

BURSA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ❖ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**GIDA İLE TEMAS EDEN PET AMBALAJLARIN MİGRASYON
DURUMLARININ ARAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Esmâ KORKMAZ

Lif ve Polimer Mühendisliği Anabilim Dalı

ARALIK 2018

BURSA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ❖ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**GIDA İLE TEMAS EDEN PET AMBALAJLARIN MİGRASYON
DURUMLARININ ARAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Esmâ KORKMAZ
(152080905)**

Lif ve Polimer Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Hasan Basri KOÇER

ARALIK 2018

BTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 152080905 numaralı Yüksek Lisans Esmâ KORKMAZ, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “Gıda ile Temas Eden PET Ambalajların Migrasyon Durumlarının Araştırılması” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Hasan Basri KOÇER**
Bursa Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Doç. Dr. Arzu AKPINAR BAYİZİT**
Bursa Uludağ Üniversitesi

Dr. Öğr. Üyesi Adnan Fatih DAĞDELEN
Bursa Teknik Üniversitesi

Savunma Tarihi : 24.12.2018

FBE Müdürü : **Doç. Dr. Murat ERTAŞ**
Bursa Teknik Üniversitesi/...../.....

İNTİHAL BEYANI

Bu tezde görsel, işitsel ve yazılı biçimde sunulan tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uyularak tarafımdan elde edildiğini, tez içinde yer alan ancak bu çalışmaya özgü olmayan tüm sonuç ve bilgileri tezde kaynak göstererek belgelediğimi, aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim.

Esmâ KORKMAZ

İmzası :





Eşime ve çocuklarıma,

ÖNSÖZ

Bu yüksek lisans çalışması mali yönden Tarım ve Orman Bakanlığı, Tarımsal Araştırmalar ve Politikalar Genel Müdürlüğü tarafından TAGEM / HSGYAD / 18 / A3 / P01 / 03 proje no ile 2018 yılında desteklenerek Bursa Gıda ve Yem Kontrol Merkez Araştırma Enstitüsü'nde sürdürülmüştür. Çalışmada, gıda ambalajı olarak kullanılan PET ambalaj malzemelerinden gıdaya geçebilecek bazı kalıntıların araştırılması amaçlanmıştır. Bu doğrultuda piyasadan 10 farklı numune toplanarak çalışmada yapılması hedeflenen analizler yönünden değerlendirilmeye çalışılmıştır.

Tez çalışmamın planlanmasında, araştırılmasında ve yürütülmesinde ilgi ve desteğini esirgemeyen, bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım, yönlendirmeleriyle çalışmamı şekillendiren sayın hocam Prof. Dr. Hasan Basri KOÇER'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Tez süresince her konuda desteğini aldığım, olumlu ve yapıcı eleştirilerinden faydalandığım Dr. Öğretim Üyesi Adnan Fatih DAĞDELEN'e, tezimin proje olarak yürütülmesi sırasında özverili çalışmaları ve sabrı ile katkı sağlayan Gıda ve Yem Kontrol Merkez Araştırma Enstitüsü'nde görevli arkadaşım Semra ÇAVUŞ'a ve idari konulardaki yardımlarından dolayı kurum müdürümüz Yıldırım İSTANBULLU'ya teşekkür ederim.

Tezimin başından sonuna kadar desteğini esirgemeyen, gerekli düzeltmeleri yapmamda yardımcı olan değerli eşim Gürhan KORKMAZ'a, yüksek lisans sürecinde kendilerine yeterince zaman ayıramadığım çocuklarım Nazlı Hilal ve Mehmet Akif'e ve tüm eğitim hayatım boyunca benden maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen ve her zaman yanımda olan sevgili aileme teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Aralık 2018

Esmâ KORKMAZ

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ	v
İÇİNDEKİLER	vi
KISALTMALAR	viii
SEMBOLLER	x
ÇİZELGE LİSTESİ	xii
ŞEKİL LİSTESİ	xiv
ÖZET	xvi
SUMMARY	xviii
1. GİRİŞ	1
2. LİTERÜR ÖZETİ	3
2.1 Gıda Ambalajı Olarak Kullanılan Polimerler.....	3
2.1.1 Gıda ambalajı polimerlerinin sınıflandırılması	4
2.1.2 Gıda ambalajı polimerlerinin sentezi	5
2.1.3 Polimerlerde kullanılan katkı maddeleri ve gıda güvenliğine etkileri	7
2.1.4 Dünyada ve Türkiye’de gıda ambalajı sektörü	9
2.2 Gıda Ambalajı Malzemeleri İle İlgili Yasal Düzenlemeler.....	11
2.2.1 Uluslararası mevzuat.....	11
2.2.2 Ulusal mevzuat.....	15
2.3 Ambalaj Malzemesi ile Gıda Arasındaki Etkileşimler.....	17
2.3.1 Migrasyon (Göç).....	17
2.3.2 Migrasyon üzerinde etkili faktörler.....	21
2.3.3 Ambalaj malzemelerinden gıdalara geçebilecek kimyasal maddeler	22
2.4 PET Gıda Ambalajları	23
2.4.1 PET ambalajlar ve kullanım alanları.....	23
2.4.2 PET ambalajların üretimi	24
2.4.3 PET üretimi sırasında bozunma reaksiyonları	30
2.4.4 Asetaldehit oluşumu ve asetaldehit migrasyonu.....	32
2.4.5 PET ambalajların geri dönüşümü ve ilgili düzenlemeler.....	34
2.4.6 Geri dönüştürülmüş pet ambalajlardan kaynaklanabilecek riskler	36
2.4.7 Fitalat esterlerinin migrasyonu.....	38
2.4.8 Metaller ve metalik katkıların migrasyonu	43
3. MATERYAL VE YÖNTEM	45
3.1 Materyal	45
3.2 Yöntem	46
3.2.1 Toplam migrasyon	47
3.2.2 Spesifik migrasyon.....	49
3.2.2.1 Fitalat esterleri analizi	49
3.2.2.2 Asetaldehit analizi.....	50
3.2.2.3 Metal kalıntıların taranması (ICP-MS) analizi.....	51
3.2.3 Yapı tayini analizleri	54

3.2.3.1 Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopi (FT-IR) analizleri.....	54
3.2.3.2 Differansiyel taramalı kalorimetre (DSC) analizleri.....	56
3.2.4 Fiziksel analizler	56
3.2.4.1 Alan ölçümleri.....	56
3.2.4.2 Kalınlık ölçümleri	56
4. BULGULAR	57
4.1 Migrasyon Analiz Bulguları.....	57
4.1.1 Toplam migrasyon analizi bulguları	57
4.1.2 Spesifik migrasyon analizi bulguları.....	57
4.1.2.1 Fitalat esterleri analizi bulguları.....	57
4.1.2.2 Asetaldehit analizi bulguları	59
4.1.2.3 Metal kalıntıların taranması analizi bulguları	60
4.1.3 Yapı tayini analizi bulguları.....	63
4.1.3.1 PET örneklerine ait kızılötesi spektroskopi bulguları.....	63
4.1.3.2 Differansiyel taramalı kalorimetre analizi bulguları	65
4.1.4 Fiziksel analizi bulguları	66
4.1.4.1 Alan ölçümleri bulguları	66
4.1.4.2 Kalınlık ölçümleri bulguları.....	66
5. TARTIŞMA VE SONUÇ.....	68
KAYNAKLAR	71
EKLER	81
ÖZGEÇMİŞ.....	104

KISALTMALAR

AAS	: Atomic Absorption Spectroscopy
AB	: Avrupa Birliği
ABS	: Acrylonitrile Butadiene Styrene
ADI	: Acceptable Daily Intake
AFSSA	: French Food Safety Agency
APs	: Alkylphenols
ASD	: Ambalaj Sanayicileri Derneği
ASTM	: American Society for Testing and Materials
ATR	: Attenuated Total Reflection
BADGE	: 2,2-Bis(4-hidroksifenil)propan bis(2,3-epoksi propil) eter
BBP	: Benzyl butyl phthalate
BfR	: Bundesinstitut für Risikobewertung
BHT	: Butylated Hydroxytoluene
BMI	: Body Mass Index
BP	: Benzophenone
DART-MS	: Direct Analysis in Real Time Mass Spectrometry
DBP	: Dibutyl phthalate
DEAB	: 4,4-bis (dimethylamino) benzophenone
DEHP	: Bis(2-ethylhexyl) phthalate
DIBP	: Diisobutyl phthalate
DIDP	: Diisodecyl phthalate
DINP	: Diisononyl Phthalate
DIPN	: Diisopropilnaftalin
DEHA	: Di(2-ethylhexyl) adipate
DSC	: Differential Scanning Calorimetry
EC	: European Commission
EEC	: European Economic Community
EFSA	: European Food Safety Authority
EG	: Ethylene Glycol
EN	: European Norm
EPA	: Environmental Protection Agency
ESBO	: Epoxidized Soybean Oil
EU	: European Union
FDA	: Food and Drug Administration
FID	: Flame Ionization Detector (Alev İyonizasyon Dedektörü)
FT-IR	: Fourier Transform Infrared Spectroscopy
GC	: Gas Chromatography
GC-MS-HS	: Gas Chromatography-Mass Spectrometry-Headspace
GMP	: Good Manufacturing Practices
GTEMM	: Gıda İle Temas Eden Madde Ve Malzemeler
HDPE	: High Density Polyethylene
HMW	: High Molecular Weight
H-NMR	: Proton Nuclear Magnetic Resonance

IARC	: International Agency for Research on Cancer
ICP	: Inductively Coupled Plasma
ILSI	: The International Life Sciences Institute
IRIS	: Integrated Risk Information System
ISO	: International Organization for Standardization
JECFA	: Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives
LC	: Liquid Chromatography
LDPE	: Low Density Polyethylene
LMW	: Low Molecular Weight
LOD	: Limit of Detection
LOQ	: Limit of Quantitation
MS	: Mass Spectrometry
NHANES	: National Health and Nutrition Examination
NTO	: National Toxicology Program
PAA	: Primary Aromatic Amines
PAGEV	: Plastik Sanayicileri Araştırma Geliştirme ve Eğitim Vakfı
PC	: Polikarbonat
PCR	: Post Consumer Recycled
PE	: Polietilen
PET	: Polietilen tereftalat
PP	: Polipropilen
PS	: Polistiren
PTFE	: Polytetrafluoroethylene
PVC	: Polivinil klorür
RSD	: Relative Standard Deviation
SAN	: Stiren akrilonitril
SCF	: Scientific Committee on Food
SML	: Specific Migration Limit
TAGEM	: Tarımsal Araştırmalar ve Politikalar Genel Müdürlüğü
TDI	: Tolerable Daily Intake
TGA	: Termogravimetrik Analiz
TGK	: Türk Gıda Kodeksi
TLC	: Thin Layer Chromatography
TPA	: Tereftalik asit
TÜİK	: Türkiye İstatistik Kurumu
TS	: Türk Standardı
USEPA	: United States Environmental Protection Agency
UV-Vis	: Ultraviolet–visible
WHO	: World Health Organization
XRF	: X-Ray Fluorescence

SEMBOLLER

A	: Filmin yüzey alanı
Al	: Alüminyum
As	: Arsenik
Ba	: Baryum
Br	: Brom
Cd	: Kadmiyum
Co	: Kobalt
C_{P0}	: Göç eden maddenin polimerdeki başlangıç konsantrasyonu
Cr	: Krom
Cu	: Bakır
Dk	: Dakika
dm²	: Desimetrekaare
D_F	: Gıdadaki difüzyon katsayısı
D_P	: Polimerdeki difüzyon katsayısı
Fe	: Demir
Hg	: Cıva
In	: İndiyum
K	: Partisyon katsayısı; polimerdeki konsantrasyonun gıdadaki konsantrasyona oranı
Kg	: Kilogram
Li	: Lityum
Mg	: Magnezyum
mg	: Miligram
mJ	: Milijoule
mL	: Mililitre
mm	: Milimetre
Mn	: Manganez
m_t	: Gıda içine t sürede göç eden madde miktarı
MW	: Molekül ağırlığı
Pb	: Kurşun
pH	: Power of Hydrogen
ppm	: Milyonda bir
psi	: Pounds per square inch
R²	: Korelasyon katsayısı karesi
Sb	: Antimon
Se	: Selenyum
T_c	: Kristalizasyon sıcaklığı
T_g	: Camı geçiş sıcaklığı
Ti	: Titanyum
T_m	: Erime sıcaklığı
Zn	: Çinko
%	: Yüzde

°C : Santigrat derece
µg : Mikrogram
µL : Mikrolitre
µm : Mikrometre
Ω : Ohm



ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Plastik gıda ambalaj türleri, özellikleri ve kullanım alanları.....	3
Çizelge 2.2 : 2017'nin ilk altı ayında en fazla ihracat yapılan ülkeler.	10
Çizelge 2.3 : AB'de 1935/2004/EC sayılı tüzüğe göre GTEMM'lerin sınıflandırılmaları..	12
Çizelge 2.4 : Gıda ambalajlarında bulunması olası bazı migrantlar ve yasal limitleri..	15
Çizelge 2.5 : Gerdirme işleminin PET'in özelliklerine etkisi.....	30
Çizelge 2.6 : Gıdalarda yaygın olarak görülebilen fitalat esterleri	40
Çizelge 2.7 : TGK Gıda ile Temas Eden Plastik Madde ve Malzemeler Tebliği'nde kullanımına izin verilen fitalat esterleri ve limitleri....	43
Çizelge 3.1 : Çalışmada yapılacak analizlere göre kullanılacak PET numune dağılımı.....	45
Çizelge 3.2 : Validasyonu değerlendirmede kullanılan önemli performans parametreleri.	47
Çizelge 3.3 : Toplam migrasyon gıda benzerleri.....	48
Çizelge 3.4 : Toplam migrasyon test koşulları... ..	48
Çizelge 3.5 : Çalışmada analiz edilecek fitalat esterleri.....	49
Çizelge 3.6 : Fitalat esterleri analizi için GC koşulları.....	49
Çizelge 3.7 : Fitalat esterleri analizi için MS koşulları..	50
Çizelge 3.8 : Fitalat esterleri ve iç standart için ana iyon, yavru iyonlar ve alıkonma zamanları.....	50
Çizelge 3.9 : Asetaldehit analizi için HS koşulları.....	51
Çizelge 3.10 : Asetaldehit analizi için GC koşulları.....	51
Çizelge 3.11 : Mikrodalgada parçalama programı.....	52
Çizelge 3.12 : ICP-MS Parametreleri	53
Çizelge 3.13 : Belirlenen elementlerin ICP-MS'te çalışma aralıkları..	53
Çizelge 3.14 : Analiz edilen elementler ve migrasyon limitleri... ..	54
Çizelge 3.15 : DSC cihazında metot parametreleri.... ..	55
Çizelge 4.1 : Toplam migrasyon analizi metot validasyon raporu... ..	57
Çizelge 4.2 : Toplam migrasyon analizi sonuçları... ..	57
Çizelge 4.3 : Fitalat esterleri analizi metot validasyon raporu.... ..	58
Çizelge 4.4 : Asetaldehit analizi metot validasyon raporu.... ..	59
Çizelge 4.5 : Asetaldehit analizi için PET örneklerinin tartımları.....	59
Çizelge 4.6 : Asetaldehit analizi sonuçları... ..	60
Çizelge 4.7 : Metal kalıntıları validasyon raporu..	60
Çizelge 4.8 : FT-IR spektrometre analizleri için validasyon parametreleri.....	64
Çizelge 4.9 : DSC validasyon parametreleri.....	66
Çizelge 4.10 : PET ambalaj numunelerine ait termal özellikler	66
Çizelge 4.11 : PET ambalaj numunelerine ait kalınlık ölçümleri bulguları..	67
Çizelge A.1 : PET numunelerinden GB-A'ya geçen elementlerin çizelgesi.....	81

Çizelge A.2 : PET numunelerinden GB-B'ye geçen elementlerin çizelgesi..... **82**
Çizelge A.3 : PET numunelerinden GB-D2'ye geçen elementlerin çizelgesi..... **83**



ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1 : Ambalaj malzemesi ve çevre arasında etkileşimler	7
Şekil 2.2: Dünya Plastik Ürün Üretimi ve Ülkelere Göre Dağılımı	9
Şekil 2.3 : Plastik ürünlerin kullanım alanları	9
Şekil 2.4 : Plastik ürün ihracatının ve ithalatının ülkeye göre dağılımı	10
Şekil 2.5 : GTEM ile ilgili AB’de yayınlanmış yasal düzenlemeler.....	14
Şekil 2.6 : GTEM ile ilgili Türkiye’deki yasal düzenlemeler.....	16
Şekil 2.7 : Migrasyon, sorbsiyon ve permasyonda görülen geçişler	18
Şekil 2.8 : Geçirgen olmayan, geçirgen ve gözenekli malzemelerde migrasyon görselleri.....	19
Şekil 2.9 : Migrasyonu etkileyen faktörler	21
Şekil 2.10 : Polietilen teraftalat’ın polimerizasyonu	24
Şekil 2.11 : Antimon (III) oksit’in kimyasal yapısı.....	26
Şekil 2.12 : Farklı preform şekilleri.....	27
Şekil 2.13 : (a) PET kurutma aşaması (b) PET enjeksiyon aşaması (c) Preform üretim akış şeması.....	27
Şekil 2.14 : PET şişe üretim akış şeması	28
Şekil 2.15 : (a) Preformun Isıtılması, (b) Mekanik Aksiyal Şekil Verme (c) Radyal Kalıplama	29
Şekil 2.16 : PET ısıl bozunma mekanizmasında asetaldehit oluşumu	30
Şekil 2.17 : Asit ve vinil grupların ısıl bozunma ile oluşumu	31
Şekil 2.18 : Asit ve vinil uç grupların PET’in hidroksil grupları ile reaksiyonu.....	31
Şekil 2.19 : Etilen glikolün su kaybederek asetaldehite dönüşmesi	32
Şekil 2.20 : Asetaldehitin kimyasal yapısı.....	32
Şekil 2.21 : PET ambalajın geri dönüşüm prosesi.....	38
Şekil 3.1 : PET ambalaj numuneleri	46
Şekil 3.2 : PET numunelerinde yapılan analizler	46
Şekil 3.3 : GC-MS-HS cihazı	50
Şekil 3.4 : ICP-MS ve mikrodalga yakma cihazı	52
Şekil 3.5 : ATR ünitesi FT-IR spektrometresi ve cihazda veri eldesi.....	55
Şekil 3.6 : DSC cihazı ve cihazın iç görüntüsü	55
Şekil 4.1 : Fitalat esterlerine ait kalibrasyon grafikleri.....	58
Şekil 4.2 : Asetaldehit analizi kalibrasyon grafiği.....	59
Şekil 4.3 : (a) Al, (b) Mn, (c) Fe için A, B, D2 gıda benzerlerinin karşılaştırmalı metal kalıntı sonuçları.....	61
Şekil 4.4 : (d) Co, (e) Zn, (f) Sb için A, B, D2 gıda benzerlerinin karşılaştırmalı metal kalıntı sonuçları.....	62
Şekil 4.5 : (g) Cr, (h) As için A, B, D2 gıda benzerlerinin karşılaştırmalı metal kalıntı sonuçları.....	63
Şekil 4.6 : (a) Çakıştırılmış (b) Alt alta PET 1-5 arası şişe numunelerine ait FT-IR spektrumları	64
Şekil 4.7 : PET6-10 arası şişe numunelerine ait FT-IR termogramları	65

Şekil A.1 : DEP standardına ait kromatogram.....	84
Şekil A.2 : DBP standardına ait kromatogram	84
Şekil A.3 : BBP standardına ait kromatogram	84
Şekil A.4 : DEHP standardına ait kromatogram.....	85
Şekil A.5 : DINP standardına ait kromatogram.....	85
Şekil A.6 : DIDP standardına ait kromatogram.....	85
Şekil B.1 : PET1 örneğinin asetaldehit analizine ait kromatogram.....	86
Şekil B.2 : PET2 örneğinin asetaldehit analizine ait kromatogram.....	86
Şekil B.3 : PET3 örneğinin asetaldehit analizine ait kromatogram.....	87
Şekil B.4 : PET4 örneğinin asetaldehit analizine ait kromatogram.....	87
Şekil B.5 : PET5 örneğinin asetaldehit analizine ait kromatogram.....	88
Şekil B.6 : PET6 örneğinin asetaldehit analizine ait kromatogram.....	88
Şekil B.7 : PET7 örneğinin asetaldehit analizine ait kromatogram.....	89
Şekil B.8 : PET8 örneğinin asetaldehit analizine ait kromatogram.....	89
Şekil B.9 : PET9 örneğinin asetaldehit analizine ait kromatogram.....	90
Şekil B.10 : PET10 örneğinin asetaldehit analizine ait kromatogram.....	90
Şekil C.1 : PET1 örneğinin FT-IR spektrumu.....	91
Şekil C.2 : PET2 örneğinin FT-IR spektrumu.....	91
Şekil C.3 : PET3 örneğinin FT-IR spektrumu.....	92
Şekil C.4 : PET4 örneğinin FT-IR spektrumu.....	92
Şekil C.5 : PET5 örneğinin FT-IR spektrumu.....	93
Şekil C.6 : PET6 örneğinin FT-IR spektrumu.....	93
Şekil C.7 : PET7 örneğinin FT-IR spektrumu.....	94
Şekil C.8 : PET8 örneğinin FT-IR spektrumu.....	94
Şekil C.9 : PET9 örneğinin FT-IR spektrumu.....	95
Şekil C.10 : PET10 örneğinin FT-IR spektrumu.....	95
Şekil D.1 : PET1 örneğinin DSC termogramı	96
Şekil D.2 : PET2 örneğinin DSC termogramı	96
Şekil D.3 : PET3 örneğinin DSC termogramı	97
Şekil D.4 : PET4 örneğinin DSC termogramı	97
Şekil D.5 : PET5 örneğinin DSC termogramı	98
Şekil D.6 : PET6 örneğinin DSC termogramı	98
Şekil D.7 : PET7 örneğinin DSC termogramı	99
Şekil D.8 : PET8 örneğinin DSC termogramı	99
Şekil D.9 : PET9 örneğinin DSC termogramı	100
Şekil D.10 : PET10 örneğinin DSC termogramı	100
Şekil E.1 : ICP-MS'te çalışılan metallere ait kalibrasyon grafikleri.....	101

GIDA İLE TEMAS EDEN PET AMBALAJLARIN MİGRASYON DURUMLARININ ARAŞTIRILMASI

ÖZET

Gıda güvenliğinde son derece önemli olan gıda ile temas eden madde ve malzemelerin güvenilirliğinin sağlanması, gıda kalitesi ve güvenliğine etkisinin belirlenmesi ve bu malzemelerden kaynaklanan sağlık risklerinin bilinmesi tüketici sağlığı için önemlidir.

Ancak bu madde ve malzemelerin bileşimlerinde bulunan ve/veya üretiminde ilave edilen bazı maddelerden gıdalara geçiş olabilmekte ve insan sağlığını tehlikeye uğratabilecek boyutlara ulaşabilmektedir. Migrasyon olarak ifade edilen madde geçişinde, her malzeme grubu için ulusal ve uluslararası olarak limitler belirlenmeye çalışılmaktadır.

Plastik malzemeler sahip oldukları esneklik, dayanıklılık, hafiflik, kararlılık, geçirmezlik ve kolay sterilizasyon özelliklerinin yanı sıra az malzeme ile daha çok ambalaj üretilebilme ve şekil verme kolaylığı gibi birçok teknolojik avantajından dolayı diğer sanayilerde olduğu gibi gıda sanayiinde de yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bu malzemelerin üretiminde kullanılan katkı maddelerinin çok çeşitli olması ve geri dönüşüm prosesi ile tekrar kullanılabilmelerinden dolayı gıdaya istenmeyen bazı kalıntıların geçişine neden olabilmektedir.

Türkiye’de Plastik Ambalaj Sektörü 2017 Yılı Raporu’na göre malzeme bazında ambalaj üretimi dağılımında Polietilen tereftalat (PET), hammadde bazında plastiklerin %23’ünü oluşturmaktadır. PET ambalajlar çok hafif, sert ve darbeye karşı dayanıklı olmasının yanında iyi bir gaz ve nem bariyeri özelliğine sahiptir ve özellikle meşrubatlar için yaygın olarak kullanılmaktadır. En önemli avantajı tamamen geri dönüştürülebilir olmasıdır.

PET üretmek için en yaygın proses teraftalik asit ve etilen glikolun; antimon (~%90), germanyum veya titanyum esaslı bir katalizör varlığında polikondensasyon reaksiyonudur. PET’in eritilmesi sırasında ortaya çıkan ve uçucu bir bozunma ürünü olan asetaldehit şişirilmiş ambalajın çeperine tutunabilir. Ambalaj malzemesindeki asetaldehit içine konulacak olan gıdaya geçerek bazı yiyecek ve içeceklerin tadında bozulmaya sebep olabilir.

Yüksek kaynama noktası ve düşük erime noktası avantajından dolayı fitalat esterleri polimer endüstrisinde plastikleştirici, ısı aktarım sıvısı ve taşıyıcı olarak kullanılmaktadır. Fitalat esterleri kimyasal olarak plastik matrise bağlanmadığından yağlara ve yağca zengin gıdalara üretim ve depolama sırasında kolaylıkla geçebilirler. Fitalat esterleri, endokrin bozucu ve toksik etkileri nedeniyle insan sağlığı için risk oluşturmaktadır. Avrupa Birliği ile uyumlu ulusal düzenlemelerde, bazı fitalat esterleri için migrasyon limitleri tanımlanmıştır.

PET ambalajlarla ilgili Türk Gıda Kodeksi Gıda ile Temas Eden Madde ve Malzemeler (TGK GTEMM) Yönetmeliği’ne göre; sadece PET ambalaj atıklarının geri

dönüştürülmesi sonucu gıda ile temas eden PET madde ve malzeme üretimine yasal olarak izin verilmiştir. Bu durum sanayiye katma değer sağlamakla birlikte geri dönüştürülmüş malzeme kullanımından kaynaklanan riskleri de beraberinde getirmektedir.

Kullanımı her geçen gün artmakta olan PET gıda ambalajlarından kaynaklanabilecek riskin belirlenmesi amacıyla bu malzemelerden gıdaya geçme ihtimali olan kalıntıların incelenmesi önem arz etmektedir.

Bu çalışma ile sulu, asitli, alkollü ve yağlı olmak üzere birçok sıvı gıdanın ambalajlanmasında piyasada kullanılan PET ambalajların, üretim ve geri dönüşümünden kaynaklanan risklerin belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla piyasadaki toplanan kullanılmamış PET ambalajlarda, spesifik migrasyon (metal, fitalat esterleri, asetaldehit) ve polimerik yapı tayini analizleri yapılarak, sonuçları değerlendirilmiştir.

Anahtar kelimeler: Ambalaj, PET, migrasyon, fitalat, asetaldehit, metal.



INVESTIGATION OF MIGRATION POTENTIAL IN FOOD CONTACT PET PACKAGINGS

SUMMARY

As the last link in the food safety chain, ensuring the safety of materials in contact with food, determination the effect on food quality/safety and identification of the health risks from these materials is necessary for the protection of consumer rights.

Some substances located in the structure and/or added during the production of these materials can migrate to food and reach detrimental amounts for human health. This substance transition to food is defined as ‘migration’ or ‘release’ and it’s tried to be set the limitations with total and specific values internationally for each material group.

Plastic materials are widely used in the food industry due to their technological advantages such as flexibility, durability, lightness, stability, impermeability and easy sterilization. Because of the wide variety of additives used in the production of these materials and their ability to be reused with the recycling process, this can lead to the transition of some unwanted residues in food.

Polyethylene terephthalate (PET) polymer is widely used for the packaging of plastic materials, especially liquid foodstuffs. According to the Plastic Packaging Industry Report 2017 in Turkey, the share of PET packaging is approximately 23% on the production of plastic packaging. In addition to being lightweight, rigid and resistant to impact, PET packages, which is a good gas and moisture barrier, is widely used, especially for beverages. The most important advantage is that it can be fully recycled.

The polycondensation reaction of terephthalic acid and ethylene glycol in the presence of antimony(~90%), germanium or titanium based catalyst is the most common process for PET production. The acetaldehyde, a volatile degradation product that occurs during the PET’s melting process, can be adhered to the side walls of the molded product. Acetaldehyde in packaging material may go into food which will be put into food to create an undesirable bad taste in some foods and beverages.

Phthalate esters are frequently used in the polymer industry for their advantages such as plasticizer effect, heat transfer fluid and high boiling point and low melting point as carriers. Since phthalate esters are not chemically bonded to plastic matrix, they can easily pass through especially oils or oil-rich foods during production and storage. Phthalate esters pose risks for human health because of their endocrine disrupting and toxic effects. In the national regulations accordance with the European Union, for some phthalate esters specific migration limits have been defined.

In our country, only the PET food packaging was allowed to be recycled in 2014 with the regulation in Codex Alimentarius – The Regulation on the Substances and Materials to Contact with Foodstuff. This situation provides added value to the industry as well as brings with the risks arising from the use of recycled materials.

In this study, it was aimed to determine the risks arising from the production and recycling of PET packages used in the packaging of many liquid foods such as

aqueous, acidic, alcoholic and fatty. For this purpose, specific migration analyses (metals, phthalate esters, acetaldehyde) and polymeric structure determination were performed and the results were evaluated in PET packages collected from the market.

Keywords: Packaging, PET, migration, phthalate, acetaldehyde, metal



1. GİRİŞ

Gıda güvenliğinde, gıda ile temas eden madde ve malzemelerin güvenilirliğinin sağlanması, gıda kalitesi ve güvencesinde öneminin saptanması ve bu malzemelerden kaynaklanan sağlık risklerinin tespiti için son derece önemlidir. Gıda ambalajlama sistemleri ile gıda ürünlerini iç ve dış çevreden koruma ihtiyacı ile tüketicinin kullanım kolaylığı ve ürün güvenliği konusundaki beklentileri karşılanabilmelidir.

Plastik malzemeler sahip oldukları esneklik, dayanıklılık, hafiflik, kararlılık, geçirmezlik, kolay sterilizasyon, az malzeme ile daha çok ambalaj üretilebilme ve kolay şekillendirilebilme gibi teknolojik avantajlarından dolayı diğer sanayilerde olduğu gibi gıda sanayiinde de yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bu malzemelerin üretiminde kullanılan katkı maddelerinin çeşitliliği ve geri dönüşüm süreci ile tekrar kullanılabilirliği sebebiyle gıdalara istenmeyen bazı kalıntıların geçişi söz konusu olabilmektedir.

Gıda ile temas eden plastik madde ve malzemelerin; üretimi, işlenmesi ve dağıtılması aşamalarında uyulacak kurallar vardır. Ancak bu madde ve malzemelerin bileşimlerinde yer alan veya üretiminde ilave edilen bazı maddeler gıdaya geçebilmekte ve insan sağlığını risk altında bırakabilmektedir. Bu konu ile ilgili olarak ulusal ve uluslararası limitler getirilmeye çalışılmaktadır. Türk Gıda Kodeksi, “Gıda ile Temas Eden Madde ve Malzemeler Yönetmeliğinde” *“Bu malzemelerden insan sağlığını tehlikeye sokacak veya gıdanın bileşiminde istenmeyen değişimlere neden olacak veya duyuşsal özelliklerinde değişikliğe neden olacak miktarda geçiş olamaz”* ifadesi yer almaktadır.

Gıda sanayiinde kullanım kolaylığı ve ekonomik faydalarından dolayı plastik ambalajlar yoğun olarak kullanılmaktadır. Türkiye’de, Plastik Ambalaj Sektörü 2017 Yılı Raporu’na göre malzeme bazında ambalaj üretimi dağılımında plastik, %37’lik pay ile birinci sıradadır. Plastik malzemeler içerisinde özellikle sıvı gıda maddelerinin ambalajlanmasında, polietilen teraftalat (PET) polimeri yaygın olarak kullanılmaktadır. PET, hammadde bazında plastiklerin %23’ünü oluşturmaktadır. PET ambalajlarla ilgili Türk Gıda Kodeksi Gıda İle Temas Eden Madde Ve Malzemeler

(TGK GTEMM) Yönetmeliği'ne göre; sadece PET ambalaj atıklarının geri dönüştürülmesi sonucu gıda ile temas eden PET ambalaj üretimine yasal olarak izin verilmiştir. Bu durum sanayiye katma değer sağlamakla birlikte geri dönüştürülmüş malzeme kullanımından kaynaklanan riskleri de beraberinde getirmektedir. Kullanımı her geçen gün artmakta olan PET gıda ambalajlarından kaynaklanabilecek riskin belirlenmesi amacıyla bu malzemelerden gıdaya geçme ihtimali olan kalıntıların incelenmesi önem arz etmektedir. Ülkemizde bu konu ile ilgili kapsamlı bir çalışma bulunmaması bu projenin gerekçesini oluşturmaktadır.

Bu çalışma ile PET ambalajların üretim ve geri dönüşümünden kaynaklanabilecek risklerin belirlenmesi amaçlanmış ve bunun için kullanılmamış PET ambalajlarda, spesifik migrasyon analizleri (fitalat esterleri, asetaldehit, metaller), tarama analizleri (GC-MS-HS) ve polimerik yapı tayini analizlerinin yapılması hedeflenmiştir. Sulu, asitli, alkollü ve yağlı sıvı gıdaların ambalajlanmasında kullanılabilecek PET ambalaj örnekleri piyasadan toplanmış, ülkemiz ve uluslararası düzenlemeler dikkate alınarak ISO, EN ve ASTM standartlarına göre analizler yapılmış ve sonuçlar değerlendirilmiştir.

2. LİTERATÜR ÖZETİ

2.1. Gıda Ambalajı Olarak Kullanılan Polimerler

Plastik malzemeler; oda sıcaklığında genel olarak katı halde bulunan, ısı ve basınç uygulanması ile mekanik veya kimyasal yolla yumuşatılıp, kalıplama, haddeleme gibi çeşitli metotlarla şekillendirilebilen ve kalıplanabilen ve bu şekillerini soğuduğunda da muhafaza edebilen, yapay veya doğal, genellikle organik polimerik yapılarıdır. Gıda ambalajı olarak kullanılan başlıca plastikler ile özellikleri Çizelge 2.1’de verilmiştir.

Çizelge 2.1 : Plastik gıda ambalaj türleri, özellikleri, kullanım alanları (Arıkan, 2007).

	LDPE	HDPE	PP	PVC	PET	PS
Gıda ambalaj malzemesi olarak kullanılabilir mi?	Evet	Evet	Evet	Evet	Evet	Evet
Sıcak dolun sıcaklığı (yaklaşık)	80°C	95°C	120°C	Tipine bağlı olarak 50-65°C	Standart 60°C, sabitlenmiş 85°C, tamamen ısıyla sabitleştirilmiş 95°C	Tipine bağlı olarak 60-95°C
Oksijen bariyeri	Çok düşük	Düşük	Düşük	Vasat ile iyi arası	İyi	Düşük
Nem bariyeri	İyi	Mükemmel	Mükemmel	Vasat	Vasat	Düşük
Darbeye mukavemeti	Mükemmel	İyi	Tipine bağlı olarak düşük ile iyi arası	Tipine bağlı olarak düşük ile iyi arası	Mükemmel	Tipine bağlı olarak düşük ile vasat arası
Berraklık	Vasat	Düşük	Tipine bağlı olarak düşük ile iyi arası	İyi	Mükemmel	Tipine bağlı olarak düşük ile mükemmel arası
Başlıca uygulamalar	Yumuşak kapaklar	Şişeler, şişe kapakları ve kapaklar	Tabak ve kaplar, vidalı kapaklar, menteşeli kapaklar, bazı şişeler	Şişeler	Gazlı içecek şişeleri ve diğer şişeler	Yoğurt ve peynir kapları

Plastiklerin; hafif, dayanıklı, ucuz, renksiz, asit, baz ve tuz çözeltilerine karşı dayanıklı oluşları, tekrar kullanılabilirliği, geri dönüştürülebilirliği, kolay işlenebilirliği, şekillendirilebilirliği, üretilirliği gibi avantajları, Dünya'da GTEMM'ler içerisinde yaygın olarak kullanılmalarına neden olmuştur. Bu avantajlarına rağmen plastik malzemelerin bazı dezavantajları da bulunmaktadır. Gaz, nem ve ışık bariyer özellikleri ve sıcaklığa dayanımları düşüktür. Ayrıca plastiklerin üretiminde kullanılan çeşitli katkı maddelerinin zaman içerisinde temas ettiği gıdaya geçebilme riski vardır. Plastikler, metal, kağıt gibi diğer malzeme grupları ile bir arada ve çok katlı yapıda kullanılarak gaz, nem ve ışık bariyeri sağlanmaya çalışılmaktadır. (Dağdelen, 2016)

2.1.1. Gıda ambalajı polimerlerinin sınıflandırılması

Çok sayıda küçük kimyasal grupların (tekrar birimleri) kovalent bağlar ile birbirlerine bağlanması sonucu oluşturduğu büyük makromoleküle polimer denir. Uygun koşullarda monomer olarak adlandırılan küçük moleküller polimerizasyon tepkimesi ile kimyasal bağ yapar ve polimer moleküllerine dönüşürler. Polimer molekülünde yer alan monomer sayısı binlerce olabilir. Bu sayının küçük olduğu düşük molekül ağırlıklı polimerlere oligomer denir. Bu sayının yüksek olduğu ve üst sınır bölgesinde yer alan polimerler için ise genellikle makromolekül ifadesi kullanılmaktadır. Polimerler makromoleküler yapıları nedeni ile üstün özelliklere sahiptir. Örneğin; gerekli mekaniksel özellikler belli bir zincir büyüklüğü üzerinde kazanılmaktadır. (Saçak, 2012).

Polimerler fiziksel ve kimyasal özellikleri bakımından değişik şekillerde sınıflandırılabilir.

1. Orjinlerine göre;

1. Doğal
2. Sentetik

2. Polimer yapılarına göre;

1. Doğrusal
2. Dallanmış
3. Çapraz bağlanmış
4. Ağ yapılı

3. Moleküler paketlenme durumuna göre;

1. Amorf
2. Kristal

4. Termal davranışına göre;

1. Termoplastik
2. Termoset

5. Polimerizasyon mekanizmasına göre;

1. Katılma (addition)
2. Kondenzasyon
3. Halka açılması

6. Tekrarlayan monomer durumuna göre;

1. Homopolimer –tek bir monomer
2. Kopolimer-2 farklı monomer
 1. Rastgele
 2. Ardışık
 3. Blok
 4. Graft (aşılanma)

2.1.2. Gıda ambalajı polimerlerinin sentezi

Polimerlerin sentezi, farklı kimyasal tepkimelerle olur. Bu tepkimeler genel işleyiş mekanizmaları açısından Carothers sınıflandırma sistemine göre;

1. Basamaklı (kondenzasyon) polimerizasyon,
2. Zincir (katılma) polimerizasyonu olmak üzere iki temel polimerizasyon yöntemi altında incelenir. (Kılıç, 2017)

1 . Basamaklı (kondenzasyon) polimerizasyon

Basamaklı polimerizasyonda, önce iki fonksiyonel gruplu monomerler birleşerek dimerler oluşur, monomer dimerle birleşir trimer oluşur ve böyle adım adım polimerin zincir boyu uzayarak makro yapılar oluşur (Stille, 1981). Polimerizasyon ilerlerken, ortamda farklı uzunlukta polimer zincirleri bulunabilir. Bu sebeple zincir sonlarındaki fonksiyonel grupların da kondensasyon verme yeteneklerinin zincir boylarına göre farklılıklar göstereceği düşünülmektedir (Saçak, 2012).

Basamaklı polimerizasyonda, bir monomer çekirdeğine bağlı iki fonksiyonel gruptan, ortamdaki genellikle su gibi küçük bir molekülün uzaklaştığı reaksiyonla polimer meydana gelir. Polimerizasyonda monomerin benzer fonksiyonel gruplar ile aynı reaktiviteye sahip olduğu kabul edilir. Klasik esterleşme, amidleşme, üretiler oluşumu, aromatik süstitüsyon gibi mekanizmalar bu yöntemin temelini oluşturmaktadır ve yüksek mol ağırlıklı polimerlerin elde edilebilmesi için uzun reaksiyon süresi gerekmektedir.

Kondenzasyonda ortamdaki bir molekül çıktığı için, kondenzasyon polimerinin tekrarlayan biriminin katılma formülü ve kimyasal formülü, katılma polimerizasyonundaki gibi monomerin kimyasal formülüyle aynı değildir. Oluşan fonksiyonel gruplar kondenzasyon polimerinin türünde belirleyicidir. Böylece özellikleri birbirinden farklı olan pek çok değişik polimer kondenzasyon polimerizasyonu elde edilebilir. Basamaklı (kondenzasyon) polimerizasyon mekanizmaları altı grupta toplanabilir (Beşergil, 2008).

1. Karbonil katılma – ayrılma reaksiyonları: Doğrudan reaksiyon, moleküler arası alışveriş reaksiyonu, asit klorür veya asit anhidrid reaksiyonu, yüzey-arası kondensasyon reaksiyonu, halka ve zincir oluşumu reaksiyonu

2. Karbonil katılma – süstitüsyon reaksiyonları

3. Nükleofilik süstitüsyon reaksiyonları

4. Çift-bağ katılma reaksiyonları

5. Serbest-radikal bağlanması

6. Aromatik elektrofilik-süstitüsyon reaksiyonları

2. Zincir (katılma) polimerizasyonu reaksiyonları

Zincir polimerizasyonunda monomerler doğrudan birbirine katılarak makromolekül zincirini oluştururlar. Bir polimeri oluşması sırasında birleşen birimler, iki veya daha fazla çeşitli molekül olabileceği gibi aynı moleküller de olabilirler. Çok fazla sayıda monomer birimlerinin katılması sırasında zincirin büyümesinde sorumlu aktif merkez, sadece bir polimer molekülüne bağlı kalmaktadır. Reaksiyonun başlangıcından kısa bir süre sonra, ortamda oldukça az ancak yüksek molekül ağırlıklı polimer ve çok fazla sayıda monomer bulunmaktadır. Reaksiyonun başlangıcında polimer moleküllerin meydana gelmesi ve sistemde monomer ile yüksek molekül ağırlıklı polimer

moleküllerinin haricinde hiçbir ara molekülün olmadığı görülür. Zamanın daha da ilerlemesiyle monomer-polimer dönüşümü artarken oluşan polimer zincirlerin boyu fazla değişmemektedir.

Zincir polimerizasyon reaksiyonları iki grupta toplanabilir:

1. Radikal-zincir reaksiyonları

2. İyonik-zincir reaksiyonları (anyonik polimerizasyon, katyonik polimerizasyon) olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. (Kılıç, 2017)

2.1.3. Polimerlerde kullanılan katkı maddeleri ve gıda güvenliğine etkileri

Gıda ambalaj malzemeleri, gıdayı fiziksel, kimyasal, mikrobiyolojik ve duysal özellikleri bakımından nakliyat, depolama ve evde muhafaza sırasında her türlü dış etmenden en iyi şekilde koruyabilmelidir. Şekil 2.1’de görüldüğü gibi gıda, ambalaj malzemesi ve çevre arasında etkileşimler olabilmektedir.



Şekil 2.1: Ambalaj malzemesi ve çevre arasında etkileşimler (Singh ve Heldman, 2015)

Ambalaj malzemesinin çeşitli özelliklerinin iyileştirilmesinde katkı maddeleri kullanılmakla birlikte bu katkılardan kaynaklanan riskler artmakta ve kullanılan katkıların tanımlanması önem arz etmektedir (Singh ve Heldman, 2015).

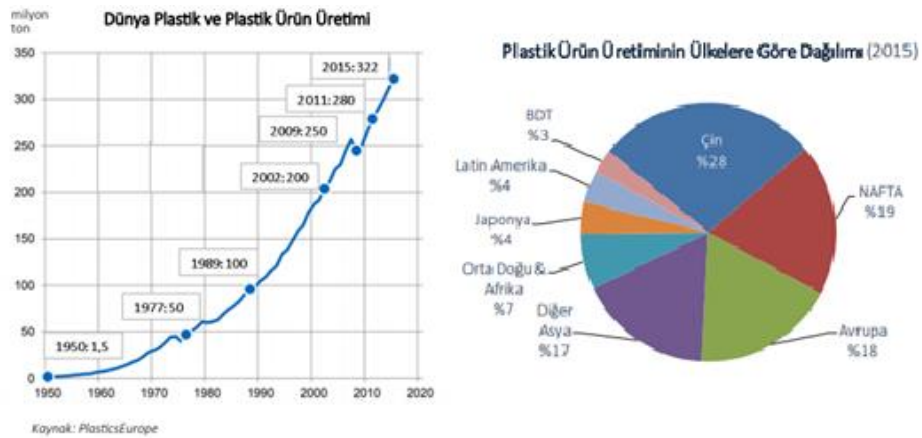
Gıda ile temasta olan birçok plastiğin polimerik yapıda ve yüksek moleküler ağırlıkta, basit bir bileşimi vardır ve gıda maddesine geçme riski düşüktür. Plastik malzemelere eklenen düşük molekül ağırlıklı ambalaj katkıları ile ısıya daha dayanıklı, daha esnek olmaları sağlanmaya çalışılmaktadır. Isıl işlem ve depolama sırasında, düşük molekül ağırlıklı bu bileşenler az miktarda olsa dahi, gıdaya geçerek (migrasyon) insan sağlığı üzerinde risk oluşturabilmektedir (Altuntaş ve diğ., 2014). Plastik materyallerden gıdaya geçebilecek maddeler; başlangıç bileşenleri, monomerler, katalizörler, çözücüler ve antistatikler, antioksidanlar, pigmentler, buğulanmayı önleyici maddeler, kayganlaştırıcılar gibi ambalaj katkılarıdır (Poças ve Hogg, 2007). Buna ilaveten, plastikleştiriciler, statik elektrik önleyiciler, ışık stabilizörleri, optik özellikleri modifiye ediciler, ısıl stabilizörler, yağlama ajanları, bütil hidroksitoluen (BHT) ve antioksidan nitelikteki koruyucu katkı maddeleri ile toluen, adipik asit, hekzan, bütanon 2-etil asetat gibi çözücüler de bu malzemelerden ürüne geçebilmektedir (Sablani ve Rahman, 2007).

Katkı maddeleri işleme kolaylığı, esneklik, oksidatif degradasyon, fotodegradasyon, yanmazlık, duman baskılama, sıcaklık kararlılığı, şeffaflık, buğulanma, mukavemet, bloklaşma önleme, antistatik özellik kazandırma, yüzey özelliklerini ve estetik görünümünü iyileştirme ve maliyeti düşürme gibi birçok fonksiyonun bir veya birkaçını kazandırmak adına kullanılmaktadır (Ackerman ve diğ., 2009).

Polimer malzemelerden gıdaya geçebilecek kalıntılardan bazıları; PC malzemelerden ve teneke kutuların iç yüzeylerinin kaplanmasında kullanılan laklardan geçen **bisfenol türevleri**, naylon mutfak gereçlerinden geçen **primer aromatik aminler (PAA)**, başta PVC malzemeler olmak üzere plastik malzemelerin işlenebilme özelliklerini arttırmak amacıyla kullanılan **fitalat esterleri ve epoksitlenmiş soya yağı (ESBO)**'nın geçişi, esnek ambalajların baskı mürekkeplerinde geçen **fotobaşlatıcıların**, silikon malzemeler yapısından ayrılan **siloksanlar**, polimer malzemelerin üretimlerinde kullanılan katalizör, dolgu maddesi gibi katkıların bileşiminde veya safsızlıklardan gelebilecek **metaller** ve melamin kapların üretiminde kullanılan **melamin** ve **formaldehit** literatürde en yaygın olarak araştırılan kalıntılar olarak karşımıza çıkmaktadır. (Dağdelen, 2016)

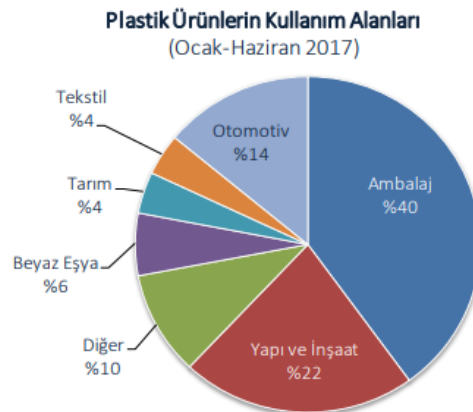
2.1.4. Dünyada ve Türkiye’de gıda ambalajı sektörü

Günlük hayatımızda kullandığımız birçok ürün plastik içeriklidir. Plastikler, doğrudan tüketim amaçlı kullanıma ilaveten, yalıtım, darbelere karşı dayanıklılık, esneklik ve şekil verilebilirlik gibi özelliklere sahip olduğu için özellikle imalat sanayiinde yoğun olarak kullanılmaktadır. Küresel plastik üretiminin 2050 itibarıyla 1,2 milyar tona ulaşacağı tahmin edilmektedir (Şekil 2.2.) 2015 itibarıyla 269 milyon ton düzeyinde gerçekleşen dünya plastik ürün üretiminin dörtte birinden fazlası Çin tarafından gerçekleştirilmektedir.



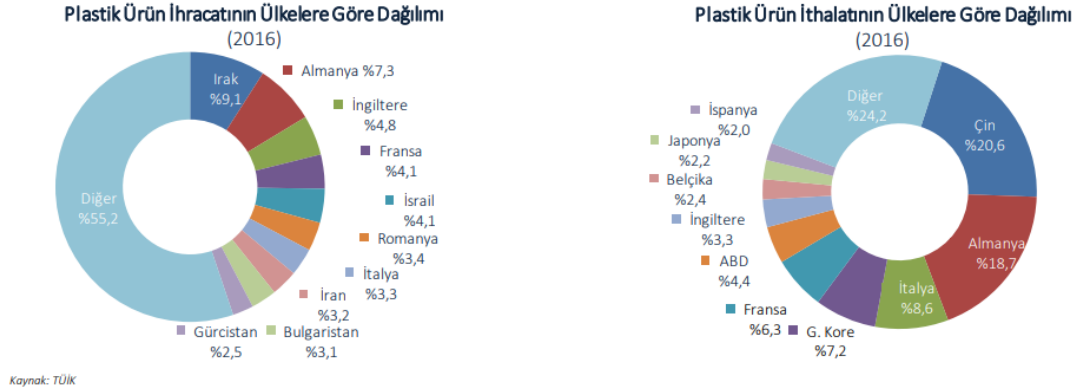
Şekil 2.2 : Dünya Plastik Ürün Üretimi ve Ülkelere Göre Dağılımı (Sezgin, 2017)

Türkiye, plastik üretim kapasitesi bakımından dünyada 7., Avrupa’da ise 2. Sıradadır. Üretimin önemli bir bölümü iç pazarda tüketilmektedir. 2017’nin ilk yarısında üretimin sadece %17’si ihraç edilmiştir. Sektörün hammaddede ithalata bağımlılık düzeyi de %85’tir ve plastik sektörünün en büyük alıcısı %40’lık payıyla ambalaj sektörüdür (Şekil 2.3).



Şekil 2.3 : Plastik ürünlerin kullanım alanları (Sezgin, 2017)

Ambalaj sektörü dış ticaret açığı vermeyen ender sektörlerdendir ve ithalatını 2017'nin ilk altı ayında, değer olarak bir önceki yılın aynı dönemine göre yüzde 8 azaltarak 407 milyon dolar civarında dış ticaret fazlası vermiştir (Şekil 2.4). Bir önceki yılın aynı dönemine göre, ambalaj sektörünün ihracatı ise miktar olarak yüzde 7 artmıştır (Türkiye Ambalaj Sektörü (t.y.)). Çizelge 2.2.'de 2017'nin ilk altı ayında en fazla ihracat yapılan ülkelerin listesi verilmiştir.



Şekil 2.4 : Plastik ürün ihracatının ve ithalatının ülkelere göre dağılımı (Sezgin, 2017)

Çizelge 2.2 : 2017'nin ilk altı ayında en fazla ihracat yapılan ülkeler (Türkiye Ambalaj Sektörü (t.y.))

Ülke	Miktar (ton)	Değer (dolar)
Almanya	48.185	155.367.555
Irak	107.514	144.209.636
İngiltere	62.966	116.485.825
İsrail	50.069	81.731.912
Fransa	29.113	80.441.432
İran	28.933	79.812.074
İtalya	42.968	72.486.727
Hollanda	20.008	62.024.965
ABD	42.777	59.276.068
Bulgaristan	23.462	45.045.337

Küresel pazarda plastik ambalajlara yönelik talep giderek artmaktadır. Özellikle paketli yiyecek ve içecek tüketimindeki artış, plastik ambalaj talebinin de artmasına neden olmaktadır. Kullanılan ambalajların %30'undan fazlasının plastik olduğu gelişmiş ülkelerde bu oranının giderek artması beklenmektedir. Dünya çapında yıllık plastik şişe tüketiminin 2016'da 480 milyar adet iken 2021 itibarıyla 583 milyar adede çıkacağı öngörülmektedir. Dünya şişelenmiş su talebinin yaklaşık %25'i Çin kaynaklıdır.

Plastik ürün kullanımının artacağına yönelik beklentilerin yanı sıra çevreci yaklaşımlar ve insan sağlığını koruyucu tedbirler plastik ürün tüketimini baskılayabilecektir. Fransa’da yapılan bir düzenleme ile 2020 yılından itibaren tek kullanımlık plastik ürünlerin (çatal/bıçak, tabak, bardak vb.) satışının yasaklanması öngörülmektedir. Böylelikle, doğada çözünmesi daha kolay olan ve toksik kalıntı bırakmayan biyoplastik özellikli ürünlerin kullanımının artırılması hedeflenmektedir. Bu tarz çevreci ve insan sağlığına yönelik endişeler karşısında plastik sektörü 3R yaklaşımını benimsemiştir. 3R, Reduce (azalt), Reuse (tekrar kullan) ve Recycle (geri dönüştür) ilkelerinden oluşmaktadır. 2015 yılı itibarıyla küresel ölçekte üretilen plastiğin yalnızca %9’u geri dönüşüme konu olurken, %12’si yakılmış, geri kalanı ise atık olarak toprak ve okyanuslara bırakılmıştır. Bu açıdan atıkların geri dönüşümü sektörün sürdürülebilirliği açısından da önem arz etmektedir.

Yurt içinde de, Ambalaj Atıklarının Kontrolü Yönetmeliği’ne göre, yurt içinde plastik poşetlerin kullanımı yeniden düzenlenecektir. Hedef, “Avrupa Birliği (AB) mevzuatıyla uyumlu olarak alışveriş torbalarının aşırı tüketilmesinin 2025’e kadar azaltılmasıdır.” Yönetmeliğin uygulamaya konması durumunda, 01.01.2019 tarihi itibari ile 15-50 mikron arası kalınlıktaki plastik alışveriş poşetleri ücret karşılığında satılacaktır. Ülke çapında kişi başına kullanılan yıllık torba adedinin 31 Aralık 2019’a kadar 90’ı, 31 Aralık 2025’den itibaren ise 40’ı aşmayacak sayıda kullanılması öngörülmüştür (Sezgin, 2017).

2.2. Gıda Ambalajı Malzemeleri ile İlgili Yasal Düzenlemeler

Gıda ile temas eden madde ve malzemeler (GTEMM)’in güvenilir olması, gıda kalitesi ve güvenliğindeki etkilerinin belirlenmesi ve bu madde ve malzemelerden kaynaklanabilecek tehlikelerin tanımlanması için ülke bazında ve uluslararası alanda birçok düzenleme oluşturulmuş ve riskler belirlenmeye çalışılmıştır (Dağdelen, 2016)

2.2.1. Uluslararası mevzuat

Avrupa Birliği (AB)’nde GTEM’ler **1935/2004/EC** sayılı konsey kararı ile tanımlanmış ve oluşturulan alt düzenlemelerle spesifik olarak her malzeme grubu için tanımlamalar yapılmıştır. 1935/2004/EC sayılı konsey kararında GTEM’ler hakkında tanımlamalar, genel kurallar, etiketleme ve analiz metotları ile ilgili bilgiler yer almaktadır. Malzemeler yapılarına göre 17 gruba ayrılmış (Çizelge 2.3) ve spesifik olarak incelenmesi gerektiği belirtilmiştir (EC, 2004).

Çizelge 2.3 : AB’de 1935/2004/EC sayılı tüzüğe göre GTEMM’lerin sınıflandırılmaları (EC, 2004)

Kullanım alanlarına göre	Yapılarına göre		
1. Ambalaj malzemeleri	1. Tekstil ürünleri	7. Seramik	13. Mantarlar
2. Mutfak araç ve gereçleri	2. Elastomer ve kauçuklar	8. Ahşap	14. Yapıştırıcılar
3. Gıda işleme ekipmanları	3. Parlatici ve kaplamalar	9. Silikon	15. Reçineler
	4. Aktif ve akıllı malzemeler	10. Plastik	16. Metal
	5. Rejenere selüloz film	11. Cam	17. Vakslar
	6. Mürekkepler	12. Kağıt	

(EC) No: 2023/2006 İyi Üretim Uygulamaları Hakkında Avrupa Parlamentosu ve Konseyi Yönetmeliği (EC, 2006a) ile, GTEMM’lerin işleme, üretim ve dağıtım gibi her adımında, iyi üretim uygulamaları (Good Manufacturing Practices – GMP) hakkında kuralları kapsamaktadır. Üretimden sorumlu işletmeler, dokümantasyonu yapılmış ve etkin bir kalite güvence ve kalite kontrol sistemi kurmalıdır. Sistemi uygulamalı ve sisteme uyumlu bir şekilde çalıştığını garantilemelidir. İyi üretim uygulamaları sisteminin uygulamasının kontrolünü, kalite kontrol sistemi içermelidir.

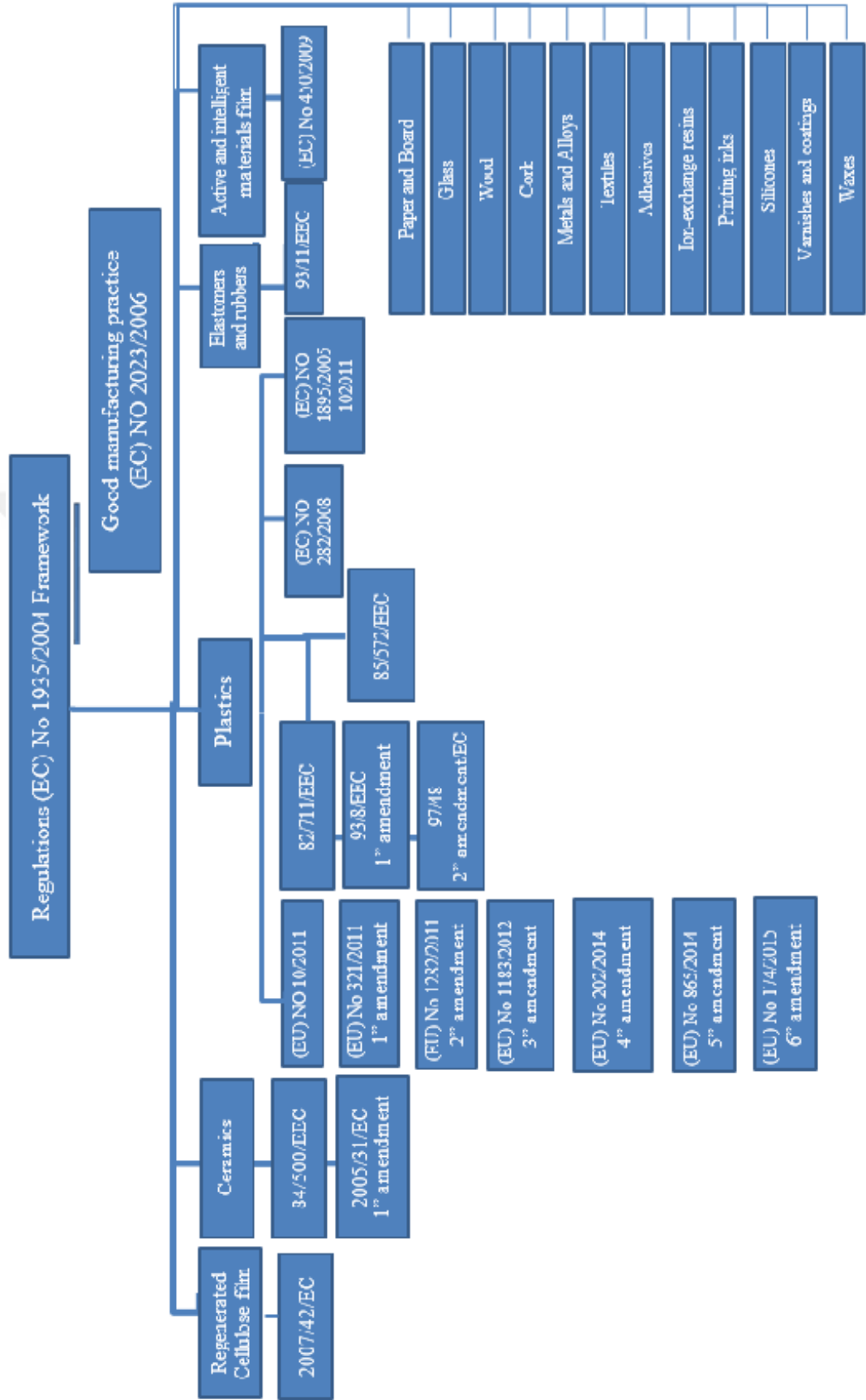
(EU) No 10/2011 Avrupa Parlamentosu ve Konseyi Yönetmeliği (EC, 2006b)’nde; GTEMM’lerde izin verilen bileşiklerin listesi bulunmaktadır. Bu listede monomerler ya da diğer başlangıç bileşikleri, çözücüler haricindeki polimer üretim yardımcıları, renk vericiler dışındaki katkılar, mikrobiyal fermentasyon ile oluşan makromoleküller bulunmaktadır. Bu listeye 2012 yılında EFSA bilimsel komitesinin incelemesiyle 202/2014 numaralı yönetmelik ile iki yeni bileşik daha eklenmiştir. Plastik madde ve malzemelerin üretilmesinde kullanılan plastik tabakaların eldesinde eklenen bileşikler, bu yönetmelikte gösterilen edilen toplam migrasyon ve spesifik migrasyon limiti gibi özellik ve sınırlamalara tabidir.

(EC) No 282/2008 Gıda ile Temas Eden Geri Dönüşümlü Plastik Madde ve Malzemeler Hakkında Avrupa Parlamentosu ve Konseyi Yönetmeliği (EC, 2008) ile geri dönüşümlü plastik madde ve malzemelerin, bu yönetmeliğe göre yetki almış bir geri dönüşüm tesisi ve yönetmelikte belirtilenlere uyumlu bir kalite güvence sistemiyle üretilmesi durumunda piyasaya sunulmasına izin verilmektedir (Altuntaş ve diğ, 2014).

Avrupa Birliği Komisyonu’nca hazırlanmış diğer gıda ile temas eden madde ve malzemelerle ilgili yasal düzenlemelere ait başlıklar aşağıda verildiği şekildedir;

- 2007/42/EC sayılı Gıda ile Temas Eden Yeniden Üretilmiş Selüloz Filmler Hakkında Avrupa Parlamentosu ve Konseyi Direktifi, tekrar üretilmiş selüloz filmin prosesinde kullanılabilen izin verilmiş bileşikleri bu bileşiklerin kullanım limitlerini içermektedir.
- 84/500/EEC Gıda ile Temas Eden Seramikler Hakkında Avrupa Parlamentosu ve Konseyi Direktifi, gıda ile etkileşimde bulunabilecek seramik malzemelerden kurşun ve kadmiyum migrasyonunu ve bununla ilgili kuralları içermektedir.
- (EC) No 450/2009 Gıda ile Temas Eden Aktif ve Akıllı Ambalaj Madde ve Malzemelerle İlgili Avrupa Parlamentosu ve Konseyi Yönetmeliği,
- 93/11/EEC Gıda ile Temas Eden Kauçuk Biberon Memesinden N-nitrozamin ve N-nitrozlaşabilen Bileşiklerin Geçişi ile İlgili Avrupa Parlamentosu ve Konseyi Direktifi,
- (EC) No 1895/2005 GTEMMLerdeki Belirli Epoksi Türevlerinin Kullanımındaki Kısıtlamalar ile İlgili Avrupa Parlamentosu ve Konseyi Yönetmeliği,
- 2010/81/EU Gıda ile Temas Eden Aktif Bileşik 2-Fenilfenolün Kullanımı Hakkında Avrupa Parlamentosu ve Konseyi Direktifi,
- 78/142/EEC Vinil Klorid Monomer ile İlgili Avrupa Parlamentosu ve Konseyi Direktifi

Şekil 2.5'te GTEMML ile ilgili AB'de yayınlanmış yasal düzenlemeler alt düzenlemelerle birlikte herbir malzeme grubu için verilmiştir.



Şekil 2.5 : GTEM ile ilgili AB’de yayınlanmış yasal düzenlemeler (GTEM, 2018)

Ambalaj Malzemesinden geçen kalıntılar Avrupa Bilimsel Gıda Komitesi (SCF) ve Dünya Uzmanlar Komitesi (JECFA) ile kabul edilmiş tolere edilebilen günlük alım miktarına göre sınırlandırılmıştır. Buna göre 60 kg ağırlığındaki bir kişi ömrü boyunca her gün müsaade edilen üst miktarda söz konusu madde içeren malzemeyle paketlenmiş 1 kg gıda tükettiği düşünülerek hesaplanmaktadır. Bu hesaplamalar doğrultusunda, ambalajlamada kullanılan farklı malzeme grupları için toplam migrasyon ve spesifik migrasyon için sınır değerler belirlenmeye çalışılmıştır. AB’de bu sınırlamaların değerlendirilmesinde düşük (<0,05 mg/kg), orta (0,05-5 mg/kg) ve yüksek (5-60 mg/kg) olarak 3 seviye kullanılmaktadır (EC, 2004; EFSA, 2008b; EC, 2011b). Çizelge 2.4’da gıda ambalaj malzemelerinde bulunan muhtemel migrantların bazıları ve bunlarla ilgili yasal limitler verilmiştir.

Çizelge 2.4 : Gıda ambalajlarında bulunması olası bazı migrantlar ve yasal limitleri (TGK, 2013a).

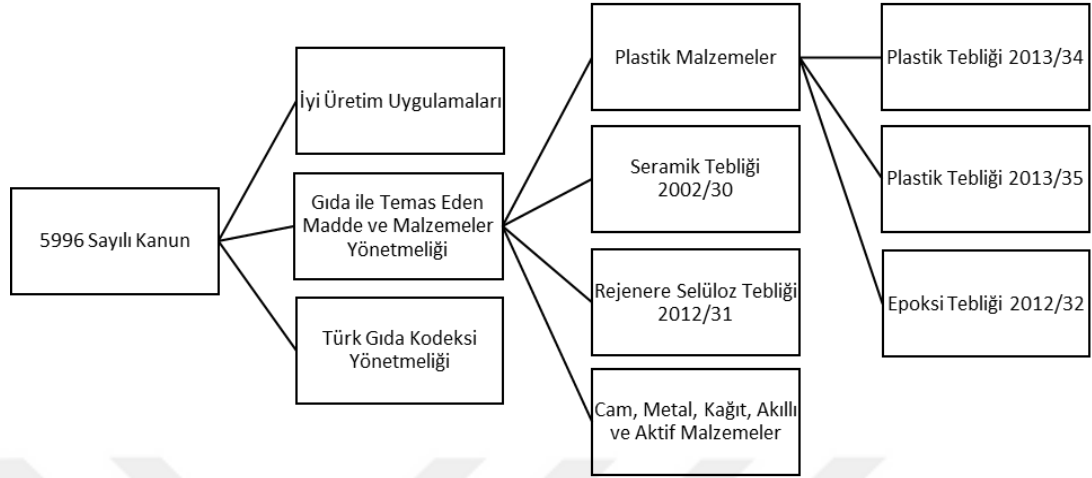
Migrant	Migrasyon Kaynağı	Gıdadaki Limit (SML)(mg/kg)
Melamin	Plastikler	30
Primer aromatik aminler(PAA)	Yapıştırıcılar	<0,01
Formaldehit	Kuru sert reçineler	15
Dibütilfitalat (DBP)	Plastikleştiriciler, katkılar, yapıştırıcılar	0,3
Diisobütilfitalat (DIBP)	Plastikleştirici, yapıştırma elemanları	1,0
Di(2-etilhegzil) fitalat (DEHP)	Yapıştırıcılar, köpük gidericiler	1,5
Benzilbütilfitalat (BBP)	Yüksek erime noktalı yapıştırıcılar	30
Diisonilfitalat (DINP)		9
Diisodecylfitalat (DIDP)		9
2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propane bis(2,3-epoxypropyl) ether	Epoksi reçineler	9
2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propane	Polikarbonat, epoksi reçineler	0,6

*SML: Spesifik Migrasyon Limiti

2.2.2. Ulusal mevzuat

Ülkemizde 5996 sayılı Veteriner Hizmetleri, Bitki Sağlığı, Gıda ve Yem Kanunu’nda GTHB’nın GTEMM’lerle ilgili sorumlulukları belirtilir. Bu kanunda GTEMM’ler; “Gıda maddeleri ile temasta bulunan veya bulunmak üzere üretilen her türlü madde ve malzeme” olarak tanımlanmaktadır (Veteriner Hizmetleri Bitki Sağlığı Gıda ve

Yem Kanunu, 2010). Bu kanun kapsamında çıkarılmış yönetmelik ile tebliğler Şekil 2.6'da gösterildiği gibi GTEMM'lerle ilgili yasal düzenlemeler yapılmıştır.



Şekil 2.6 : GTEMM ile ilgili Türkiye'deki yasal düzenlemeler.

1935/2004/EC sayılı Gıda ile Temas Eden Madde ve Malzemeler Hakkında Avrupa Parlamentosu ve Konseyi Yönetmeliği ile uyumlu olarak hazırlanan, 28157 sayı ve 29.12.2011 tarihli Türk Gıda Kodeksi Gıda ile Temas Eden Madde ve Malzemeler Yönetmeliği (TGK, 2011), gıda ile temas eden ya da etmesi düşünülen son hali verilmiş bütün ambalaj madde ve malzemelerini içermektedir. Bu yönetmelikte; gıda ile temas eden madde ve malzeme grupları için özel gereklilikler, genel gereklilikler, aktif ve akıllı ambalaj madde ve malzemeler için özel gereklilikler, etiketleme, izlenebilirlik, uygunluk beyanı, numune alma ve analiz metotları ve koruma tedbirleri gibi kısımlar bulunmaktadır.

28373 sayı ve 03.08.2012 tarihli Türk Gıda Kodeksi Gıda ile Temas Eden Madde ve Malzeme Üreten İşletmeleri Kayıt İşlemleri ile İyi Üretim Uygulamalarına Dair Yönetmelik (TGK, 2012), 2023/2006/ EC Avrupa Birliği Komisyon Tüzüğüne paralel olarak hazırlanmıştır ve GTEMM'lerin üretim, işleme, nakliye, depolama ve tüketiciye sunulması sırasında iyi üretim uygulamalarını ve GTEMM'lerin üretimini gerçekleştiren işletmelerin konuyla ilgili bakanlığa kaydına dair düzenlemeleri içermektedir.

28710 sayı ve 17.07.2013 tarihli TGK Gıda ile Temas Eden Plastik Madde ve Malzemeler Tebliği (Tebliğ No:2013 / 34) (TGK, 2013a)'ya göre, bütünüyle plastikten meydana gelen madde ve malzemeleri, baskılı veya kaplama malzemesi ile kaplanmış madde ve malzemeleri, çok katmanlı plastik madde ve malzemeleri, çok katmanlı-

çoklu malzeme yapısındaki madde ve malzemelerdeki plastik katmanları, kapak ve kapatmada kullanılan contaların yapıldığı plastik katmanlar veya plastik kaplamalar ve iki veya daha fazla katmandan oluşan farklı malzemelerden meydana gelen kapak ve kapatma elemanlarındaki plastik katmanlar veya plastik kaplamaları içermektedir. GTEMME'lerin üretiminde, bu tebliğin ekler kısmında bulunan 'Kullanımına İzin Verilen Maddeler Listesi' ndeki maddeler kullanılabilir. Gıda ile temas eden plastik madde ve malzemelerin üretiminde kullanılan maddelerin toplam migrasyon ve spesifik migrasyon limitleri ile ilgili genel ve özel kısıtlamalara bu tebliğin eklerinde yer verilmektedir.

17 Temmuz 2013 tarihinde yayınlanan 28710 sayılı TKG Gıda ile Temas Eden Plastik Madde ve Malzemelerin Bileşenlerinin Migrasyon Testinde Kullanılan Gıda Benzerleri Listesi (Tebliğ No:2013/35) (TKG, 2013b)'de, malzemelerin bileşenlerinin migrasyon analizinde kullanılan gıda benzerleri listesi, gıda benzerlerinin konsantrasyonları, özel bir gıda maddesi grubu ya da tek bir gıda maddesiyle temasta bulunan plastik maddelere ilişkin bilgiler yer almaktadır.

05 Nisan 2018 tarihinde yayınlanan 30382 sayılı TKG GTEMME'lere Dair Yönetmelik'te ise, gıda ile dolaylı olarak ya da doğrudan temas eden veya temas etmesi muhtemel madde ve malzemelerle ilgili yapılan son güncellemeler yer almaktadır.

2.3. Ambalaj Malzemesi ile Gıda Arasındaki Etkileşimler

2.3.1. Migrasyon (Göç)

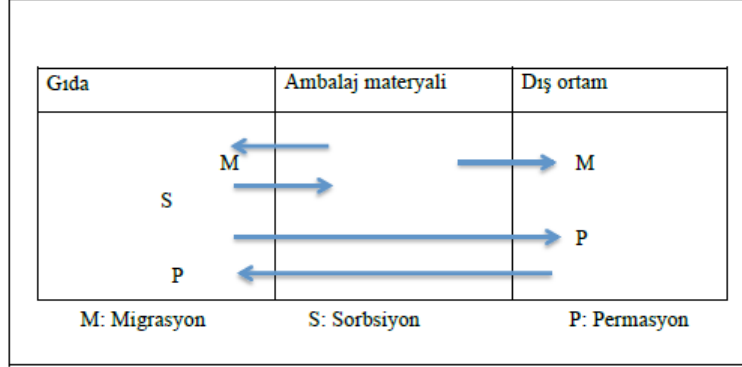
Ambalaj malzemesi, gıdanın özelliği, ambalajlama ve muhafaza sıcaklığı, gıdanın depolandığı süre ve UV ışığa maruziyet gibi faktörlerle bağlı olarak gıda ambalajı gıda ile arasında etkileşim olabilmektedir. Bu sebeple, ambalaj malzemesinin muhafaza ettiği ürüne bulaşmalar olmakta ve bu durum migrasyon adı ile tanımlanmaktadır. (Muncke, 2009).

Hernandez ve Giacın, çevre, ambalaj materyali ve gıda maddesi arasında farklı etkileşimler olabileceğini ve bunların genel olarak permasyon, sorpsiyon ve migrasyon olarak adlandırılacağını belirtmişlerdir. Bu etkileşimler literatürde yer alan bazı tanımlamalara göre aşağıdaki gibi tarif edilmiştir (Altuntaş, 2014).

- **Migrasyon;** gıda ambalaj malzemesinden düşük molekül ağırlığına sahip bileşenlerin gıdaya geçişidir.

- **Sorpsiyon;** gıda malzemesindeki moleküllerin ambalaj malzemesine geçişidir. Gıda bileşenlerinin ambalaj tarafından bir bakıma tutulmasıdır.
- **Permasyon** ise dış ortamdan ambalaj içerisindeki gıdaya veya gıdadan doğrudan dış ortama moleküllerin geçişidir.

Şekil 2.7.'de çevre, ambalaj malzemesi ve gıda arasındaki olası etkileşimler gösterilmektedir.

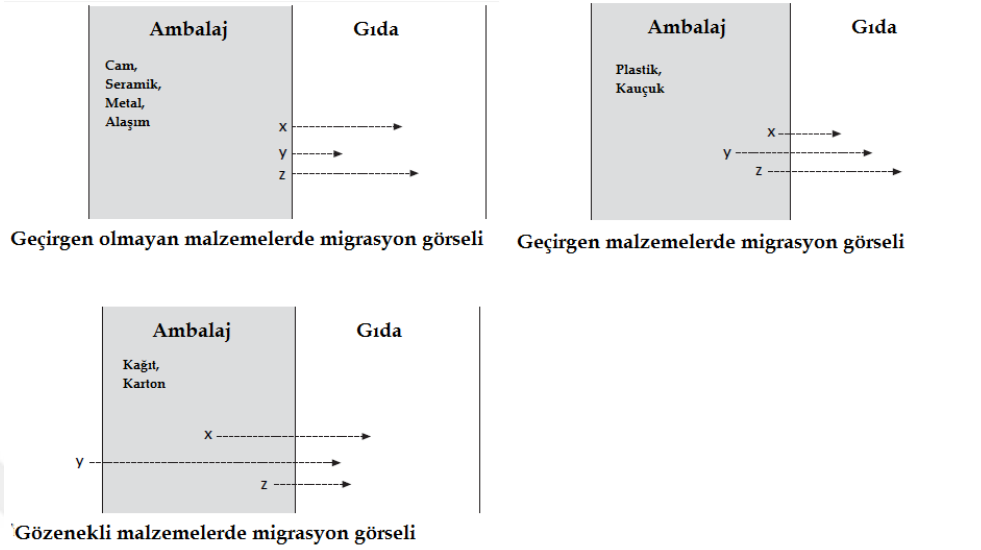


Şekil 2.7 : Migrasyon, sorpsiyon ve permasyonda görülen geçişler (Altuntaş, 2014).

Gıda ambalaj malzemesinden gıdaya kimyasal maddelerin ve bileşenlerinin geçişi istenmeyen bir durumdur. Fakat bu etkileşimin tamamen engellenebilmesi mümkün değildir. Ambalaj bileşenlerinin gıda maddesine migrasyonu üç başlıkta incelenmektedir. Bu noktada difüzyon katsayıları dikkate alınmaktadır. Birinci durumda, migrasyon faktörü neredeyse sıfırdır ve çok az geçiş olur. İkinci durum, rastgele migrasyon olarak isimlendirilir. Gıda ambalaj malzemesinin şekline ve süreye bağlı değildir. Difüzyon faktörü sabit kabul edilir. Üçüncü durumda ise gıda ve gıda ambalajı arasındaki etkileşim neticesinde geçiş sürekli olarak değişmektedir. Bu durum ise, 'leaching-katıdan özütlenme' olarak adlandırılmaktadır (Gnanasekharan, 1997).

Herhangi bir gıdanın ambalajlanmasıyla, gıda, ambalaj ve çevre arasında çeşitli etkileşimler gözlenmektedir. Birbirleriyle etkileşim halinde buldukları belirli bir süre zarfında madde geçişleri olabilmektedir. Çoğu kez karşılıklı olan bu etkileşimler bağlamında, hem ambalaj malzemesinden gıdaya hem de gıdadan ambalaj malzemesine madde göçleri olmaktadır (Şekil 2.8). Bu göçler bazı kimyasal reaksiyonlar eşliğinde olabileceği gibi tek başına da meydana gelebilmektedir. Sonuçta gıda maddesinin kalitesi bozulabilmekte, ambalajın bazı özellikleri geçen maddenin özelliğine ve miktarına bağlı olarak değişebilmekte ve hatta ambalaj koruyucu

işlevlerini yitirebilmektedir. Bu madde geçişi polimer esaslı malzemelerde **migrasyon** (**migration**), metal malzemelerde ise **salınım** (**release**) olarak tanımlanmaktadır (Üçüncü, 2007; EDQM, 2013).



Şekil 2.8 : Geçirgen olmayan, geçirgen ve gözenekli malzemelerde migrasyon görselleri (Castle, 2007).

Gıda ile temas eden yüzeylerle ilgili listeler ve uygulamalar son derece ayrıntılı ve sınırlayıcı olarak ortaya konmuş olsa da, temel yaklaşım, gıda ile temas eden yüzeylerdeki olumsuzluk ve risklerin ambalaj teknolojisi ve üretimdeki önlemler ile kontrol altına alınması ilkesidir. Gıda-ambalaj ilişkisinin kontrolünün ve güvenliğinin sağlanması için en güvenilir yöntem migrasyon testleridir (Üçüncü, 2007).

Gerçek gıdaların analiz için kompleks yapıda olmasından dolayı ambalaj malzemelerinde migrasyon analizlerinde gıdanın yerini tutan simulant olarak adlandırılan gıda benzerleri kullanılır. Gıda benzerlerinin bileşimlerinin bilinmesinden sebebi ile daha güvenilir ve doğru sonuçlar alınması açısından önemlidir. Ambalaj malzemelerinden bulaşan kalıntıları ekstrakte edebilme özelliğine sahip sıvı ve katı maddeler migrasyon analizlerinde gıda benzeri olarak kullanılabilir (Tiggelman, 2012).

Farklı özellikteki gıda gruplarını test edebilmek adına farklı özellikte gıda benzerleri bulunmaktadır ve (EU) No. 10/2011 ve TGK (Tebliğ No:2013/35)'te bu gıda benzerleri ile ilgili bilgilere yer verilmektedir.

Migrasyon analizlerinin laboratuvar çalışması ile yapılmasının yerine uygun matematiksel modellemeler geçebilmektedir. Gıda ambalajından gıda benzerlerine

bulaşanların ve katkıların geçişini gösteren modeller işletmeler ve yasa koyucular için önemli göstergelerdir (Helmroth ve diğ, 2002). Polimerlerden gıdaya kimyasal maddelerin difüzyonu ambalaj filmi ve gıdadaki kimyasal maddelerin konsantrasyonuna, gıdanın yapısına, sıcaklığa ve temas süresine bağlıdır. Polimerden gıdaya olan migrasyon süreci 4 temel basamaktan oluşur. Bunlar polimerden kimyasal bileşiklerin difüzyonu, polimer yüzeyden difüze olmuş moleküllerin uzaklaşması, plastik-gıda etkileşimi ile bileşiklerin bağlanması ve bileşiklerin gıdaya salınmasıdır. (Üçüncü, 2007; Pringer, 2007; Bhunia ve diğ, 2013).

Fick Kanunu'nda difüzyon matematiğiyle kimyasalların geçişi ifade edilmektedir. Bu geçiş bir difüzyon işlemidir ve kinetik ve termodinamik kontrole dayalı olarak açıklanabilmektedir. Matematiksel eşitlik difüzyonu, sıcaklık, süre, materyaldeki kimyasalların miktarı, materyalin kalınlığı, dağılıma ve yayılma katsayılarının bir fonksiyonu ile ifade göstermektedir. Çözünürlük ve yayılma katsayısı gibi termodinamik faktörler geçen maddenin denge dağılımı hakkında fikir verir. Difüzyon katsayısı gibi kinetik faktörler migrasyon hızını gösterir (Castle, 2007). Polimer filmlerden gıdaya migrasyon Fick'in 2. Yasası ile denklem 2.1 ve 2.2'ye göre açıklanmaktadır.

$$J \cdot t = \frac{m_t}{A} = 2 \cdot C_{P0} \cdot \left(\frac{\beta}{1 + \beta} \right) \cdot \left(\frac{D_p \cdot t}{\pi} \right)^{1/2} \quad (2.1)$$

$$\beta = \left(\frac{1}{K} \right) \cdot \left(\frac{D_F}{D_P} \right)^{1/2} \quad (2.2)$$

Denklem 2.1 ve 2.2'de;

m_t : Gıda içine t sürede göç eden madde miktarını

A : Filmin yüzey alanını

C_{P0} : Göç eden maddenin polimerdeki başlangıç konsantrasyonunu

D_F : Gıdadaki difüzyon katsayısını

D_P : Polimerdeki difüzyon katsayısını

K : Partisyon katsayısı; polimerdeki konsantrasyonun gıdadaki konsantrasyona oranını ifade eder.

Çoğu kez D_F , D_P 'den çok daha büyük olup $\beta \gg 1$ dir ve göç polimerdeki migrantın yavaş difüzyonuyla kontrol edilmektedir. Eğer plastifiyan içeren bir polimerle ambalajlanmış gıdada D_P ile D_F birbirine yakın büyüklükte iseler ve aynı zamanda K çok büyük ise (örneğin yağsız gıdalar), yani partiyon polimerdeki migranttan yana ise ($\beta \ll 1$), o zaman migrasyon gıdanın raf ömrü boyunca düşük düzeyde kalabilmektedir. Buna karşın eğer partiyon, maddenin gıdaya geçmesinden yana ise; yani K küçük ve $\beta \gg 1$ olduğunda yüksek düzeyde migrasyon olmaktadır. Örneğin, plastifiye edici madde içeren polimerlerle ambalajlanmış yağlı gıdalarla, polimerdeki katkı maddeleri gıdaya göç etme eğilimindedirler. Bu nedenle 2.1 denkleminin anlaşılabilmesi birbirleriyle uyumsuz ambalaj malzemesi kombinasyonlarının kullanılmasına ve dolayısıyla gıda yasalarına aykırı davranılmasına yol açmaktadır (Üçüncü, 2007; Pringer, 2007).

2.3.2. Migrasyon üzerinde etkili faktörler

Gıda ile temas eden madde ve malzemelerden gıdaya migrasyon hızını ve miktarını belirleyen birçok etken vardır. Ambalaj malzemesinin gıda ile doğrudan veya dolaylı olarak ile temas etmesi, gıda ile temas eden materyalin kalınlık, geçirgenlik gibi özellikleri, geçen maddenin kimyasal yapısı ve konsantrasyonu, ambalaj malzemesinin temas ettiği bileşenler, temasta kaldığı süre ve temas sıcaklığı migrasyonu etkileyen faktörlerdir. Şekil 2.9'da migrasyonu etkileyen faktörler özetlenmiştir.



Şekil 2.9 : Migrasyonu etkileyen faktörler (Dağdelen, 2016).

Sözü edilen etmenleri tamamı düşünülduğünde, gıda ile temas eden madde ve malzemelerin üretiminde kesinlikle sağlık açısından risk teşkil edebilecek katkı ve hammaddeler kullanılmamalıdır. Süreç içinde ambalajın niteliğinde meydana gelebilecek değişimler, gıda maddesinde de istenmeyen değişimlere neden olabilmekte gıdanın kalitesi bozulabilmektedir.

Gıda güvenliği için, migrasyon ile alakalı olarak duyulan kaygılar, gıda ambalajları ile ilgili katı yasal düzenlenmeler getirilmesini zorunlu kılmıştır. (Krochta, 2007). Avrupa Komisyonu (EC) tarafından, ambalaj malzemesi üretimi sırasında kullanılan çok çeşitli monomer ve katkı maddeleri bulaşı kaynağı olarak listelenmiş ve bu kontaminantlarla ilgili test metodları belirlenmiştir (Sablani ve Rahman, 2007; Heckman, 2005).

2.3.3. Ambalaj malzemelerinden gıdalara geçebilecek kimyasal maddeler

Lau ve Wong'a göre Migrasyon ile ilgili olarak dikkat edilmesi gereken konuları birkaç başlık halinde inceleyecek olursak;

- Gıda ambalajından gelen bulaşanların en çok vücuda alım limitlerinin belirlenerek, sağlık açısından öneminin dikkate alınması,
- Gıda ile etkileşimdeki ambalaj malzemesinde bulunması muhtemel maddelerin belirlenmesi,
- Gıda ile temas eden ambalaj malzemesinde bulunan katkı ve monomer gibi maddelerin migrasyon durumlarının ve ne miktarda olduğunun bilinmesi,
- Bulaşanların gıdaya geçişini belirleyen faktörlerin anlaşılması şeklinde sıralayabiliriz (Altuntaş, 2014).

Karen ve diğ.'ne göre Avrupa Birliği ülkelerinde GTEMM'lerde yapılmakta olan analizlerde incelenen bileşenleri gruplandırdığımızda genel olarak aşağıda yer alan başlıklara değinebiliriz;

- **Formaldehit;** gıda ile temas eden kağıt ve karton esaslı malzemelerde aranmaktadır.
- **Fitalat ve aromatik amin bileşikleri;** plastik esaslı mutfak gereçleri, streç-film ve bebek ürünleri gibi plastiklerden üretilmiş gıda ile temas eden malzemelerde incelenmektedir.
- **BADGE;** Teneke kutuların iç kaplamasında kullanılmakta ve migrasyon riski bulunmaktadır.

- **Bisfenol A**; Polikarbonat esaslı şişelerde incelenmektedir.
- **Melamin**; Melamin esaslı gıda ile temas eden malzemelerde bakılmaktadır.
- **Kurşun ve kadmiyum**; Seramik esaslı malzemelerde kurşun ve kadmiyum geçişinin tayini araştırılmaktadır.
- **ESBO (Epoxidized soybean oil) bileşikleri**; Özellikle kavonoz kapakları için riski incelenmektedir (Altuntaş, 2014).

Gıda ambalaj malzemelerinde kullanılmakta olan boya ve mürekkepler araştırılmakta olan önemli bir konudur. GTEMM'lerden geçen ağır metaller de incelenmektedir. Gıda ambalajı olarak kullanılacak bir malzemenin risk taşıyan bir katkı ile üretilmemiş olması, geçiş olsa dahi limit değerleri aşmamamsı son derece önemlidir. Ayrıca ambalaj maddelerinden gıdalara geçen 2,2-bis(4-hidroksifenil) propan (BPA), fitalat esterleri, alkil fenol, ve di (2-etilhekzil) adipat gibi katkı ve bileşenler, sağlık riski taşımaktadır. Yoğun olarak kullanılan hazır gıda ambalajlarından olabilecek geçişlerin belirlenmesi toplam ve spesifik migrasyon analizleri ile yapılabilmektedir (Fasano ve diğ., 2012).

Katkı maddelerinin spesifik olarak tanımlanmasında kromatografik yöntemler (ince tabaka kromatografisi (TLC), sıvı kromatografi (LC) ve gaz kromatografisi (GC)) ve spektroskopik yöntemler (UV-Vis spektrofotometre, FT-IR, X-ışınlı flouresans spektroskopisi (XRF), indüktif eşlenmiş plazma (ICP-MS) ve atomik absorpsiyon spektrofotometresi (AAS)) cihazları kullanılmaktadır (Saçak, 2012; Yılmaz ve Seyhan, 2012).

2.4. PET Gıda Ambalajları

2.4.1. PET ambalajlar ve kullanım alanları

Polietilen terafitalat ilk olarak 1941 yılında British Calico Printers Şirketi tarafından geliştirilmiştir. İlk kullanım alanı sentetik elyaf üretimi olan PET'in gıda sanayiinde kullanımı gün geçtikçe artmaktadır. Şişe olarak kullanılmaya başlanmasıyla önemi daha da artmıştır. (Kızılırmak Esmer, 2003).

PET polyester ailesine ait termoplastik bir malzemedir ve ambalaj sanayinde plastik ambalajlar içinde %23'lük pay ile önemli bir kullanım alanına sahiptir.

Gördüğü ısı işleme göre, yarı-kristal (opak ve beyaz) ve amorf (şeffaf) malzeme olarak elde edilebilir. Kullanımdaki en önemli avantajı, tamamının geri dönüşebilmesidir. Kalınlığına bağlı olarak PET ambalajlar yarı-rijit (yarı-sert) veya

rijit (sert) olabilir. Doğal hali renksiz ve şeffaftır. Çok hafif ve darbe dayanımı yüksektir. İyi bir gaz ve nem bariyeri olan PET ambalajlar, özellikle meşrubatlar için yaygın olarak kullanılmaktadır (Ambalaj (t.y.)).

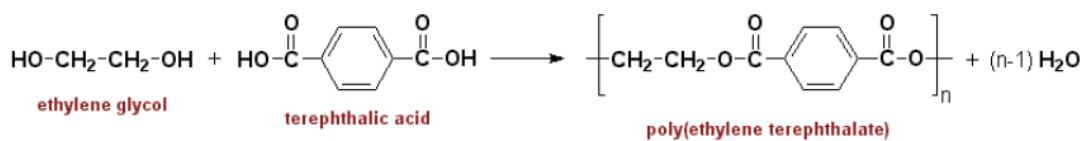
PET, malzeme özelliklerinin yanı sıra aynı dolun hacmindeki cam şişelerle karşılaştırıldığında, kırılma olmaması ve çok düşük gramajlı olması nedeniyle, cam ambalajların yerini almıştır. Günümüzde, PET şişeler alkolsüz içecekler, maden suyu, enerji içecekleri, buzlu çaylar, bira, şarap ve meyve suları gibi içecekler için kullanılmaktadır (Welle, 2011).

PET'in kopma, gerilme ve çekme direnci çok yüksektir. Su buharı, aroma, oksijen ve yağ geçirmeme özellikleri iyidir. Kolay aşınmaz. Son derece şeffaftır. Nitekim 20°C'de ve %85 bağıl nemli koşullarda 100 µm kalınlıktaki malzemenin su buharı geçirgenliği 2 g/m² gün; oksijen geçirgenliği ise yaklaşık 9,6 cm³/m² gün bar'dır. Kullanım sıcaklık aralığı -50°C +150°C'dir. Ancak üretimdeki bazı küçük değişikliklerle bu değerler -60°C ile +180°C'ye ulaştırılabilmektedir. PET ambalajlar, baskı, laminasyon, metalizasyon uygulamalarında ve otomatik ambalajlama yapan makine sistemlerinde kullanılabilir. Gaz geçirgenliğinin düşük olması, şeffaf ve darbe dayanımının iyi olması su ve gazlı içeceklerin ambalajlanmasında kullanımını sağlamıştır. Ayrıca PET ile kaplanmış karton malzemelerden 220°C'ye kadar dayanabilen ve fırında kullanılmak üzere pişirme kapları üretilmektedir. Alüminyum folyonun muadili olarak yaklaşık 260°C olan erime noktası ile PET folyolar da kızartma folyosu olarak kullanılabilir. Isıl işlem ile şekillendirilen kaplar üretilmek suretiyle mikrodalga fırınlarda da kullanım avantajı sağlamaktadır. (Üçüncü, 2007).

2.4.2. PET ambalajların üretimi

PET üretmek için en yaygın proses tereftalik asit ve etilen glikolün antimon, germanyum veya titanyum esaslı bir katalizör varlığında polikondensasyon reaksiyonudur.

Şekil 2.10'da polietilen tereftalat'ın polimerizasyon reaksiyonu görülmektedir.



Şekil 2.10 : Polietilen tereftalat'ın polimerizasyonu (PET, 2017).

PET'in üretimi yaygın olarak dört adımda gerçekleştirilir.

1. Doğrudan ya da trans esterifikasyon adımı
2. Ön polimerizasyon
3. Eriyik polikondenzasyonu
4. Katı hal polikondenzasyonu

İlk adımda; saflaştırılmış haldeki tereftalik asit etilen glikolle reaksiyona girer ve bis-(2-hidroksietil tereftalat) monomeri oluşur. Yan ürün olarak su açığa çıkar. Üretimde dimetil tereftalat kullanılması durumunda ise trans esterifikasyon prosesi gerçekleşir. Böylelikle dimetil tereftalatın etilen glikolle reaksiyonu sonucunda yine bis - (2 - hidroksietil tereftalat) oluşur, fakat yan ürün metanoldür (Kızıllırmak Esmer, 2013).

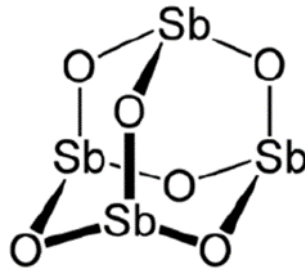
İkinci basamakta, bis - (2 - hidroksietil tereftalat) monomerinin 30 polimerizasyon derecesine kadar polimerizasyonu olur. Üçüncü aşama olan eriyik polikondenzasyonu adımı polimer, amorf PET üretebilmek için sıvı olarak polimerize edilir. Eriyiğin viskozitesi oldukça yükselir ve polimerizasyon derecesi 100 civarındadır. Son adımda ise; katı hal polikondenzasyonu prosesine maruz bırakılarak, beyaz-opak granüller halinde, polimerizasyonu derecesi 150'nin üzerinde, kalıplanmaya uygun PET hammaddesi elde edilir (Kızıllırmak Esmer, 2013).

Eriyik polikondenzasyonu prosesiyle elyaf ve film uygulamalarında kullanılacak düşük intrinsik viskozite (IV)'li PET (0.5-0.6 dL/g) üretmek mümkündür. Ancak tek yönlü gerdirilmiş şişe üretiminde kullanılması istenen PET için gerekli intrinsik viskozite 0.7-0.8 dL/g gibi daha yüksek değerdedir. Meydana gelebilecek ısıl bozunma reaksiyonları ve yüksek viskoziteli eriyikten etilen glikolün uzaklaştırılmasındaki zorluktan dolayı yüksek intrinsik viskoziteli PET'i eriyik fazında polimerize etmek zordur (Kim ve Jabarin, 2003). Bu nedenle şişe yapımında kullanılacak olan PET, bozunma reaksiyonlarının baskılandığı katı hal polikondenzasyonu prosesiyle üretilir (Al Ghatta ve diğ, 1997).

Polimerin camsı geçiş sıcaklığının üzerinde fakat erime noktasının altında bir yaklaşık olarak 200-240°C civarında sıcaklıkta ısıtılmasıyla gerçekleşen katı hal polikondenzasyonu ile polimer yoğunlaştırılır ve molekül ağırlığında artış olur (Chang ve diğ, 1983).

Etilen glikol ve su gibi oluşan ikincil ürünler vakum uygulaması veya inert gaz püskürtülerek, asetaldehit gibi bozunma ürünleri difüzyon işlemi uygulanarak uzaklaştırılabilir (Kim ve Jabarin, 2003; Chang ve diğ, 1983). Jabarin ve Lofgren (1986) çalışmalarında, katı hal polikondensasyonu prosesi ile, daha düşük sıcaklık uygulamasının PET malzemedeki asetaldehitin azaltılmasında verimli olduğunu açıklamışlardır. Üstelik, katı hal polikondensasyonu ile sağlanan daha yüksek polimerizasyon derecesi yüksek molekül ağırlıklarına ulaşabilmeyi ve ambalajda kalite artışını birlikte getirmektedir.

Antimon katalizörü yüksek katalitik aktiviteye sahipken, yan reaksiyonları katalizlemede düşük eğilime sahiptir. İstenmeyen renk değişimlerine de neden olmaz. Bu nedenle, PET üretimlerinin %90' ında katalizör olarak antimon (Sb_2O_3) kullanılır (Şekil 2.11). Depolama süresi, güneş ışığına maruz kalması ve sıcak iklim şartları gibi çevresel faktörler PET plastiklerinden suya antimon geçişini önemli ölçüde etkileyebilir. Birçok ticari PET malzemesi 190-300 mg/kg Sb içerir (Atakan, 2014). Uzun süre antimon içeriği yüksek sulara maruziyet akciğer ve kalp hastalıkları, ishal, kusma ve midede ülser gibi birçok rahatsızlığa neden olabilmektedir (Çevik, 2012).



Şekil 2.11 : Antimon (III) oksit'in kimyasal yapısı (Antimon (III) oksit, (t.y.))

Antimon ve bileşikleri, Birleşik Devletler Çevre Koruma Kurumu (USEPA) ve Avrupa Birliği tarafından öncelikli kirleticiler olarak göz önüne alınmaktadır (Hansen ve Pergantis, 2006). USEPA ve Kanada Sağlık antimon için içme suyundaki maksimum kirletici seviyesini 6 $\mu\text{g/L}$ olarak düzenlemiştir. Alman Federal Çevre Bakanlığı 5 $\mu\text{g/L}$, Avrupa Birliği 5 $\mu\text{g/L}$, Japonya 2 $\mu\text{g/L}$ (Westerhoff ve ark, 2008) ve Dünya Sağlık Örgütü 20 $\mu\text{g/L}$ (WHO, 2013) olarak antimon için içme suyu standartlarını belirlemiştir. Türkiye' de Sağlık Bakanlığı' nın hazırladığı TS 266 "Sular – İnsani Tüketim Amaçlı Sular" standardında maksimum müsaade edilen değer antimon için 5 $\mu\text{g/L}$ olarak verilmiştir (Sağlık Bakanlığı, 2013).

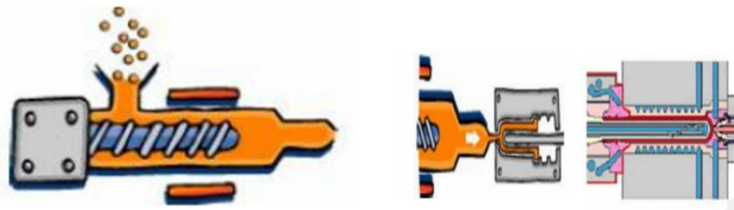
Polimerizasyon sonrası elde edilen PET polimeri resin adı verilen pelletler şeklinde üretilir. Üretilen peletler öncelikle uygun bir sıcaklık değerinde eritilir ve kullanım alanına uygun, PET preform üretmek amacı ile enjeksiyon makinesine gönderilir. PET şişe üretimi preformla başlar. Preformlar kullanım alanına göre genel olarak 14-103 g arasında üretilir. Şekil 2.12.'de farklı preform örnekleri görülmektedir.



Şekil 2.12 : Farklı preform şekilleri (PET Preform, (t.y.))

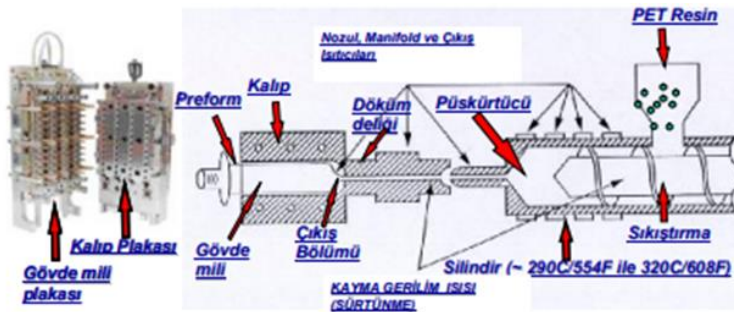
Preform üretimi iki aşamada olur;

- 1. PET 'in kurutulması:** PET pelletler nem içeriği 50 ppm'den az olana kadar kurutulur ve bu PET granülleri ekstrüderde kompreslenir ve eritilirler (Çakır, 2010).
- 2. Preform Enjeksiyonu (Püskürtme döküm):** Eritilmiş PET polimeri kalıba püskürtülerek ve kalıbın şeklini alması için hızlı bir şekilde soğutulur. Şekil 2.13 (a)'da PET kurutma aşaması Şekil 2.13 (b)'de PET enjeksiyon aşaması ve Şekil 2.13 (c)'de preform üretim akış şeması verilmiştir.



(a)

(b)

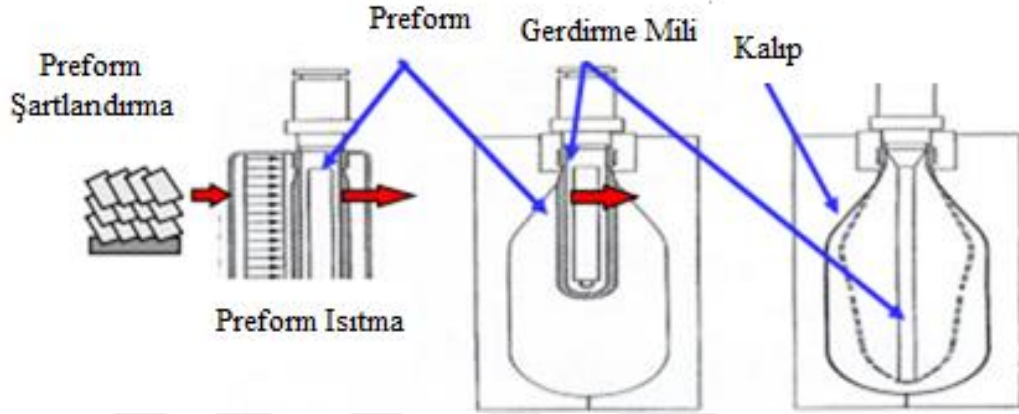


(c)

Şekil 2.13 : (a) PET kurutma aşaması (b) PET enjeksiyon aşaması (c) Preform üretim akış şeması (Çakır, 2010).

PET şişe üretimi 4 aşamada gerçekleştirilir (Şekil 2.14)

- 1) Preform şartlandırma
- 2) Preforma sıcaklık uygulanması
- 3) Mekanik aksiyal şekil verme
- 4) Basıncılı hava kullanımı ile radyal kalıplama



Şekil 2.14 : PET şişe üretim akış şeması (Çakır, 2010)

1. Preform şartlandırma: Preformlar sıcaklık uygulaması ve şişirme işlemleri öncesi en az 24 saat ılık ve kuru bir ortamda bekletilir. Son şekli verilmiş PET şişede farklı lot, reçine, stok koşulları ve farklı yaşlardaki preformları karıştırmaktan kaynaklanan aşağıda yer alan problemler oluşabilmektedir:

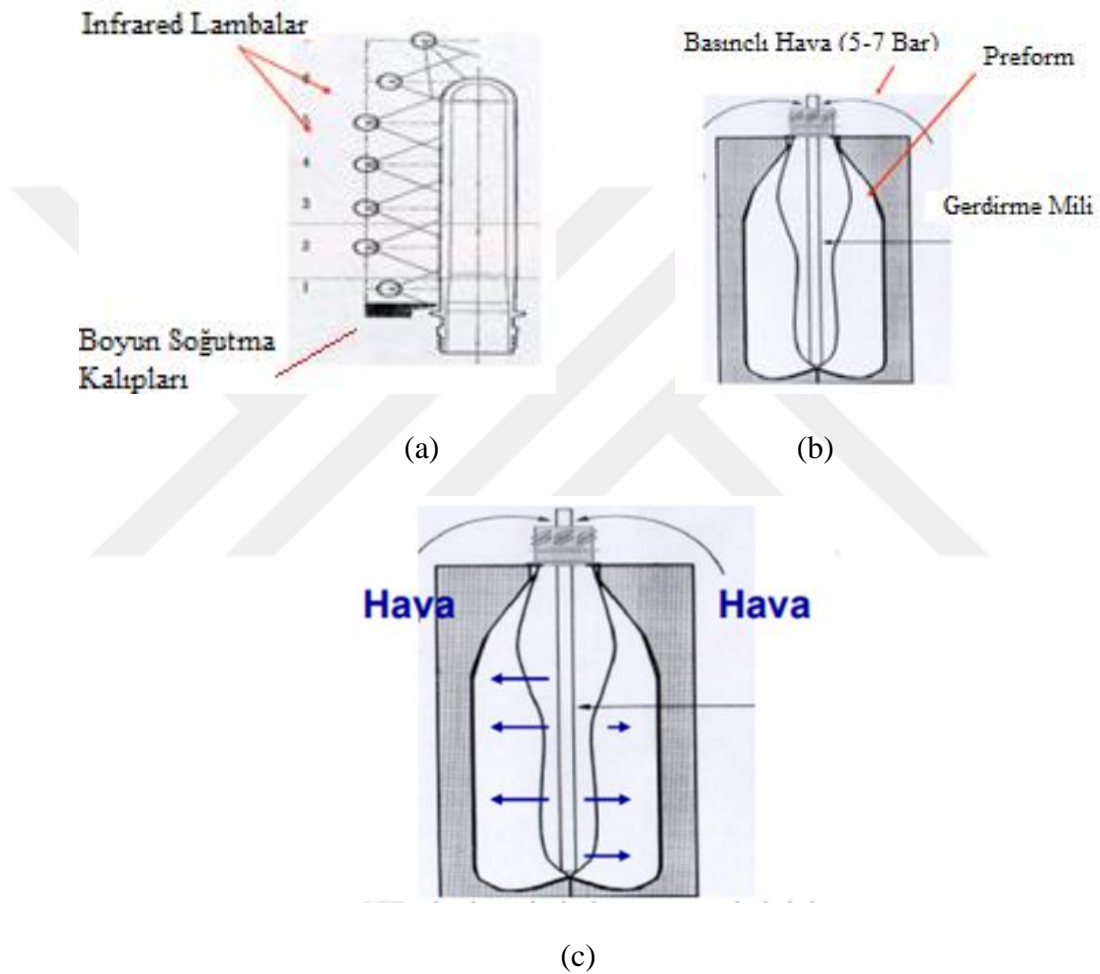
- Preformlar çok sıcak veya çok soğuk ise kristalimsi yapıdan dolayı PET şişe rengi opak olur.
- Preformlar çok soğuk ise incimsi yapıdan dolayı şişe gövdesinde puslu görünüme sebep olur.
- Soğuk veya ani ısıtılan preformlarda ise şişirme makinesinin ayarlaması zordur ve malzeme dağılımı zayıftır.

2. Preforma sıcaklık uygulaması: Preform Infrared lambalarla ısıtılarak yumuşatılır (Şekil 2.15 (a)). Preform boynu soğutma kalıpları ile ısıdan korunmaktadır. Preforma yeterli ısı uygulanmaması şu sorunlara yol açabilir:

- PET şişenin malzeme dağılımında yetersizlik,
- PET şişede duvar kalınlığında zayıflık,
- PET şişenin çeperlerinde incimsi yapı

3. Mekanik aksiyal şekil verme: Şekil 2.15 (b)'de görüldüğü gibi ısıtılmış preform, yönlendirme işlemi uygulanarak kalıbın ilk şeklini alır. Gerdirme mili preforma içine girerek preformu kalıbının tabanına kadar gerdirir. radyal olarak preformun dağılımı 5-7 bar basınçlı hava verilmesi ile sağlanır.

4. Basınçlı hava kullanımı ile radyal kalıplama: Isıtma ve boyuna germe uygulanmış preform, kalıba yüksek basınçtaki havanın etkisiyle kalıba yayılır ve soğuduğunda bu şeklini koruyarak kalıptan çıkarılır (Şekil 2.15).



Şekil 2.15 : (a) Preformun Isıtılması, (b) Mekanik Aksiyal Şekil Verme (c) Radyal Kalıplama (Çakır, 2010)

Daha dayanıklı malzeme elde etmek için belirli ve kontrollü sıcaklıklarda PET filmler gerdirilerek yönlendirilir. Bu işlem ile moleküllerin gerilme yönünde sıralanması ve molekül zincirlerinin birbirine yaklaşması sağlanır. Çizelge 2.5'te yönlendirilmiş PET'e ait gerilme direncinin yönlendirilmemiş PET'e göre daha yüksek olduğu görülmektedir. Darbelere ve kimyasal maddelere dayanımı ile geçirgenlik özellikleri büyük oranda artmıştır (Üçüncü, 2000).

Çizelge 2.5 : Gerdirme işleminin PET 'in özelliklerine etkisi (Üçüncü, 2000).

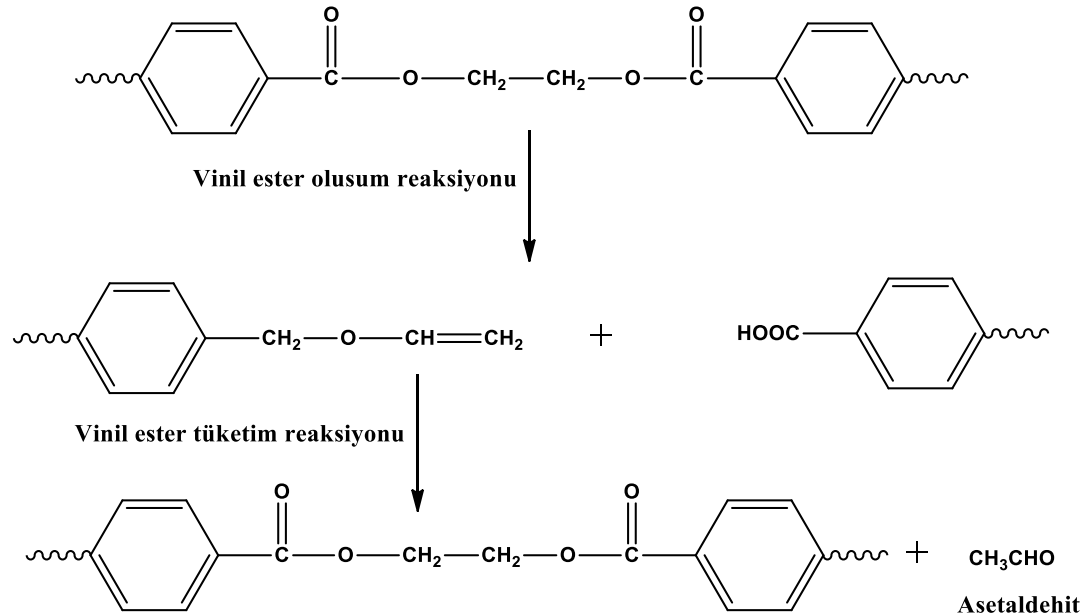
Özellikler	Gerdirilmemiş	Gerdirilmiş
Oksijen geçirgenliği (cm ³ /m ² .gün.atm., 25°C)	160	80
Karbondioksit geçirgenliği(cm ³ /m ² .gün.atm.,25°C)	320	220
Su buharı geçirgenliği (g/m ² .gün.atm.,25°C,75 RH%)	15	8
Gerilme Direnci (kgf, cm ²)	550	1380

2.4.3. PET üretimi sırasında bozunma reaksiyonları

PET'in bozunma mekanizmaları; hidrolitik bozunma, ısıl bozunma ve ısıloksidatif bozunma olarak birkaç kategoriye ayrılabilir. Bu bozunma mekanizmaları eriyik polikondensasyonu prosesi sırasındaki proseslerde ve kalıplamada uygulanan yaklaşık 270-300°C arası sıcaklıklarda gerçekleşmektedir (Kim ve Jabarin, 2003).

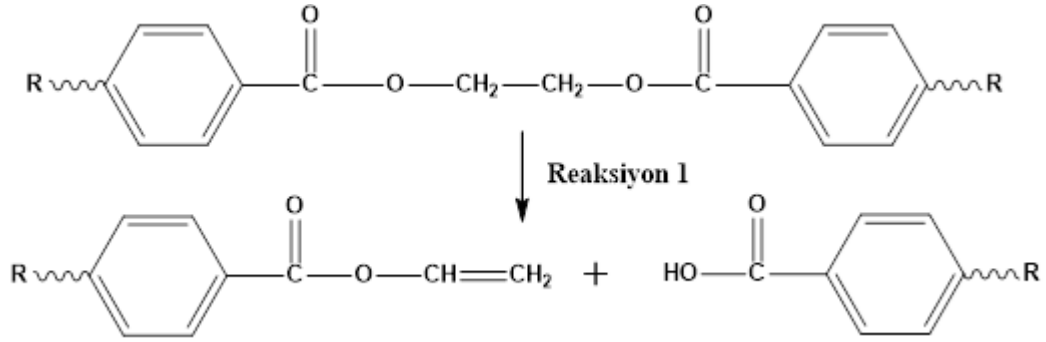
PET'in bozunma mekanizması pek çok araştırmacı tarafından çalışılmış olup ester bağlarındaki rastgele zincir kopmalarıyla ısıl bozunmanın başladığı düşünülmektedir.

Ester bağlarındaki zincir kopmaları karboksil ve vinil ester gruplarının oluşmasına neden olmakta ve bu ürünlerin dekarboksilasyon, hidrojen transferi, trans esterifikasyon gibi ikincil proseslere maruz kalması sonucunda karbon oksitler, aldehitler, hidrokarbonlar, aromatik asitler ve esterleri oluşmaktadır (Dzieciol ve Trzeszczyński, 1998). Şekil 2.16'da ester bağlarındaki kopmalardan oluşan ürünlerden biri olan vinil ester gruplarından asetaldehit oluşumu görülmektedir.



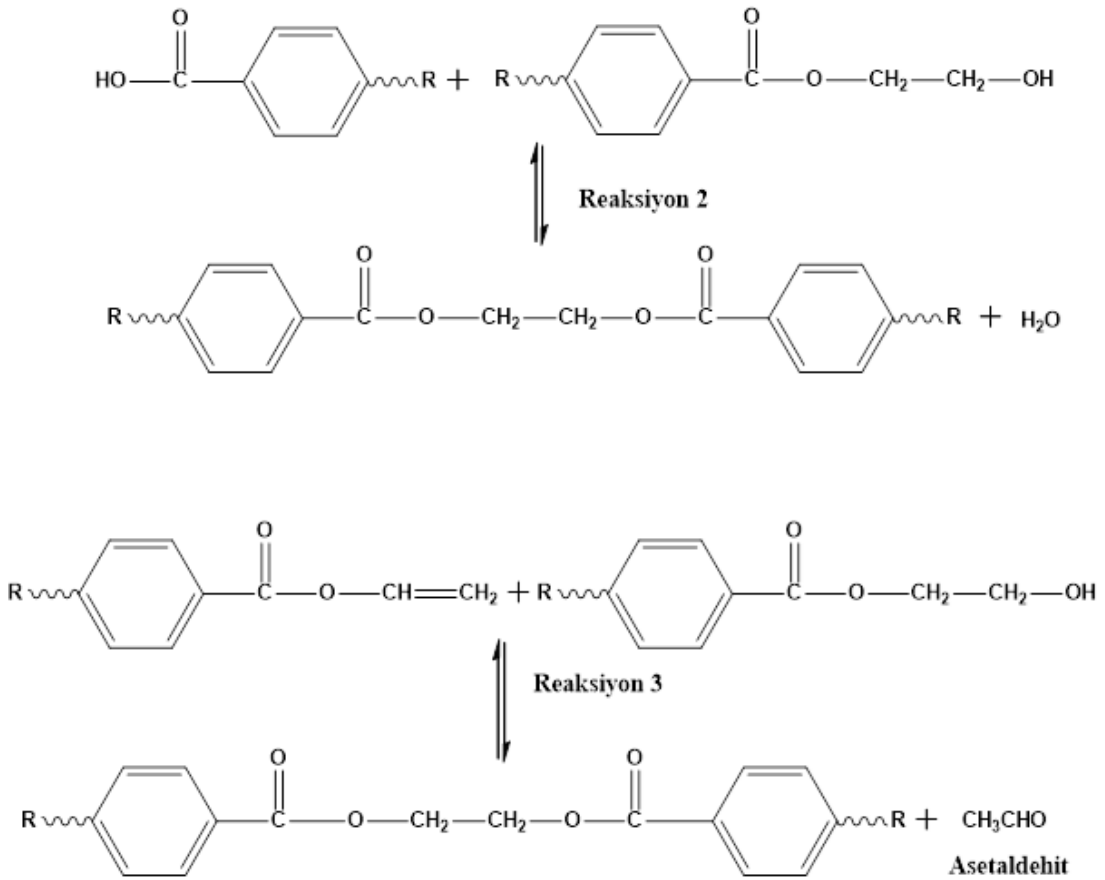
Şekil 2.16 : PET ısıl bozunma mekanizmasında asetaldehit oluşumu (Kim ve Jabarin, 2002)

PET üretimindeki diğer önemli yan reaksiyon da, ester bağlarındaki rastgele zincir kopmaları ile tekrarlayan birimlerin bozunmasıdır. Isısal olarak zayıf bağlar arasında, C=O bağlarından β pozisyonuna yerleşmiş olanlar, ısısal bölünmeye maruz kalarak asit ve vinil gruplarını oluşturabilir (Şekil 2.17) (Kızılırmak Esmer, 2013).



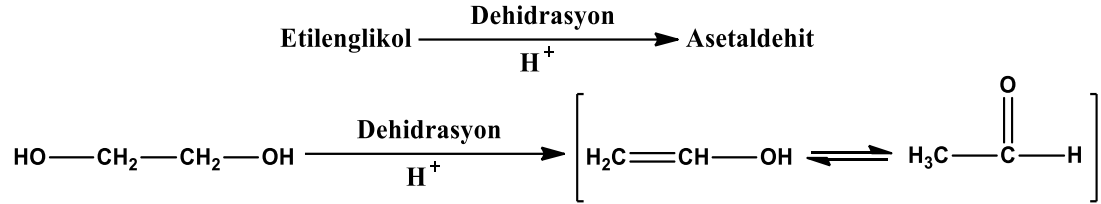
Şekil 2.17 : Asit ve vinil grupların ısısal bozunma ile oluşumu

Şekil 18.'de görüldüğü gibi asit ve vinil uç grupları PET'in hidroksil grupları ile reaksiyona girebilir ve asetaldehit ve su oluşumuna neden olarak tekrarlayan birimlerin oluşmasına yardımcı olur.



Şekil 2.18 : Asit ve vinil uç grupların PET'in hidroksil grupları ile reaksiyonu

PET'in ısıl bozunma reaksiyonları sırasında serbest etilen glikol oluşumu ve etilen glikolün su kaybederek (dehidrasyon) asetaldehite dönüşmesi de (Şekil 2.19) beklenen bir sonuçtur. Yapılan çalışmalarda serbest etilen glikol miktarının son derece düşük olması veya hiç bulunmamasının nedeni bu dönüşüm olabilir.



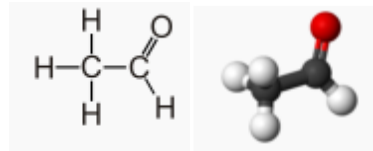
Şekil 2.19 : Etilen glikolün su kaybederek asetaldehite dönüşmesi

Bozunma reaksiyonları PET üretiminin tüm aşamalarında ve PET'in şişeye işlenmesi sırasında gerçekleşir. Ancak oluşan yan ürünler, üretim aşamalarına göre değişiklik gösterir. Bununla beraber kritik ölçütlerde ürün kalitesini kontrol eden önemli yan ürünler; asetaldehit, etilen glikol, asit ve vinil gruplarıdır (Kızılırmak Esmer, 2013).

Polimerler elde edildikten sonra saflaştırmak zordur. Gıda ambalajlamada kullanılacak polimerde kullanılacak maddelerin saflığı çok önemlidir. Etilen glikol vakum distilasyonu ile saflaştırılmaktadır. Terafitalik asit ise tekrarlanan kristalizasyonla saf hale getirilir ve saf terafitalik asit şeklinde kullanılır (ILSI, 2000).

2.4.4. Asetaldehit oluşumu ve asetaldehit migrasyonu

PET ısıl stabilitesi nispeten yüksek bir materyal olmasına rağmen, üretimde ve işlemede uygulanan 200-300°C'lik sıcaklık aralığı buharlaşabilen toksik bileşenlerin oluşmasına neden olmaktadır. Asetaldehit, bu sıcaklıklarda oluşan en önemli bozunma ürünü olarak bilinmektedir (Dzieciol ve Trezeszczyński, 1998). Asetaldehitin kimyasal yapısı Şekil 2.20'de görülmektedir.



Şekil 2.20 : Asetaldehitin kimyasal yapısı (Asetaldehit, (t.y.)).

Bazı yiyecek ve içeceklerde örneğin; maden suyu ve benzer ürünlerde yüksek oranda asetaldehit migrasyonu istenmeyen kötü bir tat meydana getirebilir (Üçüncü, 2007). Ayrıca gıda ile temas eden PET ürünleri için sağlığa zararlı etkileri bulunmaktadır. Bu

iki nedenden dolayı asetaldehitin hangi konsantrasyonda olduğunun bilinmesi önemlidir (Şenol, 2017).

Özellikle malzemenin nemini uzaklaştırmak için uygulanan kurutma işlemindeki sıcaklık parametreleri ve işlenmesi sırasında uygulanan yüksek sıcaklıklar da asetaldehit oluşumunun artmasına neden olmaktadır. Erime sıcaklığını ve kalıpta kalış süresini mümkün olduğunca düşük tutarak kalıplama koşullarının optimizasyonu ile asetaldehit oluşumu azaltılabilir. Prosesle ilgili enjeksiyon hızı ve erime süresi gibi parametreler de asetaldehit oluşumu üzerine etkilidir (Lorusso, 1985).

Asetaldehit meyve, sebze gibi gıdalarda doğal olarak bulunabilen, peynir, yoğurt gibi gıdalarda laktik asit fermentasyonu, şarapta ise alkol fermentasyonu sonucu oluşan bir bileşiktir. Ancak PET ambalajlarda oluşan eser miktardaki asetaldehitin bile içeceklerin tadını ve kokusunu değiştirmesi, asetaldehit migrasyonunu karbondioksitli içecek sanayiinde kullanılan PET şişeler için en önemli özelliklerden biri haline getirmektedir.

Haack ve Ewender (2000), PET şişeye konulan maden sularındaki asetaldehitin duyuşal eşişinin belirlenmesiyle ilgili yaptıkları çalışmada, asetaldehitin tat eşişinin koku eşişinden daha düşük olduğunu belirlemişler ve 2 farklı maden suyu örneği için, tat eşişini olarak 13-16 ppb, koku eşişini olarak da 18-24 ppb değerlerine ulaşmışlardır.

Sağlık açışndan asetaldehit migrasyonunun önemini araştırdığımızda ise; Amerika Ulusal Toksikoloji Programının, kanserojen maddelerle ilgili olarak yayımladığı 10. Yıllık raporunda ve Amerika Çevre Koruma Ajansının Entegre Risk Bilgi Sistemi (USEPA-IRIS) Departmanının asetaldehit ile ilgili hazırladığı raporda hayvanlar üzerinde yapılan deneme çalışmalarından yeterli sonuçlar alınmasına, ancak insanlar üzerinde yapılan çalışma sonuçlarının yeterli olmamasına rağmen, asetaldehitin insan sağlığı için kanserojen etki göstermesi muhtemel olan bileşikler arasında yer aldığı görülmektedir (NTP, 2003; USEPA-IRIS, 2003).

Dünya sağlık Örgütü (WHO)'nün bir birimi olan Uluslararası Kanseri Araştırma Merkezi (IARC)'nde hayvanlarda asetaldehitin karsinojenitesi ile ilgili yeterli delil olduğunu, insanlara olan etkisinde ise; merkezi sinir sistemi depresanı olduğunu ve böylelikle insanlar için de potansiyel bir karsinojen madde olduğunu belirtmiştir (IARC, 1999).

Eberhartinger vd., (1990) yaptıkları çalışmada, PET şişenin yapısında bulunan asetaldehitin, normal maden suyu ve karbondioksitlendirilmiş maden suyunun duyuşal özelliklerini, özellikle 40°C ve üzerindeki bir sıcaklıkta uzun süre depolandıkları zaman olumsuz yönde etkileyebilecek seviyelere ulaşabileceğini tespit etmişlerdir.

Chang vd. (2002), PET şişedeki normal maden suyu ve karbondioksit verilmiş maden suyuna PET'den geçen asetaldehit miktarlarını belirlemek için bir çalışma yapmışlar ve yaptıkları çalışma sonucunda karbondioksit verilmiş maden suyunda elde ettikleri değerlerin (770-850 ppb) ürünün duyuşal özelliklerini etkileyebilecek seviyede olduğunu belirtmişlerdir.

Asetaldehit ile ilgili mevcut yönetmelikleri incelediğimizde ise; 89/109AB yönetmeliğinin 2. Maddesindeki; "gıdayla temas halinde olan materyaller normal ya da olası kullanım koşulları altında, insan sağlığına zararlı olmayacak ya da gıdada kabul edilemeyen değişikliklere ve organoleptik özelliklerinde bozulmaya yol açmayacak miktarlarda gıdaya transferine müsaade edilebilir" ifadesi ile de asetaldehit gibi gıdaya migrasyonu sonucunda gıda maddesinde duyuşal açıdan sorun yaratacak maddelerin migrasyonlarının kontrol altına alınması amaçlanmıştır. Gıda ambalajı olarak kullanılan PET şişelerle içindeki gıdanın etkileşimi sonucu gıdaya geçebilecek asetaldehit miktarlarını kontrol altına almak için AB'de (EU) No 10/2011 Gıda ile Temas Eden Madde ve Malzemeler düzenlemesine göre asetaldehite ait spesifik migrasyon limiti 6 ppm olarak belirtilmiştir.

Ülkemizde de (EU) No: 10/2011 ile uyumlu olarak, Türk Gıda Kodeksi Gıda İle Temas Eden Plastik Madde ve Malzemeler Tebliğı (Tebliğ No: 2013/34) EK-1 Tablo 4'te yer aldığı şekli ile asetaldehit için spesifik migrasyon limiti 6 mg/kg olarak belirlenmiştir.

2.4.5. PET ambalajların geri dönüşümü ve ilgili düzenlemeler

PET ambalaj atıklarının çoğalması, ekolojik talepler ve karbon ayak iziyle ilgili kaygılardan dolayı geri dönüşüme verilen önemi arttırdı. Önceki yıllarda geri dönüştürülmüş PET çoğunlukla polyester elyaf üretiminde kullanılıyordu. Artan miktarda geri kazanılan ve geri dönüştürülen PET ambalajları elyaf uygulamaları gibi geleneksel PET geri dönüşüm pazarları absorbe edemediğı için, PET içecek şişeleri için şişeden-şişeye geri dönüşüm süreçlerinin geliştirilmesi zorunlu hale gelmiştir (Welle, 2011).

TGK GTEMM Yönetmeliği'nde "MADDE 21 – (1) Geri dönüştürülmüş plastikler gıda ile temas eden madde ve malzeme üretiminde kullanılamaz. Ancak; a) Üretim çapakları ve kenar fireleri işletme dışına çıkarılmadan, üretimin bir parçası olarak, iyi üretim uygulamaları çerçevesinde ve bu Yönetmelik ile ilgili diğer mevzuatta yer alan hükümlere uygun olarak üretilmesi koşuluyla kullanılabilir. B) Gıda ile temas etmek üzere üretilmiş polietilen tereftalat/PET madde ve malzemelerden, iyi üretim uygulamaları çerçevesinde, kimyasal depolimerizasyon yöntemi ile elde edilen monomerler ve/veya oligomerler ve başlangıç maddeleri bu Yönetmelik ve ilgili diğer mevzuatta yer alan hükümlere uygun olarak gıda ile temas eden polietilen tereftalat/PET madde ve malzeme üretiminde kullanılabilir" ifadesi yer almaktadır (TGK, 2014). Böylelikle ülkemizde geri dönüştürülmüş PET polimerlerinin gıda ambalajı üretiminde kullanılmasına izin verilmiştir.

Geri dönüştürülmüş ürünlerin kullanılması ile ilgili dünyadaki yasal düzenlemeler şu şekilde olmuştur;

- Amerika Birleşik Devletleri (ABD) Gıda ve İlaç İdaresi (FDA) tarafından, 80'li yılların sonlarından bu yana tüketim sonrası plastiklerin gıda uygulamalarında kullanımını tartışılmakla birlikte geri dönüştürülmüş (PCR-post consumer recycled) plastiklerin onaylanması için kılavuz ve düzenlemeler 1992'de yayınlandı (FDA, 1992).
- Begley ve diğ.'nin (2002) çalışmalarına dayanarak. 2006'da güncellenmiş kılavuzlar yayınlandı (FDA, 2006). Gıda ile temas eden uygulamalarda geri dönüştürülmüş plastiklerin kullanımı için onaylanmış tam listesi internette yayınlanmaktadır (FDA, 2011).
- 2008'de Avrupa Komisyonu tarafından, Geri Dönüşüm Yönetmeliği (EC, 2008)'ne göre Avrupa Komisyonu Avrupa Birliği Gıda Güvenliği Otoritesi (EFSA), geri dönüşüm dilekçelerini değerlendirmekle görevlidir. Bu amaçla, EFSA, başvuruların hazırlanması için kılavuz ilkeler yayınladı (EFSA, 2008a). EFSA'ya geçerli başvuruların bir listesi internette yayınlanmaktadır (EC, 2011a).
- Avrupa'daki PCR PET'in değerlendirilmesi konusundaki uzun tartışmaların bir sonucu olarak ve Avrupa düzeyinde açık bir mevzuat eksikliği nedeniyle, Avrupa'daki bireysel üye ülkeler, bazı ulusal belgeler yayınladı. Bu üye devletlerde süper temiz geri dönüşüm ürünlerini tanıtmak isteyen şirketler, süper temiz geri dönüşüm cihazlarının bu ulusal önerilere uygun olduğunu göstermelidir.

- Buna ek olarak, araştırma gruplarından veya görevli kuruluşlardan bazı belgeler yayımlandı. Doğrudan gıda temasında geri dönüşümlü maddelerin (genel olarak) kullanılmasıyla ilgili ilk belge Uluslararası Yaşam Bilimleri Enstitüsü (ILSI) (ILSI, 1998) tarafından yayımlandı. ILSI uzman bir grubu, gıda ambalajlama uygulamalarında geri dönüşümlü ürünler kullanmak isteyen şirketler için pratik talimatlar verdi. Bu belgede, ABD FDA'ya benzer şekilde, tüketim sonrası bileşikler için bir taşıma sınırı önerilmektedir.
- Federal Risk Değerlendirme Enstitüsünün (BfR) Alman plastik komisyonu tüketici sonrası PET'in güvenli geri dönüşümü için tavsiyeler yayınlamıştır. Bu belgede, PET süper-temizliğinde kullanılan geri dönüşümlü ürünlerin değerlendirilmesi kaynak kontrolü, temizleme verimliliği ve geri dönüşüm ürününün kalite güvencesi olmak üzere üç hususa dayanmaktadır (BfR, 2000).
- 2004 yılında, bir Avrupa araştırma projesinin (Franz ve diğ., 2004) sonucunda kapsamlı bir rehber yayımlandı. Bu rehberde, PET süper temiz geri dönüşüm sürecinin temizleme verimliliğinin belirlenmesine yönelik tavsiyeler ve PET geri dönüşüm ürünlerinin kalite güvencesi ile ilgili bilgiler verilmektedir.
- 2007'de Güney Amerika'daki ortak Pazar Mercosur, gıdalarla temas başvuruları için geri dönüştürülmüş PET'in güvenli kullanımı hakkında bir kılavuz belge yayınlamıştır (Mercosur, 2007). Bu belge, Güney Amerika pazarında geri dönüştürülmüş PET'nin piyasaya sürülmesi için rehberlik etmektedir.
- Fransız Gıda Güvenliği Ajansı tarafından da geri dönüştürülmüş plastikler ile ilgili bir belge yayınlanmıştır (AFFSA, 2010).

2.4.6. Geri dönüştürülmüş PET ambalajlardan kaynaklanabilecek riskler

Polimer atıklarının en aza indirgemek ve çevrenin korunmasını sağlamak için polimer geri dönüşüm yöntemleri sürekli geliştirilmekte, ne yazık ki geri dönüşüm sürecine giren atık polimerlerin geri kazanılmış materyalinin özellikleri, birincil PET materyallere kıyasla kısmen bozulmaktadır. Geri dönüşüm süreci sırasında bu eksikliklerin üstesinden gelebilmek, istenilen mekanik özellikleri, dayanıklılığı, estetik ve sağlık açısından uygunluğu elde etmek çok önemlidir (Vilaplana ve Karlsson, 2008; Awaja ve Pavel, 2005). Gıda ile temasta tüketilen PET'in geri dönüştürülmesindeki temel problem, tüketici tarafından plastik ambalajın ikincil olarak kullanılmasıdır (Dimitrov ve diğ., 2013).

Gıda muhafazası için üretilen PET şişelerin normal dağıtım ve kullanımında, beş şişeden birinin, ikincil olarak gıda dışı çeşitli kimyasal ürünlerin (kozmetik, solvent, deterjan, motor yağları vb.) muhafazası için kullanıldığı düşünülmektedir (Begley ve diğ, 2002). Son yıllarda bu alanda yayınlanan birçok çalışma, geri dönüşüm öncesinde PET şişelerin temizlik etkinliği ve geri dönüşümlü PET’de penetran zararlı maddelerin tespiti üzerine odaklanmıştır (Demertzis ve diğ, 1997).

Dimitrov ve diğ, (2013)’nın yaptığı bir çalışmada geri dönüşüm sürecindeki kirleticilerin, malzemenin nihai özelliklerini ve yapısal stabilitesini etkileyip etkilemediğini araştırmak ve polimerdeki kirleticilerin konsantrasyonunun daha gerçekçi bir şekilde tahmin edilmesini sağlamak için, kirleticilerin ikincil kullanımda simülasyonunu göstermesi adına bir test karışımı kullanmıştır. Birincil kullanım PET, test karışımı ile kontamine edilmiş mekanik olarak parçalanmış PET pulları ve geri dönüştürülmüş PET ile yapılan analizlerde dekompoze olmuş PET’lerin bileşenler bakımından farklılık gösterdiği görülmüştür.

Geleneksel PET geri dönüşüm işlemlerinde, yüzey kontaminasyonunu azaltmak, kir, etiket ve tutkalları yıkamak için kullanılmış PET’in su bazlı yıkaması yapılır ve klasik geri dönüşüm sürecinin ilk adımlarından birinde gevreğe dönüştürülebilir. Çoğu durumda, yıkama aşamasına ayırma aşaması eklenerek yoğunluk farkından dolayı poliolefinler gibi PET olmayan materyallerin PET’ten uzaklaştırılması sağlanır. Yıkama katkıları olarak, deterjanların yanı sıra yaklaşık % 2-3’lük konsantrasyonlarda kostik soda kullanılır Bununla birlikte, uygulanan sıcaklıklar ve kostik soda konsantrasyonları, polyesterin depolimerize olması için yeterince yüksek değildir (Welle, 2011). Bu uygulamalar yine de polimer içine emilen organik maddeleri atmaya yetmez. Alkolsüz içeceklerden gelen tat değiştirici maddeler (örneğin limonen) gibi tüketim sonrası bileşikler, geleneksel olarak geri dönüştürülmüş PET malzemelerde bulunabilir (Franz ve diğ, 2004; Bayer, 2002). Yıkanan pulların yeniden eritilmesi veya tekrar ekstrüzyonu ek bir temizleme etkisine sahiptir ancak saflık gıda ambalajı alanında tekrar kullanılması için genellikle yeterli değildir. PET şişeden-şişeye geri dönüşüm için süper-temiz geri dönüşüm işlemlerinde, geleneksel geri dönüştürülmüş PET pullarının ilk kullanımdaki PET peletlerine benzer seviyelerine kadar temizlenmesi için daha derin temizleme adımları kullanılır. Ticari olarak mevcut pek çok farklı teknoloji olmasına rağmen, polimerlerdeki istenmeyen maddelerin

konsantrasyonunu azaltmak için genel olarak aşağıdaki işlem adımları kullanılmaktadır:

1. Pellet esaslı PET süper temiz geri dönüşüm işlemleri
2. PET pulları esaslı PET süper temiz geri dönüşüm işlemleri
3. PET pulları yüzeyinin depolimerizasyonuna dayanan PET süper-temiz geri dönüşüm işlemleri
4. Kısmi depolimerizasyona dayanan PET süper-temiz geri dönüşüm işlemleri (Welle, 2011)

PET geri dönüşümüne ait döngü Şekil 2.21’de verilmiştir.



Şekil 2.21 : PET ambalajın geri dönüşüm prosesi (PET Recycled Process, (t.y.))

Geri dönüşüm prosesleri ile ilgili teknoloji her geçen gün gelişmekle birlikte ikincil kullanımdan kaynaklanan riskler tamamen ortadan kaldırılamamaktadır. PET ambalajın muhafaza ettiği üründen ve depolama sürecinde bulunduğu çevreden gelen kirleticiler ile polimer arasında moleküler düzeyde bağ kurulmaktadır. Geri dönüşüm prosesi ile bu bulaşmalar giderilememekte ve tekrar gıda ambalajı olarak kullanıldığında tüketici sağlığını tehdit eden bir durum ortaya çıkabilmektedir.

2.4.7. Fitalat esterlerinin migrasyonu

Fitalat esterleri, Yüksek kaynama noktası ve düşük erime noktası avantajından dolayı fitalat esterleri polimer endüstrisinde plastikleştirici, ısı aktarım sıvısı ve taşıyıcı olarak kullanılmaktadır (Mezcua ve diğ., 2012). Aynı molekül ağırlığına sahip fitalat esterleri için, dallanmış moleküller plastiğin işlenmesinde lineer olanlardan daha etkilidir, çünkü dallanma ve polimer matrisinin iç içe geçmiş olması etkileşim kuvvetini

güçlendirir. Lineer moleküler yapılar ise genellikle düşük sıcaklıklarda işlenebilme avantajına sahiptir (Abdel daiem ve diğ, 2012; Marcilla ve diğ, 2004).

Fitalat esterleri kimyasal olarak plastik matrikse bağlanmadığından hava, toprak ve yeraltı suyu içine sızarak ve bitki ve hayvanlar aracılığıyla besin zincirine girebilirler. Doğal kaynaklara ek olarak, gıdalardaki fitalat esterleri genellikle iki kaynaktan gelebilir (Castillo ve Barceló, 2001; Stales ve diğ, 1997; Matsumoto ve diğ, 2008):

1. Emülsiyon yapma kapasitesi ve korozyon direnci nedeniyle yasa dışı olarak gıda katkı maddesi olarak kullanılabilir.
2. Özellikle yağlar ve yağlı yiyeceklerle temas halindeyken, gıda ambalajlarından belirli koşullar altında gıdaya kolayca geçebilir.

Son zamanlarda, artan maden suyu tüketimi ile şişelenmiş maden suyunda fitalatlardan kaynaklanabilecek riskler incelenmeye başlamıştır. Şişelenmiş suda fitalatlar aşağıda yer alan sebeplerden dolayı tespit edilebilir (Keresztes ve diğ, 2013).

- hammaddenin kalitesi ve şişe üretim sürecinde kullanılan kimyasallar,
- geri dönüşümlü PET kullanımı,
- su kaynaklarının dekompoze plastik atıklarla ve çöplerle kirlenmesi,
- şişeleme fabrikasındaki fitalatlar veya çevresel olarak çapraz kontaminasyon,
- kapak contalarından olan kontaminasyon.

ABD ve Avrupa ülkelerinde fitalatlara çok fazla maruz kalınması neticesinde, yeni doğanlar da dahil olmak üzere bazı yaş gruplarının kan örneklerinde kalıntılara rastlanmıştır. DEHP en popüler plastikleştiricilerden biridir ve dünya üretiminin ~% 50'sini oluşturmaktadır. DEHP ve DINP gibi büyük hacimde üretilen endokrin bozucu fitalatlara en fazla diyet yoluyla maruz kalınmaktadır. DEHP'nin gıda ambalajlarında kullanıldığı ve gıdaların da DEHP kontamine olduğu tespit edilmiştir (Rodgers ve diğ, 2014; Li ve diğ, 2012; Gallart-Ayala ve diğ, 2013). Birçok insan bileşiklerin kısa yarı ömürleri ve çok yaygın olarak kullanılması nedeniyle fitalatlara, gün boyunca sürekli maruz kalmaktadır. Çalışmalar, vücuttaki bu hızlı tasfiyeden dolayı, taze yiyecekleri yiyerek ve plastik veya teneke kutularda saklanan yiyecek ve içeceklerden uzak kalarak maruziyet seviyelerini hızlı bir şekilde düşürmenin mümkün olduğunu göstermiştir. Gıdalarda yaygın olarak görülebilen fitalat esterleri ve bunların fiziko-kimyasal özellikleri Çizelge 2.6'da özetlemektedir.

Çizelge 2.6 : Gıdalarda yaygın olarak görülebilen ftalat esterleri (Yang ve diğ, 2015).

No	Fitalat Esterleri	Kısaltma	Cas No	Molekül Ağırlığı (g/mol)
1	Benzyl butyl phthalate	BBP	85-68-7	312,4
2	Benzyl 2-ethylhexyl phthalate	BEHP	18750-05-5	368,5
3	Bis(2-butoxyethyl) phthalate	BBEP	117-83-9	366,5
4	Bis(2-ethoxyethyl) phthalate	BEEP	605-54-9	310,3
5	Bis(2-ethylhexyl) hexahydrophthalate	BHHP	84-71-9	396,6
6	Bis(2-methoxyethyl) phthalate	BMEP	117-82-8	282,3
7	Butyl cyclohexyl phthalate	BCP	84-64-0	305,4
8	Butyl decyl phthalate	BDP	89-19-0	363,0
9	Butyl octyl phthalate	BOP	84-78-6	334,5
10	Diallyl phthalate	DAP	131-17-9	246,3
11	Diamyl phthalate	DAMP	131-18-0	306,4
12	Dibenzyl phthalate	DBZP	523-31-9	346,4
13	Dicyclohexyl phthalate	DCHP	84-61-7	330,4
14	Diethyl phthalate	DEP	84-66-2	222,2
15	Dimethyl phthalate	DMP	131-11-3	194,2
16	Dimethyl Terephthalate	DMTP	120-61-6	194,2
17	Di-iso-amyl phthalate	DIAMP	605-50-5	306,4
18	Di-iso-butyl phthalate	DIBP	68955-80-6	278,4
19	Di-iso-decyl phthalate	DIDP	90268-35-2	446,7
20	Di-iso-nonyl-phthalate	DINP	68615-48-0	418,6
21	Di-iso-propyl phthalate	DIPP	605-45-8	250,3
22	Di-n-heptyl phthalate	DHP	3648-21-3	362,5
23	Di-n-hexyl phthalate	DIHP	84-75-3	334,5
24	Di-n-butyl phthalate	DBP	84-74-2	278,4
25	Di-n-decyl phthalate	DNDP	84-77-5	446,7
26	Di-n-nonyl phthalate	DNNP	84-76-4	418,6
27	Di-n-octyl phthalate	DNOP	117-84-0	390,6
28	Di-n-pentyl phthalate	DPEP	131-18-0	306,4
29	Di-n-propyl phthalate	DPRP	131-16-8	250,3
30	Di-2-ethylhexyl phthalate	DEHP	117-81-7	390,6
31	Diphenyl phthalate	DPHP	84-62-8	318,3
32	Ditridecyl phthalate	DTDP	119-06-2	530,8
33	Diundecyl phthalate	DUP	3648-20-2	474,7
34	Di(n-hexyl, n-octyl, n-decyl) phthalate	D610P	25724-58-7, 68515-51-5	404,6
35	Di(n-heptyl, n-nonyl, n-undecyl) phthalate	D711P	3648-20-2, 111381-89-6, 68515-44-6, 111381-90-9, 68515-45-7, 111381-91-0	418,6
36	Hexyl 2-ethylhexyl phthalate	HEHP	75673-16-4	362,5

Genotoksik olduğu kanıtlanmış olmakla birlikte, düşük moleköl ağırlıklı (LMW) fitalat esterleri (ör., DMP, DBP ve DEP), mürekkep, lak, kozmetik ve kişisel bakım ürünlerinde hala yaygın olarak kullanılmaktadır (Yang ve diğ, 2015). Erkek üreme sistemi, doğurganlık, kanser, epigenetik değışiklikler, nörotoksisite, metabolik değışiklikler ve bağışiklık ve solunum etkileri gibi alanlarda çalışmalar sürmektedir (Rodgers ve diğ, 2014).

Fitalat esterleri ile ilgili yapılan literatür taramalarında aşığıda yer alan bilgilere ulaşılmıştır: DEHP'ye maruziyetin özellikle diyet yoluyla olduğunu kanıtlayan benzer iki çalışmada, gönüllülerin 48 saatlik bir açlık süresi öncesi ve sonrasında idrarında DEHP, DINP, DnBP, DiBP ve BBzP metabolitleri ölçüldü. 24 saat içinde DEHP ve DINP metabolitleri, açlık öncesi ölçümlerden beş ila on kat daha düşük seviyelere indi (Koch ve diğ, 2013, Wittassek ve diğ, 2011). Maruz kalma kaynaklarını azaltmaya yönelik benzer bir denemede, beş ailenin diyetinden ambalajlı gıdalar kaldırılmıştır. Rutin diyetlerinden, plastik, alüminyum veya konserve ambalajlarla sınırlı temasta bulunan yiyecek ve içeceklerin diyetine geçilmesi ile 3 günlük müdahale döneminde ortalama idrar DEHP metabolit düzeylerinde ortalama %50 'nin üzerinde düşüş olmuştur (Rudel ve diğ, 2011).

Deneysel insan epidemiyolojik ve panel çalışmaları gıdaların ve gıda ambalajlarının önemli bir DEHP kaynağı olduğunu göstermektedir. Örneğin, vücut kitle indeksi (BMI)'ne göre yapılan analizlerde, bir önceki gün tüketilen her 28 g kanatlı eti, 2003-2004 Ulusal Sağlık ve Beslenme Değerlendirme Anketine (NHANES) göre idrarda DEHP metaboliti düzeyini yaklaşık %6 arttırır. (Colacino ve diğ, 2010).

Fitalat esterleri üretim ve depolama esnasında, özellikle de yağlar veya yağdan zengin olan gıdalara kolayca sızabilirler. Bu durum gıdanın tüketimi ile birlikte vücuda alınmasına neden olmaktadır (Yang ve diğ, 2015; Cao, 2008; Fasano ve diğ, 2012). Örneğin, plastik ambalajlı süt örneklerinde altı çeşit fitalat esterleri tespit edilmiş ve fitalat esterlerinin plastik ambalajdan süt içine geçtiği görülmüştür (Yan ve diğ, 2011). Ayrıca süt tozlarında yapılan bir incelemede süt tozunun DEHP tarafından 25 µg / kg düzeyinde kontamine olduğu bulunmuştur (Khedr, 2013).

DEHP'nin farklı depolama sıcaklıklarında PET şişelerden İran yoğurt içeceğine migrasyonu incelenmiş ve sıcaklık artışı ile fitalat migrasyonunun arttığı fakat sınır değerleri geçmediği tespit edilmiştir (Farhoodi ve diğ, 2008). Çek Cumhuriyeti'nde

piyasaya sürülen et ürünlerinin ambalaj malzemeleri, DBP ve DEHP açısından analiz edildiğinde et ürünlerinde termal olarak şekillendirilebilir film kaplarının tehlikeli ftalatlar içerdiği, ancak ölçülen konsantrasyonların ciddi bir sağlık riski oluşturmadığı görülmüştür (Puškárová ve diğ, 2012). DEHP ve DBP düzeylerini ve paketleme işleminin yemek kontaminasyonu üzerindeki etkilerini değerlendirmek için, 3-10 yaş arası çocuklar için ambalajlı okul yemekleri ve bunların günlük ftalat alımını ne oranda etkilediği araştırıldığında kreş ve ilkokulda okul yemekleri yoluyla DEHP alımı, ilgili EFSA TDI'sını ortalama % 12 ila % 18 ve DBP alımı TDI'sını % 30 ila % 50 arttırdığı görülmüştür (Cirillo ve diğ, 2011). İçme suyundaki alkalifenoller ve ftalatlar ile ilgili yapılan bir çalışmada DEHP, DEP ve BPA konsantrasyonlarından hesaplanan günlük alım miktarının, kronik oral maruziyet için maksimum limitin altında olduğu anlaşılmıştır (Diana ve Dimitra, 2011). Çocuklarda şişelenmiş sudan gelebilecek DBP, BBP ve DEHP gibi ftalatların konsantrasyonlarını belirlemek sağlık riskini incelemek için yapılan risk değerlendirmede, şişelenmiş suyun çocuklar tarafından tüketilmesinin güvenli olduğunu görülmüştür (Jeddi ve diğ, 2015).

Belçika pazarında satılmış on bir gruba ayrılmış ürün ve ambalaj üzerinde 400 gıda ürününde DMP, DEP, DiBP, DnBP, BBP, DEHP, DCHP ve DnOP gibi 8 farklı ftalat araştırılmıştır. Bu amaçla, yüksek ve az yağlı gıda ürünleri, sulu bazlı içecekler ve ambalaj malzemeleri olmak üzere dört farklı matriste yapılan incelemelerde çok çeşitli ftalat konsantrasyonları gözlemlenmiştir. DEHP hemen hemen her grupta en yüksek konsantrasyonda bulunurken, DiBP, DnBP ve BBP izlemiştir (Fierens ve diğ, 2012).

DEHP'nin farklı depolama sıcaklıklarında PET şişelerden İran yoğurt içeceğine migrasyonu incelenmiş ve sıcaklık artışı ile ftalat migrasyonunun arttığı fakat sınır değerleri geçmediği tespit edilmiştir. (Farhoodi ve diğ, 2008)

Gıda ve plastik ürünlerindeki kullanımı, insan ve hayvan sağlığına potansiyel tehlikeleri göz önüne alındığında, bazı ftalat esterleri (ör. DMP, BBP, DBP, DEP, DNOP ve DEHP) öncelikli kirleticiler olarak listelenmiştir. Gıda benzerleri kullanarak, Avrupa Birliği, gıda temas materyalleri çeşitli ftalat esterleri için Spesifik Migrasyon Limitleri (SML) belirlenmiştir. Belirli bazı ftalat esterleri için spesifik migrasyon limitleri Çizelge 2.7'de verilmiştir. Spesifik migrasyon limiti belli olmayanlar için, gıda ürünlerinde 60 mg/kg limiti uygulanır (TGK, 2013a).

Çizelge 2.7: TGK Gıda ile Temas Eden Plastik Madde ve Malzemeler Tebliği'nde kullanımına izin verilen fitalat esterleri ve limitleri.

Fitalat Esterleri	Cas No	Limit (mg/kg)
DEP (Diethyl phthalate)	84-66-2	12
DBP (Dibutyl phthalate)	84-74-2	0,3
BBP (Benzyl butyl phthalate)	85-68-7	30
DEHP (Bis(2-ethylhexyl) phthalate)	117-81-7	1,5
DIDP (Diisodecyl phthalate)	26761-40-0	9
DINP (Diisononyl phthalate)	28553-12-0	

Fitalatlar, biyolojik, foto- ve anaerobik bozulma nedeniyle açık hava ortamında kararlı olmadıkları için, nicel tayini zordur. Bu amaçla, en yaygın kullanılan analitik teknik, düşük pg mL^{-1} konsantrasyon aralığında saptama limiti olan gaz kromatografisi-kütle spektrometrisi (GC-MS) dir (Biscardi ve diğ, 2003; Bošnjir ve diğ, 2007; Cao, 2008; Fierens ve diğ, 2012).

2.4.8. Metaller ve metalik katkıların migrasyonu

Türk Gıda Kodeksi Gıda İle Temas Eden Plastik Madde ve Malzemeler Tebliği'nde metal ve metalik katkıları şeklinde kullanımına izin verilen toplam 24 çeşit element tanımlanmıştır. Eğer bir katkı bu tebliğ kapsamında tanımlanmamışsa kullanımına izin verilmediğini göstermektedir. Üretilen plastik türüne ve kullanım amacına göre kullanımı ve miktarı değişen, ilgili tebliğde tanımlanan bu elementler; Fosfor (P), sodyum (Na), kalsiyum (Ca), magnezyum (Mg), potasyum (K), kükürt (S), kalay (Sn), demir (Fe), manganez (Mn), bakır (Cu), antimon (Sb), çinko (Zn), molibden (Mo), alüminyum (Al), nikel (Ni), brom (Br), baryum (Ba), bor (B), lityum (Li), kobalt (Co), titanyum (Ti), flor (F), klor (Cl), iyot (I), ve silisyum (Si) dur. Ayrıca bu tebliğde gıda ile temas eden plastik malzemelerden gıdaya geçebilecek bazı metaller ve miktarları sınırlandırılmıştır. Bunlar mg/kg olarak; Ba ve Al: 1, Co: 0.05, Cu: 5, Fe: 48, Zn: 5, Li ve Mn: 0.6 olarak belirlenmiştir (Anonim, 2013; BfR, 2016).

Almanya Federal Risk Değerlendirme Enstitüsü (BfR) ile TSE'nün Oyuncak Güvenliği ile ilgili standardı TS EN 71-3 dikkate alındığında, tebliğde izin verilmemesede geri dönüşümlü ham maddeden gelebilecek bazı ağır metaller göz önünde bulundurulmalıdır. Bu düzenlemelerde kurşun (Pb), civa (Hg), selenyum (Se), arsenik (As), vanadyum (V), titanyum (Ti) ve krom (Cr) gibi elementlerle ilgili limitler bulunmaktadır (TS EN 71-3, 2014; BfR, 2016).

Sonuç olarak; tüm dünyada olduğu gibi ülkemizde de sanayi ve günlük yaşamda yaygın bir şekilde kullanılmakta olan PET ambalajlar bir çok avantaj sağlamaktadır.

Diğer taraftan tüm plastik esaslı ambalajlarda olduğu gibi sağlığa zararlı çeşitli kalıntıların geçmesi riski tüketicileri kaygılandırmaktadır. Özellikle su, asitli içecek ve bitkisel yağ ambalajı olarak kullanılan PET ambalajlarla ilgili kapsamlı bir araştırma yapmak, piyasanın mevcut durumu hakkında veri toplamak ve elde edilen bulguların konu ile ilgili taraflara aktarılması bu çalışmanın önemini oluşturmaktadır.



3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. MATERYAL

Çalışmada kapsamında piyasadan 10 farklı firma tarafından üretilmiş, son şekli verilmiş ve kullanılmamış PET ambalaj numuneleri toplanmıştır. Çalışmada her numuneden 30'ar adet olmak üzere toplam 300 adet PET gıda ambalaj örneği kullanılmıştır.

Örnekler analize alınincaya kadar $22\pm 5^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta laboratuvar koşullarında muhafaza edilmiştir.

Analiz öncesi alan ölçümleri yapılarak kesitler alınmış ve yapılacak analize olarak metotlarda belirtilen ve her analiz başlığı altında açıklandığı şekilde numune hazırlığı yapılmıştır.

Çalışmada yapılan analizlere göre kullanılan PET numune dağılımı Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1 : Çalışmada yapılacak analizlere göre kullanılacak PET numune dağılımı.

Faktörler	Toplam Migrasyon	Spesifik Migrasyon (Metal, Fitalat)	Asetaldehit	Fiziksel Analizler	Yapı Tayini
Gıda Benzeri	4 adet (A, B, D3, D4)	3 adet (A, B, D2)	---	---	---
Materyal Çeşidi	1 adet	1 adet	1 adet	1 adet	1 adet
Test Koşulu	1 adet	1 adet	---	---	---
Paralel	3 adet	3 adet	3 adet	3 adet	3 adet
Firma	10 adet	10 adet	10 adet	10 adet	10 adet
Toplam Şişe Adedi	$4 \times 1 \times 1 \times 3 \times 10 = 120$	$3 \times 1 \times 1 \times 3 \times 10 = 90$	$1 \times 3 \times 10 = 30$	$1 \times 3 \times 10 = 30$	$1 \times 3 \times 10 = 30$
Genel Toplam			300		

Çalışma kullanılan numunelere ait görseller Şekil 3.1’de verilmiştir.



Şekil 3.1 : PET ambalaj numuneleri

3.2. YÖNTEM

Çalışmada yapılacak analizler Şekil 3.2’de verilmiştir.



Şekil 3.2 : PET numunelerinde yapılan analizler

Analiz metotlarının validasyonu: Çalışmada yapılacak analizlerin validasyonu için metodun amaç ve kapsamı doğrultusunda metod validasyon parametrelerinin seçimi Çizelge 3.2'ye göre yapılır sonuçlar raporlanır. Tüm analizlerin validasyonları temelde bu başlıklarda yapılarak, raporları her bir analizin kendi başlığı altında verilmiştir.

Çizelge 3.2 : Validasyonu değerlendirmede kullanılan önemli performans parametreleri.

Parametreler	Performans Kriteri
Doğrusallık (Linearity)	En az 5 noktalı 3 kalibrasyon eğrisi ($R^2 > 0.99$)
Ölçüm Limiti (LOQ)	Tekrarlanabilirlik ve tekrar üretilebilirlikten hesaplanacaktır
Kesinlik (Precision)	Tekrarlanabilirlik (Repeatability) Aynı gün içerisinde en az 7 tekrarlı çalışma ile 2 operatör tarafından gerçekleştirilecektir.
Doğruluk (Accuracy)	Tekrar üretilebilirlik (Reproducibility) Farklı günlerde, 3 farklı konsantrasyonda, en az 5 tekrarlı çalışma ile gerçekleştirilecektir.
Gerçeklik (Trueness)	Sapma (Bias) Sertifikalı referans madde ile çalışmalar yapılacaktır.
Belirsizlik (Uncertainty)	Geri kazanım (Recovery) 3 farklı konsantrasyonda, en az 5 tekrarlı çalışma ile spike yapılarak gerçekleştirilecektir. Sonuca etki edebilecek tüm tanımlanmış parametrelerin dikkate alınarak hesaplanması ile elde edilir. (Doğruluk verileri)

3.2.1. Toplam migrasyon

Migrasyon analizleri, gerçek gıda ile yapılamayacağı için malzemelerin kullanım koşulları (temas edebileceği gıda grupları, temas süresi, temas sıcaklığı, tekrar kullanım özelliği) dikkate alınarak uygun gıda benzerleri ve test koşullarının seçilmesi gerekmektedir. Bu amaçla TS EN 1186:1, 3, 14 EN 13130:1 nolu standartları ile TGK 2013/34 ve 35 nolu tebliğler dikkate alınmıştır. Toplam migrasyon gıda benzerleri Çizelge 3.3'te, test koşulları ise Çizelge 3.4'te verilmiştir (TS EN 1186 1-15, 2006; TS EN 13130-1, 2008; TGK, 2013a; TGK, 2013b).

Toplam migrasyon analizleri için, PET ambalaj örneklerinden 1 dm²'lik alanlar kesilerek, migrasyon silindirlerinde test sıcaklığına getirilmiş olan gıda benzerlerine daldırıldı ve kapağı kapatıldı. Belirlenen test koşullarında 3 paralelli olarak etüvde bekletildi. Aynı koşullarda cam kaplara 2'şer adet kontrol gıda benzerleri de alındı.

Süre sonunda etüvden çıkarılan gıda benzerleri darası belli buharlaştırma kaplarına boşaltılarak sıcak tabla (hotplate) üzerinde buharlaştırılır.

Çizelge 3.3 : Toplam migrasyon gıda benzerleri.

Gıda benzerleri	İçeriği	Kapsamı
Gıda Benzeri A (GB-A)	% 10 etanol (v/v)	pH>4.5 sulu gıdalar
Gıda Benzeri B (GB-B)	% 3 asetik asit (w/v)	pH<4.5 asitli gıdalar
Gıda Benzeri D2 (GB-B)	Bitkisel yağ	
Gıda Benzeri D3 (GB-D3*)	%95 etanol (v/v)	Yağlı Gıdalar
Gıda Benzeri D4 (GB-D4*)	İzooktan	

*TS EN 1186:1 standardı ve TGK 2013/34 nolu tebliğe göre D3 ve D4 kısaltması ile verilen gıda benzerleri D2'nin kullanılmadığı yerlerde ikame olarak kullanılmıştır.

Çizelge 3.4 : Toplam migrasyon test koşulları.

Malzeme	Yöntem	Gıda Benzerleri	Test Koşulları
PET Ambalaj	Daldırma	A, B, D3, D4	Toplam Migrasyon: 40°C 10 gün
		A, B, D2	Spesifik Migrasyon: 60°C 10 Gün

Buharlaştırma kapları etüv içerisine alınır ve 105 – 110°C arasında bir sıcaklıkta sabit tartıma gelinceye kadar bekletilir. Sabit tartım değeri kaydedilir. Toplam uçucu olmayan kalıntı miktarı numune hacmine göre formül 3.1 kullanılarak hesaplanır (TS EN 1186 1-15, 2006).

$$\text{Sonuç: } M = \frac{(m_a - m_b) \times 1000}{S} \quad (3.1)$$

M=Gıda benzerine kaplama maddesinden geçen madde miktarı (mg/dm²)

m_a=Uçurma sonrası hesaplanan kalıntı miktarı (g)

m_b=Kör çalışmadan elde edilmiş uçurma sonrası kalıntı miktarı (g)

S =Test örneklerinin yüzey alanı (dm²)

Toplam migrasyon analizlerinde D2 gıda benzeri yerine numunelerin özellikleri ve analiz süreci dikkate alınarak, EN 1186-14 standardına uygun olarak alternatif gıda benzerleri D3 ve D4 kullanılmıştır.

3.2.2. Spesifik migrasyon

Spesifik migrasyon analizleri için, PET ambalaj örneklerinden 1 dm²'lik alanlar kesilerek, uygun test sıcaklığına getirilmiş migrasyon silindirlerindeki gıda benzerlerine daldırıldı ve kapağı kapatıldı. Belirlenen test koşullarında 3 paralelli olarak etüvde bekletildi. Aynı koşullarda cam kaplara 2'şer adet kontrol gıda benzerleri de alındı. Çizelge 3.3'te belirtilen test koşullarında belirtilen gıda benzerleri ile bekletildikten sonra, örnekten ayrılan gıda benzerleri spesifik migrasyon analizlerinde (fitalat esterleri, metal kalıntıları) kullanılmak üzere PTFE (polytetrafluoroethylene) kapaklı cam şişelere alınmıştır.

3.2.2.1. Fitalat esterleri analizi

Çizelge 3.5'te belirtilen fitalat esterlerinin analizleri BGYKMAE 2015a işletme içi metoduna göre yapılmıştır. PET ambalajlardan geçmesi muhtemel kalıntılar, ekstraksiyon işleminin ardından asetonitril fazına alınarak GC-MS'e verilmiştir.

Çizelge 3.5 : Çalışmada analiz edilecek fitalat esterleri

Fitalat Esterleri	CAS No	Limit (mg/kg)
DEP (Diethyl phthalate)	84-66-2	12
DBP (Dibutyl phthalate)	84-74-2	0,3
BBP (Benzyl butyl phthalate)	85-68-7	30
DEHP (Bis(2-ethylhexyl) phthalate)	117-81-7	1,5
DIDP (Diisodecyl phthalate)	26761-40-0	9
DINP (Diisononyl phthalate)	28553-12-0	

Çizelge 3.6'da analizde seçilen GC koşulları, Çizelge 3.7'de analizde seçilen MS koşulları, Çizelge 3.8'de fitalat esterleri ve iç standart için ana iyon, yavru iyonlar ve alıkonma zamanları, Şekil 3.3'te ise çalışmanın yapıldığı GC-MS-HS cihazı gösterilmiştir.

Çizelge 3.6 : Fitalat esterleri analizi için GC koşulları (BGYKMAE, 2015a).

GC koşulları	
Cihaz	Agilent 7890A GC
Kolon	(5% phenyl-95% polymethylsiloxane) HP-5MS (30 m x 0.25 mm ID x 0.25 µm film thickness)
Fırın Sıcaklık Programı	80°C, 1 dk →15°C/ dk →280°C, 15 dk
Taşıyıcı Gaz	Helyum
Akış Hızı	1.3 mL/ dk
Enjeksiyon Sıcaklığı	280°C
Enjeksiyon Modu	Seyreltmesiz
Enjeksiyon Hacmi	1 µL

Çizelge 3.7 : Fitalat esterleri analizi için MS koşulları (BGYKMAE, 2015a).

MS koşulları	
Dedektör	Agilent 5977A MS
Aktarım Hattı Sıcaklığı	320°C
Dedektör Sıcaklığı	230°C
Filament delay	4 dk
Tespit	Seçilmiş İyon Görüntüleme (SIM) Mod

Çizelge 3.8 : Fitalat esterleri ve iç standart için ana iyon, yavru iyonlar ve alıkonma zamanları (BGYKMAE, 2015a).

Fitalat Esterleri ve İç Standart*	Ana İyon	Yavru İyon ¹	Yavru İyon ²	Yavru İyon ³	Alıkonma zamanı (dk)
BHT*	205	145	177	220	8,099 ± 0,5
DEP	149	150	177	222	8,726 ± 0,5
DBP	149	150	205	223	10,723 ± 0,5
BBP	149	91	150	206	11,354 ± 0,5
DEHP	149	150	167	279	13,748 ± 0,5
DIDP	307	149	150	167	14,750 ± 0,5
DINP	293	149	150	167	15,972 ± 0,5



Şekil 3.3 : GC-MS-HS cihazı

3.2.2.2. Asetaldehit analizi

PET ambalajlarda asetaldehit analizi Agilent (2014) metoduna göre alev iyonizasyon dedektörlü (FID) GC-MS-HS (Agilent GC:7890A, MS:5977A, HS:7697A) cihazında yapılmıştır. Öğütülmüş örneklerden headspace viallerine yaklaşık 0,4 g tartılmış ve vialler kapatılarak HS ünitesine yerleştirilmiştir. Çizelge 3.9’da gösterilen HS koşullarında ve Çizelge 3.10’da gösterilen GC koşullarında analize alınmıştır.

Çizelge 3.9 : Asetaldehit analizi için HS koşulları.

HS Koşulları	
Cihaz	Agilent 7697A
Fırın Sıcaklığı	90°C
Loop	100°C
Transfer Line	110°C
Vial equilibration	30 dakika
Enjeksiyon Süresi	0,5 dakika
GC döngüsü	46 dakika, 20 mL
Fill mode	Varsayılan
Fill pressure	Helyum, 15 psi
Ekstraksiyon Modu	Tek ekstraksiyon

Çizelge 3.10 : Asetaldehit analizi için GC koşulları.

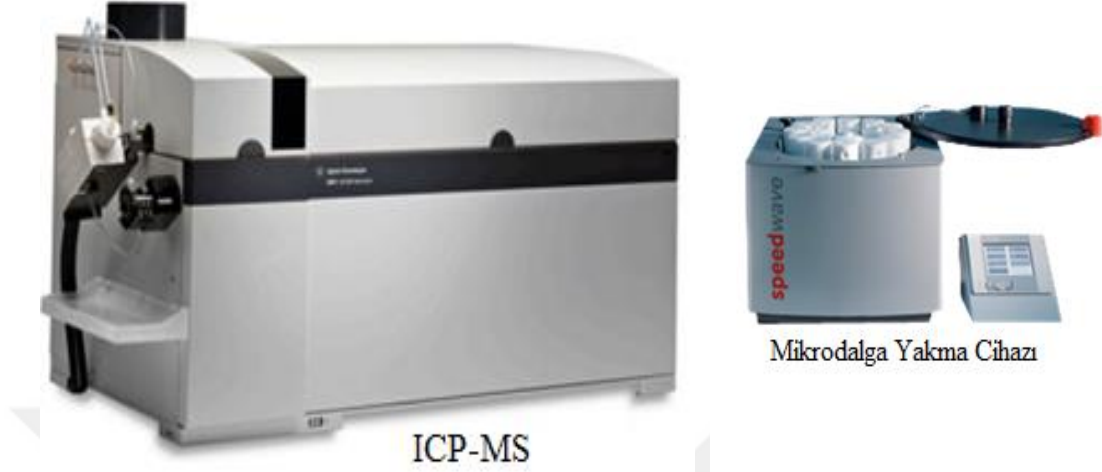
GC koşulları	
Cihaz	Agilent 7890 GC
Giriş Sıcaklığı	200°C; seyreltme: 10:1
Taşıyıcı Gaz	He, akış modu: 1,5 mL/min
Enjeksiyon Hacmi	HS loop'un 1 mL'sinden 1 mL
Kolon	DB-WAX (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm)
Fırın Sıcaklığı	60°C'de 4 dk bekle. Sonra 60°C'den 100°C'ye dk'da 5°C artış ile çık, 10 dk bekle. Sonra 100 °C'den 250°C'ye dk'da 50°C artış ile çık, 10 dakika bekle.
FID	250°C ; H ₂ : 30 mL/dk.; hazırlama + sabit akış: He, 25 mL/dk.; hava: 400 mL/dk.
FID sinyali	20 Hz

3.2.2.3. Metal kalıntılarının taranması (ICP-MS) analizi

Spesifik migrasyon analizlerinde incelenecek metaller belirlenirken, TGK 2013/34 nolu tebliğ ile EDQM tarafından yayınlanmış, gıda ile temas eden metal ve alaşım madde ve malzemelerle ilgili klavuz (EDQM, 2013)'de geçen elementler dikkate alınmıştır.

PET ambalajlarda metal kalıntılarının analizinde Çizelge 3.1'de de gösterildiği gibi A, B ve D2 gıda benzerleri kullanılmıştır. Bu gıda benzerleri PET ambalajlarla temas edebileceği düşünülen gıda gruplarını temsil etmektedir. A, B ve D2 gıda benzerlerinin polimerik malzemelerden geçebilecek inorganik kalıntılar için en zorlu test koşulları olduğu kabul edilmektedir. NMKL No: 186 metodu (NMKL, 2007) ve BGYKMAE (2008) İşletme İçi Metodu kullanılarak GB-A, GB-B ve GB-D2'ye geçen metaller aşağıda belirtilen ön işlemlerden geçirildikten sonra ICP-MS ile düzeyleri mg/L olarak

belirlenip daha sonra sonuçlar temas eden yüzey alanı dikkate alınarak mg/dm² ve mg/kg (6dm²) olarak hesaplanmıştır. Metal kalıntıların analizinde kullanılan ICP-MS cihazı ve mikrodalga yakma cihazı Şekil 3.4’te verilmiştir.



Şekil 3.4 : ICP-MS ve mikrodalga yakma cihazı

Ön İşlemler: D2 gıda benzerlerinden 0,2 g tartılır, üzerine yüksek saflıkta % 65’lik nitrik asitten (Merck Suprapur) 6 mL ve % 31’lik hidrojen peroksitten (Merck Ultrapur) 1 mL eklenir. Bir adet de aynı kimyasallarını içeren kontrol numunesi hazırlanır. Daha sonra PTFE parçalama kapları kapatılarak Berghof MWS 3+ mikrodalga parçalama cihazında Çizelge 3.11’de belirtilen parçalama programı ile parçalanır. Program sonunda PTFE kaplar oda sıcaklığına geldikten sonra içeriği ultra saf su ile (25 °C’deki direnci 18 MΩ·cm büyük olan) 50 mL’lik ölçü balonuna aktarılır. Bu basamaktan itibaren A ve B gıda benzerleri de ön işlemlere dahil olarak D2 ile birlikte 0,45 µm gözenekli filtreden (Hidrofilik polivinilden florit (PVDF) Millipore Millex-HV) geçirilerek tek kullanımlık plastik tüplere süzülür (NMKL, 2007).

Çizelge 3.11 : Mikrodalgada parçalama programı.

Parçalama basamağı	Basınç (bar)	Sıcaklık (°C)	Çıkış süresi (dk)	Bekleme süresi (dk)	Mikrodalga uygulama gücü (%)
1	30	150	5	5	60
2	30	180	5	15	75
3	30	200	5	15	80

Ön işlemlerden geçirilmiş A, B ve D2 gıda benzerleri, Çizelge 3.12’deki cihaz parametrelerine göre içeriğindeki elementler Agilent 7500 cx marka ve model ICP-MS ile formül 3.2’ye göre kalibrasyon eğrisi ile düzeyleri mg/L olarak belirlenir. ICP-

MS'te kalibrasyon eğrisi çizilirken yüksek saflıkta 1000 mg/L konsantrasyonda High-Purity marka standart metal çözeltileri kullanılır. Her bir metalin ICP-MS'teki çalışma koşulları Çizelge 3.13'te ve çalışılan metallere ait kalibrasyon grafikleri EK Şekil E.1'de verilmiştir. TGK 2013/34 nolu Plastik Tebliğinde limiti bulunan metaller (Fe, Zn, Mn, Cu, Co, Ba, Al, Li) ile tebliğde kullanımına izin verilen ancak limiti bulunmayan veya önemli bazı elementler (As, Hg, Cd, Pb, Cr, Sb, Se, Ti) olmak üzere toplam 16 adet element Çizelge 3.14'te verilmiştir.

$$\text{Sonuç (mg/kg)} = [(C - K) \cdot (V/W)]/1000 \quad (3.2)$$

- C : Kalibrasyon eğrisinden okunan örnek konsantrasyonu ($\mu\text{g/L}$)
K : Kalibrasyon eğrisinden okunan kontrol konsantrasyonu ($\mu\text{g/L}$)
V : Analize hazırlanmış örnek hacmi (mL)
W : Örnek miktarı (g)

Çizelge 3.12 : ICP-MS Parametreleri.

		Tipik değerler	Ayar değerleri
Plazma parametreleri	RF-Gücü (W)	1500	1500
	Numune derinliği (mm)	8	7-10
	Taşıyıcı gaz akışı (L/min)	0,91	0,91
	Ayırıcı gaz akışı (L/min)	0,17	0,1-0,3
	Nebulizer hızı (rps)	0,1	0,1
	Sprey oda sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$)	2	2
Detektör parametreleri	Diskriminator (mV)	8,0	-
	Analog HV	1770	-
	Pulse HV	1010	-

Çizelge 3.13 : Belirlenen elementlerin ICP-MS'te çalışma aralıkları.

Element	İzotop numarası	Kalibrasyon noktaları ($\mu\text{g/L}$)	Element	İzotop numarası	Kalibrasyon noktaları ($\mu\text{g/L}$)
Lityum (Li)	7	0-10	Çinko (Zn)	66	0-375
Alüminyum (Al)	27	0-100	Arsenik (As)	75	0-10
Titanyum (Ti)	47	0-375	Selenyum (Se)	78	1-8
Krom (Cr)	52	0-10	Kadmiyum (Cd)	111	0-10
Mangan (Mn)	55	0-10	Antimon (Sb)	121	1-8
Demir (Fe)	56	0-50	Baryum (Ba)	137	0-10
Kobalt (Co)	59	0-10	Civa (Hg)	202	0-4
Bakır (Cu)	63	0-50	Kurşun (Pb)	208	0-10

Çizelge 3.14 : Analiz edilen elementler ve migrasyon limitleri (mg/kg).

Elementler	TGK 2013/34 Plastik Tebliği	EDQM 2013
Li	0,6	0,048
Al	1	5
Ti	--	--
Cr	--	0,25
Mn	0,6	1,8
Fe	48	40
Co	0,05	0,02
Cu	5	4
Zn	5	5
As	--	0,002
Se	--	--
Cd	--	0,005
Sb	0,04	0,04
Ba	1	1,2
Hg	--	0,003
Pb	--	0,01

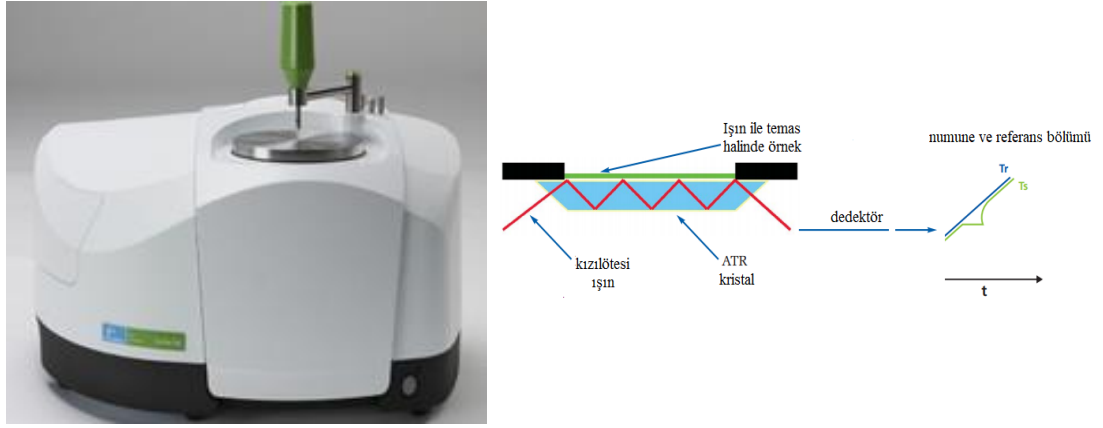
3.2.3. Yapı tayini analizleri

3.2.3.1. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR) analizleri

BGYKMAE (2012) işletme içi metoduna göre Perkin Elmer Spectrum Two marka FT-IR cihazı kullanılarak pet ambalajların spektrumları alınmıştır. Numuneler ATR ünitesindeki okuma haznesine yerleştirilip, 400-4000 cm⁻¹ dalga boyu aralığındaki absorpsiyon veya transmittans spektrumları alınarak, bağ yapıları üzerinden numunenin yapıldığı polimerin türünün belirlenmesi esasına dayanır. Spektrumlar cihazın elektronik sertifikalı kütüphanesi (BIO-RAD Sadtler Spectral Databases Library Polymers vol.2) ve Polimer Verileri El Kitabı (Polymer Data Handbook) ile karşılaştırılarak polimerin türü belirlenir. FT-IR cihazı ile veri eldesi basamakları Şekil 3.5'te verilmiştir (Mark, 1999; ASTM, 2007; BGYKMAE, 2012).

3.2.3.2. Differansiyel taramalı kalorimetre (DSC) analizleri

Polimerlerin termal karakterizasyonu, Perkin Elmer 4000 marka DSC cihazında ASTM No: E2253 standardına (ASTM, 2011) göre hazırlanan BGYKMAE 2015b Metodu ile yapılmıştır. Analiz edilecek örneklerden, DSC numune küvetlerine 2 - 3 mg arası 0,1 mg hassasiyetle tartıldıktan sonra kapağı kapatılmış ve referans ile birlikte okuma haznesine yerleştirilmiştir. 20 (±0,3) mL/dk azot gazı akışında Çizelge 3.15'de yer alan DSC programına göre numuneler analize alınmıştır. Elde edilen grafikten karakteristik sıcaklık değerleri (T_g, T_m ve T_c gibi) hesaplanır.



Şekil 3.5 : ATR üniteli FT-IR spektrometresi ve cihazda veri eldesi

Bu değerler Mark (1999) ve Saçak (2012)'ye göre değerlendirilerek numunenin yapısı belirlenir (Mark 1999; ASTM, 2006, 2008a, 2008b, 2008c, 2011; BGYKMAE, 2015b; Saçak, 2012).

Çizelge 3.15 : DSC cihazında metot parametreleri.

	Başlangıç Sıcaklığı	Bitiş Sıcaklığı	Artış/Azalış Miktarı
1. basamak: Isı Artışı	-20°C	275°C	10°C
2. basamak: Bekleme		5 dakika	
3. basamak: Isı Azalışı	275°C	-20°C	10°C
4. basamak: Bekleme		10 dakika	
5. basamak: Isı Artışı	-20°C	275°C	10°C

Differansiyel taramalı kalorimetre (DSC) analizleri, malzemelerin belirlenen metot doğrultusunda ısıtılması ve soğutulması basamaklarından oluşur. Isıl işlem sonrası yapılarında meydana gelen değişikliklere göre, karakteristik termal özelliklerin belirlenmesi esasına dayanır. Differansiyel taramalı kalorimetre analizleri kullanılan DSC cihazı Şekil 3.6'da verilmiştir.



Şekil 3.6 : DSC cihazı ve cihazın iç görüntüsü

3.2.4. Fiziksel analizler

3.2.4.1. Alan ölçümleri

10 farklı PET ambalaj çeşidinin her birinden 3'er paralel olacak şekilde Toplam migrasyon analizlerinde kullanılmak üzere 1 dm²'lik, spesifik migrasyon analizlerinde kullanılmak üzere 0,6 dm²'lik kesitler alınmıştır. Dijital kumpas (Şekil 3.6) ve kesim şablonları kullanılarak $\pm 0,1$ cm hassasiyet ile alanlar belirlenmiştir.

3.2.4.2. Kalınlık ölçümleri

BGYKMAE (2017) İşletme İçi Metodu'na göre kalınlığı; digital kumpas (Şekil 3.6) ile kalınlık ölçümleri 10 farklı PET ambalaj örneğinin 3 paralelinden ölçüm alınarak yapılmıştır. Her bir PET ambalajın farklı kısımlarından alınacak kesitlerden en az 3 kalınlık ölçümü yapılmıştır. PET ambalajların kalınlıklarının diğer analiz sonuçları üzerinde etkisi elde edilen sonuçlar üzerinden değerlendirilmeye çalışılmıştır.

4. BULGULAR

4.1. Migrasyon Analiz Bulguları

4.1.1. Toplam migrasyon analizi bulguları

Toplam migrasyon analizi ile ilgili validasyon çalışmaları TGK 2013/34 ve 35 nolu tebliğleri, TS EN 1186:1, 3 ve 14 nolu standartlar ve Eurachem kılavuzları esas alınarak A, B, D3 ve D4 gıda benzerlerinde, kısa ve uzun dönem laboratuvar içi çalışmaları ile hazırlanmıştır. Validasyon raporu Çizelge 4.1’de verilmiştir.

Çizelge 4.1 : Toplam migrasyon analizi metot validasyon raporu.

Validasyon Parametreleri	Gıda Benzerleri			
	A	B	D3	D4
Tespit limiti (LOD) (mg/dm ²)	0,7	0,8	0,7	0,7
Tekrar üretilebilirlik (%RSD)	6,3	6,2	6,6	6,6

Sulu (A), asitli (B) ve yağlı gıdalar (D3 ve D4)’ü temsil eden gıda benzerleri ile yapılan toplam migrasyon analizleri sonuçları Çizelge 4.2’de gösterilmektedir.

Çizelge 4.2 : Toplam migrasyon analizi sonuçları (mg/dm²).

	GB-A	GB-B	GB-D3	GB-D4
PET 1	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
PET 2	<LOD	<LOD	1,3 ± 0,3	<LOD
PET 3	<LOD	<LOD	<LOD	1,5 ± 0,3
PET 4	1,1 ± 0,2	1,0 ± 0,2	1,6 ± 0,3	1,1 ± 0,2
PET 5	<LOD	7,4 ± 1,6	1,6 ± 0,3	1,1 ± 0,2
PET 6	<LOD	1,3 ± 0,3	<LOD	1,1 ± 0,2
PET 7	<LOD	1,5 ± 0,3	<LOD	<LOD
PET 8	<LOD	8,8 ± 1,8	<LOD	1,0 ± 0,2
PET 9	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
PET 10	<LOD	1,2 ± 0,3	1,0 ± 0,2	1,0 ± 0,2

LOD: 1,0 mg/dm²

Toplam migrasyon analizi verileri TGK 2013/34’e göre değerlendirildiğinde, sonuçların limit olarak verilmiş olan 10 mg/dm² değerini aşmadığı görülmüştür.

4.1.2. Spesifik migrasyon analizleri bulguları

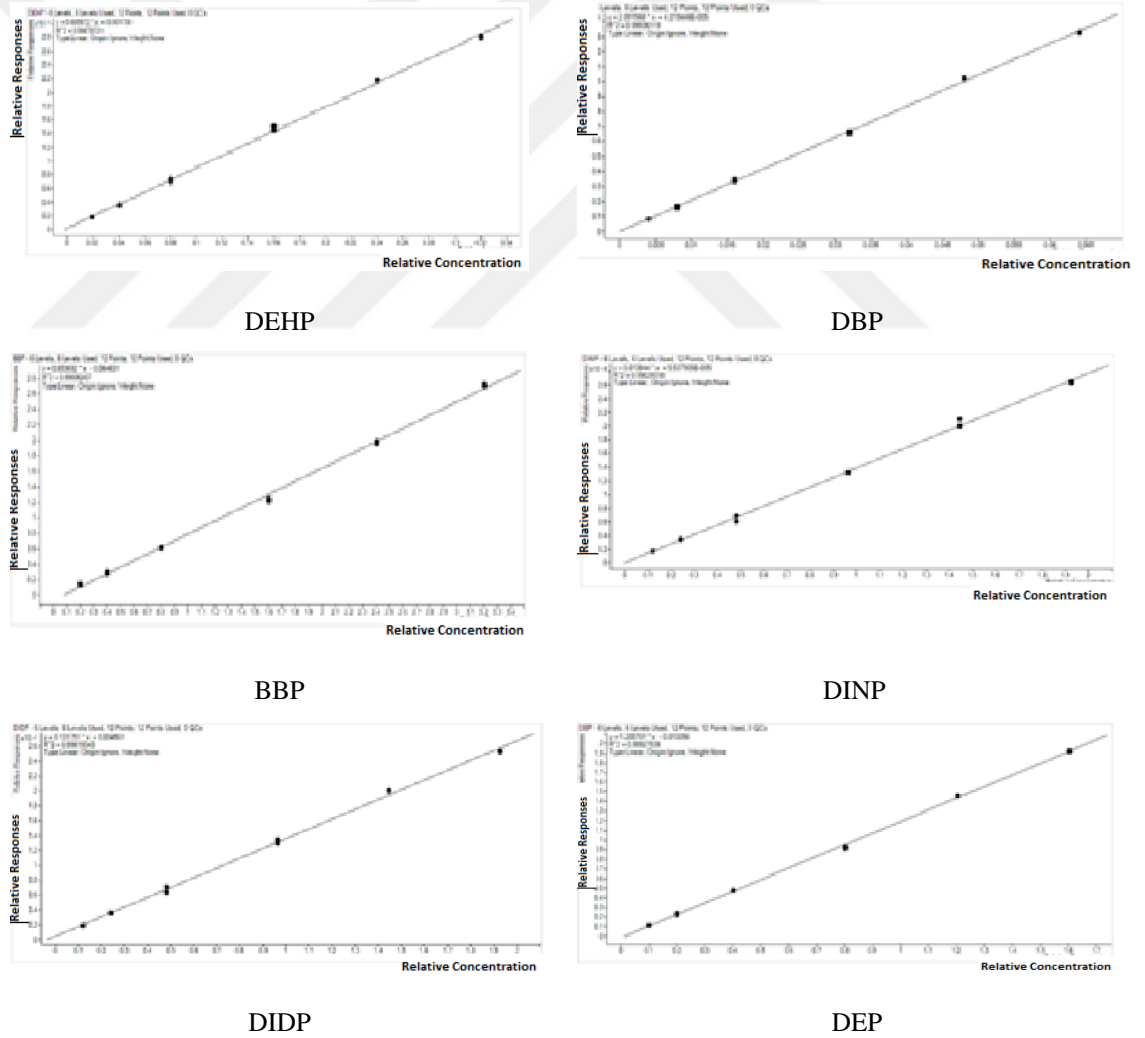
4.1.2.1. Fitalat esterleri analizi bulguları

Fitalat esterleri ile ilgili yapılan validasyon çalışması neticesinde 6 farklı fitalat esterine ait validasyon raporu Çizelge 4.3’te verilmiştir.

Çizelge 4.3 : Fitalat esterleri analizi validasyon raporu.

	DEP	DBP	BBP	DEHP	DIDP	DINP
Doğrusallık aralığı (mg/kg)	1-16	0,04-064	2-32	0,2-3,2	1,2-19,2	1,2-19,2
Korelasyon katsayısı (R²)	0,99	1,00	0,99	1,00	1,00	1,00
Tayin Limiti (LOQ) (mg/kg)	1,25	0,07	2,47	0,31	1,52	1,68
Tekrarlanabilirlik (%RSD)	8,41	9,09	9,09	9,49	8,27	8,42
Tekrarüretilebilirlik (%RSD)	10,21	9,07	8,81	9,42	10,30	8,97
Geri Kazanım (%)	99,03	99,70	100,44	100,18	99,13	101,55

Fitalat esterleri analizinde bakılacak 6 farklı fitalat esterine ait kalibrasyon grafiği Şekil 4.51'de gösterilmektedir.



Şekil 4.1 : Fitalat esterlerine ait kalibrasyon grafikleri

Fitalat esterleri standartlarına ait kromatogramlar EK B’de B1 ile B10 arasında verilmiştir. Çalışma kapsamında analizleri yapılan PET numunelerine ait fitalat esterleri analiz sonuçları LOQ değerlerinin altında bulunmuştur.

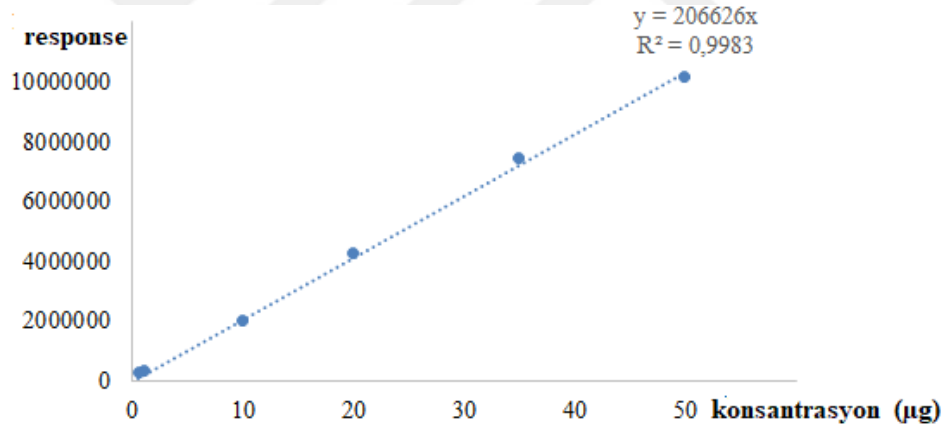
4.1.2.2. Asetaldehit analizi bulguları

Asetaldehit analizine ait validasyon raporu Çizelge 4.4’te verilmiştir.

Çizelge 4.4 : Asetaldehit analizi metot validasyon raporu.

LOQ (mg/L)	0,5
Çalışma aralığı (mg/L)	0-50
Korelasyon katsayısı (R ²)	>0,99
Geri kazanım (%)	85
Tekrarüretilebilirlik (%RSD)	3,00
Tekrarüretilebilirlik (%RSD)	2,05

Kalibrasyon grafiği için 0,5, 1, 10, 20, 35 ve 50 µL aralığında altı noktada çalışılmış ve Şekil 4.2’deki kalibrasyon grafiği oluşturulmuştur.



Şekil 4.2 : Asetaldehit analizi kalibrasyon grafiği

Öğütülmüş PET örneklerinden HS viallerine Çizelge 4.5’te belirtilen miktarlarda tartılmıştır. Vialler HS ünitesine yerleştirilerek analize alınmıştır.

Çizelge 4.5 : Asetaldehit analizi için PET örneklerinin tartımları.

	PET1	PET2	PET3	PET4	PET5	PET6	PET7	PET8	PET9	PET10
Numune Miktarı (g)	0,5346	0,5488	0,5638	0,5208	0,5073	0,5116	0,5475	0,5168	0,5347	0,5493

Asetaldehit analizi sonuçlarına ait kromatogramlar EK C’de C1 ile C10 arasında verilmiştir. Analiz sonucunda elde edilen değerler ise Çizelge 4.6’da görülmektedir.

Çizelge 4.6 : Asetaldehit analizi sonuçları.

	PET1	PET2	PET3	PET4	PET5	PET6	PET7	PET8	PET9	PET10
Asetaldehit Miktarı (µg/g)	2,02	2,15	1,68	1,29	0,74	0,85	1,24	0,67	0,51	2,50

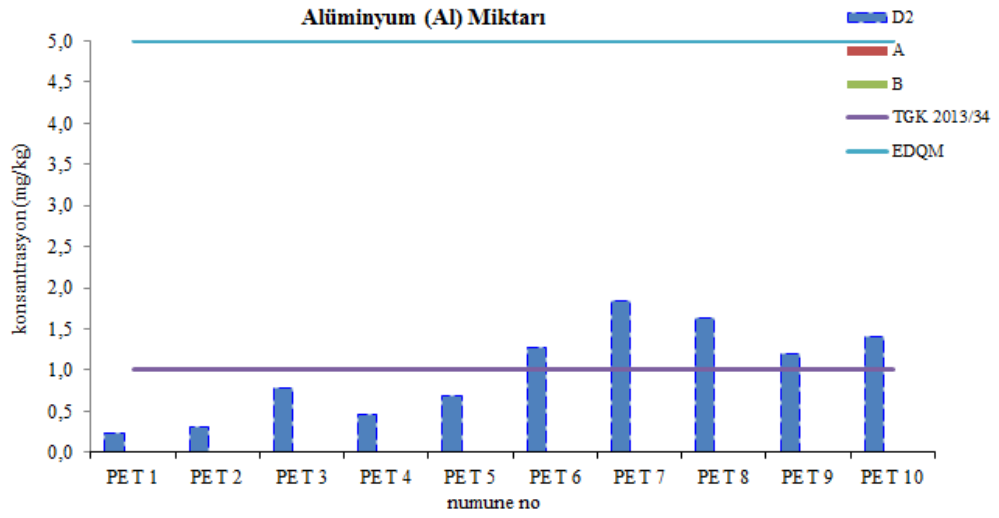
4.1.2.3. Metal kalıntılarının taranması analizi bulguları

Gıda benzerlerinden A, B ve D2'ye geçen metallerle ilgili her bir elementin validasyon bulguları Çizelge 4.7'de verilmiştir.

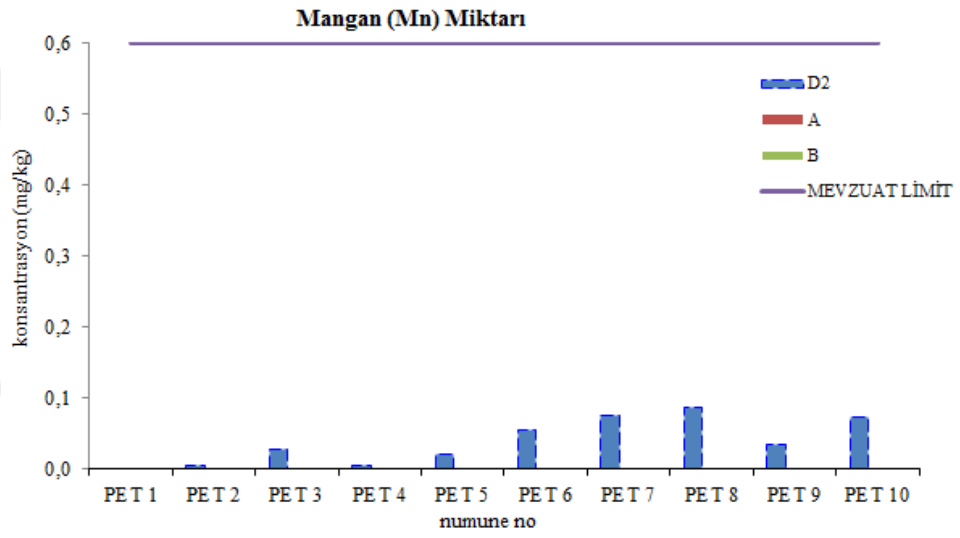
Çizelge 4.7 : Metal kalıntıları validasyon raporu.

Element	Validasyon parametreleri					
	Kalibrasyon noktaları (µg/L)	Korelasyon katsayısı (R ²)	Ölçüm limiti (LOQ) (µg/L)	Tekrarlanabilirlik (%RSD)	Tekrar üretilebilirlik (%RSD)	Geri kazanım (%)
Lityum (Li)	0-10		0,5	3,6	6,5	95
Alüminyum (Al)	0-100		17	2,2	2,6	104
Titanyum (Ti)	0-375		10	2,8	2,1	109
Krom (Cr)	0-10		1	3,5	3,0	98
Mangan (Mn)	0-10		1	5,9	2,6	93
Demir (Fe)	0-50		6	6,3	8,8	97
Kobalt (Co)	0-10		1	2,2	2,3	94
Bakır (Cu)	0-50		3	1,8	2,2	96
Çinko (Zn)	0-375	≥0,99	55	2,7	2,2	105
Arsenik (As)	0-10		1	4,1	2,1	87
Selenyum (Se)	0-8		0,3	7,8	3,9	106
Kadmium (Cd)	0-10		1	1,3	1,8	81
Antimon (Sb)	0-8		0,1	1,7	3,6	106
Baryum (Ba)	0-10		1	2,9	2,2	99
Civa (Hg)	0-4		1	4,5	5,2	94
Kurşun (Pb)	0-10		1	6,3	6,0	97

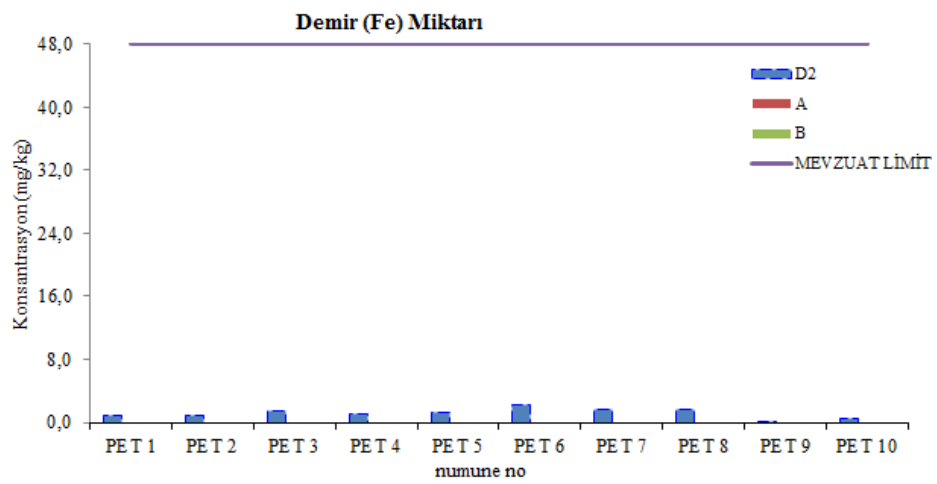
PET numunelerinde Çizelge 4.7'de yer alan 16 element taranmıştır. Bu elementlerden D2 gıda benzeri ile yapılan çalışmada Li, Ti, Cu, Se, Cd ve Ba haricindeki tüm elementlerde LOQ üzerinde değer bulunmuştur. A gıda benzerinde sadece Sb için, B gıda benzerinde ise Sb ve Pb için tespit edilebilir bir değer bulunmuştur. Tüm gıda benzerlerine ait element bazındaki tespit edilebilir düzeydeki bulguların karşılaştırmalı sonuçları, grafikler halinde Şekil 4.3, 4.4, ve 4.5'te verilmiştir. Her üç gıda benzerine ait detaylı numune sonuçları ise EK Çizelge A1 ile A3 arasında verilmiştir.



(a)

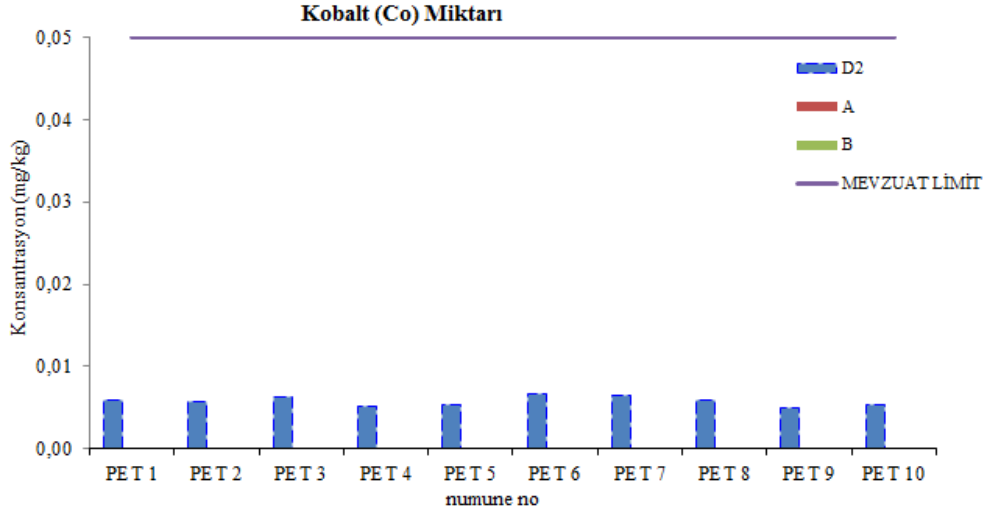


(b)

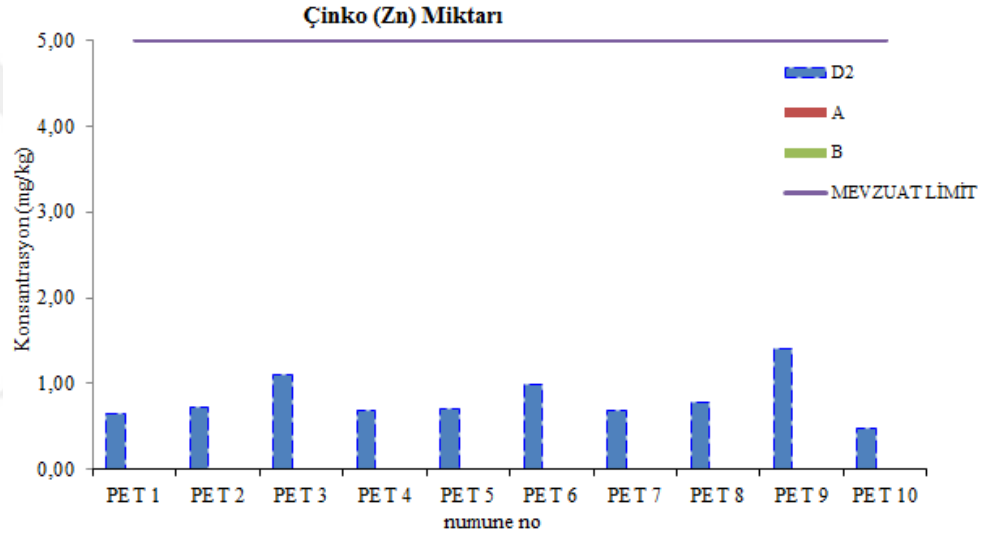


(c)

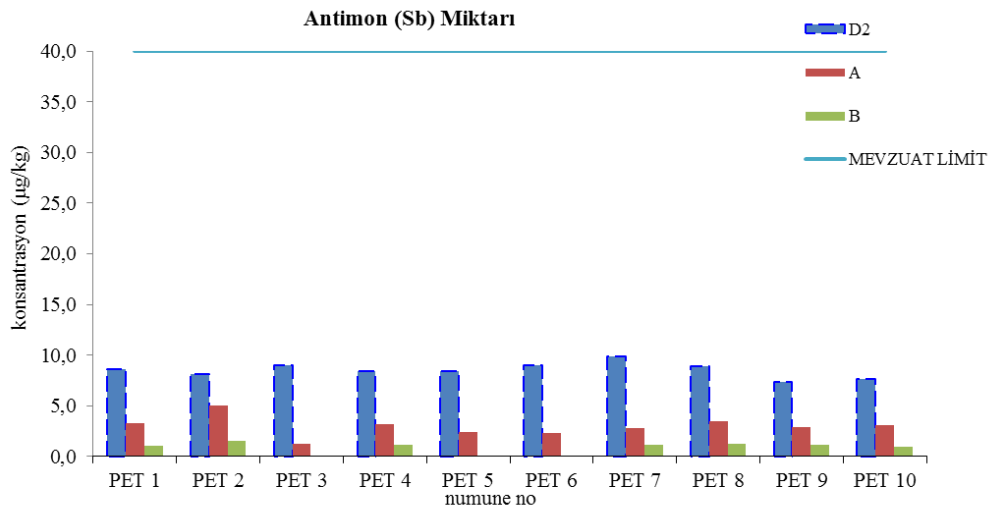
Şekil 4.3 : (a) Al, (b) Mn, (c) Fe için A, B, D2 gıda benzerlerinin karşılaştırmalı metal kalıntı sonuçları



(d)

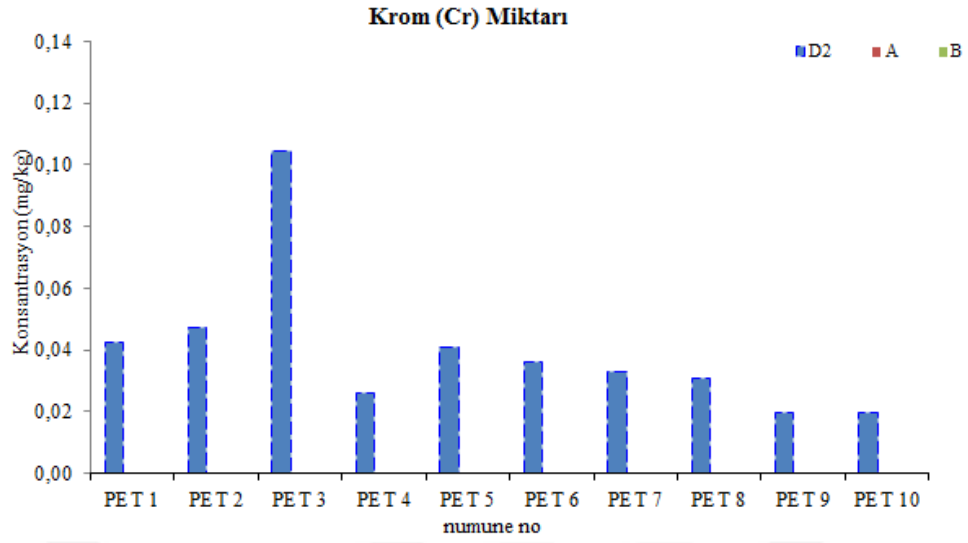


(e)

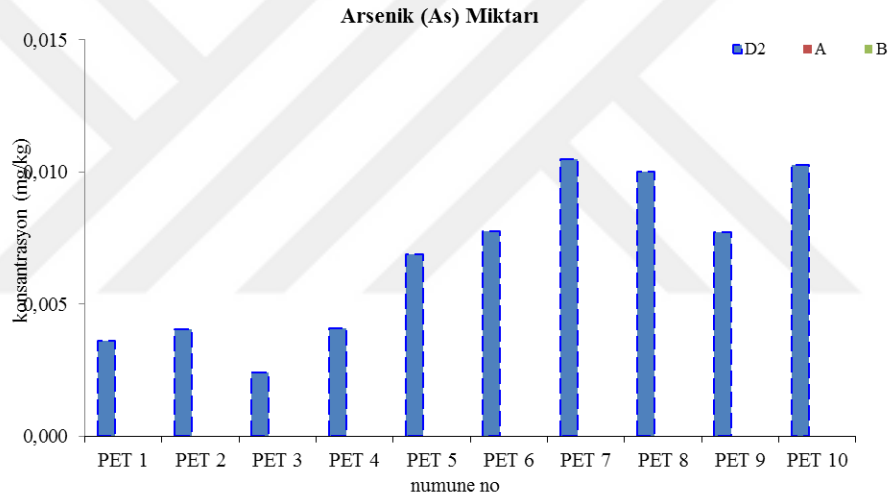


(f)

Şekil 4.4 : (d) Co, (e) Zn, (f) Sb için A, B, D2 gıda benzerlerinin karşılaştırmalı metal kalıntı sonuçları



(g)



(h)

Şekil 4.5 : (g) Cr, (h) As için A, B, D2 gıda benzerlerinin karşılaştırmalı metal kalıntı sonuçları

4.1.3. Yapı tayini analizi bulguları

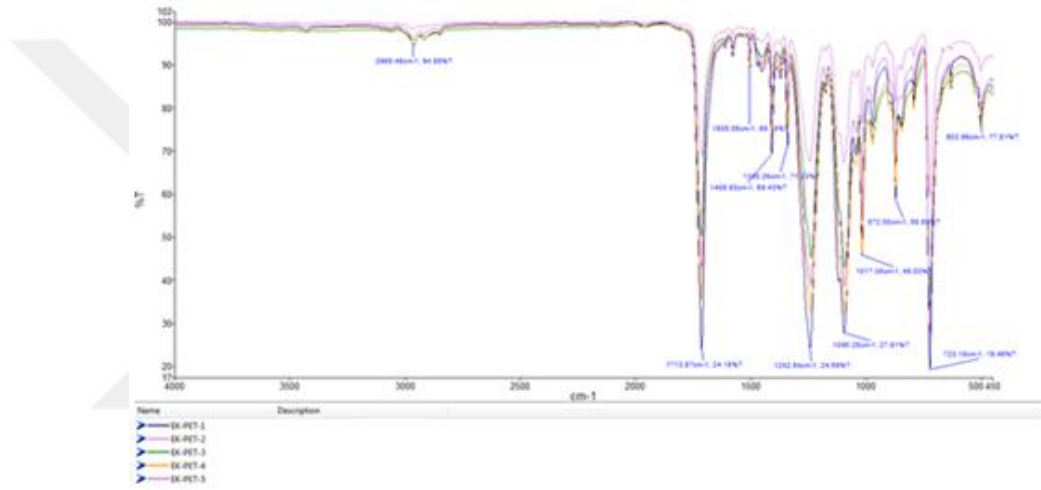
4.1.3.1. PET örneklerine ait kızılötesi spektroskopik bulguları

FT-IR spektrometre cihazında yapılacak analizlere ait metot validasyonu, kalitatif analizlerin metot validasyonuna (Çizelge 3.8) uygun olarak yapılmıştır. AL-TL-06 İşletme İçi Metoda göre hazırlanan yapısı bilinen ve bilinmeyen 5 farklı yapıdaki numunenin spektrumları alınarak sonuçları karşılaştırılmıştır. Elde edilen verilerden Çizelge 4.8'deki validasyon raporu oluşturulmuştur.

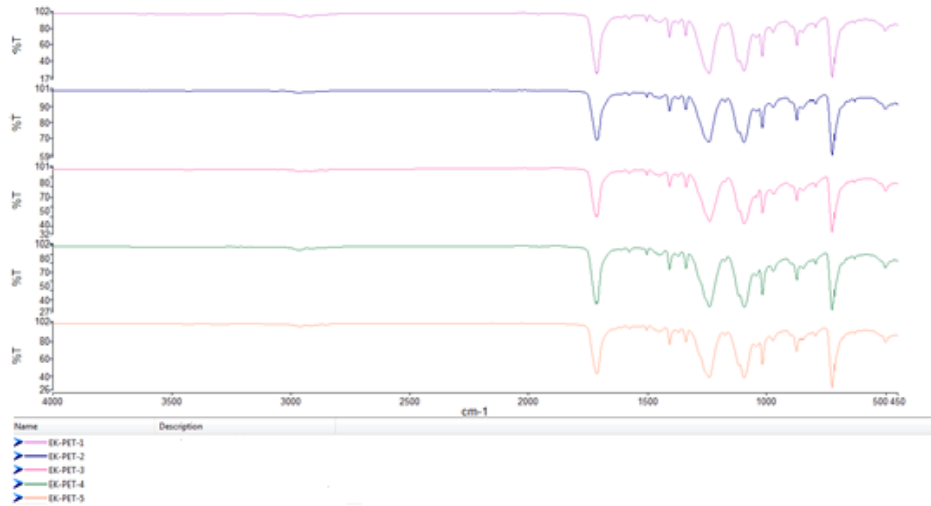
Çizelge 4.8 : FT-IR spektrometre analizleri için validasyon parametreleri.

Numunenin durumu	Test Sonucu			Doğruluk (accuracy)		1
	Pozitif (Var)	Negatif (Yok)	Toplam	Hassasiyet (sensivity)	1	
Pozitif	5	0	5	Spesifiklik (specificity)	1	
Negatif	0	5	5	Kesinlik (Precision)	Yanlış pozitif oranı: 0	
Toplam	5	5	10	Yanlış negatif oranı: 0	0	

Proje kapsamında temin edilen 10 farklı PET ambalajın spektrumları incelendiğinde tüm numunelerin yapısının polietilen teraftalat polimeri ile uyumlu olduğu görülmüştür. Şekil 4.6 ile Şekil 4.7’de ise PET numunelerine ait spektrumlar birbiri ile karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

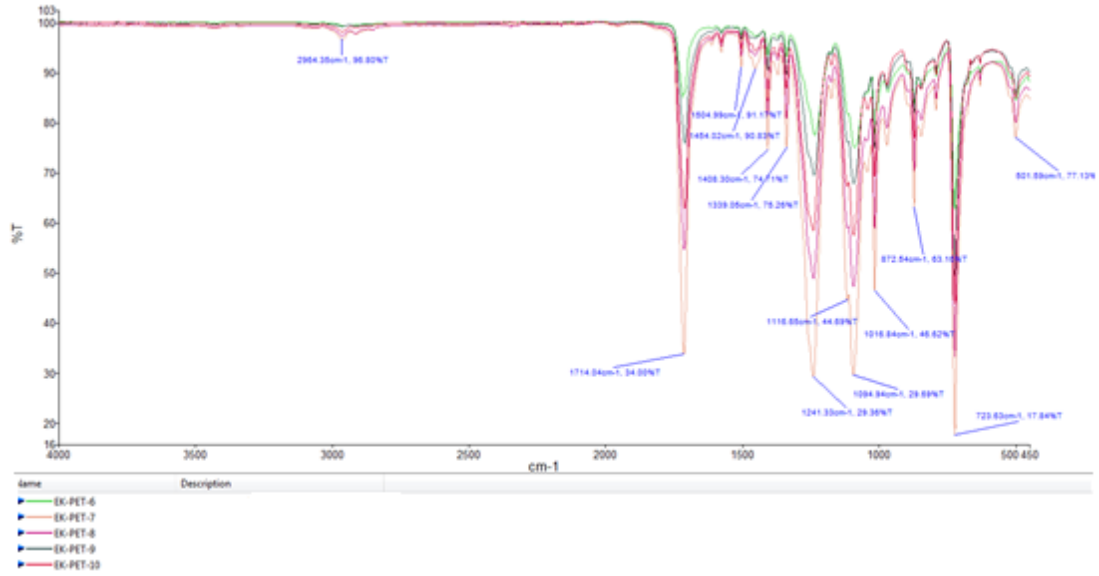


(a)

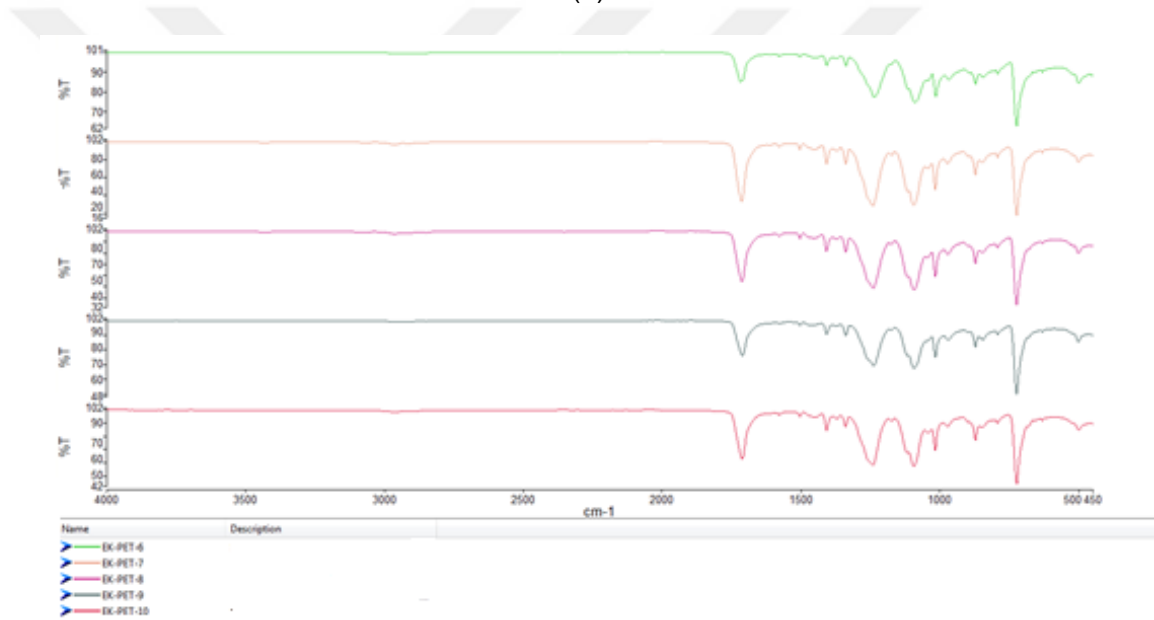


(b)

Şekil 4.6 : (a) Çakıştırılmış (b) Alt alta PET 1-5 arası şişe numunelerine ait FT-IR spektrumları



(a)



(b)

Şekil 4.7 : (a) Çakıştırılmış (b) Alt alta PET 6-10 arası şişe numunelerine ait FT-IR spektrumları

Çalışmada analiz edilen 10 farklı PET örneğinin FT-IR spektrumları EK G’de G1 ile G10 arasında verilmiştir.

4.1.3.2. Differansiyel taramalı kalorimetre analizi bulguları

DSC ile yapılan analizlerin metot validasyonu için %99.99 saflıkta indiyum, kalay ve çinko sertifikalı referans malzemeleri ile çalışmalar yapılmıştır. Çalışmalara ait verilerden Çizelge 4.9’deki validasyon raporu oluşturulmuştur.

Çizelge 4.9: DSC validasyon parametreleri.

Parametreler	Veriler
Ölçüm limiti (LOQ) (mJ)	0,05
Tekrarlanabilirlik (%RSD)	1,52

DSC cihazında 20 mL/dk azot gazı altında beş basamaklı programla (Çizelge 3.6) PET numunelerinde yapılan analiz sonucunda elde edilen bulgular Çizelge 4.17’de verilmiştir. Numunelerin camsı geçiş dereceleri (Tg) 77,12 ile 80,90°C arasında, erime dereceleri (Tm) 245,34 ile 248,87°C arasındadır. Kristalizasyon dereceleri (%C) ise PET7 numunesi hariç %30-35 arasındadır. Herbir numuneye ait hesaplamaları gösteren detaylı termogramlar ise EK E Şekil E.1 ile E.10 arasında verilmiştir.

Çizelge 4.10 : PET ambalaj numunelerine ait termal özellikler.

	Tg	Tm Onset (°C)	Tm Peak (°C)	Tm End (°C)	ΔH (J/g)	Area (mJ)	% Cristalinity
PET-1	78,67	233,77	246,58	253,09	38,88	89,42	30,86
PET-2	79,35	233,27	247,41	253,76	36,40	96,47	28,90
PET-3	80,41	232,22	246,83	253,67	38,13	95,34	30,27
PET-4	77,12	233,75	247,13	254,24	37,85	86,68	30,05
PET-5	77,48	237,34	249,65	255,52	41,40	105,15	32,87
PET-6	77,63	228,81	245,34	252,45	43,92	126,94	34,87
PET-7	81,17	234,29	247,29	251,92	7,23	18,72	5,74
PET-8	79,75	216,06	247,88	254,46	35,33	98,22	28,05
PET-9	80,90	231,61	247,27	254,41	44,34	95,33	35,20
PET-10	79,63	235,65	248,87	254,93	34,50	80,38	27,39

*PET’in füzyon ısısı 125,39 J/g (Mark, 1999) alınarak hesaplamalar yapılmıştır.

4.1.4. Fiziksel analiz bulguları

4.1.4.1. Alan ölçümleri bulguları

TS EN 1186:1, TS EN 13130:1 ve JRC 2009’a göre spesifik migrasyon analizlerinde kullanılmak üzere 10 PET ambalaj örneğinin her birinden kumpas kullanılarak 3’er paralel olacak şekilde $\pm 0,1$ cm hassasiyet ile 0,6 dm²’lik kesitler alınmıştır (TS EN 1186 1-15, 2006; TS EN 13130-1, 2008).

4.1.4.2. Kalınlık ölçümleri bulguları

Kalınlık ölçümleri, 10 farklı PET ambalaj örneğinin her birinden 3’er adet 1 dm²’lik kesitler alınarak digital kumpas ile yapılmıştır. Her bir kesitten en az 3 kalınlık ölçümü yapılmıştır. Kalınlık ölçümlerine ait bulgular Çizelge 4.11’de verilmiştir.

Çizelge 4.11 : PET ambalaj numunelerine ait kalınlık ölçümleri bulguları.

	Paralel 1 mm	Paralel 2 mm	Paralel 3 mm	Paralellerin ortalaması mm	Örneklerin ortalaması mm
1-1	0,36	0,35	0,33	0,35	
1-2	0,36	0,37	0,35	0,36	0,36
1-3	0,36	0,37	0,35	0,36	
2-1	0,27	0,25	0,28	0,27	
2-2	0,26	0,28	0,27	0,27	0,27
2-3	0,29	0,28	0,28	0,28	
3-1	0,39	0,40	0,43	0,41	
3-2	0,37	0,44	0,41	0,41	0,40
3-3	0,39	0,40	0,41	0,40	
4-1	0,39	0,42	0,45	0,42	
4-2	0,44	0,46	0,43	0,44	0,43
4-3	0,42	0,42	0,44	0,43	
5-1	0,36	0,45	0,39	0,40	
5-2	0,40	0,43	0,35	0,39	0,41
5-3	0,43	0,42	0,47	0,44	
6-1	0,13	0,14	0,15	0,14	
6-2	0,13	0,14	0,14	0,14	0,14
6-3	0,14	0,15	0,11	0,13	
7-1	0,26	0,22	0,23	0,24	
7-2	0,28	0,26	0,25	0,26	0,25
7-3	0,26	0,27	0,26	0,26	
8-1	0,23	0,25	0,29	0,26	
8-2	0,21	0,22	0,23	0,22	0,25
8-3	0,27	0,29	0,29	0,28	
9-1	0,23	0,24	0,25	0,24	
9-2	0,26	0,28	0,21	0,25	0,25
9-3	0,27	0,30	0,25	0,27	
10-1	0,32	0,38	0,49	0,40	
10-2	0,35	0,43	0,29	0,36	0,35
10-3	0,33	0,28	0,28	0,30	

5. TARTIŞMA ve SONUÇ

Tez çalışmasında kullanılan PET ambalaj numunelerinin DSC analizleri neticesinde elde edilen erime (T_m) ve camsı geçiş (T_g) sıcaklıklarına bakıldığında ve FT-IR spektrumları sertifikalı elektronik kütüphane (BIO-RAD) ve polimer verileri el kitabı ile karşılaştırıldığında sonuçlar PET ile uyumlu bulunmuştur (Mark, 1999). Polimerik malzemelerde T_g ; molekül zincirlerindeki hareketliliğin başladığı sıcaklığı, T_m ise; malzemenin erimeye başladığı sıcaklığı göstermektedir. Saçak (2012)'ye göre, numunelerin camsı geçiş sıcaklıklarındaki (T_g) küçük farklılıkların, polimerlerin zincir esnekliği, yan grup, dallanma ve çapraz bağ ile mol kütlelerindeki farklılıklardan kaynaklanabileceği belirtilmiştir. Kullanılan katkı maddelerinin çeşitliliği polimer esaslı malzemelerin T_g değerinde de farklılığa sebep olabilmektedir. Numunelerin PET7 hariç hepsinin birbirine yakın T_g , T_m , ve %C değerlerine sahip olması benzer moleküler düzene sahip olduklarını göstermektedir.

TGK 2013/34 ve 35 nolu tebliğleri ve TS EN 1186:1, 3, 14 nolu standartlarına göre PET ambalaj numunelerinde A, B, D3 ve D4 gıda benzerleri ile yapılan toplam migrasyon analizleri sonuçları (Çizelge 4.2) tüm gıda benzerlerinde limitin (10 mg/dm²) altında bulunmuştur. Buna göre çalışmada kullanılan tüm numunelerin sulu, asitli ve yağlı gıdalar için uygun olduğu görülmüştür.

PET gıda ambalajı örneklerinde yapılan fitalat esterleri analizinde DEP, DBP, BBP, DEHP, DIDP ve DINP olmak üzere 6 farklı fitalat esterine bakılmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.3'te yer alan validasyon raporundaki LOQ değerinin altında kalmıştır. Yapılan literatür incelemelerinde fitalat esterlerinin kaynağı olarak yasa dışı olarak kullanım ve proses kaynaklı bulaşlar gösterilmektedir. Ambalajlı gıda tüketiminin kısıtlanması yoluyla, kan değerleri üzerinde yapılan karşılaştırmalı testlerde fitalat düzeylerinde düşüşler gözlenmiştir. Özellikle asitli içecekler ve maden suları üzerinde yapılan araştırmalarda pH'tan dolayı daha fazla fitalat geçişi gözlenmiş olmasına rağmen bu çalışmada tüm fitalat esterleri için sonuçların tespit edilebilir değerlerin altında olmuş olması olumlu bir bulgudur.

Asetaldehit meyve, sebze gibi gıdalarda doğal olarak bulunabilen, peynir, yoğurt gibi gıdalarda laktik asit fermentasyonu sonucu oluşan bir bileşiktir. Ancak asetaldehitin eser miktardaki migrasyonu dahi PET ambalajlardaki içeceklerin tadını ve kokusunu değiştirebilmektedir. Asetaldehit PET ambalaj üretimi sırasında uygulanan ısıdan dolayı oluşan bir bozunma ürünüdür. TGK Gıda İle Temas Eden Plastik Madde ve Malzemeler Tebliği (Tebliğ No: 2013/34) EK-1 Tablo 4'te asetaldehit için spesifik migrasyon limiti 6 mg/kg olarak verilmiştir. Çalışma kapsamında yapılan asetaldehit analizlerinde sonuçlar 0,51-2,50 aralığında bulunmuş ve tebliğde verilen limit değerinin altında kaldığı görülmüştür.

Metal kalıntılarının incelenmesi amacı ile yapılan analizler sonucunda, A ve B gıda benzerlerinin de çalışılan elementler için genellikle tespit limitinin üzerinde değer elde edilememiştir. D2 gıda benzerine ise Li, Ti, Cu, Se, Cd ve Ba hariç tüm elementlerde geçiş olduğu gözlemlenmiştir. Özellikle Sb elementinin numunenin yağlı gıdalarla temas etmesi durumunda her numunede 5 ppb'nin üzerinde geçebileceği görülmektedir. A gıda benzerinde tüm numunelerde, B gıda benzerinde ise PET3, PET5 ve PET6 haricindeki numunelerde diğer elementlerden farklı olarak Sb geçişi olmuştur. TGK 2013/34 Ek 1'de ve metal ve alaşımlar için EDQM tarafından yayımlanan klavuzda (EDQM, 2013) 40 ppb değerleri verilmiştir. Al elementi için ise, TGK 2013/34'ün referans aldığı EU 10/2011'de 1 ppm, EDQM tarafından yayımlanan klavuzda ise 5 ppm limiti verilmiştir. FAO/WHO Gıda Katkıları Uzman Komitesi (JECFA)'ne göre alüminyum için haftalık tolere edilebilir alım miktarı (TWI) 2,0 mg/kg/vücut ağırlığı aralığındadır (WHO, 2011). Bu limitlere göre çalışma sonuçları değerlendirildiğinde ambalajdan gıdaya geçen alüminyum miktarlarının insan sağlığı açısından risk oluşturmadığı düşünülmektedir.

Metallerin kalıntılarının asitli gıda benzerleri (B)'ne geçişinin daha fazla olması beklenirken, yağlı gıda benzerleri (D2)'nde daha yüksek sonuçlar elde edilmiştir. Yağlı gıdaların, PET gıda ambalajlarında metal esaslı kalıntılar bakımından daha çözücü bir ortam olduğu fikrini vermektedir.

Fiziksel analizlerden kalınlık ölçümünde ise, numunelerin kalınlıkları ile analiz sonuçları arasında hem toplam migrasyon hem de spesifik migrasyon analizlerinde anlamlı bir ilişki kurulamamıştır. Buna göre; gıda ürününe migrasyonun, gıda ile temas eden madde ve malzemenin kalınlığından bağımsız olarak özellikle temas etmekte olduğu iç yüzeyden gerçekleştiği düşünülmektedir.

Çalışma kapsamında yapılan analizler sonucunda PET gıda ambalajlarından gıda benzerlerine tespit edilebilir düzeyde geçişler olduğu fakat bu geçişlerin güncel mevzuatlarda bulunan mevcut limit değerlerini aşmadığı sonucuna varılmıştır. Polimer bilimindeki gelişmelerle ürün çeşitliliği ve özellikleri üzerinde çalışmalar sürmektedir. İstenen nitelikte PET ambalaj üretiminde kullanılan hammadde, katkı ve proses koşulları farklılık gösterdiği sürece değerlendirme kriterlerinin de güncellenmesine gereksinim duyulmaktadır.



KAYNAKLAR

Abdel daiem, M.M., Rivera-Utrilla, J., Ocampo-Pérez, R., Méndez-Díaz, J.D., Sánchez-Polo, M. (2012). Environmental Impact Of Phthalic Acid Esters and Their Removal from Water and Sediments by Different Technologies-A Review. *Journal of Environmental Management*, 109, 164–178.

Ackerman, L.K., Noonan, G.O., Begley, T.H. (2009). Assessing Direct Analysis in Realtime-Mass Spectrometry (DART-MS) for The Rapid Identification of Additives in Food Packaging. *Food Additives and Contaminants*, 26 (12), 1611–1618.

AFFSA, (2010). Opinion of The French Food Safety Agency Regarding The Supercycle™ Recycling Process to Produce Recycled Polyethylene Terephthalate (PET) Intended to Be Used for Manufacture of Materials And Articles in Contact With Food and Drinking Water. Erişim: 10 Kasım 2017, <https://www.anses.fr/fr/system/files/MCDA2009sa0265EN.pdf>

Agilent, (2014). Acetaldehyde Residue Detection by Agilent 7820 GC with FID in Polyethylene Terephthalate Bottles, Application Note, Santa Clara, California.

Al Ghatta, H., Cobror, S., Severini, T., (1997). New Technology for Solid-State Polymerization of Polymers: Polyethylene Terephthalate-Solid-State Polyaddition. *Polymers for Advanced Technologies*, 8 (4), 161-168.

Altuntaş, Ü (2014). Türkiye’de Satışa Sunulan Bazı Gıdalarda Ambalaj Materyallerinden Migrasyonun Ölçülmesi, (Yüksek Lisans Tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Altuntaş, Ü., Yavuz, M., Yücepe, A., Özçelik, B., (2014). Gıda Ambalajlarının Güvenilirliği ve Gıdaya Toksik Madde Migrasyonu. *Gıda Dergisi*, 89-97. Erişim: 10 Kasım 2018, https://www.researchgate.net/publication/274570297_Gida_Ambalajlarinin_Guvenilirli_ve_Gidaya_Toksik_Madde_Migrasyonu

Ambalaj. (t.y.). Erişim: 10 Kasım 2018, <http://www.pagecv.org/ambalaj>

Antimon (III) oksit. (t.y.). Erişim: 10 Kasım 2017, https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Antimony_trioxide.svg

Arıkan, A. (2007). Sert Plastik Ambalajlar, SEPA Ve ASD Ortak Yayını. Erişim: 14 Ağustos 2018

http://www.sepa.org.tr/uploads/pdf/sert_plastik_ambalajlar_2007en_son_pdfaa.pdf

Asetaldehit. (t.y.) Erişim:10 Kasım 2018, <https://tr.0wikipedia.org/index.php?q=aHR0cHM6Ly90ci53aWtpcGVkaWEub3JnL3dpa2kvQXNldGFsZGVoaXQ>

ASTM, (2007). Standard on practice for general techniques for obtaining infrared spectra for qualitative analysis, ASTM No: E1252, San Francisco, California: American Society for Testing and Materials.

ASTM, (2008a). Standard test method for transition temperatures and enthalpies of fusion and crystallization of polymers by differential scanning calorimetry, ASTM No: D3418, San Francisco, California: American Society for Testing and Materials.

ASTM, (2008b). Standard test method for assignment of the DSC procedure for determining Tg of a polymer or an elastomeric compound, ASTM No: D7426, San Francisco, California: American Society for Testing and Materials .

ASTM, (2008c). Standard test method for assignment of the glass transition temperatures by differential scanning calorimetry, ASTM No: E1356, San Francisco, California: American Society for Testing and Materials.

ASTM, (2011). Standard test method for temperature and enthalpy measurement validation of differential scanning calorimeters, ASTM No: E2253, San Francisco, California: American Society for Testing and Materials.

ASTM, (2016). Standard on test method for melting and crystallization temperatures by thermal analysis, ASTM No: E794, San Francisco, California: American Society for Testing and Materials.

Atakan, D., (2014). Pet Şişelerden İçme Suyuna Geçen Antimon Miktarının Belirlenmesi, (Yüksek Lisans Tezi). Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

Awaja F, Pavel D., (2005). Recycling of PET. *European Polymer Journal*, 41, 1453-77.

Bayer, F., (2002). Polyethylene Terephthalate Recycling For Food-Contact Applications: Testing, Safety and Technologies: A Global Perspective. *Food Additives & Contaminants*, 19 (supplement), 111–34.

Begley, T.H., McNeal, T.P., Biles, J.E., Paquette, K.E., (2002). Evaluating the Potential for Recycling All Pet Bottles into New Food Packaging. *Food Additives & Contaminants*; 19, (supplement), 135–43.

BfR, (2000). Use of mechanical recycled plastic made from polyethylene terephthalate (PET) for the manufacture of articles coming in contact with food. Bundesinstitut für Risikobewertung, Thielallee, Berlin.

BfR, (2016). Poly (terephthalic acid diol esters), Bundesinstitut für Risikobewertung, Thielallee, Berlin.

Beşergil B. (2008). *Polimer Kimyası*. Ankara, Gazi Kitabevi.

BGYKMAE, (2008). İşletme İçi Metot KKB-TL-100, ICP-MS ile metal kalıntıları tayini standart çalışma yöntemi, Rev. 8, Gıda ve Yem Kontrol Merkez Araştırma Enstitüsü, Bursa.

BGYKMAE, (2012). İşletme içi metot no: AL-TL-06, Polimer madde ve malzemelerde yapı tayini standart çalışma yöntemi, Rev. 3, Gıda ve Yem Kontrol Merkez Araştırma Enstitüsü, Bursa.

BGYKMAE, (2015a). İşletme içi metot AL-TL-19, Gıda ile temas eden madde ve malzemelerden bitkisel yağ ile fitalat migrayonu tayini standart çalışma yöntemi, Gıda ve Yem Kontrol Merkez Araştırma Enstitüsü, Bursa.

BGYKMAE, (2015b). İşletme içi metot no: AL-TL-22, Polimer madde ve malzemelerde termal karakterizasyon standart çalışma yöntemi, Gıda ve Yem Kontrol Merkez Araştırma Enstitüsü, Bursa.

BGYKMAE, (2017). İşletme içi metot no: AL-TL-28, Gıda ile temas eden maddelerin fiziksel özelliklerinin belirlenmesi, Gıda ve Yem Kontrol Merkez Araştırma Enstitüsü, Bursa.

Bhunja, K., Sablani, S.S., Tang, J., Rasco, B. (2013). Migration of Chemical Compounds from Packaging Polymers During Microwave, Conventional Heat Treatment And Storage. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 12, 523-545.

Biscardi, D., Monarca, S., De Fusco, R., Senator, F., Poli, P., Buschini, A., Rossi, C., Zani, C., (2003). Evaluation of The Migration Of Mutagens/Carcinogens from Pet Bottles into Mineral Water by Tradescantia/Micronuclei Test, Comet Assay on Leukocytes and Gc/Ms. *Science of The Total Environment*, 302 (1–3), 101-108.

Bošnjir, J., Puntaric, D., Galic, A., Skes, I., Dijanic, T., Klaric, M., (2007). Migration Of Phthalates From Plastic Containers into Soft Drinks and Mineral Water. *Food Technol Biotechnol*, 45, 91–95.

Bratinova, S., Raffael, B., Simoneau C., (2009). Guidelines for Performance Criteria and Validation Procedures of Analytical Methods Used in Controls of Food Contact Materials, (EUR Scientific and Technical Research Reports), Ispra, Institute for Health and Consumer Protection.

Cao, X., (2008). Determination of Phthalates and Adipate in Bottled Water by Headspace Solid-Phase Microextraction and Gas Chromatography/Mass Spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1178, 231–238.

Castillo, M., Barceló, D., (2001). Characterisation of Organic Pollutants in Textile Wastewaters and Landfill Leachate by Using Toxicity-Based Fractionation Methods Followed by Liquid and Gas Chromatography Coupled to Mass Spectrometric Detection. *Analytica Chimica Acta*, 426, 253–264.

Castle, L. (2007). Chemical Migration and Food Contact Materials. *Chemical Migration Into Food: An Overview*, Edited by K.A. Barnes, C.R. Sinclair, D.H. Watson, Cambridge England Woodhead Publishing Limited,

Chang, S., Sheu, M., Chen, S., (1983). Solid State Polymerization of Poly(Ethylene Terephthalate). *Journal of Applied Polymer Science*, 28 (10), 3289-3330.

Cirillo, T., Fasano, E., Castaldi, E., Montuori, P., Cocchieri, R.A., (2011). Children's Exposure to Di(2-ethylhexyl)phthalate and Dibutylphthalate Plasticizers from School Meals. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 59, 10532-10538.

Colacino, J.A., Harris, T.R., Schecter, A., (2010). Dietary Intake is Associated With Phthalate Body Burden in A Nationally Representative Sample. *Environmental Health Perspectives*, 118 (7), 998–1003.

Çakır, F. (2010). *Farklı Polietilentereftalat (PET) Şişelerde Ambalajlanan Gazlı Kola İçeceğinin Co2 İçeriği Üzerinde Çeşitli Faktörlerin Etkisi* (Yüksek Lisans Tezi) Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.

Çevik S.İ. (2012). *Sulardaki Antimonun Özenleştirilmesi ve Hidrür Oluşturmalı Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (HGAAS) ile Tayini* (Yüksek Lisans Tezi) Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

Dağdelen, A.F., (2016). *Silikon Ve Plastik Esaslı Mutfak Gereçlerinden Gıdaya Geçen Toplam Kalıntı ve Metal Konsantrasyonlarının Araştırılması* (Doktora tezi). Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa.

Demertzis, P.G., Johansson, F., Lievens, C., Franz, R., (1997). Development of A Quick Inertness Test Procedure for Multi-Use PET Containers-Sorption Behaviour of Bottle Wall Strips. *Packaging Technology Science*, 10, 45-58.

Diana, A., Dimitra, V., (2011). Alkylphenols and Phthalates in Bottled Waters. *Journal of Hazardous Materials*, 185, 281-286

Dimitrov, N., Krehula, L.K., Sirocic, P.T., Hrnjak-Murgic, Z., (2013). Analysis of Recycled PET Bottles Products by Pyrolysis-Gas Chromatography. *Polymer Degradation and Stability*, 98, 972-979.

Dzieciol, M., Trzeczczynski, J. (1998). Studies of Temperature Influence on Volatile Thermal Degradation Products of Poly(Ethylene Terephthalate). *Journal of Applied Polymer Science*, 69, 2377–2381

Eberhartinger, S., Steiner, I., Washüttl, J., Kroyer, G., (1990). The Migration of Acetaldehyde from Polyethylene Terephthalate Bottles for Fresh Beverages Containing Carbonic Acid. *Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und -Forschung*, 191, 286-289.

EC, (2004). Commission Regulation (EC) No. 1935/2004 on materials and articles intended to come into contact with food and repealing Directives 80/590/EEC and 89/109/EEC, OJ No. L338, 13.11.2004, p.4.

EC, (2006a). Commission Regulation (EC) No. 2023/2006 on good manufacturing practice for materials and articles intended to come into contact with food, OJ No. L384, 29.12.2006, p.75.

EC, (2006b). Commission Regulation (EU) No. 10/2011 on plastic materials and articles intended to come into contact with food, OJ No. L12, 15.1.2011, p.1.

EC, (2008). Commission Regulation (EC) No. 282/2008 on recycled plastic materials and articles intended to come into contact with foods and amending Regulation 23/2006, OJ No. L86, 27.3.2008, p.9.

EC, (2011a). Register of valid applications for authorisation of recycling processes to produce recycled plastic materials and articles intended to come into contact with foods submitted to EFSA under art. 13 of Regulation (EC) No 282/2008.

EC, (2011b). Commission Regulation (EU) No 10/2011 on plastic materials and articles intended to come into contact with food text with EEA relevance, OJ L 12, 15.1.2011, p. 1–89.

EDQM, (2013). Metals and alloys used in food contact materials and articles, a practical guide for manufactures and regulators, European Directorate for the Quality of Medicines and HealthCare-Committee of Experts on Packaging Materials for Food and Pharmaceutical Products (EDQM-P-SC-EMB), Strasbourg:EDQM.

EFSA, (2008a). Guidelines on submission of a dossier for safety evaluation by the EFSA of a recycling process to produce recycled plastics intended to be used for manufacture of materials and articles in contact with food. EFSA-Q-2004-168.

EFSA, (2008b). Note for guidance for food contact materials, European Food Safety Authority (EFSA).

Farhoodi, M., Emam-Djomeh, Z., Ehsani, M.R., (2008). Effect of Environmental Conditions on The Migration Of Di(2-Ethylhexyl)Phthalate from Pet Bottles into

Yogurt Drinks: Influence Of Time, Temperature, And Food Simulant. *The Arabian Journal for Science and Engineering*, 33 (2B), 279-287.

Fasano, E., Bono-Blay, F., Cirillo, T., Montuori, P., Lacorte, S., (2012). Migration of Phthalates, Alkylphenols, Bisphenol A And Di(2-Ethylhexyl)Adipate from Food Packaging. *Food Control*, 27, 132–138.

FDA, (1992). Points to consider for the use of recycled plastics in food packaging: chemistry considerations. HFF-410, Center for Food Safety and Applied Nutrition, Washington, DC: US Food and Drug Administration.

FDA, (2001), U.S. Food and Drug Administration, Code of Federal Regulations, Title 1: Food and Drugs, Chapter 1. Food and Drug Administration Department of Health and Human Services Part 170. Food Additives, Subpart B. Food Additive Safety, Sec. 170.39. Threshold of regulation for substances used in food contact articles, Washington, DC: US Food and Drug Administration.

FDA, (2003), U.S. Food and Drug Administration, Code of Federal Regulations, Title 1: Food and Drugs, Chapter 1. Food and Drug Administration Department of Health and Human Services Part 177. Indirect Food Additives: Polymers, Subpart B. Substances for Use as Basic Components of Single and Repeated Use Food Contact Surfaces, Sec. 177.1630. Polyethylene Phthalate Polymers, Washington, DC: US Food and Drug Administration.

FDA, (2006). Guidance for Industry: Use of Recycled Plastics in Food Packaging: Chemistry Considerations. HFS-275, US Department of Health and Human Services, Center for Food Safety and Applied Nutrition, Washington, DC: US Food and Drug Administration.

FDA, (2011). Submissions on Post-Consumer Recycled (PCR) Plastics for Food-Contact Articles. US Department of Health and Human Services, Washington, DC: US Food and Drug Administration.

Fierens, T., Servaes, K., Van Holderbeke, M., Geerts, L., De Henauw, S., Sioen, I., Vanermen, G., (2012). Analysis of Phthalates in Food Products and Packaging Materials Sold on Belgian Market. *Food and Chemical Toxicology*, 50, 2575–2583.

Franz, R., Bayer, F., Welle, F., (2004). Guidance and Criteria for Safe Recycling of Post Consumer Polyethylene Terephthalate (Pet) into New Food Packaging Applications. (Report No. 21155). Luxembourg: Office for Official Publications of the European Communities. Erişim:10 Kasım 2017, https://www.ivv.fraunhofer.de/content/dam/ivv/en/documents/Forschungsfelder/Produktsicherheit-und-analytik/Guidance_and_Criteria_for_Safe_Recycling.pdf

Gallart-Ayala, H., Núñez, O., Lucci, P., (2013). Recent Advances in LC-MS Analysis of Food Packaging Contaminants. *Trends in Analytical Chemistry*, 42, 99-124.

Gnanasekharan, V. Floros, J. D. & Glacin, Dr. J. R., (1997). Migration And Sorption Phenomena in Packaged Foods. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 37 (6), 519-559.

GTEMM, (2018). GTEMM ile ilgili AB’de yayınlanmış yasal düzenlemeler. Erişim: 24 Ekim 2018, <http://en.cirs-ck.com/services/fcms/eu-food-contact-materials-testing>

Haack, G., Ewender, J., (2000). Sensory Thresholds and Analytical Determination of Acetaldehyde in Mineral Water For The Quality Control Of PET Bottles, (Poster

Presentation), (pp.60) *2nd international Symposium of Food Packaging*, Vienna: International Life Sciences Institute, November 8-10.

Hansen, H.R., Pergantis, S.A., (2006). Detection of Antimony Species in Citrus Juices And Drinking Water Stored in PET Containers. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 21, 731–733.

Heckman J.H. (2005). Food Packaging Regulation in The United States and The European Union. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 42 (1), 96-122.

Helmroth, E.Rijk, R. Dekker, M. Jongen, W., (2000). Predictive Modelling of Migration from Packaging Materials into Food Products for Regulatory Purposes. *Trends in Food Science & Technology*, 13, 102–109.

IARC, (1999). International Agency for Research on Cancer, Acetaldehyde-Summary of Data Reported and Evaluation. Erişim: 10 Kasım 2018, <http://www.inchem.org/documents/iarc/vol71/005-acetaldehyde.html>

ILSI, (1998). Recycling of Plastics For Food Contact Use, Guidelines Prepared Under The Responsibility of The International Life Sciences Institute European Packaging Material Task Force. (Report on Recycling of Plastics for Food Contact Use), Brussels. The International Life Sciences Institute. Erişim: 10 Kasım 2018 <http://www.esb.ucp.pt/twt/embalagem/MyFiles/biblioteca/outros/13%20recycling%20oplastics%20ILSI.pdf>

ILSI, (2000). Packaging Materials: 1. Polyethylene Terephthalate For Food Packaging Applications, (ILSI Europe Report Series). Erişim: 10 Kasım 2018, <http://ilsi.org/publication/packaging-materials-1-polyethylene-terephthalate-pet-for-food-packaging-applications/>

Jabarin, S.A, Lofgren, E.A., (1986). Solid State Polymerization of Poly(ethylene): Kinetic and Property Parameters, *Journal of Applied Polymer Science*, 32, 5315-5335.

Jeddi, M.Z., Rastkari, N., Ahmadkhaniha, R., Yunesian, M., (2015). Concentrations of Phthalates in Bottled Water Under Common Storage Conditions: Do They Pose A Health Risk To Children?. *Food Research International*, 69, 256-265.

JRC, (2009). Guidelines on testing conditions for articles in contact with foodstuffs (with a focus on kitchenware), A CRL-NRL-FCM Publication, 1st Edition, JRC, European Union.

Keresztes, S., Tatár, E., Czégény, Z., Záray, G., Mihucz, V.G., (2013). Study on The Leaching of Phthalates from Polyethylene Terephthalatebottles into Mineral Water. *Science of the Total Environment*, 458–460, 451-458.

Khedr, A., (2013). Optimized Extraction Method for LC-MS Determination of Bisphenol A, Mela-Mine And Di(2-Ethylhexyl) Phthalate in Selected Soft Drinks, Syringes, And Milk Powder. *Journal of Chromatography B*, 930, 98-103.

Kılıç, E. (2017). *Si Katkılı Mg₂B₂O₅ Sentezi ve PET (Polietilen Tereftalat) Malzemesinin Özellikleri Üzerine Etkisinin İncelenmesi* (Yüksek Lisans Tezi). Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Nevşehir.

Kızılırmak Esmer, Ö. (2003). *Karbondioksitli İçecek Ambalajı Olarak Kullanılan PET Şişelerin Bazı Migrasyon Özelliklerinin Belirlenmesi* (Doktora Tezi). Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.

- Kim, T.Y., Jabarin, S.A.** (2003). Solid-State Polymerization of Poly(Ethylene Terephthalate). III. Thermal Stabilities in Terms of The Vinyl Ester End Group And Acetaldehyde. *Journal of Applied Polymer Science*, 89 (1), 228-237.
- Koch, H.M., Lorber, M., Christensen, K.L.,** (2013). Identifying Sources of Phthalate Exposure with Human Biomonitoring: Results of A 48 H Fasting Study with Urine Collection and Personal Activity Patterns. *The International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 216 (6), 672-681
- Krochta J.M.** (2007). Food Packaging, D.R. Heldman and D.B. Lund, içinde *Handbook of Food Engineering* (pp. 849-883), CRC Press.
- Li, T., Tang, Z., Hong, W.X.,** (2012). Determination of 17 Phthalic Acid Esters in Fatty Food by Dispersive Solid Phase Extraction-Gas Chromatography-Mass Spectrometry. *Chinese Journal Of Analytical Chemistry*, 40, 391-396.
- Lorusso S.,** (1985) Formalising an Approach to Acetaldehyde. *Food Processing*, 54, (11), 43-44.
- Marcilla, A., García, S., García-Quesada, J.C.,** (2004). Study of The Migration of PVC Plasticizers. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 71, 457-463.
- Mark, J.E.** (1999). *Polymer Data Handbook*. Oxford University Press. Erişim: 20 Ekim 2018, <https://www.researchgate.net/file.PostFileLoader.html?id=54cb97e9d5a3f2247b8b45f7&assetKey=AS%3A273687436038144%401442263577282>
- Matsumoto, M., Hirata-Koizumi, M., Ema, M.,** (2008). Potential Adverse Effects of Phthalic Acid Esters on Human Health: A Review of Recent Studies on Reproduction. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 50, 37-49.
- Mercosur,** (2007). Mercosure Technical Regulation of Packages of Food Grade Post-Consumer Recycled Poly(Ethylene Terephthalate) (PET) (Food Grade PCR-PET) Intended to Come into Contact with Foodstuffs, Mercosur/GMC/Resolution Nr 30/07.
- Mezcua, M., Martínez-Uroz, M.A., Gómez-Ramos, M.M, Gómez, M.J., Navas, J.M., Fernández-Alba, A.R.,** (2012). Analysis of Synthetic Endocrine-Disrupting Chemicals in Food: A Review. *Talanta*, 100, 90-106.
- Muncke J.** (2009). Exposure to Endocrine Disrupting Compounds Via The Food Chain: Is Packaging Relevant Source?. *Science of the Total Environment*, 407 (16), 4549-4559.
- NMKL,** (2007). As, Cd, Hg, Pb and other elements determination by ICP-MS after pressure digestion, No:186, Nordic Committee On Food Analysis.
- NTP,** (2003). National Toxicology Programme, (Tenth Report on Carcinogens-Acetaldehyde) Cas No: 75-07-0
- PET.** (t.y.). Erişim: 11 Kasım 2017, <https://www.britannica.com/science/polyethylene-terephthalate>
- PET Preform.** (t.y.). Erişim: 24 Kasım 2018 <http://www.mpact.co.za/our-products/plastics-business/pet>
- PET Recycled Process.** (t.y.). Erişim: 10 Kasım 2018, <http://www.libolon.com/product216>
- Poças M.F. & Hogg T.** (2007). Exposure Assessment of Chemicals from Packaging Materials in Foods: A Review. *Trends in Food Science & Technology* 18 (4), 219-230.

Pringer, O. (2007). Mathematical Modelling Of Chemical Migration From Food Contact Materials. In: (Ed) K.A. Barnes, C.R. Sinclair, D.H. Watson, *Chemical Migration And Food Contact Materials*, Woodhead Publishing Limited, Cambridge, 180-202

Puškárová, L., Jarošová, A., Kameník, J., 2012. Phthalate concentrations in primary packaging for meat products in the Czech Republic. *Maso International*, 2, 121-124. Erişim: 10 Kasım 2018, <http://www.maso-international.cz/download/maso-international-2012-2-page-121-124.pdf>

Rodgers, K.M., Rudel, R.A., Just, A.C. (2014). Toxicants in Food Packaging and Household Plastics Exposure and Health Risks to Consumers. In: (Ed) S. M Snedeker, *Phthalates in Food Packaging, Consumer Products, and Indoor Environments*, Springer-Verlag London, s.31-59.

Rudel, R.A., Gray, J.M., Engel, C.L., (2011) Food Packaging and Bisphenol A And Bis(2-Ethyhexyl) Phthalate Exposure: Findings From A Dietary Intervention. *Environmental Health Perspectives*, 119 (7), 914–920

Sablani S.S. and Rahman M.S. (2007). Food Packaging Interaction. In: (Ed) M.S. Rahman, *Handbook Of Food Preservation*, CRC Press, 939-950.

Saçak, M. (2012). *Polimer Kimyası*. Gazi Kitabevi, 5.Baskı, Ankara.

Sağlık Bakanlığı, (2013). İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik. Erişim:10 Kasım 2018, <http://www.mevzuat.gov.tr/Metin.Aspx?MevzuatKod=7.5.7510&MevzuatIliski=0>

Sezgin, A.Ş. (2017). *Plastik Sektörü*. Erişim: 14 Ağustos 2018, https://ekonomi.isbank.com.tr/UserFiles/pdf/sr201711_plastiksektoru.pdf

Singh, R.P., ve Heldman, D.R., (2015). *Gıda Mühendisliğine Giriş* (Baysal, T., İçier, F., Çev.). Ankara: Nobel Akademik Yayınları.

Stales, C.A., Peterson, D.R., Parkerton, T.F., Adams, W.J., (1997). The Environmental Fate of Phthalate Esters: A Literature Review. *Chemosphere*, 35, 667–749.

Stille, J.K., (1981). Step-Growth Polymerization. *Journal of Chemical Education*, 58 (11), 862-866.

Şenol, F., (2017). Gaz Kromatografi-Headspace Sistemi (GC-HS) ile PET/Preformda Asetaldehit Analizi, Gıda Üretim & Ambalajlama Teknolojileri. Erişim: 10 Kasım 2018, <http://www.antteknik.com/Upload/PressAntTeknik/tr/gc-hs-ile-pet-preformda-asetaldehit-analizi/582430421d94057ae782754ff9aa188c.pdf>

Tiggelman, I. (2012). *Migration of Organic Contaminants Through Paper and Plastic Packaging*. (Master of Science Thesis), University of Stellenbosch, p. 4-8

TGK, (2011). Türk Gıda Kodeksi Gıda İle Temas Eden Madde Ve Malzemeler Yönetmeliği, T.C. Resmi Gazete, 28157, 29 Aralık 2011.

TGK, (2012). Gıda ile Temas Eden Madde ve Malzeme Üreten İşletmelerin Kayıt İşlemleri ile İyi Üretim Uygulamalarına Dair Yönetmelik, T.C. Resmi Gazete, 28373, 03 Ağustos 2012.

TGK, (2013a). Türk Gıda Kodeksi Gıda İle Temas Eden Plastik Madde ve Malzemeler Tebliği (Tebliğ No: 2013/34), T.C. Resmi Gazete, 28710, 17 Temmuz 2013.

TGK, (2013b). Türk Gıda Kodeksi Gıda İle Temas Eden Plastik Madde ve Malzemelerin Bileşenlerinin Migrasyon Testinde Kullanılan Gıda Benzerleri Listesi Tebliği (Tebliğ No: 2013/35), T.C. Resmi Gazete, 28710, 17 Temmuz 2013.

TGK, (2014). Türk Gıda Kodeksi Gıda İle Temas Eden Madde ve Malzemeler Yönetmeliği, T.C. Resmi Gazete, 29090, 16 Eylül 2014.

TS EN 1186 1-15, (2006). Gıdalara geçen maddelerin tayini şartlar ve deney metotları, TS EN 1186 1-15, Ankara: Türk Standartları Enstitüsü

TS EN 13130-1, (2008). Gıdalarla temas eden malzeme ve mamuller - Plâstik maddelerle ilgili sınırlamalar - Plâstiklerden gıdalara ve taklit gıdalara geçen belirli maddelerin tayini için deney yöntemleri ve taklit gıdalara maruz bırakma şartlarının seçimi–Kılavuz, TS EN 13130-1, Ankara: Türk Standartları Enstitüsü

TS EN 71-3, (2014). Oyuncak güvenliği: Bazı elementlerin göçü, TS EN 71-3, Ankara: Türk Standartları Enstitüsü

Türkiye Ambalaj Sektörü. (t.y.) Erişim: 14 Ağustos 2018, <http://www.ambalaj.org.tr/tr/gundem-turkiye-ambalaj-sektoru-2017-yilinin-ilk-yarisinda-407-milyon-dolarlik-dis-ticaret-fazlasi-verdi-basin-bulteni.html>

USEPA-IRIS, (2003). United States Environmental Protection Agency, Integrated Risk Information System, Acetaldehyde (CASRN 75-07-0), 13.

Üçüncü, M. (2007). *Gıda Ambalajlama Teknolojisi*. İzmir: Akademik Yayıncılık.

Veteriner Hizmetleri Bitki Sağlığı Gıda ve Yem Kanunu. (2010). T.C. Resmi Gazete, 27610, 13 Haziran 2010.

Vilaplana F, Karlsson S., (2008). Quality Concepts for The Improved Use of Recycled Polymeric Materials: A Review. *Macromolecular Materials and Engineering*, 293, 274-297.

Welle, F., (2011). Twenty Years of Pet Bottle to Bottle Recycling-An Overview. *Resources, Conservation And Recycling*, 55 (8), 865- 875.

Westerhoff, P., Prapaipong, P., Shock, E., Hillaireau, A., (2008). Antimony Leaching from Polyethylene Terephthalate (PET) Plastic Used for Bottled Drinking Water, *Water Research*, 42, 551–556.

WHO, (2011). Evaluations of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JECFA), Aluminium. Erişim: 11 Kasım 2018, <http://apps.who.int/food-additives-contaminants-jecfa-database/chemical.aspx?chemID=298>

WHO, (2013). Guidelines for drinking-water quality, antimony in drinking-water. Erişim: 10 Kasım 2018 http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/antimony.pdf

Wittassek, M., Koch, H.M., Angerer, J., (2011). Assessing Exposure To Phthalates-The Human Biomonitoring Approach. *Molecular Nutrition & Food Research*, 55 (1), 7–31. doi:10.1002/mnfr.201000121

Yan, H.Y., Cheng, X.L., Liu, B.M., (2011). Simultaneous Determination of Six Phthalate Esters in Bottled Milks Using Ultrasound-Assisted Dispersive Liquid-Liquid Microextraction Coupled with Gas Chromatography. *Journal of Chromatography B*, 879, 2507–2512.

Yang, J., Yongxin Li, Y., Wang, Y., Ruan, J., Zhang, J., Sun, C., (2015). Recent advances in analysis of phthalate esters in foods. *Trends in Analytical Chemistry*, 72, 10-26

Yılmaz, B. & Seyhan, S. (2012). Polimer Ve Plastik Analizlerinde Analitik Cihazların Yeri ve Bir Uygulama Örneği: EGA-GCMS ile Gaz Analizleri. Erişim: 14 Ağustos 2018, <http://www.antteknik.com/tr>



EKLER

Çizelge A.1 : PET numunelerinden GB-A'ya geçen elementlerin çizelgesi.

Numune	Li / 7	Al / 27	Ti / 47	Cr / 52	Mn / 55	Fe / 56	Co / 59	Cu / 63	Zn / 66
A-1	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
A-2	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
A-3	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
A-4	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
A-5	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
A-6	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
A-7	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
A-8	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
A-9	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
A-10	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ

Numune	As / 75	Se / 78	Cd / 111	Sb / 121	Ba / 137	Hg / 202	Pb / 208	
A-1	<LOQ	<LOQ	<LOQ	3,288 ±	0,351	<LOQ	<LOQ	<LOQ
A-2	<LOQ	<LOQ	<LOQ	4,995 ±	0,203	<LOQ	<LOQ	<LOQ
A-3	<LOQ	<LOQ	<LOQ	1,218 ±	0,084	<LOQ	<LOQ	<LOQ
A-4	<LOQ	<LOQ	<LOQ	3,205 ±	0,025	<LOQ	<LOQ	<LOQ
A-5	<LOQ	<LOQ	<LOQ	2,396 ±	0,211	<LOQ	<LOQ	<LOQ
A-6	<LOQ	<LOQ	<LOQ	2,274 ±	0,201	<LOQ	<LOQ	<LOQ
A-7	<LOQ	<LOQ	<LOQ	2,781 ±	0,080	<LOQ	<LOQ	<LOQ
A-8	<LOQ	<LOQ	<LOQ	3,465 ±	0,226	<LOQ	<LOQ	<LOQ
A-9	<LOQ	<LOQ	<LOQ	2,919 ±	0,101	<LOQ	<LOQ	<LOQ
A-10	<LOQ	<LOQ	<LOQ	3,101 ±	0,096	<LOQ	<LOQ	<LOQ

Çizelge A.2 : PET numunelerinden GB-B'ye geçen elementlerin çizelgesi.

Numune	Li / 7	Al / 27	Ti / 47	Cr / 52	Mn / 55	Fe / 56	Co / 59	Cu / 63	Zn / 66	As / 75
B-1	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
B-2	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
B-3	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
B-4	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
B-5	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
B-6	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
B-7	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
B-8	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
B-9	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
B-10	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ

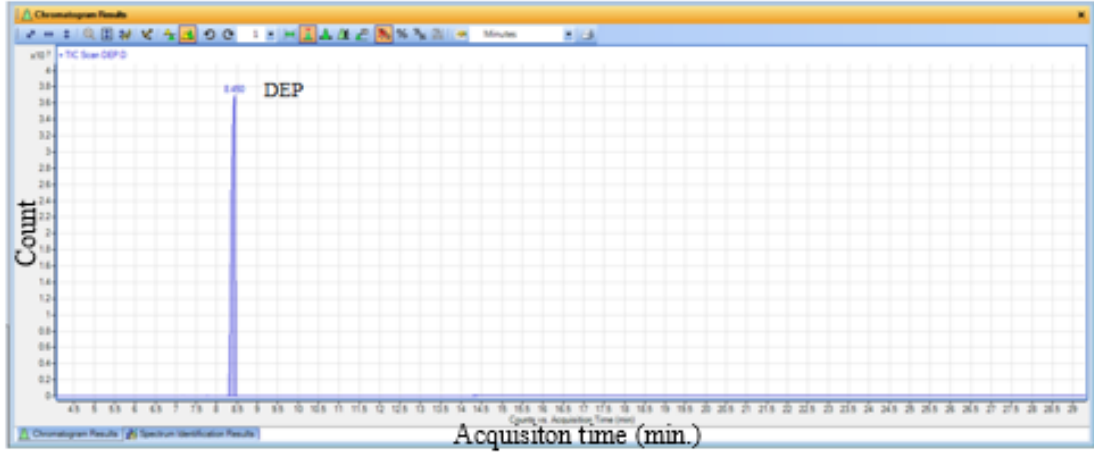
Numune	Se / 78	Cd/111	Sb / 121	Ba/137	Hg/202	Pb / 208			
B-1	<LOQ	<LOQ	1,089 ±	0,222	<LOQ	<LOQ	0,001 ±	0,000	
B-2	<LOQ	<LOQ	1,534 ±	0,113	<LOQ	<LOQ	0,002 ±	0,001	
B-3	<LOQ	<LOQ	<LOQ	±	0,051	<LOQ	<LOQ	0,002 ±	0,000
B-4	<LOQ	<LOQ	1,174 ±	±	0,199	<LOQ	<LOQ	0,001 ±	0,001
B-5	<LOQ	<LOQ	<LOQ	±	0,028	<LOQ	<LOQ	0,001 ±	0,001
B-6	<LOQ	<LOQ	<LOQ	±	0,080	<LOQ	<LOQ	0,002 ±	0,001
B-7	<LOQ	<LOQ	1,113 ±	±	0,185	<LOQ	<LOQ	0,004 ±	0,001
B-8	<LOQ	<LOQ	1,211 ±	±	0,152	<LOQ	<LOQ	0,003 ±	0,001
B-9	<LOQ	<LOQ	1,156 ±	±	0,050	<LOQ	<LOQ	0,001 ±	0,000
B-10	<LOQ	<LOQ	1,003 ±	±	0,029	<LOQ	<LOQ	0,009 ±	0,001

Çizelge A.3 : PET numunelerinden GB-D2'ye geçen elementlerin çizelgesi.

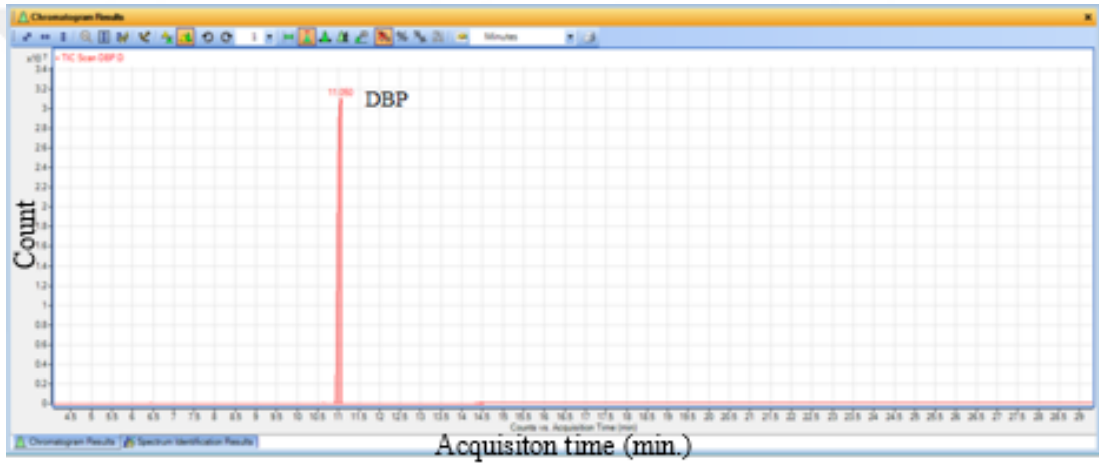
Numune	Li	Al	Ti	Cr	Mn	Fe
D2-1	<LOQ	0,229 ± 0,019	<LOQ	0,042 ± 0,006	<LOQ	0,853 ± 0,044
D2-2	<LOQ	0,300 ± 0,001	<LOQ	0,047 ± 0,006	0,005 ± 0,001	0,837 ± 0,004
D2-3	<LOQ	0,776 ± 0,140	<LOQ	0,104 ± 0,008	0,027 ± 0,000	1,403 ± 0,190
D2-4	<LOQ	0,451 ± 0,050	<LOQ	0,026 ± 0,002	0,004 ± 0,001	1,130 ± 0,098
D2-5	<LOQ	0,676 ± 0,097	<LOQ	0,041 ± 0,002	0,020 ± 0,003	1,263 ± 0,028
D2-6	<LOQ	1,270 ± 0,057	<LOQ	0,036 ± 0,002	0,055 ± 0,002	2,270 ± 0,107
D2-7	<LOQ	1,840 ± 0,052	<LOQ	0,033 ± 0,001	0,075 ± 0,006	1,668 ± 0,095
D2-8	<LOQ	1,622 ± 0,345	<LOQ	0,031 ± 0,003	0,087 ± 0,001	1,681 ± 0,084
D2-9	<LOQ	1,199 ± 0,057	<LOQ	0,020 ± 0,001	0,034 ± 0,003	0,187 ± 0,032
D2-10	<LOQ	1,403 ± 0,059	<LOQ	0,020 ± 0,000	0,073 ± 0,004	0,409 ± 0,031

Numune	Fe	Co	Cu	Zn	As
D2-1	0,853 ± 0,044	0,006 ± 0,000	<LOQ	0,651 ± 0,019	0,004 ± 0,000
D2-2	0,837 ± 0,004	0,006 ± 0,001	<LOQ	0,725 ± 0,011	0,004 ± 0,001
D2-3	1,403 ± 0,190	0,006 ± 0,000	<LOQ	1,094 ± 0,079	0,002 ± 0,000
D2-4	1,130 ± 0,098	0,005 ± 0,000	<LOQ	0,682 ± 0,060	0,004 ± 0,001
D2-5	1,263 ± 0,028	0,005 ± 0,000	<LOQ	0,712 ± 0,029	0,007 ± 0,001
D2-6	2,270 ± 0,107	0,007 ± 0,001	<LOQ	0,991 ± 0,025	0,008 ± 0,001
D2-7	1,668 ± 0,095	0,006 ± 0,000	<LOQ	0,686 ± 0,070	0,010 ± 0,000
D2-8	1,681 ± 0,084	0,006 ± 0,001	<LOQ	0,770 ± 0,098	0,010 ± 0,001
D2-9	0,187 ± 0,032	0,005 ± 0,000	<LOQ	1,405 ± 0,071	0,008 ± 0,001
D2-10	0,409 ± 0,031	0,005 ± 0,000	<LOQ	0,469 ± 0,006	0,010 ± 0,001

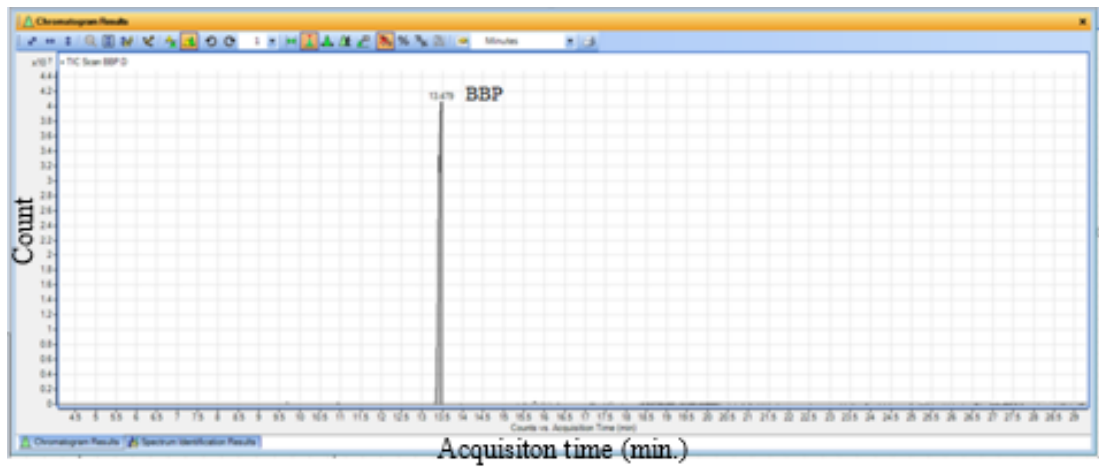
Numune	Se	Cd	Sb	Ba	Hg	Pb
D2-1	<LOQ	<LOQ	8,647 ± 0,159	<LOQ	0,007 ± 0,000	0,027 ± 0,001
D2-2	<LOQ	<LOQ	8,116 ± 0,338	<LOQ	0,006 ± 0,001	0,032 ± 0,006
D2-3	<LOQ	<LOQ	8,973 ± 0,538	<LOQ	0,006 ± 0,000	0,029 ± 0,005
D2-4	<LOQ	<LOQ	8,459 ± 0,953	<LOQ	0,005 ± 0,000	0,029 ± 0,002
D2-5	<LOQ	<LOQ	8,375 ± 0,916	<LOQ	0,005 ± 0,000	0,038 ± 0,001
D2-6	<LOQ	<LOQ	9,010 ± 0,565	<LOQ	0,005 ± 0,000	0,036 ± 0,003
D2-7	<LOQ	<LOQ	9,883 ± 1,337	<LOQ	0,005 ± 0,000	0,036 ± 0,003
D2-8	<LOQ	<LOQ	8,938 ± 1,032	<LOQ	0,005 ± 0,000	0,031 ± 0,002
D2-9	<LOQ	<LOQ	7,391 ± 0,148	<LOQ	0,005 ± 0,000	0,031 ± 0,003
D2-10	<LOQ	<LOQ	7,627 ± 0,361	<LOQ	0,005 ± 0,000	0,029 ± 0,002



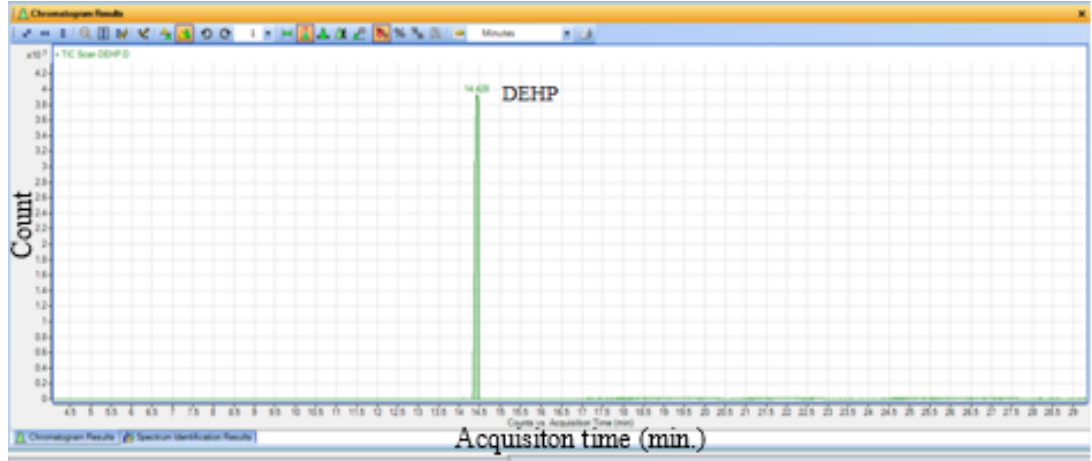
Şekil A.1 : DEP standardına ait kromatogram



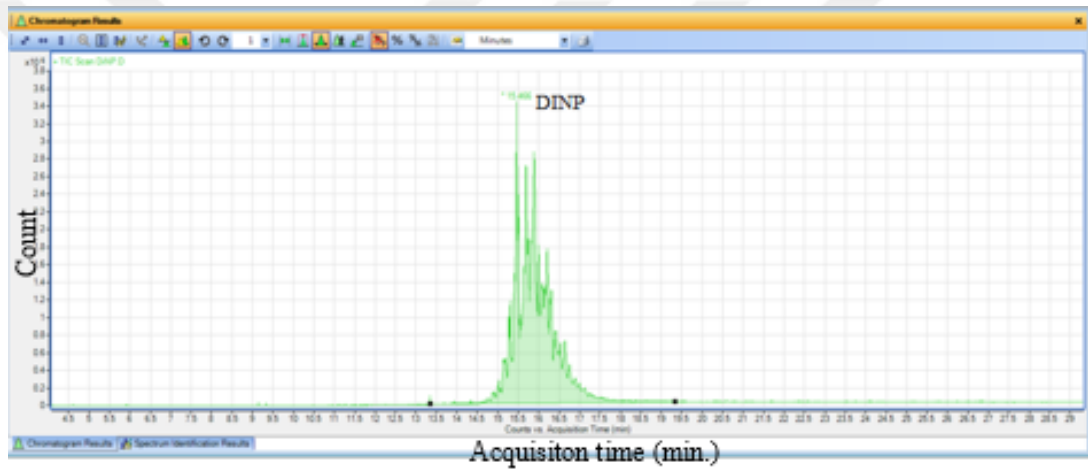
Şekil A.2 : DBP standardına ait kromatogram



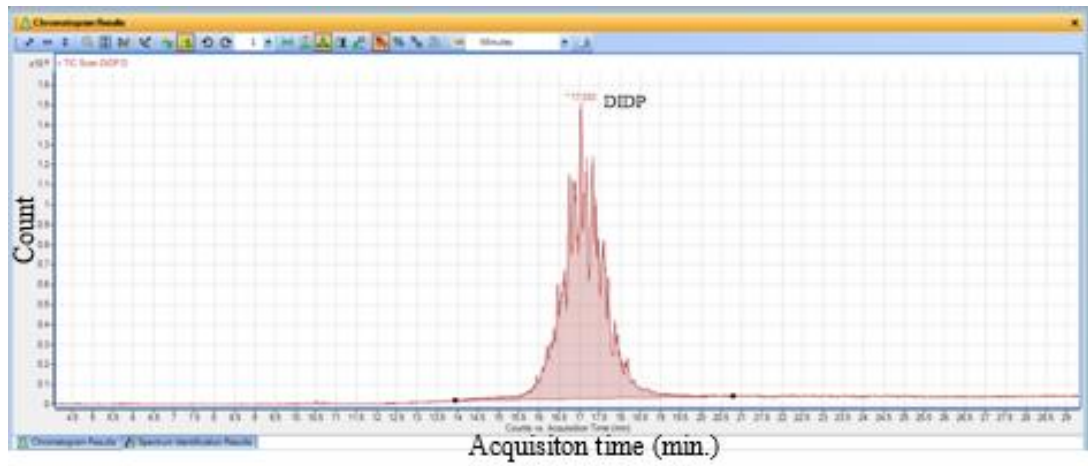
Şekil A.3 : BBP standardına ait kromatogram



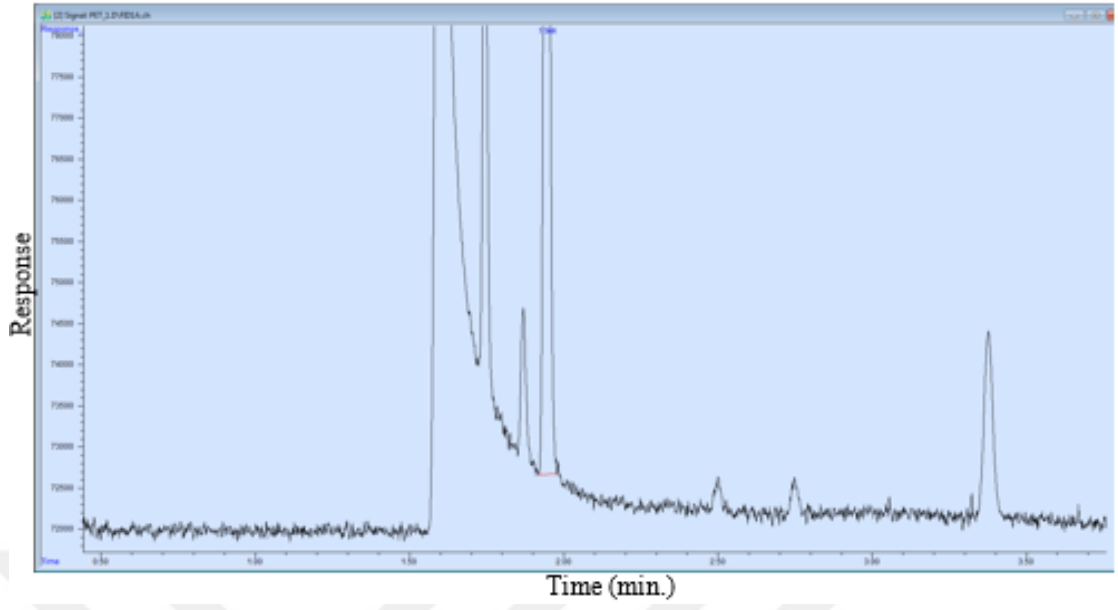
Şekil A.4 : DEHP standardına ait kromatogram



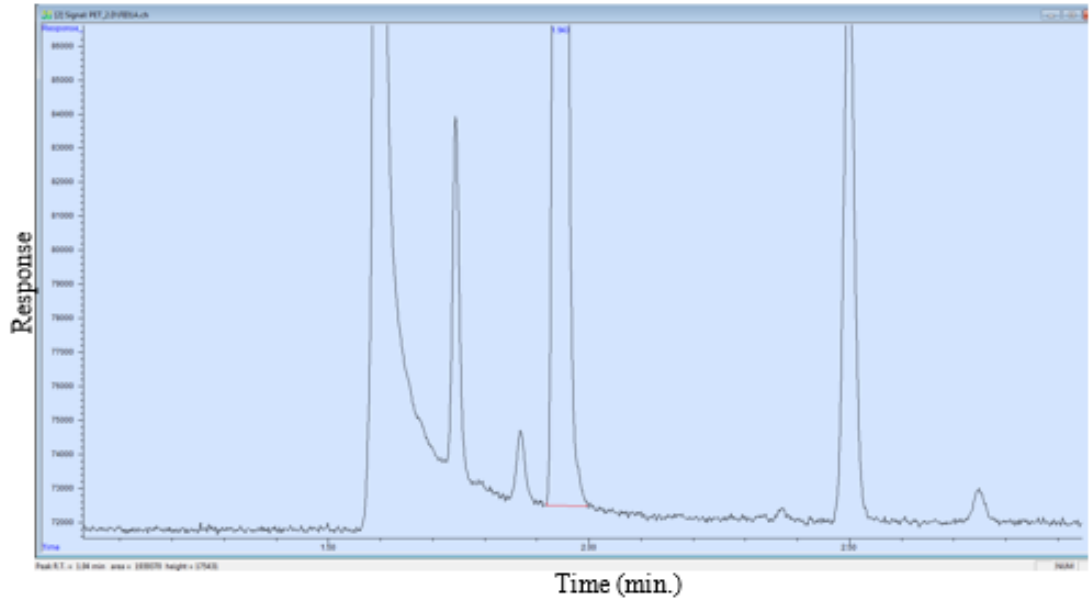
Şekil A.5 : DINP standardına ait kromatogram



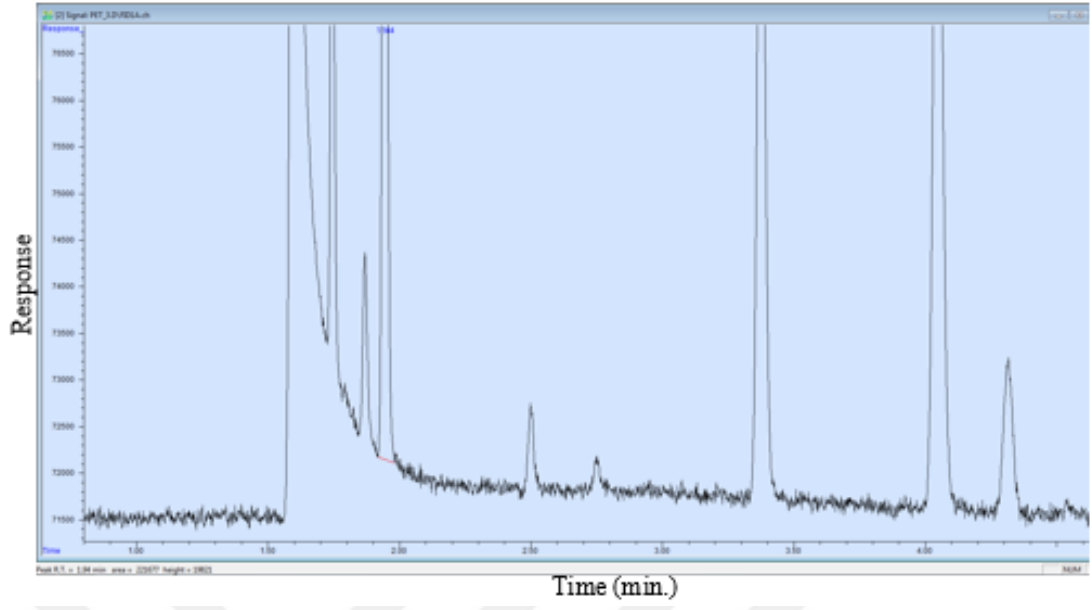
Şekil A.6 : DIDP standardına ait kromatogram



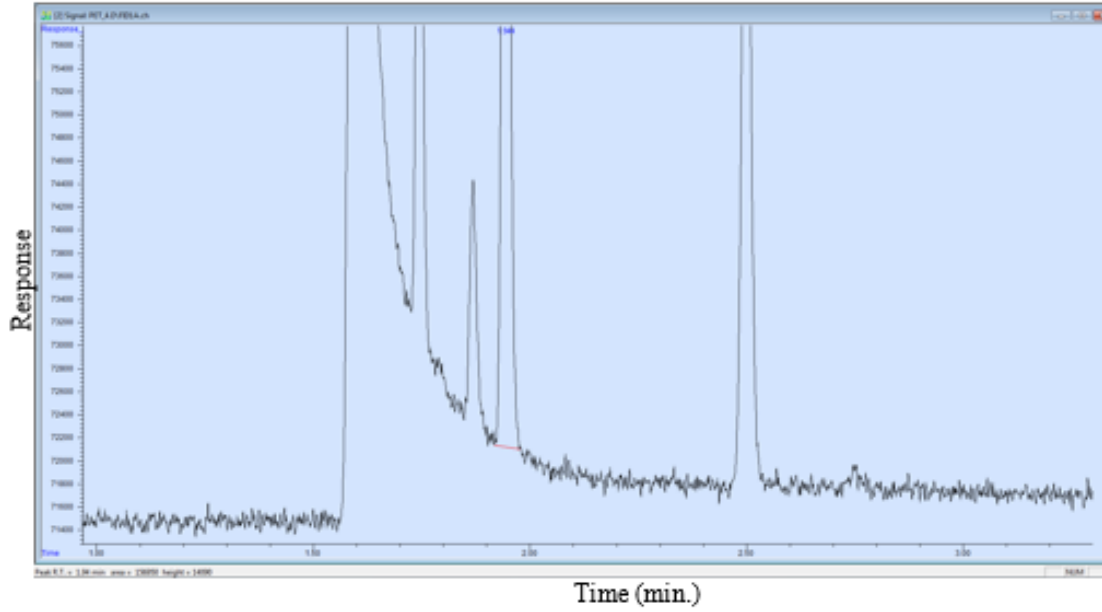
Şekil B.1: PET1 numunesinin asetaldehit analizine ait kromatogramlar



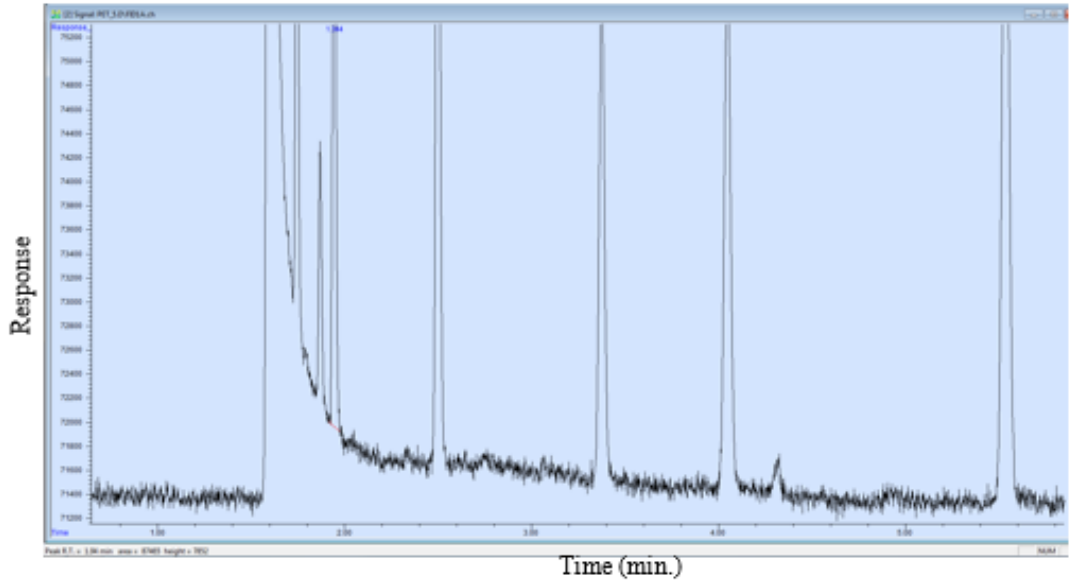
Şekil B.2: PET2 numunesinin asetaldehit analizine ait kromatogramlar



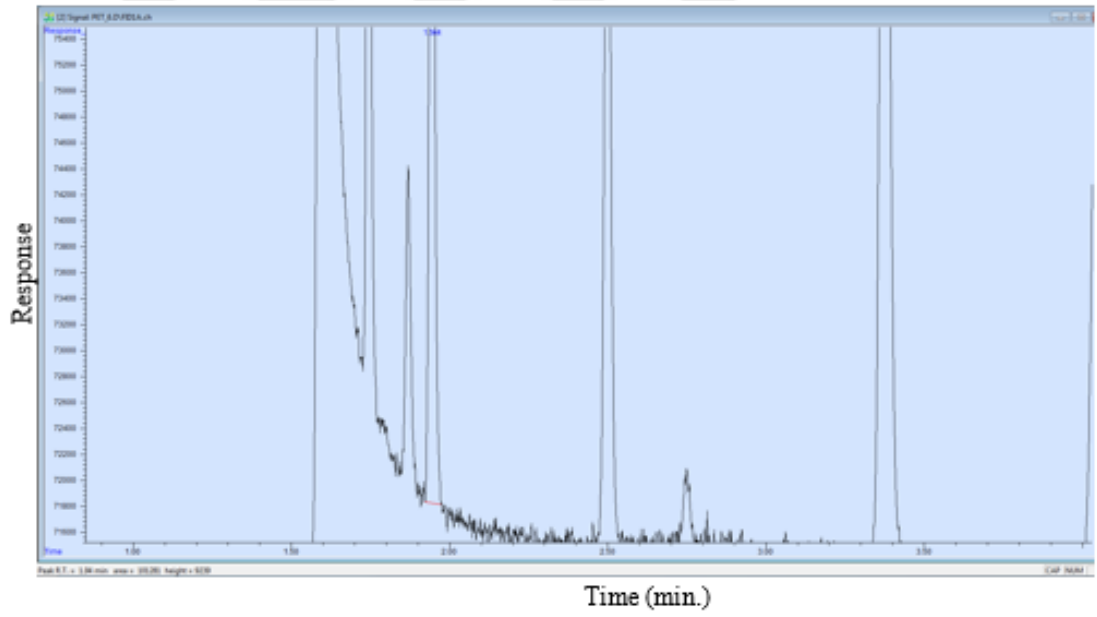
Şekil B.3: PET3 numunesinin asetaldehit analizine ait kromatogramlar



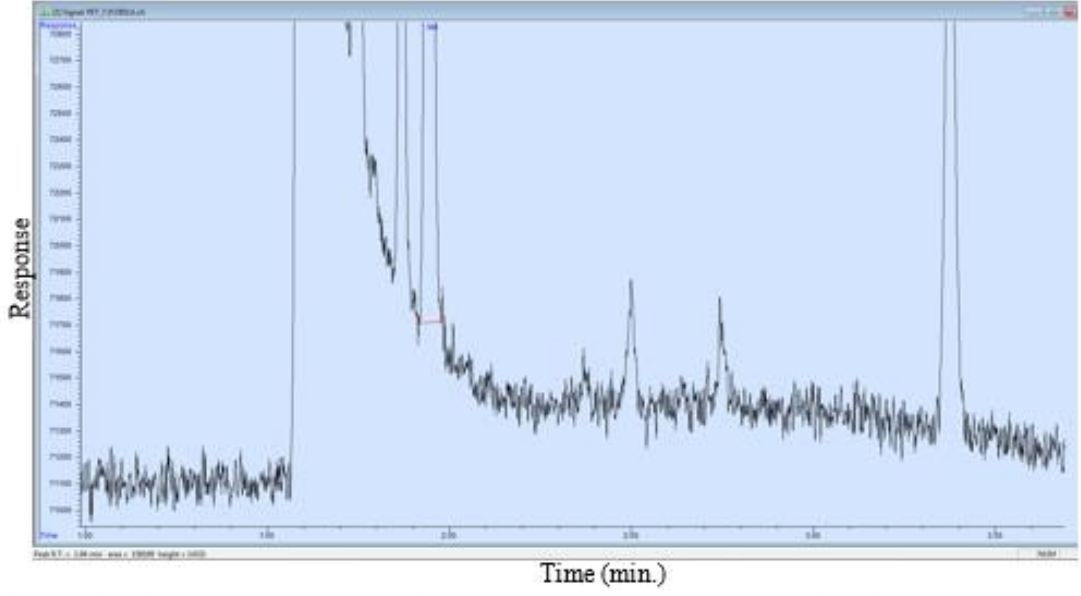
Şekil B.4: PET4 numunesinin asetaldehit analizine ait kromatogramlar



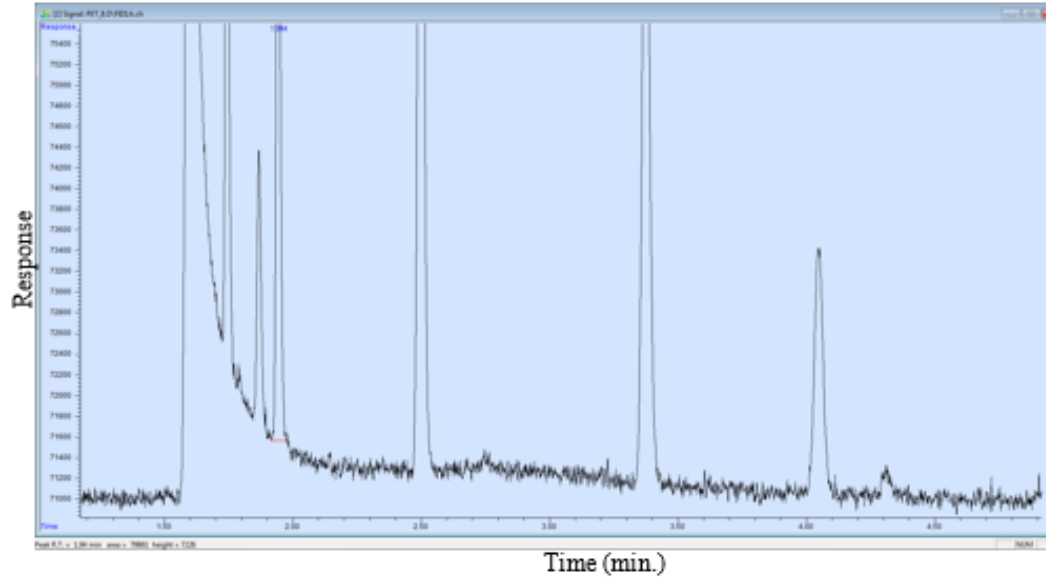
Şekil B.5: PET5 numunesinin asetaldehit analizine ait kromatogramlar



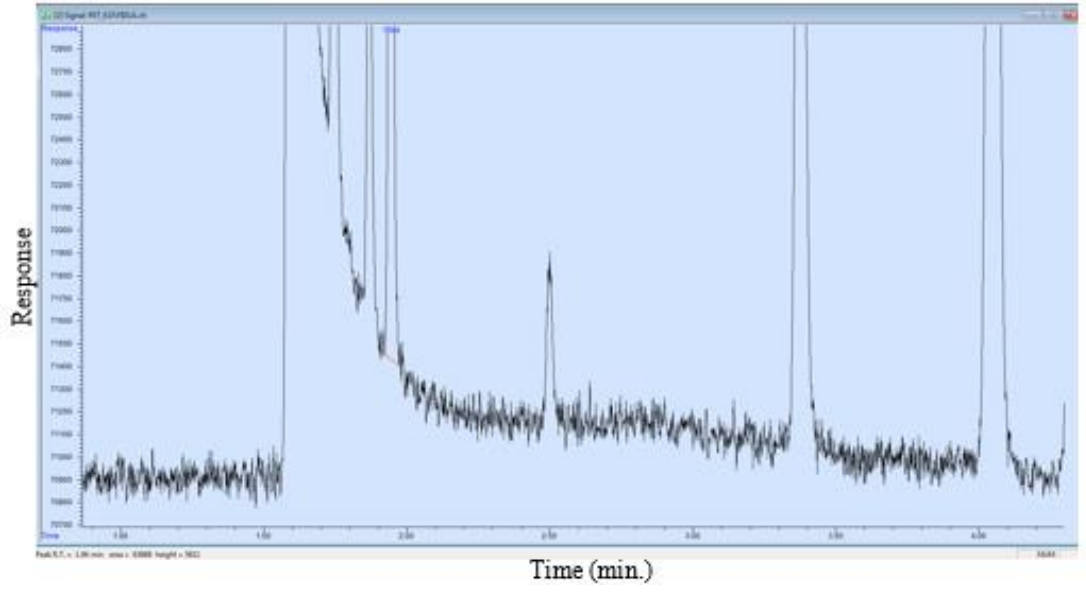
Şekil B.6: PET6 numunesinin asetaldehit analizine ait kromatogramlar



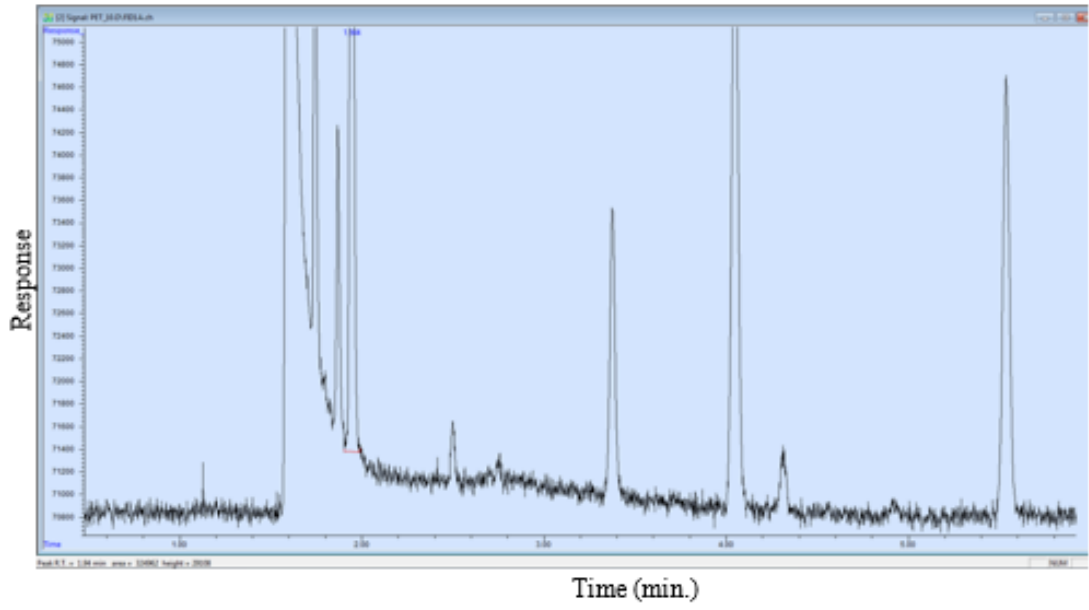
Şekil B.7: PET7 numunesinin asetaldehit analizine ait kromatogramlar



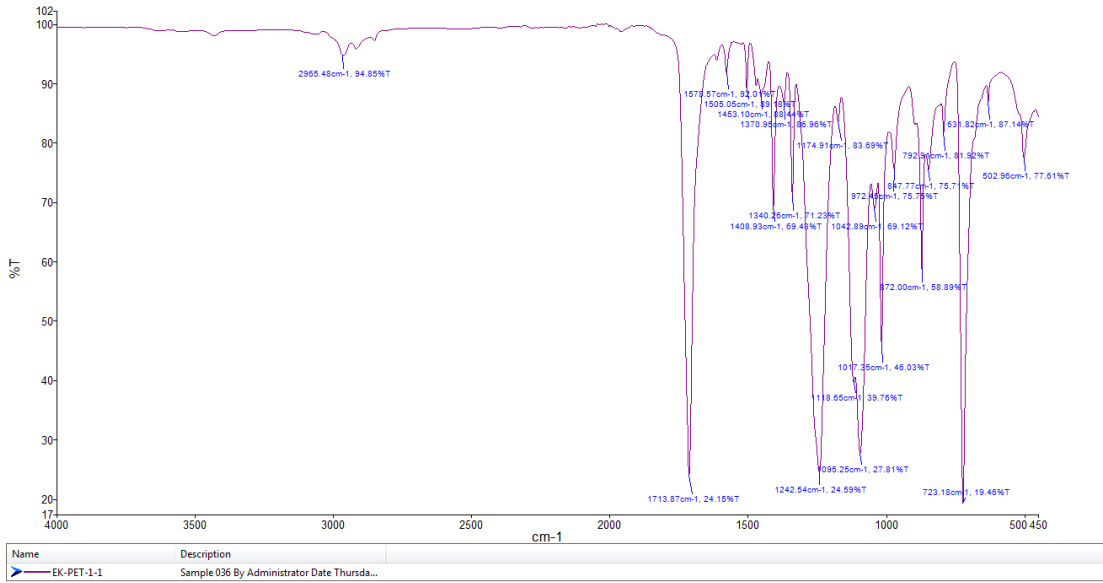
Şekil B.8: PET8 numunesinin asetaldehit analizine ait kromatogramlar



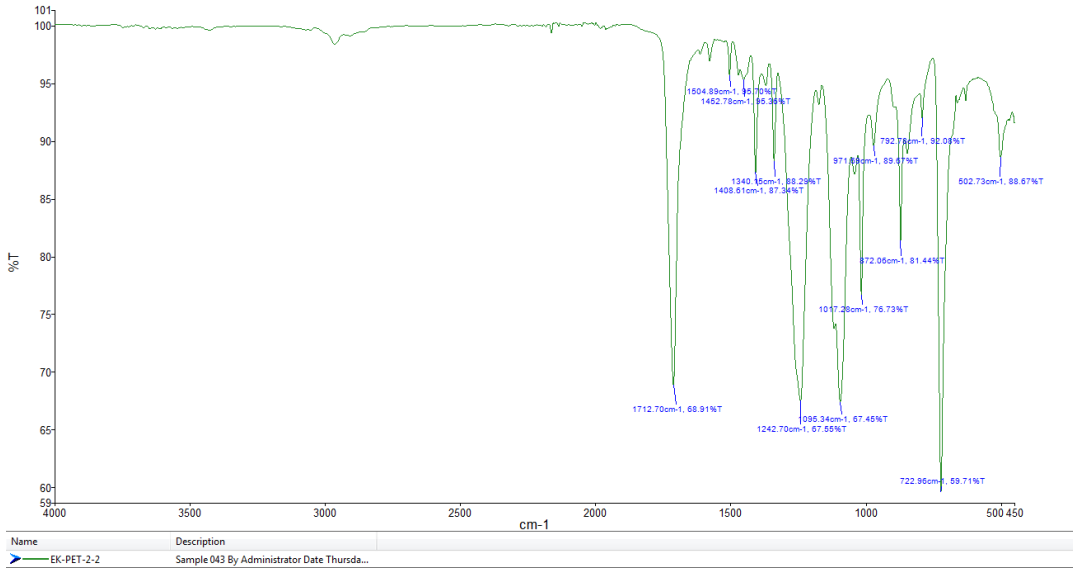
Şekil B.9: PET9 numunesinin asetaldehit analizine ait kromatogramlar



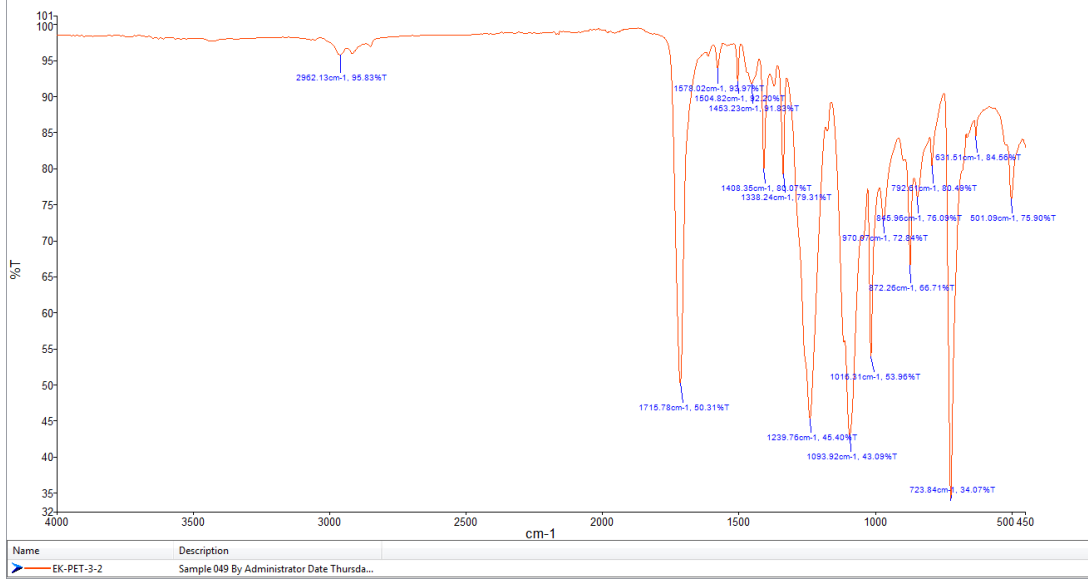
Şekil B.10: PET10 numunesinin asetaldehit analizine ait kromatogramlar



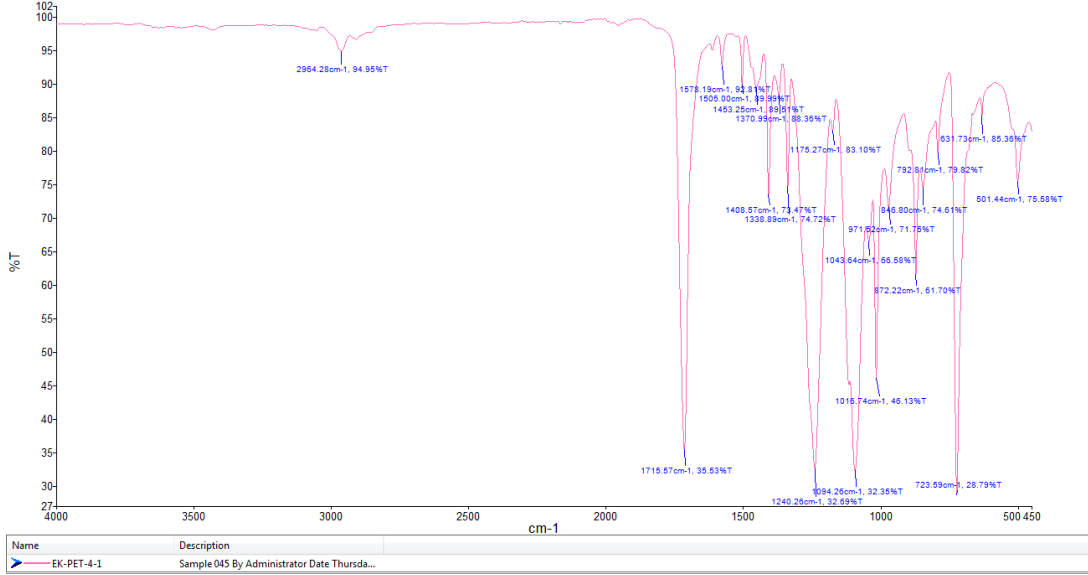
Şekil C.1: PET1 örneğinin FT-IR spektrumu



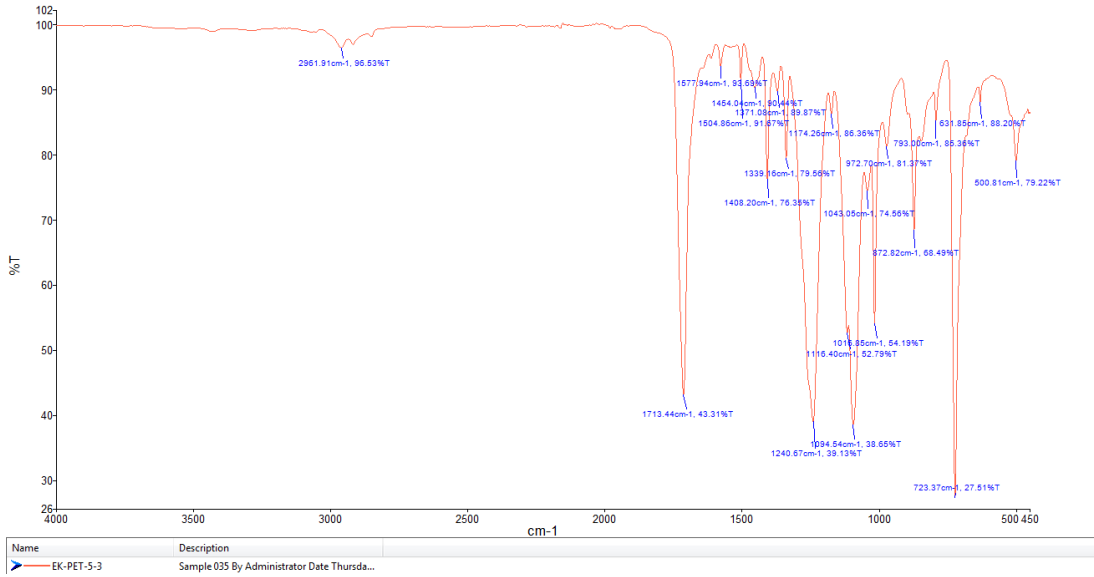
Şekil C.2: PET2 örneğinin FT-IR spektrumu



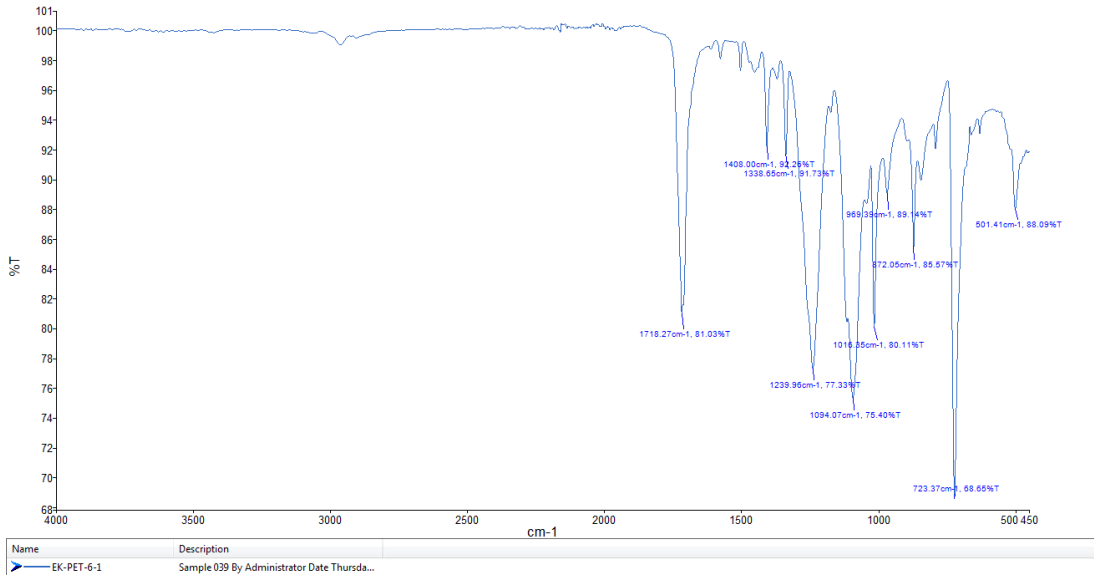
Şekil C.3: PET3 örneğinin FT-IR spektrumu



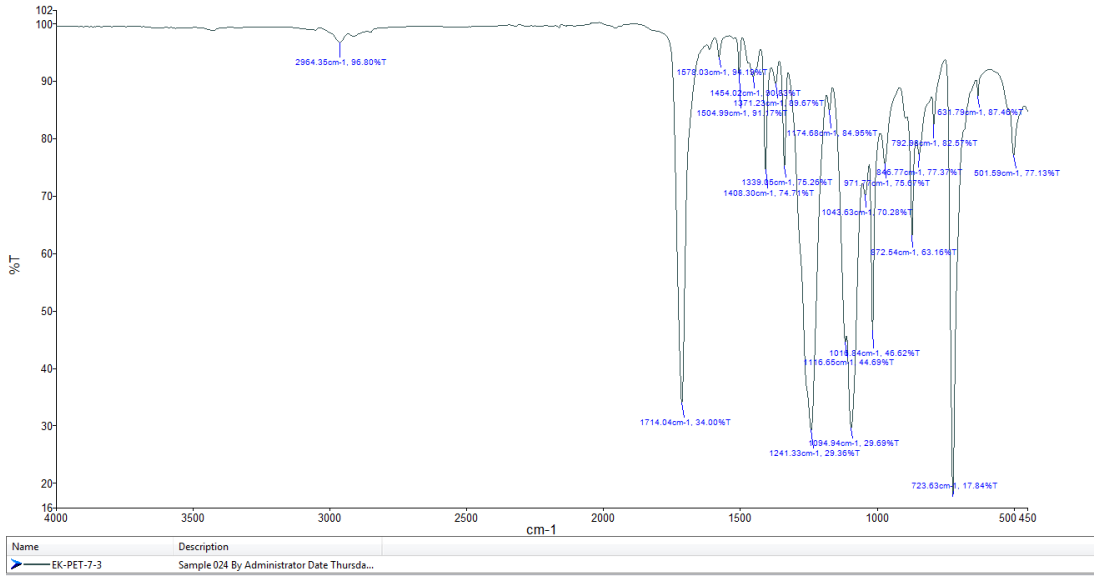
Şekil C.4: PET4 örneğinin FT-IR spektrumu



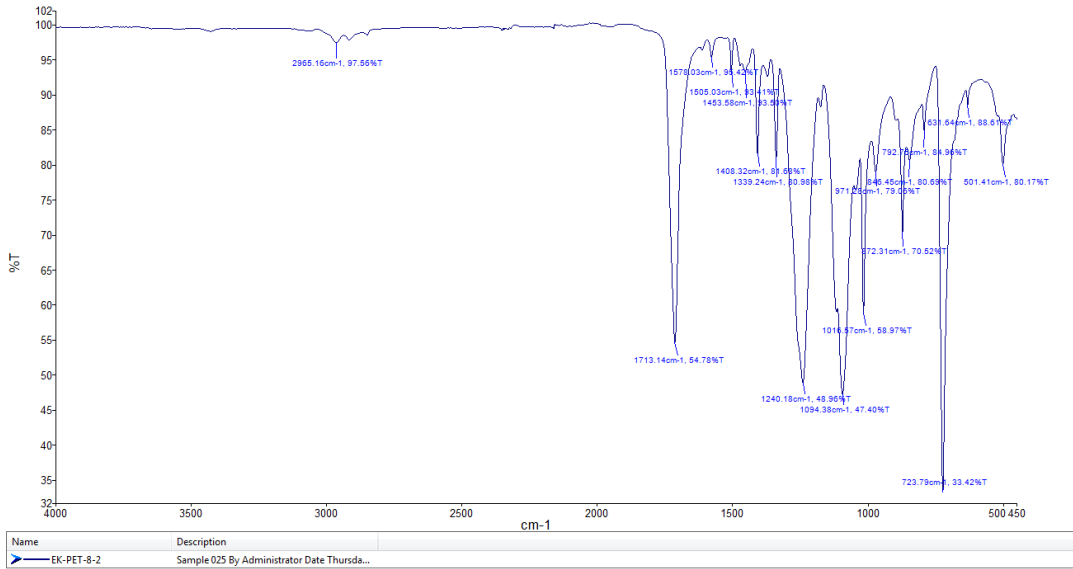
Şekil C.5: PET5 örneğinin FT-IR spektrumu



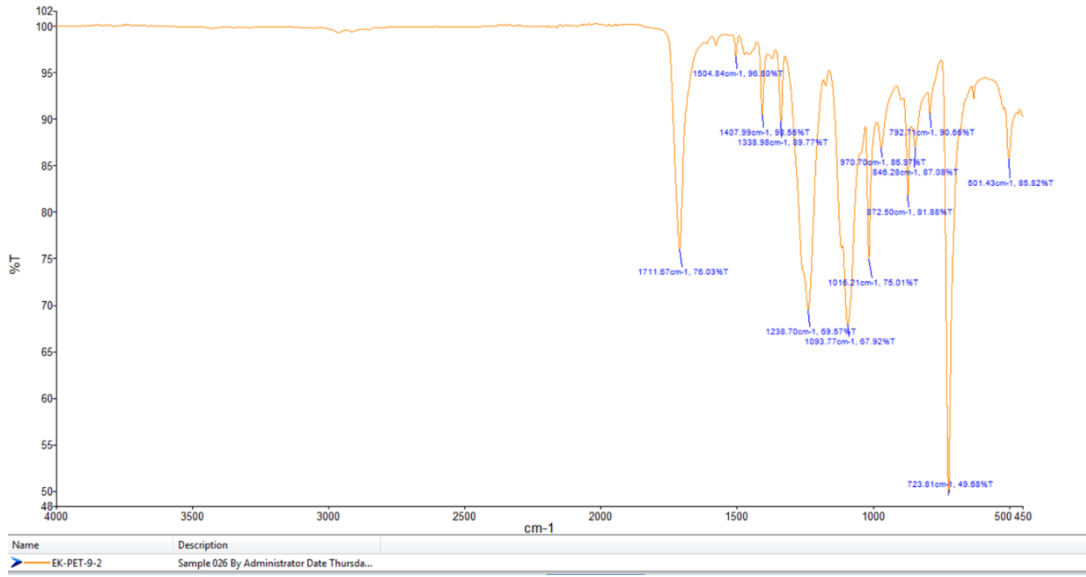
Şekil C.6: PET6 örneğinin FT-IR spektrumu



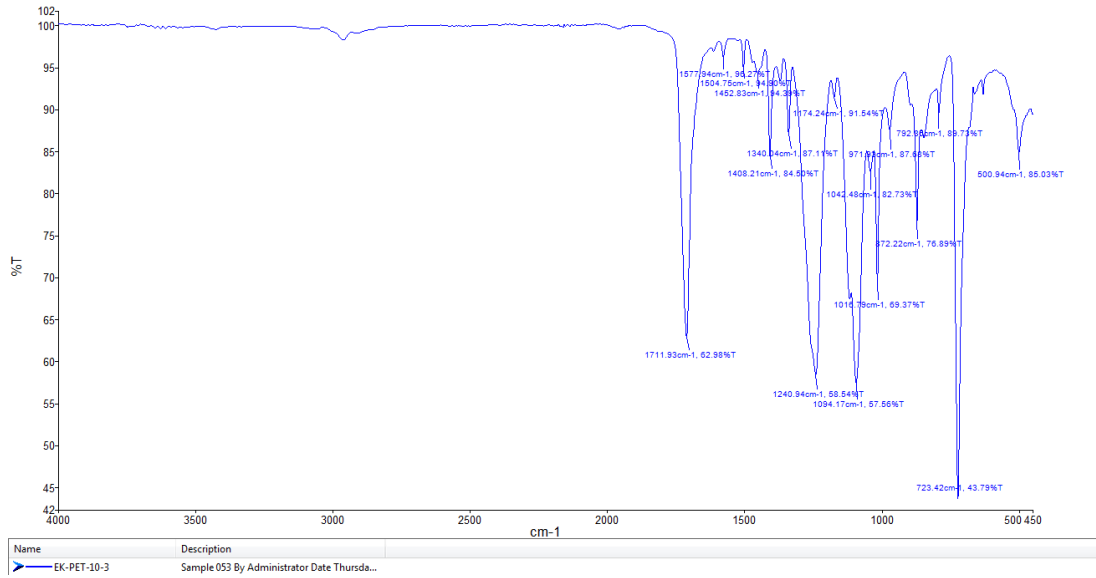
Şekil C.7: PET7 örneğinin FT-IR spektrumu



Şekil C.8: PET8 örneğinin FT-IR spektrumu

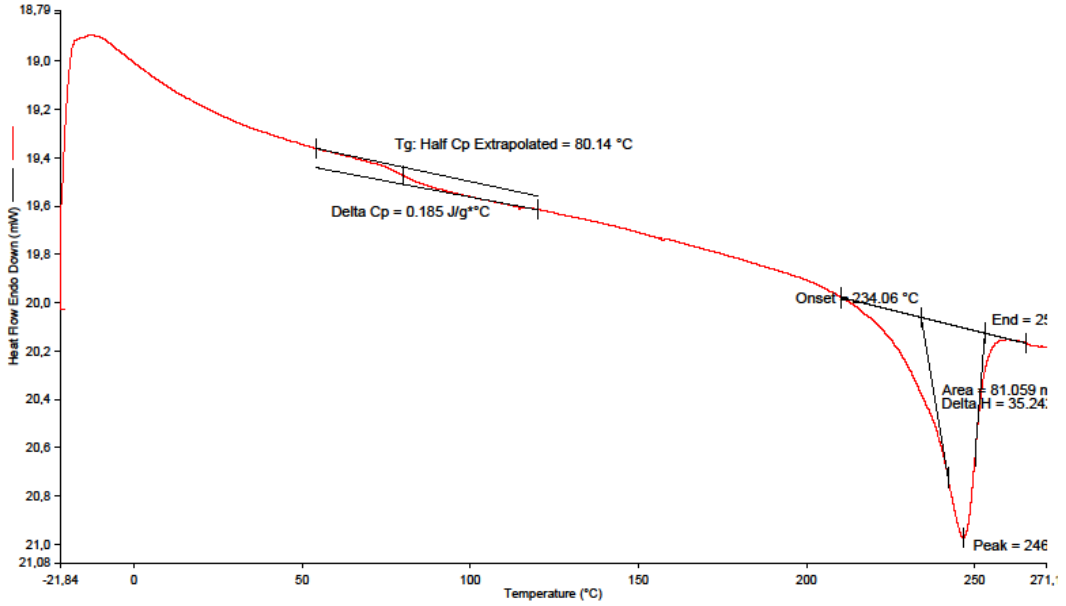


Şekil C.9: PET9 örneğinin FT-IR spektrumu



Şekil C.10: PET10 örneğinin FT-IR spektrumu

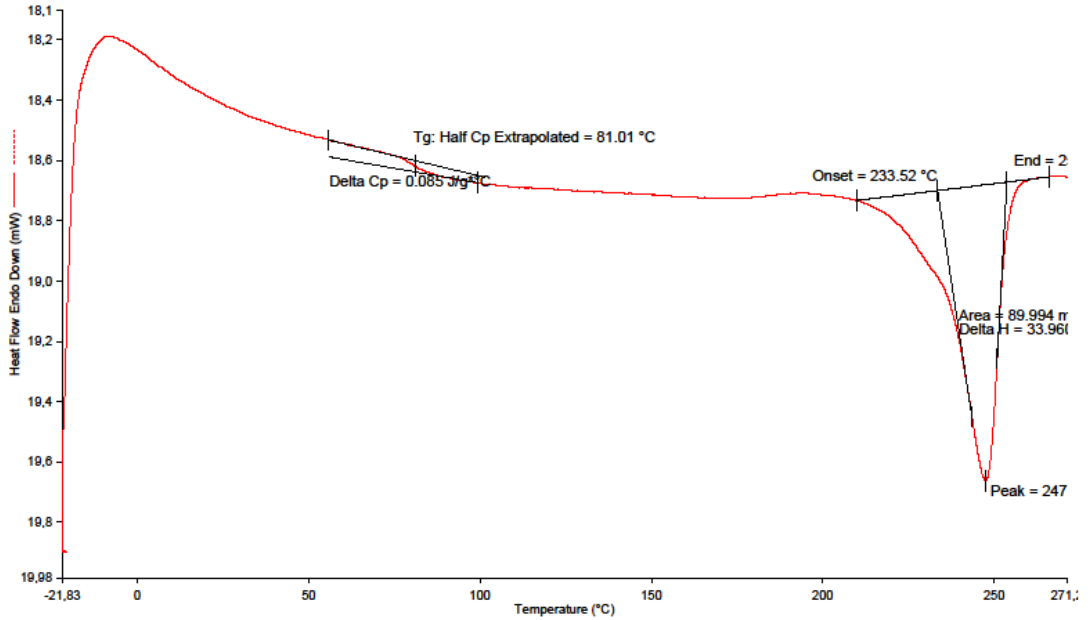
Filename: C:\Program Files\Perk...pet-1-12102018.d6d
 Operator ID: EK
 Sample ID: pet-1-12102018
 Sample Weight: 2.300 mg
 Comment: Tez proje



25.10.2018 10:23:22
 1) Heat from -20.00°C to 275.00°C at 10.00°C/min
 2) Hold for 5.0 min at 275.00°C
 3) Cool from 275.00°C to -20.00°C at 10.00°C/min
 4) Hold for 10.0 min at -20.00°C
 5) Heat from -20.00°C to 275.00°C at 10.00°C/min

Şekil D.1: PET1 numunesinin DSC termogramı

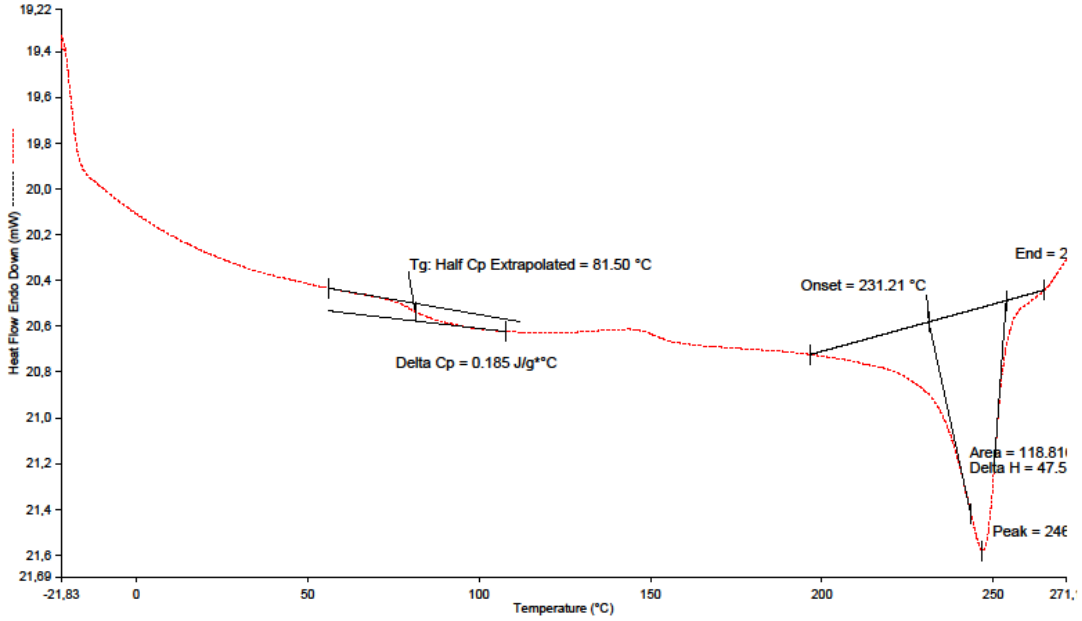
Filename: C:\Program Files\Perk...pet-2-15102018.d6d
 Operator ID: EK
 Sample ID: pet-2-15102018
 Sample Weight: 2.650 mg
 Comment: Tez proje



25.10.2018 10:29:48
 1) Heat from -20.00°C to 275.00°C at 10.00°C/min
 2) Hold for 5.0 min at 275.00°C
 3) Cool from 275.00°C to -20.00°C at 10.00°C/min
 4) Hold for 10.0 min at -20.00°C
 5) Heat from -20.00°C to 275.00°C at 10.00°C/min

Şekil D.2: PET2 numunesinin DSC termogramı

Filename: C:\Program Files\Perk...pet-3-15102018.d6d
 Operator ID: EK
 Sample ID: pet-3-15102018
 Sample Weight: 2.500 mg
 Comment: Tez proje

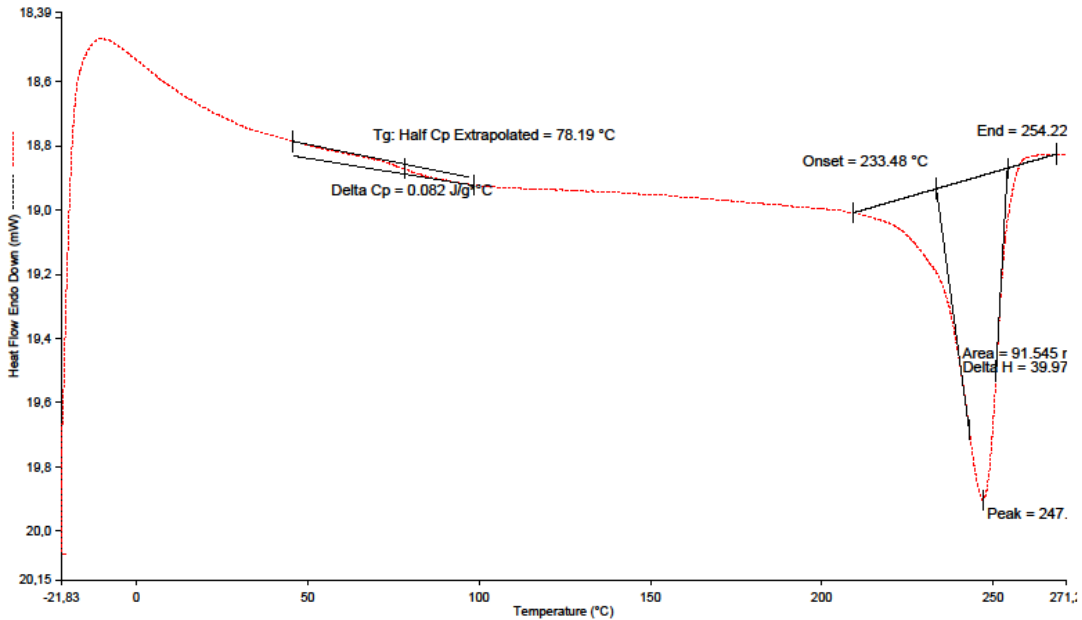


25.10.2018 10:39:54

1) Heat from -20.00°C to 275.00°C at 10.00°C/min
 2) Hold for 5.0 min at 275.00°C
 3) Cool from 275.00°C to -20.00°C at 10.00°C/min
 4) Hold for 10.0 min at -20.00°C
 5) Heat from -20.00°C to 275.00°C at 10.00°C/min

Şekil D.3: PET3 numunesinin DSC termogramı

Filename: C:\Program Files\Perk...pet-4-15102018.d6d
 Operator ID: EK
 Sample ID: pet-4-15102018
 Sample Weight: 2.290 mg
 Comment: Tez proje

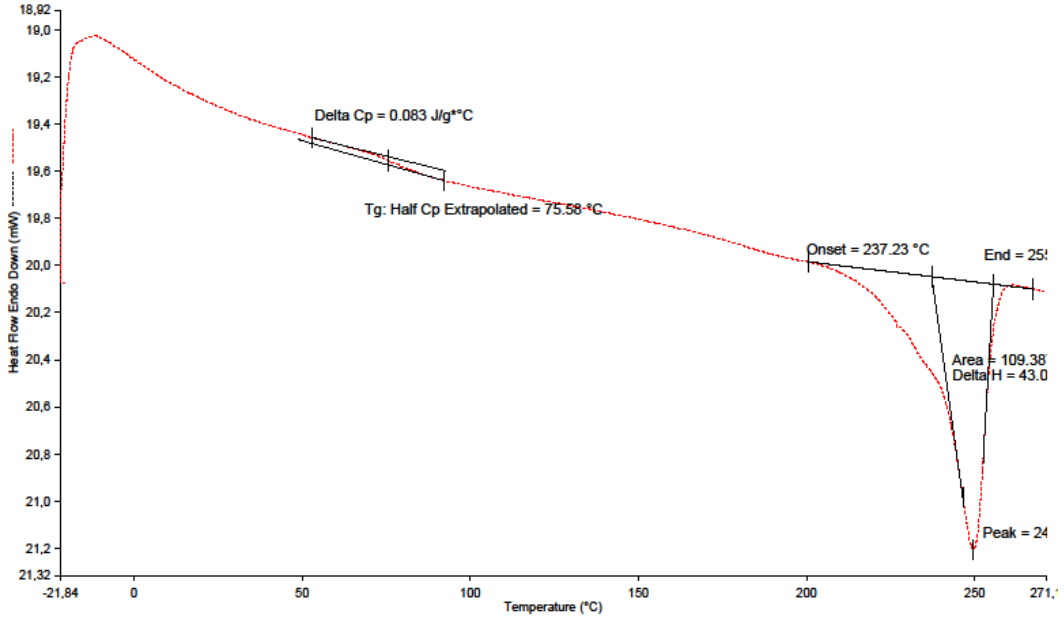


25.10.2018 10:43:49

1) Heat from -20.00°C to 275.00°C at 10.00°C/min
 2) Hold for 5.0 min at 275.00°C
 3) Cool from 275.00°C to -20.00°C at 10.00°C/min
 4) Hold for 10.0 min at -20.00°C
 5) Heat from -20.00°C to 275.00°C at 10.00°C/min

Şekil D.4: PET4 numunesinin DSC termogramı

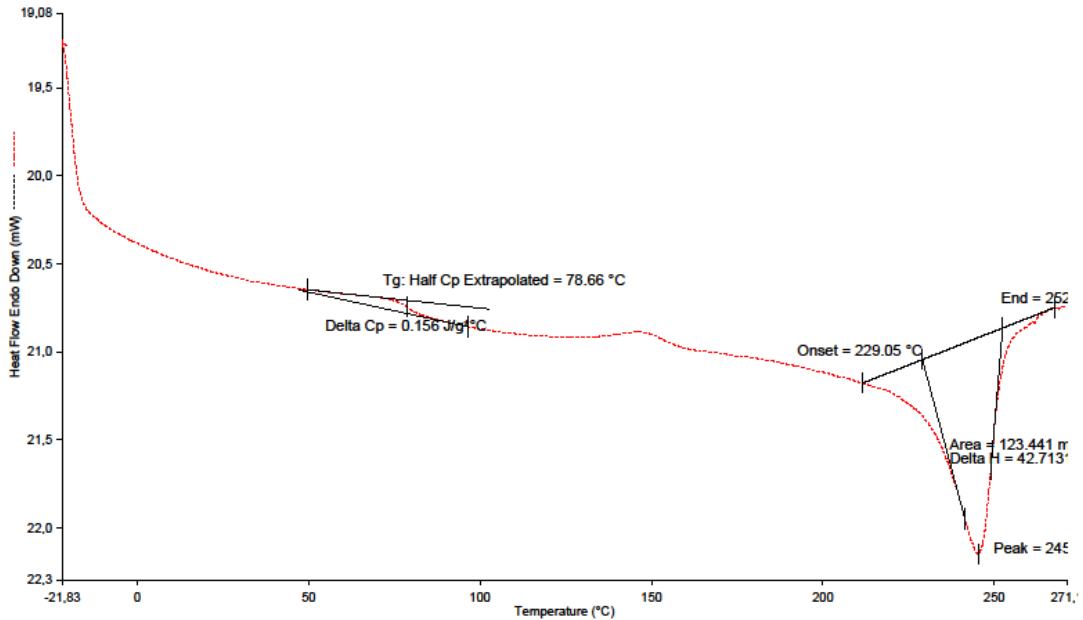
Filename: C:\Program Files\Perk...pet-5-15102018.d6d
 Operator ID: EK
 Sample ID: pet-5-15102018
 Sample Weight: 2.540 mg
 Comment: Tez proje



25.10.2018 10:50:31
 1) Heat from -20.00°C to 275.00°C at 10.00°C/min
 2) Hold for 5.0 min at 275.00°C
 3) Cool from 275.00°C to -20.00°C at 10.00°C/min
 4) Hold for 10.0 min at -20.00°C
 5) Heat from -20.00°C to 275.00°C at 10.00°C/min

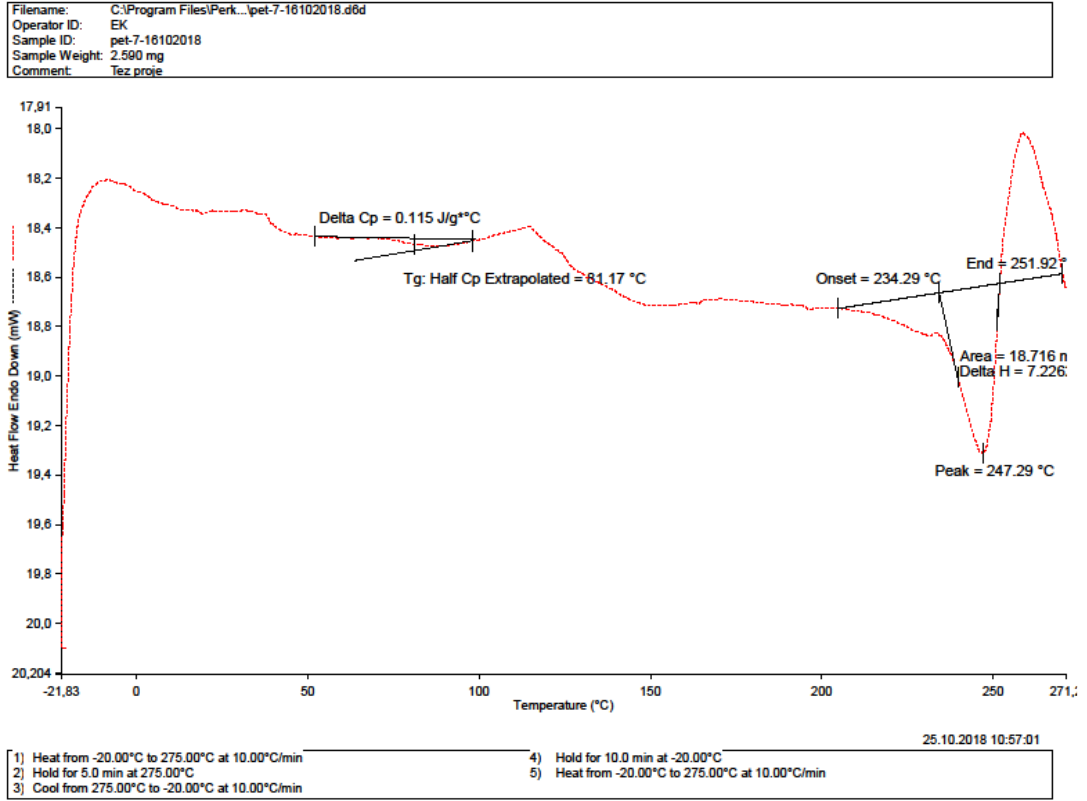
Şekil D.5: PET5 numunesinin DSC termogramı

Filename: C:\Program Files\Perk...pet-6-16102018.d6d
 Operator ID: EK
 Sample ID: pet-6-16102018
 Sample Weight: 2.890 mg
 Comment: Tez proje

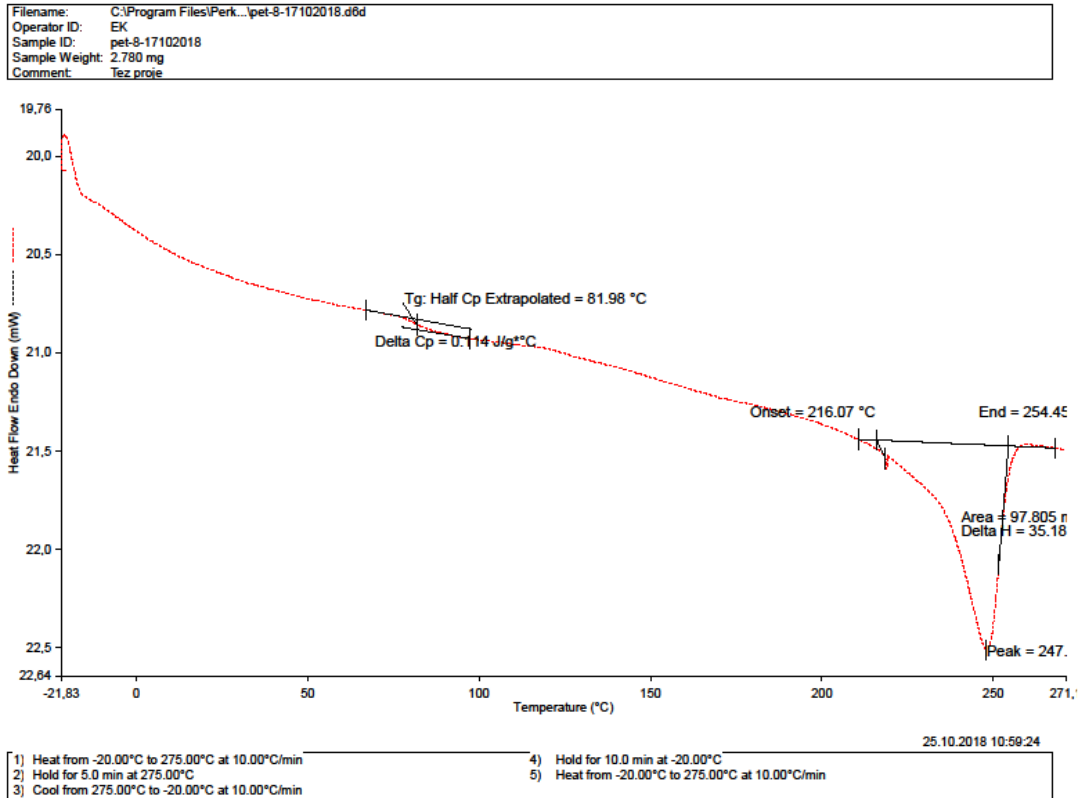


25.10.2018 10:53:58
 1) Heat from -20.00°C to 275.00°C at 10.00°C/min
 2) Hold for 5.0 min at 275.00°C
 3) Cool from 275.00°C to -20.00°C at 10.00°C/min
 4) Hold for 10.0 min at -20.00°C
 5) Heat from -20.00°C to 275.00°C at 10.00°C/min

Şekil D.6: PET6 numunesinin DSC termogramı

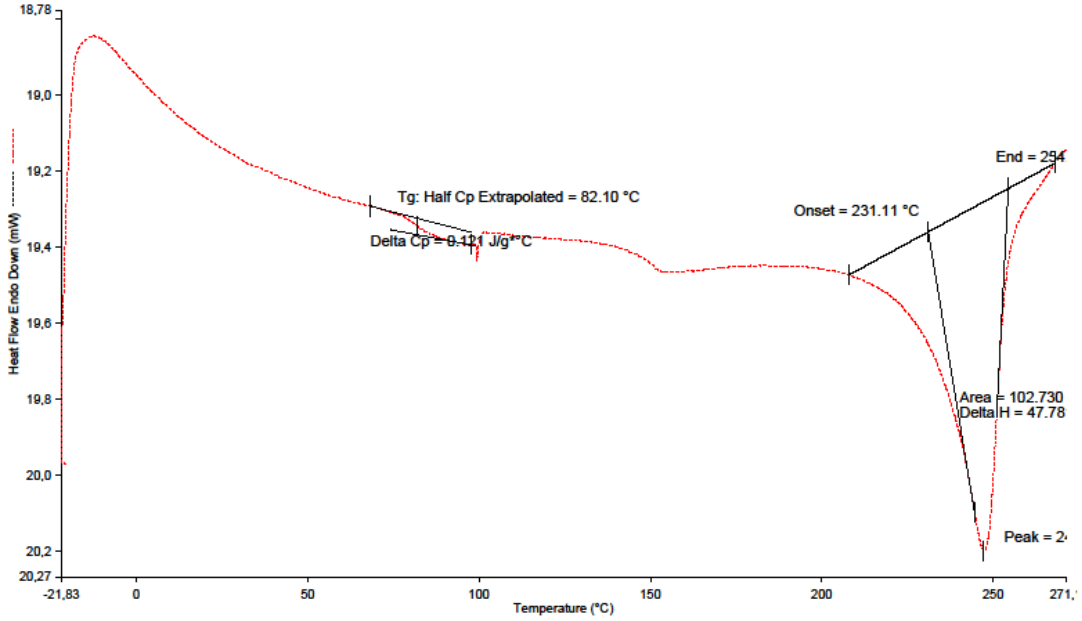


Şekil D.7: PET7 numunesinin DSC termogramı



Şekil D.8: PET8 numunesinin DSC termogramı

Filename: C:\Program Files\Perk...pet-9-17102018.d6d
 Operator ID: EK
 Sample ID: pet-9-17102018
 Sample Weight: 2.150 mg
 Comment: Tez proje

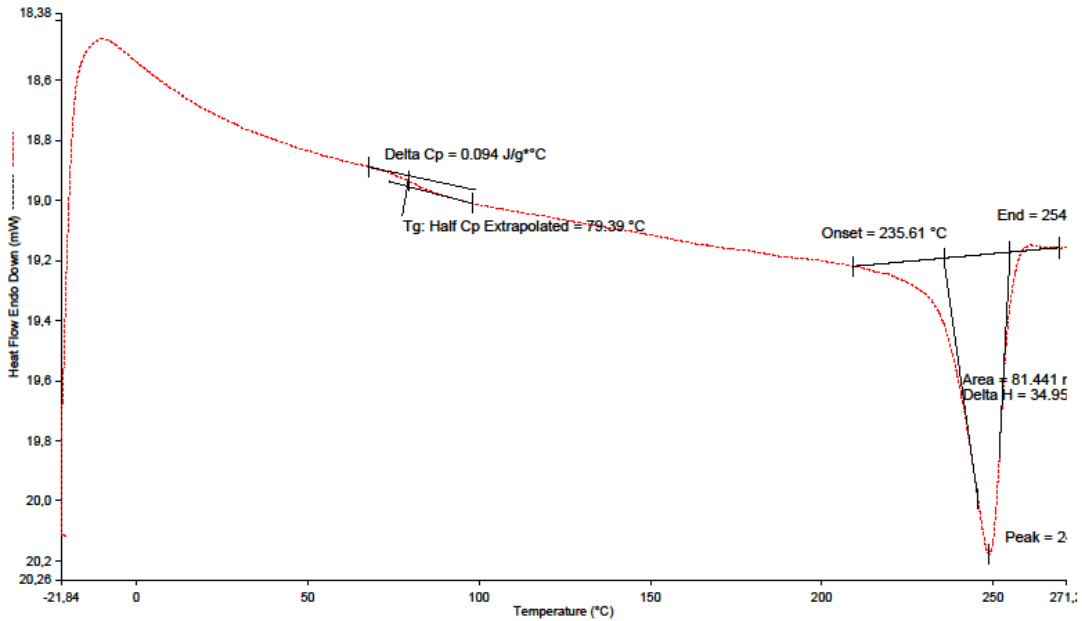


25.10.2018 11:04:05

- | | |
|--|--|
| 1) Heat from -20.00°C to 275.00°C at 10.00°C/min | 4) Hold for 10.0 min at -20.00°C |
| 2) Hold for 5.0 min at 275.00°C | 5) Heat from -20.00°C to 275.00°C at 10.00°C/min |
| 3) Cool from 275.00°C to -20.00°C at 10.00°C/min | |

Şekil D.9: PET9 numunesinin DSC termogramı

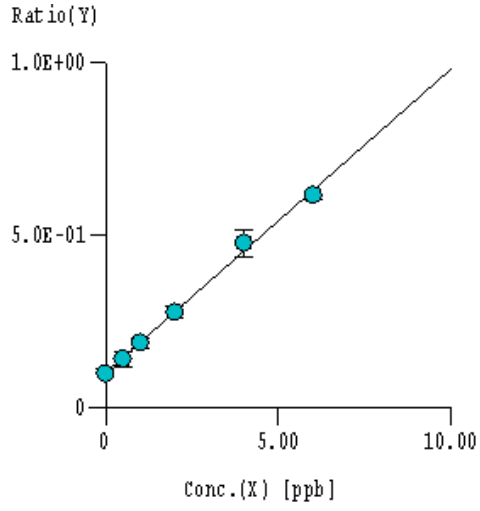
Filename: C:\Program Files\Perk...pet-10-17102018.d6d
 Operator ID: EK
 Sample ID: pet-10-17102018
 Sample Weight: 2.330 mg
 Comment: Tez proje



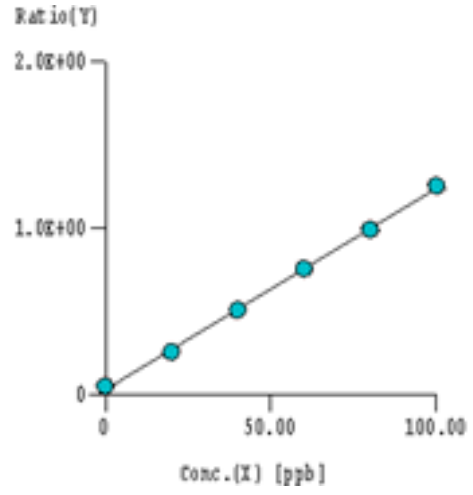
25.10.2018 11:06:21

- | | |
|--|--|
| 1) Heat from -20.00°C to 275.00°C at 10.00°C/min | 4) Hold for 10.0 min at -20.00°C |
| 2) Hold for 5.0 min at 275.00°C | 5) Heat from -20.00°C to 275.00°C at 10.00°C/min |
| 3) Cool from 275.00°C to -20.00°C at 10.00°C/min | |

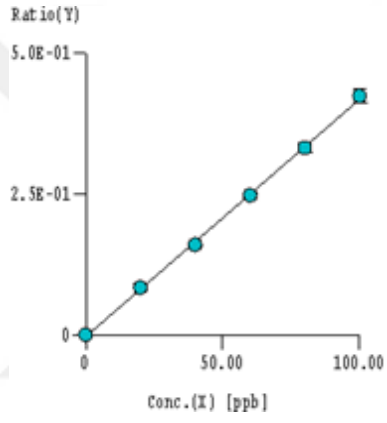
Şekil D.10: PET10 numunesinin DSC termogramı



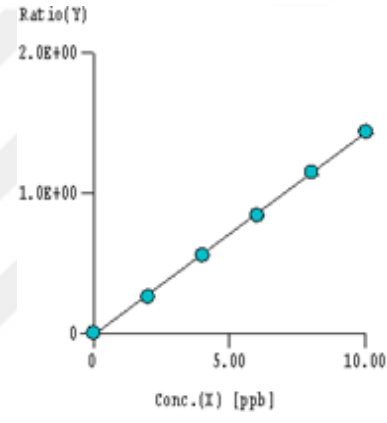
Li/7



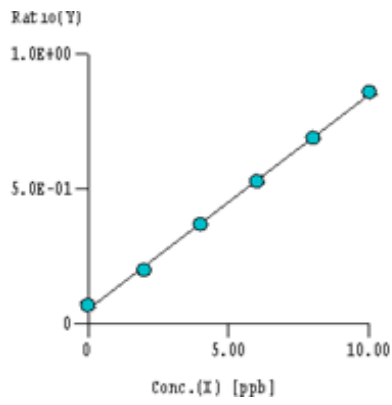
Al/27



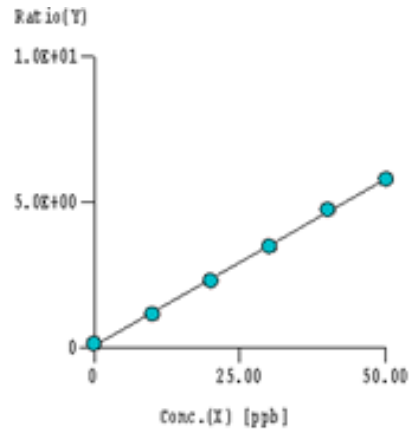
Ti/47



Cr/52

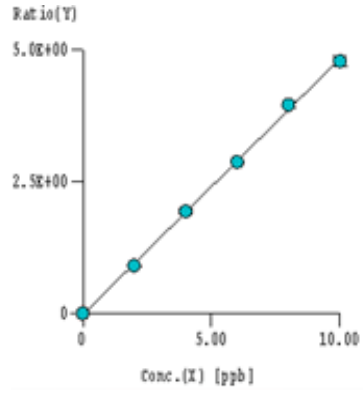


Mn/55

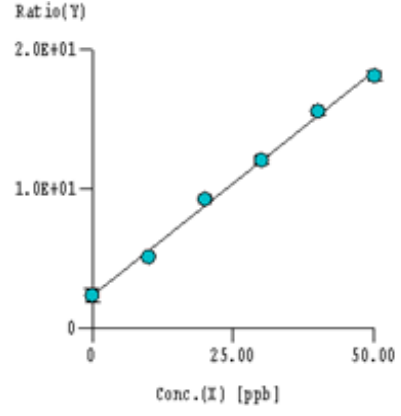


Fe/56

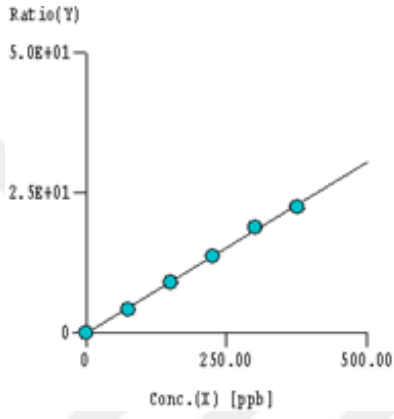
Şekil E.1: ICP-MS'te çalışılan metallere ait kalibrasyon grafikleri



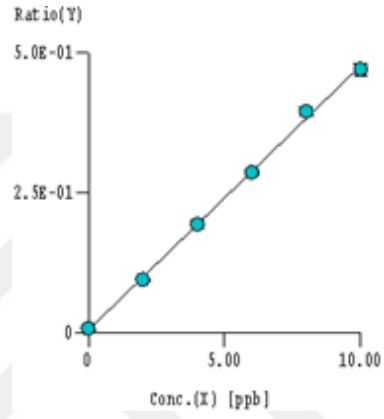
Co/59



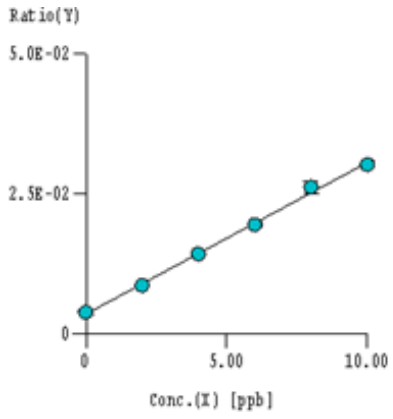
Cu/63



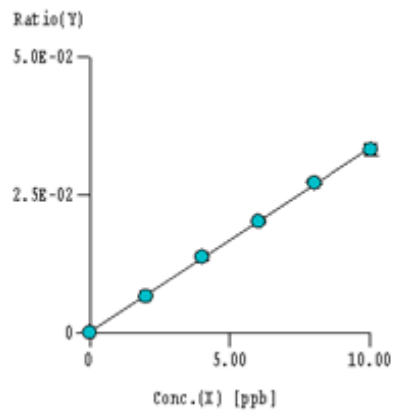
Zn/



As/75

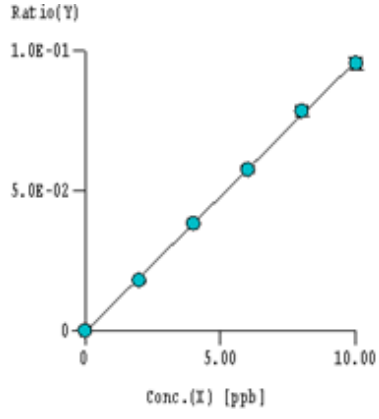


Se/78

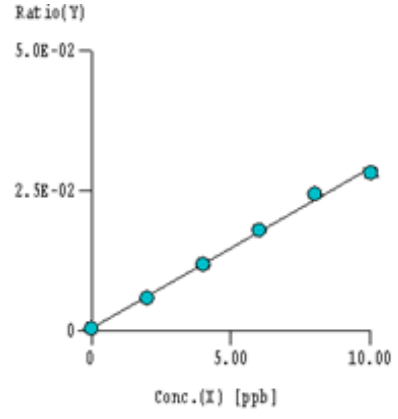


Cd/111

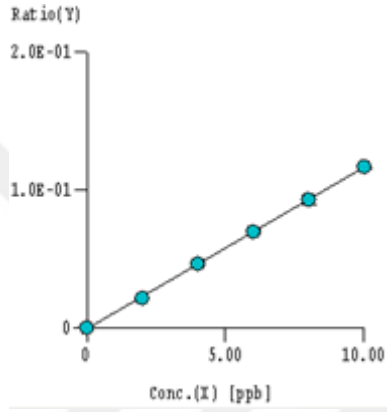
Şekil E.1 (devam): ICP-MS'te çalışılan metallere ait kalibrasyon grafikleri



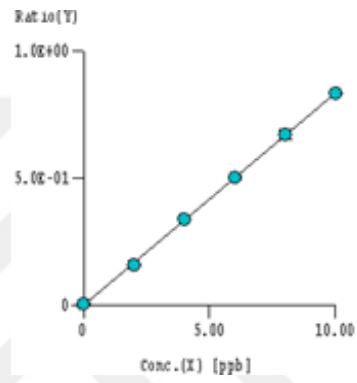
Sb/121



Ba/137



Hg/



Pb/

Şekil E.1 (devam): ICP-MS'te çalışılan metallere ait kalibrasyon grafikleri

ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Esmâ KORKMAZ
Doğum Tarihi ve Yeri : 12.11.1981 Bursa
E-posta : esma.korkmaz@tarimorman.gov.tr

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2004, Uludağ Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü
- **Yüksek Lisans** :

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

- Gıda Ambalaj Analizleri

TEZDEN TÜRETİLEN ESERLER, SUNUMLAR VE PATENTLER:

- **KORKMAZ, E.**, KOÇER , H. B., ÇAVUŞ, S, DAĞDELEN, A. F., Migration Risks Of Phthalate Esters From Polyethylene Terephthalate (PET) Food Packaging, 2nd International Conference on Agriculture, Forest, Food Sciences and Technologies - ICAFOF 2018, 2-5 Nisan 2018, İzmir, Poster Bildirileri Kitabı, 661.

DİĞER ESERLER, SUNUMLAR VE PATENTLER:

- **KORKMAZ, E.**, DAĞDELEN, A.F., ÇAVUŞ, S., Esansiyel Yağ İçeren Biyobozunur Polilaktik Asit (PLA) Gıda Ambalajlarının Antimikrobiyal Etkinlikleri, 4. Uluslararası Gıda Kongresi, 28-29 Eylül 2017, Bursa., Poster Sunumu.
- ÇAVUŞ S., DAĞDELEN A.F., **KORKMAZ E.**, Baskı Mürekkeplerinden Gıdaya Geçebilecek Foto Başlatıcılar, 4. Uluslararası Gıda Kongresi, 28-29 Eylül 2017, Bursa, Poster Sunumu.
- ÇAVUŞ S., **KORKMAZ E.**, DAĞDELEN A.F., KARATAŞ A.B. The Use of Certain Epoxy Derivatives in Food Contact Materials and Articles, 2. International

Conference on Agriculture, Food, Forest Sciences and Technologies (ICAFOF),
2-5 Nisan 2018, İzmir, Poster Sunumu.

- DAĞDELEN A.F., ÇAVUŞ S., **KORKMAZE.**, DAĞDELEN A., Gıda ile Temas Eden Malzemelerin Kontrollerinde Kullanılan Analitik Metotlar için Validasyon Prosedürleri, International Congress of Agriculture, Environment and Health, 26-28 Ekim 2018, Aydın, Poster Sunumu.

