su tvari poznatog kemijskog sastava, koji se ne konzumiraju kao hrana, niti su tipičan sastojak hrane, bez obzira na prehrambenu vrijednost, već se dodaju hrani sa svrhom poboljšanja tehnološkog učinka i zadržavanja određenih senzorskih svojstava. U aditive koji imaju široku primjenu u prehrambenoj industriji ubrajaju se sumporni dioksid (SO<sub>2</sub>) i sulfiti (E 220 – E 228). Sumporni dioksid i njegovi derivati dodaju se u hranu sa svrhom inhibiranja i kontrole rasta mikroorganizama, sprječavanja neenzimskog posmeđivanja, inhibiranja reakcija kataliziranih enzimima te kao antioksidansi i sredstva za redukciju. Hrana u koju se dodaju su većinom različite vrste sušenog voća, neke vrste rakova i mekušaca, neke vrste voćnih sokova, pivo, vina i drugi proizvodi. Štetni učinci sumpornog dioksida i sulfita najčešće se povezuju s alergijskim reakcijama iz hrane, stoga je nužno potrošačima pružiti informaciju o njihovom prisustvu u hrani, čak i onda kad se u hrani nalaze u vrlo malim količinama, jer niti tada nije isključena mogućnost alergijske reakcije. Primjena sumpornog dioksida i sulfita kod prerade rakova (škampa, kozica, jastoga) opravdana je njihovim djelovanjem kao konzervansa koji usporavaju rast bakterija i sprječavaju nastanak melanoze, koja se očituje nastankom crnih točki na oklopu rakova uslijed djelovanja enzima polifenol oksidaze. Sumporni dioksid i sulfiti regulirani su Uredbom (EZ) br. 1333/2008 Europskog parlamenta i Vijeća od 16. prosinca 2008. o prehrambenim aditivima koja je izmijenjena Uredbom (EZ) br. 1129/2011 o izmjeni Priloga II. Uredbi 1333/2008 Europskog parlamenta i Vijeća o popisu Unije prehrambenih aditiva. Međunarodna agencija za istraživanje raka (IARC) svrstala je 1993. godine sumporni dioksid i sulfite u grupu 3, što znači da se ne mogu klasificirati kao karcinogeni za ljude. U Znanstvenom mišljenju o ponovnoj evaluaciji sumpornog dioksida (E 220), natrij-sulfita (E 221), natrij bisulfita (E 222), natrij metabisulfita (E 223), olovo metabisulfita (E 224), kalcij sulfita (E 226), kalcij bisulfita (E 227) i olovo bisulfita (E 228) kao aditiva za hranu Europska agencija za sigurnost hrane (EFSA) potvrdila je dosadašnji prihvatljivi dnevni unos (ADI) za sulfite izražene kao SO<sub>2</sub> od 0,7 mg/kg tjelesne mase.

**Ključne riječi:** aditivi, sumporni dioksid, sulfiti, rakovi, alergije

## Uvod

Uporaba aditiva ima široku primjenu u proizvodnji hrane i neposredno je vezana za njihovo osnovno funkcionalno i tehnološko svojstvo. Aditivi se označavaju E brojem kao potvrdom toksikološke evaluacije i klasifikacije pojedinog aditiva. Kada se

dodaju hrani, aditivi na deklaraciji proizvoda moraju biti označeni nazivom kategorije koja je ujedno i tehnološka svrha uporabe aditiva, iza kojeg slijedi njihov specifični kemijski naziv ili E broj. U svrhu zaštite potrošača i s ciljem smanjenja zdravstvenih

<sup>1</sup> Danijela Stražanac, dipl. ing. preh. teh.; Andrea Gross-Bošković, dipl.ing. preh. teh. i bioteh.; dr.sc. Brigita Hengl; Sandra Bašić<sup>1</sup>, univ. spec. oecol.; dr.sc. Darja Sokolić; Hrvatska agencija za poljoprivredu i hranu, Centar za sigurnost hrane, Ivana Gundulića 36b, Osijek

\*Autor za korespondenciju: andrea.gross-boskovic@hapih.hr

rizika, za aditive se određuje prihvatljivi dnevni unos - ADI (eng. *Acceptable Daily Intake*). To je količina aditiva za koju se smatra da je potrošač može unositi svakodnevno u organizam bez štetnih posljedica po zdravlje.

Sumporni dioksid ( $\text{SO}_2$ ) i sulfiti su odobreni prehrambeni aditivi u Europskoj uniji, a označavaju se jedinstvenim E brojevima (E 220 – E 228). U hrani se najčešće koriste kao antioksidansi i konzervansi, a kao aditivi mogu se dodavati slijedeći spojevi sumpora: sumporni dioksid (E 220), natrijev sulfid (E 221), natrijev hidrogen sulfid (E 222), natrijev metabisulfid (E 223), kalijev metabisulfid (E 224), kalcijev sulfid (E 226), kalcijev hidrogen sulfid (E 227), kalijev hidrogen sulfid (E 228). Svi navedeni spojevi, u hranu se mogu dodavati samostalno ili u kombinaciji, ali njihova ukupna količina ne smije prelaziti najveće dopuštene količine koje su određene Uredbom (EZ) br. 1333/2008 Europskog parlamenta i Vijeća od 16. prosinca 2008. o prehrambenim aditivima koja je izmijenjena Uredbom (EZ) br. 1129/2011 o izmjeni Priloga II. Uredbi 1333/2008 Europskog parlamenta i Vijeća o popisu Unije prehrambenih aditiva.

Hrana koja u svom sastavu može sadržavati ove spojeve je sušeno voće (marelice, breskve, grožđe, šljive, smokve, banane, jabuke i kruške, uključujući i orašaste plodove), određene vrste rakova i mekušaca, *snack* proizvodi na bazi žitarica

i krumpira, sušene gljive, kokos i rajčica, džemovi, pekmezi i marmelade, neke vrste voćnih sokova, pivo, vina i slični proizvodi.

## Kemijska svojstva sumpornog dioksida i sulfita

Sulfiti su grupa spojeva koje karakterizira prisutnost sulfitnog iona  $\text{SO}_3^{2-}$ . To su soli sumporne (sulfitne) kiseline, koje nastaju disocijacijom  $\text{SO}_2$  u vodi. Termin sulfiti se obično koristi za opisivanje okso-spojeva kod oksidacijskog stanja sumpora koji uključuje ionske i neionske oblike:  $\text{SO}_2$ ,  $\text{HSO}_3^-$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$ . Koncentracija slobodnih sulfita u hrani ovisi o aktivnosti konzervansa te o količini sulfita u hrani i pićima, a obično se izražava kao ekvivalent  $\text{SO}_2$  (Garcia-Fuentes i sur., 2015.).

Normalno se nalaze u sastavu ljudskog organizma, nastajući metabolizmom aminokiselina metionina i cisteina. Najčešći izvor sulfita iz hrane su sušeno voće i povrće, te vina. Sumporni dioksid se u nedisociranom obliku nalazi samo u najkiselijim proizvodima, primjerice limunovom soku i vinima, dok se u ostaloj hrani, ovisno o vrsti, nalaze ionski oblici konzervansa, odnosno sulfiti. Za potrebe prehrambene industrije sulfiti se proizvode sintetskim putem (Modrić, 2015.)

**Tablica 1.** Najčešće korišteni sulfiti u prehrambenoj industriji (Garcia-Fuentes i sur., 2015.)

**Table 1** Most common sulphites used by food industry (Garcia-Fuentes et al., 2015)

Naziv/ Name	E - broj/ E - number	Kemijska formula/ Chemical formula
Sumporni dioksid/ Sulphur dioxide	E 220	$\text{SO}_2$
Natrijev sulfid/ Sodium sulphite	E 221	$\text{Na}_2\text{SO}_3$
Natrijev hidrogen sulfid (natrijev bisulfid)/ Sodium hydrogen sulphite (Sodium bisulphite)	E 222	$\text{NaHSO}_3$
Natrijev metabisulfid/ Sodium metabisulphite	E 223	$\text{Na}_2\text{O}_5\text{S}_2$
Kalijev metabisulfid/ Potassium metabisulphite	E 224	$\text{K}_2\text{O}_5\text{S}_2$
Kalcijev sulfid/ Calcium sulphite	E 226	$\text{CaSO}_3$
Kalcijev hidrogen sulfid/ Calcium hydrogen sulphite	E 227	$\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$
Kalijev hidrogen sulfid/ Potassium hydrogen sulphite	E 228	$\text{KHSO}_3$

## Primjena sumpornog dioksida i njegovih derivata

Sumporni dioksid i njegovi derivati dodaju se hrani sa svrhom inhibiranja i kontrole rasta mikroorganizama, sprječavanja neenzimskog posmeđivanja, inhibiranja reakcija kataliziranih

enzimima te kao antioksidansi i sredstva za redukciju.

Sumporni dioksid i njegovi derivati metaboliziraju se do sulfata i izlučuju u urin bez vidljivih štetnih učinaka (EFSA, 2016.). Međutim, zbog ozbiljnih reakcija koje se mogu pojaviti kod osoba osjetljivih na  $\text{SO}_2$  i derivate, njegova upotreba obavezno se mora naznačiti na deklaraciji kako bi se potrošači upozorili.

Sumporni dioksid je danas vjerojatno najučinkovitiji poznati inhibitor neenzimskog posmeđivanja. U nekim vrstama hrane djeluje i antioksidativno, ali primarna mu je antimikrobna funkcija.

U tom pogledu najaktivniji su u kiseloj hrani, jer se u njoj u svom izvornom obliku nalazi najučinkovitiji od njih, sumporni dioksid (E 220). Nadalje, imaju jedinstvenu ulogu u nekim tehnološkim procesima: kontroliraju enzimsko posmeđivanje na oštećenim, oguljenim (npr. oguljene rajčice) ili odrezanim dijelovima voća i povrća prije obrade te neenzimsko posmeđivanje šećera u termički obrađivanoj ili skladištenoj hrani; pomažu u očuvanju vitamina A i C; potrebni su prilikom dehidracije voća i povrća kako bi prevenirali diskoloraciju, čime je omogućena dulja pohrana i sušenje voća (posebno marelica, breskava, groždica) i povrća te u tu svrhu za njih nema alternative; pomažu zadržati crvenu boju kobasica i pljeskavica; kontroliraju ustajalost, preveniraju užeglost i neugodne mirise biljne hrane koje bi nastale neenzimskom oksidacijom nezasićenih masnih kiselina; doprinose okusu suhoće u nekim bijelim vinima (Modrić, 2015.).

Sumporni dioksid i sulfiti imaju široku primjenu i u preradi rakova jer kao konzervansi usporavaju rast bakterija i sprječavaju oksidaciju. Među vodenim vrstama, rakovi su vrsta školjkaša koji imaju veliki ekonomski značaj u mnogim zemljama širom svijeta. Međutim, rakovi imaju vrlo kratki rok trajanja kao posljedicu nekoliko faktora, kao što su njihova mala veličina, veliki sadržaj neproteinskih dušičnih spojeva, polinezasićenih masnih kiselina i melaninskog pigmenta. Dakle, *post mortem* modifikacije (autolitičke promjene, mikrobiološko kvarenje, nastanak melanoze i oksidacija lipida) imaju negativno djelovanje na kvalitetu rakova, što ograničava njihov rok trajanja (García-Soto i sur., 2015.).

Stoga, prerađivači školjkaša i ribari već dugo vremena koriste sredstva na bazi sumpora s ciljem sprječavanja nastanka melanoze, odnosno tzv. crnih mrlja kod rakova. To je prirodni proces kod kojega dolazi do tamnjenja oklopa uslijed djelovanja enzima polifenol oksidaze, stoga je važno proizvod nakon sortiranja i čišćenja u što kraćem vremenskom roku pohraniti na led (Bonerba i sur., 2013.). Jednako tako, na nastanak melanoze može utjecati i grubo rukovanje tijekom ulova i neki drugi „stresni“ događaji koji pokreću njihov obrambeni mehanizam i aktiviraju polifenol oksidazu. U zdravstvenom pogledu melanoza je bezopasna, ne

utječe na okus ili miris rakova, međutim može imati negativan učinak na percepciju kvalitete (Bartolo, 1998.). Da bi se usporila pojava melanoze, koriste se tretmani natrijevim (E 223) ili kalijevim metabisulfitom (E 224) koji blokiraju enzim polifenol oksidazu (Bonerba i sur., 2013.).

Bonerba i sur. (2013.) istraživali su prisutnost sulfita u zamrznutim i odmrznutim škampima koji pripadaju nadporodici *Penaeoidea*. Analize su provedene na cijelom škampu (s ljuskom) kao i na nejestivim dijelovima (glava i oljuštena ljuska). Koncentracija sulfita u zamrznutim uzorcima iznosila je  $214 \pm 17,43$  mg/kg za škampe u ljusci s glavom;  $170,73 \pm 14,99$  mg/kg škampe u ljusci bez glave;  $112,90 \pm 27,55$  mg/kg za oljuštene škampe. Za odmrznute škampe u ljusci s glavom, ovisno jesu li uzorkovani u veleprodajnim centrima ili na lokalnim tržnicama, prosječne su koncentracije sulfita iznosile  $160,05 \pm 26,15$  mg/kg, odnosno  $292,54 \pm 146,04$  mg/kg, dok su nejestivi dijelovi imali u svim uzorcima, puno veće koncentracije.

Prema Hardissonu i sur. (2002.) koncentracije sulfita su bile veće i u jestivim i u nejestivim dijelovima kozica u odnosu na škampe. Veće koncentracije uočene su ipak u nejestivim dijelovi zbog specifičnog dodatka sulfita u tim dijelovima kako bi se izbjeglo tamnjenje.

## Zakonodavstvo

Najveće dopuštene količine (NDK) za SO<sub>2</sub> i sulfite propisane su Uredbom (EZ) br. 1333/2008 Europskog parlamenta i Vijeća od 16. prosinca 2008. o prehranbenim aditivima koja je izmijenjena Uredbom (EZ) br. 1129/2011 o izmjeni Priloga II. Uredbi 1333/2008 Europskog parlamenta i Vijeća o popisu Unije prehranbenih aditiva.

NDK za sulfite u svježim, smrznutim i duboko smrznutim rakovima i glavonošcima, rakovima iz porodica *Penaeidae*, *Solenceridae* i *Aristaeidae*, kreću se od 150 do 300 mg/kg, dok se NDK za kuhane rakove iz porodica *Penaeidae*, *Solenceridae* i *Aristaeidae* kreću od 135 do 270 mg/kg (tablica 2).

Putem EU Sustava brzog uzbunjivanja za hranu i hranu za životinje (eng. *Rapid Alert System for Food and Feed*) u razdoblju 2014. - 2019. godine zaprimljeno je 89 obavijesti vezanih uz povišene vrijednosti sumpornog dioksida i sulfita u rakovima, dok je nacionalna kontakt točka u HR RASFF sustavu u istom periodu zaprimila 10 obavijesti. Prateći trend prijavljivanja obavijesti vezanih uz ovaj aditiv

**Tablica 2.** Najčešće korišteni sulfiti u prehrambenoj industriji (Garcia-Fuentes i sur., 2015.)**Table 2** Most common sulphites used by food industry (Garcia-Fuentes et al., 2015)

Oznaka kategorije po UREDBI 1333/2008 Category number according to the Regulation (EC) 1333/2008	E - broj/ E - number	Aditiv/ Additive	NDK/ Maximum permitted level	
9.1.2.	E 220-228	Sumporni dioksid – sulfiti Sulphur dioxide - sulphites	150 <sup>1,2</sup>	samo svježi, smrznuti i duboko smrznuti rakovi i glavonošci; rakovi iz porodica <i>Penaeidae</i> , <i>Solenoceridae</i> i <i>Aristaeidae</i> do 80 jedinica only fresh, frozen and deep-frozen crustaceans and cephalopods; crustaceans of the <i>Penaeidae</i> , <i>Solenoceridae</i> and <i>Aristaeidae</i> family up to 80 units
	E 220-228	Sumporni dioksid – sulfiti Sulphur dioxide - sulphites	200 <sup>1,2</sup>	samo rakovi iz porodica <i>Penaeidae</i> , <i>Solenoceridae</i> i <i>Aristaeidae</i> između 80 i 120 jedinica only crustaceans of the <i>Penaeidae</i> , <i>Solenoceridae</i> and <i>Aristaeidae</i> family between 80 and 120 units
	E 220-228	Sumporni dioksid – sulfiti Sulphur dioxide - sulphites	300 <sup>1,2</sup>	samo rakovi iz porodica <i>Penaeidae</i> , <i>Solenoceridae</i> i <i>Aristaeidae</i> više od 120 jedinica only crustaceans of the <i>Penaeidae</i> , <i>Solenoceridae</i> and <i>Aristaeidae</i> family over 120 units
9.2.	E 220-228	Sumporni dioksid – sulfiti Sulphur dioxide - sulphites	50 <sup>1,2</sup>	samo kuhani rakovi i glavonošci only cooked crustaceans and cephalopods
	E 220-228	Sumporni dioksid – sulfiti Sulphur dioxide - sulphites	135 <sup>1,2</sup>	samo kuhani rakovi iz porodica <i>Penaeidae</i> , <i>Solenoceridae</i> i <i>Aristaeidae</i> do 80 jedinica only cooked crustaceans of the <i>Penaeidae</i> , <i>Solenoceridae</i> and <i>Aristaeidae</i> family up to 80 units
	E 220-228	Sumporni dioksid – sulfiti Sulphur dioxide - sulphites	180 <sup>1,2</sup>	samo kuhani rakovi iz porodica <i>Penaeidae</i> , <i>Solenoceridae</i> i <i>Aristaeidae</i> između 80 i 120 jedinica only cooked crustaceans of the <i>Penaeidae</i> , <i>Solenoceridae</i> and <i>Aristaeidae</i> family between 80 and 120 units
	E 220-228	Sumporni dioksid – sulfiti Sulphur dioxide - sulphites	200 <sup>1</sup>	samo sušena, soljena riba vrste <i>Gadidae</i> only dried salted fish of the "Gadidae" species
	E 220-228	Sumporni dioksid – sulfiti Sulphur dioxide - sulphites	270 <sup>1,2</sup>	samo kuhani rakovi iz porodica <i>Penaeidae</i> , <i>Solenoceridae</i> i <i>Aristaeidae</i> više od 120 jedinica only cooked crustaceans of the <i>Penaeidae</i> , <i>Solenoceridae</i> and <i>Aristaeidae</i> family over 120 units

**9.1.2.** Neprerađeni mekušci i rakovi / Only unprocessed cephalopods and crustaceans

**9.2.** Prerađena riba i ribarski proizvodi, uključujući mekušce i rakove / Processed fish and fishery products, including cephalopods and crustaceans

<sup>1</sup>Najveće dopuštene količine, izražene kao SO<sub>2</sub>, odnose se na ukupnu količinu dostupnu iz svih izvora / Maximum permitted levels, as SO<sub>2</sub>, represent total quantity from the all sources

<sup>2</sup>Najveće dopuštene količine u jestivim dijelovima / Maximum permitted levels in edible parts

u Hrvatskoj od 2016. godine sulfiti se počinju detaljnije pratiti kroz nacionalni monitoring.

Tako je prema podacima monitoringa za 2016. i 2017. godinu u Republici Hrvatskoj analizirano ukupno 76 uzoraka iz kategorije 9.1.2. Neprerađeni mekušci i rakovi (tablice 3. i 4.) na sumporni dioksid,

od čega je 12 uzoraka imalo vrijednost veću od propisanih najvećih dopuštenih količina (NDK).

Prosječna vrijednost za sumporni dioksid, u 2016. godine bila nešto viša u odnosu na 2017 godinu i iznosila je 107,13 mg/kg (tablica 5).

**Tablica 3.** Rezultati službenih kontrola za sumporni dioksid za 2016. godinu  
**Table 3** Monitoring results for Sulphur dioxide for year 2016

Oznaka kategorije po UREDBI 1333/2008 Category number according to the Regulation (EC) 1333/2008	NDK (mg/l ili mg/kg, ovisno o slučaju) Maximum permitted level (mg/l or mg/kg, case dependent)	Ukupan broj uzoraka Total number of samples	Broj uzoraka iznad NDK Number of samples above Maximum permitted level	Prosječna vrijednost (mg/kg) Average value (mg/kg)	Minimum Min	Maksimum Max	Medijan Median	P95 P95
9.1.2.	150*	27	7	107,13	1	704,30	62,80	566,30
9.2.	50	3	3	219,13	146,90	287,50	223,00	-

9.1.2. . Neprerađeni mekušci i rakovi / Only unprocessed cephalopods and crustaceans

9.2. Prerađena riba i ribarski proizvodi, uključujući mekušce i rakove / Processed fish and fishery products, including cephalopods and crustaceans

**Tablica 4.** Rezultati službenih kontrola za sumporni dioksid za 2017. godinu  
**Table 4** Monitoring results for Sulphur dioxide for year 2017

Oznaka kategorije po UREDBI 1333/2008 Category number according to the Regulation (EC) 1333/2008	NDK (mg/l ili mg/kg, ovisno o slučaju) Maximum permitted level (mg/l or mg/kg, case dependent)	Ukupan broj uzoraka Total number of samples	Broj uzoraka iznad NDK Number of samples above Maximum permitted level	Prosječna vrijednost (mg/kg) Average value (mg/kg)	Minimum Min	Maksimum Max	Medijan Median	P95 P95
9.1.2.	150*	34	3	101,08	20,8	279	94,80	209,32
	200*	6	1	187,47	104,9	509,8	112,70	-
	300*	9	1	124,92	43,2	398	76,6	-
9.2.	270	1	0	213,2	-	-	-	-

9.1.2. . Neprerađeni mekušci i rakovi / Only unprocessed cephalopods and crustaceans

9.2. Prerađena riba i ribarski proizvodi, uključujući mekušce i rakove / Processed fish and fishery products, including cephalopods and crustaceans

\* -150 - samo svježi, smrznuti i duboko smrznuti rakovi i glavonošci; rakovi iz porodica Penaeidae, Solenoceridae i Aristaeidae do 80 jedinica / only fresh, frozen and deep-frozen crustaceans and cephalopods; crustaceans of the Penaeidae, Solenoceridae and Aristaeidae family up to 80 units

-200 - samo rakovi iz porodica Penaeidae, Solenoceridae i Aristaeidae između 80 i 120 jedinica / only crustaceans of the Penaeidae, Solenoceridae and Aristaeidae family between 80 and 120 units

-300 - samo rakovi iz porodica Penaeidae, Solenoceridae i Aristaeidae više od 120 jedinica / only crustaceans of the Penaeidae, Solenoceridae and Aristaeidae family over 120 units

## Zdravstveni rizici

Sulfiti se lako apsorbiraju iz probavnog sustava. Koncentracija sulfita u humanom serumu kreće se u rasponu 0–10 µM. Sulfit se oksidira *in vivo* do sulfata djelovanjem sulfit oksidaze, koja je prisutna u tkivima i organima sisavaca, uglavnom u jetri, srcu i bubrezima, a vrlo male količine mogu se naći u

slezeni, mozgu, skeletnim mišićima i krvi. Aktivnost sulfit oksidaze kod ljudi varira od blage do iznimno niske u usporedbi s njezinom aktivnošću u ostalih sisavaca. Kod nekih pojedinaca razina aktivnosti sulfit oksidaze je značajno ispod normalne razine.

Metabolizam sulfita djelovanjem sulfat

**Tablica 5.** Usporedba rezultata za sumporni dioksid prema prosječnoj vrijednosti za 2016.-2017. god.  
**Table 5** Comparison of results for sulfur dioxide according to average value for years 2016-2017

Oznaka kategorije po UREDBI 1333/2008	NDK	2016.	2017.
		Prosječna vrijednost (mg/kg) Average value (mg/kg)	Prosječna vrijednost (mg/kg) Average value (mg/kg)
9.1.2.	150	107,13	101,08
	200	-	187,47
	300	-	124,92
9.2.	50	219,13	-
	270	-	213,20

**9.1.2.** . Neprerađeni mekušci i rakovi / Only unprocessed cephalopods and crustaceans

**9.2.** Prerađena riba i ribarski proizvodi, uključujući mekušce i rakove / Processed fish and fishery products, including cephalopods and crustaceans

oksidaze odvija se brzo, stoga se sulfat ne nakuplja u tkivima. Sulfat, koji predstavlja normalni netoksični metabolit sulfita brzo se izlučuje kroz urin (Garcia-Fuentes i sur., 2015.).

Štetni učinci sulfita kao konzervansa najčešće se povezuju s alergijskim reakcijama porijeklom iz hrane, kao i s astmom, stoga je potrebno biti posebno pažljiv prilikom njihove primjene (Modrić, 2015). Naime, čovjek može oksidirati sulfat u sulfat pomoću mitohondrijskog enzima sulfat oksidaze (SO), aktivnog u jetri i mnogo manje aktivnog u plućima. Zbog takve slabe ekspresije sulfat oksidaze u plućima, moguće je objasniti zašto neki astmatičari imaju nuspojave od sulfita u hrani, ali i od sumpornog dioksida u atmosferi.

Iako fiziopatologija štetnog djelovanja sulfita nije poznata, prema Hardisson i sur. (2002.) postoje tri moguća mehanizma:

1. Izravna procjena parasimpatički aferentnih bronhijalnih receptora nakon inhalacije sumpornog dioksida.
2. Mehanizam ovisan o imunoglobulinu E (Ig E).
3. Smanjenje ili nedostatak enzima sulfat-oksidge, koji je važan za pretvaranje sulfita u sulfate.

Od unesenih sulfita, njih 70 - 97 % se apsorbira u crijevima. Kada se jednom apsorbiraju, sulfiti se u jetri uz pomoć enzima sulfat oksidaze pretvaraju u sulfate koji se onda izlučuju urinom (EFSA, 2016.).

Sumporni dioksid se također nalazi na listi alergena koji se, prema Prilogu II. Uredbe (EZ) br. 1169/2011 o informiranju potrošača o hrani, mora jasno i vidljivo deklarirati kako bi se potrošače upozorilo na sastojke hrane koji mogu uzrokovati

alergije i/ili intolerancije na hranu, i onda kad se u hrani nalaze u vrlo malim količinama. Međutim, proizvođači hrane dužni su deklarirati ovaj aditiv kao alergen samo ako je u hranu dodano više od 10 mg/kg ili 10 mg/L (ovisno o konzistenciji proizvoda, i odnose se na ukupnu količinu iz svih izvora), iako je poznato da i vrlo male količine sumpora u pojedinim bolesnika s astmom mogu uzrokovati poteškoće.

U osjetljivih osoba SO<sub>2</sub> može uzrokovati glavobolju i mučninu, a kod oboljelih od astme može izazvati napad takozvane sulfatne astme, povišenje tlaka, emfizem, crvenilo i konjunktivitis.

Kod djece astmatičara sumporni dioksid koji se oslobađa tijekom konzumiranja hrane može dovesti do iritacije gornjih dišnih puteva, a može izazvati i bronhijalni spazam (Lester, 1995.).

SO<sub>2</sub> u hrani reagira s njezinim brojnim drugim sastojcima te djeluje na razgradnju bojila, vitamina i aroma. Ometa resorpciju vitamina B1 (tiamina) u organizmu pa hranu koja osigurava potrebe organizma za vitaminom B1 ne bi trebalo konzervirati ovim aditivom ili njegovim derivatima (Carocho i sur., 2014.)

Europska agencija za sigurnost hrane (EFSA) je 2016. godine uspostavila prihvatljiv dnevni unos - ADI (eng. *Acceptable Daily Intake*) za ovu grupu aditiva koji iznosi 0,7 mg SO<sub>2</sub> / kg tjelesne mase dnevno.

Međunarodna agencija za istraživanje raka (IARC) svrstala je 1993. godine sumporni dioksid i sulfite u grupu 3, što znači da se ne mogu klasificirati kao karcinogeni za ljude.

## Zaključak

Sobzirom na široku primjenu i opisane štetne učinke na zdravlje sumpornog dioksida i sulfita, njihova pravilna primjena i označavanje te svjesnost o mogućim štetnim učincima, od iznimnog su značaja i za proizvođače i za potrošače. Također je važna pravilna obrada rakova sumpornim dioksidom i sulfitima, kao i pravilno deklariranje proizvoda u svrhu informiranja potrošača o mogućim rizicima. S ciljem dodatne zaštite, potrošačima se preporuča

kupovati ove proizvode u provjerenim i odobrenim objektima, pratiti upute proizvođača hrane na deklaracijama, kao i zatražiti informaciju o mogućim alergenima/aditivima prilikom konzumacije jela u restoranima, kako bi izbjegli mogući štetni utjecaj za zdravlje, ukoliko su alergični na sulfite. Kako se rakovi smatraju luksuznom vrstom hrane i rezervirani su za posebne prilike, količina takve hrane koja se dnevno konzumira je mala pa je stoga i prosječni dnevni unos sulfita putem nje mali.

## Literatura

- [1] Bartolo, I., E.O. Birk (1998): Some factors affecting Norway lobster (*Nephrops norvegicus*) cuticle polyphenol oxidase activity and blackspot development. *Int. J. Food Sci Technol.* 33, 329–336. <https://sci-hub.tw/10.1046/j.1365-2621.1998.00168.x>
- [2] Bonerba, E., E. Ceci, G. Bozzo, A. Di Pinto, G. Tantillo (2013): Analysis of the sulphite content in shrimps and prawns. *IJFS*, 2:e18. <https://sci-hub.tw/https://doi.org/10.4081/ijfs.2013.959>
- [3] Carocho, M., M.F. Barreiro, P. Morales, I.C.F.R. Ferreira (2014): Adding Molecules to Food, Pros and Cons: A Review of Synthetic and Natural Food Additives. *A Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, Vol 13., 377 – 399.
- [4] EFSA (2016): Scientific Opinion on the re-evaluation of sulfur dioxide (E 220), sodium sulfite (E 221), sodium bisulfite (E 222), sodium metabisulfite (E 223), potassium metabisulfite (E 224), calcium sulfite (E 226), calcium bisulfite (E 227) and potassium bisulfite (E 228) as food additives, *EFSA Journal* 14, 4438, EFSA Panel on Food additives and Nutrient Sources added to Food (ANS), European Food Safety Authority (EFSA), Parma, Italy. <https://efsa.onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.2903/j.efsa.2016.4438>
- [5] Modrić, M. (2015): Utjecaj konzervansa na hranu i zdravlje. Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Medicinski fakultet, Zagreb.
- [6] Food and Drug Administration (FDA): Fish and Fishery Products Hazards and Controls Guidance. CHAPTER 19: Undeclared Major Food Allergens and Certain Food Intolerance Causing Substances and Prohibited Food and Color Additives. <https://www.fda.gov/media/80337/download>; Pristupljeno 22.05.2019.
- [7] Garcia-Fuentes, A.R., S. Wirtz, E. Vos, H. Verhagen (2015): Short Review of Sulphites as Food Additives. *EJNFS*, 5(2): 113-120, 2015; Article no.EJNFS.2015.010.
- [8] García-Soto, B., J.M. Miranda, J. Barros-Velázquez, S.P. Aubourg (2015): Quality changes during the frozen storage of the crustacean lobster krill (*Munida* spp.). *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 2015, 117, 431–439.
- [9] Hardisson, A., C. Rubio, I. Frias, I. Rodríguez, J.I. Reguera (2002): Content of sulphite in frozen prawns and shrimps. *Food Control* 13, 275–279.
- [10] IARC <https://monographs.iarc.fr/wp-content/uploads/2018/06/mono54-6.pdf>
- [11] Lester MR (1995): Sulfite sensitivity: significance in human health. *J Am Coll Nutr.* 14(3):229-32.
- [12] Šarkanj, B., D. Kipčić, Đ. Vasić-Rački, F. Delaš, K. Galić, M. Katalenić, N. Dimitrov, T. Klapac (2010): Kemijske i fizikalne opasnosti u hrani. Hrvatska agencija za hranu, Osijek.
- [13] Uredba (EZ) br. 1129/2011 od 11. studenoga 2011. o izmjeni Priloga II. Uredbi (EZ) br. 1333/2008 Europskog parlamenta i Vijeća o popisu Unije prehrambenih aditiva
- [14] Uredba (EZ) br. 1333/2008 Europskog parlamenta i Vijeća od 16. prosinca 2008. o prehrambenim aditivima
- [15] Uredba (EZ) br. 1169/2011 Europskog parlamenta i Vijeća od 25. listopada 2011. o informiranju potrošača o hrani, izmjeni uredbi (EZ) br. 1924/2006 i (EZ) br. 1925/2006 Europskog parlamenta i Vijeća te o stavljanju izvan snage Direktive Komisije 87/250/EEZ, Direktive Vijeća 90/496/EEZ, Direktive Komisije 1999/10/EZ, Direktive 2000/13/EZ Europskog parlamenta i Vijeća, direktiva Komisije 2002/67/EZ i 2008/5/EZ i Uredbe Komisije (EZ) br. 608/2004
- [16] Znanstveni odbor za prehranu, alergene i hranu za posebne prehrambene potrebe Hrvatske agencije za hranu (2009): Alergije podrijetlom iz hrane. Hrvatska agencija za hranu, Osijek.

Dostavljeno: 31.05.2019.

Prihvaćeno: 4.06.2019.

## Use of sulphur dioxide and sulphites (E 220 – E 228) in canning of crab meat

### Abstract

Food additives are substances of known chemical composition that are neither consumed as food nor typical food ingredients, regardless of their nutritional value, but are instead added to foodstuffs to perform certain technological functions and retain certain sensory properties of food. Additives that are widely applied in food industry include sulphur dioxide (SO<sub>2</sub>) and sulphites (E 220 – E 228). Sulphur dioxide and its derivatives are added to foodstuffs in order to inhibit and control the growth of microorganisms, for the purpose of prevention of non-enzymatic browning and inhibition of enzyme-catalysed reactions, as well as antioxidants and reducing agents. Food to which they are most often added includes various dried fruits, certain species of crabs and molluscs, fruit juices, beer, wine and other products. Since harmful effects of sulphur dioxide and sulphites are most commonly associated with allergic reactions to food, it is, therefore, necessary to inform consumers of their presence in food, even when they are present in very small quantities, because their quantity itself does not exclude the possibility of an allergic reaction. The use of sulphur dioxide and sulphites in the processing of crabs (scampi, shrimp, and lobster) is justified by their preservative effect on slowing the growth of bacteria and preventing the formation of melanomas that manifest by the emergence of black spots on crab shell caused by the polyphenol oxidase enzyme activity. Sulphur dioxide and sulphites are regulated by Regulation (EC) No. 1333/2008 of the European Parliament and of the Council of 16 December 2008 on food additives as amended by Commission Regulation (EU) No. 1129/2011 amending Annex II to Regulation (EC) No 1333/2008 of the European Parliament and of the Council by establishing a Union list of food additives. In 1993, the International Agency for Research on Cancer (IARC) classified sulphur dioxide and sulphites as Group 3, meaning they are not classifiable as to their carcinogenicity to humans. The European Food Safety Authority (EFSA) has, in its Scientific Opinion on the re-evaluation of sulphur dioxide (E 220), sodium sulphite (E 221), sodium bisulphite (E 222), sodium metabisulphite (E 223), potassium metabisulphite (E 224), calcium sulphite (E 226), calcium bisulphite (E 227) and potassium bisulphite (E 228) as food additives, confirmed that the current acceptable daily intake (ADI) of 0.7 mg SO<sub>2</sub> equivalent/kg of body weight per day would remain adequate.

**Key words:** additives, sulphur dioxide, sulphites, crabs, allergies

## Konservierung von Krebsen mit Schwefeldioxid und Sulfiten (E 220 – E 228)

### Zusammenfassung

Lebensmittelzusatzstoffe sind Stoffe mit einer bekannten chemischen Zusammensetzung, die weder als Nahrung konsumiert werden noch typischer Bestandteil von Nahrung sind, ungeachtet ihres Nährwerts. Sie werden Lebensmitteln zugegeben, um die technologische Wirkung zu verbessern und bestimmte sensorische Eigenschaften zu erhalten. Zu den Zusatzstoffen, die in der Lebensmittelindustrie weit verbreitet sind, zählen Schwefeldioxid (SO<sub>2</sub>) und Sulfite (E 220 – E 228). Schwefeldioxid und seine Derivate werden den Lebensmitteln zugegeben, um Mikroorganismen zu inhibieren und ihr Wachstum zu kontrollieren, die nicht-enzymatische Bräunung zu verhindern, die Reaktion von katalysierten Enzymen zu inhibieren und als Antioxidantien und Reduktionsmittel. Lebensmittel, welchen sie zugegeben werden, sind vorwiegend diverse Sorten von Trockenobst, einige Krebs- und Weichtiersorten, einige Fruchtsaftsorten, Bier, Weine und andere Produkte. Die schädlichen Wirkungen von Schwefeldioxid und Sulfiten werden am häufigsten mit allergischen Reaktionen gegenüber Nahrung in Verbindung gebracht. Daher ist es sehr wichtig, die Verbraucher über ihre Anwesenheit in der Nahrung zu informieren,



auch dann, wenn es sich um geringe Mengen handelt, weil auch in diesem Fall die Möglichkeit einer allergischen Reaktion nicht ausgeschlossen werden kann. Die Verwendung von Schwefeldioxid und Sulfiten bei der Behandlung von Krebsen (Scampi, Garnelen, Hummern) ist dadurch gerechtfertigt, dass sie als Konservierungsstoffe wirken, die das Wachstum von Bakterien verlangsamen und die Entstehung von Melanosen verhindern, die sich als schwarze Flecken auf dem Panzer der Krebse äußern und infolge der Wirkung des Enzyms Polyphenoloxidase entstehen. Schwefeldioxid und Sulfite sind in der Verordnung (EG) Nr. 1333/2008 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 16. Dezember 2008 über Lebensmittelzusatzstoffe geregelt, geändert durch die Verordnung (EU) Nr. 1129/2011 zur Änderung des Anhangs II der Verordnung (EG) Nr. 1333/2008 des Europäischen Parlaments und Rates im Hinblick auf die Liste der Lebensmittelzusatzstoffe der Europäischen Union. Die Internationale Agentur für Krebsforschungen (IARC) hat Schwefeldioxid und Sulfite in 1993 in die Gruppe 3 eingeordnet, was bedeutet, dass sie als nicht kanzerogen für Menschen klassifiziert werden können. In der Wissenschaftlichen Stellungnahme zur erneuten Evaluation von Schwefeldioxid (E 220), Natriumsulfit (E 221), Natriumbisulfit (E 222), Natriummetabisulfit (E 223), Blei-Metabisulfit (E 224), Kalziumsulfit (E 226), Kalziumbisulfit (E 227) und Blei-Bisulfit (E 228) als Lebensmittelzusatzstoffe hat die Europäische Behörde für Lebensmittelsicherheit (EFSA) die bisher zulässige tägliche Aufnahmemenge (ADI) für Sulfite bestätigt, ausgewiesen als SO<sub>2</sub> pro 0,7 mg/kg Körpergewicht.

**Schlüsselwörter:** Lebensmittelzusatzstoffe, Schwefeldioxid, Sulfite, Krebse, Allergie

## La conservación de los crustáceos usando el dióxido de azufre y los sulfitos (E 220 – E 228)

### Resumen

Los aditivos alimentarios son sustancias de la composición química conocida y no son consumidos como alimentos, tampoco son un ingrediente alimentario típico, a pesar del valor nutritivo, sino son añadidos a los alimentos con el fin de mejorar el efecto tecnológico y para el mantenimiento de algunas características sensoriales. El dióxido de azufre (SO<sub>2</sub>) y los sulfitos (E 220 – E 228) están dentro del grupo de los aditivos con la aplicación amplia en la industria alimentaria. El dióxido de azufre y sus derivados son añadidos a la comida con el fin de inhibir y controlar el crecimiento de los microorganismos, para prevenir el alisado no enzimático, inhibir las reacciones catalizadas de enzimas y como antioxidantes y agentes reductores. Se añaden generalmente en diferentes tipos de fruta seca, algunos tipos de crustáceos y moluscos, algunos tipos de jugos de frutas, cervezas, vinos y otros productos. Los efectos dañosos del dióxido de azufre y de los sulfitos son a menudo asociados con las reacciones alérgicas a la comida y por eso es necesario informar los consumidores de su presencia en la comida, incluso cuando su cantidad es muy pequeña porque la posibilidad de la reacción alérgica no está excluida. La aplicación del dióxido de azufre y de los sulfitos en el procesamiento de los crustáceos (las cigalas, camarones y langostas) está justificada por su efecto conservador que ralentiza el crecimiento bacteriano y previene la formación de melanosis, manifestada por la aparición de manchas negras en la armadura de cangrejos debido a la actividad de la enzima polifenol oxidasa. El dióxido de azufre y los sulfitos son regulados por Reglamento (CE) No 1331/2008 del Parlamento Europeo y del Consejo de 16 de diciembre de 2008 por el que se establece un procedimiento de autorización común para los aditivos, las enzimas y los aromas alimentarios, modificado por Reglamento (UE) No 1129/2011 de la Comisión de 11 de noviembre de 2011 por el que se modifica el anexo II del Reglamento (CE) No 1333/2008 del Parlamento Europeo y del Consejo para establecer una lista de aditivos alimentarios de la Unión. El Centro Internacional de Investigaciones Sobre Cáncer (IARC) agrupó en 1993 el dióxido de azufre y los sulfitos en el grupo 3, lo que significa que no se pueden clasificar como carcinógenos para los humanos. En el Dictamen sobre la evaluación repetida del dióxido de azufre (E 220), sulfito de sodio (E 221), bisulfito de sodio (E 222), metabisulfito de sodio (E 223), metabisulfito de plomo (E 224), sulfito de calcio (E 226), bisulfito de calcio (E 227) y bisulfito de plomo (E

228) como aditivos alimentarios, la Autoridad Europea de Seguridad Alimentaria (EFSA) confirmó la Ingesta Diaria Aceptable (IDA) de los sulfitos  $\text{SO}_2$  establecida en 0,7 mg/kg de peso corporal  $\text{SO}_2$ .

**Palabras claves:** aditivos, dióxido de azufre, sulfitos, crustáceos, alergias

## Conservazione dei crostacei usando anidride solforosa e solfito (E 220 - E 228)

### Riassunto

Gli additivi alimentari sono sostanze aventi una composizione chimica nota che non sono consumati come alimenti e non sono un ingrediente alimentare tipico, indipendentemente dal loro valore nutrizionale, ma sono aggiunti agli alimenti per migliorare l'efficienza tecnologica e mantenere determinate proprietà sensoriali. L'anidride solforosa ( $\text{SO}_2$ ) e i solfiti (E 220 - E 228) sono tra gli additivi che hanno una vasta applicazione nell'industria alimentare. L'anidride solforosa e i suoi derivati sono aggiunti agli alimenti allo scopo di inibire e controllare la crescita di microorganismi, prevenendo l'imbrunimento non enzimatico e inibendo la reazione di enzimi catalizzati e agendo come antiossidanti e agenti riducenti. Gli alimenti cui i suddetti additivi vengono aggiunti sono principalmente diversi tipi di frutta secca, alcuni tipi di crostacei e molluschi, alcuni tipi di succhi di frutta, birra, vino e altri prodotti. Gli effetti dannosi dell'anidride solforosa e del solfito sono per lo più associati a reazioni allergiche da alimenti, pertanto è necessario fornire ai consumatori informazioni sulla loro presenza negli alimenti, anche se presenti nei prodotti alimentari in piccolissime quantità, perché anche allora non è esclusa la possibilità di reazione allergica. L'applicazione di anidride solforosa e solfito nella lavorazione dei crostacei (scampi, gamberetti, aragoste) è giustificata dalla loro azione conservante che rallenta la crescita dei batteri e impedisce l'apparizione di melanosi, che si manifesta con la comparsa di macchie nere sulla crosta dei crostacei dovuta all'azione dell'enzima polifenolo-ossidasi. L'anidride solforosa e solfiti sono disciplinati dal Regolamento (CE) n. 1333/2008 del Parlamento europeo e del Consiglio del 16 dicembre 2008 sugli additivi alimentari modificato dal Regolamento (CE) n. 1129/2011 sulle modifiche Allegato II al Regolamento n. 1333/2008 del Parlamento europeo e del Consiglio sull'elenco comunitario degli additivi alimentari. L'agenzia internazionale per la ricerca sul cancro (IARC) ha classificato, nel 1993, l'anidride solforosa e i solfiti nel gruppo 3, il che significa che non possono essere classificati come cancerogeni per l'uomo. Nel suo parere scientifico sulla rivalutazione dell'anidride solforosa (E 220), solfito di sodio (E 221), bisolfito di sodio (E 222), metabisolfito di sodio (E 223), piombo di metabisolfito (E 224), solfito di calcio (E 226), bisolfito di calcio (E 227) e piombo di bisolfito (E 228) come additivi alimentari, L'Agenzia europea per la sicurezza alimentare (EFSA) ha confermato la dose giornaliera ammissibile (DGA) fino ad ora applicabile per i solfiti come  $\text{SO}_2$  di 0,7 mg/kg di massa corporea.

**Parole chiave:** additivi, anidride solforosa, solfiti, crostacei, allergie