

Ankara Piyasasındaki Açıkta Satılan ve Pastörize Tereyağlarında Aromatik Azo Yapısındaki Gıda Boyalarının Araştırılması

Dr. Gülderen YENTÜR — Dr. Aysel BAYHAN

Gazi Üniversitesi, Eczacılık Fakültesi, Farmasotik Toksikoloji Anabilim Dalı, Besin Analizleri — ANKARA

ÖZET

Bu çalışmada, Gıda Tüzüğüne göre sentetik boya katılmasına izin verilmeyen tereyağlarında, özellikle aromatik azo yapısındaki bazı sentetik boyaların varlığı araştırılmıştır. Sonuçta 30 tereyağ örneğinin 5'inde p-dimetilaminoazo benzen olmak üzere, gıdalarda kullanılması yasaklanmış olan boyanın varlığı saptanmıştır. Literatür bilgisine dayalı olarak bu boyanın sağlığa zararlı etkileri tartışılmıştır.

SUMMAR

RESEARCH ON FOOD DYS HAVING AN AROMATIC STRUCTURE IN UNPACKAGED BUTTERS AND PASTEURIZED BUTTERS SOLD IN LOCAL MARKETS OF ANKARA

In this study, an investigation has been carried out on the existence of some synthetic dyes especially having an aromatic azo structure in those butters which are not allowed to be added with the synthetic dyes as stipulated by the Food Registration.

Consequently, it was observed that 5 of 30 butter samples had been added with p-dimethylamino azobenzene which is a synthetic dye prohibited to be used in foodstuffs. The harmful effects of this synthetic dye has been discussed depend on the literature data.

GİRİŞ

Gıda katkı maddeleri, tüketiciler için yararlı olmakla birlikte, kullanılmaları ile ilgili riskler de ortaya çıkmaktadır. Son yıllarda katkı maddelerinin geniş bir şekilde kullanılması ile toplumda gözlenen kanser insidansının arttığı düşünülmektedir. Toplumun büyük bir çoğunluğu, gıdalara bilinçli olarak katılan sentetik maddelere maruz kalmaktadır. Bunlara gıda boyaları, tadlandırıcılar, antioksidanlar ve nitritler dahildir (16).

1856 yılında, William Henry Perkin'in siyah anilin boyasını bulması, yeni bir sentetik

boya endüstrisinin doğuşuna yol açmıştır. Sentetik boyalar, doğal kaynaklı boyalara nazaran birçok avantajlara sahiptirler.

1906 yılında «The Federal Pure Food and Drug Act» (Birleşmiş Milletler, Saf Gıda ve İlaç Kanunu) adı altında, gıdalarda boyaların kullanılmasını düzenleyici ilk geniş yasa hazırlanmıştır (1).

1960'da ise U.S.'de «Department of Health Education and Welfare» (Sağlık Eğitimi ve Sağlık Bölümü) tarafından, Gıda İlaç ve Kozmetik yasasında, boya katkı maddeleri ile ilgili olarak bazı değişiklikler yapılmıştır. Katkı maddelerinin kullanılması ile ilgili olarak «Delaney» koşulu belirlenmiştir. «Delaney» koşuluna göre; insan ve hayvanlarda kanser oluşturabilecek maddeler katkı maddesi olarak kullanılamazlar. Gıda, ilaç ve kozmetiklerde kullanılmasına izin verilen boyaların miktarlarına ait emniyetli sınırlar FDA (Food, Drug Administration) tarafından belirlenmektedir (1, 6, 15, 18).

Son yıllarda karsinogenik etkileri bakımından incelenen sayısız kimyasal maddeler arasında çok sayıda boya maddeleri de bulunmaktadır (4). International Agency For Research on Cancer - IARC'e bağlı çalışma grupları tarafından yapılan değerlendirmelere göre, daha önce kullanılmasına izin verilen gıda boyalarının bir kısmının yasaklanması yoluna gidilmiştir (11, 12).

Ülkemizde 20 sene evvel 17 değişik sentetik boyanın gıdalarda kullanılmasına izin verilirken bugün ancak 6 boyanın kullanılmasına izin verilmektedir (20). Türkiye'de Gıda Tüzüğüne göre tereyağlarına sentetik boya katılmasına izin verilmemektedir (8).

Bu çalışmada, Tüzüğe göre sentetik boya katılması yasak olan tereyağlarında, özellikle bazı aromatik azo yapısındaki sentetik boyaların araştırılması ve mevcut çalışmaların ışığında bu boyaların yarattığı riskin tartışılması amaçlanmıştır.

MATERYAL VE METOD

Materyal

Araştırmada, Ankara piyasasından gelişigüzel toplanan, açıkta satılmakta olan tereyağ örnekleri ile değişik firmalara ait pastörize tereyağ örnekleri kullanıldı. Bu tür tereyağlar, çeşitli süpermarketlerden ve pazar yerlerinden sağlandı. Gıda Tüzüğüne göre sentetik boya katılmasına izin verilmeyen tereyağ örneklerinde Gıda Tüzüğünde yer alan ve Tüzük dışı bazı sentetik boyalar arandı. Ankara piyasasının değişik semtlerinden sağlanan 30 tereyağ örneği üzerinde çalışıldı.

Kromatografik analizde, standart olarak kullanılan Sunset Yellow F.C.F., Tartrazin Refik Saydam Hıfzıssıhha Enstitüsünden, Yellow 2G, Quinoline Yellow, «Williams Division of Morton Thiokol Limited, England'dan» Fast Yellow F.C.F., A.Ü. Veteriner Fakültesinden, p-dimetilaminoazo benzen 1Sigma Chemical Company (USA)'dan, değişik sarı tonlarında kumaş boyaları piyasadan sağlandı. Kullanılan diğer kimyasal bileşikler analitik saflıktadır.

Metod

Tereyağ örneğinde, öncelikle boyanın kaynağı (doğal veya sentetik) araştırıldı (10). Sentetik boya varlığı saptanan örneklerde boyaların analizi İnce Tabaka Kromatografisi uygulanarak yapıldı (3, 19). Araştırmada kullanılan tereyağ örneklerinin bazılarında homojen bir renk dağılımı olmadığından, hem suda çözünen hem de yağda çözünen bazı boyalar araştırıldı. Ayrıca tereyağlarına hile amacıyla katılma olasılığı olan suda çözünen kumaş boyaları da incelendi.

Tereyağ Örneklerinden Suda Çözünen Boyaların İzolasyonu :

Eritilmiş bir miktar tereyağ örneği, ayırma hunisine alındı ve petrol eteri ile birkaç kez ekstre edilerek yağı giderildi. Daha sonra sıcak su ile maserasyonu yapıldı. Boyanın suya geçip geçmediği incelendi ve sentetik boya varlığı saptanan örneklerde, boyanın suya geçmediği gözlemlendi (21).

Tereyağ Örneklerinden Yağda Çözünen Boyaların İzolasyonu :

Yağda çözünen boyaların izolasyonu 2 aşamada yapıldı; 1. aşamada, boyanın yağ tabakasından ayrılması için sabunlaştırma işlemi uygulandı. 2. aşamada ise, organik çözücü ile ekstraksiyon yapıldı;

Sabunlaştırma : 30 gr. tereyağ örneği üzerine 60 ml. % 20'lik KOH'ın alkoldeki çözeltisi konularak sabunlaştırıldı.

Ekstraksiyon : Materyal soğutulduktan sonra bir miktar su ile yıkanarak ayırma hunisine alındı. Daha sonra 50'şer ml. petrol eteri ile 5-6 kez ekstre edilerek boyanın petrol eter fazına geçmesi sağlandı. Petrol eterli fazlar toplanarak su banyosu üzerinde kuruluğa kadar uçuruldu. Kalıntı 1 ml. kloroformda çözüldü (9, 21).

Elde edilen boya ekstraktlarından 20 µl. alınarak İnce Tabaka Kromatografi plaklarına uygulandı.

Standart olarak kullanılan suda çözünen boya maddelerinin 25 mg./25 ml. konsantrasyonda sudaki çözeltileri, yağda çözünen boya maddelerinin de aynı konsantrasyonda kloroformdaki çözeltileri kullanıldı.

Araştırmada sabit faz olarak 300 µ kalınlıkta silikajel - G, hareketli faz olarak aşağıda belirtilen çözücü sistemleri kullanıldı;

1. n. butanol/glasiel asetik asit/su (40 : 20 : 24)
2. n. butanol/n. propanol/ 0.1 N.HCL (25 : 50 : 25)
3. Kloroform/Metanol (99 : 1)
4. Etil asetat/metanol (99 : 1)
5. Benzen

1. ve 2. çözücü sistemleri, suda çözünen gıda boyaları ile kumaş boyalarının ayırımında, 3. 4. ve 5. çözücü sistemleri ise yağda çözünen boyaların ayırımında kullanıldı.

300 μ kalınlıkta silikajel - G kaplı plaklara, 10 μ l. standart çözelti ve 20 μ l. tereyağından izole edilen boya ekstraktı uygulandı. Plaklar yukarıda belirtilen çözücü sistemlerinde develope edildi ve oda sıcaklığında kurutuldu, daha sonra oluşan lekeler ve renkler, renk reaktifi kullanmadan kaydedildi (3, 19).

ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

Araştırmada, Ankara piyasasından toplanan değişik firmalara ait olan pastörize tereyağları ile pazar yerlerinde açıkta satılan tereyağ örneklerinde aromatik azo yapısında sentetik boya varlığı saptanmadı. Ancak bazı süpermarketlerden sağlanan ve açıkta satılmakta olan 5 tereyağ örneğinde aromatik azo yapısında olan p - dimetilaminoazo benzen'in (Butter Yellow) varlığı saptandı. Bu maddenin benzen, kloroform/metanol ve etil asetat/metanol çözücü sistemlerindeki Rf x 100 değerler, ortalama olarak sırasıyla 45, 82, 70 olarak belirlendi. Şekil 1'de sentetik boya varlığı saptanan tereyağ örneklerinin kromatogramları gösterilmiştir.



Şekil 1. Sentetik boya içeren tereyağlarının I.T.K.'daki kromatogramı Sabit faz: Silikajel - G, Hareketli faz: Benzen. 1. p - dimetilaminoazo benzen, 2, 3, 4, 5 ve 6 tereyağ örnekleri.

Kullanılmasına izin verilen sentetik boya maddelerinin büyük bir çoğunluğu sülfonlanmış azo boyalarıdır. Diğer gruplar ise trifenilmetan ksanten grubu ve nitrobileşikleridir (14, 22).

Aromatik azo yapısındaki gıda boyalarının toksisitesi uzun yıllardan beri tartışılmaktadır (7, 17).

Azo bileşikleri karsinojenik olabilir. Azo grubu vücutta iki amino grubu vermek üzere parçalanabilir. Bu reaksiyon önemlidir; zira azo grubunun parçalanması karsinojen madde oluşmasına yol açabilmektedir (13).

International Agency for Research on Cancer - IARC'e bağlı çalışma grupları aromatik aminler üzerinde yapılan çeşitli araştırmaları değerlendirerek karsinojenik risk yönünden aromatik aminleri ve bu gruba giren azo boyalarını gruplandırmışlardır. Araştırma konumuz içinde olan p - dimetilamino azo benzen'in (Butter Yellow) dahil olduğu grup başlığındaki açıklama şöyledir; «Deney hayvanlarında karsinojenik etkilerine ait yeterli delil bulunanlar ve insanlar için karsinojenik risk taşıyor olarak kabul edilenler.» (2). p - dimetilaminoazo benzenin karsinojenik bir azo boyası olduğu belirlenmiş ve gıdalarda kullanılması yasaklanmıştır (11).

Söz konusu olan boya, ülkemizde yürürlükte olan Gıda Tüzüğünde yer almamaktadır. Ayrıca Gıda Tüzüğüne göre tereyağlarına herhangi bir sentetik boya katılması yasaktır (8).

Araştırmamızda incelenen 30 tereyağ örneğinin az da olsa 5'inde bu boyaya rastlanması halen bu boyanın kullanıldığını göstermektedir. Daha önce tereyağlar üzerinde yapılan bazı araştırmalar da bu boyanın ülkemizde tereyağlarına hile amacıyla katıldığını belirlemektedir (5).

Sonuç olarak, gıdalarda kullanılması yasaklanmış olan boyaların, gıdalarda sürekli kullanılmalarının önemli ölçüde risk yaratabileceği söylenebilir. Bu nedenle kullanılması yasaklanmış olan bileşiklerin gıdalarda kullanılmaması halk sağlığı açısından yararlı olacaktır.

KAYNAKLAR

1. ANONYMOUS (1986): Food Colors. Food Technology, 40, 49-56.
2. CHERNOZEMSKY, I.N., BOYLAND, E. (1981): Carcinogenicity of Aromatic Amines and Azo Dyes and their Role in the Development of Human Cancer, In «Environmental Carcinogens Selected Methods of Analysis: Some Aromatic Amines and Azo Dyes. Vol. 4.» H. Egan (Ed.) p. 3-12. International Agency for Research on Cancer, Lyon.
3. CROSBY, N.T. (1981): Food Colours, In «Environmental Carcinogens Selected Methods of Analysis: Some Aromatic Amines and Azo Dyes, Vol. 4.» H. Egan (Ed.) p. 311-320, International Agency for Research on Cancer, Lyon.
4. DEMİRER, M.A. (1968): Suda Eriyebilen Sentetik Organik Gıda Boyaları, Türk Veteriner Hekimler Derneği Dergisi, 38, 30-41.
5. DEMİRER, M.A. (1973): Ankara'da Mahalle Aralarında Elden Satılan Sahte Tereyağları, Böyle Yağlar ve Diğerleri Üzerinde Fizikokimyasal Araştırmalar. Ankara Üniversitesi Veteriner Fakültesi Dergisi, 20, 362-369.
6. DZIEZAK, J.D. (1987): Applications of Food Colorants. Food Technology, 41, 78-88.
7. GOLBERG, L. (1967): The Toxicology of Artificial Colouring Materials. J. Soc. Cosmetic Chemists, 18, 421-432.
8. GÖKTÜRK, F., ÖRÜN, H., BANOĞLU, V. (1982): Gıda Maddelerinin ve Umumi Sağlık İlgilendiren Eşya ve Levazımın Hususî Vasıflarını Gösteren Tüzük.
9. GÜNGÖR, G. (1983): Gıda Katkı Maddelerinden Sentetik Organik Boya Maddelerinin Et Ürünlerinde Saptanması ve İnsan Sağlığı Üzerinde Etkileri, Doktora Tezi, İst. Üniv. İst. Tıp. Fak. Halk Sağlığı Anabilim Dalı, İstanbul.
10. HORWITZ W. (1980): Official Methods of the Association of Official Analytical Chemists, Thirteenth Edition, Association of Official Analytical Chemists, Washington.
11. International Agency for Research on Cancer (1975): IARC Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans: Some Aromatic Azo Compounds, Vol. 8, International Agency for Research on Cancer, Lyon.
12. International Agency for Research on Cancer (1978): IARC Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans: Some Aromatic Amines and Related Nitro Compounds - Hairdyes, Colouring Agents and Miscellaneous Industrial Chemicals, Vol. 16, International Agency for Research on Cancer, Lyon.
13. LIENER, E.I. (1969): Toxic Constituents of Plant Foodstuffs, Food Science and Technology. A Series Monographs, p. 357-359, New York.
14. MARMION, H.D. (1979): Handbook of U.S. Colorants for Foods, Drugs and Cosmetics, John Wiley and Sons Ltd, p. 3-119, New York.
15. MILLER, E.C., MILLER, J.A. (1986): Carcinogens and Mutagens That May Occur in Foods. Cancer, 58, 1795-1803.
16. NEWBERNE, P.M., CONNER, M.W. (1986): Food Additives and Contaminants. Cancer, 58, 1851-1862.
17. RADOMSKI, J.L. (1974): Toxicology of Food Colors. Annu - Rev. Pharmacol., 14: 127-137.
18. SHUBIK, P. (1984): The Toxicology of Food Additives, In «Safety Evaluation and Regulation of Chemicals 3.» Homburger (Ld.), p. 133-138, 3 rd Ind. Conf., Zurich.
19. STAHL, E. (1965): Thin Layer Chromatography A Laboratory Handbook, p. 344-349, Academic Press Inc., New York.
20. T.C. Sağlık ve Sosyal Yardım Bakanlığı: Gıda Katkı Maddeleri Yönetmeliği, Sayı: 19746, 6 Mart 1988.
21. TOLGAY, Y., TETİK, İ. (1964): Gıda Kontrolü ve Analizleri Klavuzu, Ege Matbaası, Ankara.
22. YENTÜRK, G. (1988): FABAD. Farmasötik Bilimler Dergisi, 13, 332-338.