

ANKARA PİYASASINDAN SAĞLANAN BAZI GIDA MADDELERİNDE SORBİK ASİT VE BENZOİK ASİT MİKTARLARININ GAZ KROMATOĞRAFİSİ YÖNTEMİ İLE ARAŞTIRILMASI

Gülderen YENTÜR*

Hatice GÜREL**

Mehmet ORMAN***

Aysel BAYHAN*

Gas-liquid Chromatographic Determination of Benzoic Acid and Sorbic acid Sold in Ankara Local Markets.

Summary: *This study is carried out to determine the levels of benzoic acid and sorbic acid added as antimicrobial food additives to the various foods such as ketchup, jam and non-alcoholic beverages which were sold in Ankara Local Markets, and compare the results with the levels permitted by the Turkish Food Additives Regulation.*

Gas chromatographic method was applied to measure the levels of these agents.

The average value of benzoic acid content was determined in ketchup, jam and non alcoholic beverages as follows; 858.8 49.7 ppm, 730.9 87.6 ppm (ketchup, firm A and B), 303.4 20.9 ppm, 320.1 26.9 ppm (jam, firm A and B), 225.98 9.10 ppm, 191.66 3.78 ppm, 248.7 10.5 ppm (non alcoholic beverages, firm A, B and C). At the same time the average value of sorbic acid content in ketchup was determined as 325.3 19.00 ppm (firm A) and 399.0 26.10 ppm (firm B).

It was concluded from the findings of this study that benzoic acid and sorbic acid had been added to the ketchup, jam and non alcoholic beverages but their values did not exceed the maximum levels permitted by the Turkish Food Additives Regulation. Furthermore, when the total value of both sorbic acid and benzoic acid levels traced in the ketchup samples is evaluated, the achieved result showed that the maximum limit permitted by the same Food Additives Regulation, has been exceeded accordingly.

Özet: *Bu çalışma, Ankara piyasasından sağlanan ketçap, reçel ve meyve aromalı gazozlarda, antimikrobiyel amaçla katılan sorbik asit ve benzoik asit miktarlarının saptanması ve elde edilen bulguların Gıda Katkı Maddeleri Yönetmeliğinde öngörülen maksimum değerlerle karşılaştırılması amacı ile yapılmıştır.*

Benzoik asit ve sorbik asit miktarları gaz-sıvı kromatografisi yöntemi ile saptanmıştır. Ketçap, reçel ve meyve aromalı gazoz örneklerinde saptanan ortalama benzoik asit miktarları sırasıyla; 858.8 49.7 ppm, 730.9 87.6 ppm (ketçap, firma A ve B), 303.4 20.9 ppm, 320.1 26.9 ppm (reçel, firma A ve B), 225.98 9.10 ppm, 191.6 3.78 ppm, 248.7 10.5 ppm (meyve aromalı gazoz, firma A, B, C).

* Doç. Dr., G.Ü. Eczacılık Fakültesi, Besin Analizleri Bilim Dalı, Ankara.

** Gıda Müh. Sağlık Bakanlığı İl Halk Sağlığı Laboratuvarı, Ankara.

*** Arş. Gör. A.Ü. Veteriner Fakültesi, Biometri Anabilim Dalı, Ankara.

Ketçaplarda saptanan sorbik asit miktarları ise 325.3 19.0 ppm (firma A) ve 399.0 26.1 ppm (firma B) dir.

Sonuç olarak, incelenen reçel, ketçap ve meyveli gazoz örneklerinde kullanılan benzoik asit ve sorbik asit miktarlarının Gıda Katkı Maddeleri Yönetmeliğinin sınır değerlerini aşmadığı, oysa ketçap örneklerinde her ikisinin toplam miktarının, yönetmelik sınır değerinin üzerinde olduğu saptanmıştır.

Giriş

İnsanlar grup halinde yaşamaya başladıklarından bu yana etkin yiyecek koruma yöntemleri tartışma konusu olmuştur. Dünya nüfusunun hızla artması ve özellikle kentler ve metropollerde yerleşme eğilimi gösteren bu nüfusun beslenme sorunlarının ortaya çıkması ile gıdaların üretim ve muhafaza koşullarıyla birlikte gıda kalitesine verilen önem gün geçtikçe artmaktadır (5, 7).

Kimyasal katkı ile gıda muhafazası eskiden beri bilinen bir yöntemdir. Sağlık açısından duyulan kuşku, bu yöntemin alanını kısıtlamaktadır. Bu yöntemin tercih nedeni, birçok gıda için muhafaza tekniğinin zorunlu bulunması ve özellikle ara ürün muhafazası için diğer yöntemlerden daha ekonomik olmasıdır (10). Ancak mikroorganizmaların olumsuz etkilerini ve toksik yönden yarattıkları zararları ortadan kaldırmak için kullanılan gıda katkı maddesinin seçimi kadar önemli olan bir diğer konu da onun hem basit yapıda ve hem de ucuz olmasıdır. Bu arada, bu maddelerin tüketimlerinden doğabilecek sorunların en düşük düzeyde olması şüphesiz en önemli koşullardan biridir.

Katkı maddeleri içerisinde, katı ve sıvı gıdalara ve çeşitli içeceklere katılabilen antimikrobiyel maddeler; gıdalarda istenmeyen ancak herhangi bir nedenle bulunma olasılığı olan küf, maya, patojen olan ve patojen olmayan her türlü mikroorganizmayı ortamdaki yok etmek veya onların çoğalma ve çalışmalarını önlemek amacıyla kullanılırlar. Bu maddelerin kendilerinden beklenen görevlerini yapabilmeleri ise, ortamın pH'sı, bileşimi ve kullanılma miktarlarına bağlıdır (17). Bu amaçla kullanılan başlıca bileşikler, benzoik asit, sorbik asit, p-hidroksi benzoik asit, formik asit, propiyonik asit, salisilik asit, sülfat, nitrat, nitrit ve difenil ve ortofenil fenoldür (5, 10, 14).

Benzoik asit daha çok sodyum tuzu halinde kullanılan bir antimikrobiyeldir. Sodyum benzoat, maya ve bakterilere karşı aktif olup, küfler için aynı etkiyi göstermemektedir (5,17). Meyve suyu, marmelat gibi asidli gıdalarda iyi sonuç vermektedir. Ayrıca, mayonez, margarin ve turşulara ilave edilmektedir (10).

Sorbik asitin Na, K ve Ca tuzları maya ve küflere karşı geniş spektrumlu bir aktiviteye sahiptir. Bakterilere karşı olan antimikrobiyel etkisi ise sınırlıdır (5). Genel olarak margarin, peynir, sebze turşusu ve meyve sularında kullanılmaktadır. Ayrıca reçellerde yüzeyi korumak amacıyla sorbik asit veya K-sorbat çözeltileri uygulanmaktadır (10).

Bu çalışmada, Ankara piyasasında satılan ve her yaş grubundaki insanların tüketebileceği, birkaç firmaya ait, reçel, ketçap ve meyveli gazozlarda benzoik asit ve sorbik asit miktarlarının saptanması; bu maddelerin halen yürürlükte olan Gıda Katkı Maddeleri Yönetmeliğinde öngörülen limitler dahilinde kullanılıp kullanılmadığının belirlenmesi ve yüksek miktarda kullanıldığında ortaya çıkabilecek sağlık sorunlarının irdelenmesi amaçlanmıştır.

Materyal ve Metot

Materyal: Araştırmada, Ankara piyasasından sağlanan kapalı ambalajlı, değişik firmalara ait reçel, ketçap, meyveli gazoz örnekleri kullanıldı. Örnekler, gelişigüzel olarak çeşitli satış merkezlerinden alındı. Ayrıca Ankara İl Halk Sağlığı Laboratuvarına analiz amacı ile getirilen gıda örnekleri kullanıldı.

Ankara piyasasının çeşitli semtlerinden sağlanan üç ayrı firmaya (A, B, C) ait 30 adet reçel, 2 ayrı firmaya (A, B) ait 20 adet ketçap ve 33 ayrı firmaya (A, B, C) ait 30 adet meyveli gazoz örneği olmak üzere toplam 80 örnek üzerinde çalışıldı. Örneklerin herbirinin seri numarası ve üretim tarihlerinin farklı olmasına özen gösterildi.

Araştırmada kullanılan benzoik asit ve sorbik asit standartları analitik saflıktadır (%99).

Metot: Örneklerde, benzoik asit ve sorbik asit miktarlarının saptanması için gaz-sıvı kromatografisi (GLC) metodu uygulandı (2).

Gasukuro kogyo inc. (1) tarafından geliştirilen ve sorbik asit, benzoik asit tayininde kullanılan ve ön ayırma işlemlerini elimine edebilen özel bir dolgu maddesi olan NPGS+H₃PO₄ (Neo pentil glukol süksinat+H₃PO₄) kullanıldı.

Gas kromatografisi kullanılarak yapılan benzoik asit ve sorbik asit tayinindeki çalışma koşulları aşağıda gösterilmiştir.

Gaz kromatografisi: Shimadzu GC-9A alev iyonizasyon dedektörlü (FID).

Kolon: 3.0 mm çapında, 2.0 m uzunluğunda cam kolon.

Dolgu maddesi: NPGS+H₃PO₄ (10+1)
%Uniport HP 60/80

Dedektör : FID

Taşıyıcı gaz : azot

Kolon ısısı : 190°C

Enjeksiyon ısısı : 220°C

Azot akış hızı : 50 ml/dk

Hidrojen akış hızı : 0.5 ml/dk

Enjeksiyon hacmi : 1 µl.

Benzoik asit ve sorbik asit miktarları, pik alanlarına göre, ppm cinsinden hesaplandı.

İstatistiksel değerlendirmelerde; firmalar arası farkı saptamak için tek yönlü varyans analizi yapıldı. Önemli olan özelliklerde farklılığa neden olan firmanın belirlenmesi için tukey testi, 2 grup arası farkı belirlemek için ise student's t-testi uygulandı (6).

Bulgular

Reçel örneklerinde saptanan benzoik asit değerleri tablo 1'de, ketçap örneklerinde saptanan sorbik asit ve benzoik asit değerleri, sırasıyla tablo 2 ve tablo 3'de, meyveli gazoz örneklerinde saptanan benzoik asit değerleri ise tablo 4'de gösterilmektedir.

Tablo 1. Reçel örneklerinde saptanan benzoik asit miktarları (ppm)

Table 1. Levels of benzoic acid in jams (ppm)

Firma	n	\bar{X}	Sx	Minimum	Maksimum
A	10	303.4	20.9	182.5	388.5
B	10	320.1	26.9	206.3	480.2

t -
- : Firmalara ait örnek ortalamaları arasındaki fark önemsiz (p>0.05).

Tablo 2. Ketçap örneklerinde saptanan sorbik asit miktarları (ppm)

Table 2. Levels of sorbic acid in ketchups (ppm)

Firma	n	\bar{X}	Sx	Minimum	Maksimum
A	10	325.4	19.0	211.0	422.1
B	10	399.0	26.10	198.4	512.5

t*

* p<0.05: Firmalara ait örnek ortalamaları arasındaki fark önemli.

Tablo 3. Ketçap örneklerinde saptanan benzoik asit miktarları (ppm)

Table 3. Levels of benzoic acid in ketchups (ppm)

Firma	n	\bar{X}	Sx	Minimum	Maksimum
A	10	858.8	49.7	619.8	1082.8
B	10	730.9	87.6	116.7	1001.7

t-

-: Firmalara ait örnek ortalamaları arasındaki fark önemsiz (p>0.05).

Tablo 4. Meyveli gazoz örneklerinde saptanan benzoik asit miktarları (ppm)

Table 4. Levels of benzoic acid in non-alcoholic beverages (ppm).

Firma	n	\bar{X}	Sx	Minimum	Maksimum
A	10	225.98	9.10 ^a	190.09	293.25
B	10	191.66	3.78 ^b	180.23	220.64
C	10	248.70	10.5 ^a	204.2	293.2

F**

***: p<0.001

ab: Farklı harfleri taşıyan örnek ortalamaları arasındaki fark önemli.

Tartışma ve Sonuç

A,B,C Firmalarına ait reçellerden 10'ar örnek analize alınmıştır. A firmasına ait reçellerde saptanan ortalama benzoik asit miktarı 303.4 20.9 ppm iken, B firmasına ait reçellerde 320.1 26.9 ppm olarak bulunmuştur. Bu örneklerde saptanan maksimum benzoik asit miktarı 480.2 ppm'dir (Tablo 1). C firmasına ait örneklerde (3 örnek hariç) benzoik aside rastlanamıştır. İstatistiksel değerlendirmeye alınmamıştır.

Firmalara (A,B) ait örnek ortalamaları arasındaki fark, istatistiksel olarak önemsiz ($p>0.05$) bulunmuştur.

Gıda Katkı Maddeleri Yönetmeliğine (19) göre, reçellere katılması öngörülen benzoik asit miktarı 1000 ppm'dir. Buna göre reçelerde saptadığımız ortalama benzoik asit miktarı, yönetmelik sınır değerinin oldukça altındadır. Ancak ürünlerin çok uzun süre rafta beklemek zorunda kalmamaları (kısa sürede tüketilmeleri), teknolojik olanaklar sayesinde mikroorganizma yükünün başlangıçta çok düşük olması ve ortamda yoğun olarak bulunan şekerin ve ayrıca koruyucu olarak katılan sitrik asitin varlığı nedeni ile düşük dozda katılan benzoik asit yeterli etkiyi sağlayabilmektedir (5, 7).

Araştırmada incelenen diğer bir grup, ketçap örnekleridir. İncelenen her iki firmanın (A, B) ürünlerine sorbik asit ile birlikte benzoik asitin de katıldığı saptanmıştır.

Ketçap örneklerinde saptanan ortalama sorbik asit ve benzoik asit miktarı sırasıyla 325.3 19.00 (A firması), 399.0 26.10 (B firması) (Tablo 2), 858.8 49.7 (A firması), 730.9 87.6 (B firması) (Tablo 3)dır. Örneklerde saptanan maksimum benzoik asit miktarı 1082.8 ppm, maksimum sorbik asit miktarı ise 512.5 ppm'dir (Tablo 2.3). Farklı iki firmanın ketçap örneklerindeki sorbik asit ortalama değerleri arasındaki fark, istatistiksel olarak önemsiz ($p<0.05$) bulunmasına rağmen her iki firmaya ait sorbik asit miktarları, Gıda Katkı Maddeleri Yönetmeliğindeki (19) maksimum sınır değerinin (1000 ppm) altındadır. Bulgularımız, firmaların birbirinden farklı olarak ketçaplara sorbik asit ilave ettiklerini göstermektedir.

Ketçap örneklerindeki benzoik asit ortalama değerleri arasındaki fark istatistiksel olarak önemsiz ($p>0.05$) bulunmuştur ve aynı yönetmelikteki (19) maksimum sınır değerini (1000 ppm) aşmamaktadır. Diğer taraftan, ketçap örneklerindeki sorbik asit ve benzoik asit miktarları, toplam olarak değerlendirildiğinde, yönetmelikteki maksimum sınır değerinin (1000 ppm) üzerinde olduğu görülmektedir.

A, B, C firmalarına ait meyveli gazozlara ise sadece benzoik asit katıldığı saptanmıştır. Örneklerde saptanan benzoik asit ortalama miktarları sırasıyla 225.98 9.10, 191.66 3.78 ve 248.70 10.5 ppm'dir. Örneklerde saptadığımız maksimum benzoik asit miktarı ise 293.25 ppm'dir (Tablo 4).

3 Firmaya ait örneklerin ortalama benzoik asit değerleri karşılaştırılmış ve sırasıyla A ile

B ve B ile C firmalarına ait örnek ortalamaları arasındaki farkın istatistiksel olarak önemli ($p<0.001$), oysa A ile C firmalarına ait örnek ortalamaları arasındaki farkın istatistiksel olarak önemsiz olduğu ($p>0.001$) saptanmıştır. Bu bulgular, her firmanın aynı bir formülasyonu olduğunu göstermektedir.

Gıda Katkı Maddeleri Yönetmeliğine (19) göre, meyveli gazozlara katılması öngörülen maksimum benzoik asit miktarı 300 ppm'dir. Örneklerde saptanan benzoik asit miktarı yönetmelikte öngörülen sınır değere göre uygundur.

Bazı ülkelerde, alkolsüz içecekler (meyveli gazozlar dahil) üzerinde yapılan çeşitli çalışmalarda elde edilen sonuçlar, bizim bulgularımızı destekler niteliktedir (4, 15, 16, 20).

Türkiye'de, aynı konuda yapılan bazı çalışmaların sonuçları ile bulgularımızın uygun olduğu görülmektedir (3, 9, 21).

Konuyu tüketici açısından incelersek; sodyum benzoat çok az miktarlarda (günlük 0.5 mg/kg) gıdalara karıştırıldığında sağlığa hiçbir şekilde zarar vermemektedir. Ancak bu miktarın artması halinde hem gıdanın besleyici değeri düşmekte hem de sağlık sorunları ortaya çıkmaktadır (11, - 17). Ayrıca benzoik asit kullanılmasına bağlı olarak bazı allerjik reaksiyonların ortaya çıktığı rapor edilmektedir (8, 11, 18). Benzoik asit için önerilen günlük tüketim miktarı (ADI) 0-5 mg/kg olarak belirlenmiştir (12).

Sorbik asitin benzoik asit ve tuzlarına oranla daha az toksik etkisi vardır. ADI değeri 0-25 mg/kg olarak belirlenmiştir (11, 13, 17).

Koruyucu doğru seçilmemişse ve yeterli dozda katılmamışsa gıda muhafazası açısından bu uygulama anlamsızdır. Gerek gıdanın bozulma riski ve gerekse sağlık açısından tüketici riski, koruyucunun ancak kuralına göre uygulanması ile minimal düzeyde tutulmaktadır (10).

Sonuç olarak, incelenen reçel, ketçap ve meyveli gazoz örneklerinde kullanılan benzoik asit ve sorbik asit miktarlarının Gıda Katkı Maddeleri Yönetmeliğinin sınır değerlerini aşmadığı, oysa ketçap örneklerinde her iki koruyucu maddenin toplam miktarının yönetmelik sınır değerinin üzerinde olduğu saptanmıştır. Bu konuda çalışmaların devam etmesi ve gerekli kontrol analizlerinin yapılmasının uygun olacağı kanısındayız.

Kaynaklar

1. **Anonymous.** (1993). *Column packings and stationary phases*. Gasukoro Kogyo, Tokyo.
2. **A.O.A.C.** (1990) *Benzoic acid and sorbic acid in food, gas chromatographic method*, Official Methods of Analysis, 15 th ed., Association of Official Analytical Chemists, Washington, 1143-1144.
3. **Aydın, S.** (1995). *Ankara ve yöresinde satılan başlıca gazlı meşrubat çeşitlerinin sodyum benzoat içerikleri üzerinde araştırmalar*. Yüksek Lisans Tezi, A.Ü. Veteriner Fakültesi, Farmakoloji ve Toksikoloji Anabilim Dalı, Ankara.
4. **Bui, L.V. and Cooper, C.** (1987). *Reverse phase liquid chromatographic determination of benzoic and sorbic acids in foods*. J Assoc Off Anal Chem, 70(5): 892-896.
5. **Chichester, D.F. and Tanner, F.W.** (1972). *Antimicrobial food additives* in "Handbook of Food Additives, 2 nd Ed. (Furia, T.E.)", CRC press, Newyork, 138-159.
6. **Daniel, W.W.** (1991) *Biostatistics, a foundation for analysis in the health sciences*, 5 th ed., John Wiley Sons, Newyork.
7. **Davidson, M.P. and Juneja, V.K.** (1990). *Antimicrobial agents* in "Food Additives, 4 rd.ed. (Brannen, A.L., Davidson, M.P. and Salminen, A)" Marcel Deccer, Newyork, 83-92.
8. **Doeglas, H.M.G.** (1975). *Reactions to aspirin and food additives in patients with chronic urticaria, including psical urticarins*. Br. J. Derm., 93: 135-143.
9. **Eker, Özbay** (1995), *Reçellere katılan benzoik asit miktarının spektroskopik yöntemle tayini üzerine bir çalışma*. Yüksek Lisans Tezi, G.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Ankara.
10. **Ekşi, A.** (1988). *Gıda muhafazası için kimyasal madde uygulamaları*. Gıda Sanayi Derg. 5: 25-31.
11. **FAO/WHO** (1974). *Toxicological evaluation of some food additives, including anticaking agents, antimicrobials, antioxidants, emulsifiers and thickening agents*. WHO Food Additives Series 5, Rome, 34-129.
12. **FAO/OMS** (1983). *Evaluation de certains additifs alimentaires et contaminants*. FAO/OMS séries de rapports techniques 696, Cenève, 22.
13. **FAO/WHO** (1986). *Evaluation of certain food additives and contaminants*, twentieth report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on food additives, Technical Report Series, 733, Geneva, 27.
14. **Kıvanç, M.** (1969). *Gıda koruyucusu olarak sorbik asit ve tuzları, genel özellikleri*. Gıda, 14(5): 315-320.
15. **Larsson, K.B.** (1983). *Gas-liquid chromatographic determination of benzoic acid and sorbic acid in foods*. J Assoc Off Anal Chem 66(3): 775-780.
16. **Lau, O.W., Luk, S.F. and Lam, R.K.M.** (1989). *Spectrophotometric method for the determination of sorbic acid in various food samples with iron (III) and 2-thiorbarbituric acid as reagents*. Analyst, 114: 217-219.
17. **Saldamlı, İ.** (1985). *Gıda katkı maddeleri ve ingredientler*. H.Ü. Gıda Mühendisliği Bölümü, Ankara, 668.
18. **Schaubslager, W.W., Becker, M., Schade, U., Zabel, P. and Schlaak M.** (1991). *Release of mediators from human gastric mucosa and blood in adverse reactions to benzoate*. Int Arch Allergy Appl Immunol, 96: 97-101.
19. **T.C. Sağlık ve Sosyal Yardım Bakanlığı** (1990). *Gıda Katkı Maddeleri Yönetmeliği*, T.C. Resmi Gazete, sayı: 20541.
20. **Veerabhadrao, M., Narayan, M.S. and Kapur, O.** (1987). *Reverse phase liquid chromatographic determination of some food additives*. J Assoc Off Anal Chem 70(3): 578-582.
21. **Yentür, G. ve Bayhan, A.** (1990). *Bazı gıda maddelerinde sorbik asit ve benzoik asit miktarlarının araştırılması*. Gıda, 15(2): 79-82.