

İSTANBUL İLİNDE SATIŞA SUNULAN DOMATES SALÇALARINDA SORBİK ASİT VE BENZOİK ASİT VARLIĞI

Fatma Çoşkun^{1*} ve Yosun Çotra²

¹Namık Kemal Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Tekirdağ / Türkiye

²Atatürk Kültür Merkezi, Cumhuriyet Mahallesi, 19 Mayıs Caddesi, No:160, Uzunköprü, Edirne / Türkiye

Makale Künye Bilgisi:

Çoşkun, F. & Çotra, Y. (2019). İstanbul İlinde Satışa Sunulan Domates Salçalarında Sorbik Asit ve Benzoik Asit Varlığı, *Trakya Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 20(2), 67-78

Öne Çıkanlar

- Teneke ve cam ambalajlardaki salçalarda koruyucu kullanılmamalıdır.
- Üreticiler kaliteli hammadde ve koruyucu kullanımı konusunda hassas davranmalıdır.
- Salça üretiminde denetimler artırılmalıdır.

Makale Bilgileri	Öz
Makale Tarihiçesi: Geliş: 4 Temmuz 2019 Kabul: 20 Eylül 2019	Bu çalışmada İstanbul'da marketlerden ve halk pazarlarından satın alınan 30 adet domates salçası örneği, benzoik asit ve sorbik asit bakımından HPLC yardımıyla analiz edilmiştir. Türk Gıda Kodeksinde yer alan Gıda Katkı Maddeleri Yönetmeliği'nde plastik ambalajdaki domates salçalarında en fazla 1000 mg/kg sorbik kullanımına izin verilmektedir. Cam ve teneke ambalajdaki domates salçalarında ise sorbik asit kullanımına izin verilmemektedir. 8 örneğin sorbik asit miktarları 667.66-4.8 mg/kg olarak tespit edilmiştir. Bunların 5 tanesi plastik ambalajda olduklarından dolayı yönetmeliğe uygundur. Bunların 3'ü ise teneke ambalajda olduklarından yönetmeliğe uygun değildir. 10 adet örnekte benzoik asit miktarı 1059.98-0,4 mg/kg arasında bulunmuştur. Gıda Katkı Maddeleri Yönetmeliği'nde benzoik asit kullanımına izin verilmediğinden bu örnekler yönetmeliğe uygun değildir. Katkı maddesi kullanımı, kaliteli domates kullanılarak, domatesleri çok iyi yıkayarak, işlem hattını çok iyi dezenfekte ederek tüm işlem aşamalarında kirlenmeyi önleyerek azaltılabilir.
Anahtar Kelimeler: Domates salçası Gıda koruyucuları Sorbik asit Benzoik asit HPLC	

THE PRESENCE OF SORBIC ACID AND BENZOIC ACID IN TOMATO PASTE OFFERED FOR SALE IN ISTANBUL PROVINCE

Article Info	Abstract
Article History: Received: July 4, 2019 Accepted: September 20, 2019	In this study, 30 tomato paste samples purchased from markets and public markets in Istanbul were analyzed by HPLC in terms of benzoic acid and sorbic acid. In the Food Additives Regulation of the Turkish Food Codex, it is allowed to use sorbic acid at a maximum of 1000 mg / kg in tomato paste in plastic packaging. Sorbic acid is not permitted for tomato paste in glass and tin packaging. The sorbic acid levels of 8 samples were determined as 667.66-4.8 mg/kg. Five of them are in plastic packaging and therefore comply with the regulations. 3 of them are not in accordance with the regulations because they are in tin packaging. In 10 samples, the amount of benzoic acid was found to be between 1059.98 and 0.4 mg/kg. Since the use of benzoic acid is not permitted in the Food Additives Regulation, these samples are not in accordance with the regulation. The use of additives can be reduced by using high-quality tomatoes, washing tomatoes very well, disinfecting the process line very well and preventing contamination in all process stages.
Keywords: Tomato paste Food preservatives Sorbic acid Benzoic acid HPLC	

1. Giriş

Türk Gıda Kodeksi Salça ve Püre tebliğine göre domates salçası üretmek için; sağlam, olgun, taze ve kırmızı renkli domates parçalarıdır. Ardından kabuk, çekirdek ve lifleri ayrılır. Elde edilen pulp, ilave tuz hariç en az %28 brikse kadar koyulaştırılır ve fiziksel yollarla dayanıklı hale getirilir (Türk Gıda Kodeksi [TGK], 2014). %28-32 kuru maddeli salçalar daha çok ülke içi tüketim amacıyla üretilmektedir. Kuru maddesi %28-30 olanlara “çift konsantre”, %36-40 olanlar “üçlü konsantre” denilir. Salçaya en az 90 ve tercihen 93°C’de (Cemeroğlu, 2009) 5-10 dakika süresince pastörizasyon işlemi uygulanır (Milli Eğitim Bakanlığı [MEB], 2011). Salça üreten işletmeler genellikle modern ve ileri düzeydeki tesislerden oluşmaktadır. Fakat imalathane seviyesinde olan işletmeler de bulunmaktadır. Türkiye’de üretilen domatesin yaklaşık %20-30’u gıda sanayinde, bunun %80’i salça imalatında kullanılmaktadır (Keskin, 2010). 2005, 2015, 2016 ve 2017 yıllarında 26, 49, 44, 46 girişimci tarafından sırasıyla 247594,972; 523154,300; 418240,262 ve 445546,462 ton salça üretimi gerçekleştirilmiştir (Türkiye İstatistik Kurumu [TÜİK], 2017). Dünyada en fazla salça üreten ülkeler sırasıyla ABD, Çin İspanya, İtalya, Türkiye, Şili, Portekiz, Yunanistan ve Brezilya’dır (Gözener ve Sayılı, 2014).

Salça sanayinde mikrobiyolojik bozulmaların önemi büyüktür. Gerek ihracatta gerekse iç tüketimde kalite kriteri olması nedeniyle mikrobiyolojik çalışmalar küf ve küf kontaminasyonları üzerine yoğunlaşmıştır (Uylaşer ve Başoğlu, 1997). Domates veya domates sosunda küf kontaminasyonunun ana kaynağı topraktır (Asan ve Ekmekçi, 2002; Kalyoncu, Tamer & Oskay, 2005). Hasat mevsimi domates ve salçadaki küflerin yoğunluğunda önemli rol oynamaktadır. Domateslerin %70’i kırmızı olmuşsa, hasat edilmesi gerekir. Ancak, üreticiler daha fazla kırmızı domates istedikleri için birkaç gün daha beklerler ve bu da küf kontaminasyonuna neden olur. Ayrıca, uygun olmayan

hava koşulları gibi bir nedenden dolayı toplanamaması durumunda küf kirlenme oranı artar (Kalyoncu vd., 2005). Hasat ve taşıma evrelerinde meydana gelen biyolojik ve fiziksel hasarlar ile domates salçası üretimi sırasındaki hijyen koşullarının yetersizliği saprofit ve patojenik küf üretimini teşvik ederek doğrudan domates salçası kalitesini etkilemektedir (Aran, Alperden & Topal, 1987). Ayrıca, başlangıçta yüksek kirlilik seviyeleri sterilizasyon aşamasında istenen başarıya ulaşmayı zorlaştırmaktadır (European Commission Report of the Scientific Committee on Food, 2002). Domates veya biber salçasının pH’sı (3.5–4.7) ve düşük su aktivitesi, koruyucu madde eklenmeden mikroorganizmaların büyümesini önleyebilir (Pawsey, 2002). Bununla birlikte, üreticiler, bozulmuş hammadde, yetersiz pastörizasyon veya yetersiz hijyenik ambalajlama gibi uygun olmayan işlemlerin sonucunu örtmek için koruyucuları yasa dışı olarak kullanabilirler (Çakır ve Mehmetoğlu, 2013). Mikrobiyolojik bozulmalarda küflerden başka, bakteri ve mayaların da önemi büyüktür (Uylaşer ve Başoğlu, 1997).

Kalyoncu vd. (2005) Manisa’da marketlerden 30 adet ev yapımı domates salçası toplamış, küf sayısını en az 2.2×10^2 ve en fazla 13×10^2 cfu/g olarak tespit etmişlerdir. Domates salçası örneklerinden izole ettikleri küfler arasında mikotoksin üretebilecek olanlar da bulunmaktadır. Bunlar *Alternaria alternata* (tenuazonik asit), *Penicillium ochraceum* (okratoksin), *Aspergillus flavus* (aflatoksin, sterigmatotistin ve türevleri), *Fusarium oxiporum* (zearaleon, trikotesenler). Domatesten izole ettikleri küfler salçadan izole ettiklerinden fazladır. Isıl işlemlerle birlikte küf sayısında azalma olmuştur. Jacobowska ve Kosewska (1964) 1 gr domates salçasında 240 adet sporlu bakteri tespit etmişlerdir. Araştırmacıların izole ettikleri 180 adet *Bacillus* cinsi bakterinin %54’ü *Bacillus subtilis*, %22’si *Bacillus licheniformis*, geri kalanı ise *Bacillus pumilis*, *Bacillus circulans*, *Bacillus cereus* var *mycodies*, *Bacillus megaterium* ve

sakkarolitik *Clostridium* 'lardır. Mazokhia, Nikolaeva, Razvozhevskaya, Ustinova, ve Borodocheva (1978) aseptik olarak muhafaza edilen domates salçalarından 31 bakteri, 2 maya ve 2 küf izole etmişlerdir. Bakteriler *Clostridium bifermentans*, *Clostridium butyricum*, *Bacillus coagulans*, *Bacillus macerans* ve *Bacillus polymyxa*'dır. Mayalar ise *Torulopsis* cinsine aittir. Başoğlu ve Köşker (1980) domates ve biber salçalarında izole ettikleri 15 adet bakteri suşunun 2'sinin *Bacillus licheniformis*, 3'ünün *Bacillus cereus*, 6'sının *Lactobacillus brevis*, 4'ünün ise *Lactobacillus plantarum* olduğunu tespit etmişlerdir. Uylaşer ve Başoğlu (1997) salça üretiminin tüm aşamalarını kapsayacak şekilde aldıkları örneklerde *Bacillus*, *Listeria*, *Lactobacillus*, *Kurthiai Corynebacterium*, ve *Streptococcus* cinsi bakterileri, *Candida*, *Aureobasidium*, *Hansenula*, *Endomycopsis*, *Saccharomyces*, *Koleckera*, *Trichosporon*, *Torulopsis* cinsi mayaları tespit etmişlerdir. Son üründe yani salçada ise sadece *Bacillus* cinsine ait bakteriler tespit edilmiş, maya ise tespit edilmemiştir. Efiuwewwere ve Atirike (1998) Nijerya'da yaptıkları çalışmada domates salçalarında *Bacillus*, *Clostridium*, *Lactobacillus* ve *Leuconostoc* cinsi bakteriler tespit etmişlerdir. *Clostridium thermosaccharolyticum* kusurlu teneke kutulardaki numunelerde kayda değer derecede yüksek iken, normal kutulardaki numunelerde *Lactobacillus* cinsleri daha yüksektir. İzole edilen küflerden *Absidia* ve *Aspergillus fumigatus*, kusurlu kutularda daha yüksek bir yüzde göstermiştir. Kotzekidou (1997) teneke kutulardaki salçalardan *Byssochlamys nivea*, *Byssochlamys fulva* ve *Neosartorya fischeri* izole etmiş, bunların 85°C'de canlılıklarını koruduklarını, 90°C'de bazı türlerin canlı kalabildiklerini tespit etmiştir.

Domates salçasının cam veya teneke ambalaj içindeki aseptik doldurma aşaması ısı ile işlemle yapıldığından, çoğu mikroorganizma inhibe edilir. Koruyucu kullanmaya gerek yoktur (Alpözen, 2007). Bu yöntem hermetik kapama olarak bilinmekte olup uygulama

sıcaklığı 90-95°C derece olduğundan plastik ambalajlarda uygulanamamaktadır. Hermetik kapamayla ambalajlanan salçalara bazen az miktarda tuz katılabilmektedir. Fakat bazen kapalı sistemi yeterli olmayan fabrikalarda, bazen de üreticilerin tercihlerinden dolayı hermetik kapama sistemi kullanılmamakta, daha ekonomik olan plastik kaplar kullanılmaktadır. Bu durumda da üründe küflenmeyi önlemek amacıyla yüksek oranda tuz ve koruyucular kullanılabilmektedir (Eroğlu, 2017). Teneke veya cam ambalajda ambalajlanan domates salçalarında sorbik asit kullanımına izin verilmez. Sadece plastik ambalajdaki salçalarda Türk Gıda Kodeksinde yer alan "Gıda Katkı Maddeleri Yönetmeliği" ne göre, en fazla 1000 mg/kg sorbik asit kullanımına izin verilmiştir (TGK, 2013). Salçalarda sorbik asitin kullanılmasının başlıca nedenleri: Geniş bir pH aralığında mikroorganizma gelişimini önlemede etkin olması, gıdanın rengini, lezzetini etkilememesi, kalıntısının bile antimikrobiyal özellik göstermesi, küf mantarları ve mayalara karşı son derece etkili olması, vücutta benzer sayıda C atomu içeren yağ asitleri gibi sindirilebilmesi ve tamamen karbondioksit ve suya parçalanmasıdır (Alpözen, 2007). Sorbik asit ve özellikle bunun tuzları, iyi çözünürlük ve stabilite özellikleri nedeniyle gıdada yaygın olarak kullanılmaktadır (Altuğ, 2009). Katkı maddeleri eklemenin ürün için en büyük avantajı mikrobiyal aktivitenin azalması ve ambalajı açıldıktan sonra ürünün uzun süre stabilitesini koruyabilmesidir (Arslan, 2011). Sorbik asit ve tuzlarının konsantrasyonu %0.1'den fazla olduğunda istenmeyen tat oluşabilir (Çakır, 2011). Benzoik asidin bir tuzu olan sodyum benzoat, genelde en çok maya ve bakterilere karşı aktiftir. Buna karşı küfler karşısında daha az aktiflik gösterir. Benzoik aside oranla, sodyum benzoatın 180 kez fazla sudaki çözünürlüğü pek çok gıda ürünlerinde tercih nedeni olmaktadır (Koyuncu, 2006). Benzoatların kokusuz ve renksiz olması bir avantajdır (Yıldız, 2010). Düşük maliyetinden dolayı

sodyum benzoat kullanımı avantajlıdır. Fakat etkinliği gösterdiği pH aralığının dar olması, bazı gıdalarda ve özellikle meyve sularında istenmeyen tat oluşumuna kaynaklık etmesinden dolayı az miktardaki potasyum sorbatla birlikte kullanılması daha uygun olabilir (Ova, 2001).

Domates ve ürünlerinde tek koruyucunun kullanıldığı, ya da birkaç koruyucunun birlikte kullanıldığı çalışmalar mevcuttur. Bangladeş'te yapılan bir çalışmada 350'şer mg/kg sodyum meta bisülfid, sodyum benzoat ve sorbik asit ilavesi yapılmış domates suları 75°C'de 2-3 dak pastörize edilmiş ve oda sıcaklığında depolanmıştır. 60 gün depolama süresince domates sularının raf ömrü ile ilgili çalışmalar yapılmıştır. Sodyum meta bisülfid ilaveli örnek 45 gün sonunda, sorbik asit ilaveli örnek 30 gün sonunda, sodyum benzoat ilaveli örnek 60 gün sonunda bozulmuştur (Hossain ve Fakruffin Islam, 2011). Safdar, Mumtaz, Amjad, Siddiqui ve Hameed, (2010), taze domatesleri 90°C'de 5 dak haşlamışlar, elekten geçirdikten sonra vakum altında 85°C'de 34 dak süresince 26 brix'e gelene kadar konsantre etmişlerdir. %0.1 sodyum benzoat ilave etmişlerdir. Salçaları önceden sterilize edilmiş cam şişelere doldurup 10 dak kaynayan suda bekletmişler ve sonra hemen soğutmuşlardır. 25, 6 ve -10°C'de 240 gün süresince depolanmışlardır. 6 ve -10°C'lerde 240 gün depolanan salçalarda minimum değişiklikler gözlenirken 25°C'de depolana salçalarda organoleptik olarak kabul edilemez değişiklikler gözlenmiştir.

Gıda Katkıları Uzman Komitesi JECFA tarafından benzoik asit ve benzoatların kabul edilebilir günlük alım miktarları 0-5 mg/kg vücut ağırlığı/gün'dür (Güzel, 2013). Sorbik asidin ise 0-25 mg/kg olarak belirlenmiştir (Yentür, Gürel, Orman & Bayhan, 1995). Astım, deri döküntüleri, migren (Çakır, 2011) ürtiker, immünolojik olmayan temaslı ürtiker ve astım gibi insanlarda benzoatlara alerjik reaksiyonlar da bildirilmiştir (Juhlin, Michaelsson & Zeterstrom 1972;

Michaelsson ve Juhlin, 1973; Lahti, Vaananen, Kokkonen & Hannuksela, 1987; Rademaker ve Forsyth, 1989). Metabolik asidoz, konvülsiyonlar ve hiperpne gibi yan etkiler deney hayvanları ve çok yüksek dozlarda benzoik asit verilen insanlarda gözlenmiştir (Dünya Sağlık Örgütü [WHO], 1997). Benzoik asit ve tuzları sorbik aside oranla daha fazla toksik etkisi gösterir (Yentür vd., 1995).

Bu çalışma ile İstanbul ilinde satışa sunulan domates salçalarının üretiminde sorbik asit ve benzoik asidin kullanılıp kullanılmadığının saptanması, eğer kullanılmışsa bu maddelerin yürürlükte olan Türk Gıda Kodeksi Gıda Katkı Maddeleri yönetmeliğinde öngörülen limitler içerisinde olup olmadığının belirlenmesi amaçlanmıştır.

2. Materyal ve Yöntem

2.1. Materyal

Bu çalışmada İstanbul ilinde bulunan marketlerden ve halk pazarlarında satışa sunulan değişik firmalara ait 30 adet domates salçası örneği materyal olarak kullanılmıştır.

2.2. Yöntem

Bu çalışmaya konu olan benzoik asit ve sorbik asidin kantitatif tayininde HPLC cihazı kullanılmıştır (Nordic Committee on Food Analysis, 1997). Ekstraksiyon (örnek hazırlama) için Metod No: 124 kullanılmıştır. Analizler Shimadzu Prominence Modular LC20A model HPLC cihazı ve yine aynı model diode-array dedektörde (Prominence Modular LC20A) gerçekleştirilmiştir. Dalga boyu tespiti için sorbik asit ve benzoik aside ait dalga boyu tespit edilerek, spectrum olarak 235 nm seçilmiştir. Kolon fırın (İntersil ODS 3) sıcaklığı 25°C' ye ayarlanmış ve otomatik enjeksiyon (autosampler) (Prominence Modular LC20A) sistemi kullanılmıştır.

2.2.1. HPLC Analiz Koşulları

Benzoik asit ve sorbik asidin kromatografik ayrımı için C18 kolon (İntersil ODS3), 250 mm uzunluğunda, 4,6 mm dış çapında, 5 µm partiküllü silika içeren) kullanılmıştır. Mobil faz olarak asetat tampon* (pH=4.74) ve metanol karışımı (70/30) kullanılmıştır. Kromatografik ayırım boyunca mobil faz akış hızı 0.6 ml/dk olarak çalışılmıştır. Örneklerin enjeksiyon hacmi 20 µl olarak gerçekleştirilmiştir. Benzoik asit ve sorbik asit için 235 nm dalga boyunda okuma yapılmıştır.

*Asetat Buffer 0.1 M pH 4.74: 5.7 ml asetik asit bir miktar saf su üzerine eklenmiş, hacim ultra saf su ile 900 ml'ye tamamlanmıştır. Daha sonra bu çözeltinin pH'sı 5 M NaOH kullanılarak 4.74'e ayarlanmıştır ve çözelti hacmi 1 litreye tamamlanmıştır.

2.2.2. Örneklerin Ekstraksiyonu

Salça örneklerinden 2.5 gr alınarak numunelerin üzerine daha önce hazırlanmış olan metanol/su (30/70) karışımından 15 ml ilave edilmiş ve yaklaşık 15-30 saniye vortex (Heidolph-Wisemix Vm-10) yardımıyla vortekslenen karışımlar hacim sabitlenince 50 ml ye tamamlanmıştır. Numunelerin 20-30 ml'si kaba filtre kağıdından süzölmüş ve süzölen ilk 10 mL atılmış (olası safsızlıkları bertaraf etmek için) ve kalan kısım daha sonra 0.45 mikrometrelik membran filtreden geçirilmiş ve cihaza enjekte edilmiştir.

2.2.3. Diode-Array Dedektör ile Kantitasyon

Benzoik asit ve sorbik asidin varlığı diode array dedektör (Shimadzu) ile tayin edilmiştir. Bu amaçla her iki standarttan 100'er mg alınarak, metanol/su (30/70) karışımında çözülerek standart stok çözelti (1000 mg/l) hazırlanmıştır. Stok çözeltiden seyreltme usulüyle 1, 5, 10, 25, 50, 100 mg/l'lik standart kalibrasyon çözeltileri hazırlanmıştır. Kantitasyon için öncelikle standartlar 20 µl hacimde enjekte edilerek standartların kolondan çıkış zamanları (RT) tespit edilmiştir. UV spektrumları kaydedildikten sonra örneklerin enjeksiyon işlemleri gerçekleştirilmiştir. Bu bileşenlerin geliş zamanları ve spektrumları standartlar ile karşılaştırılmıştır. Pik

saflikları mevcut spektrumları ile kontrol edilmiş, böylelikle benzoik asit ve sorbik asidin identifikasyonu gerek spektrumları gerekse geliş zamanları ile teyit edilmiştir.

2.2.4. Sonuçların İfade Edilmesi

Cihaz kalibrasyon eğrisine göre örneklerin içindeki konsantrasyonlarını tespit edip sonuç vermiştir.

Seyreltme faktörü (SF) de dikkate alınarak hesaplama aşağıdaki eşitliğe göre yapılmıştır:

Örnekteki konsantrasyon miktarı= Cihazda okunan örnekteki konsantrasyon miktarı X SF

(SF): 20 (2.5 gr numune 50 ml seyreltildiği için)

2.2.5. İstatistiksel Analiz

Farklı firmalara ait domates salçalarında tespit edilen benzoik ve sorbik asit miktarları ile Türk Gıda Kodeksi Gıda Katkı Maddeleri yönetmeliğinde izin verilen miktarlar arasındaki farkı belirlemek için SPSS 20 (SPSS Inc. Chicago, IL, ABD) istatistik programı kullanılmış, sonuçlara İndependent Sample t testi uygulanmıştır. Anlamlılık düzeyi istatistiksel olarak $P < 0.05$ olarak kabul edilmiştir.

3. Bulgular ve Tartışma

Bu araştırmada İstanbul ilinde market ve halk pazarlarında satılan, yüksek üretim kapasitesine sahip tesislerde ve düşük kapasitede üretim yapan yerel imalathanelerde üretilmiş 30 adet salça örneğinde sorbik asit ve benzoik asit varlığı araştırılmıştır.

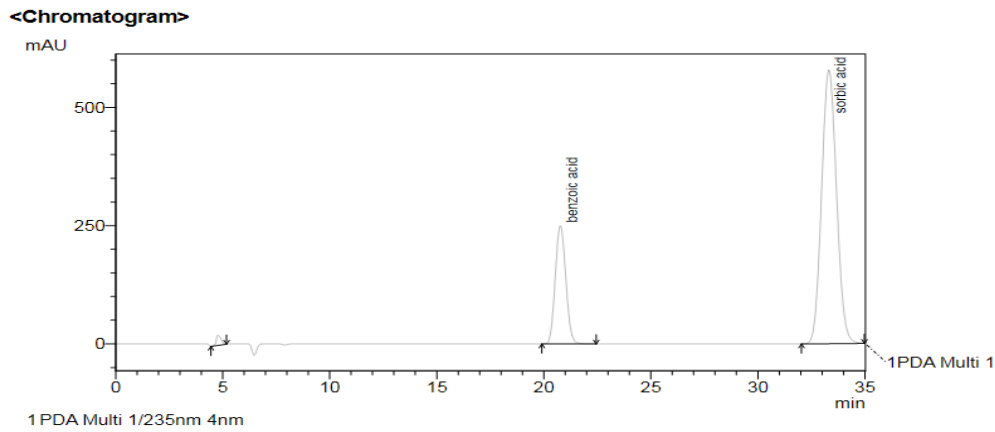
3.1. Diode-Array Dedektör ile Kantitasyon Sonuçları

Kantitasyon için standartlar 20 µl hacimde enjekte edilen standartların kolondan çıkış zamanları benzoik asit için 20.836. dakika, sorbik asit için de 33.417 dakika olarak bulunmuştur (Şekil 1). 1, 5, 10, 25, 50, 100 mg l⁻¹'lik standart kalibrasyon çözeltileri ile Eksternal Standart metot kullanılarak kalibrasyon eğrisi çizilmiştir.

Buna göre benzoik asit ve sorbik aside ait R^2 değerleri sırasıyla 0, 0.9998 ve 0.9999 olarak bulunmuştur. Benzoik asit ve sorbik aside ait dedeksiyon limiti 0.2 mg/kg bulunurken kantitasyon limiti 1 mg/kg olarak belirlenmiştir (Çizelge 1). Geri kazanım değerini tespit etmek için sorbik asit ve benzoik aside ait 20 mg/l'lik konsantrasyona sahip örneklerde çalışılmıştır. Her iki koruyucuya ait geri kazanım değerleri %100.96-100.08 arasında saptanmıştır (Çizelge 2).

3.2. Sorbik Asit ve Benzoik Asit Metodunun Tekrarlanabilirliği

Kullanılan yöntemin tekrarlanabilirliğini belirlemek amacıyla aynı gün içerisinde çok kısa aralıklarla sorbik asit ve benzoik aside ait 50 mg/l miktarındaki örneklerde ölçüm yapılmıştır (Çizelge 3).



Şekil 1. Benzoik asit (20.836 dak) ve sorbik asit (33.417 dak) kromotogramı “enjeksiyon hacmi: 20 µl”

Çizelge 1: Benzoik asit ve sorbik aside ait LOD ve LOQ değerleri

Koruyucular	Dedeksiyon Limiti (LOD), mg/kg	Kantitasyon Limiti (LOQ), mg/kg
Benzoik Asit	0.2	1
Sorbik Asit	0.2	1

Çizelge 2: Sorbik asit ve benzoik asit konsantrasyonlarına ait % geri kazanım değerleri

Koruyucular	İlk ölçülen miktar (mg/l)	İkinci ölçülen miktar (mg/l)	% Geri kazanım
Sorbik asit	20.259	20.126	100.96
Benzoik asit	20.023	20.012	100.08

Çizelge 3: Sorbik asit ve benzoik asit metodunun tekrarlanabilirliği

Örnekler	Ölçülen sorbik asit miktarı (mg/l)	Ölçülen benzoik asit miktarı (mg/l)
1	50.178	49.867
2	50.888	49.974
3	50.191	49.990
4	50.757	49.969
5	50.513	49.942
6	50.421	49.900
7	50.802	49.887
8	50.122	49.896
9	50.134	49.886
10	50.338	49.852

Yapılan analizler sonucunda 30 adet salça örneğinin 8'inde hem sorbik asit hem de benzoik asit tespit edilmiştir. 2 adet salça örneğinde ise sadece benzoik asit tespit edilmiştir. Sorbik asit miktarı en yüksek 667.66 mg/kg iken en düşük 4.8 mg/kg olarak tespit edilmiştir. Analizi yapılan salça örneklerinden 22 adet örnekte sorbik aside rastlanmamıştır. Benzoik asit miktarı en yüksek 1059.98 mg/kg iken, en düşük 0.4 mg/kg olarak tespit edilmiştir. Analizi yapılan salça örneklerinden 20 adet örnekte benzoik aside rastlanmamıştır (Çizelge 4).

Türk Gıda Kodeksi Gıda Katkı Maddeleri yönetmeliğinde teneke veya cam ambalajdakiler hariç olmak üzere, yani plastik ambalajlarda; 31. 12. 2017 tarihine kadar salçada sorbik asit ve sorbatlar (E200 ve E203) için izin verilen maksimum kullanım miktarı 1000 mg/kg iken, benzoik asit kullanımına izin verilmemiştir (TGK, 2017). Plastik ambalajda satılan 5 adet salça örneği sorbik asit miktarı olarak mevzuat hükümlerince belirtilen değer in altında olmasına rağmen, içeriğinde benzoik asit tespit edildiği için yasal hükümlere uygun bulunmamıştır. Teneke ambalajda satılan 22 adet salça örneğinin 5 adetine mevzuat hükümlerine aykırı hareket edilerek benzoik asit ilavesi yapılmıştır. Teneke ambalajdaki 3 adet salça örneğinde mevzuatın belirttiği sınır değer in altında sorbik aside rastlanırken, 5 adet salça örneğinde benzoik asit tespit edilmiştir. 3 adet cam ambalajda satılan salça örneğinde ise sorbik ve benzoik asit tespit edilmemiştir. Tespit edilen sorbik asit ve benzoik asit miktarlarına göre, 30 adet salça örneğinin 20'si yasal mevzuata uygun olarak üretilmiştir.

Cam veya teneke ambalajlardaki domates salçalarında aseptik dolun safhasında sıcaklık işlemleri uygulanarak dolun yapıldığı için çoğu mikroorganizmanın inhibe olmasını sağlar. Ayrıca koruyucu madde kullanımına gerek yoktur. Günümüzde yüksek kapasite ve uygun fiyatlı ambalaj materyali olarak plastik ambalaj materyali salça sektöründe kullanılmaktadır. Ancak

plastik ambalaj materyalinde sıcak dolun yapılamayacağından bu ambalaj materyallerinde de sorbik asit kullanımına izin verilmiştir.

Hipotez 0 kuramına göre piyasada tüketime sunulan domates salçalarında mevzuat gereği benzoik asit miktarının 0 mg/kg olması gerekir. Sonuçlar istatistiksel olarak değerlendirildiğinde; farklı firmalara ait domates salçalarında tespit edilen benzoik asit miktarları ile Türk Gıda Kodeksi Gıda Katkı Maddeleri yönetmeliğinde yer alan miktar arasındaki fark ($P < 0.05$) istatistiksel olarak önemli bulunmuştur. Hipotez 0 kuramına göre piyasada tüketime sunulan domates salçalarında mevzuat gereği sorbik asit miktarı teneke veya cam ambalajdakilerde 0 mg/kg olması gerekirken, plastik ambalajlarda maksimum 1000 mg/kg miktarı kadar izin verilmiştir. Bu çalışmada plastik ambalaj materyalinde tüketime sunulan domates salçası örneklerinde sorbik asit miktarı mevzuattaki limit değerler arasında bulunmuştur. Farklı firmalara ait domates salçalarında tespit edilen sorbik asit miktarları ile Türk Gıda Kodeksi Gıda Katkı Maddeleri Yönetmeliğinde yer alan miktar arasındaki fark ($P > 0.05$) istatistiksel olarak önemli bulunmamıştır.

Dünyada domates ürünlerinden üzerinde en çok çalışma yapılanlar domates sosu ve ketçap olmuştur. Salçada koruyucu kullanımının araştırıldığı birkaç çalışma tespit edilmiştir. Çakır ve Mehmetoğlu (2013) tarafından yapılan çalışmada Türkiye'de satışa sunulan farklı firmalara ait 20 adet domates salçası, 3 adet biber salçası incelenmiştir. 20 adet domates salçasının 5'inde benzoik asit, 2'sinde sorbik asit; 3 biber salçasının 1'inde benzoik asit, 1'inde de sorbik asit tespit edilmiştir. 23 adet salça örneğinin 3'ünde 18.1-526.4 mg/kg sorbik asit, 6'sında 21.7-1933.5 mg/kg benzoik asit tespit edilmiştir. Biber salçası örneklerinden 2'sinde hiçbir koruyucuya rastlanmazken sadece 1'inde iki koruyucu birlikte kullanılmış, onların miktarları da tüm salça örnekleri arasında en düşük miktarlar olmuştur.

Çizelge 4:Salça örneklerinde tespit edilen benzoik ve sorbik asit miktarları ve yönetmeliğe uygunlukları (mg/kg)

Örnekler	Benzoik asit (mg/kg)	Sorbik asit (mg/kg)	Ambalaj tipi	Uygunluk
1	794.40	667.60	Teneke	Uygun değil
2	0	0	Teneke	Uygun
3	0	0	Teneke	Uygun
4	41.40	4.80	Teneke	Uygun değil
5	0	0	Teneke	Uygun
6	0	0	Teneke	Uygun
7	12.36	13.94	Teneke	Uygun değil
8	0	0	Teneke	Uygun
9	0	0	Teneke	Uygun
13	2.74	0	Teneke	Uygun değil
11	0	0	Teneke	Uygun
12	0	0	Teneke	Uygun
10	0.4	0	Teneke	Uygun değil
14	0	0	Teneke	Uygun
15	0	0	Teneke	Uygun
10	0	0	Teneke	Uygun
17	0	0	Teneke	Uygun
18	0	0	Teneke	Uygun
19	0	0	Teneke	Uygun
20	0	0	Teneke	Uygun
21	0	0	Teneke	Uygun
22	0	0	Teneke	Uygun
23	896.58	362.62	Plastik	Uygun değil
24	913.6	503.6	Plastik	Uygun değil
25	1 059.98	673.92	Plastik	Uygun değil
26	526.32	402.80	Plastik	Uygun değil
27	715.80	519.48	Plastik	Uygun değil
28	0	0	Cam	Uygun
29	0	0	Cam	Uygun
30	0	0	Cam	Uygun

Onların tespit ettikleri sorbik asit miktarları bu çalışmada elde edilenlerden düşük olup, benzoik asit miktarları ise 1'i hariç bu çalışmada elde edilen sonuçlarla benzerlik göstermektedir. O çalışmanın yapıldığı tarihlerde Türk Gıda Kodeksi tarafından hiçbir koruyucu katkı maddesi kullanımına izin verilmemektedir. Çalışmada benzoik asidin tespit edildiği domates salçası örneklerinden ikisi, geleneksel olarak güneşte kurutma yöntemi ile üretilmiştir. Geleneksel olarak üretilen salçalara koruyucuların yasa dışı eklenmesi, raf ömrünü artırmak, kontrolsüz kurutma işlemlerini ve olası hava kirliliğini maskeleyen için genellikle uygulanır. Karataşlı,

Çakmak ve Özpınar (2016), İstanbul'da satışa sunulan 5 adet geleneksel domates salçası örneğini incelemişler, sorbik asit miktarının 4 örnekte 508.91-867.51 mg/kg olduğunu ve limit değer olan 1000 mg/kg'ın altında kaldığı, 1 örnekte ise 1820.31 mg/kg olduğunu ve limiti aştığını tespit etmişlerdir. 5 adet geleneksel domates salçası örneğinde ise benzoik asit miktarı 213.82-2417.65 mg/kg arasındadır. Aynı araştırmacılar 5 adet ticari domates salçası örneğinin hiçbirinde sorbik asit tespit edememişlerdir. 5 adet ticari domates salçası örneğinin 2'sinde benzoik asit tespit edilemezken, 3 'ünde benzoik asit miktarı 19,51-22,28 mg/kg arasında değişmiştir. Bu çalışmada tespit

edilen sorbik asit ve benzoik asit miktarları o çalışmacıların ticari domates salçası örneklerinde tespit ettikleri miktarlardan yüksek, geleneksel domates salçası örneklerinde tespit ettikleri miktarlardan düşüktür.

Danimarka'da Leth, Christenses ve Larsen (2010) tarafından yapılan çalışmada 53 adet domates konsantresi, domates püresi ve turşu örneğinin 5'inde ortalama 502 mg/kg miktarında benzoik asit, 4'ünde ortalama 620 mg/kg sorbik asit tespit edilmiştir. Güzel (2013) tarafından yapılan çalışmada iki ayrı firmaya ait 10'ar adet olmak üzere 20 adet ketçap, iki ayrı firmaya ait 10'ar adet olmak üzere 20 adet sos örneğinde benzoik asit varlığı araştırılmıştır. A firmasına ait ketçap örneklerinde benzoik asit miktarı 69.41-248.73 mg/kg arasında, B firmasına ait ketçap örneklerinde ise 873.43-1139.51 mg/kg arasında değişmiştir. C firmasına ait sos örneklerinde benzoik asit miktarı 850.29-1145.29 mg/kg, D firmasına ait sos örneklerinde ise 815.59-1307.25 mg/kg arasında değişmiştir. Yıldız (2010) tarafından yapılan çalışmada analizi yapılan ketçap örneklerinden iki tanesi katkısız etiketli olup, yapılan çalışmalar sonucunda da bu örneklerde ne benzoik aside ne de sorbik aside rastlanmıştır. Diğer 3 örnekten birinde sadece benzoik aside rastlanırken diğer ikisinde hem benzoik aside hem de sorbik aside rastlanmıştır. Bu numunelerde bulunan benzoik asit miktarı 365.77- 874.44 mg/kg arasında bulunurken, sorbik asit miktarı 78.06-460.57 mg/kg arasında bulunmuştur. Koyuncu (2006)'nun yaptığı çalışmada ele alınan 5 farklı firmaya ait ketçap örneklerinden 2 tanesinde benzoik asit belirlenmezken, geri kalan üç örnekte benzoik asit miktarı 5.93-866.00 mg/kg arasında tespit edilmiştir. 3 ketçap örneğinde sorbik asit bulunmamış geri kalan 2 örnekte de 6.28-396.00 mg/kg olarak tespit edilmiştir. Yentür vd. (1995) Ankara piyasasında iki firmadan aldıkları 10'ar adet ketçap örneğinde benzoik asit ve sorbik asit miktarlarını araştırmışlardır. Benzoik asit miktarları A firmasına ait örneklerde 619.8-1082.8 mg/kg, B

firmalarına ait örneklerde ise 116.7-1001.7 mg/kg arasındadır. Sorbik asit miktarları ise A firmasına ait örneklerde 211.0-422.1 mg/kg, B firmasına ait örneklerde 198.4-512.5 mg/kg arasındadır. Yentür ve Bayhan (1990), yaptıkları çalışmada sos, ketçap, benzoik asit ve sorbik asit miktarlarını araştırmışlardır. Ketçapta benzoik asit miktarlarını 0.516 ± 0.065 g/kg olarak saptadıklarını ve sonuçların izin verilen standart değerinin altında olduğunu bildirmişlerdir.

4. Sonuç

Günümüzde gıda katkı maddelerinden kendimizi tamamen soyutlamamız mümkün değildir. Dikkat edilmesi gereken nokta, her türlü gıda katkı maddesinin üretim ve tüketiminde ilgili bakanlığın tüzük, yönetmelik ve tebliğlerine uyulmasıdır. Kötü hammadde seçimi, yetersiz ısıl işlemler ve sorunlu ambalajlama nedeniyle yasak olmasına rağmen üreticiler salça üretiminde koruyucu madde kullanabilmektedirler. Bu durumun üstesinden gelinebilmesi için öncelikle gıda denetimlerinin artırılması gereklidir. Domates salçasında katkı maddesi kullanmak yerine, kaliteli domates kullanılmalı, yıkama işlemi çok iyi yapılmalı, işlem hattını çok iyi dezenfekte edilmeli, tüm işlem aşamalarında bulaşmayı önleyecek tedbirler alınmalıdır. Ayrıca, buharlaşma aşamasında kuru madde yeterince artırılmalı, aseptik şartlarda ambalajlama yapılmalı, ambalaj olarak cam ve teneke olanlar tercih edilmeli, depolama şartlarına dikkat edilmelidir.

Çıkar Çatışması Beyanı

Çıkar çatışması bulunmamaktadır.

Kaynaklar

- Alpözen, E. (2007). Sorbik asit ve gıdalarda kullanımı. *Ordu'da Gıda Güvenliği Dergisi*, 3, 28-30.
- Altuğ, T. (Ed.) (2009). Gıda Katkı Maddeleri. İzmir: Sidas.

- Aran, N., Alperden, I. & Topal, O. (1987). Mould contamination problem in tomato paste and risk analysis system in the critical control place. *Journal of Food Industry*, 2(3), 43-47.
- Arslan, G. (2011). *Gıda katkı maddeleri ve yeni yapılan dioksimlerin gıda katkı maddesi olarak kullanılabilirliğinin araştırılması*. (Yayımlanmamış yüksek lisans tezi). Selçuk Üniversitesi/Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Asan, A. & Ekmekci, S. (2002). Contribution to the colonial and morphological characteristics of some *Aspergillus* species isolated from soil. *Ege University Journal of the Faculty of Science*, 25(1), 121-139.
- Başoğlu, F. & Köşker, Ö. (1980). Domates ve biber salçalarının bozulmasına neden olan bakterilerin izolasyon ve identifikasyonları üzerinde araştırmalar. *Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Diploma Sonrası Yüksek Okul İhtisas Özetleri*, 1(1), 113-131.
- Cemeroğlu, B. (2009). *Meyve ve Sebze İşleme Teknolojisi 2. Cilt*. Ankara:Nobel.
- Çakır, R. (2011). *Bazı gıda ürünlerinde sorbik asit ve benzoik asit varlığının tespiti*. (Yüksek Lisans Tezi). Sakarya Üniversitesi/Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- Çakır, R. & Mehmetoğlu, A.Ç. (2013). Sorbic and benzoic acid in non-preservative-added food products in Turkey. *Food Additives & Contaminants: Part B*, 6(1), 47-54, [doi:10.1080/19393210.2012.722131](https://doi.org/10.1080/19393210.2012.722131)
- Efiuvwevwere, B.J.O. & Atirike, O.I.E. (1998). Microbiological profile and potential hazards associated with imported and local brands of tomato paste in Nigeria. *Journal of Applied Microbiology*, 84, 409-416, [doi: 10.1046/j.1365-2672.1998.00355.x](https://doi.org/10.1046/j.1365-2672.1998.00355.x).
- Eroğlu, D. (2017, 07.10) Salçada koruyucu yasağı neden uygulanmıyor. *Bursaport*. www.bursaport.com/yazarlar/dursun-eroglu-44/salcada-koruyucu-yasagi-neden-uygulanmiyor-1993.html adresinden erişildi.
- European Commission Report of the Scientific Committee on Food, (2002). Risk profile on the microbiological contamination of fruits and vegetables eaten raw. 29 April 2002.
- Gözener, B. & Sayılı, M. (2014). Adana İli Çukurova İlçesinde salça tüketim tercihleri ve tüketimi etkileyen faktörler. *Journal of Agricultural Faculty of Gaziosmanpaşa University*, 31(3), 57-67.
- Güzel, G. (2013). *Ankara'da tüketime sunulan bazı gıda maddelerinde benzoik asit miktarlarının araştırılması*. (Yayımlanmamış yüksek lisans tezi). Gazi Üniversitesi/Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Hossain, N. & Fakruffin Islam, N. (2011). Effects of chemical additives on the shelf life of tomato juice. *American Journal of Food Technology*, 6(10), 914-923, doi: 10.3923/ajft.2011.914.923
- Jacobowska, J. & Kosewska, L. (1964). Occurrence and Activity of sporeformers in tomato concentrates. *Fruchtsaftindustries*, 9(2), 113
- Juhlin, L., Michaelsson, G. & Zeterstrom, O. 1972. Urticaria and asthma induced by food and drug additives in patients with aspirin hypersensitivity. *Journal of Allergy and Clinical Immunology*, 50(2), 92-99.
- Kalyoncu, F., Tamer, A. Ü. & Oskay, M. (2005). Determination of fungi associated with tomatoes (*Lycopersicon esculentum* M.) and tomato pastes. *The Plant Pathology Journal*, 4(2), 146-149.

- Karataşlı, M., Çakmak, B. & Özpinar, H. (2016). Investigation of sorbic acid and benzoic acid amount of some food exposed for sale in Istanbul. *International Journal of Food Engineering Research*, 2(2), 43-58.
- Keskin, G. (2010). Türkiye’de domates salça sanayi ve iç piyasada fiyat değişimleri. *Yüzüncü Yıl Üniversitesi Tarım Bilimleri Dergisi*, 20(3), 214-221.
- Kotzekidou, P. (1997). Heat resistance of *Byssochlamys nivea*, *Byssochlamys fulva* and *Neosartorya fischeri* isolated from canned tomato paste. *Journal of Food Science*, 62(2),410-412, [doi:10.1111/j.1365-2621.1997.tb04014.x](https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.1997.tb04014.x)
- Koyuncu, N.G. (2006). *Bursa’da tüketime sunulan bazı ürünlerin sorbik asit ve benzoik asit miktarlarının araştırılması*. (Yayımlanmamış yüksek lisans tezi). Uludağ Üniversitesi/Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa.
- Lahti, A., Vaananen, A., Kokkonen, E.L. & Hannuksela, M. (1987). Acetylsalicylic acid non-immunologic contact urticaria. *Contact Dermatitis*. 16(3), 133–135.
- Leth, T., Christenses, T. & Larsen, I.K. (2010). Estimated intake of benzoic and sorbic acids in Denmark. *Food Additives and Contaminants: Part A*, 27(6), 783–792, [doi:10.1080/19440041003598606](https://doi.org/10.1080/19440041003598606)
- Mazokhia, N.N., Nikolaeva, S.A., Razvozhevskaya, Z.S., Ustinova, M.S. & Borodocheva N.I. (1978). Sources of contamination and biological characteristics, of the spoilage organisms, in tomato paste, apple puree and aseptically preserved apple juice. *Konservnaya Ovashchesushil’naya Promyshlennast*, 12, 32-34.
- MEB (2011). *Salça Üretim Teknolojisi* [PDF Belgesi] 14 Mart 2019 tarihinde http://www.megep.meb.gov.tr/mte_program_modu/moduller_pdf/Sal%C3%A7a%20%C3%9Cretim%20Tecnolojisi.pdf adresinden erişildi.
- Michaelsson, G. & Juhlin, L. (1973). Urticaria induced by preservatives and dye additives in foods and drugs. *British Journal of Dermatology*, 88(6), 525–532.
- Nordic Committee on Food Analysis (1997). Determination of Sorbic and Benzoic Acid by HPLC-UV/DAD Method No: 124.
- Ova, G. (2001). Koruyucular. Tomris Altuğ (Ed.), Gıda Katkı Maddeleri (s.114-115). İzmir: Meta.
- Pawsey, R.K. (2002). Case studies in food microbiology for food safety and quality. Cambridge: Royal Society of Chemistry Publishing.
- Rademaker, M. & Forsyth, A. (1989). Contact dermatitis in children. *Contact Dermatitis*, 20(2),104–107. <https://doi.org/10.1111/j.16000536.1989.tb0311x>
- Safdar, M. N., Mumtaz, A., Amjad, M., Siddiqui, N. & Hameed, T. (2010). Development & quality characteristics studies of tomato paste stored at different temperatures. *Pakistan Journal of Nutrition*, 9, 265–268.
- Uylaşer, V. & Başoğlu, F. (1997). Salça üretim aşamalarına göre bakteri ve maya florasındaki değişim ve bozulmadaki etkileri üzerinde araştırmalar. *Gıda*, 22(1), 85-92.
- TGK (2013). Gıda Katkı Maddeleri Yönetmeliği. 30 Haziran 2013 tarih ve 28693 sayılı Resmi Gazete, Ankara.

- TGK (2014). Salça ve Püre Tebliği (2014/6). Gıda Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı. 14 Haziran 2014 tarih ve 29030 sayılı Resmi Gazete, Ankara.
- TGK (2017). Gıda Katkı Maddeleri Yönetmeliğinde Değişiklik Yapılmasına Dair Yönetmelik, 22 Eylül 2017 tarih ve 30188 sayılı Resmî Gazete, Ankara.
- TÜİK (2017). *Türkiye İstatistik Kurumu verileri*. [PDF Belgesi] 14 Mart 2019 tarihinde http://www.tuik.gov.tr/PreTablo.do?alt_i d=1066 adresinden erişildi.
- WHO (1997). Evaluation of some food additives and contaminants (Forty-sixth report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives). Technical Report Series, 868.
- Yentür, G. & Bayhan, A. (1990). Bazı gıda maddelerinde sorbik asit ve benzoik asit miktarlarının araştırılması. *Gıda*, 15(2), 79-82.
- Yentür, G., Gürel, H., Orman, M. & Bayhan, A. (1995). Ankara piyasasından sağlanan bazı gıda maddelerinde sorbik asit ve benzoik asit miktarlarının gaz kromatografisi yöntemi ile araştırılması. *Ankara Üniversitesi Veterinerlik Fakültesi Dergisi*, 42, 451-455.
- Yıldız, A. (2010). *Diyarbakır'da satışı sunulan bazı gıda ürünlerinde benzoik asit ve sorbik asit tayini*. (Yayımlanmamış yüksek lisans tezi). Dicle Üniversitesi/ Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır.