

Erzincan Yöresinde Üretilen Tulum Peynirlerinin Benzoik Asit, Sorbik Asit ve Ağır Metal İçeriği Yönünden İncelenmesi

Yalçın EROĞLU 

Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Temel Eczacılık Bilimleri Bölümü, 24100, Erzincan

Geliş / Received: 06/12/2019, Kabul / Accepted: 27/12/2019

Öz

Erzincan tulum peynirinde standart bir üretim tekniğinin olmaması, piyasada farklı kalite ve lezzette peynirlerin olmasına sebep olmaktadır. Bu peynir çeşidine özgü niteliklerin bilimsel yöntemlerle incelenerek, standart peynirin belirlenmesi ve kantitatif analize uygunluğu araştırılmıştır. Artan üretim ihtiyacından dolayı tulum peyniri üretim aşamalarında yabancı madde kullanımı ihtimali ortaya çıkmaktadır. Eğer yabancı madde kullanımı varsa bunlardan öne çıkanı oldukça düşük maliyetinden dolayı nişastadır. Ayrıca başka yabancı madde varsa bunların tespiti yapılmıştır. Bu çalışmada çeşitli spektroskopik yöntemler kullanılarak Erzincan yöresinde ticari amaçla üretilen ve piyasaya sürülen tulum peynirlerinin standartlara uyup uymadığı kontrol edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Tulum peyniri, Raman spektroskopisi, Nişasta, Benzoik Asit, Ağır metal

Investigation of Tulum Cheese Produced in Erzincan Region in Terms of Benzoic Acid, Sorbic Acid and Heavy Metal Content

Abstract

The fact that there is no standard production technique in Erzincan Tulum cheese leads to different quality and delicious cheeses in the market. The characteristics of this type of cheese was examined by scientific methods, the determination of standard cheese and its suitability to quantitative analysis were investigated. Due to the increased production need, the possibility of using foreign materials in the production stages of Tulum cheese emerges. If there is foreign substance use, it is starch because of its low cost. If there are other foreign substances, they were determined. In this study, it was checked whether the Tulum cheeses produced for commercial purposes and placed on the market in Erzincan region by using various spectroscopic methods conform to the standards.

Keywords: Tulum cheese, Raman spectroscopy, Starch, Benzoic Acid, Heavy Metals

1. Giriş

Ülkemizde peynir üretiminde kullanılan gerek sütün çeşidi ve gerekse uygulanan işlemlere bağlı olarak 130'dan fazla peynir çeşidi bulunmaktadır. Bu peynir çeşitliliği içerisinde tulum peyniri en fazla üretilenler arasında yer almaktadır (Tekinşen OC., Tekinşen KK.). Erzincan tulum peyniri, Orta Anadolu ve batı da Erzincan tulum peyniri, ülkenin doğusunda ise Şavak

tulum peyniri olarak bilinen kuru tipteki bir peynirdir. Halk tarafından tüketilen Erzincan tulum peyniri genellikle küçük çaplı işletmelerde hijyenik olmayan şartlarda üretilmekte ve halk sağlığı açısından tehlike arz etmektedir. Erzincan tulum peyniri başlarda esas üretimi gerçekleştiren ve Tunceli civarında yerleşim gösteren Şavak aşiretinin ismiyle anılan bu peynir, günümüzde ticaretinin

Erzincan'da ön plana çıkması nedeniyle ülke genelinde Erzincan tulum peyniri olarak tanınmaktadır. Bu peynir yöresel olarak genellikle Tunceli, Erzincan, Bingöl, Elazığ'daki yüksek rakımlı yaylalarda yaz bahar aylarında bölge halkı tarafından yapılmaktadır. Erzincan tulum peynirinin üretiminde genellikle Akkaraman koyunlarının sütü tercih edilmektedir. Erzincan İl Gıda Tarım ve Hayvancılık Müdürlüğü Erzincan genelinde tulum peynirinin yıllık üretiminin 4-5 bin ton civarında olduğunu, ticari hacminin ise yaklaşık 90-100 milyon lira olduğunu bildirmektedir (Bostan K.)

Erzincan peynirciler sitesinde bulunan satış noktalarında üreticiler genellikle kendi mamullerini pazarlamaktadır. Ayrıca bazı üreticiler de şehrin çeşitli noktalarında satış noktası bulundurmaktadır.

Artan üretim ihtiyacından dolayı tulum peyniri üretim aşamalarında yabancı madde kullanımı ihtimali ortaya çıkmaktadır. Eğer yabancı madde kullanımı varsa bunlardan öne çıkanı oldukça düşük maliyetinden dolayı nişastadır. Ayrıca başka yabancı madde varsa bunların tespiti yapılacaktır. Bu çalışmada çeşitli spektroskopik

yöntemler kullanılarak Erzincan yöresinde ticari amaçla üretilen ve piyasaya sürülen tulum peynirlerinin standartlara uyup uymadığı kontrol edilecektir.

2. Materyal ve Metot

Materyal olarak Erzincan ilinin çeşitli yerlerinde bulunan ve üretici firmaları farklı 8 satış noktasından alınan tulum peyniri örnekleri kullanılmıştır. Numuneler ayrı ayrı paketlenip buzdolabında muhafaza edilerek laboratuvar ortamına alınmıştır.

2.1 Tulum Peyniri Örneklerinin Hazırlanması

Tulum Peyniri örneklerinin hazırlanmasında Milestone mikrodalga bozundurma sistemi kullanılmıştır. Cihaz kataloğundaki yöntemine göre 0.5 g numune tartılarak mikrodalga bozundurma kabına alınır ve üzerine uygun saflıktaki 6 mL nitrik asit ve 2 mL hidrojen peroksit eklenir. Daha sonra, Tablo 1'de verilen iki basamaklı sıcaklık programı kullanılarak örnekler yakılır. Bu işlemden sonra örnekler 50 mL'lik balon joje ye transfer edilerek hacmine ultra saf su ile tamamlanmıştır (Öztürk B. ve ark.).

Tablo 1. Sıcaklık kontrollü mikrodalga bozundurma programı

Adımlar	Sıcaklık Değişimi	Artış hızı	Bekleme Süresi
Adım	20'den 120 °C'ye	10	5 dk
Adım	120'dan 180°C'ye	4	5 dk

2.2 ICP-MS ölçümleri

ICP MS ile yapılan ölçümlerde, plazma gücü 1550 W olarak ayarlanmıştır ve diğer

ölçüm parametreleri Tablo-2’de verilmiştir. Lens parametreleri pik şekli ve maksimum sinyal elde edilmek üzere otomatik olarak optimize edilmiştir (Ekici H. ve ark.).

Tablo 2. ICP MS sisteminde kullanılan ölçüm parametreleri

Parametre	Kullanılan Değer
Ar akış hızı (L/min)	15
He akış hızı (mL/min)	4
Taşıyıcı gaz akış hızı (mL/min)	1.1
Örnekleme Derinliği (mm)	10
İç standart	Sc

2.3 HPLC Örnek Hazırlanması

100 mL’lik balon jöjeye 5 g (5 mL) homojenize edilmiş örnek alınır. Örnek üzerine MeOH-Saf su (35:65) karışımından 15-20 mL ilave edilir. 15-30 saniye çalkalanır ve yaklaşık 60 mL MeOH-Saf su (35:65) karışımı ilave edilir. Tekrar çalkalanır ve soğuyup hacim sabitlenince MeOH-Saf su (35:65) karışımı ile çizgisine tamamlanır. 20-30 mL süspansiyon kaba filtre kağıdından süzülür ve ilk 10 mL süzüntü atılır. Süzüntü enjektöre alınır ve 0.45 µm filtreden viallere süzülür. Kromatografik sisteme enjekte edilir.

2.4 HPLC Analizi

HPLC analizlerinde 5µm partikül çapına sahip 250x4.6 mm Zorbax C-18 kolon sıcaklık kontrol edilmeksizin kullanılmıştır. Ölçümler, izokritik koşullarda (Metanol : Asetat tamponu, 35:65, v/v) 0.8 mL/dk akış hızında gerçekleştirilmiştir. Dedeksiyon dalga boyları benzoik asit için 235 ve sorbik

asit için 254 nm’ye ayarlanmıştır.enjeksiyon hacmi 20µL’dir (Koyuncu, 2009).

2.5 Raman Ölçümleri

Birkaç miligram numune küçük bir alüminyum numune kabına yerleştirildi, 100 mW gücünde bir lazer ışığı verildi ve numuneye odaklandı ve saçılan radyasyon 180 °de toplandı. Her bir spektrum için ortalama 1024 tarama yapıldı. 3500–400 cm⁻¹ aralığında 4 cm⁻¹ çözünürlükte ölçümler gerçekleştirildi (P. H. R. Júnior ve ark.).

2.6 İyot ile Nişasta Aranması

İyot çözeltisi ile nişastanın mavi renk oluşturduğu bilinmektedir. Bir deney tüpü içerisine nişasta standardından eklenir ve üzerine iyot çözeltisi ilave edilir ve oluşan renk gözlemlenir. Benzer şekilde içinde peynir numuneleri üzerine iyot çözeltisi eklenerek renk değişimi gözlenir ve standart tüple karşılaştırılır.

3. Bulgular

Tulum peyniri örneklerinde koruyucu madde, ağır metal ve yabancı madde olarak nişasta aranmasına yönelik olarak spektroskopik-kimyasal tanıma reaksiyonu

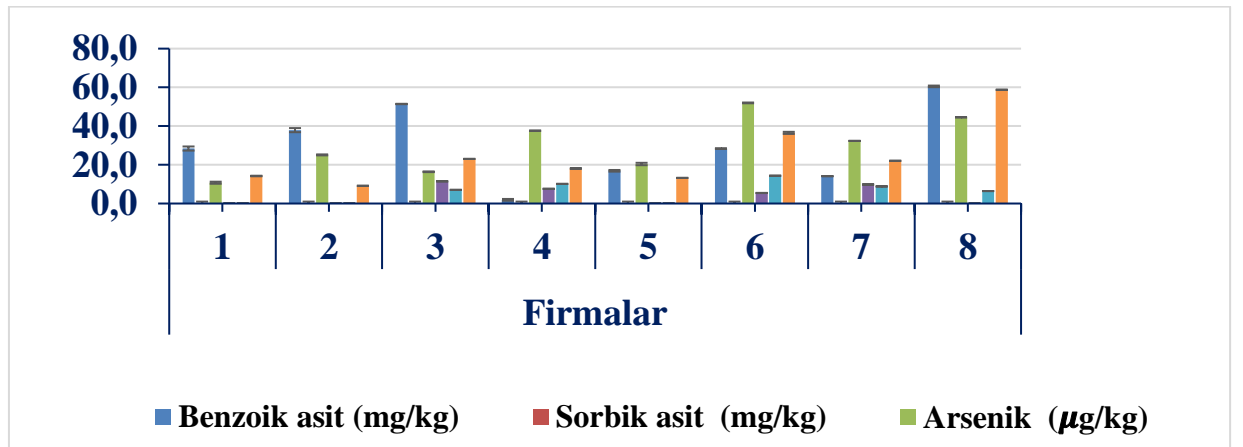
ile karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir. Materyallerin koruyucu madde ve ağır metal tayinlerine yönelik veriler Tablo-3'de verilmiştir.

Tablo -3. Sekiz farklı numunenin 3 farklı ölçümüne ait veriler

	Limit Değerleri*	1	2	3	4	5	6	7	8
Benzoik asit(mg/kg)	40	28,4±0,4	37,9±0,9	51,4±0,1	1,9±0,2	16,9±0,4	28,4±0,4	14,2±0,1	60,4±0,1
Sorbik asit (mg/kg)	1000	< BAS*	< BAS	< BAS	< BAS	< BAS	< BAS	< BAS	< BAS
Arsenik (µg/kg)	-	10,7±0,4	25,1±0,2	16,4±0,1	37,6±0,1	20,4±0,1	20,4±0,1	51,9±0,2	32,4±0,1
Cıva (µg/kg)	30	< BAS	< BAS	11,4±0,1	7,6±0,1	< BAS	5,4±0,1	9,8±0,2	< BAS
Kadmiyum (µg/kg)	-	< BAS	< BAS	7,1±0,1	10,1±0,1	< BAS	14,4±0,1	8,8±0,1	6,4±0,1
Kurşun (µg/kg)	300	14,2±0,1	9,1±0,1	23,1±0,1	18,1±0,1	13,3±0,1	36,4±0,5	22,1±0,1	58,8±0,1

• www.tulumpeyniri.gen.tr/turk-gida-kodeksi-peynir-tebliği/erişimi. *Belirtme Alt Sınırı (BAS)

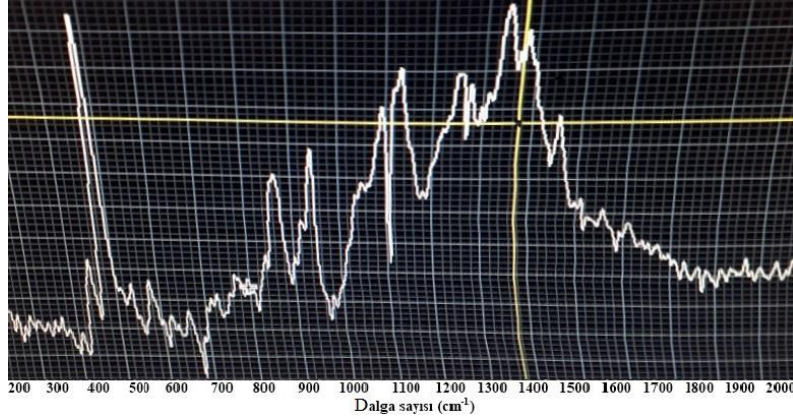
Sekiz farklı numunenin ölçümlerinden oluşturulan sütun grafiği Şekil 1'de verilmiştir.



Şekil-1. Sekiz farklı numunenin 3 farklı ölçümüne ait veriler

Tulum peyniri numunelerinden raman saçılması ile nişasta aranması sonucunda oluşan spektrumlar Şekil-2'deki gibi izlenmiştir. Nişasta molekülüne ait 1155, 1127, 1110, 1084 ve 1053 cm^{-1} dalga sayısındaki Raman

pikleri (Mutungi ve ark.) bu bölgedeki spektrumda gürültünün fazla olması nedeniyle sinyal/gürültü oranı 10'un altında kaldığından dolayı kantitatif tayinde kullanılamamıştır.



Şekil-2. Peynir numunelerinin raman saçılması ile oluşturduğu pikler

Deney tüpüne primer saflıkta nişasta konularak iyot çözeltisi damlatıldı ve standart çözelti hazırlandı, mavi renk oluşumu gözlemlendi. Diğer deney tüplerine peynir numuneleri alınarak çözüldü ve iyot çözeltisi damlatıldığında mavi renk oluşmadığı görüldü ve kalitatif olarak nişasta tespit edilmedi. Tulum peyniri numunelerinde iyot testi ile nişasta tespitine yönelik deney tüplerinde gözlenen renkler Şekil-3'de verilmiştir.



Şekil-3. Peynir numunelerinde iyot testi ile nişasta aranması

4. Sonuç ve Tartışma

Tulum peyniri numunelerinden alınan sonuçlara göre cıva miktarı en yüksek olan 3 nolu üreticinin (11,46 $\mu\text{g}/\text{kg}$) en yüksek sonuca sahip olmasına rağmen Türk Gıda Kodeksine uygun sonuçlar çıkmaktadır.

Tespit edilen kurşun düzeyleri sonucu 8 nolu üreticiden alınan numunede (58,76 $\mu\text{g}/\text{kg}$) en yüksek değer görülmüştür ancak bu değer Türk Gıda Kodeksine göre uygundur (0,3 mg/kg). Numunelerdeki benzoik asit miktarı 1,9 ile 60,4 mg/kg aralığında tespit edilmiş olup sorbik asite rastlanılmamıştır. Arsenik miktarı 10,73-51,87 $\mu\text{g}/\text{kg}$ aralığında, kadmiyum miktarı ise üç numunede tespit edilememiş olup diğerlerinde 7,06-14,36 $\mu\text{g}/\text{kg}$ seviyelerinde ölçülmüştür. Numunelere uygulanan iyot testi sonucunda 8 numunenin hiç birinde nişasta tespiti yapılmamıştır. Tulum peyniri üretim aşamalarında görüldüğü üzere hijyen son derece önemli bir husustur. Halk sağlığını tehdit eden üretim tekniği, taşıma koşulları ve hayvan besleme şekilleri tek tek kontrol edilmelidir. Ağır metaller peynirde yer verecek uygulamalardan kaçınılmalıdır. İmalathaneler kontrole tabi tutulmalı, paketleme koşulları incelenmelidir. Raman spektroskopisi ile nişasta tespitine yönelik çalışmalarda piklerin kantitatif olarak

çalışmaya imkân vermediği öngörülmüştür. Ayrıca üreticilerden alınan örnekler oldukça kısıtlıdır. Özellikle nişasta tayini yapılacağı söylendiğinde üreticiler numune vermekten kaçınmaktadırlar. Numune toplamanın zorluğu göz önüne alındığına geniş kapsamlı proje desteğiyle analizler yapmak daha anlamlı olacaktır. Süt ürünleri sıklıkla tüketilmesi nedeniyle, ağır metal içermesi durumunda, çeşitli hastalıkların ve lezyonların yaygınlığının nedeni olabilir. Besin zincirine ve dolayısıyla süte de kontamine olan ağır metallerin özellikle endüstri ve tarımdan kaynaklandığı anlaşılmaktadır. Bu nedenle, bu maddelerin insanlara olumsuz etkilerinden kaçınmak ve süt ve ürünlerinin kalitesini artırmak için süt üretilen alanların çevre kirliliğinin önlenmesi önemlidir. Gıda ambalajı olarak kullanılan malzemeler, insan sağlığı açısından zararsız olmalıdır. Genel halk sağlığı açısından da çevre kirliliği hususunda etkin duyarlılığa ihtiyaç vardır.

4. Kaynaklar

Bostan K. 1991 Değişik Ambalajlar İçinde Bulunan Tulum Peynirlerinin Duyusal, Kimyasal ve Mikrobiyolojik Özellikleri, "Her Yönüyle Peynir". II. Baskı, Tekirdağ: Tekirdağ Zir Fak Basımevi, 249-253

Ekici H., Şimşek Ö. , Arıkan Ş. , Eren M. , Güner B., 2015 Comparing levels of certain heavy metals and minerals and antioxidative metabolism in cows raised near and away from highways Turk J Vet Anim Sci 39: 322-327

Koyuncu N., Uylaser V., 2009 Benzoic Acid and Sorbic Acid Levels in Some Dairy Products Consumed in Turkey, Asian Journal of Chemistry 21, 6 4901-4908

Mutungi C. Passauer L. Onyango C. Jarosa D. Rohma H. 2012 Debranched cassava starch crystallinity determination by Raman spectroscopy: Correlation of features in Raman spectra with X-ray diffraction and ¹³C CP/MAS NMR spectroscopy, Carbohydrate Polymers 87, 1, 598-606.

Öztürk B. E., Kaptan B., Şimşek O., 2012 Determination of Some Heavy Metals Level in Kashar Cheese Produced in Thrace Region, Journal of Tekirdag Agncultural Faculty 9 (3) 79-83

P. H. R. Júnior, K. de Sá Oliveira ve ark., 2016 FT-Raman and chemometric tools for rapid determination of quality parameters in milk powder: Classification of samples for the presence of lactose and fraud detection by addition of maltodextrin, Food Chemistry 196 584–588

Tekinşen OC., Tekinşen KK., 2005. Süt ve Süt Ürünleri: Temel Bilgiler , Teknoloji , Kalite Kontrolü. Selçuk Üniversitesi, basımevi, Konya.

www.tulumpeyniri.gen.tr/turk-gida-kodeksi-peynir-tebliği/ adresinden erişildi.