



T.C. TİCARET BAKANLIĞI
İSTANBUL GÜMRÜK VE DIŞ TİCARET BÖLGE MÜDÜRLÜĞÜ
İstanbul Laboratuvar Müdürlüğü



İzotopik Analizler

Esen Öner
Kimyager-Gıda Birim Sorumlusu

26 Haziran 2019 Çarşamba, İTO 4. Kat Meclis Salonu



ÇALIŞMANIN AMACI

Gıda tağışi tespiti için ürün gruplarına bağlı olarak birçok analitik yöntem kullanılmaktadır.

Bu çalışmada, meyve suyu ve üzüm pekmezinde İzotop Kütle Spektroskopisi (IR-MS) ile Spesifik Doğal İzotop Fraksiyonlaşma-Nükleer Manyetik Rezonans (SNIF NMR) ile tağış tespiti araştırılmıştır.



- **Gıda Tağşişi**

- Gıdalara özgü özellikleri belirleyici olan öğelerin tamamının veya bir kısmının veya miktarının değiştirilmesi ile izin verilen özelliklerine aykırı şekilde üretilmesi olarak tanımlanabilir.

- Gıda tağşişinin sonuçları:

- Sağlık açısından;

- Gıda alerjisi olan bireylere zarar verirken

- Ekonomik açıdan;

- Tüketicinin kalitesiz ürün almasına,

- Ülkenin ihracat itibarının zedelenmesine ve rekabet gücünün azalmasına,

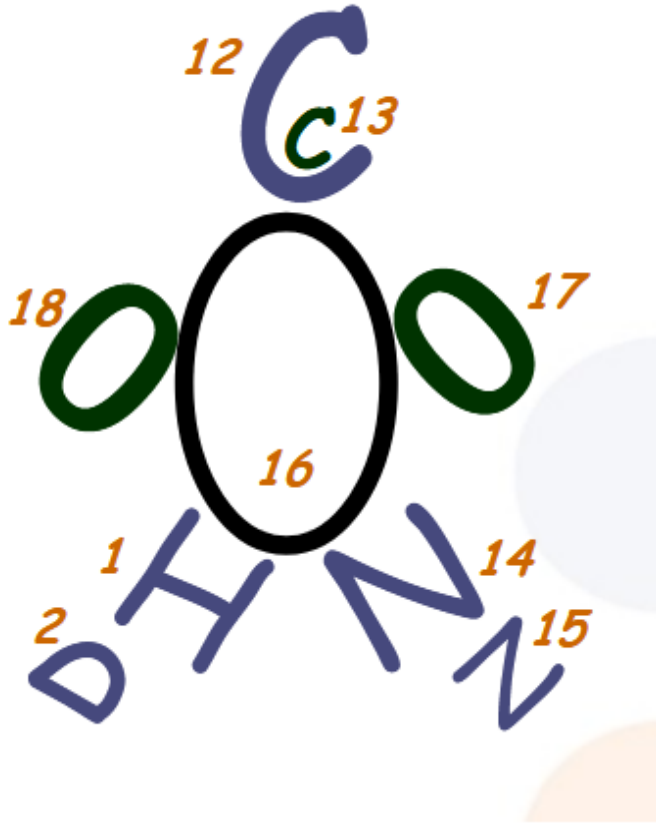
- Firmaların marka değerlerinin zedelenmesine sebep olur.



- Gıda ürünlerinin ithalat ya da ihracı durumunda, kurumsal mevzuat açısından bazı fasıllardaki ürünlerde **ilave şeker** olup olmadığı vergisel açıdan önemli bir parametre olarak karşımıza çıkmaktadır.
- Aslında bu durum, ürünün tağşiş edilip edilmediğinin tespiti anlamına gelmektedir.
- Bu nedenle, ülkemiz genelinde yapılan **ilk** ve **ticarete yön veren** önemli bir çalışmadır.
- Ayrıca bu çalışma, AB 7. Gümrük Kimyagerleri-Budapeşte toplantısında sunum yapılması için davet almıştır.



Kararlı İzotopik Analiz Metotları Prensipleri



Gıdalar, H,N,O,C atomlarından oluşmaktadır. Bu elementler doğal olarak çeşitli izotopik (aynı atom sayısı, farklı molekül ağırlığı) formlarda bulunmaktadır.



Doğada birçok elementin birden çok izotopu vardır.
Örneğin;

- Hidrojenin ^1H ve ^2D (döteryum) olmak üzere iki,
- Karbonun ^{13}C ve ^{12}C olmak üzere iki,
- Oksijenin ^{18}O , ^{17}O ve ^{16}O olmak üzere üç izotopu bulunmaktadır.

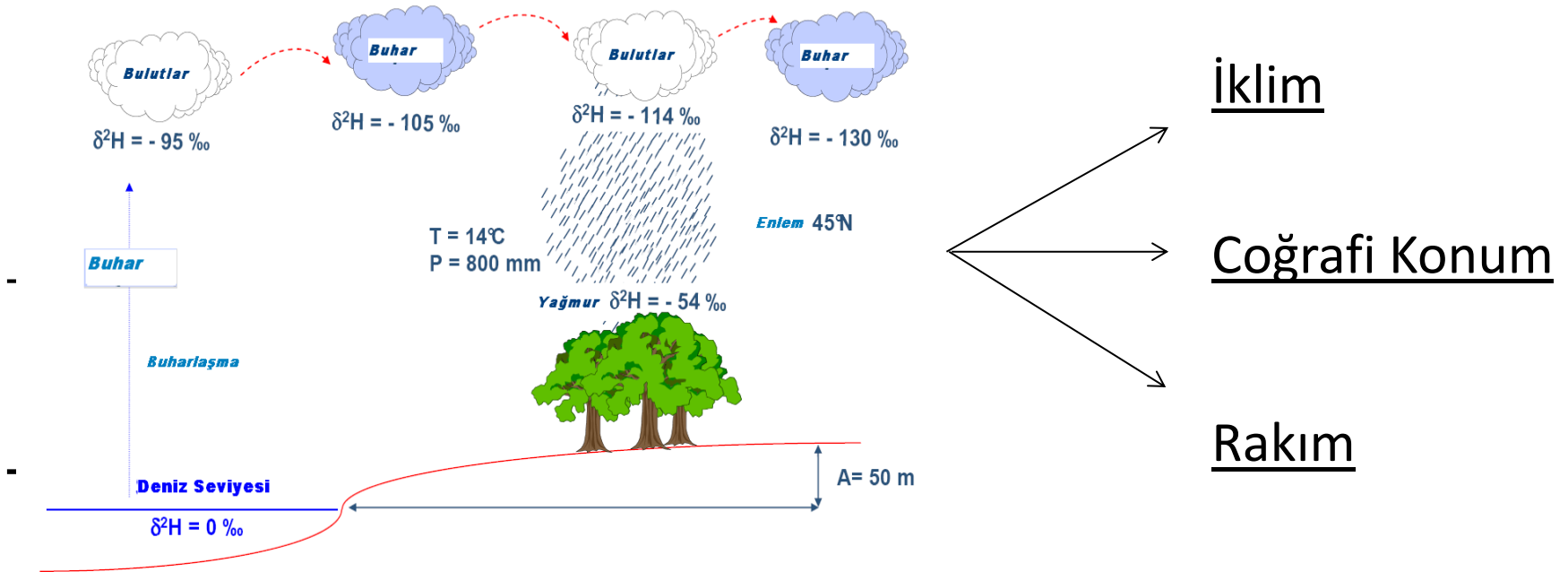


- Bu metotlar, bir gıda ürünü içindeki kararlı izotopların veya dolaylı yollarla elde edilen kararlı izotopların ölçümlerine dayanır.
- Gıda ürünlerinin hangi kökenden elde edildiğini gösterir.



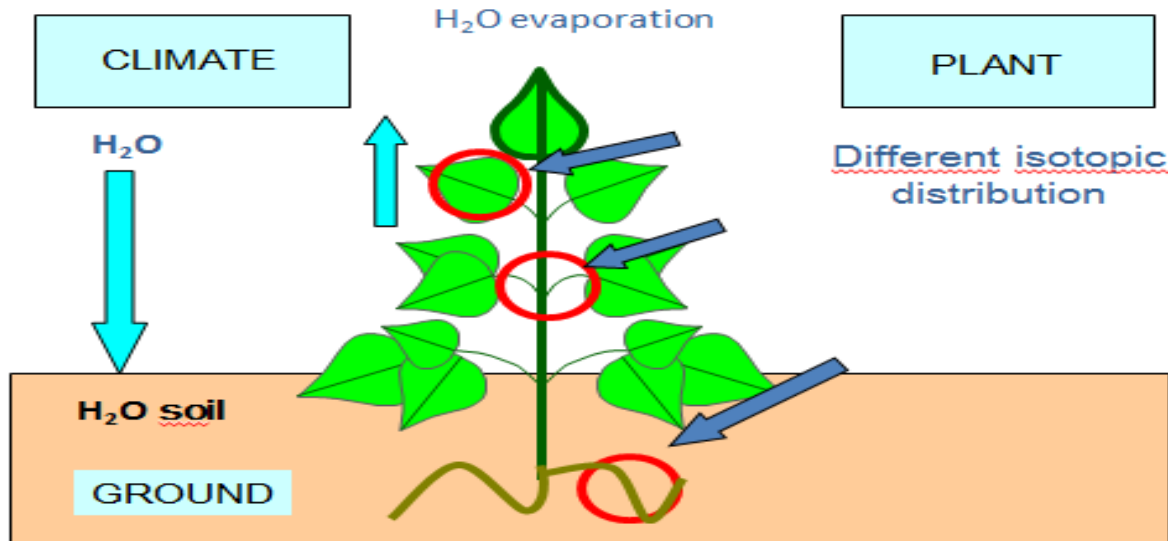
İzotopik Oranlar Nelerden Etkilenir?

1. Yeraltı sularının izotopik kompozisyonundan;



2. Bitki fizyolojisinden;

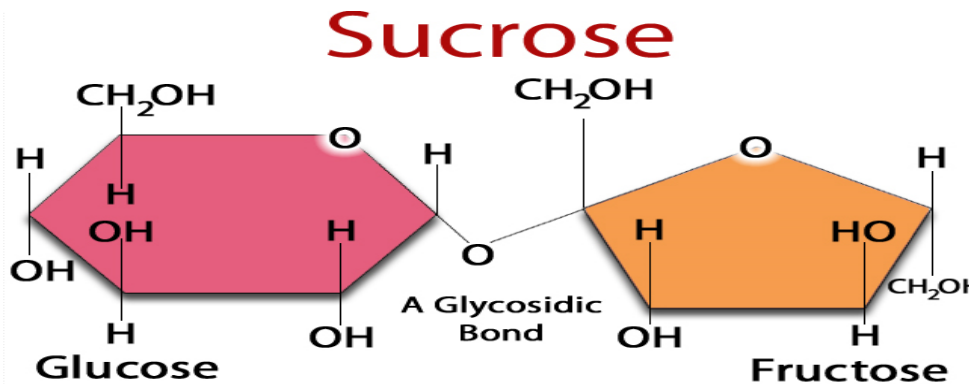
Bitki moleküllerin izotopik dağılımları, bitkinin türüne ve dolaylı olarak yetiştirildiği iklime ve toprağa göre değişim göstermektedir.





Kararlı İzotop Analizleri

- **Sakkaroz (sofra şekeri);** hem şeker pancarından hem de şeker kamışından üretilmektedir.
- Her iki bitkiden elde edilen sakkarozun, hem fiziksel hem de kimyasal özellikleri aynıdır.
- Geleneksel yöntemlerle bitkinin kökenini ayırt etmek mümkün değildir.





Kararlı İzotop Analizleri

- Gıda örneklerinin kökenini ayırt etmek için günümüzde aşağıdaki metotlar kullanılmaktadır.
 - **İzotop Kütle Spektroskopisi (IR-MS)** cihazı ile $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ izotop oranının tespiti,
 - **Spesifik Doğal İzotop Fraksiyonlaşma-Nükleer Manyetik Rezonans (SNIF NMR)** cihazı ile (D/H) oranının tespiti ile yapılmaktadır.



IR-MS

- Bitkilerde $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ izotop dağılımını belirleyen en önemli faktör bitkinin dahil olduğu fotosentez grubudur.



- Bitkiler, fotosentez mekanizmalarına göre üç farklı gruba (C3, C4 ve Cam) ayrılır.
- C3 bitkileri: Şeker pancarı, üzüm, portakal vb.
- C4 bitkileri: Şeker kamışı ve mısır vb.
- Cam bitkileri: Ananas



C3 bitkisi



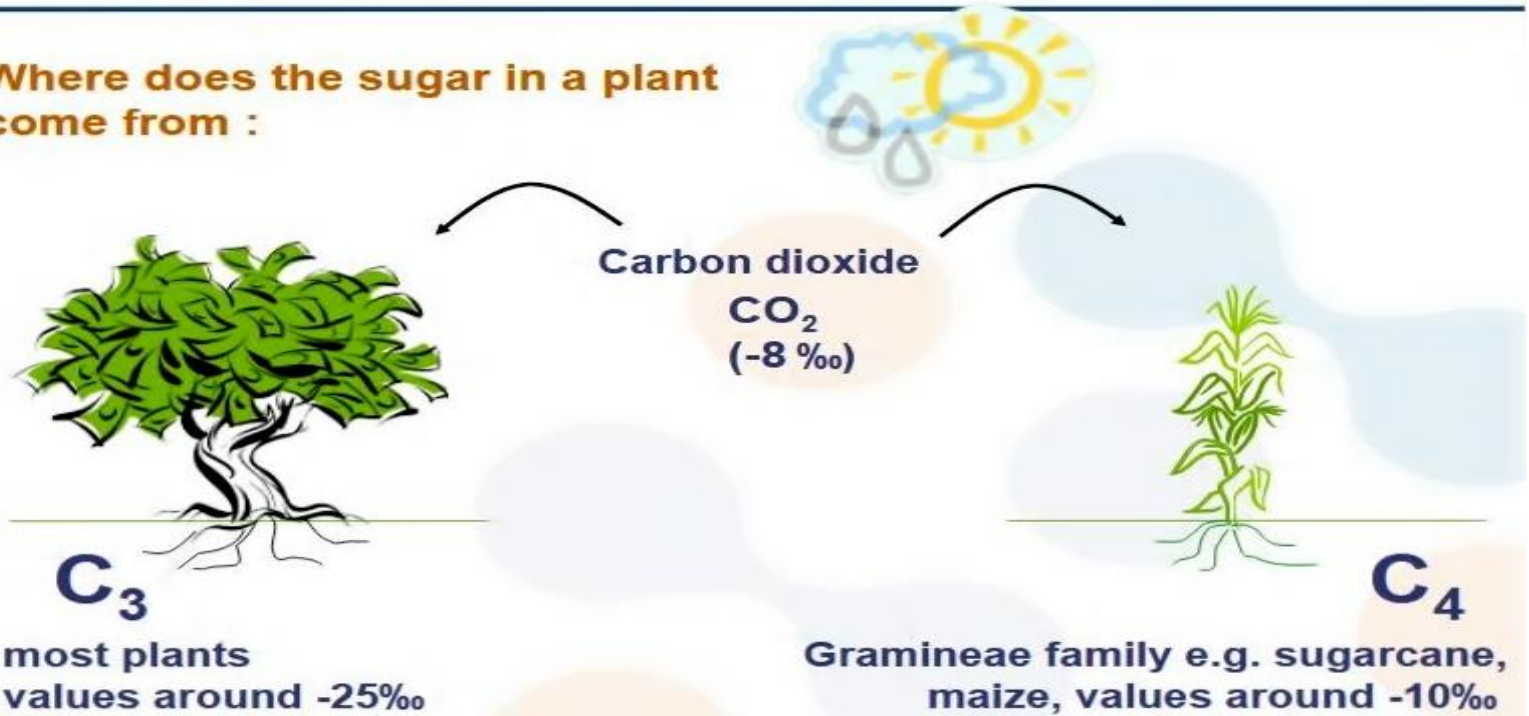
C4 bitkileri



Cam bitkisi

Carbon metabolism

Where does the sugar in a plant come from :



Fotosentez grubuna göre bitkiler farklı $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ izotop oranları göstermektedir.

Örneğin; C3 grubu bitkilerde izotop oranları, -25 iken, C4 grubu bitkilerde bu oran -10 dur.



- IR-MS ile, sadece farklı fotosentez grubundaki bitkilerin birbiri ile karıştırılıp karıştırılmadığı tespit edilmektedir.
- Aynı grup bitkilerin karışımı tespit edilememektedir!!!

Örneğin; C4 bitkisi olan şeker kamışı ve mısırı, C3 bitkisi olan şeker pancarı, portakal ve üzümünden ayırt edebilmektedir.



wiseGEEK

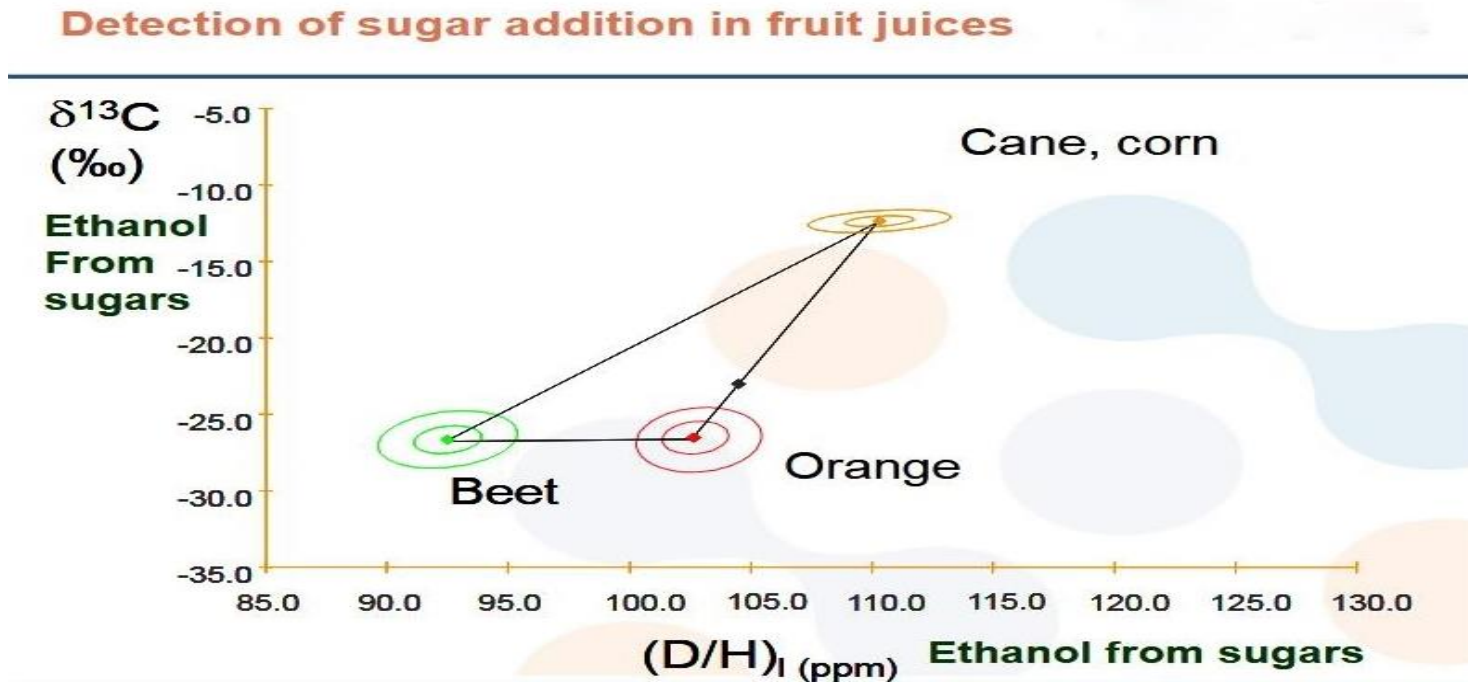
- Portakal suyunun IR-MS ile $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ izotop değeri yaklaşık olarak -26.4'dür.
- Portakal suyuna şeker pancarı gibi C3 kökenli bitkiler ilave edildiğinde; IR-MS analizi ile $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ izotop değeri portakal suyuna yakın bir değer verdiği için tağşiş olup olmadığını tespit etmek mümkün olmamaktadır.





SNIF-NMR

IR-MS yöntemiyle bitkideki tağşişin tespiti mümkün olmadığında, **SNIF-NMR** cihazı ile, **D/H oranları** tespit edilerek tağşiş tespit edilebilmektedir. Aşağıdaki şekilde şeker pancarının D/H oranının portakalın D/H oranından farklılığı gösterilmiştir.





SNIF-NMR PRENSİBİ

- ^2H NMR spektroskopisi kullanılarak meyve sularından elde edilen etilalkol moleküldeki farklı yerlerde bulunan döteryum dağılımını belirler.





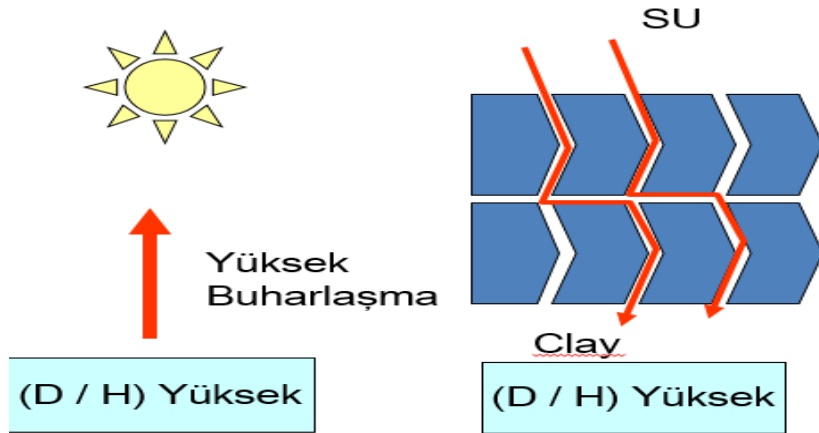
SNIF-NMR

- SNIF NMR Metodu, 1987 yılında Avrupa Asma ve Şarap Organizasyonu (OIV) ve Avrupa Birliği Komisyonunca resmi metot olarak kabul edilmiştir.
- SNIF-NMR ile yapılan analizlerde aynı metabolik grupta yer alan bitkilerin kökenini de ayırt edebilmekteyiz.



SNIF-NMR

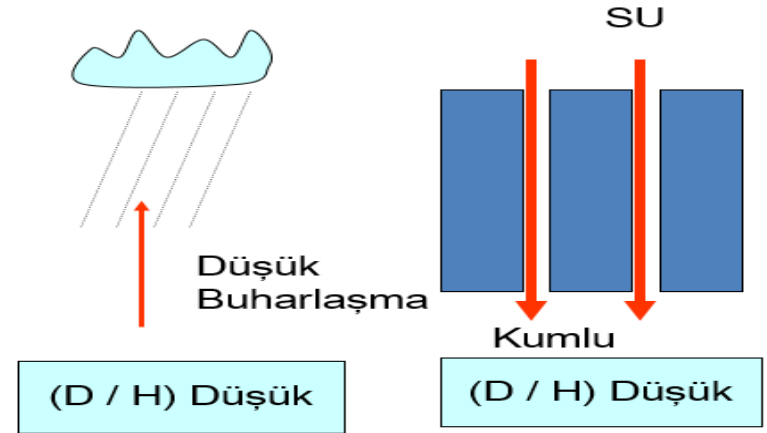
İklim ve Yetiştirilen Toprağa Göre Bitkilerdeki D/H Dağılımı Döteryum İçeriği



Deneysel Sonuç

Grup No:4 Sıcak-Kurak
Yüksek Buharlaşma-Killi Toprak

(D/H)_i=104-105 ppm



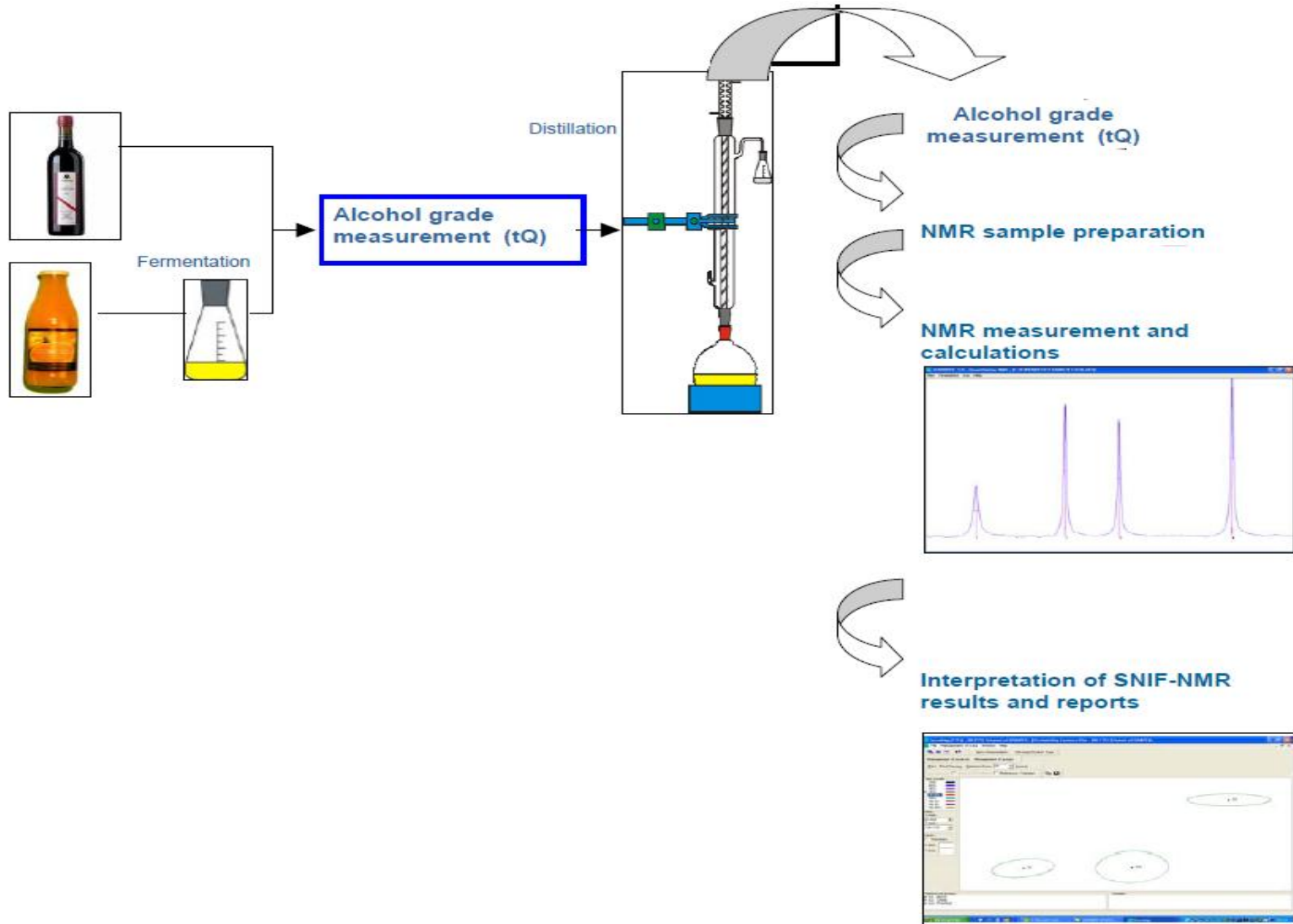
Deneysel Sonuç

Grup No:1 Soğuk-Nemli
Düşük Buharlaşma- Kumlu Toprak

(D/H)_i=99-100 ppm



Numunelerin Analize Hazırlanması





Laboratuvarımızda Yapılan Çalışmalar

- Meyve suları

- Portakal suyu



- Pekmez

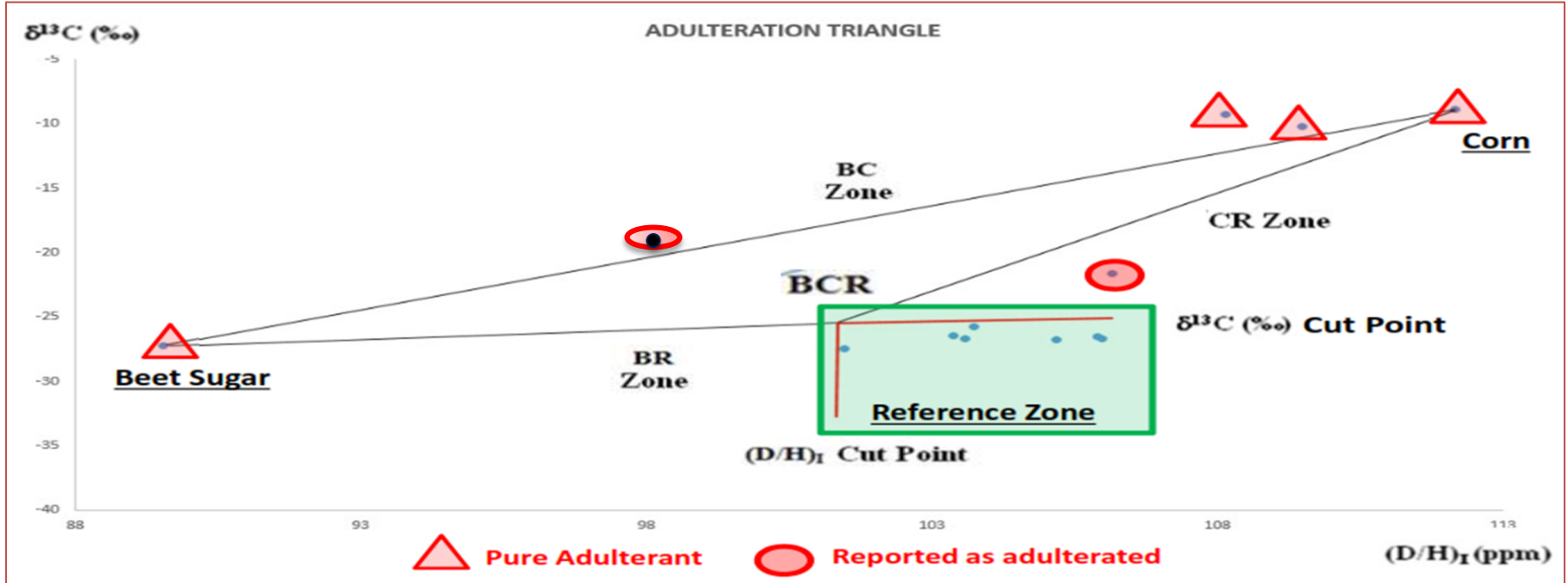
- Üzüm pekmezi





Portakal Suyundaki Analiz Sonuçları

Numune	SNIF-NMR (D/H) _I (ppm)	IR-MS $\delta^{13}\text{C}$ (‰)
Laboratuvar Sıkımı Portakal Suyu (Finike)	105.92	-26,50
Laboratuvar Sıkımı Portakal Suyu (Mugla)	103.39	-26,48
Portakal Suyu Ornek 1	106.18	-21,65
Portakal Suyunun Literatür Değeri	101-106	-26,4



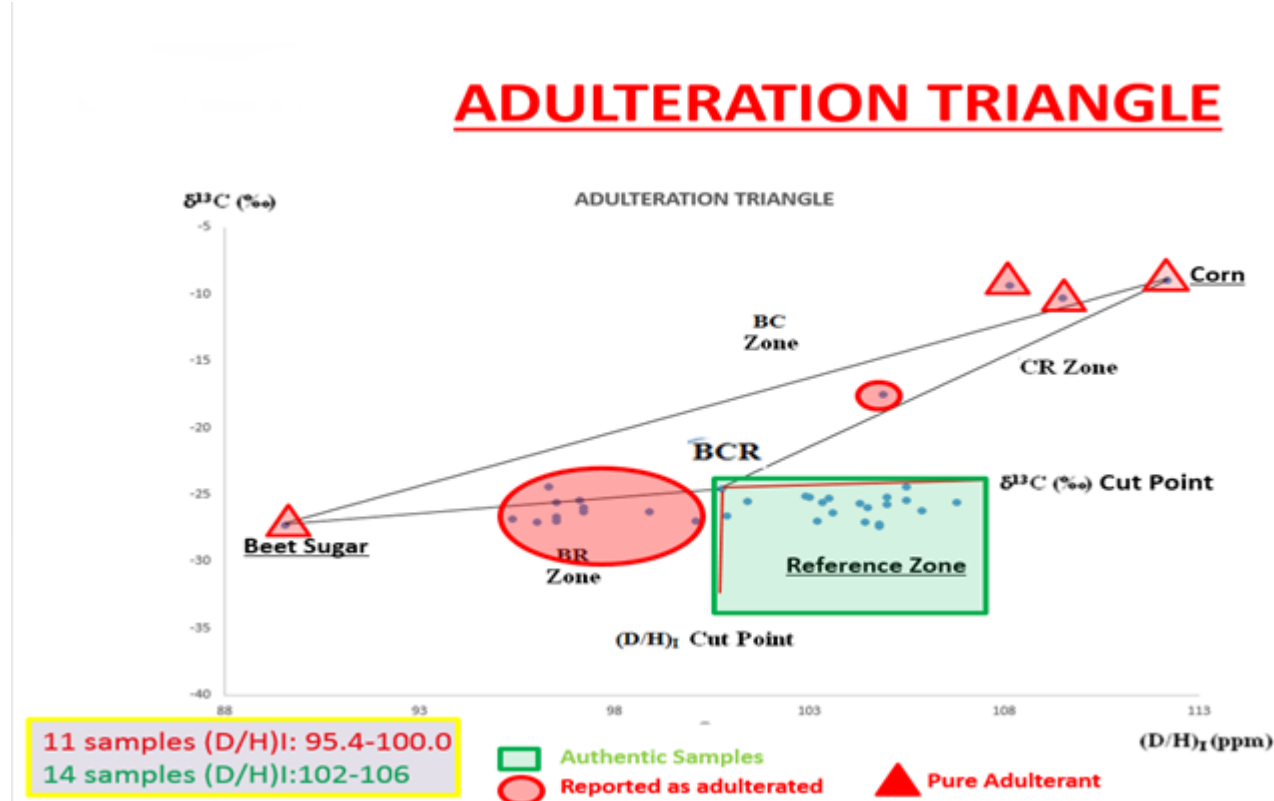


Üzüm Pekmezindeki Analiz Sonuçları

Numune	SNIF-NMR (D/H) ₁ (ppm)	IR-MS $\delta^{13}\text{C}$ (‰)
Saf Üzüm Pekmezi	105,6	-24,5
C ₃ bitkisiyle tağışış edilmiş üzüm pekmezi 1	101,9	-26,2
C ₃ bitkisiyle tağışış edilmiş üzüm pekmezi 2	99,2	-25,8
Ticari Üzüm Pekmezi, n=11	95,4-100,0	-24,8/ -25,5
Ticari Üzüm Pekmezi, n=14	102,0-106,0	-25,0/-26,7
Türk Gıda Kodeksi 2017/8'e Göre Sınır Değeri	-	<-23,5



Üzüm Pekmezindeki Analiz Sonuçları



- Pekmez numunelerinin fermantasyonu sonucu elde edilen etanolün SNIF-NMR analiziyle $(D/H)_I$ değerleri incelendiğinde, 11 adet ticari pekmez numunesinde $(D/H)_I$: 95.4-100.0 aralığındadır. Saf üzüm pekmezindeki $(D/H)_I$: 105,6 dan çok düşüktür. Bu sebeple, bu ürünlerin tamamen üzümünden elde edilmemiş olduğu ve C_3 grubu bitkilerin (şeker pancarı vb.) ilave edilerek tağşiş edildiği tespit edilmiştir.



SNIF–NMR İçin Yeterlilik (Ringtest) Testleri

- Avrupa’nın en büyük laboratuvarlarından olan ve SNIF-NMR[®] patentinin sahibi zel Eurofins laboratuvarınca her yıl kararlı izotop analizleriyle ilgili “RINGTEST”ler düzenlenmektedir.
- Laboratuvarımızca, gerekli n çalışma ve denemeler yapıldıktan sonra SNIF-NMR[®] ve IRMS yöntemi bazında çalışmalarımızın doğruluğunu kontrol etmek için “Ringtest”te katılım sağlanmıştır.



SNIF–NMR İçin Yeterlilik Testleri

Laboratuvarımızın 2018 Yeterlik Testi katılım sonucu, aşağıdaki z skoru dağılımında gösterilmiştir. Buna göre katılım gösteren on laboratuvarlar arasında en iyi z skorlarından birine sahiptir.

Z-scores of the FIT Proficiency Testing Scheme

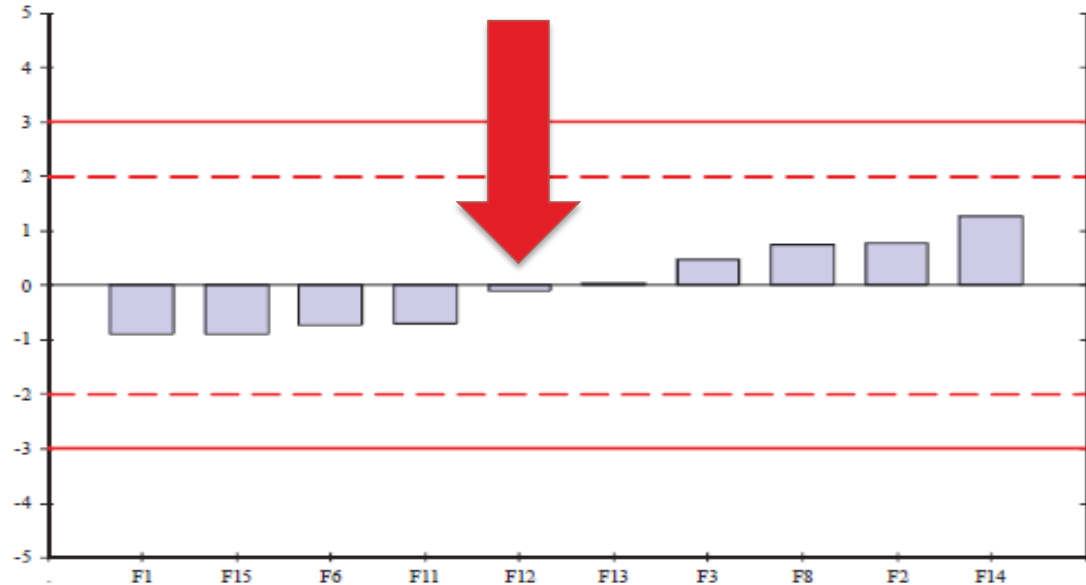
Round:
2018/Round 2

Product:
Orange juice

Parameter:
Ethanol (D/H)I

Size :	10
Mean :	105.88
Robust Mean :	105.88
Standard Deviation :	0.43
Robust SD :	0.49
Target SD :	0.55
Min :	105.40
Max :	106.58

Laboratory Code	Sample	Z-scores
F1	105.40	-0.88
F15	105.40	-0.88
F6	105.48	-0.73
F11	105.50	-0.70
F12	105.83	-0.10
F13	105.90	0.03
F3	106.14	0.47
F8	106.30	0.76
F2	106.31	0.77
F14	106.58	1.27





İLGİNİZ İÇİN TEŞEKKÜRLER