

Melamin sofrta takımlarında melamin ve formaldehit düzeylerinin belirlenmesi

Sezer KIRALAN^{1*}, İsra TOPTANCI²

¹Gıda Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Balıkesir Üniversitesi, Balıkesir, Türkiye

²Tarım ve Orman Bakanlığı, İstanbul Gıda Kontrol Laboratuvar Müdürlüğü, İstanbul, Türkiye

Geliş Tarihi (Received Date): 05.04.2024

Kabul Tarihi (Accepted Date): 12.09.2024

Öz

Sağlık açısından risk oluşturan melamin ve formaldehit miktarlarının Türkiye’de satışa sunulan melamin sofrta takımı parçalarında miktarlarının belirlenmesi ve yasal limit değerler ile karşılaştırılmasının yapılması amaçlanmıştır. Materyal olarak sofrta takımı parçaları olan tabak, bardak, çatal, kaşık, kâse ve tepsi olmak üzere 6 farklı gruptan her birinden 5 adet olmak üzere 30 örnek kullanılmıştır. Melamin analizi HPLC/MS/MS ve formaldehit analizi ise spektrofotometrik yöntem ile gerçekleştirilmiştir. Türkiye’de satışa sunulan 30 melamin sofrta takımı parçasında melamin belirlenen örnek sayısı 23 olup, bu örneklerin hiçbiri yasal limitlerin üzerine çıkmamıştır. Buna karşın formaldehit tüm örneklerde tespit edilmiştir. Formaldehit miktarı da melamin gibi yasal limitlerin üzerinde tespit edilememiştir.

Anahtar kelimeler: Sofrta takımı; melamin, formaldehit.

Determination of melamine and formaldehyde levels in melamine tableware

Abstract

It is aimed to determine the amount of melamine and formaldehyde that pose a health risk in melamine tablewares offered for sale in Turkey and to compare them with legal limit values. As material, 30 samples, 5 from each of 6 different groups, namely plates, glasses, forks, spoons, bowls and trays, which are tableware pieces, were used. Melamine analysis was performed by HPLC/MS/MS and formaldehyde analysis was performed by spectrophotometric method. The number of samples determined by melamine in 30 pieces of melamine tableware offered for sale in Turkey is 23, and none of these samples exceed

*Sezer KIRALAN, sezerkiralan@balikesir.edu.tr, <http://orcid.org/0000-0003-1522-064X>

İsra TOPTANCI, isratoptanci06@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0002-7272-0168>.

the legal limits. However, formaldehyde was detected in all samples. The amount of formaldehyde, like melamine, could not be determined above the legal limits.

Keywords: *Tableware; melamine; formaldehyde.*

1. Giriş

Hazır yemek sektörü son yıllarda giderek genişleyen bir sektör olarak karşımıza çıkmaktadır. Hazır yemekler, süre ve hazırlama kolaylığı sunması gibi avantajlara sahip olmasından dolayı tüketiciler tarafından günden güne daha fazla tercih edilmektedir [12]. Hazır yemek sektörü denildiğinde Catering akla gelmektedir. Hazır yemek tanım olarak kısmen pişirilmiş ve havası alınarak el değmeden paketlenmiş olarak sunulan ve tüketmeden önce ısıtılarak ya da biraz pişirilerek tüketilen ürünlerdir [2, 14]. Türkiye’de nüfusun yaklaşık %27.5’ten fazlasının hazır yemek sisteminden yararlandığı bildirilmiştir [13].

Tüketim kolaylığı açısından tercih edilen hazır yemekler konusunda tüketicilerin çeşitli beklentileri mevcuttur. Yemeklerin uygun şekilde hazırlanması, hijyen koşullarına uygun olması, bu yemeklerin taşınması ve sunumu tüketiciler açısından önem arz etmektedir. Yemeklerin sunumunda genellikle melamin kase, tabak ve tepsiler kullanılmaktadır. Bunların yaygın olarak tercih edilmesinin nedeni kolay kırılmamaları ve bunun yanında sıcak bir ürün taşındığında ısı iletimi kötü olduğundan elinizi yakmamasıdır. Bunun yanında çok yaygın olmasa bile hazır yemek sektöründe çatal, bıçak, bardak ve kaşık tercih edilebilmektedir [9]. Melamin sofrta takımları sadece hazır yemek sektöründe değil tüketicilerin evlerinde de tercih edilmektedir. Melamin sofrta takımı parçalarından olan çatal, bardak, kaşık, kase ve tepsiler zor kırılmaları, ucuz olmaları ve bulaşık makinesinde kolay yıkanmaları nedeni ile tercih edilebilmektedir [7].

Melamin-formaldehit reçinesi, melamin ve formaldehitin polimerizasyonu ile hazırlanan termoset reçinedir. Bu reçinenin sertliğinin iyi olması, ısıya direnci, fiziksel ve kimyasal stabilitesinden dolayı melamin tabak ve mutfak eşyalarının üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır [4, 8]. Melamin ve formaldehit, melamin-formaldehit reçinesinden kolaylıkla ayrılabilen ve gıdalara kontamine olabilmektedir. Melamin, çeşitli böbrek taşı hastalıklarına yol açmaktadır. Bunun dışında iltihaplanma, mesanede hiperplazi gibi çeşitli rahatsızlıklara yol açabilmektedir [10]. Melamin ile ilgili ilk gıda problemi 2008 yılında Çin’de ortaya çıkmıştır. Çin’de süt ürünlerine protein oranını artırmak amacıyla ilave edilen melamin, süt ve süt ürünlerinde belirlenmiştir. Bu ürünleri tüketen ve özellikle bebeklerin ağırlıklı olduğu kişilerin hastalanmalarına neden olmuştur [5].

Melamin-formaldehit reçinesinden salınabilen bir diğer kontaminant formaldehittir. Formaldehit, memeli hücrelerinde DNA zararı ve mutasyonlara yol açması nedeni ile karsinojen olarak bilinmektedir. Ayrıca, Uluslararası Kanser Araştırma Ajansı formaldehiti karsinojenik açıdan Grup 1 (insan karsinojeni) olarak sınıflandırmışlardır. Bunun yanında göz ve solunum yollarında irritasyona neden olmaktadır [11, 15]. Bu çalışmada, melamin sofrta takımı parçaları olan bardak, çatal, kâse, kaşık, tabak ve tepsi örneklerinde formaldehit ve melamin kalıntı düzeyleri araştırılmıştır. Belirlenen ürünlerde yasal limitler ile karşılaştırmalar yapılarak gıda güvenliği açısından değerlendirmeleri yapılmıştır.

2. Materyal ve yöntem

2.1. Materyal

Türkiye'nin farklı illerinde bulunan satış yerlerinden 2023 yılında her birinden 5'er adet olmak üzere plastik çatal, kâse, kaşık, tabak, tepsi ve bardak örnekleri temin edilmiştir.

2.2. Yöntem

2.2.1 Yapı tayini

FT-IR Spektrometresi yardımıyla; hammaddenin türü tespit edilmiştir [6]. Numuneler, FT-IR Spektrometrenin (Thermo Fisher Scientific, Nicolet 6700, USA) uygun aparatlar ile numune kompartımanına yerleştirilerek 4000nm-400nm dalga boyları arasında absorpsiyon spektrumları alınmıştır. Elde edilen spektrumlar lisanslı polimer kütüphanesi kullanılarak standart spektrumlarla karşılaştırılarak hammaddenin türü tespit edilmiştir.

2.2.2 Formaldehit ve Melamin analizleri için kalibrasyon noktalarının hazırlanması

Formaldehit için Ana Stok Çözelti Hazırlama: %37'lik Formaldehit çözeltisinden (w/v) 4 ml 1 L lik balon jöjeye alınarak saf su ile 1 L'ye tamamlanarak hazırlanmıştır. Stok standart çözeltisinden su ile 1,5-6,0-10,5-15-30 mg/kg standart çözeltileri hazırlanmıştır.

Melamin için Ana Stok Çözelti Hazırlama: 100 mg/kg melamin konsantrasyonuna sahip bir stok çözelti su içinde hazırlanmış, bundan su ile seyreltme yoluyla 10 mg/kg ara çözelti elde edilmiş ve 4°C'de tutulmuştur. Stok standart çözeltisinden; 0,01-0,05-0,1-0,5-1,5 mg/L konsantrasyon seviyelerindeki kalibrasyon karışımları Asetonitril/su (8:2) içerisinde taze olarak hazırlanmıştır.

2.2.3 Formaldehit ve Melamin analizleri için numune hazırlama

Analiz için toplamda üç örnek alınmıştır. Numune gıdada kısmen ya da tamamen daldırılmaya uygun ise, (spatul, kaşık, kepçe vb.) daldırma yöntemi, gıda ile doldurulabilir ise (tabak, bardak vb.) doldurma yöntemi kullanılmıştır. Örnekler, % 3 asetik asit (w/v) içinde 100°C'de 2 saat boyunca analiz edilmiştir [6].

2.2.4 Spektrometre ile formaldehit belirlenmesi

Örnek, blank ve kalibrasyon çözeltileri kromotropik asitle tepkimeye sokularak spektroskopik yöntem (Shimadzu, UV-1900i, Japonya) ile maksimum absorpsiyon 574 nm de olacak şekilde formaldehit analizi yapılmıştır [6].

2.2.5 LC/MS/MS ile melamin belirlenmesi

Melamin analizi, Shimadzu 8040 model sıvı kromatografi (LC) sistemine bağlanmış olan tandem kütle spektrometresi (MS/MS) sistemi ile aşağıda belirtilen cihaz şartlarında gerçekleştirilmiştir.

Ekstraktlar LC-MS/MS sistemine 0,4 ml dk akış hızıyla 10 µL enjekte edilmiştir. Kromatografik ayırım Alltima HP HILIC 120Å 5µm kolonu ile kolon sıcaklığı 30 °C olarak gerçekleştirilmiştir. Mobil faz A (95/5): Asetonitril/Suda % 0,1 Formik Asit ve mobil faz B (50/50): Amonyum Format 20 mM/ Asetonitril olarak hazırlanmıştır. İzokritik akışla A:% 75 B:% 25 analiz yapılmıştır. Analiz süresi 10 dakikadır.

2.2.6 Formaldehit ve Melamin metot validasyon çalışması

Metot validasyonu doğrultusunda ölçüm aralığı, tespit limiti (LOD), tayin limiti (LOQ), geri kazanım ve kesinlik parametreleri çalışılmıştır. Formaldehit ve Melamin için geri kazanım oranları % 105-107, LOD ve LOQ değerleri ise sırasıyla 0.6-1.5 µg/ml ile 0.03-0.01 µg/ml aralığında, RSD_R % 3-5 olarak belirlenmiştir [3].

3. Sonuçlar ve tartışma

Melamin sofrta takımı parçalarına ait Melamin miktarları Tablo 1’de sunulmuştur. Analiz yöntemine bağlı olarak 3 kez test yapılmış ve sonuçlar 3. testin verileri dikkate alınarak verilmiştir. Toplam 30 örneğin 7 tanesinde melamin tespit edilmemiştir. Bunun yanında 11 örnekte melamin tespit edilmesine karşın tayin sınırının altında kalmıştır. Her grupta 2’şer adet örnekte melamin tayin sınırının üzerinde tespit edilmiştir (Şekil 1). Şekil 1’de ayrıca örneklerin melamin için bildirilen yasal değer (2.5 mg/kg) ile karşılaştırılması yapılmıştır. Çalışmada melamin belirlenen örnekler yasal değer olan 2.5 mg/kg’ın üzerine çıkmamıştır. En yüksek miktarda melamin çatal örneği olan Ç1 (1.1 mg/kg) kodlu örnekte çıkmıştır, bunu 1.04 mg/kg ile TB2 kodlu tabak örneği izlemiştir.

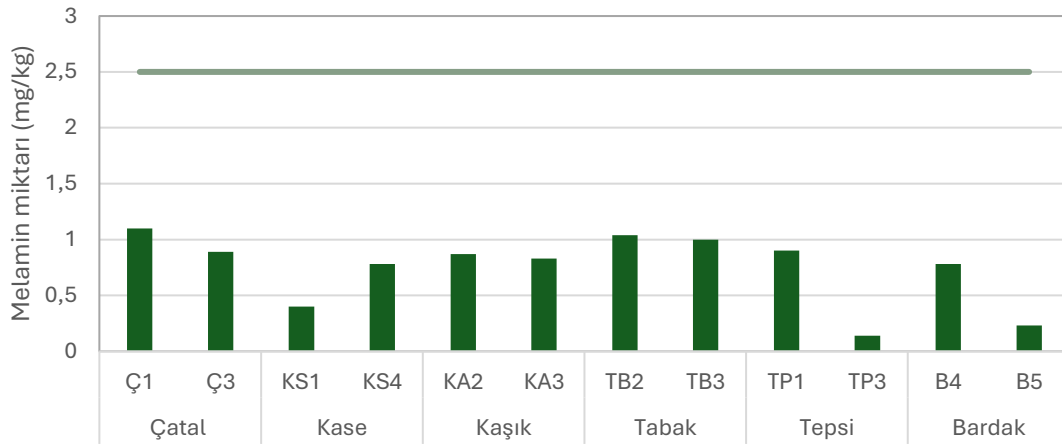
Tablo 1. Sofra takımı parçalarında melamin miktarları (mg/kg)

Örnek	Kod	1. test	2. test	3. test
Çatal	Ç1	2.2	1.8	1.1
	Ç2	TE*	TE	TE
	Ç3	1.2	1	0.89
	Ç4	<LOQ	<LOQ	<LOQ
	Ç5	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Kase	KS1	1.2	0.8	0.4
	KS2	TE	TE	TE
	KS3	TE	TE	TE
	KS4	1.2	0.92	0.78
	KS5	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Kaşık	KA1	<LOQ	<LOQ	<LOQ
	KA2	1.72	1.22	0.87
	KA3	1.32	1.01	0.83
	KA4	<LOQ	<LOQ	<LOQ
	KA5	TE	TE	TE
Tabak	TB1	<LOQ	<LOQ	<LOQ
	TB2	2.2	1.83	1.04
	TB3	2.2	1.8	1
	TB4	<LOQ	<LOQ	<LOQ
	TB5	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Tepsi	TP1	2	1.2	0.9
	TP2	TE	TE	TE
	TP3	0.95	0.74	0.14
	TP4	TE	TE	TE
	TP5	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Bardak	B1	TE	TE	TE
	B2	<LOQ	<LOQ	<LOQ
	B3	<LOQ	<LOQ	<LOQ
	B4	1.56	1.1	0.78
	B5	0.87	0.65	0.23

*TE: Tespit edilemeyen, LOQ: 0,01 mg/kg

Yapılan bir çalışmada, 18 mutfak aparatında 3. test sonuçlarına göre 8 adet örnekte melamin belirlenirken, 10 örnekte ise melamin tespit edilmediğini bildirmişlerdir. Tespit edilen örneklerde melamin miktarının 0.474-3.27 mg/kg aralığında olduğu ve sadece 1 adet örneğin yasal limitlerin üzerine çıktığını bildirmişlerdir. Bu bir tabak örneği olup, belirlenen miktar 3.27 mg/kg'dır. Araştırmacılar, limit değerine yakın olan bir diğer örneği ise 2.48 mg/kg ile tepsi olduğunu raporlamışlardır [7].

Yapılan diğer bir çalışmada, cam kupa, mug kupa, çatal-bıçak takımı, büyük bardak ve kase örneklerinde melamin miktarını araştırmışlardır. 3. test sonuçları dikkate alındığında, en fazla melaminin 1.09 mg/L ile büyük bardakta belirlendiği ve elde edilen tüm verilerin yasal limit değerinin altında olduğu bildirilmiştir [1]. Araştırma sonuçlarının büyük bir kısmı literatürde yapılan çalışmalarla örtüşmektedir [1, 7].



Şekil 1. Melamin tespit edilen melamin sofrta takımı parçalarının yasal limit değeri ile kıyaslanması

Sofra takımı parçalarında formaldehit miktarları Tablo 2'de verilmiştir. Yöntem esasına göre 3 test yapılmış ve 3. testin sonuçları dikkate alınarak değerlendirme yapılmıştır. Formaldehit tüm örneklerde tespit edilmiştir. Lakin, 11 örnekte tayin sınırının altında kalmıştır.

Tablo 2. Sofra takımı parçalarında formaldehit miktarları (mg/kg)

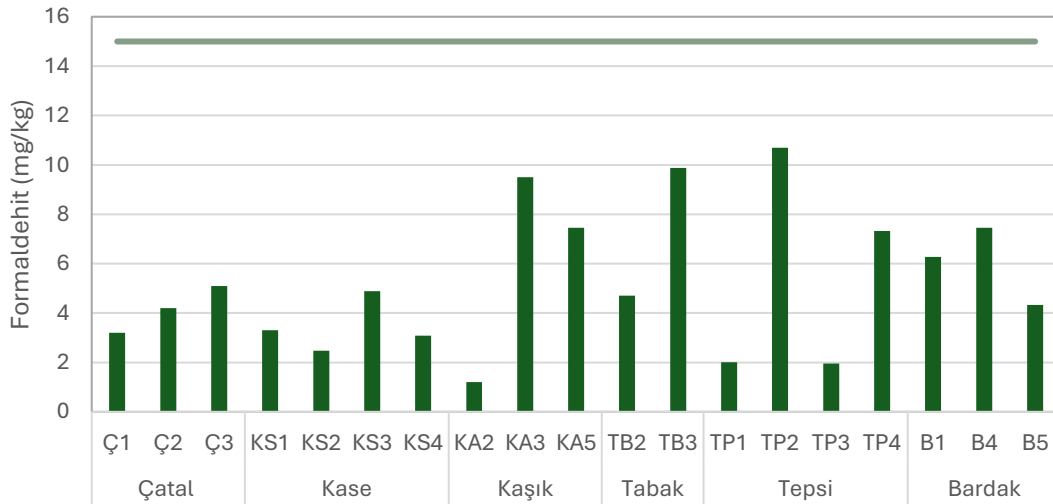
Örnek	Kod	1. test	2. test	3. test
Çatal	Ç1	7.23	5.56	3.2
	Ç2	6.5	5.3	4.2
	Ç3	7.8	6.3	5.1
	Ç4	<LOQ	<LOQ	<LOQ
	Ç5	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Kase	KS1	8.57	6.71	3.3
	KS2	6.32	4	2.47
	KS3	7.2	6.23	4.89
	KS4	5.4	4.21	3.09
	KS5	<LOQ	<LOQ	<LOQ
	KA1	<LOQ	<LOQ	<LOQ

Kaşık	KA2	4.12	2	1.2
	KA3	14.81	11	9.5
	KA4	<LOQ	<LOQ	<LOQ
	KA5	10.15	9.3	7.45
	<hr/>			
Tabak	TB1	<LOQ	<LOQ	<LOQ
	TB2	8.63	7.1	4.7
	TB3	11.2	10.34	9.88
	TB4	<LOQ	<LOQ	<LOQ
	TB5	<LOQ	<LOQ	<LOQ
<hr/>				
Tepsi	TP1	6.07	4.97	2.01
	TP2	14.87	12.21	10.7
	TP3	3.14	2.36	1.95
	TP4	10.64	9.45	7.33
	TP5	<LOQ	<LOQ	<LOQ
<hr/>				
Bardak	B1	11.34	9.43	6.27
	B2	<LOQ	<LOQ	<LOQ
	B3	<LOQ	<LOQ	<LOQ
	B4	10	8.77	7.45
	B5	7.4	6.52	4.33

*LOQ: 1,5 mg/kg

Şekil 2’de ise tayin sınırının üzerinde formaldehit belirlenen örneklerin formaldehit için bildirilen yasal değer (15 mg/kg) ile karşılaştırılması yapılmıştır. Tayin sınırının üstünde kalan örneklerin hiçbiri yasal limit olan 15 mg/kg’ın üzerine çıkmamıştır.

Tepsi ve kase örneklerinin 4’ünde, çatal, kaşık ve bardak örneklerinin 3’ünde ve tabak örneğinin 2’sinde formaldehit belirlenmiştir. En fazla miktarda formaldehit tepsi örneği olan TP2 kodlu örnekte belirlenmiştir (10.7 mg/kg). TB3 ve KA3 örneklerinde de formaldehit miktarı (sırası ile 9.88 mg/kg ve 9.50 mg/kg) yüksek tespit edilmiştir.



Şekil 2. Formaldehit tespit edilen melamin sofa takımı parçalarının yasal limit değeri ile karşılaştırılması

Yapılan bir çalışmada, çalışmada yer alan 18 mutfak aparatının tamamında formaldehit belirlenmiştir. 3. test sonuçlarına göre formaldehit miktarı 0.999-155 mg/kg aralığında belirlenmiştir. 18 örneğin 10'unda formaldehit miktarı yasal limit olan 15 mg/kg'ın üzerinde tespit edilmiştir. En yüksek formaldehit 155 mg/kg ile şeker kasesinde belirlenirken, melamin bardaklarda da 150 mg/kg civarında formaldehit tespit edilmiştir [7].

Araştırmacılar, cam kupa, mug kupa, çatal-bıçak takımı, büyük bardak ve kase örneklerinde formaldehit miktarını belirlemiştir. 3. test sonuçları dikkate alındığında, en fazla formaldehit 3.86 mg/L ile kase örneğinde belirlendiği ve elde edilen tüm verilerin yasal limit değerinin altında olduğu bildirilmiştir [1].

Örneklerin yasal sınır değerlerin altında kalması nedeni ile araştırma sonuçları literatür ile benzerlik sergilemektedir. Gerek melamin ve gerekse de formaldehit miktarında meydana gelen farkların kullanılan materyallerden, kullanılan yöntem farklılıklarından ileri geldiği düşünülmektedir [1].

Araştırma sonucunda Türkiye'de satışa sunulan ve hazır yemek sektörü ve ev kullanıcıları tarafından kullanılan melamin sofrta takımı parçalarının melamin ve formaldehit miktarları tespit edilmiştir. Melamin, 23 örnekte belirlenirken bu örneklerin hiçbirinde yasal limit değerin üzerine çıkmamıştır. Tayin değerinin üzerinde belirlenen örnekler her sofrta takımı parçası için 2'şer adet olarak belirlenmiştir. Formaldehit tüm analiz edilen örneklerde tespit edilmiştir. Tayin sınırının üzerinde formaldehit belirlenen örneklerin hiçbirisi yasal limit değerin üzerinde çıkmamıştır.

Kaynaklar

- [1] Arce, M. M., Sanllorente, S. and Ortiz, M. C., Kinetic models of migration of melamine and formaldehyde from melamine kitchenware with data of liquid chromatography, **Journal of Chromatography A**, 1599, 115-124, (2019).
- [2] Baskaran, S., Ayob, S. A, Howe, N.C. and Mahadi, N., Understanding purchase intention of ready-to-eat food among Malaysian urbanites: A proposed framework. **International Journal of Academic Research in Business and Social Sciences**, 7, 566-579, (2017).
- [3] Bratinova, S., Raffael, B. and Simoneau, C., Guidelines for performance criteria and validation procedures of analytical methods used in controls of food contact materials. **Publication office of the European Union**, (2009).
- [4] Ebner, I., Haberer, S., Sander, S., Kappenstein, O., Luch, A. and Bruhn, T., Release of melamine and formaldehyde from melamine-formaldehyde plastic kitchenware. **Molecules**, 25(16), 3629, (2020).
- [5] European Food Safety Authority (EFSA), Statement of EFSA on risks for public health due to the presences of melamine in infant milk and other milk products in China, **European Food Safety Authority Journal**, 6(9), 807, (2008).
- [6] EUR 24815 EN 2011 - Technical guidelines on testing the migration of primary aromatic amines from polyamide kitchenware and of formaldehyde from melamine kitchenware, **Scientific and technical reports**, (2011).
- [7] Garcia Ibarra, V., Rodríguez Bernaldo de Quirós, A. and Sendon, R., Study of melamine and formaldehyde migration from melamine tableware, **European Food Research and Technology**, 242, 1187-1199, (2016).

- [8] Guan, M, Y., Zhong, H.N., Wang, Z.W., Yu, W.W. and Hu, C., Y., Chemical contaminants from food contact materials and articles made from or containing wood and bamboo—a review, **Food Additives & Contaminants: Part A**, 40(3), 434-453, (2023),
- [9] Lund, K. H., and Jens H. P., Migration of formaldehyde and melamine monomers from kitchen-and tableware made of melamine plastic, **Food additives and contaminants** 23.9: 948-955, (2006).
- [10] Rajpoot, M., Bhattacharya, R., Sharma, S., Gupta, S., Sharma, V., Sharma, A.K., Melamine contamination and associated health risks: Gut microbiota does make a difference. **Biotechnology and applied biochemistry**, 68(6), 1271-1280, (2021).
- [11] Soltanpour, Z., Mohammadian, Y. and Fakhri, Y., The exposure to formaldehyde in industries and health care centers: A systematic review and probabilistic health risk assessment. **Environmental Research**, 204, 112094, (2022).
- [12] Silberbauer, A. and Schmid, M., Packaging concepts for ready-to-eat food: recent progress. **Journal of Packaging Technology and Research**, 1, 113-126, (2017).
- [13] Şen, M. A., Hazır yemek sektöründe çalışan gıda mühendislerinin sorunları. **Akademik Gıda**, 18(1), 73-78, (2020).
- [14] Temgire, S., Borah, A., Kumthekar, S. and Idate, A., Recent trends in ready to eat/cook food products. **The Pharma Innovation Journal**, 10(5), 211-217, (2021).
- [15] Vazquez-Ferreiro, P., Carrera Hueso, F. J., Alvarez Lopez, B., Diaz-Rey, M., Martinez-Casal, X., Ramón Barrios, M. A., Evaluation of formaldehyde as an ocular irritant: a systematic review and Meta-analysis. **Cutaneous and Ocular Toxicology**. 38(2), 169-175, (2019).