

Kullanımı Yasaklanan Aromatik Azo Yapısındaki Gıda Boyalarının Bazı Gıda Maddelerinde Araştırılması

Gülderen YENTÜR — Ali Esat KARAKAYA

Gazi Üni. Ecz. Fak. Farmasötik Toksikoloji Anabilim Dalı — ANKARA

ÖZET

Bu çalışmada, Türkiye'de gıdalarda kullanılmasına izin verilen (Eritrosin, İndigotin, Tartrazin, Sunset yellow F.C.F., Ponceau 4R) ve kullanımı yasaklanan (Ponceau 3R, Ponceau SX, Brilliant Blue F.C.F. Amarant) gıda boyaları İnce Tabaka Kromatografisi yöntemi ile araştırılmıştır. Sonuçta 25 şeker örneğinin 11'inde Ponceau 3R, Ponceau SX, Brilliant Blue F.C.F., Amarant olmak üzere kullanımı yasaklanmış boyalar, Gıda Tüzüğü'ne göre boya katılmasına izin verilmeyen dondurmalarda ise incelenen 29 örneğin 16'sında çeşitli sentetik boya (Tartrazin, Sunset yellow F.C.F., Ponceau 4R, Ponceau SX) varlığı saptanmıştır.

Bu boyaların Gıda Tüzüğü'ne aykırı olarak gıdalarda kullanılmasının halk sağlığı yönünden yarattığı risk tartışılmıştır.

GİRİŞ

Gıda katkı maddeleri içerisinde önemli bir grubu oluşturan gıda boyaları gıdalara şu amaçlarla katılmaktadır (3);

1. İşlem ve depolama sırasında gıda maddelerinin kaybolan doğal rengini yeniden vermek,
2. Zayıf olan doğal rengi kuvvetlendirmek,
3. Gerçekte renksiz olan gıdalara renk vermek,
4. Düşük kalitelerini gizlememek koşulu ile, cazip ve kabul edilebilir ürünler elde etmek.

Doğal kaynaklardan elde edilen boya maddeleri, yıllarca gıda endüstrisinde kullanılmıştır. Sentetik boya endüstrisinin gelişmesi üzerine, sentetik boyalar doğal kaynaklı boya yerine kullanılmaya başlanmıştır (3). 1950 yılının başlarında gıda maddelerinde kullanılan bazı sentetik boya (tartrazin, sunset yellow) insan üzerinde yaptığı toksik etkiler ilk defa dikkati çekmiş ve sentetik boya gıdalarda kullanılmasının halk sağlığı açısından risk yaratabileceği düşünülmüştür. Bu tarihten sonra sentetik gıda

boyaları üzerinde kronik toksisite çalışmaları başlamıştır (9, 10).

Son yıllarda karsinojenik etkileri bakımından incelenen sayısız kimyasal maddeler arasında çok sayıda boya maddeleri de bulunmaktadır (4). Dünya Sağlık Örgütü'nün bir alt kuruluşu olan International Agency for Research on Cancer - IARC'e bağlı çalışma grupları yapılan karsinogenesis testleri ışığında bu boyalardan bazılarının karsinojenik risk taşıyor olarak kabul etmişlerdir (7, 8).

1963 - 1970 yılları arasında sentetik gıda boyalarının kullanılması FAO/WHO (Gıda ve Tarım Kuruluşu), (Dünya Sağlık Teşkilatı) uzmanlar komitesi tarafından incelenmiş ve bu komite tarafından bazı F.D.C. (Food, Drug and Cosmetic) boya maddelerinin ADI (önerilen günlük tüketim miktarı) değerleri saptanmıştır (2).

Yapılan toksisite çalışmalarında elde edilen sonuçlar ışığında daha önce kullanılması izin verilen gıda boyalarının bir kısmının yasaklanması yoluna gidilmiştir (7, 8).

Daha önceden bütün ülkelerde gıdalarda kullanılmalarına izin verilen sentetik boya sayısı 85 iken, bugün bu sayı 40 - 45'e düşürülmüş bulunmaktadır (4). Ülkemizde de 20 sene evvel 17 değişik sentetik boyanın kullanılmasına izin verilirken bugün ancak 6 boyanın kullanılmasına izin verilmektedir.

Türkiye'de Gıda Tüzüğü'ne göre, şekerlere, tuzda belirtilen ADI değerlerini aşmamak koşulu ile belirli sentetik boya maddelerinin kullanılmasına izin verilmektedir. Buna karşın doğal olarak renkli gıda grubu olan meyveli dondurmalar sentetik gıda boyalarının katılması yasaklanmıştır (5).

Bu çalışmada, şekerlerde, Gıda Tüzüğü'ne göre gıdalara katılmasına izin verilmeyen boya maddelerinin, meyveli dondurmalarda ise tüzüğe göre gıdalarda kullanılmasına izin verilen ve verilmeyen tüm sentetik boya maddelerinin araştırılması ve mevcut araştırmaların ışığında bu boyaların yarattığı riskin tartışılması amaçlanmıştır.

MATERYAL VE YÖNTEM

Materyal :

Araştırmada, çeşitli şekerler ve meyveli dondurmalar olmak üzere iki tip gıda materyali kullanıldı. Şekerlerde, Gıda Tüzüğü'ne göre kullanılması yasak olan boyalar; Gıda Tüzüğü'ne göre sentetik boya katılmasına izin verilmeyen meyveli dondurmalarda ise, tüm sentetik boyalar arandı.

25 şeker örneği ve 29 dondurma örneği olmak üzere toplam 54 örnek üzerinde çalışıldı.

Ankara piyasasındaki bazı pastahanelerden ve bazı imalat yerlerinden çeşitli renklerde (kırmızı, pembe, yeşil, sarı ve mavi) akide şekerleri, lohusa şekeri ve parklarda satılan çeşitli şekillerde şeker örnekleri sağlandı. Ayrıca Ankara'da değişik semtlerdeki pastahanelerde satılan çeşitli meyveli dondurma (çilekli, vişneli, limonlu ve şeftalili) örnekleri seçildi.

Kromatografik analizde standart olarak kullanılan İndigotin, Sunset yellow F.C.F., Eritrosin, Refik Saydam Hıfzısırahha Enstitüsünden, Ponceau 4R, Amarant, Tartrazin, Brilliant Blue F.C.F., Ponceau 3R A.Ü. Veteriner Fakültesinden, Ponceau SX, «Laboratory of the Government Chemist, England'dan» temin edildi. Kullanılan diğer kimyasal bileşikler analitik safliktadır.

Yöntem :

Gıda Boyalarının analizi İnce Tabaka Kromatografisi uygulanarak yapıldı.

Gıda maddelerinden boyaların izolasyonu : Boyaların gıdalardan izole edilmesinde yün boyama yöntemi (3) kullanıldı.

Yünün hazırlanması; 10 gr. civarında işlenmemiş ham yün, 25 - 30 kez petrol eteri ile yıkanarak yağı alındı. Daha sonra % 5'lik NH₃ çözeltisinde 1 saat 80°C de ısıtılarak su ile yıkandı ve kurutuldu (6).

Şeker örneklerinden gıda boyalarının izolasyonu :

Şeker örneklerinden 25 gr. civarında alındı ve 50 ml. distile suda çözüldükten sonra süzütünden 20 ml. alınarak asetik asit ile asitlen-

dirildi ve kaynatıncaya kadar ısıtıldı. Bu çözeltinin içerisine çok az miktarda yün parçası atıldı ve boya yüne geçinceye kadar kaynatmaya devam edildi. Yün parçası alınarak soğuk su ile iyice yıkandı. Yıkanan yün parçası 50 ml. % 1 lik NH₃ çözeltisi içerisine alındı ve boyanın tamamı çözeltiye geçinceye kadar düşük derecede kaynatıldı. Böylece boyanın ekstraksiyon ve saflaştırılması tamamlanmış oldu.

Dondurma örneklerinden gıda boyalarının izolasyonu :

Dondurma örneklerinde de aynı ekstraksiyon yöntemi uygulandı. Fakat ekstraksiyon işleminden önce, petrol eteri ile dondurma örneklerinin yağı alındı. Bunun için 30 - 40 ml. civarında eritilmiş dondurma örneği 5 - 6 kez 50 şer ml'lik petrol eteri ile ekstre edildi. Yağı alınmış dondurma örneği üzerine 50 ml. % 0.1 HCl çözeltisi ılık olarak ilave edildikten sonra boyanın ekstraksiyon ve saflaştırılması yapıldı. Sentetik boya konsantrasyonu düşük olan dondurma örneklerinden alınan miktar 2 - 3 kat artırılarak çalışıldı. Ayrıca dondurmadaki boyanın kaynağı (doğal veya sentetik) NH₃ çözeltisine geçişine göre saptandı (3).

Şeker ve dondurma örneklerinden boyanın ekstraksiyonundan sonra konsantre boya ekstraktı elde etmek için boya içeren % 1'lik NH₃ çözeltisi 250 ml'lik bir behere alındı. Bu çözeltinin içine bir magnetik karıştırma çubuğu atılarak behere ısıtıcılı magnetik karıştırıcı üzerine oturtuldu ve magnet yüksek devirde döndürülerek uçurma işlemi yapıldı. Uçurma sırasında sıcaklığın 80°C'yi geçmemesine dikkat edildi. Elde edilen boya ekstraktlarından 20 µl alınarak İnce Tabaka Kromatografi plaklarına uygulandı.

Standart olarak kullanılan boya maddelerinin 25 mg./25 ml. konsantrasyonda sudaki çözeltileri hazırlandı.

Araştırmada, sabit faz olarak 300 µ kalınlıkta silikajel - G, hareketli faz olarak, n - butanol/glasiel asetik asit/su (40 : 20 : 24), isopropanol/amonyak (40 : 10) ve n - butil alkol/ n - propil alkol/0.1 N HCl (25 : 50 : 25) kullanıldı. 300 µ kalınlıkta silikajel - G kaplı plaklara 10 µl standart çözelti ve 20 µl hazırlanan gıda boyası ekstraktı uygulandı.

Plaklar, yukarıda belirtilen çözücü sistemlerinde develope edildi ve oda sıcaklığında kurutuldu, daha sonra oluşan lekeler ve renkler, renk reaktifi kullanmadan kaydedildi (3).

ARAŞTIRMA BULGULARI :

Gıda boyası etken maddelerinin İnce Ta-

baka Kromatografisinin'de değişik çözücü sistemlerindeki R_f değerleri Tablo 1'de gösterilmiştir. Şekil 1'de sentetik boya içeren değişik renklerdeki meyveli dondurmaların kromatogramları, şekil 2'de, yasaklanmış sentetik boya içeren değişik renklerdeki şekerlerin kromatogramları gösterilmiştir.

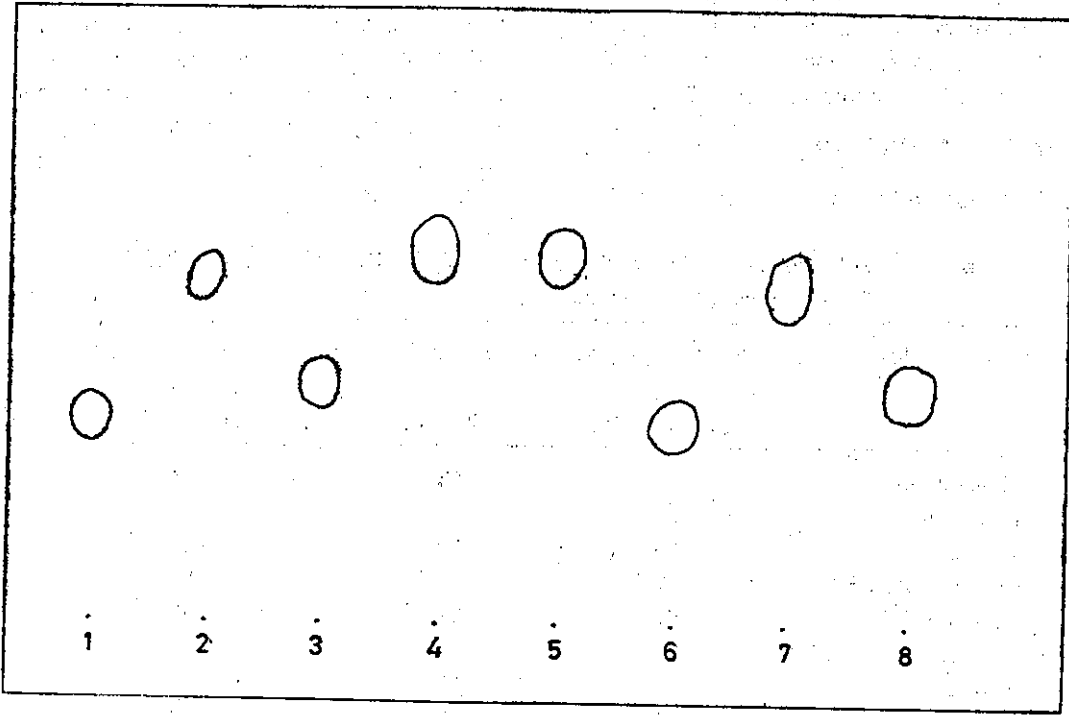
Tablo 1. Gıda Boyası Etken Maddelerinin Değişik Çözücü Sistemlerindeki R_f Değerleri ($R_f \times 100$ olarak)

Etken madde	n-butanol/glasiel	İsopropanol/ NH_3	n-butanol/n-propanol
	A.A./su (40 : 20 : 24)	(40 : 10)	0.1N HCl (25 : 50 : 25)
Ponceau 4R	41	16	51
İndigotin	52	31	58
Tartrazin	33	20	43
Brilliant Blue F.C.F.	47	37	54
Ponceau SX	57	37	59
Amarant	39	15	49
Eritrosin	83	57	72
Ponceau 3R	44	13	53
Sunset yellow F.C.F.	55	41	60

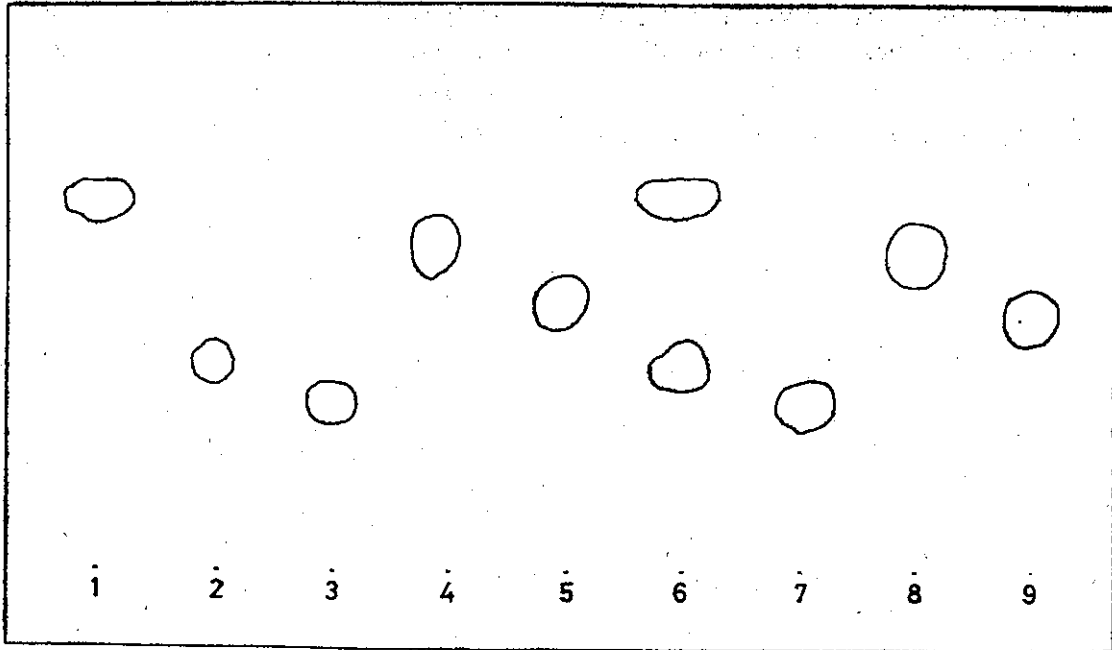
Yukarıda belirtilen kromatografik analizler sonucunda 25 şeker örneğinin 11'inde Ponceau SX, Panceau 3R, Amaran ve Brilliant Blue F.C.F. olmak üzere yasak boyalar saptanmıştır.

Gıda Tüzüğü'ne göre sentetik boya katıl-

masına izin verilmeyen 29 meyveli dondurma örneğinin de 16'sında değişik sentetik boyaların (Sunset yellow F.C.F.; Tartrazin, Ponceau 4R, Ponceau SX) varlığı saptanmıştır. 13 meyveli dondurma örneğinde ise sentetik boyaya rastlanmamıştır.



Şekil 1. Sentetik boya içeren değişik renklerdeki meyveli dondurmaların İ.T.K.'daki kromatogramı : Sabit faz : Silikajel G. Hareketli faz : n - butanol/glasiel asetik asit/su (40:20:24)
1 - Tartrazin, 2 - Sunslt Yellow F.C.R., 3 - Ponceau 4R, 4 - Ponceau SX, 5 - Vişneli dondurma, 6 - Limonlu dondurma, 7 - Şeftalili dondurma, 8 - Çilekli dondurma.



Şekil 2. Yasaklanmış sentetik boya içeren değişik renklerdeki şekerlerin İ.T.K.'daki kromatogramı : Sabit faz : Silikajel G, Hareketli faz : n - butanol/glasiel asetik asit/su (40:20:24)
1 - Brilliant Blue F.C.F., 2 - Tartrazin, 3 - Amarant, 4 - Ponceau SX, 5 - Ponceau 3R 6 - Yeşil akide şekeri, 7 - Kırmızı akide şekeri, 8 - Kırmızı park şekeri, 9 - Kırmızı akide şekeri

TARTIŞMA VE SONUÇ

Dünya Sağlık Örgütü'nün bir alt kuruluşu olan «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 5 grupta sınıflandırmışlardır (1).

Bu gruplar :

1. İnsanlar için karsinojenik etkili olduğu bilinenler,
2. İnsanlar için muhtemelen karsinojenik etkili olanlar,
3. Deney hayvanlarında karsinojenik etkilerine ait yeterli delil bulunanlar ve insanlar için karsinojenik risk taşıyor olarak kabul edilenler,
4. Deney hayvanlarında karsinojenik etkili olduklarına ait sınırlı delil bulunanlar,
5. Deney hayvanlarında ve insanlarda karsinojenik etkili olduklarına ait yetersiz delil bulunanlar olarak belirlenmişlerdir.

İlk üç gruptaki bileşikler arasında hayvan deneylerindeki karsinojenik etkinlik yönünden önemli bir fark yoktur. Ancak insan toplulukları üzerinde epidemiyolojik çalışma yapma imkanı bulunabilmiş ise bu çalışmaların sonuçlarına göre 3. grupta bulunan bir kimyasal bileşik, 2. veya 1. gruba dahil edilebilmektedir.

Araştırma konumuz içinde olan Ponceau 3R, 3. gruba, Brilliant Blue F.C.F. ise 4. gruba dahil olmaktadır. Diğer boyalar bu listede yer almamaktadır.

Söz konusu boyaların kullanılması ülkemizde yürürlükte olan Gıda Tüzüğü hükümleri uyarınca da yasaklanmıştır (5).

Üzerinde çalıştığımız 25 şeker örneğinden 11'inde Gıda Tüzüğüne göre yasaklanmış boyaların bulunması, söz konusu boyaların yasaklanmalarına karşın yaygın bir şekilde kullanıldığını göstermektedir. Ayrıca yürürlükte olan Gıda Tüzüğü'ne göre gıda maddelerinde kullanılmasına izin verilen ancak bazı gıdalarda kullanılması yasaklanan boyaların gereksiz yere

kullanılmasının da üzerinde durulması gerekir. Araştırmamızda boya katılmasına izin verilmeyen 29 dondurma örneğinin 16'sında çeşitli sentetik boyaların varlığı saptanmıştır.

Günümüz insanı çok sayıda kimyasal bileşiğe maruz kalmaktadır. Bu çok sayıda kimyasal bileşiğe bir arada maruziyetin yarattığı risk önceden kestirilememektedir. Bu nedenle en akılcı yaklaşım, bu kimyasal bileşikler içinde gereksiz olanlarına mümkün olduğunca az maruz kalınmasının sağlanmasıdır.

Kullanılması zorunlu olan kimyasal bileşikler için ise maruz kalınabilecek sınırlar belirlenmiştir. Bu amaçla besin katkı maddelerinde akut, kronik, subakut ve özel toksik etkileri belirleyen test sonuçlarına göre NOEL (non-observed - effect - level) ve buna bağımlı olarak ADI (Acceptable Daily Intake) değerleri saptanmıştır. Gereksiz kullanımlar ile bu sınırların da zorlanması kimyasal bileşikler nedeniyle insanın karşı karşıya olduğu riski artırmaktadır.

SUMMARY

RESEARCHES ON THE DETERMINATION OF FORBIDDEN AROMATIC AZO DYES IN SOME FOODS

In this research, the dyes permitted to be used in foodstuff in Turkey (Eritrosine, Indigotine, Tartrazine, Sunset yellow F.C.F., Ponceau 4R) and forbidden dyes (Ponceau 3R, Ponceau SX, Brilliant Blue F.C.F. and Amaranth) were investigated by using Thin Layer Chromatography.

Forbidden dyes (Ponceau 3R, Ponceau SX, Brilliant Blue F.C.F., Amaranth) were detected in the 11 of 25 sugar samples and the presence of various synthetic dyes which are forbidden to be used in fruity ice-cream samples according to Food Registration such as Tartrazine, Sunset Yellow F.C.F., Ponceau 4R, Ponceau SX, were also found in 16 out of analyzed 29 samples.

The usage of these food dyes against the regulations of Food Registration are discussed for their potentiality at risk in public health.

KAYNAKLAR

1. Chernozemsky, I.N., Boyland, E. : 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 (1981).
2. Chichester, D.F., Tanner, F.W.: Food Colours. In «Handbook of Food Additives, 2nd Ed.» Ed. T.E. Furia, S. 587-596, CRC Press, Ohio (1972).
3. Crosby, N.T.: 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 (1981).
4. Demirer, M.A.: Suda Eriyebilen Sentetik Organik Gıda Boyaları, Türk Veteriner Hekimleri Derneği Dergisi, 38: 30-41, 1968.
5. Göktürk, F., Örün, H., Banoğlu, V. : Gıda Maddelerinin ve Umumi Sağlığı İlgilendiren Eşya ve Levazımın Hususi Vasıflarını Gösteren Tüzük, 1982.
6. Güngör, G.: Gıda Katkı Maddelerinden Sentetik Organik Boya Maddelerinin Et Ürünlerinde Saptanması ve İnsan Sağlığı Üzerine Etkileri, Doktora tezi, İst. Üniv. İst. Tıp - Fak. Halk Sağlığı Anabilim Dalı, İstanbul, 1983.
7. International Agency for Research on Cancer: 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 (1975).
8. International Agency for Research on Cancer: IARC Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans: Some Aromatic Amines and Related Nitro Compounds - Hair dyes, Colouring Agents and Miscellaneous Industrial Chemicals, Vol. 16. International Agency for Research on Cancer, Lyon (1978).
9. Marmion, H.D. : Handbook of U.S. Colorants for Foods, Drugs and Cosmetics, P. 6, John Wiley Sons, New York (1979).
10. Radomski, J.L. : Toxicology of Food Colors. Annu - Rev. Pharmacol 14: 127-137, 1974.

GIDA'DAN ÖNEMLİ BİR DUYURU

Dergimize basılması için gönderilen bir yazının sade ve küçük bir isim değişikliği ile bir başka yayın organında yayımlandığı anlaşılmış, tarafımızca yapılan araştırma sonucu her iki yazının üç ay ara ile iki ayrı yayın organına gönderildiği belirlenmiştir.

Bu nedenle bu eseri yayınlamayacağımız gibi, eserin yazarlarını da bu tutumlarından ötürü kınar, dergimize yazı gönderen tüm yazarlarımızın konu üzerinde hassasiyet göstermelerini rica ederiz.

GIDA TEKNOLOJİSİ DERNEĞİ
YÖNETİM KURULU