

GIDA AMBALAJI OLARAK KULLANILAN BAZI POLİMER
MALZEMELERİN X-IŞINI FLORESAN SPEKTROSKOPİSİNDE
KANTİTATİF ANALİZ GELİŞTİRİLMESİNE YÖNELİK BİR
ÇALIŞMA

Gökçe BORAND

Yüksek Lisans Tezi

İleri Teknolojiler A.B.D. Malzeme Bilimi ve Mühendisliği

Doç. Dr. Faruk DEMİR

Doç. Dr. İdris ÇERKEZ

2016



T.C.

BURSA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**GIDA AMBALAJI OLARAK KULLANILAN BAZI
POLİMER MALZEMELERİN X-IŞINI FLORESAN
SPEKTROSKOPİSİNDE KANTİTATİF ANALİZ
GELİŞTİRİLMESİNE YÖNELİK BİR ÇALIŞMA**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Gökçe BORAND

İleri Teknolojiler A.B.D. Malzeme Bilimi ve Mühendisliği

BURSA

Haziran 2016

YÜKSEK LİSANS TEZİ ONAY FORMU

“GÖKÇE BORAND” tarafından “DOÇ. DR. FARUK DEMİR” yönetiminde hazırlanan “GIDA AMBALAJI OLARAK KULLANILAN BAZI POLİMER MALZEMELERİN X-IŞINI FLORESAN SPEKTROSKOPİSİNDE KANTİTATİF ANALİZ GELİŞTİRİLMESİNE YÖNELİK BİR ÇALIŞMA” başlıklı tez, kapsamı ve niteliği açısından incelenmiş ve **Yüksek Lisans Tezi** olarak kabul edilmiştir.

Sınav Jüri Üyeleri

Doç. Dr. Faruk DEMİR

(Bursa Teknik Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği)

Prof. Dr. Deniz UZUNSOY

(Bursa Teknik Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği)

Doç. Dr. Ercan PİLİÇER

(Uludağ Üniversitesi, Fizik Bölümü)

Doç. Dr. İdris ÇERKEZ

(Bursa Teknik Üniversitesi, Lif ve Polimer Mühendisliği)

Doç. Dr. Ender Gökhan GECE

(Bursa Teknik Üniversitesi, Kimya Bölümü)

Tez Savunma Tarihi: 28/06/2016

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Doç. Dr. Murat ERTAŞ

28.06.2016 /

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.

Gökçe BORAND

İmzası:

TEŞEKKÜR

“Gıda Ambalajı Olarak Kullanılan Bazı Polimer Malzemelerin X-Işını Floresan Spektroskopisinde Kantitatif Analiz Geliştirilmesine Yönelik Bir Çalışma” adlı yüksek lisans tez çalışmasının seçiminde, yürütülmesinde; bilgi, görüş, deneyim ve yardımlarını hiç bir zaman esirgemeyen değerli danışman hocam Sayın Doç. Dr. Faruk Demir’e teşekkürlerimi sunarım. Çalışma sırasında, deneyimlerini ve bilgisini paylaşan Sayın Doç. Dr. İdris Çerkez’e teşekkür ederim.

Çalışmanın ortaya çıkışında ve fikir üretim sürecinde bilgilerini eksik etmeyen Sayın Dr. Fatih Dağdelen ve Sayın Dr. Emine Alkın’a ayrıca teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans eğitimim boyunca, manevi desteğini yanımda hissettiğim değerli arkadaşım, meslektaşım Sayın Melike Arslanhan’a ve çalışmam boyunca yardımlarını eksik etmeyen meslektaşım Sayın Ayşe Sezer’e teşekkür ederim.

Maddi ve manevi desteğini hiçbir zaman esirgemeyen canım ailemin, bana harcamış oldukları her daim hissettiğim o kıymetli emekleri için teşekkürü borç bilirim.

Bu tez çalışması, Bursa Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından 2015-02-001 kodu ile finansal olarak desteklenmiş olup desteklerinden dolayı üniversitemiz Bilimsel Araştırma Projeleri Birimine teşekkür ederim.

Gökçe BORAND

Haziran, 2016

İÇİNDEKİLER

sayfa no

Dış Kapak	
İç Kapak	
Tez Sınav Sonuç Formu	
İntihal (Aşırma) Beyanı	
Teşekkür	
İçindekiler	v
Şekil Listesi	vii
Çizelge Listesi	ix
Sembol Listesi	x
Kısaltma Listesi	xi
Özet	xii
Abstract	xiv
1. GİRİŞ	1
1.1 Gıda Ambalajı	2
1.1.1 Gıda ambalajının fonksiyonları	2
1.1.2 Gıda ambalaj malzemeleri	2
1.2 Gıda Ambalajında Kullanılan Plastikler	7
1.2.1 Polietilen	8
1.2.2 Polipropilen	10
1.2.3 Polistiren	10
1.2.4 Polivinil klorür	11
1.2.5 Akrlonitril butadien stiren	12
1.2.6 Polikarbonat	13
1.2.7 Poliviniliden klorür	14
1.2.8 Etilen vinil asetat	15
1.2.9 Etilen vinil alkol	15
1.2.10 Polimetil penten	16

	<u>sayfa no</u>
1.3 Migrasyon	17
1.3.1 Migrasyonun temel mekanizması	17
1.3.2 Migrasyonu etkileyen etmenler	19
1.3.3 Gıda ambalajındaki kimyasalların hareketleri	20
1.3.4 Plastik malzemelerde gıda ambalajından gelen migrasyon bileşenleri	21
1.3.5 Gıda ile temas eden plastik malzemeler için düzenlemeler	25
1.4 X- Işını Floresan Spektroskopisi	26
1.4.1 X-ışını tanımı	26
1.4.2 X-ışını oluşumu	27
1.4.3 Dalga boyu ayırmalı X-ışını floresan (WDXRF) spektrometresinin çalışma prensibi	28
1.4.4 XRF spektrometresinde kalitatif, yarı-kantitatif ve kantitatif analiz	29
2. LİTERATÜR ÖZETİ	32
3. MATERYAL ve YÖNTEM	38
3.1 Numune Hazırlanması	38
3.1.1 Standart ekleme yöntemi	38
3.2 HDPE ve PP Gıda Ambalajı Numuneleri için Ölçüm Koşulları	42
3.3 Zn ve Fe Katkılı PS Standart Numune Takımlarının Analizi	43
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA	47
4.1 HDPE ve PP Gıda Ambalajı Numunelerinin Yarı Kantitatif (SQX) Sonuçları	47
4.1.1 HDPE gıda ambalajı numunelerinin SQX sonuçları	47
4.1.2 PP gıda ambalajı numunelerinin SQX sonuçları	50
4.2 PS Standart Numune Takımlarının Kantitatif ve Yarı Kantitatif (SQX) Ölçüm Sonuçları	57
5. SONUÇ ve ÖNERİLER	59
KAYNAKLAR	61
ÖZGEÇMİŞ	68

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>sayfa no</u>
Şekil 1.1 Cam türüne örnek gıda ambalajları	3
Şekil 1.2 Mukavva türüne örnek gıda ambalajları	4
Şekil 1.3 Metal türüne örnek gıda ambalajları	5
Şekil 1.4 Ahşap türüne örnek gıda ambalajları	5
Şekil 1.5 Polimerizasyonun gösterimi	6
Şekil 1.6 Plastik türüne örnek gıda ambalajları	6
Şekil 1.7 Gıda ambalaj malzeme türlerinin dünya üzerinde kullanımı	7
Şekil 1.8 Plastik malzeme türlerinin gıda ambalajlarında kullanımı	7
Şekil 1.9 PE yapısı	8
Şekil 1.10 LDPE gıda ambalajı türüne örnek	9
Şekil 1.11 HDPE gıda ambalajı türüne örnek	9
Şekil 1.12 PP yapısı	10
Şekil 1.13 PP gıda ambalajı türüne örnek	10
Şekil 1.14 PS yapısı	11
Şekil 1.15 PS gıda ambalajı türüne örnek	11
Şekil 1.16 PVC yapısı	11
Şekil 1.17 PVC gıda ambalajı türüne örnek	12
Şekil 1.18 ABS yapısı	12
Şekil 1.19 ABS gıda ambalajı türüne örnek	13
Şekil 1.20 PC yapısı	13
Şekil 1.21 PC gıda ambalajı türüne örnek	14
Şekil 1.22 PVdC yapısı	14
Şekil 1.23 PVdC gıda ambalajı türüne örnek	14
Şekil 1.24 EVA yapısı	15
Şekil 1.25 EVA gıda ambalajı türüne örnek	15
Şekil 1.26 EVOH yapısı	16
Şekil 1.27 EVOH gıda ambalajı türüne örnek	16
Şekil 1.28 TPX yapısı	16
Şekil 1.29 TPX gıda ambalajı türüne örnek	17
Şekil 1.30 Gıda ile temas eden plastik bir malzemeden gıdaya doğru migrasyon gösterimi	18
Şekil 1.31 Geçirgen olmayan malzemelerde oluşan kimyasal migrasyon gösterimi	20
Şekil 1.32 Geçirgen olan malzemelerde oluşan kimyasal migrasyon gösterimi	21
Şekil 1.33 Gözenekli malzemelerde oluşan kimyasal migrasyon gösterimi	21
Şekil 1.34 Elektromanyetik spektrum	27
Şekil 1.35 WDXRF spektrometresinin çalışma prensibinin gösterimi	28
Şekil 3.1 WDXRF spektrometresinde analizleri için hazırlanan HDPE ve PP numuneleri	38
Şekil 3.2 Rigaku Supermini200 model WDXRF spektrometresi	38
Şekil 3.3 THF yapısı	39
Şekil 3.4 Tartılan 0,748 gr'lık PS numune örneği	39
Şekil 3.5 Manyetik karıştırıcıda çözünen PS numune örneği	41
Şekil 3.6 Titreşimli karıştırıcıda Fe ile katkılandırılmış PS numune örneği	41
Şekil 3.7 Fe katkılı PS standart numune takımı örneği	41

Şekil 3.8	Fe katkılı PS standart numune takımının WDXRF spektrometresine yerleştirilmesi	42
Şekil 3.9	Zn katkılı PS standart numunelerinde oluşan Zn piklerinin gösterimi	44
Şekil 3.10	Zn katkılı PS standart numune takımlarının kalibrasyon eğrisi	45
Şekil 3.11	Fe katkılı PS standart numunelerinde oluşan Fe piklerinin gösterimi	45
Şekil 3.12	Fe katkılı PS standart numune takımlarının kalibrasyon eğrisi	46



ÇİZELGE LİSTESİ

	<u>sayfa no</u>
Çizelge 1.1 Plastik endüstrisinde yaygın olarak kullanılan organik ve inorganik pigmentler	24
Çizelge 1.2 WDXRF spektroskopisinde kristal seçimi ve fonksiyonları	29
Çizelge 3.1 Hazırlanan PS plastik numunelerine eklenen Fe ve Zn miktarları	40
Çizelge 3.2 Analizi yapılan HDPE ve PS gıda ambalajı malzemelerinin WDXRF spektrometresinde ölçüm koşulları	43
Çizelge 4.1 Sektör 1'e ait bir HDPE gıda ambalajı malzemesinin, çoklu analizlerinden elde edilen SQX sonuçlarının ortalaması ve standart sapması	47
Çizelge 4.2 Sektör 2'e ait bir HDPE gıda ambalajı malzemesinin, çoklu analizlerinden elde edilen SQX sonuçlarının ortalaması ve standart sapması	48
Çizelge 4.3 Sektör 3'e ait bir HDPE gıda ambalajı malzemesinin, çoklu analizlerinden elde edilen SQX sonuçlarının ortalaması ve standart sapması	48
Çizelge 4.4 Sektör 4'e ait bir HDPE gıda ambalajı malzemesinin, çoklu analizlerinden elde edilen SQX sonuçlarının ortalaması ve standart sapması	49
Çizelge 4.5 Sektör 5'e ait bir HDPE gıda ambalajı malzemesinin, çoklu analizlerinden elde edilen SQX sonuçlarının ortalaması ve standart sapması	50
Çizelge 4.6 Sektör 1'e ait bir PP gıda ambalajı malzemesinin, çoklu analizlerinden elde edilen SQX sonuçlarının ortalaması ve standart sapması	52
Çizelge 4.7 Sektör 2'e ait bir PP gıda ambalajı malzemesinin, çoklu analizlerinden elde edilen SQX sonuçlarının ortalaması ve standart sapması	53
Çizelge 4.8 Sektör 3'e ait bir PP gıda ambalajı malzemesinin, çoklu analizlerinden elde edilen SQX sonuçlarının ortalaması ve standart sapması	54
Çizelge 4.9 Sektör 4'e ait bir PP gıda ambalajı malzemesinin, çoklu analizlerinden elde edilen SQX sonuçlarının ortalaması ve standart sapması	55
Çizelge 4.10 Sektör 5'e ait bir PP gıda ambalajı malzemesinin, çoklu analizlerinden elde edilen SQX sonuçlarının ortalaması ve standart sapması	56
Çizelge 4.11 Zn katkılı PS standart numune takımlarının kantitatif ve yarı kantitatif analiz sonuçları	57
Çizelge 4.12 Fe katkılı PS standart numune takımlarının kantitatif ve yarı kantitatif analiz sonuçları	58

SEMBOL LİSTESİ

w	Ağırlıkça Yüzde
Å	Angström
λ	Dalga Boyu
μ_s	Kütle Azaltma Katsayısı
r	Korelasyon Katsayısı



KISALTMA LİSTESİ

AAEE	Çevre ve Şehircilik Bakanlığı Atık Elektrikli ve Elektronik Eşyaların Kontrolü Yönetmeliği
AAK	Çevre ve Şehircilik Bakanlığı Ambalaj Atıklarının Kontrolü Yönetmeliği
AAS	Atomik Absorbsiyon Spektrometresi
ABS	Akrilonitril Butadien Stiren
BfR	Almanya Federal Risk Değerlendirme Enstitüsü
Da	Dalton (Atomik Kütle Birimi)
HDPE	Yüksek Yoğunluklu Polietilen
ICP-AES	İndüktif Eşleşmiş Plazma Atomik Emisyon Spektrometresi
ICP-MS	İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometresi
PAN	Poliakrilonitril
PC	Gaz Akışlı Orantısal Sayaç
PE	Polietilen
PET	Polietilen Tereftalat
PHA	Puls (Atım) Yükseklik Analizi
PP	Polipropilen
ppm	Milyonda Bir Birim
PS	Polistiren
rpm	Dakikadaki Devir Sayısı
SC	Sintilasyon Dedektörü
SQX	Yarı Kantitatif Analiz
TGK GTEM	Türk Gıda Kodeksi Gıda İle Temas Eden Madde ve Malzemeler Yönetmeliği
TGK GTEPM	Türk Gıda Kodeksi Gıda İle Temas Eden Plastik Madde ve Malzemeler Tebliği
TS EN 71-3	Türk Standartları Enstitüsü / Oyuncak Yönetmeliği
WDXRF	Dalga Boyu Ayrımlı X-Işını Floresan

ÖZET

GIDA AMBALAJI OLARAK KULLANILAN BAZI POLİMER MALZEMELERİN X- IŞINI FLORESAN SPEKTROSKOPİSİNDE KANTİTATİF ANALİZ GELİŞTİRİLMESİNE YÖNELİK BİR ÇALIŞMA

Gökçe BORAND

Bursa Teknik Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

İleri Teknolojiler Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Doç. Dr. Faruk DEMİR

Doç. Dr. İdris ÇERKEZ

28.06.2016, 69

Birçok inorganik madde, gıda ambalajlarında kullanılan polimerlerin üretim süresince onların özelliklerini değiştirmeye sonuç verebilecek şekilde eklenmektedir. Bu durum üretilen malzemenin kalitesini etkilemekte aynı zamanda insan sağlığına ve çevreye olan zararları tartışılmaktadır. Gıda ambalajı gibi gıdayla temas eden malzemeler konusunda A.B.D ve Avrupa Birliği ülkelerinde mevzuatlar ve düzenlemeler geliştirilmiştir. Ülkemizde 2013/34 numaralı Türk Gıda Kodeksi Gıda ile Temas Eden Plastik Madde ve Malzemeler Tebliği'ne göre katılan malzemelerin kantitatif olarak belirlenmesi gerekmektedir. Dalga Boyu Ayırımı X-ışını Floresan Spektrometresi (WDXRF) analitik değerlendirme üstünlüğü ve hassaslığı, hızlı, tahribatsız ve numune hazırlaması kolay olması nedeniyle diğer spektrometrelere göre daha avantajlıdır. Bu tez çalışmasının birinci aşamasında, gıda ambalaj sektörüne ait yüksek yoğunluklu polietilen ve polipropilen malzemelerinin yarı kantitatif analizleri WDXRF spektrometresinde gerçekleştirildi. Ancak sonuçların doğruluğu konusunda yarı kantitatif analiz yeterli olmamaktadır. Tez çalışmasının ikinci aşamasında, standart numune takımı üretilmesi planlandı. Gıda ambalajlarında kullanılan bir polimer olan polistirenin, tetrahidrofurana kullanılarak çözünmesi sağlandı. Daha sonra çözünen bu

numunelere standart ekleme yöntemi ile çinko ve demir metalleri eklendi ve WDXRF spektrometresinde kullanılmak üzere standart numune takımları üretildi. Üretilen bu numunelerin, kantitatif ve yarı kantitatif analizleri gerçekleştirildi. Kantitatif analiz sonuçlarının, SQX sonuçlarına göre daha doğru olduğu görüldü. Bu durum, WDXRF spektrometresinde kantitatif analiz için standart numune takımı üretilmesinin önemini göstermektedir.

Anahtar Sözcükler: Gıda ile temas eden polimer malzemeler, kantitatif analiz, standart ekleme yöntemi, WDXRF, yarı kantitatif analiz



ABSTRACT

A STUDY OF SOME POLYMER MATERIALS USED IN FOOD PACKAGING TO DEVELOP QUANTITATIVE ANALYSIS METHOD IN X- RAY FLUORESCENCE SPECTROSCOPY

Gökçe BORAND

Bursa Technical University

Graduate School of Natural and Applied Science

Advanced Technologies Program

Master of Science Thesis

Assoc. Prof. Dr. Faruk DEMİR

Assoc. Prof. Dr. İdris ÇERKEZ

28.06.2016, 69

Many inorganic materials during the production of polymers used in food packaging are added which could result in changing properties. This situation affects the quality of the materials produced as well as damage to human health and the environment are discussed. Legislation and regulations have been developed in the U.S. and the European Union about food contact materials such as food packaging. In Turkey, additives must be determined as quantitative according to the Turkish Food Codex and notification of Plastic Stuff and Materials that is contact to food. Wavelength dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry (WDXRF) is more advantageous compared to other spectrometers because of superiority and precision of the analytical evaluation, rapid, non-destructive and easy to sample preparation. In the first stage of this thesis study, semi-quantitative analysis of high density polyethylene and polypropylene materials that belongs to food packaging industry was carried out in WDXRF spectrometer. However, semi-quantitative analysis(SQX) for the accuracy of the results is not sufficient. In the second stage of the thesis it was planned to product the standard sample set. Polystyrene, a polymer used in food packaging using tetrahydrofuran was provided dissolution. Then, zinc and iron metals were added dissolved these samples with using standard addition method and standartsample sets

were produced for using in WDXRF spectrometry. Quantitative and SQX of these samples were carried out. Quantitative analysis of the results, were found to be more accurate than the results SQX. This case shows that importance of produced standart sample set for quantitative analysis in WDXRF.

Key Words: Food contact polymer materials, quantitative analysis, semi-quantitative analysis, standart addition method, WDXRF



1. GİRİŞ

Gıda ambalajları, kullanıldıkları sektöre ve bu sektörün ihtiyaçlarına bağlı olarak çeşitli yöntemlerle üretilmektedirler. Gıda ambalaj ürünlerinin kapsadığı malzeme grupları başlıca kâğıt, karton, plastik, metal, cam ve ahşap olarak sınıflandırılabilir. Polimer sınıfına giren plastik malzemeler, birçok özelliği yönünden gıda ambalajı sektöründe oldukça yaygın kullanılmaktadır.

Birçok inorganik madde, gıda ambalajlarında kullanılan polimerlerin üretim sürecince onların fiziksel, kimyasal ve mekanik özelliklerini değiştirmeye sonuç verebilecek şekilde eklenmektedir. Bu durum üretilen malzemenin kalitesini etkilemekte aynı zamanda insan sağlığına ve çevreye olan zararları tartışılmaktadır. Kullanılan gıda maddesinin bozulması ve tüketici sağlığını tehdit etmesi önemli bir sorundur. Bu sorunu çözebilmek için, gıda ambalajı gibi gıdayla temas eden malzemeler konusunda A.B.D ve Avrupa Birliği ülkelerinde mevzuatlar ve düzenlemeler geliştirilmiştir. Ülkemizde de; 2013/34 numaralı Türk Gıda Kodeksi Gıda ile Temas Eden Plastik Madde ve Malzemeler Tebliği'ne göre katılan malzemelerinin miktarları, insan sağlığı ve çevre etkileri göz önünde bulundurularak sınırlandırılmıştır. Dolayısıyla spektroskopik olarak yapılacak analizler büyük önem taşımaktadır. Bu polimer malzemelerinin analizleri numune hazırlama, ekonomik ve hız açısından X-ışını Floresan Spektroskopisine kıyasla dezavantajlı olan başka spektroskopik yöntemlerle yapılmaktadır. X-ışını floresan spektroskopisi; hızlı, tahribatsız, hassas ve numune hazırlaması kolay olduğu için diğer yöntemlere göre daha avantajlıdır. Dalga Boyu Ayrımlı X-ışını Floresan Spektrometresi (WDXRF), analitik değerlendirme üstünlüğü ve hassaslığı nedeniyle, sanayide daha çok tercih edilmektedir.

Bu çalışmanın birinci aşamasında; gıda ile temas eden plastik ambalaj malzemelerinden dünya üzerinde en çok kullanılan polietilen ve polipropilenin, tüketiciye ulaşmamış şekilde farklı sektörlerden alınan örnekleriyle yönetmeliklere uygun olarak WDXRF tekniğinde yarı-kantitatif (SQX) analiz yöntemi kullanılarak karşılaştırılması yapılmıştır. Ancak sonuçların doğruluğu konusunda, SQX analiz yöntemi yeterli olmamaktadır. Kantitatif analiz için ise standart numune takımı gerekmektedir. Bu çalışmanın ikinci aşamasında; bir diğer gıda ile temas eden malzeme olan polistiren (PS) için standart numune takımı üretilmesine yönelik çalışmalar yapılmıştır. PS standart numune takımları; kantitatif yöntemlerden biri olan

standart ekleme yöntemi kullanılarak hazırlanmıştır. Gıda sektörlerinden birinden alınan PS bulk malzemeler küçük parçalara bölünüp, tetrahidrofuran (THF) ile çözünmesi beklenmiştir. Daha sonra; demir ve çinko metal tozları, belirlenen oranlarda çözünen PS numunelerine eklenmiştir. On adet demir katkı ve on adet çinko katkı olmak üzere toplam yirmi adet PS standart numune takımı üretilmiştir. Üretilen bu standart numune takımları WDXRF spektrometresinde tanımlanıp, kalibrasyonu yapıldıktan sonra kantitatif ve yarı kantitatif ölçümleri yapılarak karşılaştırılması yapılmıştır.

1.1 Gıda Ambalajı

Gıda ambalajı; prosesin ilk aşamasından tüketiciye geçene kadar, içerdiği ürünü depolayan, taşıyan, bir arada tutan ve dış etkilerden koruyan endüstriyel bir malzemedir. Gıda ambalaj endüstrisinde baz alınan asıl önemli konu; içerdiği ürünün korunması, tüketiciye sağlıklı, güvenilir ve kaliteli bir şekilde ulaşmasıdır.

1.1.1 Gıda ambalajının fonksiyonları

Gıda ambalajlarının, her şeyden önce taze üretilmiş gıdaların kalitesini koruması büyük önem taşımaktadır. Gıdanın bozulmasına veya kirlenmesine karşı koruma, gıda kalitesinin korunması, ürün bilgilerini koruma, kolaylaştırma ve dağıtım yaygınlaştırma belli başlı gıda ambalaj fonksiyonları olarak değerlendirilmektedir. Bundan dolayı gıda ambalajı; gıda ürününün bir sarılmış kesede, çantada, kutuda, tenekede, şişede veya herhangi bir ambalaj malzemesinde sarma, koruma, haberleşme, performans gibi fonksiyonlarla birlikte çevrelenmesi olarak da tanımlanabilir [1]. İzlenebilirlik, kolaylık gibi etkenler önemi arttıran ikincil fonksiyonlardır [2].

1.1.2 Gıda ambalaj malzemeleri

Amerikan Gıda ve İlaç Dairesi (FDA), Avrupa Birliği gibi düzenleme kurumları tarafından kabul edilen bir dizi ambalaj malzemeleri gıda uygulamaları için kullanılmaktadır [3]. Bir gıda ürününün raf ömrünün tanımlanmasındaki en önemli rol ambalaj tasarımı ve inşasıdır. Doğru ambalaj malzemesinin ve teknolojisinin seçilmesi; ürünün dağıtım, depolama boyunca tazeliğini ve kalitesini korumayı sürdürür. Günümüz gıda ambalajları, her malzemenin fonksiyonu ve estetik özelliklerinden faydalanmak için genellikle birkaç malzemenin birleşiminden oluşur[4].

Gıda ambalaj ürünlerinin kapsadığı malzeme grupları başlıca; cam, kâğıt ve mukavva, metal, ahşap ve plastik olarak sınıflandırılabilir:

Geçmişe eskiye dayanan ve maliyeti en az gıda ambalajlarından biri olan camların üretimi; silika (cam yapıcı), sodyum karbonat (erime elemanı) ile kalker/kalsiyum karbonat ve alüminadan (dengeleyici) oluşan bir karışımın ısıtılmasıyla yüksek sıcaklıklardaki malzemelerin ince bir sıvı şeklinde eriyip kalıplara dökülmesini içerir. Geri dönüştürülebilir cam kırıkları da cam üretiminde ayrıca kullanılabilir [5]. Cam gıda ambalajları; yağ, süt, turşu, bezelye, salça, soda, bira ve şarap gibi hassas gıda ürünlerinin lezzetini ve tazeliğini korumak için, gazlara ve neme karşı oluşturdukları mutlak bariyerlerle birlikte çok yönlü inert bir malzemedir (Şekil 1.1). Camların kullanılmasının diğer nedenleri arasında, yüksek termal proses koşullarına dayanabilmesi, iyi bir yalıtım sağlayabilmesi, farklı formlarda şekillenebilmesi transparan ve opak arasında optik bir geçirimle birlikte farklı renklerde desteklenebilmesidir. Bunun yanında ağır oluşları, iç basınca karşı kırılma ve termal şok dayanımları; gıda endüstrisinde kullanılmaları için bazı kısıtlamalardır [6].



Şekil 1.1 Cam türüne örnek gıda ambalajları [7]

Dünya üzerinde en çok kullanılan gıda ambalajlarından biri kâğıt ve mukavva grubudur (Şekil 1.7). Kâğıt ve mukavva kullanımı 17. yüzyıldan başlayıp, hızlandırılmış bir kullanımla 19. yüzyıla kadar sürmektedir [8]. Kâğıt ve mukavva sülfat ve sülfid kullanılarak, ağaçtan üretilen selüloz fiberlerinin birbirine dolanmış ağ yapılarından oluşan tabakalı malzemelerdir. Fiberler, hamur haline getirir veya beyazlatılıp çeşitli kimyasallarla işlenir ve kâğıt elde etmek için katkı maddeleriyle güçlendirilir. Kâğıt ve mukavva, kullanılan yiyecek çeşidine göre farklı formlarda olabilir. En güçlü kâğıt formlarından biri olan kraft, un, şeker veya kurutulmuş meyve ve sebzeleri sarmak ya da taşıma amacıyla çanta şeklinde kullanılabilir. Krafttan daha

hafif ve zayıf olan sülfite kağıtları ise daha küçük olan çanta veya sarım kağıtlarında bisküvü ve şekerleme gıdaları için uygundur. Yağ sızdırmayan kağıtlar ise, plastik film ambalajlarının yerine atıştırmalık, kurabiyeler, şeker veya diğer yağlı yiyeceklerde kullanılabilir. Glasin; yağlı bir kağıt olup astar gibi bisküvi, hızlı tüketilen ve fırınlanmış gıdalarda; diğer bir çeşit kağıt ambalajı çeşidi olan parşömen de tereyağı ve domuz yağı gibi gıda ürünleri için kullanılır. Mukavva ise kağıda oranla daha kalın ve ağır olan bir ambalaj malzemesidir (Şekil 1.2). Meyve suyu, süt veya çay, tahıl gibi gıda ürünlerinde daha çok kullanıldığını görürüz [9].



Şekil 1.2 Mukavva türüne örnek gıda ambalajları [10]

Metaller, tüm ambalaj formları içinde çok yönlü kullanılan bir malzemedir (Şekil 1.3). Mükemmel bir fiziksel koruma, şekillendirilebilirlik ve dekoratif potansiyel, geri dönüştürülebilirlik gibi özellikleri bir arada sunuyor [11]. Gıda ambalajları içinde temel olarak çelik ve alüminyum kullanılmaktadır. Çelik rijittir, mükemmel bir mikrobiyal gaz ve su buharı sağlar, ve bir gıda ürününün maruz kalabileceği her sıcaklığa dayanıklıdır [12]. Gıda ambalajında kullanılan teneke, her iki tarafı ince bir kalay tabakasıyla kaplanan düşük karbonlu çelik tarafından üretilir. Birçok uygulamada, korozyona karşı gıda ürünlerine koruma sağlamak için, epoksi veya polyesterle kaplanırlar [13]. Alüminyum ise çelikten daha hafif olmakla birlikte, üretimi daha kolaydır. Bu yüzden, içecek kapları için Amerika'da ve diğer ülkelerde tercih edilen bir metaldir [14]. Alüminyum ayrıca folyo gibi esnek ambalaj malzemeleri, lamine kağıt/plastik filmler, ve metalize filmler üretmek için de kullanılır [15].



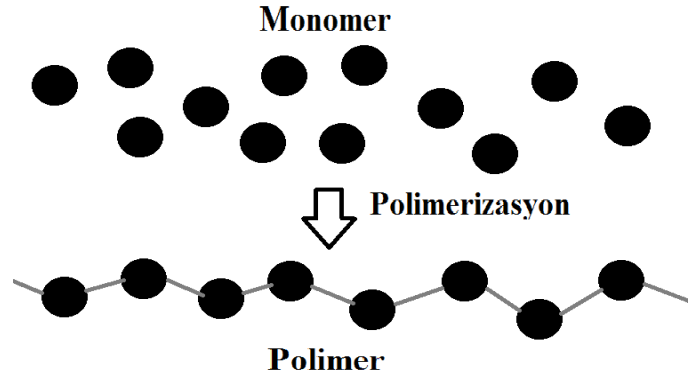
Şekil 1.3 Metal türüne örnek gıda ambalajları [16]

Yapısı hücreli ve gözenekli bir şekilde olan ahşap, kullanılan en eski malzemelerden biridir. Aynı zamanda yüksek ölçüde anizotropik olup, biraz higroskopik heterojen bir malzemedir. Ahşap, başlıca iki kategoriye ayrılmış ağaçların önemli bir bileşenidir: İğne yapraklı veya yumuşak kereste ağaçları ile sert kereste ağaçları. Ahşap, mekanik, fiziksel ve doğal kimyasal özellikleriyle ambalaj endüstrisinde tercih edilen bir malzemedir. Ahşap ambalaj malzemeleri, çoğunlukla kasalar, tepsiler, sepet, ya da peynir kutuları ile ilişkili olan ham ahşap biçilmiş dilimlenmiş veya ince soyulmuş, kaplama ve mühendislik ahşap levhalarından oluşur (Şekil 1.4) [17].



Şekil 1.4 Ahşap türüne örnek gıda ambalajları [18]

Plastik terimi de, her biri farklı özelliğe sahip polimer ailesi olarak tanımlanmaktadır [19]. Polimerler, birçok monomerin belli bir sıcaklık ve basınç altında katalizör kullanılarak kimyasal olarak bağlanmasıyla birlikte polimerizasyon reaksiyonları tarafından üretilmektedir (Şekil 1.5).



Şekil 1.5 Polimerizasyonun gösterimi

Çeşitli özelliklere sahip olmasından dolayı, plastikler; gıda ambalajı ve diğer gıda ile temas eden malzemelerin üretiminde son yıllarda geniş çaplı olarak kullanılan popüler bir malzemedir (Şekil 1.6). Gıda ambalajında kullanılan plastikler; pazar araştırmasında, “rijit” ve “esnek” plastikler şeklinde gruplandırılarak değerlendirilmektedirler [20].

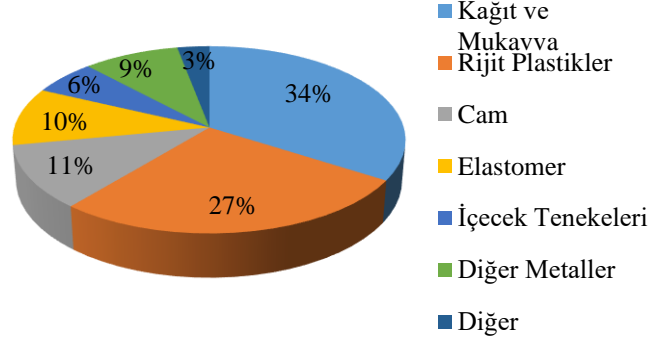


Şekil 1.6 Plastik türüne örnek gıda ambalajları [21]

Dünya üzerinde gıda ambalajında plastik malzemelerin kullanımı oldukça yaygın olup birçok malzeme türüne göre tercih edilmektedirler (Şekil 1.7). Bunun birçok nedeni mevcuttur:

- Belirli koşullar altında plastikler, akışkan ve kalıplanabilirler. Bu çok yönlü özellik sayesinde, diğer ambalaj malzemelerinde oluşacak bir takım problemlerini çözebilirler.
- Genellikle kimyasal olarak inerttirler.
- Maliyeti düşüktür.
- Diğer ambalaj malzemelerine kıyasla hafiftirler.

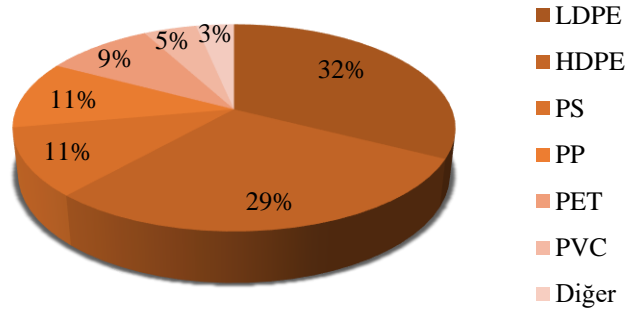
- İhtiyaca göre saydam, renkli, ısı direnci gibi özelliklere sahip olabilirler [22].
- Uygun plastik ambalaj malzemesi seçimi ile birlikte, ürünün estetik değer kazanır ve marka tanımlanmasına yardımcı olur.
- Plastik ambalaj malzemelerinin, geri dönüşümü kolaydır.
- Raf ömürleri diğer malzemelere oranla daha iyidir [23].



Şekil 1.7 Gıda ambalaj malzeme türlerinin dünya üzerinde kullanımı [24]

1.2 Gıda Ambalajında Kullanılan Plastikler

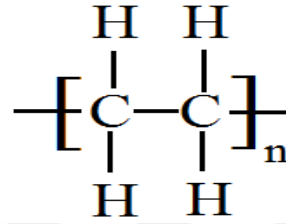
Birçok plastik, gıda ambalaj malzemesi olarak ihtiyaçlara uygun özelliklere sahip olmadığı için, kullanılmazlar. Bu malzemeler gıda endüstrisi için maliyetli olabilir ya da gıdalarla temaslarında zehirli olabilirler [25]. Gıda ambalajında kullanılan başlıca plastikler ise şunlardır: Polietilen (PE), polipropilen (PP), polistiren (PS), polivinil klorür (PVC), akronitril butadien stiren (ABS), polikarbon (PC), poliviniliden klorür (PVDC), etilen vinil asetat (EVA), etilen vinil alkol (EVOH), polimetil penten (TPX). Gıda ambalajlarında kullanılan plastik türlerinin, dünya üzerindeki kullanımları farklılık göstermektedir (Şekil 1.8).



Şekil 1.8 Plastik malzeme türlerinin gıda ambalajlarında kullanımı [26]

1.2.1 Polietilen

Polietilen (PE), gıda ambalajlarında en çok kullanılan termoplastik bir malzemedir (Şekil 1.8). Poliolen grubuna bağlıdır. Olefin yani yağ oluşturunlar, alken için eski bir eşanlamli kelime olup; etilen ve propilen gibi yapısında en az bir tane çift bağlı karbon bulundurmaktadır. Özetlemek gerekirse; PE, etilen bazında eklenmiş polimer ailesidir (Şekil 1.9) [27].



Şekil 1.9 PE yapısı

PE plastikleri genellikle tokluk, yüksek mukvamentleri ve neme karşı iyi bir bariyer gösteren avantajlı özelliklere sahiptir. Bu tür malzemelerin en belirgin özelliği, nispeten düşük erime noktası aralıklarına bağlı olarak; ambalajların ısı ile birlikte mühürlenebilme kolaylığıdır [28]. PE'nin, gıda ambalajı ürünü olarak kullanılmaya başlanması 1950'lere dayanır. Polimerizasyon reaksiyonlarının koşullarına göre, farklı polietilen grupları mevcuttur: Yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE), orta yoğunluklu polietilen (MDPE), düşük yoğunluklu polietilen (LDPE), lineer düşük yoğunluklu polietilen (LLDPE), çok düşük yoğunluklu polietilen (VLDPE) ve ultra düşük yoğunluklu polietilen (ULDPE). Gıda ambalajı endüstrisinde kullanılanlar ise yüksek yoğunluklu polietilen ve düşük yoğunluklu polietilendir.

Düşük yoğunluklu polietilen (LDPE) yüksek basınçlı bir prosesle üretilir ve uzun kısa dallanmış zincirlere sahiptir. Yaklaşık olarak %50-60 civarı bir kristaliniteye sahip olup bu da onun görünümü saydam yapmaktadır. Yumuşak olup, kırılmadan önce iyi bir uzamayla birlikte esnektir. Ayrıca iyi bir delinme mukavementine sahiptir. Makul bir nem bariyerine ve zayıf bir oksijen bariyerine sahip olup yaklaşık 100°C'de yumuşar [29]. LDPE gıda ambalajları olarak; ekmek ya da tavuk gibi dondurulmuş gıdalar ile sosis veya bazı et mamulleri, kahve, atıştırmalık gıda tüketimleri için kullanılabilir (Şekil 1.10).



Şekil 1.10 LDPE gıda ambalajı türüne örnek [30]

Yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE); zincir oluşumunu kontrol etmek için kullanılan Ziegler-Natta veya Philips başlatıcıları ile birlikte, düşük basınçlı prosesle yapılan yüksek lineer yapıya sahip termoplastik grubuna bağlı bir polimerdir [31]. Zincir yapısı nispeten dallanmamış olduğundan dolayı LDPE ile kıyaslandığında daha yüksek bir kristaliniteye ve erime sıcaklığına sahiptir [32]. Süt beyazı renginde olan HDPE, yaklaşık olarak 128 - 138 °C aralığında bir erime sıcaklığına sahiptir. Çekme mukavementi 45 MPa kadar yüksek olabilir. Ayrıca iyi nem bariyerine sahip olmakla birlikte zayıf oksijen bariyerine de sahiptir. İşlenebilirlik özelliği de iyidir [33].

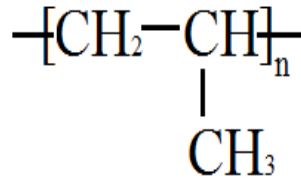


Şekil 1.11 HDPE gıda ambalajı türüne örnek [34]

HDPE gıda ambalajı sektöründe; genellikle esnek ambalajlara ihtiyaç duyulan şarküteri ürünlerinde, ya da mısır gevreği gibi atıştırılabilir gıdalarda kullanılır (Şekil 1.11). Bazı hazır gıdalar için pişirme torbası olarak da yararlanılabilir. Patates, soğan gibi gıdaların taşınır depolanmaları için de örgü çuvallar halinde de kullanılan türleri mevcuttur.

1.2.2 Polipropilen

Polipropilen (PP), propilenin polimerizasyon sonucu eklenmesi ile olan olefin grubuna bağlı bir termoplastik malzemedir (Şekil 1.12). PP homopolimer ve PP rastgele kopolimer olarak bir gıda ambalajı şeklinde kullanılması genellikle uygun görölmektedir.



Şekil 1.12 PP yapısı

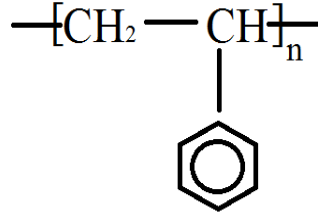
PP, yüksek yumuşama noktasına bağlı olarak polietilenle karşılaştırıldığında, yüksek dolum sıcaklıkları içeren gıda ambalaj uygulamalarında kullanılmak için elverişlidir. PP film, düşük su buharı ve oksijen geçirgenliklerinden dolayı, gıda ambalajlarında geniş bir çerçevede kullanılır. Bisküviler, patates cipsleri ve atıştırmalık yiyecekler için, genelde bu tarz gıda ambalaj ürünleri kullanılmaktadır (Şekil 1.13) [35].



Şekil 1.13 PP gıda ambalajı türüne örnek [36]

1.2.3 Polistiren

Polistiren (PS), hidrojen atomunun bir benzen halkasıyla yer değiştirdiği stirenin polimerizasyonu sonucu oluşan bir plastik türüdür (Şekil 1.14). PS birçok ambalaj uygulamalarına sahiptir. Tek bir tabaka plastik film olarak ekstrüze edilebilir, plastik tabakalar olarak ısıyla birlikte ekstrüze edilebilir ve birçok ambalaj çeşitleri için enjeksiyon kalıplama ve köpükleme de yapılabilir [37].



Şekil 1.14 PS yapısı

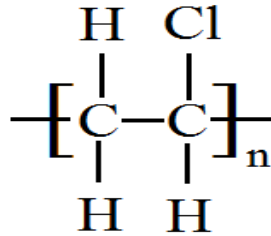
PS zayıf bir gaz ve nem bariyerine sahiptir. Ancak işlenebilirliğe sahip olup, çoğunlukla yüksek bir saydamlığa sahiptir [38]. PS, iyi darbe dayanıma ve termal yalıtıma sahip sert hafif malzemeler üretmek için kolay bir şekilde köpüklendirilerek işlenir [39]. PS, gıda ambalajı sektöründe et ve balık ürünlerinde, yumurta kutularında, hızlı tüketim tarzı yiyecek ürünlerinde, günlük tüketilen gıdalarda, meyvelerde veya tek kullanımlık gıda kaplarında kullanılır (Şekil 1.15) [40].



Şekil 1.15 PS gıda ambalajı türüne örnek [41]

1.2.4 Polivinil klorür

Polivinil klorür (PVC), vinil klorür monomerinin bir termoplastik homopolimeridir (Şekil 1.16) [42].



Şekil 1.16 PVC yapısı

PVC, plastiğe eklenen kimyasal katkıları tarafından geniş aralıklarda özellikleri değiştirilebilen bir polimerdir. Nihai ürünler, parakende mağazalarda mevcut olan taze

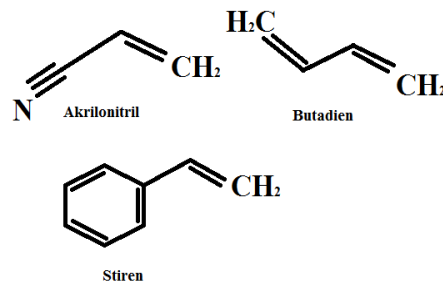
etleri sarmak için kullanılan yüksek gaz geçirgenliklerine sahip yumuşak filmler, hafif gaz bariyer özelliklerine sahip sert filmler, üfleme yoluyla kaplanan yarı rijit şişeler veya kolayca ısıl yolla şekillenen tepsiler olabilir. Gaz ve nem geçirgenlikleri oldukça iyidir fakat bariyer durumunu gerçekleştirmek için geliştirilmelidir [43]. PVC filmler ayrıca iyi tokluk ve rezilyansa sahiptir. Taze meyve ve sebzeleri sarmak için de kullanılır. A.B.D’de neredeyse tüm tavuk üreticileri, kesilmiş tavuk parçaları için kullanılan tepsilerde PVC streç filmleri kullanmaktadırlar (Şekil 1.17). Bunlar dışında; süt, süt ürünleri, yemeklik yağ, likörde kullanılan şişelerde ve tereyağı, dondurulmuş et, işlenmiş et, balık gibi ürünlerin sarılmasında da PVC filmleri kullanılır [44].



Şekil 1.17 PVC gıda ambalajı türüne örnek [45]

1.2.5 Akrilonitril butadien stiren

Akrilonitril Butadien Stiren (ABS); akrilonitril, butadien ve stirenin yararlanılacak özellikleri geniş aralıklarda değiştirilecek şekilde oranları belirlenerek oluşan bir kopolimerdir (Şekil 1.18). ABS; iyi darbe direnci, mukavemeti ve esneme özellikleriyle birlikte tok bir malzemedir. Saydam veya opak özelliklere sahiptir. Isıyla şekillendirilebilir ve kalıplanabilirler [46].



Şekil 1.18 ABS yapısı

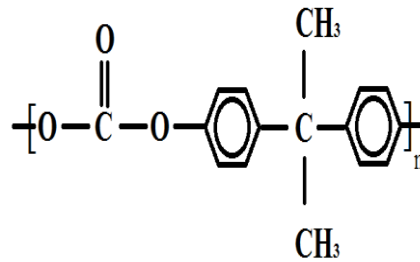
ABS; tereyağı, margarin ve bazı tatlı kapları uygulamalarında gıda sektörüne yönelik olarak kullanılırlar (Şekil 1.19). PS ile karşılaştırıldığında daha yüksek alım fiyatlarına sahip olsa da, geliştirilebilen tokluk özelliğinden dolayı tercih edilebilir [47].



Şekil 1.19 ABS gıda ambalajı türüne örnek [48]

1.2.6 Polikarbonat

Polikarbonat (PC), yapısında karbonat grubunu barındıran bir polyesterdir (Şekil 1.20). Fosjen ile birlikte bisfenol asidin sodyum tuzu ile polimerizasyonundan oluşmaktadır [49]. Çoğunlukla amorf bir polimer olup, hafif sarımsı bir renkle mükemmel bir berraklığa sahiptir. PC; iyi darbe dayanımı, boyutsal stabilitesi, ısı direnci ve düşük sıcaklık performansı ile birlikte çok tok ve sert bir malzemedir. Su ve gazlara olan bariyeri nispeten zayıftır [50].



Şekil 1.20 PC yapısı

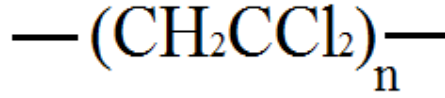
PC gıda ambalajı endüstrisinde, genel olarak depozitolu/doldurulabilir 3-6 litrelik su şişelerinde kullanılır. Sterilize edilmiş biberonlarda da PC malzemesi uygulamaları mevcuttur. Ayrıca, dönüştürülebilir süt şişeleri, dondurulmuş gıdalar için fırınlanabilir tepsilerde, PC ambalaj malzemesi kullanılır [51]. Yiyecekleri uzun süre boyunca saklayabilecek uygulamalarda da kullanıldığı görülmektedir (Şekil 1.21).



Şekil 1.21 PC gıda ambalajı türüne örnek [52]

1.2.7 Poliviniliden klorür

Poliviniliden klorür (PVdC), vinil klorüre eklenmiş bir polimerdir (Şekil 1.22) [53]. PVdC ısı sızdırmaz olup; gazlar ile su buharına ve yağ ile yağlı ürünlere karşı mükemmel bir bariyere sahiptir.



Şekil 1.22 PVdC yapısı

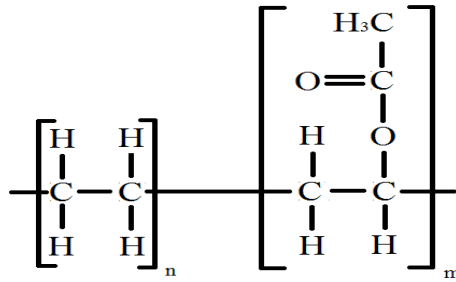
Yüksek gaz ve koku bariyerinin bir sonucu olarak; daha çok, uçucu kirleticilerin girmesi hem de tat kaybından dolayı; tatlara ve aromalara duyarlı yiyecekleri korumak için kullanılır. Bu nedenle, PVdC; çoğunlukla pişirilmiş etlerin, peynirin, atıştırmalık gıdaların, çay, kahve ve şekerleme gibi yiyeceklerin ambalajlamasında kullanılır (Şekil 1.23) [54].



Şekil 1.23 PVdC gıda ambalajı türüne örnek [55]

1.2.8 Etilen vinil asetat

Etilen vinil asetat (EVA), etilen ve vinil asetat monomerlerinin kopolimerizasyonu ile üretilir (Şekil 1.24) [56]. Pek çok açıdan PE ile benzerlik gösterir ve birçok yolla PE ile karıştırılarak kullanılır. Bu karışımın özellikleri vinil asetat bileşiminin oranına bağlıdır. Genellikle VA bileşimi artarsa; sızdırma sıcaklığı, darbe mukavemeti, düşük sıcaklık esnekliği ve gerilim direnci düşer. %4'lük oranda, ısı sızdırmazlığını artırır; %8'lik bir oranda ise tokluğu ve elastisiteyi artırır. Geliştirilmiş ısı sızdırmazlığı ile birlikte, yüksek oranlarda oluşan filmler, iyi streç sarım özelliklerine sahiptir [57].



Şekil 1.24 EVA yapısı

EVA; et ve kümes hayvanları için buz torbaları veya streç film gibi ambalaj uygulamalarında kullanılır (Şekil 1.25) [58].

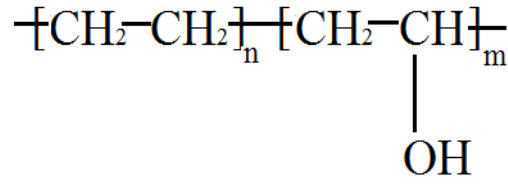


Şekil 1.25 EVA gıda ambalajı türüne örnek [59]

1.2.9 Etilen vinil alkol

Etilen vinil alkol (EVOH); etilen ve vinil alkolün kopolimeridir (Şekil 1.26). Ambalaj uygulamalarında kullanılması için en belirgin özelliği, oksijen ve kokuya karşı bariyer oluşturmasıdır. EVOH ile birlikte ambalaj yapıları, lezzetin yüksek tutulmasını sağlar ve oksijen reaksiyonuyla birlikte ilgili kalite kaybını önler. EVOH ayrıca, yağlar ve

organik buharlar için oldukça yüksek bir direnç gösterir.



Şekil 1.26 EVOH yapısı

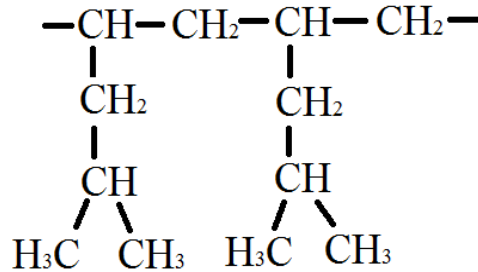
Gıda sektöründe tipik uygulamaları ise; ketçap ve barbekü sosları şişeleri, jöle, sebze suyu ve mayonez kapları ile et ambalajlarıdır (Şekil 1.27) [60].



Şekil 1.27 EVOH gıda ambalaj türüne örnek [61]

1.2.10 Polimetil penten

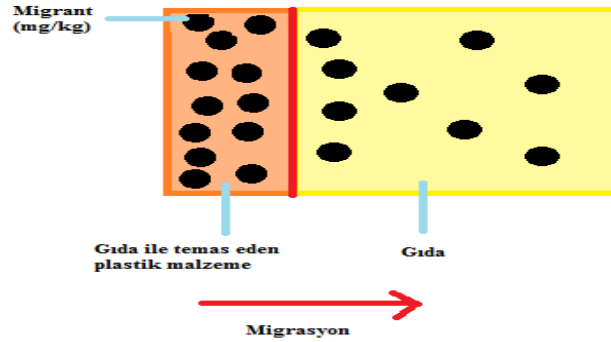
Polimetil penten (TPX), 4-metilpenten -1 polimeridir (Şekil 1.28). Polietilen veya polipropilenden daha düşük darbe mukavemetine ve gaz ile su buharına karşı çok güzel geçirgenliğe sahiptir. Sulu tuz çözeltilerine, aside, alkali ve organik çözücülere karşı oldukça dirençlidir. Çevresel stres çatlamlarına ise eğilimlidir.



Şekil 1.28 TPX yapısı

Gıda ile temas eden uygulamalarından biri de pasta fırınlarında kullanılan tepsilerdeki kaplamalardır (Şekil 1.29) [62].

malzemede, ve difüzyon sadece tek bir yönde gerçekleştiğinde, bu da yaklaşık olarak en fazla paketleme sistemleri olduğunu gösterir.



Şekil 1.30 Gıda ile temas eden plastik bir malzemedен gıdaya doğru migrasyon gösterimi

Fick'in ilk yasası aşağıdaki eşitlikle gösterilir:

$$F = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (1.1)$$

F akış oranını, c polimerdeki kalıcı konsantrasyonu, x difüzyon yönündeki mesafeyi ve D ise polimerdeki difüze olan molekül için difüzyon kat sayısını ifade eder. Difüzyon katsayısı sıcaklığın bir fonksiyonudur ve belki konsantrasyonun da bir fonksiyonu olabilir. Fick'in ilk yasası; D difüzyon prosesi boyunca sabit olarak kabul edilebildiğinde ve konsantrasyon polimerin içinde sadece geometrik konumunun fonksiyonu olduğunda; difüzyonun sabit durum oranının hesaplanması için bir metot sağlar. Fakat, konsantrasyon genellikle konumun olduğu kadar zamanında bir fonksiyonudur. Sabit durum akışı tanımlanır fakat sistem nasıl bu sabit duruma ulaşabilir diye bir soru akıllara gelebilir (Formül 1.1) Sabit olmayan durum akışı veya geçici durumu Fick'in ikinci yasasıyla tanımlanır. Bir boyutlu difüzyon prosesi aşağıdaki eşitlikle belirtilir:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (1.2)$$

Burada t zamanı ifade etmektedir [68]. Difüzyon prosesi matematiksel olarak; zamanın, sıcaklığın, malzemenin kalınlığının, malzemenin kimyasal miktarının, kısmi (partition) ve dağılım (distribütion) katsayılarının fonksiyonu şeklinde tanımlanır. Migrasyonun kinetik boyutu, migrasyon oluşum sürecinin nasıl hızlı olduğunu dikte eder. Termodinamik boyutu ise migrasyon bitip sistem eşitlendiğinde maddelerin nasıl

bir genişlikte tranfer olacağını dikte etmektedir. Kinetik ve termodinamik yaklaşımlar birbirleriyle karıştırılmamalıdır. Örneğin, migrasyon yavaş bir hızda hareket edebilir fakat; eğer kimyasal migrant ambalaj malzemesinden daha çok yiyecek için yüksek bir affiniteye sahip ise o zaman yeterli bir zaman içerisinde (uzun raf ömrü gibi) bu migrantlar yiyecek içine kapsamlı bir şekilde misgrasyon gerçekleştirebilirler. Diğer bir tarafta, eğer farklı yiyecek veya içecekler ambalajlandığında ve kimyasal bu yiyecek ve içeceklerde zayıf bir şekilde çözünüyorsa; o zaman migrasyon raf ömrü ne kadar olursa olsun düşük olabilir [69].

1.3.2 Migrasyonu etkileyen etmenler

Ambalajdan ürüne doğru olan belirli bir maddenin migrasyonunun nihai ölçüsü, plastikteki transfer olan maddenin başlangıç miktarına ve plastik ile gıda ürünü arasındaki dağılma katsayısına bağlıdır. Dağılma katsayısı, kapalı sistemlerde bileşimin eşit olarak dağılımını tanımlar [70]. Migrasyon; hızı ve oranı üzerinde, direkt olarak etkiye sahip olan farklı faktörler tarafından etkilenir. Ambalaj malzemesinin kompozisyonu, gıdanın doğası, temas sıcaklığı ve temas süresi bu faktörler arasındadır.

Ambalaj malzemesi herhangi bir kimyasal migrasyonun kaynağıdır. Herhangi bir migrasyon ölçüsü, ilk olarak ambalajdaki kimyasalların konsantrasyonuna bağlıdır. Ambalaj malzemesinde madde mevcut değilse, o zaman migrasyon olmayabilir.

Gıdanın yapısına ilişkin ambalajlara yönelik fikir edinebilmek için birçok araştırma yapılmıştır. Çalışmaların çoğu, ambalaj malzemelerinin gıdalarla olan etkileşimine ve migrasyon için maddelerin çözünebilirliklerine odaklanmıştır. Örneğin, bol yağlı gıdaların yüksek migrasyon seviyelerine sahip olduğu rapor edilmiştir [71]. Ambalaj ile temas eden gıdanın, doğası iki nedenden dolayı önemlidir: Eğer ambalaj belirli bir gıda çeşidiyle uyumlu değilse, kimyasal maddelerin hızlı bir şekilde salınarak güçlü bir etkileşim yapması mümkün olabilir. Örneğin; katı ve sıvı yağların belirli bir plastikle etkileşimi, plastiğin şişmesine ve plastikteki maddelerin süzülmesine neden olur. Şişmeyle birlikte plastik daha akışkan davranmaya başlar. Uyumsuzluğun dışında, bir diğer neden ise çözünürlüktür. Gıdanın doğasının herhangi bir ambalajın gıdadaki kimyasal çözünürlüğü tanımlamasından dolayı, kimyasal migrasyonda belirli bir etkisi mevcuttur. Bu durum, olması muhtemel migrasyonun miktarını etkilemektedir. Gıda, geleneksel olarak beş kategoride sınırlandırılır: Bunlar; sulu,

asitli, alkollü, yağlı ve kurudur. Bu kategorilere göre migrasyonun üç temel gücü; yüksek bir afiniteye sahip ve böylece kolaylıkla migrasyon eğilimi olan madde türleri tarafından karakterize edilebilir [72].

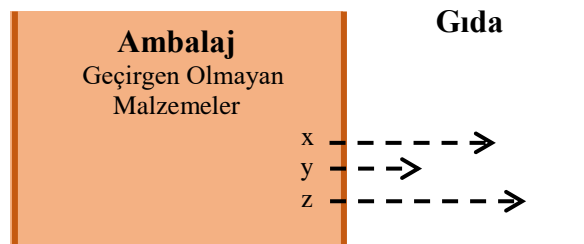
Kimyasalların migrasyonu, hemen hemen bütün fiziksel ve kimyasal proseslerde ısı tarafından hızlandırılır. Böylese migrasyon, sıcaklık arttığında daha hızlı olacaktır. Ambalaj malzemeleri; kaynama, sterilizasyon, mikrodalga ve hatta fırınlama için derin dondurucuda, buzdolabında ve atmosfer sıcaklığında geniş sıcaklık şartları aralığında kullanılır. Buradan anlaşıldığı üzere, belirli bir uygulama için uygun bir malzeme başka bir uygulama için uygun olmayabilir [73]. Burada uygun her uygulama için uygun ambalaj seçimi de önemlidir.

Kısa süreli temas için uygun malzemeler, daha uzun servis süreleri için uygun olmayabilir. Migrasyonun kinetiği, ilk yaklaşım olarak; ilk dereceden migrasyon temas süresinin karesine göre artacaktır: $M \propto t^{1/2}$. Yaygın olarak kullanılan ambalajlar için, temas süresi çok farklılık gösterebilir [74].

1.3.3 Gıda ambalajındaki kimyasalların hareketleri

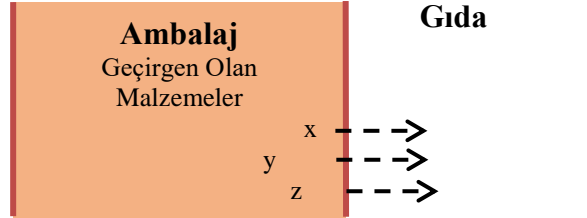
Ambalaj malzemesindeki kimyasal hareketlilik, moleküllerin boyutuna ve şekline, malzemeyle karşılaşılan herhangi bir etkileşime ve malzemedeki mevcut olan kütle transferine karşı olan iç dirence bağlıdır. Kimyasal madde ile malzemenin uyumlu olduğu kabul edilmektedir. Eğer uyumlu değilse, yüzeye doğru yayılır ve migrasyon artar [75]. Geçirgen ve geçirgen olmayan ile gözenekli malzemelerdeki kimyasalların hareketleri şu şekilde incelenmiştir:

Geçirgen olmayan malzemeler; metaller, cam ve seramikler gibi sert malzemeler tarafından örneklendirilebilir. Malzeme tam olarak bariyerdir ve iç taraftan herhangi bir migrasyon mevcut değildir. Migrasyon sadece yüzeye sınırlıdır (Şekil 1.31).



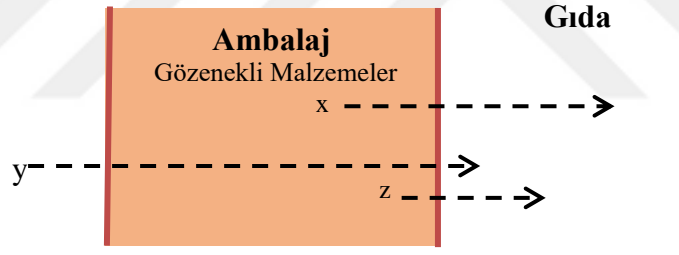
Şekil 1.31 Geçirgen olmayan malzemelerde oluşan kimyasal migrasyon gösterimi

Geçirgen olan malzemeler; plastik, kauçuk ve elastomer gibi malzemeler tarafından örneklendirilirler. Malzeme migrasyona sınırlı bir direnç gösterir, fakat migrasyon sadece yüzeyden değil malzemenin iç tarafından da oluşabilir (Şekil 1.32). Kütle transferine gösterilen direnç; malzemenin kristalliğine, yoğunluğuna ve yapısına bağlıdır.



Şekil 1.32 Geçirgen olan malzemelerde oluşan kimyasal migrasyon gösterimi

Gözenekli malzemeler, geniş hava boşlukları veya kanallarıyla birlikte heterojen bir açık ağ fiberlerinden oluşan mukavva ve kağıt gibi malzemelerle örneklendirilir. Özellikle düşük ağırlıklı maddeler, küçük engeller oluşturarak daha hızlı migrasyona uğrayabilirler (Şekil 1.33).



Şekil 1.33 Gözenekli malzemelerde oluşan kimyasal migrasyon gösterimi

Özetlemek gerekirse; ürün ile ambalaj arasındaki temas süresinin ve sıcaklığının artması, ambalaj malzemelerinde kimyasalların yüksek oranları, temas alanı ve saldırgan gıda maddeleriyle birlikte migrasyon artış gösterir. Buna karşın; ambalaj malzemelerindeki yüksek moleküler ağırlık, sadece kuru veya dolaylı temas, ambalaj malzemelerinde düşük difüzyon hızı (inert) ve bariyer tabakasının mevcut olması migrasyonu azaltan etmenlerdir [76].

1.3.4 Plastik malzemelerde gıda ambalajından gelen migrasyon bileşenleri

Plastiklerin prosesinde eklenen birçok katkı mevcuttur. Bu katkıların eklenmesi için birçok neden bulunmaktadır:

- Proses koşullarını geliştirmek,

- Oksidasyona rezin stabilititesi arttırmak,
- Daha iyi darbe dayanımı elde etmek,
- Sertliđi dūřürmek veya arttırmak,
- Yüzey gerilimini kontrol etmek,
- Ekstrüzyon ve kalıplamayı kolaylaştırmak,
- Kalıplamayı kontrol etmek,
- Maliyeti dūřürmek,
- Alev direncini arttırmak,

için çeşitli birçok katkı maddesi kullanılmaktadır [77].

Ambalaj uygulamalarında bu katkıların varlığı, daha önce de bahsedilen migrasyon kavramını akıllara getirir. Birçok katkı maddesi polimerin içine difüz eder ve malzemenin yüzeyinden bir migrasyon eğilimi içine girer. Böylece ambalajdaki ürün, direkt polimer bileşeniyle temas halinde ise, ürüne bir katkı geçmesi mümkün olabilmektedir. Plastikleştiriciler, antioksidanlar, UV stabilizatörleri, ısı stabilizatörleri, dolgu malzemeleri ve pekiştiriciler, yağlayıcılar, renklendiriciler, antistatikler, parlaticılar ve beyazlatıcılar gıda ambalajında kullanılan katkı maddelerinden bazılarıdır.

Plastikleştirmesi, genellikle bir plastik veya elastomer malzemenin içine dahil edildikten sonra; o malzemeyi daha esnek ve üretimi kolaylaştıran hâle getirilmesini sağlayan bir madde olarak tanımlanır. Birçok plastikleştirici, ftalik asit (ftalatlar) ve adipik asit ester gruplarına aittir [78].

Polimerik malzemeler; fabrikasyon, proses ve stoklama boyunca atmosferik oksijen bir takım kompleks kimyasal oksidasyon reaksiyonlara bağlı olarak kimyasal bir şekilde bozulurlar. Bu durum; zincir ayrılmasıyla birlikte moleküler ağırlığın önemli bir şekilde dūřmesine veya moleküler ağırlığın artmasına sebep olan çarpaz bağlamayla sonuçlanır. Her iki durum da polimerlerin akışkanlık özelliklerini etkiler. Çeřitli faktörler; yüksek işlem sırasında sıcaklık, ultraviyole ışık, iyonize edici radyasyon, mekanik stres, kimyasal etki içeren oksidasyon reaksiyonlarını teşvik eder. Oksidatif bozulmanın neden olup polimerlerin maruz kaldığı zararları engellemek için, antioksidan adı verilen kimsayal katkıları polimerlere dahil edilir [79].

UV stabilizatörleri, poliolefinler gibi plastik polimerlerin uzun süreli kötü hava

şartlarına karşı aşınma özelliklerini geliştirmek için birçok uygulamada bulunur [80]. Yüksek enerjilik UV fotonları bir polimerik zincir tarafından yakalanıp kovalent bağların kırılmasına ve serbest radikallerin oluşmasına sebep olurlar.

Isı stabilizatörleri; polimerlerin özellikle proses boyunca maruz kaldığı ısıdan dolayı, onların bozulmasını önlemek için kullanılır. Birçok polimer için, reaksiyonun birincil modu oksidasyondur; dolayısıyla antioksidanlar ısı stabilizatörleri olarak etkili bir işlev görürler [81]. Özellikle PVC, düşük bir ısı stabilitesine sahiptir. Bununla birlikte PVdC ve PS de bu durumda hassas bir özellik göstermektedir.

Dolgu ve pekiştirici katkıları; bazı uygulamalarda, maliyeti azaltmak veya performansı arttırmak için kullanılması faydalıdır. Dolgular tipik olarak maliyeti düşürmek için kullanılır ve genellikle birkaç tür mineralden oluşur. Pekiştiriciler ise birim kütle ve hacim başına plastiklerden daha çok pahalıdır; fakat mukavemet ve rijitlik gibi özelliklerin geliştirilmesini sağlamaktadırlar. Genellikle organik veya inorganik fiberlerden oluşmaktadır. Dolgu ve fiberlerin, otomatik parçaları veya ev eşyaları sektörlerine göre ambalaj endüstrisinde kullanılması daha az yaygındır fakat bazı durumlarda önem teşkil etmektedirler. Ayrıca bu katkıların, termoplastiklerden çok termosetlerle kullanımı yaygındır. Yapıda kullanılan dolgu malzeme konsantrasyonları, genellikle ağırlıkça %10 ve %50 aralığında değişir. Pekiştirici malzeme olarak kullanılan katkıları da; çoğunlukla mekanik özellikleri geliştiren fiberlerdir [82].

Yağlayıcılar, akışkanlığı arttıran ve yüzeylerin birbirine yapışması için plastik eğilimini azaltan malzemelerdir. Yağlayıcılar; kalıp yüzeylerinde veya boşluklarında plastiklerin akışını kolaylaştırmak için kullanılabilir. Yaygın kullanılan yağlayıcılar içerisinde, yağ asidi esterleri ve amidleri, parafin ve polietilen mumlar, stearatlar ve silikonlar mevcuttur. Bu veya diğer yağlayıcılar plastik rezinle birlikte de kullanılabilir ya da harici olarak da uygulanabilir [83]. Birlikte kullanılan yağlayıcılar, ekstrüderde eritilmiş polimerin viskozitesini azaltmak için kullanılır. Harici yağlayıcılar ise, ekstrüzyon donanım yüzeyi ile polimer arasındaki sürtünmeyi azaltmak için kullanılır [84].

Renklendiriciler mekanik mukavemet veya kütle bariyer özelliklerini geliştirmek için eklenmezler. Fakat ambalajın ışık korunumuna katkıda bulunacak opak bir görünüm verebilirler [85]. İki tür katkılandırma yolu mevcuttur: Birincisi, tasarım veya

etiketleme için ambalajın üstüne mürekkeple yazılıp kullanılan renklendiriciler. Bu tür bir uygulamada direkt olarak yiyeceklerle bir temas söz konusu olmadığı için herhangi bir zararlı problem yoktur. Diğer yol ise; plastiğin eriyik hâlde üretim süreci boyunca katkılılandırılmasıdır [86]. Burada yiyeceklerle direkt temas mevcuttur dolayısıyla migrasyon problemi olabilir.

Plastik endüstrisinde farklı uygulamalara yönelik birçok renklendirici kullanılmaktadır. Boyalar, organik ve inorganik pigmentler olarak üç ana başlıkta toplayabiliriz. Boyalar, migrasyona eğilimi olan renklendiriciler olup; plastik endüstrisinde sınırlandırma getirilmiştir. Organik pigmentlerin ise boyalara göre daha az migrasyon eğilimi mevcuttur. Plastik endüstrisinde yaygın olarak kullanılan organik ve inorganik pigmentler, Çizelge 1.1’de gösterilmektedir.

Çizelge 1.1 Plastik endüstrisinde yaygın olarak kullanılan organik ve inorganik pigmentler [87]

Renk	Organik Pigment	İnorganik Pigment
Siyah	Karbon siyahı (Yapıda organik.)	Karbon siyahı Demir kromit Demir oksit
Mavi	Ftalosiyanimler	Kobalt alüminat
Kahverengi		Demir oksit
Kestane rengi		Kadmiyum sülfoselenit
Turuncu	Azo Benzimidazoller Pirazolonlar Kinakridonlar Benzimidazoller	Kadmiyum sülfür Kadmiyum sülfoselenit Kurşun kromatlar Kurşun molibdat
Kırmızı	Disazo Kinakridonlar Pirazolonlar	Kadmiyum sülfoselenit Demir oksit
Mor	Dioksazin Kinakridonlar	
Beyaz		Titanyum oksit
Sarı	Benzimidazoller Disazo	Kadmiyum sülfür Krom titanat Demir oksit Kurşun kromat Nikel titanat Çinko kromat

İnorganik pigmentler, plastik endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Genel

olarak daha ucuzlar, opaklar, yüksek sıcaklıklarda kararlılar ve migrasyona karşı daha az eğilim göstermektedirler. Fakat yoğun olarak ağır metal içermektedirler. Bu ağır metallere yönelik sınırlandırmalar yönetmelikler tarafından getirilmiştir [88].

Statik elektrik, polimer yüzeyinde sürtünmeden dolayı üretilir. Sürtünen yüzey katı olabilir belki sadece hava. Ambalajlamada, örneğin seri bir şekilde üretilen sürekli bir proses film hattında; film üzerinde bu akışın olması statik elektrik üretimine teşvik edecektir. PE, PS, PP, PET, PAN, PVC, ve naylon statik yüklerin birikmesine oldukça duyarlı malzemelerdir. Polimer yüzeylerindeki statik yükler, yüzeyi daha iletken veya daha az dirençli yapan antistatik maddelerin varlığı ile kontrol edilebilir. Örneğin, hidrofilik bir polimer içerisindeki su antistatik bir madde olarak hareket eder ve statik oluşumunu engeller. Ambalajlamada kullanılan birçok polimer hidrofilik değildir, antistatik katkıları statik kontrol etmek için eklenirler. Genel olarak, bu maddeler, katyonik, anyonik ya da iyonik olmayan yüzey aktif maddelerdir. Katyonik antistatik yaygın grubu, alkil dördüncül amonyum tuzlarıdır. Sodyum alkil sülfonatlar, anyonik antistatik madde olarak kabul görmüştür ve PVC ile stirenik polimerlerde kullanılırlar. Diğer anyonik antistatiklerin içerisinde; alkil fosfonik, dithiokarbamik ve karboksilik asitler yer alır [89].

Optik ağartıcı maddeler olarak da bilinen bu türdeki katkıları, beyazı dengeleyen veya kalıplanırken birçok plastikte meydana gelen soluk sarı renk değişimini önlemek için kullanılır. Parlaticılar, görünümü geliştirmek için ilave edilirler. Bu maddeler, uygun dalga boyunda gelen ışını absorbe ederler ve görünür spektrum veya ultraviyole bölgede daha yüksek bir radyasyon yayılır. Göz de bu durumu, bir aydınlatma veya partlatma etkisi olarak yorumlar [90].

1.3.5 Gıda ile temas eden plastik malzemeler için düzenlemeler

Plastik malzemelere eklenen katkıları; son ürünün gıda ile temasıyla plastik yapıdan gıdaya göç ederek insan sağlığını tehdit edebilmektedirler. Migrasyon denilen bu göç olayı ile gıdaya geçen organik veya inorganik kalıntılar yasal düzenlemelerle kontrol altına alınmıştır. Ülkemizde de bu malzemeler ile ilgili iki adet düzenleme bulunmaktadır. Bunlardan ilki; Avrupa Komitesi 1935/2004/EC sayılı tüzüğüne paralel olarak Gıda, Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı (GTHB) tarafından hazırlanan Türk Gıda Kodeksi Gıda İle Temas Eden Madde ve Malzemeler Yönetmeliği (TGK GTEM)'nde gıda ile temas eden madde ve malzemelerin sağlanması gereken genel

kriterler belirlenmiştir. Diğeri ise Avrupa Komitesinin 10/2011/EU sayılı düzenlemesine dayanılarak hazırlanan Türk Gıda Kodeksi Gıda İle Temas Eden Plastik Madde ve Malzemeler Tebliği (TGK GTEPM)'dir. Bu düzenlemelerde metallerin kullanımı ve kısıtlaması ile ilgili olarak, TGK GTEM yönetmeliği EK-5'te "Gıda ile temas eden plastiklerde kullanılan boyar maddeler gıdaya geçmeyecek ve toksik madde içermeyecek şekilde olur" diye tanımlanmaktadır. Kullanılacak boyar maddelerin içinde kurşun (Pb), arsenik (As), kadmiyum (Cd), selenyum (Se) ve baryum (Ba) için %0,01, krom (Cr) için %0,1, antimon (Sb) için %0,05 ve civa (Hg) için %0,005'i geçmeyecek şekilde sınırlandırılmıştır. TGK GTEPM tebliğinde ise, metal ve metalik katkıları şeklinde kullanımına izin verilen malzemelerde yirmi dört çeşit element tanımlanmıştır: Fosfor (P), sodyum (Na), kalsiyum (Ca), magnezyum (Mg), potasyum (K), kükürt (S), kalay (Sn), demir (Fe), manganez (Mn), bakır (Cu), Sb, çinko (Zn), molibden (Mo) alüminyum (Al), brom (Br), baryum (Ba), bor (B), lityum (Li), kobalt (Co), titanyum (Ti), flor (F), klor (Cl), iyot (I), ve silisyum (Si). Ayrıca bu tebliğde gıdaya geçebilecek bazı metaller ve miktarları sınırlandırılmıştır. Bunlar Ba: 1, Co: 0.05, Cu: 5, Fe: 48, Zn: 25, Li ve Mn: 0.6 mg/kg olarak belirlenmiştir [91].

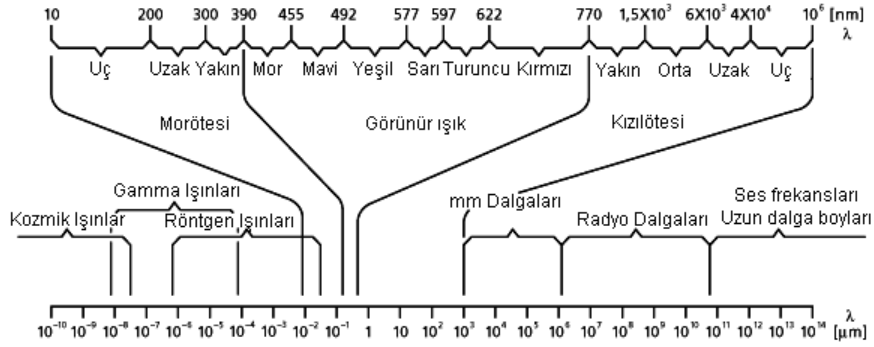
Plastik malzemelerde yer alan bu metal miktarlarının ulusal ve uluslararası düzenlemelere uygunluklarının belirlenebilmesi için birçok yöntem kullanılmaktadır; bunlar: Atomik absorpsiyon spektrometresi (AAS), indüktif eşleşmiş plazma atomik emisyon spektrometresi (ICP-AES), indüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometresi (ICP-MS)'dir. Ancak bu cihazlarda hassasiyet çok iyi olmasına rağmen; numune hazırlık aşamasında sürenin uzunluğu ve bu süreçte kullanılan malzemelerden gelebilecek kirlilik riski, numunenin zarar görmesi, zararlı kimyasalların kullanımı, analiz maliyetinin yüksek oluşu ve hazırlanan numunenin tekrar kullanılamaması gibi dezavantajları mevcuttur.

1.4 X-Işını Floresan Spektroskopisi

1.4.1 X- ışını tanımı

Radyasyon, farklı düz çizgilerde boşluğa doğru kaynağından yayılan dalga veya parçacıklar şeklinde bir enerji olarak tanımlanabilir. Fakat; yüklü parçacıklar şeklinde radyasyon, elektrik ve/veya manyetik alanlar tarafından lineer yolundan saptırılabilir. X- ışınları, yüksek enerjili elektronların yavaşlaması ve iç yörüngelerdeki atomlardaki

elektron geçişleri ile üretilen 10^{-5} ve 100 \AA arasında bir elektromanyetik dalga olarak tanımlanabilir (Şekil 1.34) [92].



Şekil 1.34 Elektromanyetik spektrum [93]

1.4.2 X- ışını oluşumu

X-ışını oluşumu, öncelikle X-ışını tüpünde mevcut olan filamente akım uygulanmasıyla başlar. Genellikle sistemlerde tungsten filament kullanılır. Tungsten filamentin akım uygulanmasıyla birlikte ısınmaya başlar, bu da yörüngesinden kolay elektron koparılmasını sağlar. Kopan elektronlar filamentin ucunda elektron bulutu oluşturur ve karşı tarafta (+) kutuplu hedef anoda doğru yüksek bir hızda yönelirler. Oluşan çarpışma sonucu bir takım etkileşimler meydana gelir. Bunlardan biri de X-ışınının açığa çıkmasıdır.

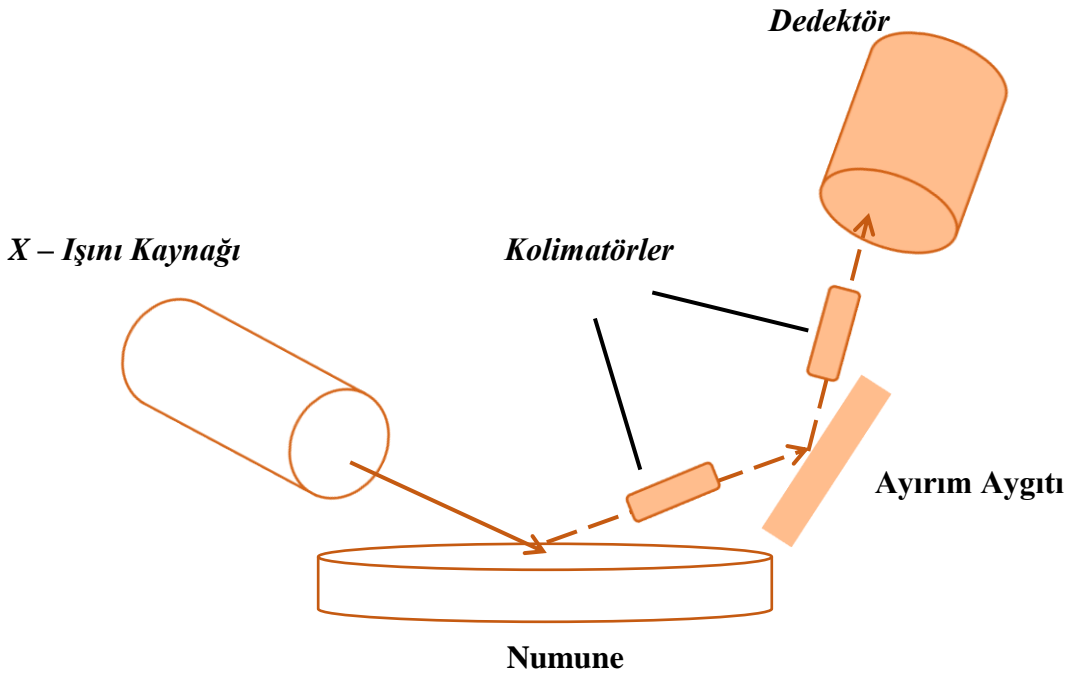
Yüksek hızla anoda doğru yönelen elektron, çekirdeğin etkisi altında kaldığında sahip olduğu enerjiyi kaybedip yolundan sapacaktır. Bu da ivme kazanmasına yol açacak, elektromanyetik ışına yaparak foton salacaktır. Bu da sürekli bir X-ışını spektrumu oluşumuna sebep olacaktır. Bu olaya Bremsstrahlung (frenleme) ışınması da denilmektedir. Bir diğer X-ışını oluşum durumu da şudur: Yüksek hızlı elektron, çarptığında anodun yörüngesinden bir elektron koparabilir. Bu da atomların kararlılığını kaybetmesine yol açar. Tekrar kararlılıklarını kazanmak için, dış orbitaldeki elektronlar iç orbitaldeki elektron boşluklarını doldurmaya çalışır. Bu iki yörünge arasındaki enerji farkı kadar bir ışınma gerçekleşmiş olur ve bu da X-ışını olarak ortaya çıkar. Oluşan bu X-ışınları karakteristiktir. Her elementin kendine özgü karakteristik ışınması mevcuttur.

XRF tekniği elemental bir analiz olup, analizi yapılacak numune içerisinde elementlerin varlığı ve miktarı hakkında bilgi vermektedir. Günümüzde birçok

uygulamaya yönelik XRF spektrometresi bulunmaktadır. Örnek olarak; enerji ayrımlı X-ışını floresan spektrometresi, dalga boyu ayrımlı X-ışını floresan spektrometresi, yüksek tanımlı X-ışını floresan spektrometresi, mikro X-ışını floresan spektrometresi, monokromatik mikro X-ışını floresan spektrometresi, monokromatik dalga boyu ayrımlı X-ışını floresan spektrometresi verilebilir.

1.4.3 Dalga boyu ayrımlı X-ışını floresan (WDXRF) spektrometresinin çalışma prensibi

WDXRF; genel iki XRF tekniğinden biri olup, elemental analiz için kullanılmaktadır (Şekil 1.35). X-ışını kaynağı olan bir tüpte uyarılan foton, hedef anoda doğru çarpar ve iç kabuktaki elektronlardan birini uzaklaştırıp atomu uyarır. Yüksek enerjili bir orbitaldeki diğer atom düşük enerjili orbitaldeki boşluğa geçiş yapar. İki orbital arasında oluşan enerji elemente karakteristik X-ışını olarak yayılır. X-ışınları fiziksel olarak kristaller (ayırım aygıtı) kullanılarak ayrılır ve dağıtılır ve her gelen açıda farklı bir dalga boyunda yansıma yaptırır. Kolimatörler ise gelen ışınların toplanmasına yardımcı olmaktadır. Her açıda yansıyan ışın, yüksek bir hızda dedektörde toplanır ve sayılan fotonlar yüksek hassasiyette bir analiz yapılmasını sağlar.



Şekil 1.35 WDXRF spektrometresinin çalışma prensibinin gösterimi

Rigaku Supermini200 modeline ait, bir WDXRF spektrometresindeki kristal çeşitlerinin; elementlerin atom numaralarına göre sınıflandırılması Çizelge 1.2’de gösterilmiştir. Lityum florür (200) kristali, titanyum ve uranyum arasındaki elementleri tanımlayarak analizi gerçekleştirmektedir. Pentaeritrol (PET) kristali, alüminyum ve skandiyum arasındaki elementleri tanımlar. Rigaku’ya özel olan kristal RX25 ise oksijen ile magnezyum arasındaki elementlerin tanımlanmasına yardımcı olmaktadır. Bir diğer kristal olan germanyum ise, fosfor ve skandiyum arasındaki elementleri tanımlanmasını gerçekleştirir.

Çizelge 1.2 WDXRF spektroskometresinde kristal seçimi ve fonksiyonları [94]

Kristal	Atom Numaraları									
	1	10	20	30	40	50	60	70	80	90
LiF(200)			²² Ti	[Bar chart showing coverage from 30 to 90]						⁹² U
PET		¹³ Al	²¹ Sc							
RX25		⁸ O	¹² Mg							
Ge			¹⁵ P	²¹ Sc						

1.4.4 XRF spektrometresinde kalitatif, yarı-kantitatif ve kantitatif analiz

Bir XRF spektrometresinde; kalitatif, yarı-kantitatif ve kantitatif olarak analizler gerçekleştirilebilir. Kalitatif analiz, bir numunenin içerisindeki bileşenleri belirlemek için yapılır. Kantitatif analiz ise, numunedeki bileşenleri konsantrasyonlarını tanımlamak için gerçekleştirilir.

Numuneler birçok analitik problem için, sadece kalitatif veya yarı-kantitatif olarak analizlerini yapılmasına ihtiyaç duyabilirler, yani mevcut elementlerin konsantrasyonlarının tanımlanması yerine; numunede hangi element var ya da yok şeklinde bir analiz gerçekleştirilebilir. Yarı-kantitatif analiz (SQX), genellikle önceliği hassasiyet olmayan daha çok hız ve kolaylık amacıyla ölçülen şiddetlerden türetilmiş analit konsantrasyonunu verir [95]. SQX, temel parametreler yöntemini kullanarak herhangi bir standart numune takımı olmaksızın teorik olarak şiddetlerin hesaplanmasını sağlayan bir programdır. Standart numune takımı mevcut olmadığından dolayı, hassasiyeti ve doğruluğu verimli olmayan bir analiz yöntemidir. Kantitatif analiz; analit (numunede analiz edilecek olan bileşim) konsantrasyonu,

genel olarak tam bir şekilde ölçülerek, kesin ve özenli bir şekilde düzelterek veren yöntemdir. Kantitatif metotlar matris etkisini göz önüne alarak geliştirilmiştir. Bir numunede analiz edilen element dışında kalan kısma (diğer elementlere) matris denir. Numune matrisindeki elementler tayin edilecek elementin karakteristik X-ışını şiddetine artırıcı ve azaltıcı yönde etki (Enhancement and Absorption Effect) yaparlar. Bu durum matris etkisi olarak adlandırılır. Matris etkisi; çalışma eğrisinde sapmalara, bundan dolayı da analiz sonuçlarında yanılığlara sebep olur. Matris etkisinden ileri gelen yanılığları minimize etmek için kullanılan kantitatif yöntemler şu şekilde sınıflandırılır: Standart ekleme-çıkarma yöntemi, ince film yöntemi, matris seyreltme yöntemi, karşılaştırma standart yöntemi, iç standardizasyon yöntemi, saçılan X-ışınlarıyla birlikte standardizasyon yöntemi, deneysel düzeltme ve matematiksel düzeltme yöntemleri [96].

Standart ekleme yönteminde; eğer bir numune için benzer matrisli standartlar bulunamıyorsa, numunenin eş miktarları üzerine analiz edilecek elementin belirli miktarı eklenerek, bağıl derişimleri bilinen standartlar elde edilir. Numunenin analiz edilecek element içeriği x , eklenen miktarların bu element derişimine katkıları a_1, a_2, a_3, \dots ve ölçüm sonucu elemente özgü X-ışını dalga boyunda belirli bir süre için sırasıyla S_1, S_2, S_3, \dots ise şu bağıntı vardır [97]:

$$S_0/x = S_1/(x+a_1) = S_2/(x+a_2) = S_3/(x+a_3) \quad (1.3)$$

Bu orantılar yardımıyla, numunenin bilinmeyen element içeriği ölçümler sonucu bulunabilir. Diğer bir alternatif yol ise, standart seyreltme yöntemidir. Bu yol ile de μ matris etkisi elimine edilir veya azaltılabilir. Bu yöntem aşığıdaki eşitlikle açıklanabilir:

$$C(\lambda_0, \lambda_i) = \frac{\mu_i(\lambda_0)}{\sum_{j=1}^n W_{j\mu_j}(\lambda_0) + G \sum_{j=1}^n W_{j\mu_j}(\lambda_i)} \quad (1.4)$$

Bu eşitlikte; $\mu_s(\lambda_0)$ ve $\mu_s(\lambda_i)$ ifadeleri, sırasıyla birincil dalga boyu λ_0 ve analitin λ_i dalga boyunun kütle soğurma katsayılarıdır. Görünüşe göre, doğrusallıktan sapmalar bu dalga boylarına bağılıdır. Arttırılma bu durumda ihmal edilir [98].

İnce film yönteminde ise; numuneler çok ince bir şekilde hazırlanır, böylece artırıcı ve azaltıcı yönde etki oldukça gözden kaybolur. Bir diğer kantitatif yöntemlerden olan; matris-seyreltme yönteminde, atom numarası büyük elementlerin X-ışınları soğurucu

özelliklerinden yararlanılır. Soğurucu çok az olan hafif elementlerle yapılan aşırı seyreltmeler, matris farklılığından ileri gelen yanılırları önemli ölçüde azaltmaktadır. $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, Li_2CO_3 en uygun seyreltme araçlarıdır [99]. Karşılaştırma-standart yönteminde de; eğer numunenin bileşimi kabaca biliniyorsa, analiz için numune ile benzer yapıda standartlar seçilir. Böylece numune ile standartlar hemen hemen aynı matrisli olacağından matris etkisinden fazla bir yanılırlı gelmez. Bazı alanlarda bu yöntem kolaylıkla uygulanabilir. Örneğin granit numuneleri için yine aynı yapıllı uluslararası standartlar bulunmaktadır. Özellikle sanayide kalite ve hammadde kontrol amacıyla yapılan analizlerde, bu yöntem çok kullanılır.

Sık kullanılan diğerkantitatif yöntemlerden biri de iç standardizasyon yöntemidir. Bu yöntemde numune ve standartlara, ölçülecek elementin özgün X-ışınına yakın dalga boyunda özgün X-ışını veren bir element eş miktarlarda eklenir. İç standart olarak eklenen bu elementin, matristen ölçülecek elementle aynı derecede etkilendiğivarsayılır. Analizde, elementin ve iç standardın özgün X-ışınları pik şiddetleri, aynı koşullarda ölçülerek elde edilen sayımları alınınca, matristen ileri gelen etki büyük ölçüde giderilir. Çalışma eğrileri çizilirken derişimlere karşı elementin özgün X-ışını dalga boyunda ölçülen pik şiddeti yerine bunun iç standart elementininkine oranı taşınır. Saçılan X-ışınlarıyla birlikte standardizasyon yönteminde ise; numuneden saçılan birincil X-ışınlarının şiddeti soğurma-şiddetlendirme etkilerini düzeltmek için kullanılır. Deneysel düzeltme yöntemiyle, çeşitli özel deneysel teknikler tasarlanıp soğurma-şiddetlendirme etkilerini minimize etmeye veya denkleştirmeye çalışılır. Matematiksel düzeltme yöntemi ile ise, türetilmiş parametreler kullanarak soğurma-şiddetme etkileri matematiksel olarak düzeltilir.

2. LİTERATÜR ÖZETİ

Bu bölümde, ilk olarak; polimer esaslı malzemelerin XRF dışındaki diğer spektroskopik analizlerden oluşan literatür çalışmalarından bahsedilecektir. Daha sonra, XRF spektroskopisinde gerçekleştirilen kantitatif analiz yöntemleriyle ilgili çalışmalara değinilecektir. Ayrıca buna ilişkin olarak, XRF spektrometresinde kalibrasyon uygulamalarına ve matris etkisini azaltmaya yönelik çeşitli makaleler tartışılacaktır. Son olarak; XRF spektroskopik yönteminde kullanılmak üzere, kantitatif analiz için plastik standart referans malzeme üretimine yönelik bir literatür çalışmasından bahsedilecektir.

Polimer esaslı malzemelerin, diğer spektropik analizlerinden oluşan literatür çalışmalarına bakarsak; *Stenvall et al.* [100]; atık plastik malzemelerde yaptıkları araştırmada metal içeriğini (Al, Ca, Cu, Fe, Zn, As, Cd, Ni, Pb, Sb) ICP-OES ile tespit etmişlerdir. Metaller için kullandıkları standartları konsantrasyonları 0,1 ile 20 ppm arasında değişmektedir. Ürettikleri iki çeşit materyaldeki metal içeriklerini; 1.sinde Al 370, Ca 6300, Cd 70, Cu 60, Fe 880, Mg 670, Ni 25, Pb 80, Zn 310 ppm; 2.sinde ise Al 280, Ca 6100, Cd 5, Cu 50, Fe 500, Mg 150, Ni 20, Pb 110, Zn 330 ppm olarak tespit etmişlerdir. *Tostar et al.* [101]; yapılan çalışmada, elektrik ve elektronik atık plastik ürünlerindeki Sb miktarını çeşitli asit ve gama ışıması kullanarak ICP-OES ile tespit etmişlerdir. *Bach et al.* [102]; 40°, 50° ve 60° olarak depolanmış PET şişelerindeki sularda ICP-MS ile Sb, Pb ve V oranlarına bakmışlardır. *Holmes et al.* [103]; gerçekleştirdikleri çalışmada 1940 ve 1950'lerden beri geniş ölçüde kullanılan plastiklerin yaklaşık yıllık kullanımı 25 milyon tona ulaştıklarını vurgulamışlardır. Plastiklerin faydaları çok çeşitli olup, atık minimizasyonundan ağırlık azalması ve taşımada enerji etkinliği bunlardan bazılarıdır. Çalışmalarında atık plastiklerini analiz ederek; Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb'a ICP-MS kullanarak bakmışlardır. *Bakırcıoğlu et al.* [104]; plastik peynir ambalajlarında bazı metal seviyelerini (Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Se, Zn) İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektrometresi (ICP-OES) ile tespit etmişlerdir. *Ashton et al.* [105]; İngiltere'nin güney Devon bölgesindeki deniz kıyılarında bulunan plastik ürünlerde Al, Fe, Mn, Cu, Zn, Pb, Ag, Cd, Co, Cr, Mo, Sb, Sn, U'nun elemental analizlerini Oxford Instruments Inca 200 system'de yaparak çevresel etkilerini gözlemlemişlerdir. *Santosa et al* [106]; atık elektrik ve elektronik plastik ürünlerindeki toksik olan Cd, Cr, Pb ve Sb'u elektrotermal atomik termal absorpsiyon spektrometresi (ETAAS) ile tespit etmişlerdir. *Nnorom et al.* [107]

60 adet atık cep telefonu plastiklerinde atomik absorpsiyon spektrometresi (AAS) kullanarak Pb, Cd, Ni, Ag metallerini incelemiştirlerdir. *Kim et al.* [108]; 92 adet şekerleme paketinde 7 ağır metali (Pb, Cd, Cr, Cu, Zn, Co, Mn) alkali çözünme (EPA test yöntemi) ile miktarlarını belirlemiştirlerdir. *Park ve Kang* [109]; plastiklerde metalleri nötron aktivasyon analizi ile tespit etmişlerdir. PP malzemelerinin 7'sinde 2 farklı seviyede Cd ve Cr gibi toksik metal konsantrasyonları tespit edilmiştir. RoHS standardına göre; elektrik ve elektronik ürünlerinde 100 mg/kg Cd, 1000 mg/kg Cr, Hg, Pb'a izin verildiği bu çalışmada özellikle vurgulanmıştır. Analizlerin genellikle ICP-OES ile yapıldığı açıklanmıştır. *Roy et al.* [110]; yaptıkları bir araştırmada; LDPE film üretiminde prooksidan olarak Co bileşiklerini kullanmışlardır. Çalışmalarında Mn, Fe ve Co elementlerinin polimerlerin kullanıldıktan sonra çevrede parçalanmasını kolaylaştırdığı için sıklıkla kullanıldığını bildirmişlerdir. Ayrıca bu elementler kuvvetli bir termal/fotobaşlatıcı aktiviteye de sahiptirler. Ürünün ağır metal içeriğini Flame Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi ile (FAAS) tespit etmişler ve ürünlerindeki Co miktarını % 6,24 ve % 11,1 olarak tanımlamışlardır. Bunların gıda benzerleri ile migrasyon testi sonucunda elde edilen çözeltilerdeki izin verilen miktardaki metal miktarından çok düşük olduğunu bildirmektedirler. Araştırmacılar izin verilen metal miktarlarını; Cd<0,1 ppm, Cu, Cr, Zn, Pb Mn gibi metallerde ise 1 ppm'den daha az olması gerektiğini vurgulamaktadır. *Sakurai et al.* [111]; mikrodalga fırınlarda kullanılan PE ve PVC'de, ICP-AES ile Cd, Cr ve Pb miktarlarına bakmışlardır. *Swagten et al.* [112]; F, Na, Mg, Al, Si, P, S, Ca, Ti and Zn metallerini saf polietilen matrisine ekleyerek standart malzeme üretimi üzerine çalışmışlardır. ICP-AES ve nötron aktivasyonu analizi (k0-NAA) kullanılarak, bu eklenen metaller kantitatif olarak tanımlanmıştır. *Piorek* [113]; Pb, Cd, Cr, Hg, Br, Sn ve Sb'nun polimerlere pigment amacıyla; doldurucu, UV stabilizatörü, ve alev geciktirici olarak katıldığını bildirmektedir. EC Direktif 94/62/EEC'ye göre; Cd, Cr, Hg ve Pb miktarının ambalaj malzemelerinde 100 mg/kg'dan az olmalıdır. Cd miktarı ise 100 mg/kg olarak bildirilmektedir. *Avella et al.* [114]; EU standardına göre ambalaj malzemelerinde maksimum metal miktarlarını; Zn:150, Cu:50, Ni:25, Cd:0.5, Pb:50, Hg:0,5, Cr:50, Mo:1, Se:0,75 mg/kg kuru madde üzerinden izin verildiğini bildirmektedirler.

XRF spektrometresinde gerçekleştirilen kantitatif yöntemlerden oluşan literatür çalışmalarına değinirsek; *Shaltout et al.* [115]; WDXRF spektrometresinde, uyuşturucu

bitkisi olarak bilinen *Catha Edulis*'de eser elementleri kantitatif olarak FP (Temel Parametreler Yöntemi) ile tanımlamışlardır. Her bitki için Al, Br, Ca, Cl, Cu, Fe, K, Na, Ni, Mg, Mn, P, Rb, S, Si, Sr, Ti ve Zn elementleri; FP yöntemine dayandırılarak geliştirilen algoritmik sistemleriyle (SuperQ-IQ + yazılım programı) doğru bir sonuçla elde edilmişlerdir. Geliştirilen yöntemlerin geçerliliği de sertifikalı yeşil bir referans çay bitkisiyle (NCSZC73014) karşılaştırılmıştır. *Choi et al.* [116]; WDXRF spektrometresini kullanarak; homojen bir yapı elde edilmesini sağlayan, surfaktan template sentezleme yöntemiyle üretilen silika tozlarındaki su içeriğini kantitatif olarak tanımlamışlardır. FP kantitatif analiz yöntemi yerine, alternatif olarak saçılan radyasyon düzeltme yöntemini (Rayleigh- ve/veya Compton saçılması) kullanarak matris etkisini azaltmayı amaçlamışlardır. %60 oranında su içeriğine sahip silika tozlarını, oldukça doğrusal ve hassas ölçümlerle kantitatif olarak analiz etmeyi başarmışlardır. *Reeves et al.* [117]; yüksek doğrulukta nikel analizi için, tulum elementi kullanarak kantitatif bir yöntem olan iç standart oluşturarak çalışmışlardır. Nikel analizi için gerçekleştirilen atomik absorpsiyon spektrometresi ve karmaşık bir teknik olan nikel dimetilgloksamit çöktürülmesinden daha güvenilir ve kesin sonuçlar verdiği bu çalışmada gözlemlenmiştir. *Han et al.* [118]; yaptıkları çalışmada; saf element ve düşük alaşımlı çelik, cam ile jeolojik örnekler içeren preslenmiş veya eritilerek oluşturulan disk biçimindeki birçok farklı kalibrasyon numunelerini kullanarak FP yönteminin doğruluğunu incelemişlerdir. Bu çalışmada XRF spektrometresi için; SuperQ3.0I yazılımı kullanılarak, FP yöntemi numunelere uygulanmıştır. Sonuç olarak; birkaç farklı formdaki numunelerin (Düşük alaşımlı çelikler, Cam numuneleri, Çin Jeolojik Referans malzemeleri) deneysel analizlerindeki saf element örneklerinin kalibrasyon hesaplamalarında dahi FP yöntemi kullanılarak yüksek kesinlik içeren sonuçlar elde edildiği ve etkili bir şekilde tekrarlanan hesaplamalarla matris etkisinin düzeltilebileceği bu çalışmayla gözlemlenmiştir. *Bosch-Reig et al.* [119]; standart ekleme-seyreltme yöntemi odaklı bir matematiksel model olan (DAM) uygulamasını XRF tekniğinde çoklu elementel analizlerin gelişimi için uygulamışlardır. Kompozisyonu ve mineralojisi benzer olan standart numuneleri ve bilinmeyen örneklerin her ikisi için de nominal değer standart ekleme-seyreltme yönteminden (SDM) dolayı numune hazırlama koşullarına ihtiyaç duyulmaz. Her analit için bu yöntem sayesinde matris etkisini düzeltmek mümkündür. Sonuç olarak, geliştirilen model sayesinde kantitatif olarak iki matris (ikili alaşım seyreltici olmadan ve jeolojik seyreltisi olan numune) için kesin sonuçların

alınabileceğini teorik-deneysel açıklamalarıyla ispatlamışlardır. *Rämö et al.* [120]; yaptıkları çalışmada, kağıt hamuru içindeki Mn, Fe ve Cu oranlarını çevreye ve insan sağlığına etkilerini baz alınarak; XRF spektrometresinde kantitatif olarak standart ekleme yöntemiyle belirlemişlerdir. Matrise eklenen metallerin homojen bir dağılımı için, nitrik asit çözeltisi her bir standart numunesine eklenmiş ve standart numuneler mylar film üzerinde preslenerek hazırlanmıştır. XRF analiziyle birlikte ICP-AES tekniği kullanılarak hazırlanan standartların değerleri karşılaştırılmıştır. Fakat üç metalin beklenen kantitatif limit olan 2mg kg^{-1} değerini aştığı görülmüştür. Ölçülen şiddet ve eklenen metal konsantrasyonu arasındaki doğrusal korelasyon katsayısının karesi Mn için 0,994; Fe için 0,950 ve Cu için 0,932 olarak hesaplanmıştır. Fe ve Cu oranları matriste homojen olarak dağılmadığı düşünülerek beklenen değere yaklaşmadığını gözlemlemişlerdir. *Anderson ve Olin* [121]; XRF spektrometresinde, değiştirilmiş standart ekleme yöntemiyle tek elementlerin tanımlanmasını sağlamışlardır. Standart ilave örneklerinin sönümlenme özellikleri, standart artan miktarları ile birlikte modifiye olarak azalan miktarlarda eklenmesi ile sabit tutulur. Böylelikle normal standart ekleme yönteminde oluşan doğrusal olmayan eğri, doğrusal bir eğri olarak elde edilmiş olacaktır ve doğrusal regresyon analit konsantrasyonunu belirlemede kullanılabilir. Çalışmada, çimentodaki demir ve çelikten gelen uçucu küldeki çinko oranı bu yöntemle tanımlanmıştır. Elde edilen sonuçlar, ICP-AES ile karşılaştırılmıştır.

XRF spektrometresinde kalibrasyon uygulamalarına ve matris etkisini azaltmaya yönelik literatür çalışmalarında ise; *An et al.* [122]; yaptıkları çalışmada, topraktaki florin miktarının kantitatif olarak WDXRF spektrometresi ile analiz edilebileceğini göstermişlerdir. Florin kaynağı olarak çeşitli konsantrasyonlarıyla CF_2 kullanılarak; SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , and CaO içeren toprak matrisleri hazırlanmıştır. Yüksek demir içeriği standart numunelerinin flor yoğunluklarının; önemli ölçüde düşük demir içeriğine sahip olanlara göre arttığı gözlemlenmiştir. F- $K\alpha$ ve F- $L\alpha$ doğruları arasındaki yakınlıktan dolayı, florin background şiddetinin yüksek demir içeriğiyle birlikte arttığını belirlemişlerdir. Florin analizindeki demirin çakışma etkisini telafi etmek için; düzeltme faktörü (CF) (0.0045) standart numunedeki demir miktarı ve 43.174° Bragg açısındaki ölçülen X ışını şiddeti arasındaki eğim oranından türetilmiştir. Böylelikle kesin sonuçlar alındığı ifade edilmiştir. *Sitko et al.* [123]; sideritin kimyasal kompozisyonunu, katı bir siderit numunesinde kalsit ve kuvarsdan

ayırarak doğru bir şekilde tanımlamak için; asidik asitte seçici çözünme yöntemi uygulamışlardır. Ayrıışan siderit çözeltisi zar bir filtre üzerine pipet yardımıyla eklenmiştir; Mg, Ca, Mn ve Fe WDXRF yöntemiyle tanımlanmıştır. Kalibrasyon, on bir adet sertifikalı referans malzemeler yardımıyla gerçekleştirilmiştir. Matris etkisi, orta kalınlıktaki numuneler için kantitatif yöntemlerden biri olan ampirik katsayılı model kullanılarak düzeltilmiştir. *Jastrzebska et al.* [124]; WDXRF spektroskopik tekniyle matris etkisini standart referans malzemesi kullanarak azaltıp; genetiğiyle oynanmış ve genetiğiyle oynanmamış yiyeceklerin (fosforca zengin yiyecekler; soya bifteği, soya eti,soya pudingi, soya sütü, eritilmiş ve kır peyniri) içerisindeki fosfor miktarını tanımlamışlardır. BCR176, SRM2690 ve ASCRM-010 standart külleri kullanılarak, X ışınlarının ölçüm kalibrasyonu harici bir standart metotla gerçekleştirilmiştir. Böylece, WDXRF yönteminden kaynaklanan matris etkisi azaltılmıştır. Alınan sonuçların doğruluğu ve kesinliği standart molibden mavi yöntemiyle karşılaştırılmıştır. *Parus et al.* [125]; WDXRF spektrometresini kullanarak kömür ve kül örneklerindeki karbon konsantrasyonlarını tanımlamışlardır. Matris etkisinin borik asitle seyreltilmiş ve seyreltilmemiş numunelerdeki durumunu ve iki numune arasındaki bağıl standart sapmaları gözlemlemişlerdir. Yanma yöntemine göre WDXRF yöntemiyle yapılan bu analizin çok daha kısa zamanda gerçekleştiğini vurgulamışlardır.

Son olarak XRF spektroskopik yönteminde kantitatif analiz için plastik standart referans malzeme üretime yönelik bir literatür çalışmasında; *Mans et al.* [126]; “Belirli tehlikeli maddelerin kullanım kısıtlamaları” ve “Elektrik ve Elektronik donanım Atıkları” yönergelerine göre, içeriğinde granül veya katı bir yapı şeklinde Br, Cd, Cr, Hg ve Pb elementleri bulunan akronitril-butadien-stiren termoplastik standart malzemelerini üretmişlerdir. Yönetmeliklere göre, düşük tane boyutuna sahip ve migrasyon eğilimi en az olan kimyasallar matrise eklenmek üzere seçilmiştir. Eklenen elementlerle birlikte, ABS granülleri ekstrüzyon ile uygun dağıtıcıyla birlikte homojen bir şekilde birkaç kez ekstrüze edilerek hazırlanmıştır. ABS kalıp (38 mm’lik çaplı, 25 mm yükseklikte disk) malzemeleri de, özel enjeksiyon kalıplama yöntemiyle üretilmiştir. Enjeksiyon kalıplama yöntemi sayesinde, çekilme ve disklerde oluşabilecek hava kabarcıkları elimine edildiği gözlemlenmiştir. Ekstrüzyon prosesi boyunca, kısmen de olsa eklenen elementlerin kayıpları söz konusu olduğunda, ICP-AES yöntemiyle karşılaştırılması yapılmıştır. Sonuç olarak, bu yönetmeliklere uygun

Üretilen ABS malzemesinin, XRF'te matris etkisini elimine etmek için geliştirilen matematiksel programlarla yapılan kalibrasyon yöntemiyle ölçümün verimli bir Şekilde gerçekleştiği gözlemlenmiştir.



3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1 Numune Hazırlanması

Yarı kantitatif (SQX) olarak analizi yapılacak farklı sektörlere ait HDPE ve PP gıda ambalajı malzemelerinden, 40 mm çapa sahip numune tutuculara yerleştirilmek üzere bulk numuneler hazırlanmıştır. Numuneler daha sonra WDXRF spektrometresi için tasarlanan bu numune tutuculara konulmuştur (Şekil 3.1).



Şekil 3.1 WDXRF spektrometresinde analizleri için hazırlanan HDPE ve PP numuneleri

Hazırlanan bu numuneler daha sonra analizi yapılacak olan Rigaku Supermini200 model, WDXRF spektrometresine yerleştirilmiştir (Şekil 3.2).



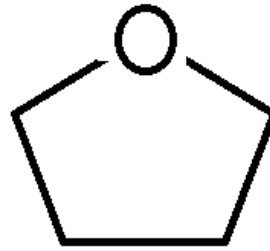
Şekil 3.2 Rigaku Supermini200 model WDXRF spektrometresi [127]

3.1.1 Standart ekleme yöntemi

Kantitatif analizi yapılacak olan numuneler için öncelikle standart numune takımlarının mevcut olması gerekmektedir. Literatürden elde edilen bilgiler göz önünde bulundurularak; bu çalışma için, gıda ambalajı yönetmeliklerine uygun olacak şekilde ihtiyaç duyulan standart numune takımı hazırlamada standart ekleme yöntemi uygun görülmüştür. Yarı kantitatif olarak analizini gerçekleştirilen HDPE ve PP gıda ambalajı malzemeleri için, laboratuvar koşullarında mevcut imkanlarla bu yöntemin

uygulanması pek mümkün olmadığından dolayı; gıda sektöründe yoğun olarak kullanılan diğer bir plastik malzeme PS için standart numune takımı hazırlanmasına karar verildi.

PS gıda ambalajı malzemesi için tetrahidrofuran (THF) çözücüsü kullanılarak, ağır metallerin matrise eklenmesi kolaylaştırılmıştır. THF, sentezlenebilen organik bir bileşiktir (Şekil 3.3). Oda sıcaklığında, eterimsi bir kokuyla birlikte renksiz bir sıvıdır. Oldukça polar olup, su ile serbestçe karışabilmektedir [128]. Bunlara ek olarak, yüksek uçuculuğu ve saflığı sayesinde herhangi bir kalıntı bırakmadan kolaylıkla çözücüyü uzaklaştırmaktadır [129].



Şekil 3.3 THF yapısı

WDXRF spektrometresinde ölçülecek olan bu standart numunelerin kalınlığının belirlenmesi ve 40 mm çapa sahip bu numune tutuculara yerleştirilmesini öngörebilmek için; örnek bir PS malzemesi ön bir çalışmayla herhangi bir katkı eklenmeden hazırlandı. Bir gıda ambalajı sektörüne ait olan PS bulk malzemesi, kırılarak petri kabında 0,748 gr olarak ölçüldü (Şekil 3.4).



Şekil 3.4 Tartılan 0,748 gr'lık PS numune örneği

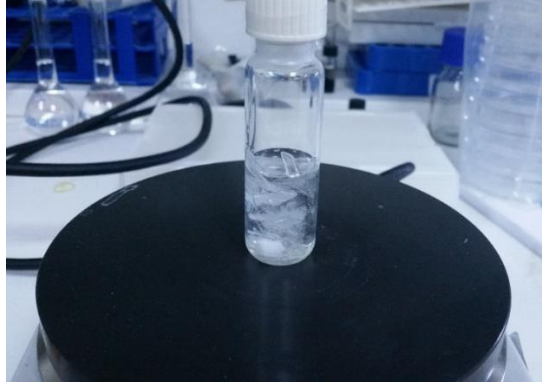
Daha sonra bu parçalar, küçük şişelere konup 7,5 ml THF eklenerek manyetik karıştırıcıda bekletildi. Yaklaşık 20 dakika sonra, iyice çözündüğü anlaşılan çözeltiye

0,748 gr PS eklendi ve yine manyetik karıştırıcıda çözünmesi beklendi. 45 dk sonra çözünen numuneye bir 0,748 gr daha PS eklenip, manyetik karıştırıcıya yerleştirildi. Bir saat sonra iyice çözünen numune, manyetik karıştırıcıdan alınıp çözücünün tamamen uçması için yaklaşık bir gün çeker ocakta oda sıcaklığında bekletildi. Bu koşulda üretilen katkısız PS malzemesi, WDXRF spektrometresindeki ölçümler için gayet uygun görüldü. Hazırlanan bu örnek numune baz alınarak, standart numune takımı için PS plastik malzemeleri oluşturulmasına karar verildi. TGK GTEPM’de gıda ile temas eden malzemeler için; miktar sınırları önemli olan Fe ve Zn metalleri, bu çalışma için belirlendi. Hem Fe katkılı hem de Zn katkılı numuneler hazırlanacağından dolayı, eklenecek oran ve miktarlar Çizelge 3.1’de gösterilmiştir.

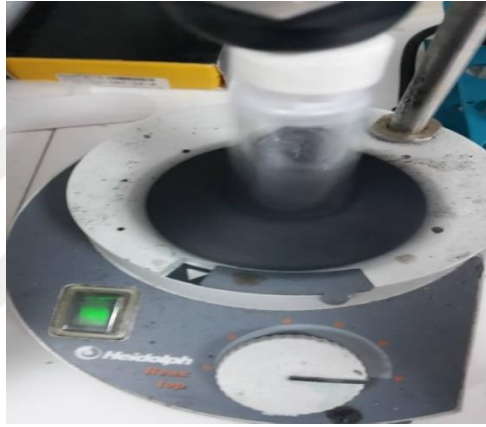
Çizelge 3.1 Hazırlanan PS plastik numunelerine eklenen Fe ve Zn miktarları

Eklenen Metallerin Yüzde Oranları	Fe (gr)	Zn (gr)
%1	0,02244	0,02244
%2	0,04488	0,04488
%3	0,06732	0,06732
%4	0,08976	0,08976
%5	0,1122	0,1122
%6	0,13464	0,13464
%7	0,15708	0,15708
%8	0,17952	0,17952
%9	0,20196	0,20196
%10	0,2244	0,2244

%1’lik Fe katkılı PS hazırlanması için, daha önce örnek olarak hazırlanan PS numunesinde olduğu gibi ilk etapta; 0,748 gr PS gıda bulk parçaları tartılıp 7,5 ml THF eklendi ve bir manyetik karıştırıcıda 750 rpm hızda karışması beklendi (Şekil 3.5). Yaklaşık 20 dk sonra iyice çözüldüğü görülen numuneye 0,748 gr PS eklenip; 50 dk boyunca manyetik karıştırıcıda tekrar iyi bir şekilde çözünmesi beklendi. Çözünen numuneye son olarak 0, 748 gr PS eklendi. Bir saat sonra iyi bir şekilde çözünen numune, toplam 2,244 gr’lık matris çözeltisi için 0,02242 gr Fe metali ile katkılılandırıldı. Çözünen PS parçalarıyla Fe metalinin homojen olarak karışması için titreşimli bir karıştırıcıda yaklaşık yirmi dakika tutuldu (Şekil 3.6).



Şekil 3.5 Manyetik karıştırıcıda çözünen PS numune örneği



Şekil 3.6 Titreşimli karıştırıcıda Fe ile katkılandırılmış PS numune örneği

Daha sonra, WDXRF spektrometresindeki numune tutuculara uygun olan bir kalıba döküldü ve oda sıcaklığında çeker ocakta bir gün boyunca bekletildi (Şekil 3.7).



Şekil 3.7 Fe katkılı PS standart numune takımı örneği

Diğer hazırlanan 19 adet numune için de Çizelge 3.1’de gösterilen eklenme miktarlarının farklılığı haricinde, aynı işlem uygulanmıştır. Bu şekilde üretilen 10’ar tane Fe ve 10’ar tane Zn katkılı olmak üzere gıda ile temas eden malzemelere yönelik toplam 20 adet PS standart numune takımı; kantitatif olarak ölçülmek üzere, WDXRF

spektrometresine yerleştirilmiştir (Şekil 3.8).



Şekil 3.8 Fe katkılı PS standart numune takımının WDXRF spektrometresine yerleştirilmesi

3.2 HDPE ve PP Gıda Ambalajı Numuneleri için Ölçüm Koşulları

Yarı kantitatif olarak analiz edilecek HDPE ve PP gıda ambalajı numuneleri için WDXRF spektrometresinde, ZSX yazılımı vasıtasıyla; çalışmaya uygun olarak çeşitli parametreler girildi. Her numune için, seçilen ağır metaller; TGK GTEPM, AEEE/AAK, BfR ve TS EN 71-3 düzenlemeleri dikkate alınarak seçildi. TGK GTEPM dışında seçilen metaller; ileriki aşamalarda kantitatif analizler yapılabileceği öngörülerek, PE ve PP standart numune takımı hazırlanması düşünüldüğü için bu elementler de sisteme eklenmiştir. Sistemde özel olarak seçilen elementler, koyu renkle Çizelge 3.2’de belirtilmiştir. Ba, Cu, Zn ve Fe; TGK GTEPM için miktarı sınırlandırılan ve dikkat edilmesi gereken elementlerdir. Hg, Pb, Cd; AEEE/AAK için seçilen elementlerdir. Bu yönetmelikteki limit Hg, Cr, Pb ve Br için 1000 ppm, Cd için 100 ppm olarak bildirilmektedir [130]. BfR değerlerinde de polietilen ve polipropilen için kalıntılardan gelen metallerin son üründe 10 ppm Cr, 20 ppm Vanadyum (V), 100 ppm Zirkonyum (Zr) ve 100 ppm Hafniyum (Hf) olarak belirtilmektedir [131, 132]. As ise TS EN 71-3 için seçilen elementlerdir [133]. Normalde Li elementi de TGK GTEPM için sınırlandırılan bir elementtir. Fakat ölçümü gerçekleştirecek olan WDXRF spektrometresinin ölçüm aralığı, flordan uranyuma kadar olduğu için bu element sistemde seçilmemiştir. Ayrıca bir diğer önemli element olan Mn’nın, sınırlandırılan konsantrasyon değeri çok düşük olduğu için; bu yüzden analizinin verimli yapılamayacağı hesaba katılarak bu element de sisteme girilmemiştir. Her bir numunenin analizi, kristallerin tarama yapılırken; elementlerin atom numaralarına göre değişiminden dolayı yaklaşık olarak 26 dakika sürmüştür. Analizler vakum ortamında, gerçekleştirilmiştir. SQX hesaplamalarının doğrulanması için, polietilen

gıda ambalaj numuneleri için balans bileşen PE; polipropilen gıda ambalajı numuneleri için de balans bileşen PP olarak sistemde seçilmiştir. Analizi yapılan HDPE ve PS gıda ambalajı malzemelerinin WDXRF spektrometresinde ölçüm koşulları, her bir element için Çizelge 3.2’de gösterilmektedir.

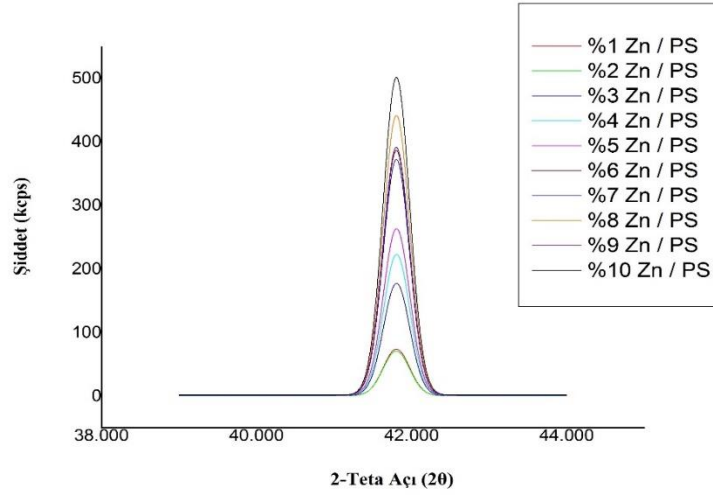
Çizelge 3.2 Analizi yapılan HDPE ve PS gıda ambalajı malzemelerinin WDXRF spektrometresinde ölçüm koşulları

ELEMENT	IŞIMA	SLİT	KRİSTAL	DEDEKTÖR	PHA
F	K α	Std	RX25	PC	100-250
Na	K α	Std	RX25	PC	100-250
Mg	K α	Std	RX25	PC	100-250
Al	K α	Std	PET	PC	100-300
Si	K α	Std	PET	PC	100-300
P	K α	Std	PET	PC	100-300
S	K α	Std	PET	PC	100-300
Cl	K α	Std	PET	PC	100-300
K	K α	Std	PET	PC	100-300
Ca	K α	Std	PET	PC	100-300
V	K α	Std	LiF(200)	SC	100-275
Cr	K α	Std	LiF(200)	SC	100-275
Fe	K α	Std	LiF(200)	SC	100-275
Ni	K α	Std	LiF(200)	SC	100-275
Cu	K α	Std	LiF(200)	SC	100-275
As	K α	Std	LiF(200)	SC	100-275
Zn	K α	Std	LiF(200)	SC	100-275
Zr	K α	Std	LiF(200)	SC	100-275
Cd	K α	Std	LiF(200)	SC	100-275
Sb	K α	Std	LiF(200)	SC	100-275
Ba	L α	Std	LiF(200)	SC	100-275
Hf	L α	Std	LiF(200)	SC	100-275
Hg	L α	Std	LiF(200)	SC	100-275
Pb	L α	Std	LiF(200)	SC	100-275

3.3 Zn ve Fe Katkılı PS Standart Numune Takımlarının Analizi

Hazırlanan standart numune takımlarının, WDXRF spektrometresi için tanıtımı ve kalibrasyonu ZSX yazılım programı vasıtasıyla yapılmıştır. Çizelge 3.1’de gösterilen metal katkıları her iki numune takımı için sisteme girildi. Hem Zn katkılı hem de Fe katkılı numuneler için balans element PP seçildi. Standart numune takımları, standart ekleme yöntemiyle hazırlandığı için; empirik kalibrasyon method ZSX yazılımında kullanıldı. Zn katkılı PS standart numunelerinin ölçümleri; vakum ortamında sistemde LiF kristali kullanılarak gerçekleştirildi. Analizi yapılan Zn katkılı PS standart numunelerinin; şiddete karşılık 2 θ grafiğinde Zn pikleri çizilmiştir (Şekil 3.9). Zn

elementi $2\theta = 41,78^\circ$ 'de bir pik oluşturmaktadır.



Şekil 3.9 Zn katkılı PS standart numunelerinde oluşan Zn piklerinin gösterimi

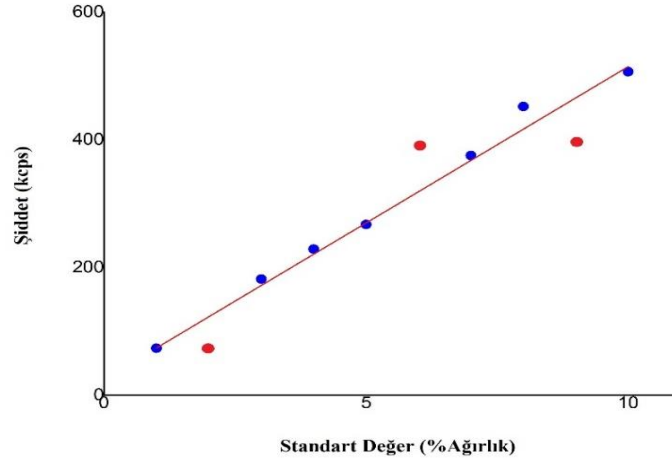
Hazırlanan Zn katkılı PS standart numune takımlarının ölçümü tamamlandıktan sonra; her bir numunenin kalibrasyon eğrisi ZSX yazılımı vasıtasıyla hesaplanıp, çizilmiştir (Şekil 3.10). Kalibrasyon eğrisi eklenen Zn katkı oranlarına karşı şiddet grafiğiyle oluşturulmuştur. Standart ekleme yöntemi kullanıldığı için; kantitatif faktör, X-ışını şiddeti ve konsantrasyon değişimine göre hesaplanmaktadır. Kalibrasyon eğrisinin doğruluğu regresyon analizi ile hesaplanmaktadır. Bu analize göre, eklediğimiz standart değerler (% ağırlık-C, X eksen) bağımsız değişken iken, konsantrasyonlara göre oluşan şiddet(I, Y eksen) ise bağımlı değişkendir. Kalibrasyon eğrisi, şu denklemlerle oluşturulur (Formül 3.1):

$$I = mC + m_0 \quad (3.1)$$

I, konsantrasyonlara karşı oluşan şiddeti; C eklenen konsantrasyonu m doğrunun eğimini m_0 ise C'nin değeri 0 olduğunda şiddetin alacağı şiddetin alacağı değer olup ayrıca oluşan eksenin kesme noktasıdır. Eğrinin mükemmel bir korelasyon göstermesi için r ile gösterilen regresyon katsayısının 1'e yakın olması gerekmektedir. Bu katsayı ise, şu eşitlikle hesaplanmaktadır (Formül 3.2) [134]:

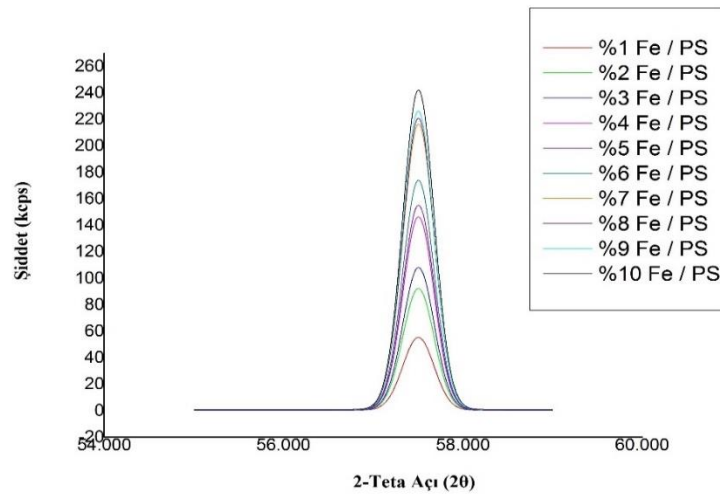
$$r = \frac{n(\sum XY) - (\sum X)(\sum Y)}{\sqrt{[n(\sum X^2) - (\sum x)^2][n(\sum Y^2) - (\sum Y)^2]}} \quad (3.2)$$

Mavi noktalar kalibrasyon eğrisine yakın değerleri göstermektedir (Şekil 3.10). Kırmızı ile gösterilen noktalar ise kalibrasyon eğrisine yaklaştırılmak istenen değerlerdir. Kırmızı nokta ile gösterilen değerler; doğrudan uzak oldukları için, sistemden çıkarılıp düzeltilmesiyle birlikte; kalibrasyon eğrisinin hesaplanan r değeri 0,9959 olarak tespit edilmiştir.



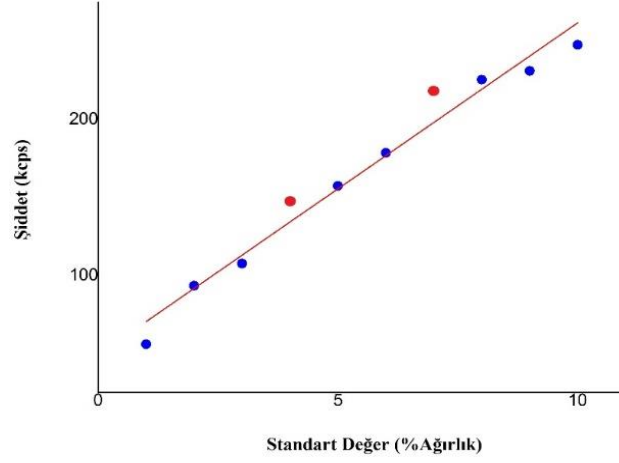
Şekil 3.10 Zn katkılı PS standart numune takımlarının kalibrasyon eğrisi

Fe katkılı PS standart numunelerinin analizleri vakum ortamında, sistemde LiF kristali kullanılarak yapılmıştır. Analizleri gerçekleştirilen bu numunelerin, şiddete karşılık 2θ grafiğinde Fe pikleri çizilmiştir (Şekil 3.11). Fe elementi, $2\theta = 57.5^\circ$ 'de bir pik oluşturmaktadır.



Şekil 3.11 Fe katkılı PS standart numunelerinde oluşan Fe piklerinin gösterimi

Fe katkılı PS standart numuneleri için analizlerinden sonra kalibrasyon eğrisi oluşturulmuştur (Şekil 3.12). Kalibrasyon eğrisi eklenen Fe katkı oranlarına karşı şiddet grafiğiyle oluşturulmuştur. Mavi noktalar kalibrasyon eğrisine yakın değerleri göstermektedir. Kırmızı ile gösterilen noktalar ise kalibrasyon eğrisine yaklaştırılmak istenen değerlerdir. Bu değerlerin sistemden silinmesiyle birlikte; kalibrasyon eğrisinin hesaplanan r değeri 0,9936 olarak tespit edilmiştir (Formül 3.2).



Şekil 3.12 Fe katkılı PS standart numune takımlarının kalibrasyon eğrisi

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

4.1 HDPE ve PP Gıda Ambalajı Numunelerinin Yarı Kantitatif (SQX) Sonuçları

Farklı sektörlerden alınmış HDPE ve PP gıda ambalajlarının, WDXRF spektrometresinde yarı kantitatif olarak çoklu ölçümleri alınmıştır. Bu ölçümlerin herbirinin ortalamaları ve standart sapmaları hesaplanıp çizelge hâline getirilmiştir.

4.1.1 HDPE gıda ambalajı numunelerinin SQX sonuçları

1.gıda sektörüne ait HDPE gıda ambalajı numunelerinin, WDXRF spektrometresinde yarı kantitatif olarak çoklu analizleri yapılmıştır. Bu analizlerin sonuçları Çizelge 4.1’de gösterilmiştir. PE oranı balans olarak hesaplanıp; Na, Si, S, Cl ve K miktarları göze çarpmaktadır. Bunlar, TGK GTEPM tarafından izin verilen 24 element arasında olduğu için; bu sektördeki numunelerin herhangi bir problem teşkil etmeyeceği düşünülmektedir.

Çizelge 4.1 Sektör 1’e ait bir HDPE gıda ambalajı malzemesinde, çoklu analizlerinden elde edilen SQX sonuçlarının ortalaması ve standart sapması

Element	1.	1.	2.	2.	3.	3.
	Numune Ortalama (%)	Numune Standart Sapma	Numune Ortalama (%)	Numune Standart Sapma	Numune Ortalama (%)	Numune Standart Sapma
Na	0,0282	0,00534	0,0244	0,006451	0,038	0,006296
Si	0,0270	0,00273	0,0259	0,001253	0,027	0,001705
S	0,0263	0,01605	0,0154	0,008554	0,027	0,016001
Cl	0,0057	0,00070	0,0039	0,000153	0,007	0,000305
K	0,0246	0,00189	0,0212	0,000862	0,024	0,000251
PE (Balans)	99,882	0,00945	99,906	0,014177	99,871	0,018083

Bir diğer sektöre ait HDPE gıda ambalajı numuneleri, Çizelge 4.2’de gösterilmiştir. PE balans olmak üzere yine aynı şekilde TGK GTEPM tarafından izin verilen; Na, Si, P, S, K elementleri numunelerde mevcuttur. 1. sektörden farklı olarak Fe miktarı göze çarpmaktadır. TGK GTEPM’de belirlenmiş olan 48 mg/kg sınırını aşmadığından dolayı, gözlenen bu Fe miktarı önemsizdir.

Çizelge 4.2 Sektör 2’ e ait bir HDPE gıda ambalajı malzemesinde, çoklu analizlerinden elde edilen SQX sonuçlarının ortalaması ve standart sapması

Element	1. Numune Ortalama (%)	1. Numune Standart Sapma	2. Numune Ortalama (%)	2. Numune Standart Sapma
Na	0,0183	0,010657	0,0356	0,000902
Si	0,0135	0,002307	0,0156	0,001044
P	0,0053	0,001058	0,0056	0,000971
S	0,0311	0,014389	0,0266	0,014282
Cl	0,0024	0,000404	0,0057	0,000458
K	0,0242	0,002873	0,0246	0,001345
Fe	0,0039	0,000666	0,0041	0,000400
PE (Balans)	99,901	0,012342	99,879	0,011136

3. sektöre ait bir HDPE gıda ambalajı numunelerinin ölçüm sonuçları ise Çizelge 4.3’ te gösterilmektedir. PE balans olmak üzere; sonuçlarda gözlemlenen Si, P, S, Cl, K izin verilen elementlerdendir. Diğer iki sektörden ve üçüncü sektöre ait ilk iki numunenin sonuçlarından farklı olarak; üçüncü numunenin çoklu analizlerinde, Ti ve Fe miktarlarına rastlanmaktadır. Bu numune renkli bir numune olup, içeriğinde renklendirici olarak titanyum oksit veya demir oksit kullanıldığı düşünülmüştür. Ti da TGK GTEPM’ de izin verilen 24 adet element içerisindedir. Fe miktarı ise belirlenen sınırın altında olduğundan bu sektör için de sonuçlar ihmal edilmektedir.

Çizelge 4.3 Sektör 3’ e ait bir HDPE gıda ambalajı malzemesinde, çoklu analizlerinden elde edilen SQX sonuçlarının ortalaması ve standart sapması

Element	1. Numune Ortalama (%)	1. Numune Standart Sapma	2. Numune Ortalama (%)	2. Numune Standart Sapma	3. Numune Ortalama (%)	3. Numune Standart Sapma
Si	0,0235	0,001361	0,0089	0,002052	0,0086	0,001007
P	0,0043	0,000321	0,0030	0,001818	0,0026	0,001504
S	0,0115	0,005411	0,0113	0,005452	0,0140	0,007000
Cl	0,0015	0,000458	0,0014	0,000115	0,0022	0,000404
K	0,0183	0,001652	0,0186	0,000723	0,0199	0,001600
Ti	-	-	-	-	0,0447	0,002146
Fe	-	-	-	-	0,0043	0,000737
PE (Balans)	99,920	0,014503	99,950	0	99,810	0,013892

4. sektöre ait HDPE gıda ambalaj numunesinin çoklu ölçüm sonuçları çizelge 4.4'te gösterilmiştir. PE balans olmak üzere; Na, Al, Si, S, Cl ve K yönetmeliklere göre kullanılmasına izin verilen elementlerdendir. Bu sektöre ait numunede de Fe elementi dikkatleri çekmektedir. TGK GTEPM için sınırı aşmadığından dolayı, ilk üç sektörde olduğu gibi dikkate alınmamaktadır.

Çizelge 4.4 Sektör 4'e ait bir HDPE gıda ambalajı malzemesinde, çoklu analizlerinden elde edilen SQX sonuçlarının ortalaması ve standart sapması

Element	Numune Ortalaması (%)	Standart Sapması
Na	0,02085	0,000919
Al	0,00440	0,000849
Si	0,02710	0,000361
S	0,02270	0,012114
Cl	0,00260	0,000346
K	0,02360	0,001375
Fe	0,00400	0,001039
PE (Balans)	99,8940	0,022942

Sektör 5'e ait bir HDPE gıda ambalajı numunelerinin çoklu analiz sonuçları, Çizelge 4.5'te gösterilmektedir. Na, Mg, Al, Si, S, Cl ve K; TGK GTEPM'de izin verilen 24 elementtendir. Diğer sektörlerden farklı olarak Ca ve Cr bu analiz sonuçlarında göze çarpmaktadır. Ca elementi; miktarsal olarak kullanımına herhangi bir kısıtlama getirilmeyen yirmi dört elementten biri olduğu için, bu sektör kullanımı düşünülerek sonuçları ihmal edilmektedir. Dayanım arttırıcı ya da pekiştirici katkı olarak maliyeti düşürmek amacıyla, ilave edildiği düşünülmektedir.

Bir diğer göze çarpan element Cr da, BfR standartları için önemsenen ağır metallere biridir. Fakat aynı sektöre ait diğer numunenin ölçümlerinde; böyle bir elemente rastlanmadığı için, cihazın mekanizmasına ait ya da ölçüm sırasında kaynaklanan tüp gücüne bağlı olduğu düşünülen bir hata olarak bakılmıştır. Fe miktarı da, TGK GTEPM'e göre belirlenen sınırı aşmadığı için bu sektöre ait sonuçları önemsenmemektedir.

Çizelge 4.5 Sektör 5'e ait bir HDPE gıda ambalajı malzemesinde, çoklu analizlerinden elde edilen SQX sonuçlarının ortalaması ve standart sapması

Element	1. Numune Ortalama (%)	1. Numune Standart Sapma	2. Numune Ortalama (%)	2. Numune Standart Sapma
Na	0,0314	0,00147986	0,0220	0,013922045
Mg	0,0054	0,00090185	0,0040	0,002516611
Al	0,0080	0,00462853	0,0076	0,000776745
Si	0,0060	0,00353412	0,0084	0,000986577
S	0,0090	0,0023516	0,0071	0,003104835
Cl	0,0113	0,00083267	0,0086	0,000907377
K	0,0249	0,00236925	0,0216	0,002214347
Ca	0,0225	0,00119304	0,0124	0,001703917
Cr	0,0042	0,00073711	-	-
Fe	0,0039	0,00115326	0,0037	0,000400000
PE (Balans)	99,873	0,00750555	99,904	0,015275252

4.1.2 PP Gıda Ambalajı Numunelerinin SQX Sonuçları

Bütün sektörlere ait ölçümlerde, PP balans olarak alınıp; SQX analizleri gerçekleştirilmiştir. 1. sektöre ait PP gıda ambalaj numunelerinin çoklu ölçümleri Çizelge 4.6'da gösterilmiştir. TGK GTEPM'de izin verilen elementlerin dışında; Ca elementi mevcuttur. Fakat sadece 1. sektörde değil, analizi yapılan diğer tüm sektörlere ait numunelerde de Ca elementi göze çarpmaktadır. İlk dört sektörün Ca oranları birbirine yakinken son sektörde Çizelge 4.10'a bakıldığında Ca oranının çok yüksek olduğu görülmektedir. TGK GTEPM için, Ca oranında herhangi bir sınırlandırılma getirilmediği için önemsenecek bir durum mevcut değildir. Sadece bu oranın kullanımının; diğer sektörlerden daha yoğun olması, bu sektöre ait PP gıda ambalajı malzemelerinin dayanımını düşürmesi muhtemel bir durumdur. Ayrıca son sektörde dikkat çeken diğer bir element ise Zn miktarıdır. TGK GTEPM'e göre 25 mg/kg olan Zn sınırının, bu analiz sonuçlarına göre aşıldığı gözlemlenmiştir. Zn elementinin, bu sektör için kullanılan renklendirici katkılardan dolayı geldiği düşünülmektedir.

Çizelge 4.7, Çizelge 4.8 ve Çizelge 4.10'daki analiz sonuçlarına bakıldığında; bu sektörlere ait numunelerde Ti elementinin mevcut olduğu görülmüştür. Daha önce de bahsedildiği gibi, Ti element miktarı için de herhangi bir sınırlandırma yoktur. Kullanılmasına izin verilen 24 element içerisinde yer almaktadır. Sektörler arasında miktarsal olarak karşılaştırma yapıldığında; 2. sektöre ait numunelerdeki Ti miktarının, içeriğinde Ti barındıran diğer sektörlere göre daha az miktarda olduğu

görülmüştür. Bu da sektörler arası ambalaj uygulamalarının farklı olduğunu gösterir. Ti element varlığının, kullanılan renklendiricilerden dolayı yapıda görüldüğü düşünülmektedir.

Çizelge 4.6 ve Çizelge 4.7'e bakıldığında; sektör 1 ve sektör 2'ye ait numunelerde Fe elementi görülmüştür. İlk sektörde, TGK GTEPM için miktar sınırını aşmadığından dolayı, sonuçları önemsizdir. Fakat ikinci sektörde 48mg/kg sınırına yaklaşık değerler gözlemlenmiştir. Yoğun bir şekilde Fe miktarının göze çarpması; bu sektöre ait numunelerde renklendirici olarak, demir oksitini fazla kullanıldığını düşündürmektedir.

Beş sektörde analiz sonucu mevcut olduğu görülen diğer elementler, TGK GTEPM'de izin verilen 24 elementin içinde olduğu için göz ardı edilmektedirler.

Çizelge 4.6 Sektör 1'e ait bir PP gıda ambalajı malzemesinin, çoklu analizlerinden elde edilen SQX sonuçlarının ortalaması ve standart sapması

Element	1. Numune Ortalama (%)	1. Numune Standart Sapma	2. Numune Ortalama (%)	2. Numune Standart Sapma	3. Numune Ortalama (%)	3. Numune Standart Sapma	4. Numune Ortalama (%)	4. Numune Standart Sapma
Na	0,03550	0	0,03570	0,00197990	0,01015	0,00063640	-	-
Al	0,00640	0,001272792	0,00675	0,00063640	0,00680	0,00056569	0,00880	0,00042430
Si	0,00335	0,000919239	0,00235	0,00035355	0,00190	0,00028284	0,00200	-
P	0,00325	0,000070710	0,00380	0,00014142	0,00345	0,00049497	0,00345	0,00007071
S	0,01340	0,002969848	0,00625	0,00289914	0,00545	0,00360624	0,00520	0,00325270
Cl	0,00620	0,000141421	0,00520	0	0,00290	0,00028284	0,00300	0,00042430
K	0,01495	0,002050610	0,01745	0,00106066	0,01520	0,00098995	0,01615	0,00007071
Ca	0,00445	0,000919239	0,00460	0,00127279	0,00500	0,00014142	0,00505	0,00106070
Fe	0,00270	0	0,00220	0	0,00290	-	0,00255	0,00063640
PP (Balans)	99,9070	0,005656854	99,9150	0,00212132	99,9460	0,00424264	99,9500	0

Çizelge 4.7 Sektör 2'e ait bir PP gıda ambalajı malzemesinin, çoklu analizlerinden elde edilen SQX sonuçlarının ortalaması ve standart sapması

Element	1. Numune Ortalama (%)	1. Numune Standart Sapma	2. Numune Ortalama (%)	2. Numune Standart Sapma	3. Numune Ortalama (%)	3. Numune Standart Sapma	4. Numune Ortalama (%)	4. Numune Standart Sapma
Na	0,02100	0,00311127	0,02300	0,0082024	0,02560	0,0004243	0,06915	0,0860549
Mg	0,15915	0,00714178	0,15865	0,0012021	0,13635	0,0055861	0,14220	0,1005506
Al	0,01960	0,00212132	0,01880	0,0011314	0,01790	0,0014142	0,01535	0,0017678
Si	0,19240	0,00240416	0,18800	0,0060811	0,18545	0,0062933	0,18885	0,0009192
P	0,00585	0,00091924	0,00585	0,0004950	0,00560	0,0007071	0,00505	0,0000700
S	0,00480	0,00212132	0,00635	0,0026163	0,00485	0,0026163	0,00520	0,0022627
Cl	0,00360	0,00014142	0,00490	0,0007071	0,00430	0	0,00270	0,0004243
K	0,01530	0	0,01570	0,0002828	0,01725	0,0009192	0,01605	0,0023335
Ca	0,35320	0,00056569	0,37405	0,0047376	0,32925	0,0048790	0,30795	0,0002121
Ti	0,36235	0,00671751	0,38610	0,0162635	0,30980	0,0004243	0,29070	0,0063640
Fe	0,00475	0,00063640	0,00475	0,0003536	0,00505	0,0009192	0,00430	0,0005657
PP (Balans)	98,8410	0,01272792	98,8020	0,0537401	98,9580	0,0035355	98,9520	0,0240416

Çizelge 4.8 Sektör 3'e ait bir PP gıda ambalajı malzemesinin, çoklu analizlerinden elde edilen SQX sonuçlarının ortalaması ve standart sapması

Element	1. Numune Ortalama (%)	1. Numune Standart Sapma	2. Numune Ortalama (%)	2. Numune Standart Sapma	3. Numune Ortalama (%)	3. Numune Standart Sapma	4. Numune Ortalama (%)	4. Numune Standart Sapma
Na	0,01200	0,00848530	0,00760	0,0053740	0,01900	0,0024042	0,01320	0,00933380
Mg	0,01180	0,00042430	0,01155	0,0003536	0,01330	0,0031113	0,01445	0,00148490
Al	0,01435	0,00205060	0,01395	0,0006364	0,01415	0,0003536	0,01360	0,00084850
Si	0,01525	0,00021210	0,01560	0	0,01745	0,0003536	0,01615	0,00134350
P	0,00475	0,00007071	0,00410	0,0002828	0,00470	0	0,00365	0,00035360
S	0,00360	0,00183850	0,00255	0,0009192	0,00270	0,0014142	0,00295	0,00162630
Cl	0,00460	0,00056570	0,00370	0	0,00400	0,0002828	0,00365	0,00007071
K	0,01365	0,00148490	0,01570	0,0008485	0,01545	0,0010607	0,01545	0,00106070
Ca	0,61110	0,00098990	0,60120	0,0033941	0,58140	0,0035355	0,57920	0,00664680
Ti	0,71045	0,00304060	0,70240	0,0057983	0,68705	0,0012021	0,66440	0,01244510
PP (Balans)	98,5980	0,00353550	98,6210	0,0070711	98,6400	0,0014142	98,6730	0,01484920

Çizelge 4.9 Sektör 4'e ait bir PP gıda ambalajı malzemesinin, çoklu analizlerinden elde edilen SQX sonuçlarının ortalaması ve standart sapması

Element	1. Numune Ortalama (%)	1. Numune Standart Sapma	2. Numune Ortalama (%)	2. Numune Standart Sapma	3. Numune Ortalama (%)	3. Numune Standart Sapma	4. Numune Ortalama (%)	4. Numune Standart Sapma
Na	0,01910	0,00452548	0,01320	0,00212130	0,02120	0,0055154	0,02290	0,00141420
Al	0,00415	0,00162635	0,00460	0,00084850	0,00525	0,0013435	0,00560	0,00113140
Si	0,00340	0,00240416	0,00300	0,00028280	0,00280	0,0019799	0,00320	0,00070710
P	0,00385	0,00091924	0,00380	0,00056570	0,00410	0,0002828	0,00345	0,00007071
S	0,00370	0,00261630	0,00255	0,00091920	0,00270	0,0012728	0,00290	0,00098990
Cl	0,00320	0,00056569	0,00275	0,00007071	0,00320	0,0001414	0,00425	0,00007071
K	0,01745	0,00021213	0,01490	0,00212130	0,01420	0,0001414	0,01600	0,00070710
Ca	0,00320	0,00028284	0,00360	0	0,00290	0,0020506	0,00340	0,00098990
PP (Balans)	99,9410	0,00070711	99,9480	0,00282840	99,9430	0,0049497	99,9350	0,00212130

Çizelge 4.10 Sektör 5'e ait bir PP gıda ambalajı malzemesinin, çoklu analizlerinden elde edilen SQX sonuçlarının ortalaması ve standart sapması

Element	1. Numune Ortalama (%)	1. Numune Standart Sapma	2. Numune Ortalama (%)	2. Numune Standart Sapma	3. Numune Ortalama (%)	3. Numune Standart Sapma	4. Numune Ortalama (%)	4. Numune Standart Sapma
Na	0,03340	0,00325269	0,01990	0,01407142	0,01900	0,0134350	0,02385	0,01294005
Mg	0,04035	0,00261630	0,03590	0,00070711	0,04755	0,0033234	0,04425	0,00021213
Al	0,02185	0,00021213	0,01960	0,00141421	0,01490	0,0005657	0,01255	0,00120208
Si	0,04265	0,00346482	0,04145	0,00091924	0,01580	0,0009899	0,01630	0,00028284
P	0,01010	0,00098995	0,01040	0,00084853	0,00850	0,0005657	0,00890	0,00127279
S	0,00550	0,00240416	0,00440	0,00127279	0,00395	0,0010607	0,00375	0,00106066
Cl	0,00635	0,00091924	0,00570	0,00014142	0,00600	0,0002828	0,00575	0,00021213
K	0,01420	0,00127279	0,01370	0,00169706	0,01440	0,0008485	0,01185	0,00007071
Ca	7,15550	0,98782817	7,15990	0,13010765	6,91850	0,6533667	7,06940	0,28849957
Ti	0,76920	0,03097128	0,72950	0,03436539	0,51320	0,0203647	0,56160	0,00509117
Zn	0,02775	0,00049497	0,02950	0,00014142	0,03500	0,0009899	0,03830	0,00212132
PP (Balans)	91,8620	0,00212132	91,9300	0,00141421	92,4030	0,0339411	92,1930	0,05091169

4.2 PS Standart Numune Takımlarının Kantitatif ve Yarı Kantitatif (SQX)

Ölçüm Sonuçları

Hazırlanan 20 adet standart numune takımının; sisteme standart numune olarak tanıtılıp kalibrasyonları yapıldıktan sonra, hem kantitatif hem de yarı kantitatif analizleri yapılmıştır. Zn katkılı PS standart numune takımının kantitatif ve yarı kantitatif ölçüm sonuçları Çizelge 4.11’de gösterilmiştir.

Çizelge 4.11 Zn katkılı PS standart numune takımlarının kantitatif ve yarı kantitatif analiz sonuçları

Eklenen Zn Oranı	Kantitatif Zn Sonuçları (%)	Yarı Kantitatif Zn Sonuçları (%)	Kantitatif PS Sonuçları (%)	Yarı Kantitatif PS Sonuçları (%)
% 1	0,939	0,343	99,061	99,7
%2	0,898	0,327	99,102	99,7
%3	3,139	1,040	96,861	99,0
%4	4,069	1,420	95,931	98,6
%5	4,863	1,770	95,137	98,2
%6	7,352	3,420	92,648	96,6
%7	7,034	3,060	92,966	96,9
%8	8,590	4,620	91,410	95,4
%9	7,465	3,510	92,535	96,5
%10	9,676	6,180	90,324	93,8

Kantitatif analizde, eklenen Zn yüzde katkı oranına eş veya yakın değerlerde ölçüm sonuçları görülmüştür. Yarı kantitatif analizde ise sonuçlar kantitatif analiz sonuçlarına göre oldukça farklılık göstermektedir. Eklenen oranlara göre daha düşük bir sonuç elde edilmiştir. Bu durum yarı kantitatif ölçüm sonuçlarının doğruluğunu etkilemektedir. Yaklaşık olarak Zn katkılarının SQX ve kantitatif analiz sonuçları arasındaki hata oranının, %60 ile %30 arasında değiştiği gözlemlenmiştir. Kantitatif analiz sonuçlarındaki; %2, %6 ve %9’luk Zn katkılı PS numuneler için sonuçların beklenenden farklı olmasının nedeninin, numune hazırlama sırasında tartımdan kaynaklı ya da karıştırmadaki hatalardan dolayı olduğu ve bu numune takımları için yeterli bir homojenlik sağlanamadığı düşünülmektedir.

Fe katkılı PS standart numune takımlarının kantitatif ve yarı kantitatif analiz sonuçları Çizelge 4.12’de gösterilmektedir. Zn katkılı PS standart numune takımları gibi, Fe katkılı PS standart numune takımlarında da; kantitatif ve yarı kantitatif analiz sonuçlarında farklılık mevcuttur. Bu gözle görülür farklılık, analiz sonuçlarının

doğruluğunu etkilemektedir. Fe katkıları için SQX ve kantitatif analiz sonuçları arasındaki hata oranının, %60 ile % 10 arasında değiştiği gözlemlenmiştir.

Çizelge 4.12 Fe katkılı PS standart numune takımlarının kantitatif ve yarı kantitatif analiz sonuçları

Eklenen Fe Oranı	Kantitatif Fe Sonuçları (%)	Yarı Kantitatif Fe Sonuçları (%)	Kantitatif PS Sonuçları (%)	Yarı Kantitatif PS Sonuçları (%)
% 1	0,526	0,883	99,474	99,1
%2	2,264	1,680	97,736	98,3
%3	2,953	1,970	97,047	98,0
%4	4,790	3,140	95,210	96,9
%5	5,247	3,580	94,753	96,4
%6	6,265	4,710	93,735	95,3
%7	8,074	6,780	91,926	93,2
%8	8,430	7,300	91,570	92,7
%9	8,700	7,500	91,300	92,5
%10	9,477	9,180	90,523	90,8

%1, %7 ve %10 Fe katkılı PS standart numunelerinde, eklenen Fe oranı ile kantitatif analiz sonuçlarının bekleneni net olarak vermemesi; numune hazırlama sırasında çeşitli problemler mevcut olduğundan dolayı olabilir.

Çizelge 4.11 ve Çizelge 4.12’de kantitatif analiz ile ölçülen konsantrasyon değerleri, WDXRF spektrometresinde bu eşitliğin temeline dayanmaktadır [135] (Formül 4.1):

$$I_{Li} = P_A I_{0,\lambda_{pri}} C_A \frac{(\mu/\rho)_{A,\lambda_{pri}}}{(\mu/\rho)_{M,\lambda_{pri}} + B(\mu/\rho)_{M,\lambda_{Li}}} \quad (4.1)$$

I_{Li} , ilgilenilen elementin (analit) şiddeti, C_A analitik konsantrasyon değeri, P_A detektöre ulaşan X-ışını şiddetinin geometrik faktörünü, $I_{0,\lambda_{pri}}$ gelen ilk ışının şiddetini, (μ/ρ) kütle soğurma katsayısını (matris ve analite ait olan) ve B ise soğurma katsayısına bağlı bir sabittir. Bu formüle dayanarak; çizilen kalibrasyon eğrilerinin (şekil 3.10, şekil 3.11), lineere fit edilmesinin sebebi de; şiddetle konsantrasyonun birbirleriyle doğrusal bir orantıda olmalarından dolayıdır.

5. SONUÇ ve ÖNERİLER

WDXRF spektrometresinin numune hazırlamada kullanım kolaylığı, numune zarar görmeden analizlerin tekrarlanabileceği çoklu ölçümlerle görüldü. Bu durum, WDXRF spektrometresinin; diğer spektrometrelere göre çeşitli uygulamalar için avantajlı olduğunu göstermektedir.

Gıda ambalaj sektöründe yaygın bir şekilde kullanılan HDPE ve PP plastik gıda ambalajlarının, yarı kantitatif olarak tekrarlanabilir bir şekilde ölçümleri yapılarak, sonuçlar TKG GTEPM'deki yönetmeliklerle karşılaştırıldı. Bu uygulamaya yönelik, mevcut standart numune takımları olmadığından dolayı kantitatif analiz yerine yarı kantitatif analizleri yapıldı. Yarı kantitatif analiz sonuçlarının doğruluğu ise tartışılan bir durumdur.

WDXRF spektrometresinde verimli ve doğruluğu yüksek sonuçların elde edilmesi için kantitatif analizlerin yapılması gerekmektedir. Bu analiz, ancak standart numune takımlarıyla gerçekleştirilebilmektedir. Ülkemizde standart numune takımlarının üretiminin mevcut olmadığı ve dünyada da gıda sektörüne yönelik plastik standart numune takımlarının henüz üretilmediği bilinmektedir. Bu çalışma için, PS gıda ambalajına yönelik 10 adet Zn katkılı ve 10 adet Fe katkılı standart numune takımları standart ekleme yöntemi ile üretilmiştir. Gıda ile temas eden bir PS sektörüne ait numunelerin kırılıp, THF çözücüsünde karıştırıldıktan sonra; bekletilmesi sonucu eklenen metal miktarlarıyla standart numune takımları hazırlanmıştır. Şu anki aşamada önem taşımasa da; bir sonraki çalışmalarda birçok metal katkılarının numuneye eklenmesi düşünülürse, katkıların numune içerisinde homojen dağılması üstünde durulması gereken bir konudur. Dolayısıyla numune hazırlama esnasında, katkı maddelerinin eklenip homojen bir şekilde matris içinde dağılması için başka yöntemler uygulanabilir. Ayrıca metal katkıları eklenip bekletilen numunelerde, THF çözücüsünün hızlı bir şekilde uçmasından dolayı bazı numunelerde hava kabarcıkları gözlemlenmiştir. Bu hava kabarcıklarının varlığı ölçüm sonuçlarını yapılan bu çalışma için etkilemese de, ileriki çalışmalarda matris içerisindeki metal katkı çeşitlerinin artmasıyla sıkıntı olabileceği düşünülmektedir. Dolayısıyla numune hazırlama esnasında başka yöntemlerin de uygulanması amaçlanmaktadır.

Üretilen PS standart numune takımlarının, sisteme tanıtılması ve kalibrasyonu yapıldıktan sonra; hem kantitatif hem de yarı kantitatif olarak analizleri yapılmıştır.

Bu analizler sonucu, kantitatif ölçümlerin yarı kantitatif ölçümlere göre daha doğru sonuçlar verdiği gözlemlendi. Bu durum; kantitatif ölçümlerin, kesin sonuçlar verdiğini ve daha hassas olduğunu göstermektedir. Dolayısıyla WDXRF spektrometresi için, kantitatif analizlerde kullanılacak çeşitli sektörler için standart numune takımlarının üretilmesi büyük önem taşımaktadır.

Bu çalışmadan elde edilen istenilen sonuçlarla birlikte, bir sonraki aşamada PS gıda ambalajı malzemesine birden fazla metal katkısı eklenerek standart numune takımları oluşturulması amaçlanmaktadır. Daha sonraki aşamalarda, gıda ambalaj sektörüne yönelik diğer plastik ambalaj malzemeleri için de standart numune takımı üretilmesi düşünülmektedir. Böylece; WDXRF spektrometresinde kantitatif ölçümlerin yapılabilmesi için, standart numune takımlarının üretilmesine yönelik daha başka metotlar geliştirilmesi planlanmaktadır.

KAYNAKLAR

- [1] Wani AA.,Singh P., Langowski H-C., Food Technologies, Packaging, *Encyclopedia of Food Safety*, **2014**, 3, 211.
- [2] Marsh K., Bugusu B., Food Packaging—Roles, Materials, and Environmental Issues, *Journal of Food Science*, **2007**,72, 39.
- [3] Wani AA.,Singh P., Langowski H-C., Food Technologies, Packaging, *Encyclopedia of Food Safety*, **2014**, 3, 211.
- [4] Marsh K., Bugusu B., Food Packaging—Roles, Materials, and Environmental Issues, *Journal of Food Science*, **2007**,72, 39.
- [5] Wani AA.,Singh P., Langowski H-C., Food Technologies, Packaging, *Encyclopedia of Food Safety*, **2014**, 3, 211.
- [6] Wani AA.,Singh P., Langowski H-C., Food Technologies, Packaging, *Encyclopedia of Food Safety*, **2014**, 3, 211.
- [7] Unimac-Gherri,
<http://www.unimac-gherri.com/2016/05/02/the-new-frontiers-of-packaging>, Haziran 2016.
- [8] Paper and paperboard packaging. In: Coles R, McDowell D, Kirwan MJ, (Editörler). Food packaging technology. London, U.K.: Blackwell Publishing, CRC Press. 241-281, 2003.
- [9] Raheem D., Application of plastics and paper as food packaging materials – An overview, *Emirates Journal of Food and Agriculture*, **2012**, 25 (3).
- [10] Gıda2000, Gıda Teknolojisi ve Tarım Dergisi,
<http://www.gida2000.com/ambalaj-sektor-raporu.html>, Haziran 2016.
- [11] Marsh K., Bugusu B., Food Packaging—Roles, Materials, and Environmental Issues, *Journal of Food Science*, **2007**,72, 39.
- [12] Brody A., Packaging of Foods, *Encyclopedia of Food Microbiology*, **2014**, 2, 1017.
- [13] Wani AA.,Singh P., Langowski H-C., Food Technologies, Packaging, *Encyclopedia of Food Safety*, **2014**, 3, 211.
- [14] Brody A., Packaging of Foods, *Encyclopedia of Food Microbiology*, **2014**, 2, 1017.
- [15] Wani AA.,Singh P., Langowski H-C., Food Technologies, Packaging, *Encyclopedia of Food Safety*, **2014**, 3, 211.
- [16] Metpack,
<http://www.metpack.de/market-leader/>, Haziran 2016.
- [17] Aviat F.,Gerhards C., Rodriguez-Jerez J., Michel V., Bayon I.L., Ismail R., Federighi M., Microbial Safety of Wood in Contact with Food: A Review, *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, **2016**, 00, 1.
- [18] Grow International,
<http://www.grow-international.eu>, Haziran 2016.
- [19] Brody A., Packaging of Foods, *Encyclopedia of Food Microbiology*, **2014**, 2, 1017.
- [20] Barnes K., Sinclair R. ve Watson D. (editörler) Chemical Migration and Food Contact Materials, 1-13, Woodhead Publishing Limited, 2007.
- [21] Placon,
<http://www.placon.com/news/new-recycled-post-consumer-pet-thermoformed-food-containers-put-spotlight-fresh-grab-go-foods/>, Haziran 2016.

- [22] Coles R., Kirwan M., (editörler) Food and Beverage Packaging Technology, 2nd edition, A John Wiley & Sons, 2011.
- [23] Allahvaisi S. (2012) Polypropylene in the Industry of Food Packaging, Polypropylene, Dr. Fatih Dogan (Ed.), ISBN: 978-953-51-0636-4, InTech, <http://www.intechopen.com/books/polypropylene/polypropylene-in-the-industry-of-food-packaging>, Haziran 2016.
- [24] Wani AA., Singh P., Langowski H-C., Food Technologies, Packaging, *Encyclopedia of Food Safety*, **2014**, 3, 211.
- [25] Brody A., Packaging of Foods, *Encyclopedia of Food Microbiology*, **2014**, 2, 1017.
- [26] Twede D., Economics of Packaging. In The Wiley Encyclopedia of Packaging Technology, K. L. Yam (Editörler.) 383–389, John Wiley & Sons Inc., Hoboken, New Jersey, 2009.
- [27] Selke S. E.M., Culter J.D. ve Hernandez R.J., Plastics Packaging; Properties, Processing, Applications, & Regulations, Carl Hanser Verlag, Munich, 2015.
- [28] ILSI Europe Report Series, Tice P; Packaging Materials, Polyethylene for Food Packaging Applications, 2003.
- [29] Emblem A., Packaging technology, Plastics properties for packaging materials, Woodhead Publishing Limited, 2012.
- [30] Ldpe bags - Triple Laminated Bags, <https://ldpebag.wordpress.com/>, Haziran, 2016.
- [31] Emblem A., Packaging technology, Plastics properties for packaging materials, Woodhead Publishing Limited, 2012.
- [32] Alavi S., Thomas S., Sandeep K.P., Kalarikkal N., Varghese J., ve Yaragalla S. (editörler); Polymers for packaging applications, Apple Academic Press, Toronto, New Jersey, 2015.
- [33] Selke S. E.M., Culter J.D. ve Hernandez R.J., Plastics Packaging; Properties, Processing, Applications, & Regulations, Carl Hanser Verlag, Munich, 2015.
- [34] The Beljanski, <http://www.thebeljanskiblog.com/danger-plastics/>, Haziran 2016.
- [35] Crompton T.R., Additive Migration from Plastics into Food, Pergamon Press, 1979.
- [36] Dairy report, <http://www.dairyreporter.com/Library/Packaging-Packing-Materials-Containers/Borpact-offers-improved-processing-and-stiffness-claims-Borealis>, Haziran 2016.
- [37] Coles R., Kirwan M., (editörler) Food and Beverage Packaging Technology, 2nd edition, A John Wiley & Sons, 2011
- [38] Brody A., Packaging of Foods, *Encyclopedia of Food Microbiology*, **2014**, 2, 1017.
- [39] Coles R., Kirwan M., (editörler) Food and Beverage Packaging Technology, 2nd edition, A John Wiley & Sons, 2011
- [40] Crompton T.R., Additive Migration from Plastics into Food, Pergamon Press, 1979.
- [41] California'n Against Waste, http://www.cawrecycle.org/whats_new/recycling_news/feb28_san_jose_polystyrene, Haziran 2016.
- [42] Selke S. E.M., Culter J.D. ve Hernandez R.J., Plastics Packaging; Properties, Processing, Applications, & Regulations, Carl Hanser Verlag, Munich, 2015.

- [43] Brody A., Packaging of Foods, *Encyclopedia of Food Microbiology*, **2014**, 2, 1017.
- [44] Selke S. E.M., Culter J.D. ve Hernandez R.J., *Plastics Packaging; Properties, Processing, Applications, & Regulations*, Carl Hanser Verlag, Munich, 2015.
- [45] Mitsubishi Plastics,
<http://www.mpi.co.jp/english/news/201203050481.html>, Haziran 2016.
- [46] Coles R., Kirwan M., (editörler) *Food and Beverage Packaging Technology*, 2nd edition, A John Wiley & Sons, 2011
- [47] Emblem A., *Packaging technology, Plastics properties for packaging materials*, Woodhead Publishing Limited, 2012.
- [48] China-Clamshell,
<http://www.china-clamshell.com/food-container.htm>, Haziran 2016.
- [49] Coles R., Kirwan M., (editörler) *Food and Beverage Packaging Technology*, 2nd edition, A John Wiley & Sons, 2011
- [50] Selke S. E.M., Culter J.D. ve Hernandez R.J., *Plastics Packaging; Properties, Processing, Applications, & Regulations*, Carl Hanser Verlag, Munich, 2015.
- [51] Coles R., Kirwan M., (editörler) *Food and Beverage Packaging Technology*, 2nd edition, A John Wiley & Sons, 2011
- [52] Factsaboutbpa,
<http://www.factsaboutbpa.org/benefits-applications/packaging-storage>, Haziran 2016.
- [53] Selke S. E.M., Culter J.D. ve Hernandez R.J., *Plastics Packaging; Properties, Processing, Applications, & Regulations*, Carl Hanser Verlag, Munich, 2015.
- [54] Coles R., Kirwan M., (editörler) *Food and Beverage Packaging Technology*, 2nd edition, A John Wiley & Sons, 2011
- [55] Krehalon,
http://www.krehalonuk.co.uk/pvdc_casing.php, Haziran 2016.
- [56] Selke S. E.M., Culter J.D. ve Hernandez R.J., *Plastics Packaging; Properties, Processing, Applications, & Regulations*, Carl Hanser Verlag, Munich, 2015.
- [57] Coles R., Kirwan M., (editörler) *Food and Beverage Packaging Technology*, 2nd edition, A John Wiley & Sons, 2011
- [58] Selke S. E.M., Culter J.D. ve Hernandez R.J., *Plastics Packaging; Properties, Processing, Applications, & Regulations*, Carl Hanser Verlag, Munich, 2015.
- [59] Elvax® Eva Copolymer Resin, <http://www.dupont.com/products-and-services/plastics-polymers-resins/ethylene-copolymers/brands/elvax-ethylene-vinyl-acetate.html>, Haziran 2016.
- [60] Selke S. E.M., Culter J.D. ve Hernandez R.J., *Plastics Packaging; Properties, Processing, Applications, & Regulations*, Carl Hanser Verlag, Munich, 2015.
- [61] Nippon Gohsei, <http://www.nippon-gohsei.com/soarnol>, Haziran 2016.
- [62] Crompton T.R., *Additive Migration from Plastics into Food*, Pergamon Press, 1979.
- [63] Mitsui Chemicals,
http://www.mitsuichem.com/service/pdf/tpx_e.pdf, Nisan 2016.
- [64] Selke S. E.M., Culter J.D. ve Hernandez R.J., *Plastics Packaging; Properties, Processing, Applications, & Regulations*, Carl Hanser Verlag, Munich, 2015.
- [65] Muncke J, *Food Packaging Contaminants, Hazards of Food Contact Material, Encyclopedia of Food Safety*, **2014**, 2, 440.
- [66] Selke S. E.M., Culter J.D. ve Hernandez R.J., *Plastics Packaging; Properties, Processing, Applications, & Regulations*, Carl Hanser Verlag, Munich, 2015.

- [67] Arvanitoyannis I. S., Kotsanopoulos K. V., Migration Phenomenon in Food Packaging. Food–PackageInteractions, Mechanisms, Types of Migrants, Testing and Relative Legislation—A Review, *Food Bioprocess Technol*, **2013**.
- [68] Selke S. E.M., Culter J.D. ve Hernandez R.J., Plastics Packaging; Properties, Processing, Applications, & Regulations, Carl Hanser Verlag, Munich, 2015.
- [69] Barnes K., Sinclair R. ve Watson D. (editörler) Chemical Migration and Food Contact Materials, 1-13, Woodhead Publishing Limited, 2007.
- [70] Selke S. E.M., Culter J.D. ve Hernandez R.J., Plastics Packaging; Properties, Processing, Applications, & Regulations, Carl Hanser Verlag, Munich, 2015.
- [71] Arvanitoyannis I. S., Kotsanopoulos K. V., Migration Phenomenon in Food Packaging. Food–PackageInteractions, Mechanisms, Types of Migrants, Testing and Relative Legislation—A Review, *Food Bioprocess Technol*, **2013**.
- [72] Barnes K., Sinclair R. ve Watson D. (editörler) Chemical Migration and Food Contact Materials, 1-13, Woodhead Publishing Limited, 2007.
- [73] Barnes K., Sinclair R. ve Watson D. (editörler) Chemical Migration and Food Contact Materials, 1-13, Woodhead Publishing Limited, 2007.
- [74] Barnes K., Sinclair R. ve Watson D. (editörler) Chemical Migration and Food Contact Materials, 1-13, Woodhead Publishing Limited, 2007.
- [75] Barnes K., Sinclair R. ve Watson D. (editörler) Chemical Migration and Food Contact Materials, 1-13, Woodhead Publishing Limited, 2007.
- [76] Barnes K., Sinclair R. ve Watson D. (editörler) Chemical Migration and Food Contact Materials, 1-13, Woodhead Publishing Limited, 2007.
- [77] Selke S. E.M., Culter J.D. ve Hernandez R.J., Plastics Packaging; Properties, Processing, Applications, & Regulations, Carl Hanser Verlag, Munich, 2015.
- [78] Arvanitoyannis I. S., Kotsanopoulos K. V., Migration Phenomenon in Food Packaging. Food–PackageInteractions, Mechanisms, Types of Migrants, Testing and Relative Legislation—A Review, *Food Bioprocess Technol*, **2013**.
- [79] Selke S. E.M., Culter J.D. ve Hernandez R.J., Plastics Packaging; Properties, Processing, Applications, & Regulations, Carl Hanser Verlag, Munich, 2015.
- [80] Arvanitoyannis I. S., Kotsanopoulos K. V., Migration Phenomenon in Food Packaging. Food–PackageInteractions, Mechanisms, Types of Migrants, Testing and Relative Legislation—A Review, *Food Bioprocess Technol*, **2013**.
- [81] Selke S. E.M., Culter J.D. ve Hernandez R.J., Plastics Packaging; Properties, Processing, Applications, & Regulations, Carl Hanser Verlag, Munich, 2015.
- [82] Selke S. E.M., Culter J.D. ve Hernandez R.J., Plastics Packaging; Properties, Processing, Applications, & Regulations, Carl Hanser Verlag, Munich, 2015.
- [83] Selke S. E.M., Culter J.D. ve Hernandez R.J., Plastics Packaging; Properties, Processing, Applications, & Regulations, Carl Hanser Verlag, Munich, 2015.
- [84] Crompton T.R., Additive Migration from Plastics into Food, Pergamon Press, 1979.
- [85] Selke S. E.M., Culter J.D. ve Hernandez R.J., Plastics Packaging; Properties, Processing, Applications, & Regulations, Carl Hanser Verlag, Munich, 2015.
- [86] Crompton T.R., Additive Migration from Plastics into Food, Pergamon Press, 1979.
- [87] Selke S. E.M., Culter J.D. ve Hernandez R.J., Plastics Packaging; Properties, Processing, Applications, & Regulations, Carl Hanser Verlag, Munich, 2015.
- [88] Selke S. E.M., Culter J.D. ve Hernandez R.J., Plastics Packaging; Properties, Processing, Applications, & Regulations, Carl Hanser Verlag, Munich, 2015.
- [89] Selke S. E.M., Culter J.D. ve Hernandez R.J., Plastics Packaging; Properties, Processing, Applications, & Regulations, Carl Hanser Verlag, Munich, 2015.

- [90] Crompton T.R., Additive Migration from Plastics into Food, Pergamon Press, 1979.
- [91] T.C Resmi Gazete, Türk Gıda Kodeksi Gıda ile Temas Eden Plastik Madde ve Malzemeler Tebliği, 28710, 17.07.2013.
- [92] Bertin E.P., “Methods of Quantitative Analysis”, Principles and Practice of X-Ray Spectrometric Analysis, New York: Plenum Press, 1975.
- [93] Optik Sistemlerle ilgili Önemli Noktalar, <http://www.hmyoelk.sakarya.edu.tr/bilgifazlasi/opto/02.htm>, Haziran 2016.
- [94] Rigaku Supermini200 Model Broşür, Elemental analysis is one of the most important fundamental measurements made for industrial quality control and research and development, www.rigaku.com, Haziran 2016.
- [95] Bertin E.P., “Methods of Quantitative Analysis”, Principles and Practice of X-Ray Spectrometric Analysis, New York: Plenum Press, 1975.
- [96] Bertin E.P., “Methods of Quantitative Analysis”, Principles and Practice of X-Ray Spectrometric Analysis, New York: Plenum Press, 1975.
- [97] Demir F., *WDXRF Spektroskopide Tablet Numune Hazırlamada Hata Etkileri*, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi-Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum, 2004.
- [98] Vries J.L.; Vrebos B.A.R., “Quantification of Infinitely Thick Specimens by XRF Analysis”, Handbook of X-Ray Spectrometry, Grieken, R.E.V.; Marcowicz A.A, New York: Marcel Dekker 2002.
- [99] Kimyasal Deneyleler, <http://deneyselkimya.blogspot.com.tr/2013/05/x-isnlar-fluoresans-spektrum-xrf.html>, Haziran 2016.
- [100] Stenvall E., Tostar S., Boldizar A., Foreman M. R. St. J., Möller K., An analysis of the composition and metal contamination of plastics from waste electrical and electronic equipment (WEEE), *Waste Management*, **2013**, 33, 915.
- [101] Tostar S., Stenvall E., Boldizar A., Foreman, M. St. J., Antimony leaching in plastics from waste electrical and electronic equipment (WEEE) with various acids and gamma irradiation, *Waste Management*, **2013**, 33, 1478.
- [102] Dauchy B.C., Severin I., Munoz J.-F., Etienne S., Chagnon M.- C., Effect of temperature on the release of intentionally and non-intentionally added substances from polyethylene terephthalate (PET) bottles into water: Chemical analysis and potential toxicity, *Food Chemistry*, **2013**, 139, 672.
- [103] Holmes L. A., Turner A. , Thompson, R. C., Adsorption of trace metals to plastic resin pellets in the marine environment, *Environmental Pollution*, **2012**, 160, 42.
- [104] Bakircioglu D., Kurtulus Y.B., Ucar G., Determination of some traces metal levels in cheese samples packaged in plastic and tin containers by ICP-OES after dry, wet and microwave digestion, *Food and Chemical Toxicology*, **2011**, 49, 202.
- [105] Ashton K., Holmes L., Turner A., Association of metals with plastic production pellets in the marine environment, *Marine Pollution Bulletin*, **2010**, 60, 2050.
- [106] Santosa M.C., Nóbrega J.A., Baccana N. Cadorea S., Determination of toxic elements in plastics from waste electrical and electronic equipment by slurry sampling electrothermal atomic absorption spectrometry, *Talanta*, **2010**, 81, 1781.
- [107] Nnoroma I.C., Osibanjob O., Toxicity characterization of waste mobile phone plastics, *Journal of Hazardous Materials*, **2009**, 161 183.
- [108] Kim K.- C., Park Y.- B., Lee M.- J., Kim J.- B., Huh J.-W. , Kim D.-H. , Lee J.- B., Kim J.- C., Levels of heavy metals in candy packages and candies likely to be consumed by small children, *Food Research International*, **2008**, 41, 411.
- [109] Park K., Kang N., Instrumental neutron activation analysis of mass fractions of toxic metals in plastic, *Talanta*, **2007**, 73, 791.

- [110] Roy, P.K., Surekha, P., Rajagopal, C., Chatterjee S.N., Choudhary V., Accelerated aging of LDPE films containing cobalt complexes as prooxidants, *Polymer Degradation and Stability*, **2006**, 91, 1791.
- [111] Sakurai H., Noro J, Kawase A., Fujinami M., and Oguma K., Digestion of Plastic Materials for the Determination of Toxic Metals with a Microwave Oven for Household Use, *Analytical Sciences*, **2006**, 22.
- [112] Swagten J., Bossus D., Vanwersch H., The calibration of XRF polyethylene reference materials with k₀-NAA and ICP-AES, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, **2006**, A 564, 761.
- [113] Piorek S., Feasibility of Analysis and Screening of Plastics for Heavy Metals with Portable X-ray Fluorescence Analyser with Miniature X-ray Tube, GPEC Paper Abstract #14, 2004.
- [114] Avella M. Bonadies E., Martuscelli E., Rimedio R., 2001, European current standardization for plastic packaging recoverable through composting and biodegradation, *Polymer Testing*, **2001**, 20, 517.
- [115] Shaltout A.A., Moharram M.A., Mostafa N.Y., Wavelength dispersive X-ray fluorescence analysis using fundamental parameter approach of Catha edulis and other related plant samples, *Spectrochimica Acta Part B*, **2012**, 67, 74.
- [116] Choi Y. S., Kim J.-Y., Yoon S.B., Song K., Kim Y.J., Determination of water content in silica nanopowder using wavelength-dispersive X-ray fluorescence spectrometer, *Microchemical Journal*, 2011, 99, 332.
- [117] Reeves S.J., Brown D., Metz J., Development and application of a Thulium[©] based internal standard method for high accuracy nickel analysis, *JCPDS-International Centre for Diffraction Data*, **2007**, ISSN 1097-0002, 15.
- [118] Han X.Y., Zhuo S.J., Shen R.X., Wang P.L., Ji A., Comparison of the quantitative results corrected by fundamental parameter method and difference calibration specimens in X-ray fluorescence spectrometry, *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, **2006**, 97, 68.
- [119] Bosch-Reig F., Gimeno-Adelantado J.V., S'anchez-Ramos S., Yus'a-Marco D.J., Bosch-Mossi F., Substitution dilution method to correct the matrix effect in multi-element quantitative analysis by X-ray fluorescence, *Spectrochimica Acta Part B*, **2001**, 56, 187.
- [120] Rämö J., Sillanpää M., Klasila T., Piepponen S., Determination of Mn, Fe, and Cu in chemically-treated wood pulps by the XRF addition method, *Fresenius J Anal Chem*; **2001**, 370 :1105.
- [121] Anderson M., Olin A., A modified standard addition method in X-ray Fluorescence Spectrometry, *Talanta*, **1993**, 40(5), 669.
- [122] An J., Kim K.-H., Yoon H.- Y., Seo J., Application of the wavelength dispersive X-ray fluorescence technique to determine soil fluorine with consideration of iron content in the matrix, *Spectrochimica Acta Part B*, **2012**, 69, 38.
- [123] Sitko R., Zawisza B., Krzykowski T., Malicka E., Determination of chemical composition of siderite in concretions by wavelength-dispersive X-ray spectrometry following selective dissolution, *Talanta*, **2009**, 77, 1105.
- [124] Jastrzebska A., Brudka B., Szyman'ski T., SzLyk E., Determination of phosphorus in food samples by X-ray fluorescence spectrometry and standard spectrophotometric method, *Food Chemistry*, **2003**, 83, 463.
- [125] Parus J., Kierzek J. and Małozewska-Bucko B., Determination of the carbon content in coal and ash by XRF, *X-Ray Spectrom*, **2000**, 29: 192.

- [126] Mans C., Hanning S., Simons C., Wegner A., Janßen A., Kreyenschmidt M., Development of suitable plastic standards for X-ray fluorescence analysis, *Spectrochimica Acta Part B*, **2007**, 62, 116.
- [127] Prweb,
<http://www.prweb.com/releases/2012/9/prweb9931660.htm>, Haziran 2016.
- [128] Fowles J., Boatman R., Bootman J., Lewis C., Morgott D., Rushton E., Joost Rooij J.V., Banton M., A review of the toxicological and environmental hazards and risks of tetrahydrofuran, *Critical Reviews in Toxicology*, **2013**, 43(10), 811.
- [129] Chapman P.D., Tan X., Livingston A.G., Lia K., Oliveira T., Dehydration of tetrahydrofuran by pervaporation using a composite membrane, *Journal of Membrane Science*, **2006**, 268, 13.
- [130] Atık Elektrikli Ve Elektronik Eşyaların Kontrolü Yönetmeliği, R.G. 28300-22.05.2012.
- [131] Polyethylene, Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR),
<http://bfr.zadi.de/kse/faces/resources/pdf/030-english.pdf>, Haziran 2016.
- [132] Polypropylene, Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR),
<http://bfr.zadi.de/kse/faces/resources/pdf/070english.pdf;jsessionid=1522632286F6FD44D3ED382E115ADC1C>, Mayıs 2015.
- [133] TS EN 71-3: Oyuncak güvenliği bölüm 3, bazı elementlerin göçü, Türk Standartları Enstitüsü.
- [134] Korelasyon analizi tekli regresyon analizi ders notları,
http://acikders.ankara.edu.tr/pluginfile.php/232/mod_resource/content/1/Korelasyon_Analizi-Tekli_Regresyon_Analizi-OLS.pdf, Haziran, 2016.
- [135] Bertin E.P., "Methods of Quantitative Analysis", Principles and Practice of X-Ray Spectrometric Analysis, New York: Plenum Press, 1975.

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı SOYADI : Gökçe BORAND
Doğum Tarihi ve Yeri : 26.02.1989, Bursa
Yabancı Dili : İngilizce
E-posta : gborand@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

<u>Derece</u>	<u>Alan</u>	<u>Üniversite Adı</u>	<u>Mezuniyet Yılı</u>
Lisans	Malzeme Bilimi ve Mühendisliği	Anadolu Üniversitesi	2012

İŞ TECRÜBESİ

<u>Yıl</u>	<u>Firma/Kurum</u>	<u>Görevi</u>
2015-2016	Uzman Kataforez Yüzey Kaplama San.	Proje Mühendisi (Tubitak 1501)

BİLİMSEL ÇALIŞMALARI

- **Bildiri**

1. International Conference on Engineering and Natural Science (May 15-19, 2015; Skopje) "*Semi-quantitative analysis in WDXRF spectrometry of polyethylene materials used in food packaging*" - Gökçe Borand, Melike Arslanhan, Zeynep Sır, Fatih Dağdelen, Emine Alkın, Faruk Demir
2. International Conference on Engineering and Natural Science (May 15-19, Skopje) "*WDXRF Analysis and Determination of Effects in Cement Production Processes Sample Prepared with Pellet Method*" - Melike Arslanhan, Gökçe Borand, Zeynep Sır, Faruk Demir
3. International Conference on Advances in Natural and Applied Sciences (April 21-23,2016; Antalya, Turkey) "*Determinaton of some polymer materials used in food packaging by WDXRF spectrometry*" - Gökçe BORAND, Faruk DEMİR
4. International Conference on Engineering and Natural Science ;(May 24-28, 2016; Sarajevo, Bosnia and Herzegovina) "*Determination of heavy metals in polypropylene materials used in food packaging by WDXRF spectrometry*" - Gökçe BORAND, Faruk DEMİR

- **Projede Görev Alma**

1. “*Gıda ambalajlarında kullanılan polietilen malzemesinin WDXRF spektrometresinde kantitatif analiz yöntemi için ön çalışma*”, Lisansüstü Araştırma Projesi (LAP), Bursa Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje Birimi, 2015-2016.

