

ANKARA PİYASASINDA SATIŞA SUNULAN ŞEKERLEMELERİN RENK MADDESİ İÇERİKLERİNİN BELİRLENMESİ¹

DETERMINATION OF THE COLORING AGENT CONTENT OF CONFECTIONERY IN ANKARA MARKET

Elif BÜYÜKPAMUKÇU, İbtilge SALDAMLI
Hacettepe Üniversitesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Ankara

ÖZET: Ankara piyasasında satışa sunulan, pazar yerlerinde açıkta satılan ve kaynağı bilinmeyen şekerlemeler ile, ileri teknoloji kullanılarak üretilen fabrikasyon tipi şekerlemeler renk maddesi içerikleri açısından incelemeye alınmıştır. Bu amaçla piyasadaki 81 örnek toplanmıştır. Şekerlemelerden % 70'lik etanol (v/v) çözeltisi kullanılarak ekstrakte edilen renk maddeleri, ince tabaka kromatografisi (TLC) ile kalitatif olarak incelenmiştir. İçerdiği renk maddesi ya da renk maddeleri kalitatif olarak saptanan şekerleme örneklerinin kantitatif ölçümlerinde, TLC plakalarına hat spotlama ve kazıma sonucu elde edilen renk maddesi ekstraktlarının UV-VIS spektrofotometrede, standart renk maddelerinin bilinen konsantrasyonlardaki çözeltileriyle hazırlanan standart eğrileri kullanılarak miktar tayini yapılmıştır. Kalitatif olarak incelenen şekerlemelerin hiçbirinde Gıda Katkı Maddeleri Yönetmeliği'ne göre izin verilmeyen renk maddesine rastlanmamıştır. Aynı örneklerin kantitatif incelenmesi sonucu ise, sadece 11 örnekte sınırlamalar üzerinde renk maddesi kullanıldığı saptanmıştır.

SUMMARY: The colorant content of both the confectioneries obtained from the open market without the source being known and the confectionery produced using advanced technology sold in Ankara market was investigated. 81 samples were collected. The coloring agents extracted with 70 % ethanol solution (v/v) were examined qualitatively with thin layer chromatography (TLC). The samples were then taken into quantitative analysis, where the colorant extracts were spotted onto the TLC plates in a band and after development the separated color bands were scrapped off. These color eluates were determined quantitatively from the standard calibration curves obtained by plotting known concentrations of color standards versus the respective absorbance values, using a UV-VIS spectrophotometer. The qualitative results showed that, the confectionery tested did not contain any coloring agent that was not listed in the Food Additive Regulation. Only 11 samples quantitatively analyzed showed that they were used above the given limitations.

GİRİŞ

Gıda sektöründeki gelişen teknolojiye paralel olarak tüketici istekleri çeşitlenmiş, bu da gıda üreticisine her zaman en iyi ve en kaliteli ürün üretme zorunluluğu getirmiştir. Bunun yanı sıra gıda endüstrisine direkt olarak yansıyan teknolojik gelişmeler, gıda katkı maddelerinin kullanımını da gözle görülür şekilde arttırmıştır. Gıda katkı maddelerini bir grubunu oluşturan renk maddeleri, ayrı ve özel bir önem taşımaktadır. Çünkü renk, gıda ile ilgili en temel duyuşsal kaliteyi oluşturmaktadır. Bir gıda, teknolojik kalitesi açısından ne kadar üstün özellik gösterirse gösterebilir, ne kadar besleyici, ne kadar iyi tat-koku ya da iyi tekstür özelliğine sahip olursa olsun, renk özelliği iyi değilse, kişide tüketme isteği yaratmayacaktır (CLYDESDEALE, 1991).

Gıda endüstrisinde, hammaddeden son ürün elde edinceye kadar geçen aşamalarda, teknolojinin gereği olarak, yapay, doğal özdeş veya doğal renk maddeleri kullanılabilir. Bu öğeler, imalat sırasında, sonunda veya depolamada meydana gelebilecek renk değişimlerini düzeltmek, kaybolan rengi geri vermek ya da hiç olmayan bir rengi oluşturmak gibi değişik amaçlarla gıdaya katılmaktadır. Ticari olarak üretilen yapay renk maddeleri (sertifikalı renk maddeleri), doğal kaynaklardan elde edilen renk maddelerine kıyasla, boyama güçlerinin yüksek olması, teknolojik işlemlere karşı daha stabil olmaları, az miktarlarda kullanılarak ürüne istenen rengi kazandırmaları ve böylece maliyeti düşürmeleri nedeniyle, gıda üreticileri tarafından doğal renk maddelerine tercih edilmektedirler (SALDAMLI, 1985; JONES, 1993). Ancak bu yapay kaynaklı renk maddelerinin yasalara uygun sınırlamalar içinde kullanılmaması, bilinçsiz ve bilgisiz üreticiler

¹Bu çalışma Elif Büyükpamukçu'nun Hacettepe Üniversitesi Araştırma Fonu Başkanlığı tarafından desteklenen master tezinin bir bölümüdür.

tarafından teknolojik hatalar yapılarak üretime alınması gibi uygulamalar toksik etkilerinin ortaya çıkmasına ve halk sağlığını etkileyebilecek risklerin doğmasına yol açabilmektedir.

Diğer katkı maddeleri gibi renk maddeleri de, uluslararası ve ulusal yasalar çerçevesinde kullanımına izin verilen ve denetlenen maddeler olmalarına rağmen, bugüne kadar yapılmış çalışmalar bu maddelerin ülkemiz gıda endüstrisinde çok yaygın olarak ve çoğu kez de bilgisizce kullanıldığını göstermektedir. Ülkemizde renk maddelerini en yoğun şekilde kullanan üretim birimlerinin daha çok, ilkel üretim yapan üreticilerden oluştuğu da bilinen bir gerçektir. Bu nedenle gıda katkı maddelerinin ve bu çalışmanın kapsadığı şekilde renk maddelerinin ulusal ve uluslararası yasalara uygunluğunun araştırılması, ülkemiz açısından büyük önem taşımaktadır.

Ülkemizde renk maddelerinin kullanım miktarını ortaya koyan ve genel bir durum değerlendirmesi yapan az sayıda çalışma bulunmaktadır (DEMİRAG, 1988; TOPSOY, 1990; ALTUĞ ve ark., 1990). Renk maddelerinin kullanıldığı ürünlerin son derece çeşitli olması nedeniyle, çalışma kapsamına sadece renk maddelerinin en yoğun biçimde yer aldığı ve çocuk tüketiminde önemli bir yer tutan şekerlemeler grubu alınmıştır. Özellikle ilkel üretimin egemen olduğu bir alt sektör durumunda olması, çalışmanın bu kapsamda ağırlıklı olarak yapılmasını gerektirmiştir. Türkiye'nin içinde bulunduğu ekonomik sıkıntılar, tüketicileri modern teknoloji ile sağlıklı ve Gıda Katkı Maddeleri Yönetmeliği'ne uygun bir şekilde üretilen şekerlemeleri değil de, kaynağı bilinmeyen pazar yerlerinde açıkta satılan ucuz şekerlemeleri tüketmeye zorlamaktadır. Gelişmiş teknoloji ve yetişmiş insan gücü kullanılarak üretilen şekerlemelerin fiyatları ekonomik düzeyi iyi olmayan kişilerin alamayacağı şekilde yüksek olmaktadır. Ancak ülkemizde iyi bir teknoloji kullanılarak üretilen fabrikasyon üretim biçimi de yaygın değil, oldukça sınırlıdır.

Bu çalışmada, Ankara piyasasında satışa sunulan, ilkel ve ileri teknolojileri temsil eden birimlerden sağlanan şekerlemelerin renk maddesi içeriklerinin saptanması ve bunların Gıda Katkı Maddeleri Yönetmeliği'ne uygun olup olmadığının tartışılmasına yönelik bir kalite kontrol çalışması yapılması amaçlanmıştır.

MATERYAL VE YÖNTEM

Materyal

Araştırmada materyal olarak piyasada satışa ve tüketime sunulan farklı teknolojilerle üretilmiş farklı üretim birimlerine ait şekerlemeler kullanılmıştır. Renk maddelerinin şekerlemelerde kullanım miktarı ve şekli, üretim yerlerinin teknolojik düzeyi ile yakından ilgilidir. Bu nedenle üretim birimlerinin bu kapsamda yapılan bir anket çalışması ile Türkiye Odalar ve Borsalar Birliği'ne müracaat edilerek teknolojik düzeyleri saptanmıştır. Bu birimler arasında Ankara piyasasına şekerleme satanlar belirlenmiştir. Ayrıca ilkel üretim birimlerini temsil etmek üzere de Ankara pazarlarında dökme olarak satışa yapılan şekerlemeler Ankara'da kurulan pazar yerlerinden temin edilerek çalışma kapsamına alınmıştır. Buna göre incelemeye alınan materyal sayısı 81'dir.

Yöntem

Şekerlemelerin içerdiği renk maddelerinin kalitatif ve kantitatif ölçümlerinin yapılabilmesi için öncelikle şekerleme örneklerinden renk maddesi ekstraksiyonu gerçekleştirilmiş daha sonra kalitatif ve kantitatif ölçümlere geçilmiştir. DEMİRAG(1988) ve BÜYÜKPAMUKÇU (1994)'nun verdikleri yöntemler esas olarak alınmıştır.

Şekerleme örneklerinden renk maddesi ekstraksiyonu

İlk olarak şekerlemeler renklerine göre sınıflandırılmıştır. Şekerlemeden rengin ekstraksiyonu için, renk yoğunluğuna göre örnek tartılarak % 70'lik etanol çözeltisinde (v/v) ile çözündürülmüştür. Çözünmeyen kısım ve safsızlık öğeleri filtrasyon ve santrifügasyon ile ortamdan ayrılmıştır. Çözelti 100 ml'ye % 70'lik etanol ile tamamlanmıştır (DEMİRAG, 1988; DEMİRAG ve ALTUĞ, 1989; ALTUĞ ve ark.,

1990). Örneğin hazırlama aşamasında kullanılan fazla miktarda etanol, daha sonra ortamdaki, rotary evaporatör kullanılarak uzaklaştırılmıştır (LOVE, 1984).

Renk maddelerinin kalitatif tayini

Kalitatif çalışmada, ekstrakte edilen renk maddeleri ince tabaka kromatografisi (TLC) ile incelemeye alınmışlardır. Renk maddelerinin TLC ile incelenmesi, sentetik ve doğal boyalar için farklı yürütücü sistemlerde gerçekleştirilmiştir.

Sentetik renk maddelerinin kalitatif tayini

Sentetik renk maddelerinin TLC ile tayini için pek çok mobil faz sistemi önerilmektedir (STAHL, 1969; ANONYMOUS, 1990a; EGGINGER, 1990). Bu sistemlerden bazıları ön çalışmalar sırasında denenmiş (Çizelge 1) ve renk maddeleri arasında en iyi ayrımı sağlayan sistem mobil faz sistemi olarak seçilmiştir. Çalışmada bu yürütücü sistemlerden izopropanol:amonyak:su (10:1:1, v/v) karışımının en iyi ayrımı sağladığı görülmüş ve yürütmeler bu mobil faz ile yapılmıştır (PEARSON, 1970; LOVE, 1984; DEMİRAĞ, 1989). Yürüme uzaklıkları (R_f) değerleri de aynı mobil faz sistemine göre hesaplanmıştır.

Renk maddesi ekstraktları, şekerlemede kullanıldığı tahmin edilen standart renk maddesi ile birlikte hazır plakalara, spotlanmış aynı yürüme uzaklığına sahip standart boya ve renk maddesi ekstraktları belirlenerek kalitatif saptama gerçekleştirilmiştir. Kalitatif olarak şekerlemede bulunduğu belirlenen renk maddelerinin, kullanılmasına izin verilen renk maddelerinden olup olmadığı, Gıda Katkı Maddeleri Yönetmeliği ile karşılaştırılarak kontrol edilmiş ve değerlendirilmesi yapılmıştır (ANONYMOUS, 1990b).

Çizelge 1. Sentetik renk maddelerinin TLC incelemelerinde kullanılan mobil faz sistemleri

Hazırlanan Karışım	Karışım Oranları	Renk Maddesi
Metanol:kloroform:kinolin	4:4:2	Sentetik
Metanol:kloroform:su:kinolin	4:2:2:2	Sentetik
İzopropanol:kloroform:su:dietilamin	50:25:20:5	Sentetik
İzobütanol:izoamilalkol:piridin:etanol:amonyak	15:15:15:20:30	Azo
n-Bütanol:n-amilalkol:piridin:etanol:amonyak	20:20:10:20:15	Azo dışı
İzopropanol:amonyak:su	10:1:1	Sentetik
n-Bütanol:metiletilketon:amonyumhidroksit:su	5:3:1:1	Sentetik

Doğal renk maddelerinin kalitatif tayini

Doğal renk maddelerinin ince tabaka kromatografisi ile tayinleri için, sentetik renk maddelerinde olduğu gibi pek çok mobil faz sistemi önerilmektedir (STAHL, 1969; KIRSCHNER, 1978; FRIED ve SHERMA, 1982; AIRAUDO ve ark., 1983). Önerilen sistemlerden bazıları denenmiş ve sonuç verenler Çizelge 2'de gösterilmiştir. Anılan çizelgede verilen karışımlardan petrol eteri:benzen:aseton:asetik asit (80:20:2:1, v/v) sistemi β -karoten için en iyi sonucu vermiştir. Çalışmalarda β -karoten'in kalitatif tayini amacıyla anılan bu karışım kullanılmıştır.

Renk maddelerinin kantitatif tayini

Geri kazanım çalışmaları

Şekerleme örnek ekstraktlarındaki renk maddesi miktarının kantitatif olarak saptanmasına geçmeden önce standart renk maddeleri ile geri kazanım çalışmaları yapılmıştır. Geri kazanım çalışması yapılan ve Gıda Katkı Maddeleri Yönetmeliği'ne göre kullanılmasına izin verilen renk maddeleri sırasıyla, eritrosin, indigotin, sunset yellow, tartrazin, patent blue V ve ponceau 4R'dir (ANONYMOUS, 1990b).

Bunların yanında, özellikle pazar yerlerinde dökme şeklinde açıkta satılan, ilkel teknoloji ile üretilen ve yeterli şekilde denetlenmeyen şekerlemelerde, izin verilmeyen renk maddelerinin kullanılma olasılığı her zaman mevcuttur. Bu nedenle kullanılmasına izin verilmeyen diğer bazı sentetik renk maddeleri de, çalışma kapsamına alınarak bu renk maddelerinin de geri kazanım değerleri hesaplanmıştır (BÜYÜKPAMUKÇU, 1994). Bu şekilde incelenen sentetik renk maddeleri sırasıyla, brilliant blue, fast green ve amarant'dır. Geri kazanım amacıyla plakalara hat halinde spotlanan bilinen miktardaki standart renk maddesi, mobil faz sistemi (izopropanol:amonyak:su, 10:1:1, v/v) yardımıyla yürütülmüş ve yürütme sonunda plakadan adsorban silikajel tabakası ile birlikte kazanmıştır. Standart renk maddesi ekstraktı ucu cam pamuğu ile kapatılmış olan 12x150 mm'lik cam kolona verilerek % 70'lik etanol çözeltisi ile saflaştırılmış ve 25 ml'ye tamamlanmıştır. DEMİRAĞ ve ALTUĞ (1990)'a göre, kalan silikajel parçalarının da ortamdan ayrılması amacıyla, elde edilen standart renk maddesi çözeltisi santrifüjlenmiştir (4000 rpm, 10 dk). Santrifüjlenen renk maddesi çözeltisinin daha sonra UV-VIS spektrofotometre (Shimadzu UV 2101 PC) ile absorbans ölçümü gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 2. Doğal renk maddelerinin TLC incelemelerinde kullanılan mobil faz sistemleri

Hazırlanan Karışım	Karışım Oranları	Renk Maddesi
Petrol eteri:aseton:piridin	10:4:1	Klorofil
Petrol eteri:etilasetat:dietilamin	5.8:3:1.2	Klorofil
Metanol:aseton:su	15:5:1	Klorofil
n-bütanol:su:piridin	2:1:2	Klorofil, β-karoten
n-bütanol:su:etanol	2:1:2	Klorofil, β-karoten
n-hekzan:eter	3:7	β-karoten
Petrol eteri:benzen:aseton:asetik asit	80:20:2:1	Klorofil, β-karoten

Spektrofotometrik ölçümler için renk madesi ekstraktının hazırlanması

Şekerlemede kullanıldığı kalitatif olarak belirlenen ve kullanılmasına Gıda Katkı Maddeleri Yönetmeliği'ne göre izin verilen renk maddelerinin daha sonra miktar tayinine geçilmiştir. Bu amaçla, renk maddesi ekstraktı, ince tabaka kromatografisi plakasına hat halinde spotlanmıştır. Bazı kaynaklarda 400 µl'ye kadar çıkarıldığı belirtilen spotlama miktarı, yapılan çalışmalar sırasında renk maddesi ayırımı güçleştiği için (spotlanan miktardaki şeker yoğunluğunun artması nedeniyle) 150-200 µl arasında tutulmuştur. Plaka daha sonra izopropanol:amonyak:su (10:1:1, v/v) mobil faz sisteminde yürütülerek renk maddesinin şekerlemeden geri kazanım çalışmalarında yürütüldüğü biçimde gerçekleştirilmiştir. Ayrılan ve saflaştırılan renk maddesi UV-VIS spektrofotometre kullanılarak kantitatif olarak tayin edilmiştir.

Standart renk maddelerinin kalibrasyon eğrilerinin hazırlanması

Spektrofotometrik ölçümler için, standart stok renk maddesi çözeltileri yardımıyla % 70'lik etanol çözeltisi içinde 0,2, 0,4, 0,6, 0,8, 1,0, 1,2, 1,6 ve 2,0 ppm konsantrasyonlarındaki çalışma çözeltileri elde edilmiştir. Hazırlanan bu çalışma çözeltilerinin absorbans değerleri (maksimum absorbans gösterdiği dalgaboyundaki absorbans değerleri) okunarak, konsantrasyonlarına karşı gelen değerlerle standart renk maddesi kalibrasyon eğrileri hazırlanmıştır (ALTUĞ ve ark., 1990).

Renk maddelerinin spktrofotometrik ölçümleri

Şekerlemelerden elde edilen renk maddesi eluatlarının spektrofotometrede absorbansları okunmuştur. Okunan absorbans değerleri, ilgili standart renk maddesi kalibrasyon eğrisi yardımı ile konsantrasyon değeri bulunmuştur. Şekerleme örneğindeki renk maddesi miktarı Sonuçların değerlendirilmesi bölümünde verilen formüller yardımıyla hesaplanmıştır. Kalitatif ve kantitatif olarak varlığı

ortaya konulan renk maddelerinin, Gıda Katkı Maddeleri Yönetmeliği'nde izin verilen renk maddeleri ile karşılaştırılarak yasal konumları tartışılmıştır.

Sonuçların değerlendirilmesi

Şekerleme örneklerindeki renk maddesi miktarı, ALTUĞ ve ark., (1990)'in verdiği formül temel alınarak ve bu formülde aşağıda gösterilen modifikasyonlar gerçekleştirilerek hesaplanmıştır.

$$\text{Örnekteki renk maddesi miktarı (mg/kg veya } \mu\text{g/g)} = C/W \times V$$

Burada;

C: Şekerleme ekstraktındaki renk maddesi konsantrasyonu ($\mu\text{g/g}$ veya $\mu\text{g/ml}$)

V : Şekerleme ekstraktının toplam hacmi (ml)

W : Spotlanan hacim içindeki şeker örneği miktarı (g)

Spotlanan hacim içindeki şeker örneği miktarı aşağıdaki formül yardımıyla hesaplanmıştır.

$$W = (W_{\text{örnek}}/V_{\text{etanol}}) \times V_{\text{spot}}$$

Burada;

$W_{\text{örnek}}$: Tartılan şekerleme miktarı (g)

V_{etanol} : Ekstraksiyon için harcanan etanol hacmi (ml)

V_{spot} : Spotlanan ekstrakt hacmi (ml)

Örnek içindeki renk maddesi düzeyinin düşük olması halinde ise, aynı renk maddesinin belli hacim ve konsantrasyondaki standardının dışarıdan ilavesi ile analiz gerçekleştirilmiştir. Bunun için spotlama sırasında, belli hacim ve belli konsantrasyondaki renk maddesi standardı, şeker ekstraktı ile birlikte plakalara tatbik edilmiştir. Bu durumda, şeker örneğindeki renk maddesi miktarı aşağıdaki şekilde hesaplanmıştır (BÜYÜKPAMUKÇU, 1994).

$$\text{Renk maddesi (} \mu\text{g/g)} = (CxV - W_{\text{ilave}})/W$$

Burada;

W_{ilave} : Dışarıdan ilave edilen renk maddesi miktarı (μg)

İstatistiksel değerlendirmeler

Şekerleme örneklerinin Ankara pazarlarından ve toptancılarından elde edilişi, basit rastgele örnekleme yöntemiyle gerçekleştirilmiştir (ÇINGİ, 1990).

Standart renk maddeleri ile ilgili kalibrasyon eğrilerinin doğrusallığa uyumu lineer regresyon ile test edilmiştir ve doğrusallığa uyumun önemli olduğu saptanmıştır. Şekerleme örneklerinin içerdiği renk maddelerinin kalitatif ve kantitatif ölçüm sonuçları da ayrıca, MULUK ve KUTSAL (1975)'in verdiği şekilde, Fisher exact ki-kare ve t-testi ile istatistiksel değerlendirmeye alınmış ve yorumlanmıştır.

ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

Ankara piyasasında satışa sunulan şekerlemelerin renk maddesi içeriklerinin kalitatif ve kantitatif yöntemlerle ölçümünü, elde edilen bulguların ulusal ve uluslararası yasal renk maddesi sınırlamaları ile karşılaştırılmasını kapsayan bu çalışmada 81 şeker örneği denemeye alınmıştır.

TLC ile teşhisi yapılan ve tanımlanan bütün renk maddelerinin Gıda Katkı Maddeleri Yönetmeliği'nde izin verilenler arasında olduğu ortaya konulmuştur. Bu durumda ister ilkel üretim birimlerinden olsun, ister fabrikasyon üretim örnekleri olsun, hiçbirinde yasalarda yer almayan bir renk maddesi varlığı saptanmamıştır. Bazı şekerleme örneklerinde, izin verilen renk maddelerinin ikili ya da üçlü karışımlar halinde kullanıldığı ortaya çıkmıştır. Şekerlemelerdeki renk maddelerinin kalitatif bulguları toplu halde istatistiksel değerlendirmeye alınarak sonuçları Çizelge 3'de verilmiştir.

Çizelge 3. İncelemeye alınan şekerlemelerin kalitatif analizler sonunda kaynağına ve içerdiği renk maddesine göre sınıflandırılmaları

Renk maddesi	Pazar Yerlerinden Alınan Şeker Örnekleri		Etiketli Şeker Örnekleri	
	Sayı	% Değeri	Sayı	% Değeri
Ponceau 4R	10	18	6	24
Eritrosin	7	12	2	8
Sunset yellow	10	18	2	8
Tartrazin	12	21	3	12
β-karoten	-	-	5	20
İndigotin	-	-	2	8
Karışık	17	30	2	20
Toplam	56	100	25	100

Çizelge 3'den de görülebileceği gibi, pazar yerlerinden sağlanan toplam 56 adet örneğin % 30'u karışık renkli, % 21'i tartrazin ile renklendirilmiştir. Örneklerin sunset yellow ve Ponceau 4R ile renklendirilme oranı % 18'dir. Şekerlemelerin % 12'si ise eritrosin ile boyanmıştır. Etiketli (firma) örneklerinin içinde en yaygın kullanılan renk maddesinin Ponceau 4R olduğu gözlenmektedir, doğal renk maddelerinin yalnızca fabrikasyon ürünlerde kullanıldığı yine aynı çizelgeden izlenmektedir. Ponceau 4R ve eritrosin kullanım oranı açısından pazar şekerlemeleri ve etiketli şekerlemeler arasında önemli bir fark olmadığı Çizelge 3'den görülebilmektedir. Sunset yellow ve tartrazin kullanımı açısından ise, alınan iki grup arasında bir fark olduğu söylenebilir. Bu farkın önem kontrolü ise Fisher'in exact ki-kare (X^2) testi ile yapılmıştır. X^2 testi sonuçlarına göre, sunset yellow ve tartrazin kullanımını açısından pazar şekerlemeleri ile etiketli şekerlemeler arasında önemli bir fark olmadığı ortaya çıkmıştır ($p > 0,05$).

Kantitatif hesaplamalarda standart renk maddeleri ile elde edilen geri kazanım değerleri gözönüne alınmıştır. Standart renk maddeleri ile yapılan ölçümler sonucu elde edilen geri kazanım değerleri Çizelge 4'de verilmiştir.

Çizelge 4. Sentetik Renk Maddeleri İçin Hesaplanan Geri Kazanım Değerleri

Renk Maddesi	% Geri Kazanım Değeri
Eritrosin	75
Ponceau 4R	95
Sunset Yellow	72
Tartrazin	80
İndigotin	70
Patent Blue V	65
Fast Green FCF*	78
Brilliant Blue*	85
Amarant*	90

* Gıda Katkı Maddeleri Yönetmeliği'ne göre kullanılmasına izin verilmeyen sentetik renk maddeleri

İncelemeye alınan şekerlerin kantitatif ölçüm değerleri istatistiksel değerlendirmeye alınarak sonuçları Çizelge 5'de verilmiştir. Çizelge 5'den de görülebileceği gibi, kantitatif incelemeye alınan bütün şekerlemelerdeki renk maddelerinin ortalama ve standart sapmaları hesaplanmıştır. Bu ortalamaların Gıda Katkı Maddeleri Yönetmeliği'nde verilen sınırlamalara uygunluğunun kontrol edilebilmesi için, t-testi yapılmıştır. Yapılan test sonunda, % 95 güven aralığında Ponceau 4R, eritrosin ve sunset yellow'un kullanım miktarının Gıda Katkı Maddeleri Yönetmeliği sınırlamalarından düşük olduğu saptanmıştır ($P < 0,05$). Tartrazin ise, Gıda Katkı Maddeleri Yönetmeliği'nde belirlenen sınırlamada kullanılmıştır. Ancak sınırlamayı geçmemektedir. Ponceau 4R'nin etiketli şekerleme örneklerinde kullanım

miktarının önem kontrolü de t-testi ile yapılmış, bu grup şekerlemelerde de Gıda Katkı Maddeleri Yönetmeliği sınırlamalarına uyulduğu anlaşılmıştır.

Çizelge 5. Şekerlemelerde kantitatif olarak incelenen renk maddeleri ile ilgili istatistiksel değerlendirmeler

Renk Maddesi	Pazar Yerlerinden Alınan Şeker Örnekleri			Etiketli Şeker Örnekleri		
	x	S _x	n	x	S _x	n
Ponceau 4R	53,20	8,96	10	69,81	11,94	6
Eritrosin	40,15	2,26	7	*	*	2
Sunset yellow	84,84	7,66	10	*	*	2
Tartrazin	79,53	23,17	12	*	*	3

* Bu örneklere ait ortalama ve standart sapma değerleri, gözlem sayısının az olması nedeniyle hesaplanmamıştır (x: örneklem ortalaması; S_x: örneklem standart hatası; n: gözlem sayısı).

Yapılan kantitatif değerlendirmeler sonunda, 81 örnekten yalnızca 11 tanesinin Gıda Katkı Maddeleri Yönetmeliği'nde izin verilen sınırlamaların dışında renk maddesi içerdiği ortaya çıkmıştır. Bu örneklere ait sınırlamalar dışında kullanılan renk maddeleri, izin verilen maksimum kullanım miktarları ve saptanan kullanım miktarları Çizelge 6'da verilmektedir.

Çizelge 6. Sınırlamalar dışında renk maddesi kullanılmış olan şekerleme örneklerinde saptanan miktarlar ve şekerlemeler için yasal sınırlamalar

Ölçülen Renk Maddesi	Saptanan Miktar (mg/kg)	İzin Verilen Miktar (mg/kg)*
Ponceau 4R**	101 ± 11,94	100
Ponceau 4R**	111 ± 11,94	100
Ponceau 4R***	108 ± 8,96	100
Ponceau 4R***	113 ± 8,96	100
Eritrosin**	66 ± **	50
Eritrosin**	84 ± **	50
Sunset Yellow**	132 ± **	100
Sunset Yellow***	114 ± 7,66	100
Tartrazin***	107 ± 23,17	100
Tartrazin***	191 ± 23,17	100
Tartrazin***	281 ± 23,17	100

* 7 Haziran 1990 tarihli ve 20541 sayılı Resmi Gazete'de yayınlanmış olan Gıda Katkı Maddeleri Yönetmeliği esas alınmıştır.

** Paketli (firma şekerleme örnekleri). Burada örneklemin standart hatası. Çizelge 5'de açıklandığı şekilde hesaplanmamıştır.

*** Pazar şekerleme örnekleri.

Gıda Katkı Maddeleri yönetmeliği'ne göre izin verilmeyen renk maddelerinin kullanılmaması oldukça sevindiricidir. Kantitatif sonuçlara göre ise, izin verilen renk maddelerinin bazı şekerlemelerde belirlenen sınırlamaların üstünde olduğu ortaya konulmuştur. Bu durum yalnızca pazar yerlerinde satılan şekerlemelerde değil, ileri teknoloji uygulayan bazı sanayi örneklerinde de gözlenmiştir. Bu nedenle, sonuçların tesadüfi olabileceği göz önüne alınarak, renk maddelerine yönelik kalite kontrol çalışmalarının rutin hale dönüştürülmesi ve konuyla ilgili araştırmaların yoğunlaştırılması, toplum beslenmesi ve sağlığı açısından önemli görülmektedir.

Bu araştırmada kullanılan analiz yöntemlerine ilişkin yoğun çalışmalar yapılmış, bunun bir sonucu olarak da doğal renk maddeleri ve indigotinin, labil karakterlerine bağlı olarak, TLC ile kalitatif tayinlerde sorunlar çıkardığı görülmüştür. Söz konusu renk maddelerinin kantitatif ölçümlerde diğer sentetik renk maddelerinde olduğu gibi kazıma yöntemi ile miktar tayinine gidilmesi güvenli olmamaktadır. Bu nedenle kalitatif olarak doğal renk maddeleri ile indigotin içerdiği belirlenen şekerlemelerinin, analan yöntem ile kantitatif analizleri gerçekleştirilememiştir.

Kalitatif değerlendirmeler sonucu hiçbir şekerleme örneğinde

KAYNAKLAR

- AIRAUDO, C.B., V. CERRI, A. GOYTE-SORBIER, J. ANDRIOJAFINIORY, 1983. Chromatografie sur couches minces de colorants naturels, J. of Chrom. 261: 273-285.
- ALTUĞ, T., D.BOYACIOĞLU, Ü. KURTCAN, K. DEMİRAĞ, 1990. Gıda Katkı Maddeleri Analiz Yöntemleri, Ege Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Yayınları, 22, Bornova, İzmir, 244 s.
- ANONYMOUS, 1990a. Color Additives, Sandra Bell (chapter editor), AOAC Official Methods of Analysis, 15th edition, 1115-1118.
- ANONYMOUS, 1990b. Gıda Katkı Maddeleri Yönetmeliği, Resmi Gazete, 7 Haziran, Sayı: 20541, 2-41.
- BÜYÜKPAMUKÇU, E. 1994. Ankara piyasasında satışı sunulan şekerlemelerinin renk maddesi içeriklerinin saptanması, Yüksek Mühendislik Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Ankara, 76 s. (Basılmamış)
- CLYDESDALE, F.M. 1991. Color perception and food quality, J. Food Quality 14: 61-74.
- ÇINGİ, H. 1990. Örnekleme Kuramı, H.Ü. Fen Fak. Basımevi, Beytepe. Ankara, 278 s.
- DEMİRAĞ, K. 1988. Ülkemizde çeşitli gıdalarda kullanımına izin verilen suda çözünen sentetik organik boyaların kalitatif ve kantitatif tayin yöntemleri üzerine bir çalışma, Yüksek Mühendislik tezi, Ege Üniversitesi, Bornova, İzmir, 40 s. (Basılmamış).
- DEMİRAĞ, K. T.ALTUĞ, 1990. İzmir ve çevresinde satılan bazı gıdalardaki sentetik organik boyaların saptanması, Gıda Sanayi 4: 2, 31, 34-36.
- EGGINGER, R. 1990. Identifizierung wasserlösiger, synthetischer lebensmittelfarbe mittels dinnschichtchromatographie. Mitteilungsblatt der Bundesanstalt für Fleischforschung, Kulmbach, 109: 316-326.
- FRIED, B., J. SHERMA, 1982. Thin Layer Chromatography: Techniques and Applications, Chromatographic Science, Vol. 17, Marcel Dekker Inc., New York, USA, 308 s.
- JONES, J.M. 1993. Food Safety, 2nd Ed., Eagan Press, St. Paul, Minnesota, USA, 453 s.
- KIRCHNER, J.G. 1978. Thin Layer Chromatography, 2nd Ed., E.S. Perry (Ed), Techniques of Chemistry, Vol. 14, Wiley, New York, USA, 1137 s.
- LOVE, J.L. 1984. A simple method to identify added synthetic colours in foods, New Zealand J. Science 27: 113-116.
- MULUK, Z., A.KUTSAL, 1975. Uygulamalı Temel İstatistik, H.Ü. Yayınları, A2, Ankara. 239 s.
- PEARSON, D. 1970. The Chemical Analysis of Food, 6th Ed., J&A Churchill, London.
- SALDAMLI, İ. 1985. Gıda Katkı Maddeleri ve İngrediyenler, Ankara. 197 s.
- STAHL, E. 1969. Thin Layer Chromatography, A Laboratory Handbook, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1041 s.
- TOPSOY, H. 1990. Bazı şekerli gıdalara katılan sentetik boyaların miktar tayini, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enst. Ankara. 65s. (Basılmamış).