

ŞEKERLERDEKİ BOYALARIN İNCE TABAKA KROMA- TOGRAFİSİ İLE TANIMLANMALARI ÜZERİNDE ARAŞTIRMALAR

Mehmet Aziz Demirer*

Recherches sur des Colorants Incorporés aux Sucres par la Methode de Chromatographie sur Couches Minces

Résumé: Dans notre travail on a particulièrement fait porter nos efforts sur les extractions, les séparations et les identifications des colorants synthétiques incorporés aux sucres par la methode de chromatographie sur couches minces.

Nous avons analysé 201 échantillons de sucre. 25 échantillons de sucre étaient colorés par les colorants autorisés. 66 échantillons de sucre étaient colorés par les colorants autorisés et non-autorisés. Les autres étaient colorés par les colorants non-autorisés.

Özet: Bu çalışmamızda şekerlerin boyanmalarında kullanılan boyaların Gıda tüzüğü müce müsaade edilen boyalar olup olmadıkları üzerinde durduk. Analizlediğimiz 201 şeker numunesinden 25 nin Gıda Tüzüğü müce müsaade edilen boylarla, 66 adet numunenin hem tüzükte müsaade edilen ve hem de müsaade edilmeyen boylarla karışık olarak, 110 adet numuncnin de tamamen müsaade edilmeyen boylarla boyandıklarını tesbit ettik.

Giriş

Sentetik organik boyların sağık üzerindeki zararlı tesirlerini bildiren neşriyatlara son zamanlarda sık sık rastlanması, Dünya Sağık Teşkilatı ve FAO'nun da bilhassa bu boyların uzun vâdeli tesirleri üzerinde daha fazla araştırmalar yapılmasını öngörmesi (3,4,6), dünya devletlerinin sentetik boyların gıdalara karıştırılması hususunda daha titiz davranmaları (2) yanında memletemizde pazar yerlerinde ve bilhassa dini bayram arifelerinde sergilerde açık ve dökme şeker olarak satılan şekerlerin çok çeşitli renklerde boyanmış

* A.Ü. Veteriner Fakültesi Besin Kontrolü ve Teknolojisi Kürsüsü Doçenti

olmaları dikkate değer görülmüş ve bizi bu maksatla kullanılan boyaların Gıda Tüzüğü müsaade edilen boyalardan olup olmadıklarını araştırmaya sevk etmiştir.

Bilindiği gibi Gıda Tüzüğü gıdaların boyanmasında kullanılmak üzere sentetik organik boyalardan sadece 6 adedine müsaade vermektedir. Bunlar kırmızı boyalardan ponceau 4 R, amaranth ve erythrosine, sarı ve turuncu boyalardan tartrazine ve sunset yellow FCF, mavi boya olarak da indigotine'e müsaade etmektedir (10,11).

Boyalara şekerlerden ayırt edilmesi hususunda Ruiz (7,8,9) yün boyama metodunu, Lehmann (5) polyamide tozu ile adsorption'u tavsiye etmektedirler. Stahl (12) boyaların izolasyon ve separasyonlarında genel prensipleri bildirmektedir.

Materyal ve Metot

Materyal: Materyal olarak 1971-1972-1973 yılları Kurban ve Şeker Bayramlarında sergilerde ve pazar yerlerinde şeker satanlardan 200 adet değişik numunu temin ettik. Ayrıca bir adet şerbet şekeri numunesinin boya analizi bir şahıs tarafından istendiğinden onu da numunelerimiz arasına 201 inci numune olarak ithal ettik.

Bu 201 numune 10 tür şekerden oluşmaktadır. 36 numune şekilli akide şekeri, 41 numune dökme fondon şekeri, 11 numune ezme fondon şekeri, 11 numune bonbon akide şekeri, 57 numune bilya draje şekeri, 3 numune jelatin kağıtına sarılı akide şekeri, 33 numune fasulye draje şekeri, 7 numune kaba akide şekeri, 1 numune bonbon kaba şeker ve 1 adet de şerbet şekeri.

Metot:

1- Şekerlerden boya maddelerinin izolasyonu :

Gıda Tüzüğü müsaade ettiği organik sentetik boyaların hepsi asit boyalar olduğundan şeker numunelerimizden boyaların izolasyonunu aşağıdaki şekilde yaptık:

Bir erlenmayer içerisinde 20-25 gr. şekeri ılık distile su ile muamele ettik. Ekseri şeker numunelerinde boyanma yüzcysel olduğundan sadece boyayı alıncaya kadar su ile çalkaladıktan sonra, boyalı solüsyonu kağıttan süzdük. Tüm hamuru boyalı olan numunelerde ise bütün şekeri erittikten sonra süzme işlemini yaptık. Süzünü 18 X 200 mm. lik tüpe koyarak 5-6 damla HCl ile asitleştirdik. 2-3 ml. n-butyl alkol ilave ederek şiddetle çalkalayıp istirahatete terk ettik

Üstte toplanan boyalı n-butyl alkolü pipetle başka bir tüpe aldık. Bazı şeker numunelerinde boya bir defada tamamen n-butyl alkole geçmekte, buna mukabil bazılarında ise boya porsiyon porsiyon n-butyl alkole geçmekte olduğundan şekerli suda hiç boya kalmayuncaya kadar n-butyl alkol ile çalkalama işlemine her defasında 2-3 ml. n-butyl alkol ilave ederek devam ettik. Ayrılan n-butyl alkolleri bir tüpte topladık. Topladığımız n-butyl alkolleri şeker izinden tamamen temizlemek için % 2 HCl, li distile su ile yarı yarıya sulandırıp iyice çalkalayarak n-butyl alkolü ayırdık. Suda bir miktar boya kaldığı hallerde tekrar n-butyl alkol ilave edip boyayı tamamen aldık. n-butyl alkolleri birleştirip su izinden kurtarmak için santrifüj ettik. Üstten n-butyl alkolü alarak beherglasa koyduk ve yarım ile 1 cm³. kalıncaya kadar buharlaştırdık. İşte bu solüsyonu ince tabaka kromatografisinde analizlemek üzere kullandık.

2- İnce tabakaların hazırlanması :

İnce tabaka plaklarının hazırlanmasında silica - Gel-G kullandık. İnce tabaka kalınlığını 500 micron olarak ayarladık. Plakları 110°C de 30 dakika aktive ederek özel desikatöründe muhafaza ettik. Numuneleri tatbik edeceğimiz zaman ucu ince ve sert bir kurşun kalemle plak üzerindeki ince tabakayı 2 cm. lik şeritlere ayırdık. Alt kenardan 3 cm. lik hayali hattı kenarlardan işaretledik ve bu hayali hattın itibaren 10 cm. mesafede front hattını enlilemesine kalemle çizerek işaretleyip sınırladık. Bu metodumuzda önceki metodumuzdan (1) farklı olarak iki modifikasyon yaptık, Birincisi ince tabaka kalınlığını 250 micron yerine 500 micron olarak seçtik. Bunun nedeni 500 micronluk tabakalar kullanılınca boya numunelerinin tatbikinde lekeler ufak olmakta, bu da separasyonların daha iyi olmasını sağlamaktadır. İkinci bir modifikasyon da seyir hatlarını çizgilerle bir birinden ayırdık. Bu ayırma boya numunelerinin göçüşlerinde muntazamlık sağlamakta, karışmalara ve eğri göçüşlere mani olmaktadır.

3- Boya Numunelerinin Tatbiki :

Boya numunelerini iki plağa paralel olarak alt kenardan 3 cm. yukarıdaki hayali hatta her bir şeritin orta kısmına gelecek şekilde pastör pipeti ile çapları 2 ilâ 3 mm. olarak tatbik ettik. Ayrıca aynı plakta Gıda Tüzüğüümüzce müsaade edilen boyaları kontrol olarak kullandık.

4- Solvent Sistemleri :

Kromatografi ile boyaların separasyonu için aşağıdaki iki solvent sistemini kullandık.

- a) Alcool n-butylique - Alcool éthylique % 95-su (2:1:1) v/v
 b) Acide phenique - su (75: 25) W/W.

5- *Developmanın Yapılması:*

Numuneleri tatbik ettiğimiz plaklardan birini yukarıda bildir-
 diğimiz (a) solvent sistemiyle diğerini (b) solvent sistemiyle Desega
 tankında 24-25°C de develope ettik. Solvent sınırı 10 cm. lik mesa-
 feye ulaştığı zaman developmana niyayet verip çeker ocakta açık
 havada kuruttuktan sonra muayenelerini yaptık.

6- *Fiziksel ve Kimyasal Muayeneler:*

Bu bölümde Demirer (1) tarafından bildirilen metodları uygu-
 ladık. Lekelerin Rf değerleri ölçümünden ve gün ışığında tetkikin-
 den sonra ultra-violet ışık altında fluorescence verip vermediklerini,
 kimyasal reaktiflerle ne gibi reaksiyonlar verdiklerini kontrol ettik.

Sonuçlar ve Tartışma

Elde ettiğimiz sonuçları tabloda verdik. Bu tablonun tetkikinden
 de anlaşılacağı üzere, analizlenen 201 şeker numunesinden sadece
 25 adedinin Gıda Tüzüğüne uygun bulunduğu ortaya çıktı. 1,40,98 ve
 126 numaralı şekerlerde ponceau 4 R, 24, 27, 44, 91 numaralı şeker-
 lerde tartrazine, 43,60,95,102,146,190 numaralı şekerlerde sunset
 yellow FCF, 201 numaralı şekerde amaranth, 35, 41, 176 numaralı
 şekerlerde erythrosine olmak üzere birer boya, 31,54,74,83 numaralı
 şekerlerde tartrazine ve sunset yellow FCF, 52 numaralı şekerde tart-
 razine ve ponceau 4 R, 55 numaralı şekerde tartrazine ve indigotine,
 88 numaralı şekerde tartrazine ve amaranth olmak üzere ikişer boya
 tesbit ettik.

Buna mukabil 66 şeker numunesinde hem gıda tüzüğünde müsa-
 ade edilen boyalara ve hem de müsaade edilmeyen boyalara rastla-
 dık. Geri kalan 110 şeker numunesin de ise gıda tüzüğünde müsaade
 edilmeyen 1-4 boya komponenti tesbit ettik. Müsaade edilmeyen bo-
 yalardan bir kısmı rhodamine B ve orange GGN idiler.

Bu duruma göre şeker numunelerinin ancak % 12,5 u gıda tü-
 ğüne uygun olduğu, buna mukabil % 87,5 u tüzük dışı, sağlık için
 zararlı boya larla boyanmaları nedeniyle tüzüğe aykırı oldukları
 görüldü.

Bu sonuçlar halk sağlığı bakımından önem arzetmekte ve bu
 sonuçlara göre gerek bu şekerlerin yapıldığı imalathanelerin ve gerek-
 se bunların ürettikleri şekerlerin kontrolden uzak kaldıkları anlaşıl-
 maktadır.

Bu bakımdan ilgililerin bu durumu dikkate almaları ve kontrollerini daha sıkı yapmaları gerekmektedir.

Literatür

1. **Demirer, M.A.** (1967): *Suda Eriyen Sentetik Gıda Boyalarının İnce Tabaka Kromatografisi İle Separasyon ve İdentifikasyonu Üzerinde Araştırmalar*. A.Ü. Vet. Fak. Dergisi 14, 4, 573-590.
2. **Demirer, M.A.** (1968): *Suda Eriyebilen Sentetik ve Organik Gıda Boyaları ve Bunların Muhtelif Memleketlerin Gıda Boyaları Yönetmeliklerindeki Son Durumları*. T. Vet. Hek. Dern. Dergisi 38, 4, 30-41.
3. **FAO/OMS** (1965): *Normes d'identité évaluation toxicologique des additifs alimentaires; Colorants et divers antimicrobiens et antioxydants*. Huitième rapport du Comité mixte. Rapport tech. 309.
4. **FAO/OMS** (1970): *Evaluation toxicologique de divers colorants alimentaires émulsifiants, stabilisants, agents antiagglutinants et autres substances*.
5. **Lehmann, G. et al.** (1970): *Color additives. Rapid Method for Detection and Identification of Synthetic Water-Soluble Coloring Matters in Foods and Drugs*. J. AOAC, 53, 6, 1182-1189.
6. **OMS** (1970): *Normes d'identité et de pureté évaluation toxicologique des additifs alimentaires; divers colorants, émulsifiants, stabilisants, agents antiagglutinants et autres substances*. 13. Rapp. No 445.
7. **Ruiz, S.L.** (1956): *Extraction et identification des colorants synthétiques incorporés aux aliments*. Ann. Fals. Fraudes 49, 571-572, 1-18.
8. **Ruiz, I.S.L., Laroche, C.** (1963): *La chromatographie sur couches minces des colorants sthétiques*. Bul. Soc. Chim. France. P. 1594.
9. **Ruiz, I.S.L.** (1966): *Novelle Technique permettant d'isoler les colorants synthétiques incorporés aux denrées alimentaires complexes*. Ann. Fals. Exp. Chim. 123-144.
10. **SSYB** (1952): *Gıda Maddelerinin ve Umumi Sağlığı İlgilendiren Eşya ve Levazımın Hususi Vasıflarını Gösteren Tüzük*. Yayın No. 161.
11. **SSYB** (1962): *1953 Sayılı Umumi Hıfzıssıhha Kanununun 188. Maddesi Mucibince Yenecek ve İçecek Şeylere Katılabilecek Boyalarla, Muhafaza Maddeleri ve Antioksidan Maddeler Hakkında Yönetmelik*. Yayın No 114.
12. **Stahl, E.** (1965): *Thin-Layer Chromatography*. Springer-Verlag, Berlin-Heidelber New York.

ŞEKERLERDE TESBİT EDİLEN BOYALAR

Numune miktarı	Tartrazine (+)	Suncet yellow FCF (+)	Ponceau 4R (+)	Amaranth (+)	Erythrosine (-)	Indigotine (+)	Rhodamine B (+ +)	Orange GGN (+ +)	Tüzük dışı İdantifiye edilmiş boyalar (+ +)	Komponent adedi
4			+							1
4	+									1
6		-								1
1										1
3				+	+					1
4	+	+								2
1	+		+							2
1	+					+				2
1	+									2
2		+		+					S,T	3
1									K,Ka	3
4				+			+		Ka	3
1				+			+			2
9	+			+					2 S	3
12	+								S	2
1					+		+	+		3
13	+								M	2
1	+								M	3
4	+			+			+		S,M	4
3	+						+			2
1	+								S,M	4
8				+	+		+			2
1	+								S,M	3
2	+		+						S,M	4
3	+								S	3
2				+			+	+	K	3
25									P	1
6									2 S	2
5									S,M	2
1									Ka	1
6							+		K	2
2							+		S,M	3
4							+		P	2
3									T	1
8							+		2 S	3
16							+			1
5									S	1
12							+		S,M	3
8							+		3 Me	4
4									K	1
3							+		S	2

K = Kırmızı boya, Ka =Kahverengi boya, P = Pembe boya, S = Sarı boya, T = Turuncu boya

M = Mavi boya, Me = Menekşe renkli boya.

+ Gıda Tüzüğüne gıdalara katılmasına müsaade edilen boyalar.

++ Gıda Tüzüğüne gıdalara katılmasına müsaade edilmeyen boyalar.