

Bazı Sebze Konservelerinin Demir, Kalay ve Kurşun Miktarı İle Kutu Kalay Kaplama Ağırlığı Arasındaki İlişki Üzerine Araştırma

Doç. Dr. Ömer Lütfi GÜRSES

A.Ü. Ziraat Fakültesi
Gıda Bilimi ve Teknolojisi
Kürsüsü - Ankara

ÖZET

Konserve endüstrisinde önem kazanan problemlerden biri konserve gıdalara çeşitli nedenlerle ağır metallerin karışmasıdır.

Bu çalışmada kullanılan konserve kutuları değişik ağırlıkta kalay kaplamalı (0.50 Lb/bb, 0.75 Lb/bb ve 1.00 Lb/bb) teneke levhalar kullanılarak imal edilmiştir. Hazırlanan 15 adet konserve (3 ıspanak, 6 bezelye ve 6 taze fasulye konservesi) iki yıl süre ile normal depo koşullarında tutulduktan sonra analiz edilmiştir.

Konservelerin tümünde dış görünüş, tat ve koku durumu normal bulunmuştur. Bombajlı kutuya rastlanmamıştır. Tepe boşluğu miktarı 10 - 18 mm arasında, net ağırlık 737 - 1008 gram, süzme ağırlığı 495 - 629 gram, süzme ağırlığı yüzdesi % 57.8 - 79.1 arasında bulunmuştur. pH değeri 5.1 - 6.6 arasında değişmiştir. Bir numune (0.50 kalaylı tenekeden yapılmış ıspanak konservesinde) sulu kısımda 3.15 ppm, su ve sebze karışımında 3.79 ppm miktarında kurşun bulunmuştur. Demir miktarları; ıspanak konservelerinde sulu kısımda 18 - 136 ppm, su ve sebze karışımında 63 - 188 ppm arasında, bezelye konservelerinde sulu kısımda 18 - 66 ppm, su ve sebze karışımında 15 - 64 ppm, taze fasulye konservelerinde sulu kısımda 58 - 214 ppm su ve sebze karışımında 50 - 259 ppm arasında bulunmuştur. Kalay miktarları; ıspanak konservelerinde sulu kısımda 75 - 151 ppm, su ve sebze karışımında 97 - 184 ppm, bezelye konservelerinde sulu kısımda 38 - 106 ppm su ve sebze karışımında 85 - 214 ppm, taze fasulye konservelerinde sulu kısımda 33 - 109 ppm su

ve sebze karışımında 35 - 511 ppm arasında bulunmuştur.

Bulgulara göre, kutu yapımında kullanılan kalaylı teneke levhanın kalay kaplama ağırlığı ile konservelerin demir, kalay ve kurşun miktarı arasında açık bir bağıntı bulunmamaktadır.

GİRİŞ

Türkiye'de konserve endüstrisi gittikçe gelişmekte, konserve fabrikalarının üretimi fazlalaşmakta, sayısı artmaktadır ve halkın konserve yeme alışkanlığı günden güne ilerlemektedir. Dünya'da kutu konserveciliği endüstrisinin gelişmesine paralel olarak bazı yeni problemlerin ortaya çıktığı görülmektedir. Bu problemlerden son yıllarda önem kazananlardan biri de konserve gıdalara çeşitli kaynak ve nedenlerle ağır metal iyonlarının karışmasıdır. Uluslararası gıda kodeksi ve ortak pazar gıda mevzuatında sebze ve meyve konservelerine ait standard limitler arasında ağır metal iyonları miktarları üzerinde önemle durulmaktadır.

Ağır metal iyonları konservelere tarımsal mücadele ilaçları dolayısıyla hammadde den, konserveye işleme sırasında kullanılan çeşitli araçlardan veya teneke kutudan geçmektedir (SOMERS 1974). Konserve gıdalarda bulunan kurşun, demir ve kalay iyonları miktarları sağlık yönünden, iyi bir işleme yapılp yapılmadığını ve korozyon durumunu gösterme bakımından önemlidir. Ayrıca bu metal iyonları konservelerde tat ve renk değişimlerine etkili olmakta ve hatta arzu edilmeyen değişiklikler de meydana getirmektedirler. Ülkemizde üretilen çeşitli konservelerde bulunan kurşun, demir

ve kalay miktarları bu ürünlerin ihrac imkanı üzerinde çok önemli paya sahiptir.

Bu araştırmada bazı sebze konservelerinin demir, kalay ve kurşun miktarı ile kutu yapımında kullanılan kalaylı tenekein kalay kaplama ağırlığı arasındaki ilişki incelenmiştir.

LITERATÜR ÖZETİ

Gıda maddelerinde bulunabilen ağır metaller, aslında gıda maddelerinin bileşiminde doğal olarak bulunmaktadır. Bitkiler çeşitli elementleri topraktan almakta ve bunların bazıları bitkilerin gelişmesi için gerekli bulunmaktadır (NEUHAUS 1975).

DEWBERRY (1959)'e göre çeşitli taze meyve ve sebzelerde kurşun miktarı 0.2 - 0.9 mg/kg arasında değişmektedir. (Şeftalide 0.9 mg/kg, bezelyede 0.2 mg/kg, domatest 0.4 mg/kg).

KESKİN (1959)'e göre bazı taze meyve ve sebzelerde demir miktarı 3.0 - 19.0 mg/kg arasındadır (bezelyede 19.0 mg/kg, domatest 6.0 mg/kg, patlicanda 5.0 mg/kg, şeftalide 6.0 mg/kg, İspanakta ise 260 mg/kg dir).

SIMAAAN ve ark. (1964) na göre Lübnan'da yetiştirilen taze meyve ve sebzelerde demir miktarı 2.0 - 99.0 mg/kg arasında değişmektedir (fasulyede 3.0 - 34.0 mg/kg, kabakta 9.0 mg/kg, patlicanda 6.0 mg/kg, bamyada 9.0 mg/kg, şeftalide 2.0 - 5.0 mg/kg, bezelyede 18.0 mg/kg, patatest 9.0 mg/kg, İspanakta 28.0 mg/kg, domatest 5.0 mg/kg).

HOPKINS ve EISEN (1959)'e göre, bazı taze sebzelerde demir miktarı 0.5 - 13.0 mg/kg arasında değişmektedir (fasulyede 4.1 - 12.0 mg/kg, kabakta 2.0 - 5.7 mg/kg, domatest 0.9 - 5.5 mg/kg).

LARKIN ve ark. (1954) na göre, konserve gıdalarda kurşun miktarı 0.06 - 1.8 mg/kg arasında değişmektedir.

DICKINSON ve GOOSE (1967)'a göre, iki yıldan fazla beklemiş çeşitli sebze ve meyve konservelerinde demir miktarı 30 - 192 mg/kg arasındadır (bezelye konservesinde 192 mg/kg). Aynı araştırcılara göre iki yıldan fazla beklemiş çeşitli meyve konservelerinde kalay

miktarı 35 - 450 mg/kg arasında, sebze konserveinde ise 9 - 194 mg/kg arasında değişmektedir (fasulye konservesinde 120 mg/kg, bezelye konservesinde 25 mg/kg, İspanak konservesinde 194 mg/kg).

Ülkemizde üretilen sebze ve meyve konservelerinin demir, kalay ve kurşun miktarları tarafımızdan araştırılmıştır (GÜRSES 1971).

Konservelerde bulunabilen ağır metallerin fizyolojik ve toksik etkileri, bunların niteliğine ve miktarına bağlı olmaktadır.

Bunlardan çok az miktarda bulunabilmekle beraber kurşunun toksik etkisi çok fazladır. DEWBERRY (1959) ve PAMİR (1969)'e göre kurşun bilinen tehlikeli bir toksik maddedir, çeşitli hastalıklara ve ölüme neden olabilemektedir.

SISSON (1960), çocuklarda şiddetli demir zehirlenmesi üzerinde yaptığı bir araştırmada fazla demirin toksik etki yaptığı ve hatta ölüme neden olduğunu belirtmektedir.

Kalayın vücuta zararlı olduğuna ilişkin bir görüşe rastlanmamıştır. Araştırmalara göre kalay vücut sistemine etkisizdir (DEWBERRY 1959, COX ve PEARSON 1962, BARNES ve STONER 1959).

MATERIAL ve METOT

Materyal

Bu araştırmada kullanılan konserve kutuları değişik kalay kaplama ağırlığındaki (0.50 Lb/bb, 0.75 Lb/bb ve 1.00 Lb/bb) teneke levhalar kullanılmak üzere Kürsümüz pilottesinde hazırlanmıştır. Materyal olarak kullanılan taze fasulye, bezelye ve İspanak konserveleri Kürsümüz işletmesinde yapılmıştır.

Taze fasulye ve bezelye konserveleri ülkemizde en fazla üretilen konserveler olmaları nedeniyle seçilmiştir. Yüksek oranda okzalik asit içeren meyve ve sebze konservelerinde korozyonun hızlandığı ve fazla miktarda kalay aşındığı bilinmektedir (KOLB 1975). İspanak fazla miktarda okzalik asit içerir. Bu nedenle araştırmada İspanak konservesi materyal olarak ele alınmıştır.

İmal edilen konserveler normal depo koşullarında tutulmuş ve 2 yıl sonunda analiz edilmiştir.

Metot

Bombaj Durumu : Kutuların bombaj durumu, açılmadan önce tesbit edilmiştir.

Tepe Boşluğu : T cetveli ile ölçülmüş ve milimetre olarak ifade edilmiştir.

Süzme Ağırlığı : Kutu içeriği 8 mesh'lik elekten süzülmüş ve 2 dak. beklendikten sonra süzme ağırlığı gram olarak bulunmuştur. Ayrıca net ağırlığa göre süzme ağırlığı yüzdesi hesaplanmıştır.

Korozyon Durumu : Boşaltılan kutuların korozyon durumları incelenmiştir.

pH Tayini : Elektrometrik olarak Beckman Model Zeromatik pH metresinde yapılmıştır.

Ağır Metal İyonları Analizleri : Ağır metal iyonları analizleri konservenin sulu kısmında ve sulu ve katı kısmın blendordan geçirilmesiyle elde olunan ezmeye yapılmıştır.

Gıda maddelerinde bulunabilen ağır metal miktarlarının tayininde kolorimetrik, polarografik ve spektrografik yöntemler uygulanabilmektedir. Araştırmada kolorimetrik yöntemler kullanılmıştır.

Cetvel 1. Değişik Kalay Kaplama Ağırlığındaki Teneke Levhalardan Yapılmış Kutularda Hazırlanan Sebze Konservelerinin Kimyasal, Fiziksel Analiz ve Kalite Faktörleri Değerlendirme Sonuçları

| Num. No. | Konservenin Cinsi | Teneke Levhanın Kalay Kaplama | | Korozyon Durumu | Net Ağırlık (gr) | Süzme Ağırlığı (gr) | Süzme Ağırlığı % si | pH |
|-------------|----------------------|----------------------------------|-------------------------|--------------------|------------------------|---------------------------|---------------------------|-----|
| | | Ağırlığı (Lb/bb) | Tepe Boşluğu (mm) | | | | | |
| 1 | Ispanak | 0.50 | 16 | Fazla | 737 | 567 | 76.9 | 6.6 |
| 2 | Ispanak | 0.75 | 14 | Fazla | 774 | 495 | 63.9 | 5.9 |
| 3 | Ispanak | 1.00 | 18 | Orta | 905 | 525 | 58.0 | 5.8 |
| 4 | Bezelye | 0.50 | 16 | Orta | 890 | 535 | 60.1 | 5.9 |
| 5 | Bezelye | 0.50 | 15 | Orta | 929 | 537 | 57.8 | 5.9 |
| 6 | Bezelye | 0.75 | 13 | Orta | 1008 | 606 | 60.1 | 5.9 |
| 7 | Bezelye | 0.75 | 10 | Orta | 820 | 598 | 72.9 | 5.9 |
| 8 | Bezelye | 1.00 | 10 | Orta | 960 | 618 | 64.4 | 5.8 |
| 9 | Bezelye | 1.00 | 12 | Orta | 795 | 629 | 79.1 | 5.5 |
| 10 | Taze Fasulye | 0.50 | 13 | Orta | 940 | 554 | 58.9 | 5.2 |
| 11 | Taze Fasulye | 0.50 | 17 | Orta | 815 | 534 | 65.6 | 5.8 |
| 12 | Taze Fasulye | 0.75 | 13 | Az | 792 | 559 | 70.6 | 5.1 |
| 13 | Taze Fasulye | 0.75 | 14 | Az | 813 | 574 | 70.6 | 5.3 |
| 14 | Taze Fasulye | 1.00 | 13 | Fazla | 922 | 535 | 58.0 | 5.2 |
| 15 | Taze Fasulye | 1.00 | 13 | Orta | 810 | 557 | 68.8 | 5.3 |

Demir tayini thioglycollic asit yöntemi ile, kalay tayini dithiol yöntemiyle, kurşun tayini dithizòn yöntemiyle yapılmıştır (GÜRSİS 1971).

ARAŞTIRMA SONUÇLARI ve TARTIŞMA

Bu araştırmada değişik miktarda kalay içeren teneke levhalardan yapılmış kutular kullanılarak 15 adet sebze konservesi (3 İspanak, 6 bezelye, 6 taze fasulye) imal edilmiş ve incelenmiştir.

Araştırmada elde olunan konservelerde bombaj durumuna rastlanmamıştır. Numunelein tümünde dış görünüş, tat ve koku durumu normal bulunmuştur.

Elde olunan konservelerin fiziksel analiz ve kalite faktörleri değerlendirilmesine ait toplu sonuçlar Cetvel 1'de gösterilmiştir.

Cetvel 1'de görüldüğü üzere numunelerin tepe boşluğu miktarları 10-18 mm arasında değişmiştir. Net ağırlık miktarları 737-1008 gram arasında bulunmuştur. Süzme ağırlığı 495-629 gram arasında değişmiştir. Net ağırlığa göre süzme ağırlığı yüzdesi % 57,8-79,1 arasında bulunmuştur. pH değerleri 5,1-6,6 arasında değişmiştir.

Kurşun, demir ve kalay analizleri sonuçları Cetvel 2'de gösterilmiştir.

**Cetvel 2. Değişik Kalay Kaplama Ağırlığındaki Teneke Levhalardan Yapılmış Kutularda Hazırlanan Sabze Konservelerinin Kurşun, Demir ve Kalay Miktarları
(Sonuçlar mg/kg oalrak ifade edilmiştir).**

| Num. No. | Konservenin Cinsi | Teneke | Pb | Fe | | Sn | |
|-------------|----------------------|---|---------|---------------|---------|---------------|---------|
| | | Levhadan Kalay Kaplama Ağırlığı (Lb/bb) | Suyunda | Su + Sebze | Suyunda | Su + Sebze | Suyunda |
| 1 | Ispanak | 0.50 | 3.15 | 3.79 | 136 | 188 | 75 |
| 2 | Ispanak | 0.75 | Yok | Yok | 23 | 67 | 151 |
| 3 | Ispanak | 1.00 | Yok | Yok | 18 | 63 | 139 |
| 4 | Bezelye | 0.50 | Yok | Yok | 66 | 64 | 84 |
| 5 | Bezelye | 0.50 | Yok | Yok | 29 | 38 | 106 |
| 6 | Bezelye | 0.75 | Yok | Yok | 33 | 32 | 38 |
| 7 | Bezelye | 0.75 | Yok | Yok | 28 | 15 | 87 |
| 8 | Bezelye | 1.00 | Yok | Yok | 18 | 16 | 94 |
| 9 | Bezelye | 1.00 | Yok | Yok | 35 | 30 | 67 |
| 10 | Taze Fasulye | 0.50 | Yok | Yok | 59 | 64 | 57 |
| 11 | Taze Fasulye | 0.50 | Yok | Yok | 214 | 259 | 109 |
| 12 | Taze Fasulye | 0.75 | Yok | Yok | 68 | 52 | 33 |
| 13 | Taze Fasulye | 0.75 | Yok | Yok | 72 | 82 | 53 |
| 14 | Taze Fasulye | 1.00 | Yok | Yok | 58 | 50 | 710 |
| 15 | Taze Fasulye | 1.00 | Yok | Yok | 90 | 94 | 511 |

Yalnızca bir numunedede, 0.50 kalaylı teneke keden yapılmış kutudaki İspanak konservesinde kurşun bulunmuştur (sulu kısmında 3.15 ppm, su + sebzede 3.79 ppm). Bunun nedeni kutu yapımında lehimin kutunun iç kısmına kaçırılması olabilir. Kodeks ve gıda standardlarında izin verilen en fazla kurşun miktarı 0.3 ppm dir.

Demir miktarları İspanak konservesinde sulu kısmında 18 - 136 ppm ve su + sebze kısmında 63 - 188 ppm arasında bulunmuştur. Bezelye konservelerinde demir miktarları sulu kısmında 18 - 66 ppm ve su + sebze kısmında 15 - 64 ppm arasında bulunmuştur. Taze fasulye konservelerinde demir miktarları sulu kısmında 58 - 214 ppm ve su + sebze kısmında 50 - 259 ppm arasında bulunmuştur. Kodeks ve gıda standardlarında izin verilen en fazla demir miktarı 15 ppm dir. Araştırmada incelenen konservelerde bu sınırın aşıldığı görülmektedir. Ülkemizde satışa arz olunan sebze ve meyve konserveleri üzerinde yapılan araştırmada (GÜRSES 1971) incelenen 42 kutu konservede demir miktarlarının 15 ppm üzerinde olduğu görülmüştür. Kullanılan kalaylı teneke levhanın kalay kaplama ağırlığı ile konservelerin demir miktarı arasında açık bir bağlantı olmadığı görülmüştür. Bununla beraber 0.50 kalay kaplama ağırlığındaki bir kutuda bulunan taze fa-

sulye konservesinde en yüksek ve diğerlerine göre çok farklı miktarda demir bulunması dikkati çekmiştir.

Kalay miktarları İspanak konservesinde sulu kısmında 75 - 151 ppm ve su + sebze kısmında 97 - 184 ppm arasında bulunmuştur. Bezelye konservelerinde kalay miktarları sulu kısmında 38 - 106 ppm ve su + sebze kısmında 85 - 214 ppm arasında bulunmuştur. Taze fasulye konservelerinde kalay miktarları sulu kısmında 33 - 109 ppm ve su + sebze kısmında 35 - 511 ppm arasında bulunmuştur. Kodeks ve gıda standardlarında izin verilen en fazla kalay miktarı 250 ppm dir. Araştırmada incelenen konservelerden 2 içinde bu sınırın aşıldığı görülmektedir.

Ülkemizde satışa arz olunan sebze ve meyve konserveleri üzerinde yapılan araştırmada (GÜRSES 1971) incelenen 42 kutu konserveden 9 unda kalay miktarlarının 250 ppm üzerinde olduğu görülmüştür. Kullanılan kalaylı teneke levhanın kalay kaplama ağırlığı ile konservelerin kalay miktarı arasında açık bir bağlantı olmadığı görülmüştür. Bununla beraber 0.50 kalay kaplama ağırlığındaki bir kutuda bulunan taze fasulye konservesinde en yüksek ve diğerlerine göre çok farklı miktarda kalay bulunması dikkati çekmiştir.

SUMMARY**RESEARCH OF THE RELATION BETWEEN THE IRON, TIN AND LEAD CONTENT OF SOME CANNED VEGETABLES AND TIN PLATE COATING WEIGHT**

In this research cans made from tin plates of different coating weights (0.50 Lb/bb, 0.75 Lb/bb, 1.00 Lb/bb) were used and some canned vegetables (spinach, peas and green beans) were produced.

In all 15 samples (3 spinach, 6 peas and 6 green beans) appearance, taste and flavor were good and there wasn't any swelling. Head-

space differed between 10-18 mm. Changes in net weight were between 737-1008 grams, drained weight were between 495-629 grams, drained weight ratio were between 57.8-79.1 % pH values were between 5.1-6.6. Only one sample (spinach canned in 0.50 Lb/bb container) was found to contain lead in 3.79 ppm quantity in blended content. Iron quantities were between 30-259 ppm in blended contents. Tin quantities were between 35-511 ppm in blended contents.

According the results obtained there is no definite relation between the iron, tin and lead content of canned vegetables and tin plate coating weight.

LITERATÜR

- BARNES, J.M. ve H.B. STONER. 1959. «The Toxicology Of Tin Compounds». Fd Tech. 13 (10) : 53.
- COX, H.E. ve D. PEARSON. 1962. «The Chemical Analysis Of Foods». First Ed. Chemical Publishing Co. Inc. New York. 479 S.
- DEWBERRY, E.B. 1959. «Food Poisoning». Fourth Ed. Leonard Hill Books Ltd. London. 411 S.
- DICKINSON, D. ve P. GOOSE. 1967. «Teneke Kutu ve Şişelerde Konservelerde Gidalanın Laboratuvar Muayeneleri». (Çeviren Ö. Köşker). A.Ü. Ziraat Fakültesi Yay. 290, Yardımcı Ders Kitapları 104. Ankara Üniversitesi Basımevi, Ankara. 137 S.
- GÜRSES, Ö.L. 1971. «Türk Konservelerinde Demir, Kalay ve Kurşun Miktarları Üzerinde Araştırmalar». A.Ü. Ziraat Fakültesi Yay. 611, Bilimsel Araştırma ve İncelemeler 354. Ankara Üniversitesi Basımevi-Ankara. 101 S.
- HOPKINS, H. ve J. EISEN. 1959. «Mineral Elements In Fresh Vegetables From Different Geographic Areas». J. Agric. Fd Chem. 7 (9) : 633.
- KESKİN, H. 1959. «Gidai Kimya (Gıda Maddeleri Bileşimleri, Teknolojisi, Analizleri ve Metabolizması)». İstanbul Üniversitesi Yayımları 822. İstanbul. 819 S.
- KOLB, H. 1975. «Überblick über die Metallaufnahme des Füllgutes in Konservendosen». Deutsch. Lebensm. Rundsch. 71 (3) : 105-111.
- LARKIN, D., M. PAGE, I.C. BARTLETT ve R.A. CHAPMAN. 1954. «The Lead, Zinc and Copper Content Of Foods», Fd Res. 19 (2) : 211.
- NEUHAUS, J.W.G. 1975. «Trace Elements In Food». Fd Tech. Aust. 27 (5) : 195-201.
- PAMİR, F. 1969. «Klinik Toksikoloji (Zehirlenmeler)». Numune Hastahanesi Yayımları, Ankara. 507 S.
- SIMAAN, F.S., J.W. COWAN ve Z.I. SABRY. 1964. «Nutritive Value Of Middle Eastern Foodstuffs. I. Composition Of Fruits and Vegetables Grown In Lebanon». J. Sci. Fd Agric. 15 : 799-805.
- SOMERS, E. 1974. «The Toxic Potential Of Trace Metals In Foods». J. Fd Sci. 39 (2) : 215-217.