



**T.C.  
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**



**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**KAĞIT ESASLI GIDA AMBALAJLARININ AĞIR METAL  
İÇERİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**Gamze ÇINAR**

**Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Orman Endüstri Mühendisliği Programı**

**DANIŞMAN**

**Doç. Dr. Gülnur MERTOĞLU ELMAS**

**Mayıs, 2018**

**İSTANBUL**

Bu çalışma, 31.05.2018 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı, Orman Endüstri Mühendisliği Programında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

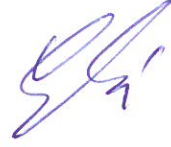
**Tez Jürisi**



Doç. Dr. Gülnur MERTOĞLU ELMAS(Danışman)  
İstanbul Üniversitesi  
Orman Fakültesi



Prof. Dr. Kemalettin Bahattin GÜRBOY  
İstanbul Üniversitesi  
Orman Fakültesi



Prof. Dr. Celil ATİK  
İstanbul Üniversitesi  
Orman Fakültesi



Prof. Dr. Sultan BEKİROĞLU ÖZTÜRK  
İstanbul Üniversitesi  
Orman Fakültesi



Dr. Öğr. Üyesi Mustafa ZOR  
Bülent Ecevit Üniversitesi  
Çaycuma Meslek Yüksekokulu



20.04.2016 tarihli Resmi Gazete’de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince; Bu Lisansüstü teze, İstanbul Üniversitesi’nin aboneli olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Fen Bilimleri Enstitüsü’nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun rapor alınmıştır.

Bu tez, İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliğinin 21483 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

## ÖNSÖZ

Yüksek lisans tez eğitimim ve tez çalışmalarım boyunca kıymetli bilgi, birikim ve tecrübeleri ile bana yol gösteren, kıymetli zamanını ayırarak elinden gelenden fazlasını sunan, kullandığı her kelimenin hayatıma kattığı önemini asla unutmayacağım sayın danışman hocam Doç. Dr. Gülnur MERTOĞLU ELMAS'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Kağıt ambalajların optik özelliklerinin Elrepho spektrometresi ile ölçümünde yardımcı olan Prof. Dr. Celil ATİK'e, istatistiki değerlendirmelerde bilgi ve deneyimlerini esirgemeyen Prof. Dr. Sultan BEKİROĞLU ÖZTÜRK'e, ilgi ve önerileri ile yanımda olan Orman Ürünleri Kimyası ve Teknolojisi Dalı'nda olan saygıdeğer hocalarıma çok teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında zaman kavramı tanımaksızın her daim destekçilerim olan sevgili annem Güler KARACA'ya ve sevgili babam Mustafa KARACA'ya, sevgili kardeşlerim Gözde SARIÇALI ve Gaye KARACA'ya teşekkürü bir borç bilirim.

Çalışmalarımda sonsuz maddi ve manevi destekleriyle beni yalnız bırakmayan biricik eşim Rıza ÇINAR'a ve güzel kızım Hayal Ada ÇINAR'a sonsuz teşekkür ederim.

Tez çalışmalarımın uygulama kısmını destekleyen İstanbul Üniversitesi'ne teşekkür ederim.

Tez çalışmalarımda beni koşulsuz destekleyen değerli patronum Nurdan YILDIRIM'a ve sevgili çalışma arkadaşlarım Tuğçe ESEN ve Seyran SAĞLAMER'e çok teşekkür ederim.

Mayıs 2018

Gamze ÇINAR

# İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ .....	iv
İÇİNDEKİLER.....	v
ŞEKİL LİSTESİ .....	ix
TABLO LİSTESİ.....	xi
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ .....	xiii
ÖZET .....	xv
SUMMARY .....	xvii
<b>1. GİRİŞ .....</b>	<b>1</b>
<b>2. GENEL KISIMLAR.....</b>	<b>5</b>
2.1. AMBALAJ .....	5
2.1.1. Ambalajın Önemi .....	5
2.1.2. Ambalajın Fonksiyonları .....	5
2.1.3. Ambalajın Tarihçesi .....	6
2.1.4. Ambalajın Sınıflandırılması .....	7
2.1.5. Ambalajın Dünya'daki ve Türkiye'deki Yeri.....	7
2.1.5.1. Ambalajın Dünya'daki Yeri .....	7
2.1.5.2. Ambalajın Türkiye'deki Yeri.....	9
2.2. KAĞIT VE KARTON .....	10
2.2.1. Kağıt ve Karton Ambalajların Yapısı .....	10
2.2.2. Kağıdın Temel Bileşenleri.....	11
2.2.3. Lif Kaynağının Seçimi .....	13
2.2.3.1. Birincil Lifli Kağıtlar .....	13
2.2.3.2. İkincil (Sekonder) Kağıt Hamuru .....	14
2.2.4. Kimyasal Pişirme ve Ağartma Uygulamaları.....	14
2.2.5. Kağıt ve Karton Ambalajın Görünüşünü Etkileyen Parametreler.....	14
2.2.6. Kağıt ve Kartondun Yüzey İşlemleri.....	16
2.2.7. Geri Dönüştürülmüş Kâğıt ve Kartonlar .....	20
2.2.7.1. Geri Dönüştürülmüş Kâğıt Üretiminin Önemi .....	20
2.2.7.2. Geri Dönüştürme Kâğıt Üretim Süreci.....	20
2.2.8. Kâğıt ve Karton Ambalajda Son İşlemler .....	21

2.2.8.1. Baskı Mürekkeplerinin Yapısı.....	21
2.2.8.2. Baskı Sistemlerinde Mürekkep Etkisi.....	23
2.3. AĞIR METALLER.....	24
2.3.1. Kadmiyum (Cd).....	24
2.3.2. Cıva (Hg).....	25
2.3.3. Alüminyum (Al).....	25
2.3.4. Krom (Cr).....	25
2.3.5. Kurşun (Pb).....	26
2.3.6. Bakır (Cu).....	26
2.3.7. Çinko (Zn).....	27
2.3.8. Nikel (Ni).....	27
2.4. AMBALAJLARDAN GIDAYA OLAN MİGRASYON.....	27
2.4.1. Migrasyonu etkileyen parametreler.....	28
2.4.2. Kirlilik Kaynakları.....	28
2.5. GIDA AMBALAJI KORUMA VE EMNİYET MEVZUATI.....	29
<b>3. MALZEME VE YÖNTEM.....</b>	<b>31</b>
3.1. MALZEME.....	31
3.2. YÖNTEM.....	32
3.2.1. KuruMadde ve Gramaj Tayini.....	33
3.2.2. Kül Tayini.....	33
3.2.3. Optik Özelliklerinin Belirlenmesi.....	33
3.2.3.1. $L^*$ , $a^*$ , $b^*$ Değerleri.....	34
3.2.3.2. CIE Beyazlık ve Tint Değerleri.....	35
3.2.3.3. Floresan Değerleri.....	35
3.2.3.4. Parlaklık.....	35
3.2.3.5. Sarılık.....	36
3.2.4. Ağır Metal Tayinleri.....	36
3.2.4.1. Örneklerin Analize Hazırlanması.....	36
3.2.4.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Standart Çözeltiler.....	37
3.2.5. İstatistiksel Analizler.....	38
<b>4. BULGULAR.....</b>	<b>41</b>
4.1. KAĞIT ESASLI GIDA AMBALAJLARININ KARAKTERİZASYONU.....	41
4.1.1. Gıda Ambalajlarının Gramaj Değerleri.....	41
4.1.2. Kağıt Esaslı Gıda Ambalajlarının Kül Miktarı.....	42

4.1.3. Kağıt Esaslı Gıda Ambalajlarının Optik Özellikleri .....	43
4.1.3.1. $L^*$ , $a^*$ ve $b^*$ Değerleri .....	43
4.1.3.2. CIE $W$ Beyazlık ve Tint Değerleri .....	49
4.1.3.3. CIE Floresan Değerleri .....	53
4.1.3.4. R457 Parlaklık Değerleri .....	55
4.1.3.5. Sarılık Değerleri .....	58
4.2. AMBALAJLARDA AĞIR METALER .....	59
4.2.1. Kağıt Esaslı Gıda Ambalajlarının Pb Derişimi .....	65
4.2.1.1. Ambalajların Yapısal Kaynaklı Pb Derişimi .....	65
4.2.1.2. Ambalajların Gıda ile Teması Kaynaklı Pb Derişimi .....	66
4.2.2. Kağıt Esaslı Gıda Ambalajlarının Hg Derişimi .....	68
4.2.2.1. Ambalajların Yapısal Kaynaklı Hg Derişimi .....	68
4.2.2.2. Ambalajların Gıda ile Teması Kaynaklı Hg Derişimi .....	68
4.2.3. Kağıt Esaslı Gıda Ambalajlarının Cd Derişimi .....	69
4.2.3.1. Ambalajların Yapısal Kaynaklı Cd Derişimi .....	69
4.2.3.2. Ambalajların Gıda ile Teması Kaynaklı Cd Derişimi .....	70
4.2.4. Kağıt Esaslı Gıda Ambalajlarının Zn Derişimi .....	71
4.2.4.1. Ambalajların Yapısal Kaynaklı Zn Derişimi .....	71
4.2.4.2. Ambalajların Gıda ile Teması Kaynaklı Zn Derişimi .....	72
4.2.5. Kağıt Esaslı Gıda Ambalajlarının Ni Derişimleri .....	73
4.2.5.1. Ambalajların Yapısal Kaynaklı Ni Derişimi .....	73
4.2.5.2. Ambalajların Gıda ile Teması Kaynaklı Ni Derişimi .....	73
4.2.6. Kağıt Esaslı Gıda Ambalajlarının Cu Derişimleri .....	74
4.2.6.1. Ambalajların Yapısal Kaynaklı Cu Derişimi .....	74
4.2.6.2. Ambalajların Gıda ile Teması Kaynaklı Cu Derişimi .....	75
4.2.7. Kağıt Esaslı Gıda Ambalajlarının Cr Derişimi .....	76
4.2.7.1. Ambalajların Yapısal Kaynaklı Cr Derişimi .....	76
4.2.7.2. Ambalajların Gıda ile Teması Kaynaklı Cr Derişimi .....	76
4.2.8. Kağıt Esaslı Gıda Ambalajlarının Al Derişimi .....	77
4.2.8.1. Ambalajların Yapısal Kaynaklı Al Derişimi .....	77
4.2.8.2. Ambalajların Gıda ile Teması Kaynaklı Al Derişimi .....	78
<b>5. TARTIŞMA VE SONUÇ .....</b>	<b>80</b>
<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>83</b>
<b>EKLER .....</b>	<b>89</b>

EK 1. Ambalaj örneklerinin kül yüzdeleri ve gramajları. ....	89
EK 2. Kağıt ambalaj örneklerinin gramaj ve kül oranı için tanımlayıcı istatistikleri. .....	89
EK 3. Karton ambalaj örneklerinin gramaj ve kül oranı için tanımlayıcı istatistikleri. .....	90
EK 4. Oluklu mukavva ambalaj örneklerinin gramaj ve kül oranı için tanımlayıcı istatistikleri. ....	90
EK 5. Tüm ambalaj örneklerinin gramaj ve kül oranı için tanımlayıcı istatistikleri. ....	90
EK 6. Kağıt örneklerinin D65/10°'a göre tanımlayıcı istatistikleri. ....	91
EK 7. Karton örneklerinin D65/10°'a göre tanımlayıcı istatistikleri. ....	91
EK 8. Oluklu mukavva örneklerinin D65/10°'a göre tanımlayıcı istatistikleri. ....	91
EK 9. Tüm örneklerin D65/10°'a göre tanımlayıcı istatistikleri. ....	91
EK 10. Kağıt örneklerinin C/2°'ye göre tanımlayıcı istatistikleri. ....	92
EK 11. Karton örneklerinin C/2°'ye göre tanımlayıcı istatistikleri. ....	92
EK 12. Oluklu mukavva örneklerinin C/2°'ye göre tanımlayıcı istatistikleri. ....	92
EK 13. Tüm örneklerin C/2°'ye göre tanımlayıcı istatistikleri. ....	92
EK 14. Kağıt ve karton ambalajlarda yapısal kaynaklı ağır metallerin X1-X11 değişkenleri arasındaki parametrik ilişki analizi. ....	93
EK 15. Kağıt ve karton ambalajlardan gıdaya migrasyon kaynaklı ağır metallerin bağımlı değişkenleri ile X10-X20 bağımsız değişkenleri arasındaki parametrik ilişki analizi. ....	93
<b>ÖZGEÇMİŞ .....</b>	<b>95</b>



## ŞEKİL LİSTESİ

### Sayfa No

Şekil 2.1: 2015 yılı ambalaj üretim dağılımı (ASD, 2016). .....	8
Şekil 2.2: Migrasyonun temel unsurları (ECMA, 2013). .....	27
Şekil 2.3: Metallerin gıdaya migrasyonunda kirlilik etkenleri (ECMA, 2013). .....	28
Şekil 3.1: L*, a* ve b* renk aralıkları için koordinat sistemi (Hubbe ve diğ. 2008). .....	34
Şekil 4.1: Gıda ambalajlarının gramajları (g/m <sup>2</sup> ). .....	41
Şekil 4.2: Gıda ambalajlarının kül miktarı (%). .....	42
Şekil 4.3: Gıda ambalajlarının CIE L* D65/10° değerleri (%). .....	44
Şekil 4.4: Gıda ambalajlarının CIE L* C/2° değerleri (%). .....	45
Şekil 4.5: Gıda ambalajlarının CIE a* D65/10° değerleri (%). .....	46
Şekil 4.6: Gıda ambalajlarının CIE a* C/2° değerleri (%). .....	46
Şekil 4.7: Gıda ambalajlarının CIE b* D65/10° değerleri (%). .....	47
Şekil 4.8: Gıda ambalajlarının b* C/2° değerleri (%). .....	48
Şekil 4.9: Gıda ambalajlarının CIE W D65/10° değerleri (%). .....	50
Şekil 4.10: Gıda ambalajlarının CIE Wt D65/10° değerleri (%). .....	50
Şekil 4.11: Gıda ambalajlarının CIE W C/2° değerleri (%). .....	51
Şekil 4.12: Gıda ambalajlarının CIE Wt C/2° değerleri (%). .....	52
Şekil 4.13: Gıda ambalajlarının CIE floresan D65/10° değerleri (%). .....	53
Şekil 4.14: Gıda ambalajlarının CIE floresan C/2° değerleri (%). .....	54
Şekil 4.15: Gıda ambalajlarının CIE R457 D65/10° değerleri (%). .....	55
Şekil 4.16: Gıda ambalajlarının CIE R457 floresan D65/10° değerleri (%). .....	55
Şekil 4.17: Gıda ambalajlarının CIE R457 C/2° değerleri (%). .....	56
Şekil 4.18: Gıda ambalajlarının CIE Floresan R457 C/2° değerleri (%). .....	57
Şekil 4.19: Gıda ambalajlarının sarılık D65/10° değerleri (%). .....	58

**Şekil 4.20:** Gıda ambalajlarının sarılık C/2° değerleri (%).....59



## TABLO LİSTESİ

	Sayfa No
<b>Tablo 2.1 :</b> Dünya'daki ambalaj sanayi ithalatı ve ihracatı (Anon., 2016).....	8
<b>Tablo 2.2:</b> Yıllara göre en fazla ambalaj ihracatı yapılan ülkeler ve ihracat miktarları (Değer; 1000 \$; Anon., 2018).....	9
<b>Tablo 2.3:</b> Kâğıt Endüstrisinde kullanılan mineraller (Erkan ve Malayoğlu, 2001). ....	17
<b>Tablo 2.4:</b> Kâğıt yapımında kullanılan dolgu tipleri ve oranları (Tank, 1998). ....	18
<b>Tablo 2.5:</b> Geri dönüştürülmüş kâğıt hamuru kaynakları (Şahin, 2016). ....	20
<b>Tablo 2.6:</b> Mürekkep sistemlerinde kullanılan bileşenler (Sutter, 1994; Mertoğlu Elmas, 2015).....	21
<b>Tablo 2.7:</b> Baskı mürekkebi pigmentlerin ağır metal içerikleri (Sutter, 1994; Mertoğlu Elmas, 2015).....	22
<b>Tablo 2.8:</b> Baskı mürekkebi pigmentlerin ağır metal değişimi (Mertoğlu Elmas, 2017). ....	23
<b>Tablo 3.1:</b> Kağıt esaslı gıda ambalajların tasviri. ....	31
<b>Tablo 3.2:</b> Mikrodalga örnekleri yakma prosedürü. ....	36
<b>Tablo 3.3:</b> Standart kalibrasyon çözeltileri. ....	37
<b>Tablo 3.4:</b> ICP-OES cihaz ve cihaz sertifika değerleri.....	37
<b>Tablo 3.5:</b> ICP-OES cihazı dalga boyu (nm) ve çözelti sınır değerleri (mg/kg). ....	38
<b>Tablo 3.6:</b> İlişki analizi değişkenleri. ....	38
<b>Tablo 4.1:</b> Kağıt ambalaj örneklerinde yapısal kaynaklı ağır metaller (mg/kg).....	61
<b>Tablo 4.2:</b> Kağıt ambalaj örneklerinde yapısal kaynaklı ağır metallerin tanımlayıcı istatistikleri. ....	61
<b>Tablo 4.3:</b> Karton ambalaj örneklerinde yapısal kaynaklı ağır metal değerleri (mg/kg).....	61
<b>Tablo 4.4:</b> Karton ambalaj örneklerinde yapısal kaynaklı ağır metallerin tanımlayıcı istatistikleri. ....	62
<b>Tablo 4.5:</b> Oluklu mukavva ambalaj örneklerinde yapısal ağır metaller (mg/kg).....	62

<b>Tablo 4.6:</b> Oluklu mukavva ambalaj örneklerinde yapısal kaynaklı ağır metallerin tanımlayıcı istatistikleri. ....	62
<b>Tablo 4.7:</b> Tüm ambalaj örneklerinin yapısındaki ağır metallerin tanımlayıcı istatistikleri. ....	63
<b>Tablo 4.8:</b> Kağıt ambalaj örneklerinde ağır metal migrasyonu (mg/kg). ....	63
<b>Tablo 4.9:</b> Kağıt ambalaj örneklerinde ağır metal migrasyonu için tanımlayıcı istatistikleri. ....	63
<b>Tablo 4.10:</b> Karton ambalaj örneklerinde ağır metal migrasyonu (mg/kg). ....	64
<b>Tablo 4.11:</b> Karton ambalaj örneklerinde ağır metal migrasyonu için tanımlayıcı istatistikleri. ....	64
<b>Tablo 4.12:</b> Oluklu mukavva ambalaj örneklerinde ağır metal migrasyonu (mg/kg). ....	64
<b>Tablo 4.13:</b> Oluklu mukavva ambalaj örneklerinde ağır metal migrasyonu için tanımlayıcı istatistikleri. ....	64
<b>Tablo 4.14:</b> Tüm ambalaj örneklerinde ağır metal migrasyonu için tanımlayıcı istatistikleri. ....	65

## SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

### Simgeler Açıklama

<b>Al</b>	: Alüminyum
<b>CaCO<sub>3</sub></b>	: Kalsiyum Karbonat
<b>Cd</b>	: Kadmiyum
<b>Cr</b>	: Krom
<b>Cu</b>	: Bakır
<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	: Hidrojen Peroksit
<b>HNO<sub>3</sub></b>	: Nitrik asit
<b>Hg</b>	: Cıva
<b>Ni</b>	: Nikel
<b>Pb</b>	: Kurşun
<b>TiO<sub>2</sub></b>	: Titanyum dioksit
<b>Zn</b>	: Çinko

### Kısaltmalar Açıklama

<b>AB</b>	: Avrupa Birliği
<b>CIE</b>	: Uluslararası Aydınlatma Komisyonu
<b>CoE</b>	: Avrupa Komisyonu
<b>D-FWA</b>	: Disülfo Floresan Beyazlatıcı Ajanlar
<b>EPA</b>	: Birleşik Devletler Çevre Koruma Ajansı
<b>FDA</b>	: Gıda ve İlaç Örgütü
<b>FWA</b>	: Floresan Beyazlatıcı Ajanları
<b>GCC</b>	: Öğütülmüş Kalsiyum Karbonat
<b>H-FWA</b>	: Heksasülfo Floresan Beyazlatıcı Ajanlar
<b>ISO</b>	: Uluslararası Standarditasyon Örgütü
<b>NIST</b>	: Ulusal Standart ve Teknoloji Enstitüsü
<b>OSHA</b>	: Mesleki Emniyet ve Sağlık Kurumu
<b>PCC</b>	: Çökeltilmiş (sentetik) Kalsiyum Karbonat
<b>PE</b>	: Polietilen
<b>PMS</b>	: Pantone Eşleme Sistemi

<b>PTFE</b>	: Politetrafloroetilen
<b>PVC</b>	: Polivinil Klorür
<b>SPSS</b>	: Sosyal Bilimler İçin İstatistik Programı
<b>T-FWA</b>	: Tetrasülfo Floresan Beyazlatıcı Ajanlar
<b>UV</b>	: Ultraviyole Işınlr
<b>WHO</b>	: Dünya Sağlık Örgütü



## ÖZET

### YÜKSEK LİSANS TEZİ

#### KAĞIT ESASLI GIDA AMBALAJLARININ AĞIR METAL İÇERİKLERİNİN İNCELENMESİ

**Gamze ÇINAR**

**İstanbul Üniversitesi**

**Fen Bilimleri Enstitüsü**

**Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Danışman : Doç. Dr. Gülnur MERTOĞLU ELMAS**

Kâğıt, karton ve oluklu mukavva malzemelerinden imal edilen gıda ambalajlarında, gerek baz kâğıt üretimi gerekse son işlemleri içeren proses aşamalarında katılan kimyasal maddelerden kaynaklanan, kurşun, cıva, kadmiyum, çinko, krom, bakır, nikel gibi ağır metaller ve alüminyum metalleri insan sağlığını tehdit edecek seviyelerde bulunabilmektedir. Bu nedenle bu yüksek lisans tez çalışmasında, kağıt esaslı gıda ambalajlarının yapısındaki ve gıda ile teması kaynaklı migrasyon ağır metal-metalleri belirlemek, tespit edilen bu ağır metal derişimlerinin gıda yönetmeliklerine uygunluğunu ve kağıt esaslı gıda ambalajlarının bazı yapısal karakterizasyon bileşenlerle ilişkisini ortaya koymak amaçlanmıştır.

Bu çalışmada öncelikle Tarabya tüketim satış bölgesinden temin edilen kağıt, karton ve oluklu mukavva bazlı gıda ambalaj örneklerini karakterize eden gramaj, kül tayini ve optik özellikleri test edilmiştir. Ardından söz konusu ambalaj örneklerinin ağır metal miktarları İndüktif Eşleşmiş Plasma-Optik emisyon spektroskopisi (ICP-OES) cihazı ile tespit edilmiştir. Daha sonra kağıt ambalajlarını karakterize eden verilere tanımlayıcı istatistikler uygulanarak yapısal

ve gıda teması kaynaklı migrasyon ağır metal verileri ile ilişkileri tespit edilerek gıda yönetmeliklerine uygunluğu irdelenmiştir.

İncelemeler sonunda gıda ambalajının yapısal örneklerinde gıda yönetmelikleri sınır değerlerini aşan kaplama işlemi uygulanmış olan beyaz renkli sarmalık dürüm kağıtlarında kurşun bulunduğu tespit edilmiştir. Bununla birlikte yapısal gıda ambalajlarında saptanan kadmiyum miktarları, gıda yönetmelikleri sınır değerlerini aşmamıştır. Ancak yapısal kaynaklı çinko derişiminin, oluklu mukavva ambalaj örneklerinde kağıt ve karton ambalaj örneklerinden dört kat daha fazla olduğu tespit edilmiştir. Ambalajın gıdaya olan migrasyonun, yapısından yüksek olduğu söylenebilir. Nikel değerlerinin, oluklu mukavva gıda ambalaj örneklerinde en yüksek miktarlarda, buna karşılık karton gıda ambalaj örneklerinde en düşük miktarlarda bulunduğu gözlenmiştir. Nikel düzeyindeki artışın, birincil ve atık kağıtlardaki yeşil renkli boya ve pigmentlerden kaynaklandığı söylenebilir. Bununla birlikte tüm örneklerde tespit edilen nikel miktarları, gıda yönetmeliklerine göre hastalık riski oluşturmamaktadır. Tüm ambalaj örneklerindeki bakır miktarlarının insan sağlığını riske edecek düzeylerde olmadığı tespit edilmiştir. Yapısal ve gıda teması kaynaklı migrasyon krom miktarlarının ise sınır değerlerin altında olduğu belirlenmiştir. Alüminyum miktarı, kağıt gıda ambalajlarında en yüksek düzeyde olduğu belirlenmiştir. Gıda teması kaynaklı alüminyum migrasyon değerlerinin kağıt ve karton ambalajı örneklerinde heterojen bir dağılıma, oluklu mukavva ambalaj örneklerinde ise homojen bir dağılıma sahip olduğu saptanmıştır. Ayrıca ambalajların yapısal ve migrasyon kaynaklı ağır metallerini etkileyen yapısal karakterizasyonunun değişkenleri arasında Pearson korelasyon analizi uygulanmıştır.

Mayıs 2018, 113. sayfa.

**Anahtar kelimeler:** Ağır metaller, kağıt, karton, oluklu mukavva, ambalaj, gıda, migrasyon (geçiş).



## **SUMMARY**

### **M.Sc. THESIS**

#### **INVESTIGATION HEAVY METAL CONTENTS OF PAPER BASED FOOD PACKAGINGS**

**Gamze ÇINAR**

**İstanbul University**

**Institute of Graduate Studies in Science and Engineering**

**Department of Forest Industry Engineering**

**Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Gülnur MERTOĞLU ELMAS**

It is aimed to determine the characterization of some food packages and their heavy metals as well. These heavy metals are pass through due to the structural condition of the package and the contact with food. This study was carried out to examine the appropriateness of these to the food legislation. The food packages were provided the consumption sale areas, were tested by the properties which describe a package (weight, ash content and optical properties according to two different light sources). The heavy metal quantities of the identified packaging samples were prepared to analyze to determine on the Inductively coupled plasma -Optical Emission Spectrometers (ICP-OES) instrument. The amount of lead in the packages was detected with coated white paper and exceed the limit values by considering the legislation. Although the cadmium values determined in the structural contents of the packages were generally below the internationally defined limit value. The zinc concentration that originating from structural of packaging was found higher more than four times in corrugated cardboard samples than the amount found in paper and paperboard packaging. It may be said that the passage migration

from packages into food is high. The nickel values in all packages showed a minimum distribution in paperboard packaging and a maximum value in corrugated cardboard packaging. It has been determined that green dye and pigments are the source of the increase of nickel in waste paper and in primary papers. It has been determined that the nickel values of all structural and food pass-through sourced packagings will not constitute a health risk. The amounts of copper formed by food-contact of packagings were examined at least in the paper and at the highest corrugated board packagings and were low under international limit values that does not expose human healthy. It has been determined that the amount of chromium which is structural and food passage sourced is below the international limit values. It has been determined that the aluminium amounts of the packagings are the highest in the paper packaging. When the amounts of aluminium formed by food-contact of packagings are compared it is clearly understood that the paper and paperboard have a heterogeneous distribution in a close interval and corrugated packaging samples have a homogeneous distribution. In addition, the relationships between heavy metals originating from structural and migration of packaging and the characterization variables of the packaging were tested by Pearson correlation analysis.

May 2018, 113 pages.

**Keywords:** Heavy metals, paper, board, corrugated board, packging, food, migration.

## 1. GİRİŞ

Günümüzde Avrupa ülkelerinde olduğu gibi ülkemizde de gerek çevreyi gerekse kâğıt hammaddesinin doğal kaynağı olan ormanların korunmasını ve aynı zamanda kâğıt hamuru hammaddesinin sürdürülebilir olmasını sağlamak için birincil kâğıt hamuru ile birlikte geri dönüştürülmüş (ikincil) kâğıt ve kartonlar ve ambalajları üretilmektedir. Bu kapsamda Türkiye’de de atık kâğıt ve kartonlardan geri kazanılarak yeniden üretilen kâğıt ve karton, Dünyada ve Avrupa’da olduğu gibi kısmen veya ağırlıklı olarak gıda ambalaj ürünlerinde gittikçe artan bir ivme ile kullanılmaktadır.

Kâğıt, karton ve oluklu mukavva ambalajların geniş bir yelpazede emniyetli kullanımı, gıda endüstrisinde uzun ve başarılı bir tarihe sahiptir. Son tüketici kullanım alanlarında bulunan ambalaj ürünleri lahmacun, pide ve pizza benzeri hazır gıda ambalajları, çay poşetleri, fırın kâğıtları, filtreler, sarmalık katı yağ ambalajı, şeker torbası veya a6, kuru ve donmuş gıda ambalajları gibi doğrudan gıda ile temas eden uygulamalarını da içermektedir. Bu ambalaj ürünleri çok çeşitli ve farklı özellikleri olan kaplama benzeri işlemler ile birlikte işlem yapılmadan doğrudan kullanılan kâğıt ve karton alt malzemelerini de içermektedir. Doğrudan gıda ile temas eden kâğıt ve karton ambalajlarda yılda kişi başına yaklaşık olarak 0,9 kg kâğıt ve karton kullanımı (% 3,5) olduğu tahmin edilmektedir. Bu oranın % 50’sini, soyulabilen ya da yıkanabilen kuru gıdaların, % 30’unu yağlı ve nemli kuru gıdaların, % 20’lik kısmını oluşturmaktadır (Industry Guideline, 2012).

Kaplama ve benzeri farklı bir işlem uygulanmamış kâğıt karton ambalajların sıvı içecekler ve ıslak soğutucu özellik gerektiren gıda ambalajlarında kullanılması yüksek neme maruz kalarak malzemenin parçalanmasına yol açması nedeniyle uygun değildir. Bu tür gıdalar için alüminyum (Al) ve plastik laminat tabakalı işlem görmüş kâğıt ve kartonlar yaygın olarak kullanılır. Doğrudan gıda ile temas eden kaplamalı kâğıt, karton ve oluklu mukavva ambalajların oranı EU-15’e göre yılda kişi başına % 17 (4,4 kg’a eşit) olarak tahmin edilmektedir (Industry Guideline, 2012). Bu miktarın % 70-80 arasında olan çoğunluğu süt ve içecek gibi sıvı karton ambalajlardır. Bu ambalajların gıdaya olan migrasyonunu (geçişini) önlemek için % 75’i bariyer tabakası olarak Al ince yaprak levha ile lamine edilmiştir. Al yaprakçığı dışında kaplanmış kâğıt ve tahta ambalajının yılda kişi başına 1,93 kg (% 7,6)’dır.

Plastik ambalajlarda ise % 70'lere ulaşmaktadır. Kağıt ve karton ambalajlar, plastik ambalajlardan daha az riske maruz kalmaktadır (Industry Guideline, 2012; Castle, 2014).

Birincil ve ikincil lifli geri kazanılan kâğıt ve kartonun ambalaj sektöründe gıda ile doğrudan ya da dolaylı olarak teması kaynaklı migrasyondan potansiyel riskinin yol açacağı sağlık ve hijyeni korumak üzere uluslararası standartlarla ve yönetmeliklerle uyumlu olması gerekmektedir. Diğer bir deyişle, birincil kâğıt üretiminin son işlemleri ve geri kazanılarak yeniden üretilen kâğıt üretimi süreci ile yeni hammadde olarak kullanılan kâğıt ve karton ambalaj ürünleri sağlığı tehdit edecek potansiyel riskleri olan gıda migrasyonuna neden olacak kimyasal bileşimlere sahiptir (Conti, 1997; Conti ve diğ., 1996). Bu süreçleri içeren kâğıt üretimi ve ağartma prosesi kimyasalları, baz kağıdın son işlemlerde kaplama benzeri diğer proseslerde kullanılan arzu edilen baskı parlaklığı üzerinde etkisi olan boyalar, pigmentler (Caner ve diğ., 2006), kâğıt güçlendirici kimyasal ajanları ve mürekkepleri oluşturan bileşenlerdir. Ayrıca, geri dönüştürülerek yeni bir ürün olarak elde edilen kâğıt, karton ve oluklu mukavva ambalajlarının yapısına, kağıt yüzey proseslerinden tutkallama, sıvama ve kaplama işlemlerinde kullanılan kimyasal maddelerle birlikte son baskı işlemlerinden kaynaklanan mürekkeplerin kimyasal bileşenleri de katılmaktadır.

Kâğıt esaslı ambalajlardan gıdaya geçen toksik bileşenlerin saptanması ve gıda mevzuatlarına uygunluğunun kontrol edilmesinin yanısıra, gıda güvenliği kalitesinin test edilmesi ve insan sağlığını potansiyel tehdit etme olasılığı açısından da büyük önem taşımaktadır. İçecek ve gıda içeren ambalaj ürünlerinde kullanılan kâğıt kartonların gerek yapısal içeriğinin gerekse geliştirilen yüzey özellikleri proseslerinden kaynaklanan çok farklı işlevleri olan kimyasal katkıları gıda emniyetini, insan sağlığını ve çevreyi riske maruz bırakmaktadır. Toksikolojik etkiye neden olan bileşimlerden önemli bir bileşen grubu da ağır metaller ve metallerdir (Leks-Stepien, 2011; Conti, 1997). Kâğıt ve kartonlar ile ambalaj ürünlerinin gerek taban kâğıt üretiminde gerekse son işlemleri içeren proses aşamalarında insan sağlığını tehdit edecek seviyelerde bulunma olasılığı olan kurşun (Pb), cıva (Hg), kadmiyum (Cd), çinko (Zn), krom(Cr), bakır (Cu), nikel (Ni) ve Al ağır metal ve metallere neden olmaktadır.

Kâğıt ve karton ürünleri ara mamül olarak genellikle gıda ambalaj sektöründe kullanılmaktadır. Kâğıt üretimi kâğıt harmanını başlıca hammadde olarak kullanılan birincil lif içeren kâğıt hamuru ile beraber kısmen ya da büyük oranda katılan atık kâğıttan üretilen ikincil lif içeren kâğıt hamuru oluşturmaktadır.

Geri dönüştürülmüş olan kâğıt hamurunun yapısal içeriğinin temel bileşenlerini, ikincil kâğıt hamurunun yanında dolgu, opaklık ve renklendirici pigmentler, bağlayıcı bileşenler ve baskı mürekkepleri bileşenleri de oluşturmaktadır. Primer veya birincil lif içeren kâğıt hamurundan farklı olarak geri dönüştürülmüş kâğıdın üretim proseslerinde lifler arası bağlanmayı kohezyon kuvvetini arttırmak üzere ve diğer proses özelliklerini geliştirmede kimyasal katkılardan da faydalanılmaktadır. Ayrıca, geri dönüştürülmüş taban kâğıdın üretiminden sonra kâğıdın yüzey özelliklerini geliştirmek üzere kâğıt yüzey prosesleri olarak tutkallama, sıvama işlemleri uygulanmaktadır.

Kâğıt ve karton ambalaj ürünlerinin son işlemlerinde içinde taşıyacağı gıdayı karakterize eden ve ürüne ilişkin bilgilerin tanımlanmasını gösteren baskı mürekkeplerinin kimyasal bileşenlere önemli bir katkısı bulunmaktadır.

Gıda ambalajının yapısında bulunan kimyasal bileşenlerin gıda ile doğrudan temas etmesi nedeniyle gıdaya migrasyon ya da göç transferi olmaktadır. Gıda emniyetini sağlamak üzere hem ulusal hem de uluslararası çerçevede gıda ambalajlarına yönelik yönetmelikler ve yönergeler oluşturulmuştur. Bu yönerge ve düzenlemeler kağıt karton malzeme ve bu malzemelerden imal edilmiş olan malzeme veya özel malzeme grupları ilgili ölçümlerin veya özel direktiflerin adaptasyonunu uyumlu olmasını sağlamaktadır. AB'nin düzenlemiş olduğu mevzuatla ilgili ya da ulusal ölçekte düzenlenen yönerge ve kılavuzların sağladığı önlemlerde şimdiye kadar bütün risk parametrelerini karşılayan hiç bir özel ölçüm yöntemi bulunmamaktadır. Ancak yönergenin karşılayacağı mevzuat kapsamı, kağıt ve kartonun uygunluğunun yapılanmasında metodolojinin gerçekleştirilmesini ve başlıca spesifik gereksinimlerini karşılayacak dayanak ve gelişimini oluşturmaktadır (Conti, 1997; Conti ve Botri, 1997; Food Safety and Standards Authority of India, 2016).

Avrupa Komisyonu'na (CoE) göre gıda maddeleri ile doğrudan temas eden kâğıt ve karton ile ambalajlarında bilinen ortak kirleticilerin kontrol ve analizleri yapılmaktadır (Binderup ve diğ., 2002). Ülkemizde gıda ile temas eden madde ve malzemeler ile ilgili yasal düzenlemeler AB uyum programı çerçevesinde hazırlanmış olan "Gıda ile temas eden madde ve malzemeler yönetmeliği" ile Türk Gıda Kodeksine göre düzenlenmiştir. Bu yönetmelik ve yönergelere göre gıda ile temas eden ambalaj ürünlerinin gıdaları koruması, istenmeyen bileşimlerini gıdalara vermemesi ve gıdaların tadını ve kokusunu değiştirmemesi gerekmektedir (Conti, 1997; Conti ve Botri, 1997).

Yapılan literatür taramasından anlaşılacağı üzere Avrupa ülkelerinin çoğunda birincil ve geri dönüştürülmüş kağıt ve karton ambalajlarının tespit edilmiş ağır metal veri tabanına ulaşılmaktadır. Veri tabanı gerek tüketici sağlığını koruma altına alacak önlemlerin alınmasında gerekse ilgili mevzuatların ve yönergelerin oluşturulmasında ve mevcut olanların da güncellenmesine olanak sağlayacak bir alt yapıyı sunmaktadır.

Ambalajı oluşturan kâğıdın yapısına gerek baz kâğıt kartonun üretimi sırasında gerekse son işlemlerde katılan kimyasal maddelerin gıda ambalajının gıda ile doğrudan teması ile ambalajla gıda arasında bir etkileşim sonucunda gıdaya olan göçe migrasyon denilmektedir.

Bu çalışmada, birincil veya ikincil lif içeren kâğıt ve kartonlardan üretilen gıda kâğıt, karton ve oluklu mukavva ambalajlarının yapısında ve aynı zamanda doğrudan gıda ile teması yoluyla gıdaya olası migrasyon yoluyla Pb, Cd, Hg ve Zn gibi ağır metal elementlerinin tespit edilmesi amaçlanmıştır. Bu kapsamda elde edilen verilerin gıda sektöründe kullanılan kâğıt karton içeren ambalaj ürünlerinin sağlık, hijyen ve gıda emniyetini sağlaması hususunda ulusal ve uluslararası düzenlenen yönetmelik ve standartlara uygunluğu tartışılmıştır.

Böylece kağıt bazlı gıda ambalajlarının yapısal karakterizasyonun hem ambalajın yapısal kaynaklı hem de gıda ile olan teması kaynaklı migrasyondaki ağır metal miktarları tespit edilmek suretiyle ülkemizde de kâğıt ve karton ambalajlara ilişkin ağır metallere yönelik veri oluşturarak, ilgili üreticilerin ve tüketici birliğini temsil eden kurumların farkındalığını arttırarak gerekli olan önlemlerin alınmasına katkı sağlanması amaçlanmıştır. Ayrıca, kağıt esaslı ambalajlarının yapısında bulunan bileşenlerle ağır metallerin ilişkisi SPSS paket programı kullanılarak korelasyon analizi ile değerlendirilmiştir.

## 2. GENEL KISIMLAR

### 2.1. AMBALAJ

#### 2.1.1. Ambalajın Önemi

Gıdaların üreticiden tüketiciye ulaştırılması, ürünün çeşit ve niteliğine bağlı olarak günler hatta aylar gibi uzun süreçleri kapsamaktadır. Gıda tüketiminde en önemli nokta kuşkusuz gıdanın güvenli olması, yani bu süre içerisinde, tüketimi sırasında zararlı olabilecek kimyasal ya da mikrobiyal kirlilikle herhangi bir ilişkisinin olmamasının sağlanmasıdır (Marsh ve Bugusu, 2007). Gıdanın üretiminde çıkış kalitesi ne kadar yüksek seviyede olursa olsun iyi bir koruma teknolojisi uygulanmazsa tüketicinin o ürün için algıladığı kalitede niteliklerinde önemli kayıplar meydana gelecektir. Bu noktada ambalajlar devreye girer.

Ambalaj, içerisinde yer alan ürünün yapısına ve şekline göre en iyi şekilde koruyan, temiz kalmasını sağlayan, taşınmasını kolaylaştıran, kullanım fonksiyonelliği olan ve aynı zamanda taşıdığı ürünün tanıtımını yapan ekonomik katma değerli bir malzemedir. Ambalajlar ve ambalaj çeşitlerini oluşturan hammaddeler çoğunlukla kâğıt ve kartonlardır.

#### 2.1.2. Ambalajın Fonksiyonları

Ambalajın dört temel fonksiyonu bulunmaktadır.

1-İçine konulan ürünü korumak ve içeriği hakkında bilgi vermek; Ambalaj malzemesinin içerdiği ürünü dış ortamdan gelebilecek darbe, rutubet, koku, ışık gibi etmenlerden korumak ve içerdiği ürünün bozunmasını engelleyecek şekilde tasarlanmış olması gerekir. Tüketicilere koruma işleminden farklı olarak gıda alımında porsiyon miktarının kontrolünde ve işlevsel olarak tabak, kap ihtiyacını karşılamasıdır. Aynı zamanda kullanılacak olan ambalaj maliyeti ürünün birim fiyatını etkilemektedir (Kartonsan, 2001).

2-Pazarlama aracı olması; Ambalaj koruyuculuk işlevinin yanında rengi, şekli ve içindeki ürünün bilgisinin taşındığı müşterinin ilgisini çekmek veya albenisini kazanmak için ilk kullanılan malzemedir. Bu nedenle reklam niteliği taşımakta ve pazarlama aracı olarak kullanılması oldukça önem kazanmaktadır (Kartonsan, 2001; Yavaş, 2013).

3-Ambalajın depolama fonksiyonu; İçindeki ürünlerin hem tek tek hem de toplu olarak taşınma ve depolama işlevini gerçekleştirmesini sağlar (Yavaş, 2013).

4-Ambalajın taşıma fonksiyonu; İmal edilecek olan ürünler için gerek hammadde gerekse kullanılacak araçların belirli bir düzen çerçevesinde tedarik edilebilmesi, imalat sürecinde birimler arası geçişlerin sağlanabilmesi, aracı kuruluşlara veya nihai tüketiciye ulaştırılabilmesi için ürünlerin boyutları dikkate alınmaksızın, kolaylıkla ve zarar görmeden taşınabilmesi görevini de üstlenmektedir (Yavaş, 2013).

Ambalajla ilişkili olan bu parametrelerin işlevliğini ve varlığını sürdürürebilmek için ambalajın yapısını oluşturan malzemelerin büyük bir kısmı kâğıt ve karton malzemelerdir.

### **2.1.3. Ambalajın Tarihçesi**

Ambalaj temel olarak koruma, fayda sağlama ile işlevsellik ve iletişim gibi üç temel fonksiyonu fiziksel, atmosferik ve insanı çevreleyen farklı ortamlarda gerçekleştirir. İdeal olarak ambalaj üretiminin temel amacı ana görevlerini gerçekleştirmek üzere bu üç farklı çevre içinde uygun koşulların sağlanmasıdır (Duran ve diğ., 2013).

İnsanoğlunun yaşam biçiminde evrimsel nitelikte olan değişikliklerin kaynakları, gıda ambalajında köklü değişimlere neden olmuştur. Bu değişimlerin kök nedenleri ise başlıca;

1- Göçebe yaşam biçiminden yerleşik yaşam biçimine geçiş.

2- Geçmişte geleneksel olarak büyük anne ve büyükbabadan oluşan geniş aile tipinden yalnızca anne baba ve çocuklardan oluşan çekirdek aile tipine geçişi olarak sıralanmaktadır.

Bu değişimler gıda ambalajının depolanması işlevsel olarak kullanılma ihtiyacına sebebiyet vermiştir. Ambalajlama ihtiyacı alışveriş kavramı ile birlikte farklı fonksiyonel özellikler kazanmıştır.

1800'lü yıllara kadar ilk gıda ambalajı olarak kullanılan kapların malzemesi yaprak, kabuk, yıllık bitki ve farklı ağaç odunlarından ve bambudan örülmüş sepetler kullanılmıştır. İlk şekillenen gıda taşıyıcı kapları toprak, kâğıt ve cam malzemesi kullanarak yapılmıştır. Toprak ve cam hammadde malzemesinden M.Ö 7000 yıllarında ilk defa çanak çömlek ve cam gibi gıda kapları yapılmıştır. Ancak bu tarihten sonra endüstriyelleşme sürecinde Mısırlılar tarafından kap ve benzeri gıda eşyalarının üretim malzemelerinin ham materyalleri günümüzde olan hammadde malzemeler ile aynı özelliktedir.



Çin’de işlenen dut ağacı kabuklarının gıda sargılığı olarak kullanımının ardından bin beş yüz yıl boyunca kağıt yapma teknikleri geliştirip Ortadoğu’ya ulaştırılmıştır. Ortadoğu’dan da İngiltere ve Amerika’ya ulaşan kâğıt ambalaj, özellikle alışveriş çantası kaynağı olarak görülmüş ve hızlı şekilde benimsenmiştir. Kahire’de kâğıt kullanımı M.S. 11 yüzyıl başlarında o kadar yayılmış ki ürünler kâğıtlara sarılarak müşteriye sunulurdu (Eroğlu ve Usta, 2004). Çin, ticarete karton ve kutusunu 200 yıl kullandıktan sonra İngiltere’de oluklu mukavva bulunmuştur. Ticarete ahşap kasaların yerini oluklu kartonlar almıştır. Kâğıt ve karton ambalajlar için 20. yüzyıl parlama dönemi olmuştur (ASD, 2017).

#### **2.1.4. Ambalajın Sınıflandırılması**

Ambalajlar genel olarak ahşap, cam, esnek, kâğıt / karton, metal, plastik, plastik filmler, seramik ambalajlar ve çuvallar olarak sınıflandırılmıştır. Kâğıt / karton ambalajlar da kâğıt torbalar, kartonlar, karton ambalajlar, kâğıt esaslı viyoller, tepsiler, kompozit kutular, oluklu mukavva kutular, kâğıt esaslı variller, zarflar, sıvılar için karton esaslı ambalajlar olarak geniş bir yelpazede bulunurlar. Karton ve oluklu mukavva ambalajlar tipik olarak fiziksel bariyerlere dayanma ve çarpmalara, aşınmalara karşı dayanma etkisi için geliştirilmiştir (Marsh ve Bugusu, 2007).

#### **2.1.5. Ambalajın Dünya’daki ve Türkiye’deki Yeri**

##### **2.1.5.1. Ambalajın Dünya’daki Yeri**

Küresel ambalaj endüstrisinin büyümesinde, inşaat sektöründeki ciddi yatırımlar ve hızlı kentselleşme gelişmekte olan ülkelerin düzenli ve kararlı bir şekilde ilerlemesi ciddi anlamda önem kazandırmaktadır.

Dünyada ambalajın en çok tüketildiği bölge olan Amerika’nın, 2010 yılında 137 milyar dolarlık ambalaj endüstrisi talebi ve sektör büyüklüğü dikkate alındığında bu ülkenin ve kıtanın, dünyanın en büyük ambalaj tüketicisi olmaya devam edeceği tahmin edilmektedir. Çin ise; 2010 yılında 80 milyar dolarlık taleple ikinci sırada yer almaktadır. Dünyadaki ambalaj sektöründe büyük paya sahip olan kâğıt/karton/oluklu mukavva, 2010 yılında toplam 210 milyar dolara ulaşmıştır (ASD, 2016).

Dünya ambalaj sanayisi ile ilgili olarak ambalaj çeşidine göre ithalat ve ihracat oranları Tablo 2.1’de gösterilmiştir.

**Tablo 2.1 :** Dünya'daki ambalaj sanayi ithalatı ve ihracatı (Anon., 2016).

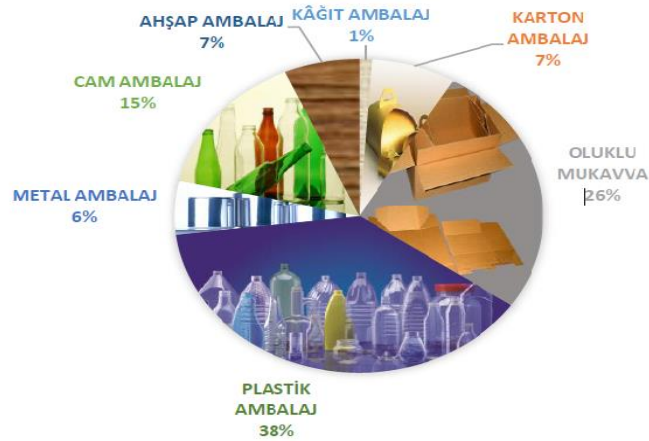
Ambalaj Çeşidi	İthalat (%)	İhracat (%)
Plastik	57	57
Kağıt, karton ve oluklu mukavva	30	30
Metal	8	8
Cam	3,5	4
Ahşap	1,5	1

Ambalaj çeşitleri arasında kağıt, karton ve oluklu mukavva ambalajlarının dünyadaki ithalat ve ihracat oranının % 30 olduğu Tablo 2.1 'den anlaşılmaktadır.

Dünya ambalaj sanayi ithalatı 2015 yılında 259 milyar dolar olmuştur. Dünya'da en fazla ambalaj ithalatı yapan ülkeler sırasıyla ABD, Almanya, Çin, Fransa, Meksika, İngiltere, Kanada, İtalya, Belçika ve Polonya'dır (Anon., 2016).

2015 yılı dünya ambalaj sanayi ihracatı yaklaşık 261 milyar dolar olmuştur. Bir önceki yıla göre % 9 oranında azalmıştır. Dünyanın en fazla ithalat ve ihracat yapan ülkeleri; Çin, Almanya, ABD, İtalya, Japonya ve Fransa'dır (Anon., 2016).

2015 yılındaki kâğıt, karton ve oluklu mukavvanın üretim dağılımı Şekil 2.1'de gösterilmiştir.

**Şekil 2.1:** 2015 yılı ambalaj üretim dağılımı (ASD, 2016).

ASD (2016) verilerine göre; 2015 yılında tüm ambalajlar içinde toplam olarak kağıt esaslı ambalajların % 34 oranı ile plastik ambalajlardan sonra ikinci sırada yer almıştır (Şekil 2.1).

### 2.1.5.2. Ambalajın Türkiye'deki Yeri

Türkiye'de çeşitli ambalaj malzemeleri üzerine yaklaşık 3000 üretici firma bulunmaktadır. Kağıt, karton ve oluklu mukavva ambalaj üretimi sektörün yaklaşık % 39'unu oluşturmakta olup toplamda yaklaşık 2.1 milyon ton/yıl üretim yapılmaktadır (Anon., 2018).

Türkiye'nin 2017 yılında yapılan araştırmalar sonucu ambalaj ihracat miktarlarının değerleri Tablo 2.2'de belirtilmiştir.

**Tablo 2.2:** Yıllara göre en fazla ambalaj ihracatı yapılan ülkeler ve ihracat miktarları (Değer; 1000 \$; Anon., 2018).

Ülkeler	2015	2016	2017
Almanya	287.158	308.846	322.118
Birleşik Krallık (UK)	269.483	253.447	26.484
Irak	244.219	252.317	293.040
İran, İslam ülkeleri	137.454	166.790	164.350
Fransa	167.516	164.239	165.853
İtalya	137.453	149.944	157.943
İsrail	130.540	148.179	165.497
Mısır	113.841	131.346	120.412
İsviçre	128.787	129.383	133.619
Bulgaristan	87.545	100.221	98.455
Romanya	88.338	94.822	99.385
Amerika (US)	81.606	91.955	120.638
İspanya	82.667	91.721	94.825
Yunanistan	83.113	89.304	86.653
Tunus	63.259	72.168	75.011
Belçika	67.255	70.806	75.011
Polonya	63.576	70.246	73.979

Türkiye'nin ihracat miktarlarının değerleri incelendiğinde başta Almanya olmak üzere birçok ülkeye ihracat yapılmakta olup toplam ihracat miktarının değeri 4.415.356.000,00 \$'dır (Tablo 2.2; Anon., 2018).

Ambalaj Sanayiciler Derneği'nin (2018) hazırlamış olduğu rapora göre; 2017 yılının ilk 9 aylık ihracat miktarı, 2016 yılı ilk 9 ay verilerine oranla % 7'lik artış gösterirken değer bazında % 4 oranında artma söz konusudur. 2017 ithalat verilerine bakıldığında ise; % 1 artma meydana gelirken değer bazında aynı kalmıştır (ASD, 2018).

Ambalaj ihracat rakamlarına bakıldığında plastik ambalajlar % 66 oranına sahipken kağıt ve karton bazlı ambalajlar %24 orana sahiptir. En fazla ihracat yapan ülkeler sırasıyla Almanya, Irak, İngiltere, Fransa, İran, İsrail, İtalya, Hollanda, ABD ve Mısır olmuştur. 2017 yılının ilk 9 ay verilerine göre en fazla ambalaj ithalatı yapan ülkeler ise; Almanya, Çin, İtalya, ABD, Güney Kore, Fransa, İngiltere, Finlandiya, İspanya ve Belçika olarak sıralanmıştır (ASD, 2018).

Oluklu mukavva sektörünün 2012-2016 yılları arasında yaklaşık % 14 büyüme göstermiştir. 2016 yılında 2 milyon 22 bin tonluk bir üretim gerçekleştirmiş olup gelecek yıllarda bu rakamların artacağı ön görülmektedir (OMÜD, 2017).

Bilgisayar teknolojinin hızlı gelişimine bağlı olarak 2000-2016 yılları arasında online alışverişin yaygınlaşması ile oluklu mukavva tüketimi % 128 olan oranında büyüme göstermiştir. Kişi başı olan tüketim ise aynı yıllarda 11,0 kg miktardan 25,3 kg'a yükseldiği, artan tüketimle beraber kapasite kullanımının da % 55'lerden % 69'lara yükseldiği aynı zamanda 2000 yılında 11,0 kg olan kişi başına düşen oluklu mukavva tüketiminin, 2016 yılında 25,3 kg'a ulaştığı anlaşılmıştır (Dünya, 2017).

## **2.2. KAĞIT VE KARTON**

### **2.2.1. Kağıt ve Karton Ambalajların Yapısı**

Kağıt, bitkisel liflerin özel aletler ile dövülmesi veya pişirilerek liflerin keçeleşmesine olanak sağlayan saçaklanma, su emerek şişmesi ve mekanik etkiler sonucu kesilmesinden sonra elek üzerinde keçeleşerek oluşan safihanın kurutulması ile hidrojen bağlarının oluşturulması sonucu belli bir sağlamlık kazanan düzgün tabakalı bir yapıdır.

Kâğıt ve kartonların basılabilir ve farklı fiziksel özelliklerine sahip olan birçok farklı çeşitleri bulunmaktadır. Kullanılan lifin türüne ve üretildiği prosesin çeşidine ve kâğıt yapımına bağlı olarak görünüşü, optik ve direnç özellikleri değişmektedir. Ayrıca, kâğıt kartonun cinsine ilaveten kâğıt malzemesi gramajı ve kalınlık özelliği ile de karakterize edilmektedir.

Kâğıt esaslı ambalajlar, alt malzemesi olan kâğıt ve karton tek başına ya da birbiri ile lamine edilmesi ile imal edilmektedir.

Birçok kâğıt türü lifsel olmayan katkılarla da desteklenerek üretilmektedir. Selüloz lifli kâğıt hamuru, kâğıt yapımında lignoselülozik malzeme olarak kullanılan yıllık ve çok yıllık bitkiler olarak odun hammaddesinden üretilen birincil lifsel hammaddedir. Selüloz lifli kâğıt hamurunda bazı özel uygulamalarda hayvansal, madensel veya sentetik lifler de kullanılabilir (Tank, 1998). Birincil lifsel hammaddenin yanı sıra atık kâğıtlardan geri dönüştürerek ikincil (sekonder) lif de kâğıt üretiminde son zamanlarda yaygın bir hammadde olarak kullanılmaktadır. Birincil lif içeren kâğıt hamurundan farklı olarak geri dönüştürülmüş kâğıdın kohezyon kuvvetini, mekanik ve optik özelliklerini geliştirmek üzere üretim proseslerinde kimyasal katkılardan faydalanılarak baz kâğıt /karton üretilmektedir. Baz kâğıt karton üretiminin ardından bir sonraki aşamada son prosesi içeren yüzey özelliklerini geliştirmek amacıyla uygulanan yüzey işlemi, kuşe ve farklı kaplama ve baskı işlemleri ile kâğıdın kullanım alanına bağlı olarak mekanik optik özellikleri geliştirilmektedir.

Kâğıdın görünüşünü belirleyen geliştirilmiş cihaz tayinine dayanan yöntemlerin olmasına rağmen manuel olarak insan gözünün değerlendirme fonksiyonunu tam olarak sağlayamadığını savunan birçok görüş bulunmaktadır. Corte (1976)'ye göre optik yansımalar kâğıdın görünüşünü iyi derecede tanımlamaktadır. Biri kaba yüzeyli diğeri oldukça düzgün yüzeye sahip olan iki farklı yarı saydam kâğıtların aynı optik özellik parametre değerlerini yansıttığı gözlemlenmiştir.

Kâğıdın görünüşünü etkileyen parametreler arasında kâğıdın temel bileşenleri, kâğıdın bileşenlerinin mekanik manipülasyonu, kimyasal değişimler ve katkılar olarak sıralanmaktadır.

### **2.2.2. Kâğıdın Temel Bileşenleri**

İhtiyaç duyulan kâğıt esaslı ambalajın yapısını oluşturan hammadde malzemeleri geniş bir ambalaj ürün yelpazesini karşılamak üzere iyi bir yapısal kurulum seçimini sağlamaktadır. Çok geniş yelpaze aralığında olan ambalaj çeşitlerinin yapımında ve dönüştürülmesinde kâğıt ve kartonun baskıda kullanımı oldukça önemli bir proses alanını kapsamaktadır.

Kâğıt ve karton lifli yapıya sahip olup rastgele birbirine lif ağı oluşturan üç boyutlu bir düz tabakadır. Elek üzerinde şekillenen kâğıt yapısında mevcut olan suyun çoğu basınç sıcaklık drenaj vasıtasıyla uzaklaştırılır. Üretilen kâğıdın baskı dönüştürme proseslerine uygun direnç

ve sertliğinin oluşması mevcut olan hammadde kaynağının seçimine ve nasıl bir prosesten geçirmesine bağlı olarak değişmektedir.

Geleneksel kâğıt ilk defa Çin'de M.S. 105 yılında Tsu'i Lun tarafından pamuk ve keten liflerinden yapılmıştır. Bitkisel kaynaklı lifli bitkiler güneş ışığı katalizörlüğünde su ve karbondioksitten oluşan yeşil bitkilerde oluşan saf selüloz renksiz kokusuz tatsız toksik olmayan bir doğal polimer olan selülozdan ağırlıklı olarak oluşmaktadır.

Kâğıt endüstrisinde kâğıt yapımının bütün aşamalarını belirleyen prosesler ise lif kaynağının seçimi, kimyasal pişirme ve ağartma uygulamaları, baz kâğıt üretimi ve son işlemler olarak tutkallama, kaplama ve laminasyonla dış görünüşü ve performansını zenginleştiren farklı prosesleri kapsamaktadır.

Kağıt ve karton üretimi, ağırlıklı olarak selüloz lifleri ile birlikte kalsiyum karbonat ve nişasta gibi doğal polimer bileşenler içermektedir. Özel kağıtların kalite dereceleri çoğu durumlarda önemli miktarda kullanılan kağıt ve kartonun ağırlığına % 1 den daha az kimyasal ilavesiyle elde edilir. Bu anlamda;

-İstenen bir özelliği sağlamak amacıyla uygulanan teknik bir etkileşimle işlevsel katkıların kalması sağlanır.

-Proses köpük önleyicileri, statik ve buhar önleyiciler, akışkanlığı sağlayıcı gibi proses yardımcı kimyasalları, kağıt yapımına yardımcı ve geliştirmek için kullanılır. Bu kimyasalların genellikle kağıt ve kartonda kalması istenmediği için kağıt yapımı prosesi sırasında yıkanarak uzaklaştırılması sağlanır.

Gıda ile doğrudan temas eden kağıt ve kartona ait çoğu yönergeler riske maruz bırakılan kimyasal bileşen derişiminin azaltılmasına ya da önlenmesine yönelik mevzuatlara sahip olan plastik malzeme ve eşyalarının yönergelerinden farklıdır. Çünkü kuru gıda ile doğrudan temas eden başlıca kağıt ve karton ambalajlarının uygulamalarında yer alan plastik miktarının düşük olması nedeniyle tüketicinin riske maruz kalma olasılığı da düşük seviyededir.

-Plastiklerle karşılaştırıldığında tamamıyla farklı bir yapım sürecine sahiptir.

-Baz kağıt yapısında bulunan başlıca doğal selüloz polimer birimini oluşturan beta glikoz sağlık sorunları oluşturmamaktadır.

-Plastikler için kullanılan standart migrasyon test metodlarının uygulanması veya kontrol edilmesi kolay değildir (Conti, 1997).

### **2.2.3. Lif Kaynağının Seçimi**

Kâğıt yapımında kullanılan lif yapısının birincil ya da ikincil bir lif yapısına sahip olması yapısal içeriğinin kimyasal yükü açısından oldukça farklılıklara sahiptir.

#### **2.2.3.1. Birincil Lifli Kağıtlar**

Kâğıdın görünümünde ve kalitesinin değerlendirilmesinde orijinal lifin uzunluğu, genişliği ve kalınlığı oldukça baskın bir rol oynamaktadır. Temel kâğıdın yapısında lif yapısının yanı sıra uygulanan dövme ve ağartma gibi işlemlerini içeren prosesler de yapısal kalitesini ve optik özelliklerini de oldukça önemli bir şekilde etkilemektedir.

Lignoselülozik hammadde olan yıllık bitkilerden ve çok yıllık bitki olan ağaçlardan farklı mekanik ve kimyasal kâğıt hamuru pişirme yöntemlerini ya tek başına ya da kombine edilmesiyle birincil kâğıt hamuru üretilir.

Mekanik kâğıt hamuru yöntemi ile lignoselülozik yapılı olan odun hammadesinin doğrudan mekanik bir güç uygulanarak bireysel liflerin oluşturduğu kâğıt hamur süspansiyonu elde edilir. Verimi yüksek direnç özellikleri düşük olan kâğıt hamurunun üretildiği bu prosese kimyasal yük ve sıcaklık parametre koşullarının uygulandığı diğer bir kimyasal proses entegrasyonu ile direnç özellikleri geliştirilir. Bu tür kâğıt hamurundan üretilen kâğıt ve kartonlar ambalaj sektöründe ara kat olarak genellikle kullanılmaktadır.

Kimyasal kâğıt hamuru yönteminde ise uygulanan kimyasal yöntemin çeşidine bağlı olarak önemli miktarlarda kimyasal bileşenler kullanılarak odunu bir arada tutan lif bağlarının (ligninin uzaklaştırılması ile) çözünmesini sağlayarak bireysel lif süspansiyonu elde edilir. Kimyasal kâğıt hamurlarından elde edilen kâğıt ve kartonların mekanik ve direnç özellikleri oldukça yüksektir. Kimyasal pişirme yöntemlerinden yaygın olarak kullanılan kraft (sülfat) pişirme sonucunda koyu renkli direnç özellikleri yüksek kâğıt hamuru üretilir. Bu kimyasal yöntemi sülfat, soda ve diğer yöntemler izlemektedir.

Uygulanan proseslere ve hammaddeye bağlı olarak kullanılan yapraklı veya iğne yapraklı ağaç kaynağına bağlı olarak kâğıdın mekanik, direnç ve optik özellikleri değişmektedir. Ambalaj yapımında kullanılan kâğıt ve kartonun bu özelliklerinden hareketle üretilen ambalaj ürününün

de mekanik, direnç ve optik özelliklerinin değişimi izlenmektedir. Direnç özelliği yüksek olan kâğıt kartonlarda iğne yapraklı ağaç kaynakları ağırlıklı olarak hammadde olarak ve kimyasal pişirme yöntemi kullanılmıştır.

#### **2.2.3.2. İkincil (Sekonder) Kağıt Hamuru**

Atık ve hurda kâğıt karton ve laminasyon ürünü atık kaynaklarından geri dönüştürülerek yeniden üretilen kâğıt hamuruna ikincil (sekonder) kâğıt hamuru denir.

#### **2.2.4. Kimyasal Pişirme ve Ağartma Uygulamaları**

Ağartma işlemi çoğunlukla kahverengi kraft kağıdının beyaza dönüştürmek amacıyla uygulanır. Çoğu kâğıt fabrikalarının son amacı müşteri ve son kullanıcıları tarafından istenen parlaklık değerini gerçekleştirmektir (Zalewski, 1994).

Kâğıdı ağartma işlemi ile beyazlık ve parlaklık özellikleri geliştirilir. Beyazlık ışığın yansıtma kabiliyetini 400'den 700 nm arasında bilinen bir görünür yansıtma bölgesinde refere edilir. Parlaklık mavi spektrum bölgesinde özellikle 457nm de olan bir yansıtmayı ifade eder (Atik, 2005).

Direnç özellikleri yüksek olan kraft kâğıt ve kartonun çoğunlukla esmer renkli olan ağartılmamış kâğıt, ambalaj sektöründe oluklu mukavva ve kartonda yaygın olarak kullanılır. Ambalaj da kullanılan kutuların alt ve üst katmanlarında çoğunlukla birincil lifli kraft kâğıt hamurunda uygulandığı gibi ağartılmış (beyazlatılmış) kâğıt hamuru da kullanılmaktadır. Ağartma işleminde kâğıt hamuruna renk veren lignin ve bileşenlerini uzaklaştırmak ya da daha açık renkli bileşenlere dönüştürmek (mekanik kâğıt hamurunda) amacıyla ağartıcı kimyasal bileşenler kullanılmaktadır. Her proses aşamasında kâğıdın yapısına katılan ağır metallerin biri de mekanik kâğıt hamurunun ağartılmasında kullanılan işlemler sonucunda Zn metali gelebilir (Eroğlu, 1985).

#### **2.2.5. Kağıt ve Karton Ambalajın Görünüşünü Etkileyen Parametreler**

Ambalajı oluşturan materyalin cinsi ve gramajı, rengi, yüzey düzgünlüğü, parlaklığı, basılabilirlik ve verniklenebilirlik, opaklık, mürekkep ve kurutma, yüzey pH'ı, yüzey gerilim, sürtünme kuvveti, yüzey temizliği benzeri başlıca parametrelerdir.

Ambalajın temel veya alt malzemesi kâğıt ve karton ya da oluklu mukavva olmaktadır. Bu malzemelerin lif yapısı kaliteyi etkileyen önemli parametrelerden birisidir. Birincil ya da geri



dönüştürülmüş lif yapısına sahip bir kâğıt karton ürününün kimyasal yapısı ve kalitesi değişmektedir. Ambalajın albenisini etkileyen proseslere bağlı olarak kimyasal yapısını oluşturan bileşen grupları ve oranları da değişmektedir.

Kâğıdın insan gözüne hitap eden ve albenisini, çekiciliğini arttıran en önemli özelliklerinden biri de rengidir. Boyar maddeler kâğıt gibi ambalajın alt malzemelerine renk veren bileşenlerdir. Pigmentler ise çözünmeyen boyar maddeler olup kendi renklerini kâğıda aktarırlar.

Kâğıdın görünüşünü yüzey işlemleri ve renklendirme işlemi ile etkileyen boyama işlemidir. Kâğıtların boyanmasında kullanılan boya malzemeleri genel olarak çözünebilir boya (boyar madde) ve pigmentler olarak ayrılmaktadır. Çözünebilir boyar maddeler bazik, asidik ve direk olarak sınıflandırılır. Kâğıt endüstrisinde 150'den fazla çeşidi olan ve 40 kadar çeşidi en fazla kullanılan en önemli kâğıt boyama malzemesi (% 95) olarak kullanılmaktadır. Boyar maddeler renk zenginliği renk değerleri ve fiyatları ve dayanıklılıkları bakımından değişmekte ve aynı zamanda pigmentleri kâğıdın direnç özelliklerini azaltmazlar. Suda orta derecede çözünürlüğü, yüksek boyama özelliği olan ve klorür, sülfat ve oksalat tuzları kimyasal yapıya bazik boyalar genellikle lignin tanen yapısına karşı ilgisi selülozdan yüksek olması nedeniyle ağartılmamış kâğıtlarda kullanılmaktadır. Ağartılmış kâğıtlarda kullanımı tannik ve mordan gibi tespit edici bileşenlerle kullanılmaktadır. Bazı bazik boyalar Auramin, Bazik kahverengi, safranin, Metilen mavisi, Victoria mavisi ve yeşilidir. Suda kolay çözünen ve homojen boyama özelliğine sahip olan asit boyaların selüloza karşı ilgisi olmadığından tutkal ve şap ile birlikte kullanılır. Bazı asit boyalar Kinolin sarısı, Oranj II ve RO, Antrokinon veya bond mavileri, Nigrosindir. Selüloza olan ilgilerinden dolayı sürekli boyama işlemlerinde kullanılan ve direk boyar malzemeler olarak tanımlanan, yüksek molekül ağırlığına sahip asit boyalardır. Kâğıt endüstrisinde kullanılan bazı direk boyalar SX ve Parlak kâğıt sarısı, direk yeşil, siyah ve kahverengi, kağıt beyazları, WS Turuncu, Gök mavisi, 8BLX kırmızıdır (Tank, 1998).

Anorganik ya da organik sentetik yapıya sahip olan pigmentler, kâğıt boyamada geniş ölçüde kullanılmakla birlikte yüzey sıvama işleminde kullanılan önemli boyalardır. Anorganik sentetik pigmentler hacimleri büyük, opak ve renk verme kabiliyeti düşük, fazla kullanılmasında safiha direncini zayıflatıcı etkisi olan yapıya sahiptirler. Bazı anorganik sentetik pigmentler, ultramarin mavisi ve Prusya krom sarısı, molibdat turuncusudur. Sentetik organik pigmentler kimyasal olarak boyar maddelere benzer olmakla birlikte suda çözünmemelerine karşın suda kolayca çözünür gibi dağılırlar (dispersleşirler). Diğer özellikleri ise ışığa dayanıklı olmaları,

renklerinin parlak örtücülüğünün yüksek olması, opaklığının anorganik sentetik pigmentlerden düşük olmasıdır. Bazı organik sentetik pigmentler Hansa sarısı ve Turuncusu, 2B sabit kırmızı, fitolasiyanindir (Tank, 1998).

Bir kâğıt ürünün yapımında kullanılan bileşenleri belirlenebilse bile son kâğıt yapımı prosesleri tamamlanmış olan bir kâğıt karton ürünün görünüşü bu bileşenleri oluşturan içeriklerin birleştirilme sürecine bağlı olarak da değişim göstermektedir. Kâğıt üretim prosesinde, farklı kâğıt bileşenlerinin oranları, üretim proses yöntemi, çok katlı oluşturma olasılığı, kurutma koşulları ve kalenderleme süreçleri etkileyen önemli faktörlerdir.

### 2.2.6. Kâğıt ve Kartonun Yüzey İşlemleri

Pigmentler, fonksiyonel bileşenler, bağlayıcı görevi yapan tutkallar, yardımcı kimyasallar karışımının kâğıt yüzeyine uygulanmasına genel olarak yüzey işlemleri olarak tanımlanmaktadır. Yüzeyin tutkallanması, kaplanması ve sıvanması farklı uygulama yöntemlerini gösterir. Yüzey işlemleri farklı kâğıt türlerinin albenisini yükselterek cazip gösteren proseslerdir. Kâğıt ve kartonların beyazlığını ve parlaklık yüzey düzgünlük değerleri bu proseslerle arttırılmaktadır. Ayrıca diğer bir işlevi ise ambalaj kartonlarının su, yağ, tuz aroma benzeri bileşenlerinin iç yüzeyden nüfus etmesini, koku ve aromasını korumak üzere bariyer görevini üstlenecek şekilde direnç kazanmasını sağlayabilmektir. Birçok yüzey proseslerin temelini yüzey tutkallama işlemi oluşturmaktadır.

Kâğıt ve kartonun niteliklerini geliştirmek ve geliştirmek amacıyla kâğıt yapısına iç bağlanma olarak ya da yüzeyine katılan anorganik maddelere dolgu maddeleri olarak tanımlanmaktadır. Kâğıdın görünüşünü ve niteliklerini etkileyen dolgu ve kaplama proseslerinde ayrı ayrı ya da her iki proses bir arada uygulanarak kullanılan dolgu ve kaplama mineral maddeleridir. Üretilen kâğıdın türüne bağlı olarak % 25 oranlara kadar dolgu mineralleri kullanılmaktadır. Yaygın olarak başlıca kullanılan pigmentler kaolin ve kalsiyum karbonat ve plastik pigmentlerdir. Yaygın olarak kullanılan bağlayıcılar ise stiren butadien lateks gibi sentetik lateksler ve nişasta gibi doğal bağlayıcılardır (Gullichsen ve Paulapuro, 1999)

Kâğıtta kullanılan dolgu minerallerinin başlıca işlevleri;

-Opaklık özelliğini ve eskime ömrünü arttırma,

-Kâğıt boyutlarının kararlılığını kazandırmada ve yumuşaklığını arttırma,

-Ağartılmış olan kâğıtlarda beyazlığın artırılma,

- Kâğıtta lifler arası boşlukların doldurulmasını sağlayarak yüzey özelliklerinin gelişmesi ve aynı zamanda baskı kalitesini arttırması,

-Baskı mürekkebinin emilimini artırarak baskı kalitesinin yükseltme,

olarak sıralanabilir. Bu kapsamda, dolgu ve kaplama proseslerinde kullanılan mineraller Tablo 2.3’de gösterilmiştir.

**Tablo 2.3:** Kâğıt Endüstrisinde kullanılan mineraller (Erkan ve Malayoğlu, 2001).

İşlevi	Mineraller
Dolgu	Kaolin
	Talk
	GCC
	Diğer
Kaplama	Talk
	GCC
	Diğer

Kâğıt endüstrisinde, Tablo 2.3’te görüldüğü gibi farklı dolgu mineralleri kullanılabilir. Ancak en büyük payı (% 40 dan fazlası) kalsiyum karbonat ( $\text{CaCO}_3$ ) oluşturmaktadır. Doğal  $\text{CaCO}_3$ , en yaygın olarak hegzagonal yapıdaki kalsit olarak oluşmaktadır. Bu mineral başlıca doğal (öğütülmüş) kalsiyum karbonat (GCC) ve sentetik (çökeltim) kalsiyum karbonatlar (PCC) gibi iki farklı şekilde hazırlanarak kullanılmaktadır. Alkali kâğıt yapımı prosesinde ve dolgu ve pigment pazarlarında yer almaktadır (Erkan ve Malayoğlu, 2001). PCC çökertilmesi sırasında peldispat gibi safsızlıklardan arıtılarak saflaştırılır. GCC, kâğıtta selülozun kullanımını azaltır, daha yüksek beyazlık ve opaklık verir. Optik kimyasalların kullanımını elimine eder. Aşındırıcı ve tozuma etkisi giderilir. Mükemmel baskı özelliği sağlar.

Kalsit (kireç taşı),  $\text{CaCO}_3$  bileşeninin kristalleşmiş halidir. Kalsit kelimesi genellikle renksiz veya beyaz renkli olanı anımsatır. Diğer kalsitler, renkleriyle birlikte anılır. Floresan, fosforesans, termoluminesans ve triboluminesans özellikler taşır. Saydam ve beyaz türü, daha çok mikronize boyutlarda öğütüldükten sonra endüstriyel faaliyetlerde kullanılmaktadır.

Kimyasal formülü  $\text{CaCO}_3$  olmakla birlikte, renklerine göre bünyesine eser oranda demir (Fe), magnezyum (Mg), mangan (Mn), silisyum (Si), Al, Zn, Kobalt (Co), Baryum (Ba), Pb, Cu, Ni, Vanadyum (V), Cr, Molibden (Mo) mineralleri de bulunur (Tank, 1998; Bostancı, 1987; Gullichsen ve Paulapuro, 2000).

Kâğıt yapımında kullanılan dolgu tipine ve kullanılan oranlarına göre değişen kâğıt türü Tablo 2.4'te belirtilmiştir.

**Tablo 2.4:** Kâğıt yapımında kullanılan dolgu tipleri ve oranları (Tank, 1998).

Kâğıt Türü	Dolgu Tipi	Dolgu oranı (%)
Yazı	Opaklığı yüksek pigment+kil	1-6
Kitap	Kil+ Opaklığı yüksek pigment	5-40
Ofset	Kil+ Opaklığı yüksek pigment	0-10
Sigara	İnce tebeşir	35-40
Tersimat	Kil ve diyatome toprağı+Opaklığı yüksek pigment	20-25
Zarf	Talk veya kil+Opaklığı yüksek pigment	10-20
Gazete	Kil veya kalsiyum karbonat	2-6

Özellikle baskı veya yazı ile ilişkili olan kâğıt türleri incelendiğinde opaklığı yüksek pigmentlerin tercih edildiği belirtilmiştir. Kullanıldıkları alana göre dolgu tipi ve oranları değişkenlik göstermektedir (Tablo 2.4).

Bu katkılar vasıtasıyla kâğıdın yapısına Pb, Hg, Cd, Zn ve Cr gibi ağır metaller girmektedir. Pigmentlerin kullanıldığı farklı proseslerde yer alan kimyasal bileşenleri oldukça geniş bir yelpaze aralığını oluştururlar. Cd ve Zn içeren bazı pigmentler optik özellikleri geliştirmenin yanı sıra aynı zamanda yüzey özellikleri de geliştirir (Conti, 2008).

Ayrıca kâğıdın floresan özelliklere sahip olması ve kâğıt yüzeyine uygulanan bazı kaplama uygulamalarında kohezyon kuvvetinin artırılmasını sağlanmaktadır. Dolgu ve kaplama işleminde kullanılan çinko sülfür, çinko oksit ve ayrıca litopen (baryum sülfat ile kombinasyon oluşturan çinko sülfür) bileşiği basınçlı lamine edilen kâğıt karton ürünlerinde ve duvar kâğıtlarında kullanılır. Belirli çinko oksit bileşikleri fotoğraf kâğıtlarında fotoelektrik özelliği amacıyla kullanılmaktadır (Conti, 2007).

Kağıt, karton ambalajlarda kullanılan diğer bir kaplama materyalleri ile film ile kaplama ve laminasyon işlemleridir. Kağıt sektöründe kullanılan filmler ise akrilik, iki eksenli yönlendirilmiş polipropilen (BOPP) film, yüksek, orta ve düşük yoğunluklu polietilen (PE) film, metalize film, yönlendirilmiş polipropilen film, polyester film, polivinil klorür (PVC) filmlerdir. Kağıt sektöründe farklı kaplama proseslerinde yapıştırıcı, reçine, cila, çözücülerde ve etiket yapımında baskı işlemlerinde korona, koruyucu işlemlerinde kullanılır. Bu proseslerde kullanılması durumunda detaylı bir kontrol testleri yapılmalıdır (Mauriello ve diğ., 2004; Anon., 2017).

Kağıt hamuru pişirme yöntemlerinde ve kağıt üretimi sürecinde kullanılan normal ve basınçlı kazanlar gibi proses gereçleri iz elementlerin migrasyona girmesine neden olabilmektedir. Özellikle yeni kazanlarda yüksek oranda Ni ve Cr metalleri ortaya çıkmaktadır (Conti, 2008).

Kâğıt üreticileri pazarlamada ticari amaç için ambalaj ve ofis kağıtlarının albenisi geliştirmek amacıyla optik beyazlatıcıların kullanımına ihtiyaç duymaktadırlar. Günümüzde belirlenen CIE Beyazlığı (W) ve ISO parlaklığı optik özellikleri tayin eden önemli parametrelerdir. Bu parametreler vasıtasıyla beyazlığı ve parlaklığı yüksek olan kâğıt ürünlerinin düşük beyazlık ve parlaklık değerine sahip olanlardan daha pahalı bir fiyatla satılmasına olanak sağlayarak birim ekonomik katma değerinin yüksek olarak belirlenmesini tayin etmektedir. Kağıt üretiminde, optik özelliklerini geliştiren en pratik ve etkili olan yöntem floresan beyazlatma ajanları (FWA) ile gerçekleşir. Bazılarının pahalı oluşu retansiyona olan negatif etkileri ve anyonik etkileri toksikolojik etkilerinden de bahsedilmektedir. Kâğıt endüstrilerinde floresan maddeler üç şekilde kullanılmaktadır (Coppel, 2010).

Optik beyazlatıcılar insan gözünün göremediği mor ötesi ışınları (UV:1<400 nm) absorbe eden ve aynı zamanda insanın görebildiği mavi ultraviole alanına taşıyan kimyasal bileşenlerdir. Kâğıt kartonların üzerine gelen belli dalga boyundaki ışık ışınlarının, başka dalga boyundaki ışık ışınları halinde yansması floresan ve fosforesans olayları lüminesans olaylarından kaynaklanmaktadır (Gullichsen ve Paulapuro 1999; Hubbe ve diğ., 2008; Aksoy ve diğ., 2003).

Beyaz kâğıt üretiminde FWA ya da optik beyazlatma ajanları ya da floresan boya kullanılmaktadır.

Kâğıda iç-bağlanma metodu ile disülfo floresan beyazlatıcı ajanları (D-FWA) doğrudan stok çözeltisine ilave edilir. Yüzey işlemi (sizing) için tetra sülfo (T-FWA) veya heksasülfo (H-

FWA) nişasta çözeltilisine veya kaplama (kuşe) renklendirici formülasyonlarına katılarak kullanılır. Kâğıdın yüzey işleminde ilave edilen FWA miktarı kâğıt üretiminde katılan iç bağlanma miktarından daha yüksek orandadır (Kim ve diğ., 2017; Coppel, 2010).

## 2.2.7. Geri Dönüştürülmüş Kâğıt ve Kartonlar

### 2.2.7.1. Geri Dönüştürülmüş Kâğıt Üretiminin Önemi

Geri dönüştürülmüş kâğıt kullanımının en önemli nedenlerinden biri doğayı ve çevreyi korumak ve aynı zamanda hammaddenin sürdürülebilirliğini sağlamaktır (Bekiroğlu ve diğ., 2017). Yakma işlemi ile oluşan havadaki emisyon, kül zararlı bileşenlerinin ve kâğıt atıklarının toprağa karışmasından kaynaklanan tehlikeli sızıntıları minimum seviyeye indirmektir. Bununla beraber tüketicilerin hijyen ve halk sağlığı emniyetini sağlayabilmektir.

### 2.2.7.2. Geri Dönüştürme Kâğıt Üretim Süreci

Geri dönüştürülmüş kâğıt-karton üretiminde, atık kâğıt-karton kaynaklarının arzu edilen kalitede kâğıt hamuruna dönüştürülmesi istenir. Çok farklı atık kâğıt kaynaklarının kalite özellikleri dikkate alınarak Tablo 2.5’de verildiği üzere beş ayrı kategoride içinde sınıflandırılmıştır. Bu sınıflamaya göre en yüksek yüzde 90’dan fazla geri dönüştürülmüş kâğıt kaynağının, mürekkep uzaklaştırma işlemi uygulanmaksızın birim maliyeti düşük bir ürün olarak kâğıt karton yapımında kullanılmıştır (Şahin, 2016; Zabaniotou ve Kassidi, 2003).

**Tablo 2.5:** Geri dönüştürülmüş kâğıt hamuru kaynakları (Şahin, 2016).

Oran (%)	Kâğıt Hamur Kaynakları
9	Mürekkepten uzaklaştırılmış birinci sınıf kâğıt hamuru
11	Karışık kâğıt hamuru
15	Odun hamuru destekçisi sınıfı
16	Gazete kâğıdı destekçisi sınıfı
49	Karton/ Oluklu mukavva sınıfı

Geri dönüştürülmüş kâğıt hamur kaynakları Tablo 2.5’te belirtilen sınıflandırmaya göre farklı proseslerden geçmektedir.

Geri dönüştürülmüş kâğıt yapımında başlıca hammadde olarak kullanılan ikincil lif ya da sekonder lif içeren kâğıt hamuru kullanılmaktadır (Monte ve diğ., 2009).

Geri dönüştürülmüş kâğıt üretiminde kaygı verici problemlerden birisi kir ve kaynağından gelen istenmeyen maddeler olarak plastikler, sıcakta eriyen kaplama bileşenleri, yüksek basınca dayanıklı yapıştırıcılar, mürekkepler, yüzey kaplama bileşenleri ve bağlayıcılarıdır. İkincil kâğıt hamuru bileşenleri birincil lifli kâğıt hamurundan farklı olarak bulunan lif dışı maddeler olarak dolgular ve pigmentler, bağlayıcı polimerler ve bazı katkı kimyasal maddelerini içermektedir. Bu anlamda geri dönüştürülen kâğıt hamurunun yapısal içeriğinin temel bileşeni olan ikincil kâğıt hamurunun yanında dolgu olarak mineral bileşenler, opaklık, renklendirici pigmentler ve boyalar, nişasta, bağlayıcı kuşe maddeleri ve baskı mürekkep bileşenleri yer almaktadır.

### 2.2.8. Kâğıt ve Karton Ambalajda Son İşlemler

Baz kâğıdın niteliklerini geliştirmek için kullanılan son prosesler olarak kâğıt ve karton ambalaj son işlemlerinde içinde taşıyacağı gıdayı karakterize edebilmek ve ürüne ilişkin ilgili bilgilerin tanımlanmasında uygulanan proseslerden öne çıkan biri de baskı işlemleridir.

#### 2.2.8.1. Baskı Mürekkeplerinin Yapısı

Baskı mürekkeplerinin başlıca yapısı renklendiriciler olarak pigmentler, çözünmez organik ve anorganik pigmentler, çözünür boyaları içermektedir. Baskı mürekkebi araçları ise baskı sırasında alt baskı materyale mürekkep pigmentlerini bağlamak ya da sabitlemek için kullanılan polimerler ve çözücüler gibi migrasyon ortamını oluşturan maddelerdir. Katkı maddelerini ise amino çözücüleri, köpük, statik ve buhar önleyiciler, biyositler, çelat, çözücü, akış, kurutucu, kaydırıcı, süspansiyon, jelleştirici ve ıslatıcı kimyasalları ve ayrıca başlatıcılar, mürekkep sabitleştiriciler, optik parlaticılar, foto başlatıcılar, plastikleştirici, kalınlaştırıcı UV stabilizatörü ve vakslar oluşturmaktadır. Mürekkeplerin çeşitliliği, baskı altı malzemesine ve baskı yöntemine göre de değişmektedir (Sönmez, 2017). Baskı mürekkeplerinin yapısını oluşturan bileşenler, Tablo 2.6'da gösterilmiştir.

**Tablo 2.6:** Mürekkep sistemlerinde kullanılan bileşenler (Sutter, 1994; Mertoğlu Elmas, 2015).

Yapısı	Solvent-bazlı	Su bazlı	Offset	UV
Pigmentler	0–20	0–20	0–20	0–20
Bağlayıcılar	10–30	15–35	30–60	55–80
Katkı maddeleri	1–10	1–5	3–6	3–10
Çözücüler	70	0–5	–	–
Su	–	45–70	–	–

\* Beyaz mürekkeplerde pigment olarak TiO<sub>2</sub> % 40 oranına kadar kullanılmaktadır.

Baskı mürekkeplerinin içerdiği bileşenler ve oranları baskı yöntemlerine göre değişmektedir (Tablo 2.6).

Baskı mürekkebinde kullanılan pigmentlerin içeriğinde özellikle Pb, Cd ve Hg bulunan (Tiggelman, 2012) ağır metallerin mg/kg olarak değerleri Tablo 2.7’de gösterilmiştir.

**Tablo 2.7:** Baskı mürekkebi pigmentlerin ağır metal içerikleri (Sutter, 1994; Mertoğlu Elmas, 2015).

Metal	Mavi (reflex blue)		Yeşil		Kırmızı (warm red)		Sarı	
	Önce	Sonra	Önce	Sonra	Önce	Sonra	Önce	Sonra
Antimon	*<10	<2,5	<10,0	42,0	7,0	<5,0	*<10,0	<2,0
Arsenik	6,30	<0,1	<10,0	2,00	17,0	3,6	4,2	12,0
Baryum	8,80	6	76,0	36,0	122,0	4,5	11,40	<22,0
Kadmiyum	0,35	1,14	0,86	0,50	0,52	3,04	<0,04	<0,1
Krom	<0,2	1,0	8,6	15,90	3,80	12,40	<0,4	<0,07
Bakır	205,0	1,6	3300	10,60	1,22	2,5	2,39	<0,07
Kurşun	1,50	1,0	<0,1	<2,0	<0,3	8,9	<0,5	3,6
Cıva	<0,1	<0,05	5,1	22,0	0,09	<0,2	1,10	0,73
Nikel	5,26	1,4	4,66	6,60	5,51	1,96	6,08	<0,1
Selenyum	<10	<0,1	<10,0	<36,0	<10,0	<9,0	<10,0	<22,0
Gümüş	<0,2	<05	<0,4	<1,20	<0,2	<3,6	<0,2	0,40
Çinko	4,3	10,1	59,0	3,70	26,0	63,20	9,00	9,0

\* limitten daha düşük seviyede olduğunu gösterir.

Baskı mürekkeplerinin içeriğinin oluşturulduğu formülasyon reçetelerinde ağır metal ayarlamalarına ilişkin gerçekleştirilen iyileştirme araştırmalarında mürekkep pigmentlerinin ağır metal değerlerinin azaltıldığı Tablo 2.7’de gözlenmiştir.

Bu iyileştirme araştırmalarında önce ve sonra yapılan formülasyon çalışmaları arasında mürekkep renk pigmentlerinden kaynaklanan ağır metal miktarlarının kaç defa azaltılıp ve arttığı (+/- olarak) aşağıda Tablo 2.8’de verilmiştir (Mertoğlu Elmas, 2017).



**Tablo 2.8:** Baskı mürekkebi pigmentlerin ağır metal değişimi (Mertoğlu Elmas, 2017).

Metal	Mavi*	Yeşil	Kırmızı**	Sarı
Cd	+3,25	-0,58	+5,85	+2,5
Cr	5	+1,85	+3,26	-5,71
Cu	-128	-311	+2,04	-34,14
Pb	-0,66	+2,	+29,67	+7,2
Hg	-2	+4,31	2,22	-1,51
Ni	-3,75	+1,42	-2,81	-60,8
Zn	+2,34	-15,95	+2,43	0

\*reflex blue, \*\*warm red

Mürekkebin yapısında bulunan her bir renk pigmenti ayrı ayrı oldukça farklı ağır metallerin karışımını içerdiği Tablo 2.7 ve Tablo 2.8’de görülmektedir.

Büyük oranlarda ağır metaller içeren floresan ve metalik mürekkepler benzeri mürekkepler çevreyi bariz bir şekilde tehlikeye maruz bırakırlar. Floresan mürekkepler, nerdeyse bütün pigmentleri içermektedir ve bu yüzden renk yoğunluğuna bağlı renk araçları seçimi isteğe bağlıdır. Renk araçları olarak ambalaj baskısında yaygın, çok yüksek doygun renkleri olan spot renkleri, Pantone eşleme sistemi (PMS) ile oluşturulur. Birçok PMS renkleri içeriğinde oldukça fazla oranlarda bakır, baryum veya her iki ve tek metalin içerisinde 40’ dan fazla metal içermesi nedeniyle büyük bir endişe gösterir. 1988’de mürekkep içeriğinde 1,725 ton Pb ve yaklaşık 10 kg Cd kullanılmıştır (Zalewski, 1994).

#### 2.2.8.2. Baskı Sistemlerinde Mürekkep Etkisi

Kâğıt karton gıda ambalajlarını bilgilendirme ve işlevsel olarak tanımlayan baskı prosesi ve kullanılan baskı mürekkeplerinin önemli bir katkısı bulunmaktadır. Ambalaj baskısında kullanılan baskı yöntemine uygun olarak baskı mürekkeplerinin de yapısı değişmektedir. Gıda ambalajında kullanılan başlıca baskı yöntemleri offset, Gravür ve fleksografik baskıdır. Yaygın olarak kullanılan offset baskı mürekkeplerinin genel yapısını oluşturan içerikler;

Pigmentleri; % 1-20, bağlayıcılar 40-65 arasında kolofan, maleik, hidrokarbon ve alkid reçineleri içermekte; mineral yağlar, bitkisel yağlar (soya fasulyesi, keten tohumu) ve yağlı asit esterleri % 5–25 çözücüler ve seyrelticileri içermektedir. Katkıları (%3-6); PE/PTFE vaksları

(poli-tetrafloretilen), kurutucular (kobalt, manganez ve zirkonyum), ve başlatıcı kimyasalları içermektedir.

### 2.3. AĞIR METALLER

Yoğunluğu 5 g'ın üzerinde olan Pb (11,4g/cm<sup>3</sup>), Hg (13,5g/cm<sup>3</sup>), Cd (8,6g/cm<sup>3</sup>), Zn (7,1g/cm<sup>3</sup>), Ni (8,7g/cm<sup>3</sup>), Cu (8,9g/cm<sup>3</sup>), Cr (7,2g/cm<sup>3</sup>) gibi metaller ağır metal olarak tanımlanırlar. Bununla beraber Al (2,75g/cm<sup>3</sup>) gibi hafif metallerde benzer zararları gösterirler. En yaygın olarak bulunan ağır metallerdir (Martin ve Griswold, 2009; Ayhan ve diğ., 2006).

Ağır metallerin bazıları canlıların sağlığı ve toprağın verimliliği için hayati önem taşıırken bazıları ise çevre ve insan sağlığı üzerinde ciddi boyutta olumsuz etki oluşturmaktadır (Hadric ve diğ., 2012). İnsanlar yeme ve soluma yolu ile ağır metallere maruz kalabilmektedir.

#### 2.3.1. Kadmiyum (Cd)

Metalik bir element olan Cd, yumuşak, maviye çalan beyaz renkli Zn, Cu ve Pb madenlerinde oluşan kristal yapılıdır. Doğada sarı renkli kadmiyum sülfür (CdS) şeklinde Zn filizi ile birlikte bulunur (Artan, 2007). Metalik Cd korozyona dayanıklı olması nedeniyle yaygın olarak kaplama, cila boya stabilizör olarak plastik ve sentetik elyaf benzeri malzemelerin üretiminde kullanılmaktadır (MTA, 2017). Atom numarası 48 olan kadmiyum elementi asit içerisinde çözünebilmektedir.

Cd ve Cd bileşikleri kanser yapıcı maddelerdir. Karada ya da deniz altında gerçekleşen volkanik aktivite, sigara tüketimi, pil gibi Cd içeren kentsel atıklar, fosil yakıtlar kadmiyum salınımına neden olur. Sigara içen kişiler sigara içmeyen kişilere oranla Cd'a daha fazla maruz kalırlar (WHO, 2011).

Yüksek derişimde Cd içeren bir gıdanın tüketilmesi mide hasarına sebep olarak kusma ve ishale yol açar. Soluma durumunda akciğerler hasarının yanı sıra aynı zamanda kemiklerin kırılmasını artırdığı bilinmektedir (Martin ve Griswold, 2009).

Dünya sağlık örgütü sınıflandırmasına göre (1993) kadmiyum birinci sınıf kansorejen bileşendir (JECFA, 2003). Gıda ve İlaç Örgütüne göre (FDA)'ya göre şişelenmiş içme suyundaki Cd derişimi 0,005 mg/kg'i geçmemelidir. Mesleki Emniyet ve Sağlık Örgütüne göre (OSHA) 8 saatlik günlük çalışma süresince maruz kalınan hava baz alınarak havadaki Cd

konsantrasyonu m<sup>3</sup>'te 5 mikrogramı (Martin ve Griswold, 2009). Gıda katkıları ile ilgili Uzman komitesine göre her kg vücut ağırlığının kabul edilebilir haftalık alım miktarının 0,007 mg Cd'dur (FAO/WHO, 1999).

### 2.3.2. Cıva (Hg)

Simgesi Hg olan metalik Hg doğada kendiliğinden oluşan, parlak gümüş-beyaz renkli, kokusuz sıvı halde, ısıtıldığında kokusuz ve renksiz gaz haline dönüşen bir metaldir. Genellikle termometre, barometre, floresan lambalarda ve bunların yanında katalizör olarak kullanılır. Hg son derece toksik ve biyoakümülatif bir maddedir. Hg birikimi özellikle deniz yaşamını olumsuz etkilediğinden çoğunlukla su çevrelerinde Hg birikiminin azaltılması konusunda çalışmalar yapılmaktadır. Hg kirliliğinin başlıca nedenleri arasında tarımsal ürünlerin kullanımı, kentsel ve endüstriyel atıksu imhası, maden çıkarımı, yakma işlemi gösterilebilir. Hg temel olarak metalik element, inorganik tuz ve organik bileşik olmak üzere 3 formda bulunur. Göller, nehirler ve okyanuslarda bulunan organizmalar bünyelerinde Hg tutarlar ve metil Hg formuna dönüştürürler. Bu organizmaların insanlar tarafından tüketilmesi Hg ağır metale maruz kalınmasına neden olur. EPA'ye ve Gıda ve FDA'ye göre sırasıyla içme suyunda 2000 mg/kg, deniz ürünlerinde 1 mg/kg seviyesinde Hg bulunabilir (Martin ve Griswold, 2009).

### 2.3.3. Alüminyum (Al)

Dünyada O<sub>2</sub> ve Si'dan sonra en bol miktarda bulunan elementtir. Al havada, suda ve toprakta kendiliğinden oluşur ve genellikle boksit cevheri halinde bulunur. Yumuşak gümüşümsü renkte sünek bir maddedir. Maden çıkarımı ve Al işleme prosesleri doğadaki Al derişimini artırır. Asit yağmurları ve atmosferin asitliğinin artmasının sonucu olarak toprak ve suyun pH'ının değişmesinden dolayı doğadaki toksik Al iyonlarının taşınımı çevreyi olumsuz etkiler. Al iyonlarının taşınması ve pH değişimleri ormanların kurummasına, bitkilerin ve suda yaşayan canlıların zehirlenmesine ve tohumların verimsizleşmesine sebep olur. Toprak yüzeyinin pH'ı 5'in altına düşerse Al zehirlenmesi sebebiyle ekin üretim prosesleri zarar görecektir (Jaishankar ve diğ., 2014).

### 2.3.4. Krom (Cr)

Gümüş-beyaz renkli, sert ancak kolay kırılabilen bir metaldir. İçerdiği minerallerin renklerinden dolayı adını Yunanca "Renk" anlamına gelen "chroma" sözcüğünden almıştır. Kayalarda, hayvan, bitki ve toprakta katı, sıvı ya da gaz formunda bulunabilir. Paslanmaz çelik

alaşımalarında, metallerin kaplanmasında, manyetik bant üretiminde, pigment olarak, kâğıt üretiminde kullanılır. Çözünebilir formları ağaç koruyucusu olarak kullanılır.

Cr (III) temel besin ihtiyacı olarak kullanılırken Cr (IV) bileşikleri kanser yapıcı toksik maddelerdir. Yüksek derişimlerde Cr'un solunması burunda hasara ve astım gibi soluma problemlerine yol açar (Martin ve Griswold, 2009).

### **2.3.5. Kurşun (Pb)**

Bilinen en eski element olan Pb grimsi beyaz renkli, yumuşak, kolay dövülebilen, sünek ve yoğunluğu yüksek bir metaldir. Yayılması durumunda ciddi çevre kirliliğine yol açabilecek oldukça toksik bir maddedir. Hava ile temas ettiğinde kompleks bileşikler haline dönüşerek kararır (Jaishankar ve diğ., 2014).

Pb ağır metalinin baskı mürekkeplerinde temel pigment olarak kullanımı büyük tartışmalara yüzleşmeye devam etmektedir. Pb yaygın bir şekilde beyaz mürekkeplerde kullanılmaktadır. Ancak yerine ikame edecek kaliteyi sağlayan malzemeler nedeniyle kullanımı azalmaktadır (Zalewski, 1994).

Pb batarya üretiminde, x-ışını uygulamalarında ve askeri teçhizat üretiminde yaygın olarak kullanılır. Uzun süre Pb'a maruz kalan kişilerin sinir sistemi fonksiyonlarında azalma, parmaklarda ve bileklerde güçsüzlük, kan basıncında artma ve anemi gibi sağlık sorunları görülür. Yüksek derişimde Pb'a maruz kalınımı beyin hasarına yol açar ve buna bağlı olarak ölüm gerçekleşir. Hamile kadınların Pb'a maruz kalması düşük riski oluşturur (Martin ve Griswold, 2009).

FAO/WHO'nın Gıda katkıları ile ilgili Uzman komitesine göre her kg vücut ağırlığının kabul edilebilir haftalık alım miktarı 0,025 mg'dır.

### **2.3.6. Bakır (Cu)**

Su yaşamında oldukça toksik olmasına karşın Cu, çok önemli ve çok gerekli olan baskı renklerini sağlar. Renkli baskı prosesinde çoğunlukla cam göbeği (cyan) olarak standart bir rengi veren fitosiyanın mavisi temel bir bileşendir. Aynı zamanda birçok yeşil rengin oluşumuna da yardım eder. Cu'nun negatif etkisine karşın, baskıda kıyaslanabilir seçeneği bulunmamaktadır (Zalewski, 1994).

### 2.3.7. Çinko (Zn)

Su yaşamı üzerinde zararlı etkilere sahip ve yerine geçen başka seçenek madde yoktur. Titanyum benzeri beyaz renkli pigmentlerin oluşturulmasında çoğunlukla kullanılır aynı zamanda diğer renklerin başarılı bir şekilde açık renkli tonlarının oluşumuna da olanak sağlar. Bu metal, Cu ve Al ile birlikte çoğu ambalaj üzerinde metalik baskı yapılmaktadır (Zalewski, 1994).

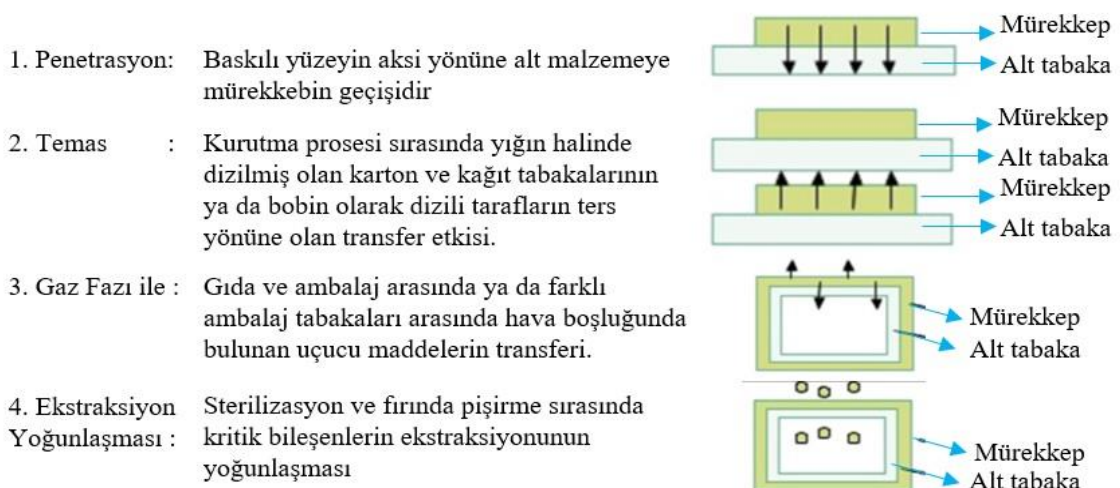
### 2.3.8. Nikel (Ni)

Endüstriyel atık sular da oldukça yaygındır ve yüksek değerlere ulaştığında çevreye zararlı etkileri olmaktadır (Volesky, 1990).

Kanserojen nitelikte olup çok yönlü bir metal olduğu için kuyumculuk sektöründe, tıbbi uygulamalarda ve diğer endüstriyel alanlarda, mıknatıs, elektronik alet, mutfak eşyaları gibi birçok eşyanın yapımında kullanılmaktadır. Ciltle temas ettiğinde alerjik reaksiyona sebebiyet verebilir. Ayrıca kalp ve nörolojik rahatsızlıklara neden olabilir (Owens, 2016).

## 2.4. AMBALAJLARDAN GIDAYA OLAN MİGRASYON

Spesifik düzenlemeler belirli maddelerin migrasyon sınırlarını belirler. Fonksiyonel bariyer tabakası bulunmazsa ambalajın farklı tabakalarından sınır limitlerinin üstünde göç oluşabilir. Migrasyonun temel unsurları Şekil 2.2’de verilmiştir.



Şekil 2.2: Migrasyonun temel unsurları (ECMA, 2013).

Migrasyon taşıma mekanizmaları için örnek olarak mürekkep taşınması ele alınırsa, migrasyon oluşumuna yol açan dört temel yol Şekil 2.2’de gösterilmiştir.

### 2.4.1. Migrasyonu etkileyen parametreler

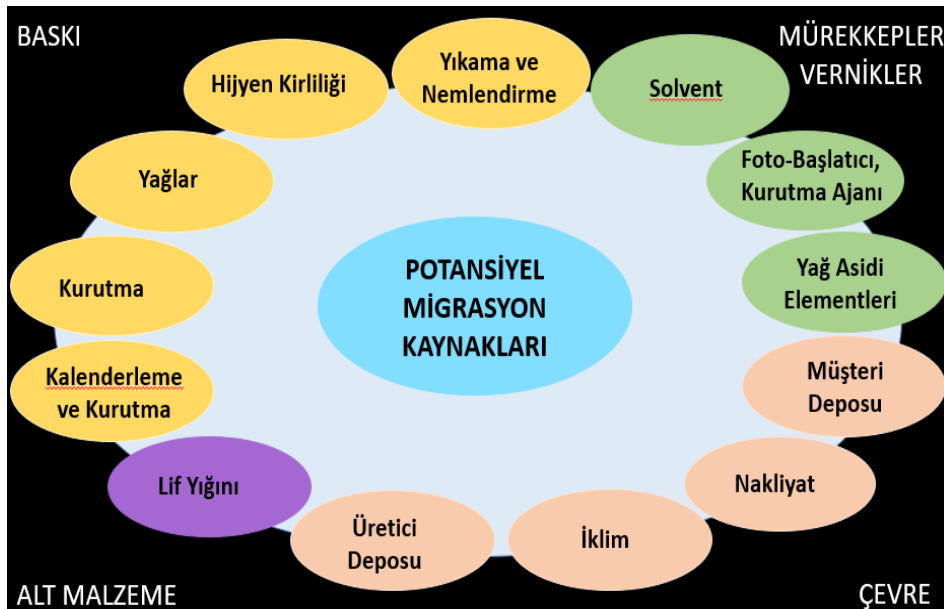
Ambalajın baskılı tabaka tarafı ile gıdanın temas etmesinden kaynaklanan birçok faktöre bağlı olarak birbirini izleyen maddelerin transferidir. Bileşimi, ambalajın dizaynı ve onun bileşimleri (alt malzeme, mürekkepler, vernikler ve yapıştırıcılar), malzemenin boyutu, gıdanın tipi, yüzey ya da hacim oranı, depolama zamanı ve sıcaklığı ve dolumu yapılmış ambalajın diğer depolama şartları gıdaya olası maddelerin transferini etkileyen sadece en önemli parametrelerin kısa bir listesidir.

Asitli, yağlı veya sulu gıdaların ambalajlarında bariyer tabakası olarak geçirgenliği olmayan bir katmanın varlığı dahi yeterli olmayacağı öngörülerek mürekkeplerde, ambalaj yapılarında bulunan kimyasallar gıda ile ilgili kapsamda değerlendirilmektedir (Gökal, 2010).

Ağır metal migrasyonunu etkileyen faktörler; zaman, kimyasal madde miktarı, bariyer tabakasının oluşu, temas yüzey alanı, sıcaklık, gıda ile temasın dolaylı veya doğrudan olması benzeri temel unsurlardır.

### 2.4.2. Kirlilik Kaynakları

Ambalajın yapımında etkili olan kirlilik kaynakları alt malzeme, baskı, dönüşüm, mürekkep vernikleme gibi dört temel alan Şekil 2.3’de verilmiştir.



Şekil 2.3: Metallerin gıdaya migrasyonunda kirlilik etkenleri (ECMA, 2013).

Ambalajın yapımında ikili malzemelerin kullanımı risk değerlendirmesinde oldukça dikkatli olunmasını gerektirir. Kirlilik kaynaklarını oluşturan, gıda ambalajlarının yapım sürecinde olan

katkıları ve mürekkep veya vernik formülasyonlarının (Şekil 2.3) parçası olarak tanımlanmıştır. Bütün kaynakların göz önünde bulundurularak genel uyumunun kontrol edilmesi önemlidir.

Gıdanın doğal yapısında veya diğer kaynaklardan istenmeden eklenen belirli maddelerin ambalaj malzemeleri ile olan etkileşiminin migrasyonu da olabilir (ECMA, 2013).

## **2.5. GIDA AMBALAJI KORUMA VE EMNİYET MEVZUATI**

Gıda emniyetini sağlamak üzere hem ulusal ve uluslararası çerçevede yönetmelikler ve yönergeler oluşturulmuştur. Gıda ile temas eden kağıt karton ambalajların mevzuat ve kılavuz veya rehber dökümanları ve tavsiyeleri karmaşıktır. Kağıt-karton ve ayrıca mürekkepleri özellikle Avrupa Birliği (AB) mevzuatı kapsamında değildir. AB’de oluşturulan bu mevzuatlar, 27 üye ülkesinde doğrudan herhangi bir ulusal önlem ve uygulama direktiflerine ihtiyaç duyulmadan mevzuatta var olan gereksinimler yeterlidir.

AB’nde yatay mevzuatları, yürürlükte bulunan yasalar ve kılavuz dökümanları, maddeye özel mevzuat ve kılavuz dökümanları, yönetmelikler, tavsiyeler ve rehber dokümanlar oluşturmaktadır. Bu mevzuatlar, ulusal yasaların karşılıklı tanınmasını, AB dışındaki ihracatları, AB üyesi olmayan ülkelerdeki ithalatları da kapsamaktadır (ECMA, 2013).

Mevzuatlar, aynı zamanda yeni kimyasal bileşenlerin üretim proseslerindeki kısıtları da getirmektedir. Örneğin ABD’nde gıda uygulamaları için üretilecek kâğıtlarda kullanılacak kimyasallar, FDA tarafından onaylanmalıdır.

Gıda uygulamalarının kâğıt üretimi kullanımında; ABD’nde gerçekleşen örneklemede FDA tarafından onaylanmak zorunda olunmuştur. Yeni kimyasalların diğer bir gizli girişimi hâlihazırda geniş bir kapsamı bulunan mevcut olan kimyasalların kullanım yelpazesidir. Tamamen yeni ürünler geliştirmek yerine yeni içerik ve yenilikçi yöntemlerle var olan kimyasalların kullanımı ve uygulamaların nasıl olacağını gelişimi üzerine odaklanmak genellikle daha iyidir (ECMA, 2013).

AB’nin Gıda ile doğrudan temas ile gıda ambalajlarına yönelik mevzuatı yönerge 2004/1935/EC göre “ambalajlanmış ürüne zarar vermese bile ambalaj malzemesinden ve mürekkepten kaynaklı gerçekleşebilecek olan gıdaya migrasyon belirli limitlerin altında olmak zorundadır”. Türkiye’de çok kapsamlı olmamasına rağmen gıda ambalajlarına ilişkin, Türk

Gıda Kodeksi Yönetmeliği çerçevesinde değerendirilmektedir. Gıda ambalajlarının üretimi Tarım ve Köy İşleri Bakanlığı'ndan alınan izin doğrultusunda gerçekleştirilir.





### 3. MALZEME VE YÖNTEM

#### 3.1. MALZEME

Gıda ile doğrudan temas eden kâğıt, karton ve oluklu mukavva ambalajlar da diğer ambalajlar gibi son tüketici için gıdayı muhafaza etmek, ürün hakkında bilgi vermek, cazibe yaratmak gibi işlemlere sahiptir. Bununla birlikte kâğıt bazlı bu ambalajların, metal, cam ve plastik ambalajlara göre sıvı geçirgenliği fazladır. Bu özelliğe bağlı olarak ambalajlar, içerdikleri yapısal ve migrasyon bazlı ağırmetallerini muhafaza ettikleri gıdaya geçirerek, insanlar için hastalık riski oluştururlar.

Bu çalışmanın esas materyal, kâğıt, karton ve oluklu mukavvadan imal edilmiş gıda ambalaj çeşitlerinin her birinden en az 5'er adet olmak üzere 2016 Mart ayında, İstanbul Avrupa yakası Tarabya bölgesinden temin edilen toplam 18 adet ambalaj örneğine ait kurumadde, gramaj, kül tayini ve iki farklı ışık kaynağına göre optik özelliklerine ait verilerdir. Bu araştırmada incelenen kâğıt esaslı gıda ambalajlarının tasvirleri Tablo 3.1'de verilmiştir.

**Tablo 3.1:** Kâğıt esaslı gıda ambalajların tasviri.

Tip	No	Ambalaj Türü	Tasvir Tanımları
Kâğıtlar	1	a1	Beyaz renkli düşük gramajlı kaplama işlemi uygulanmış kâğıt
	2	a2	Kaplama işlemi uygulanmış, beyaz renkli, baskılı ince kâğıt
	3	a3	Kaplama işlemi uygulanmış, kahverengi kâğıt
	4	a4	Kaplama işlemi uygulanmış ince kâğıt
	5	a5	Beyaz renkli ağartılmış desen baskılı ince kâğıt
	6	a6	Kahverengi kraft, düşük gramajlı kâğıt,
	7	a7	Dışı beyaz renkli desen baskılı, içi kraft kâğıdı kahverengi
Kartonlar	8	b1	Kaplama işlemi uygulanmış, beyaz renkli karton
	9	b2	Kaplama işlemi uygulanmış ve yoğun koyu renkli, mat lakeli, baskılı karton
	10	b3	Kaplama işlemi uygulanmış ve yoğun koyu renkli, mat lakeli, baskılı karton
	11	b4	Gri geri dönüştürülmüş kartonun içten beyaz renkli plastik film ile lamine edilmiş üst yüzeyi yoğun renkli boyalı parlak lakeli kâğıt PE film ile lamine edilerek oluşturulmuş karton baskılı kutu
	12	b5	Kutunun dış yüzeylerinde geri dönüştürülmüş kartonun, sarı renkli parlak lake işlemi uygulanmış PE film kaplanmış kâğıtla lamine edilerek oluşturulmuş karton iç yüzeylerde ise doğrudan düzgün yüzeyli gri karton kullanılmıştır.

**Tablo 3.1 (devam):** Kağıt esaslı gıda ambalajların tasviri

Oluklu Mukavva	13	c1	Ambalajın alt ve baskılı üst yüzeyi ile taklit (geri dönüştürülmüş kraft test liner) taşıyıcı yüzey kağıdı ile lamine edilmiş bir kat dalgalı (fluting) ara yüzeyi olan oluklu mukavva
	14	c2	Ambalajın altı ve boyalı üstü yüzeyi ile taklit taşıyıcı yüzey kağıdı ile lamine edilmiş bir kat dalgalı (fluting) ara yüzeyi olan oluklu mukavva
	15	c3	Atık içeren taklit kraft test liner taşıyıcılı bir kat fluting ara yüzeyi içeren oluklu mukavva ambalajı
	16	c4	Atık içeren taklit test liner taşıyıcılı bir kat fluting ara yüzeyi içeren oluklu mukavva ambalajı
	17	c5	Üst yüzeyi beyaza boyanmış baskı yapılmış kağıtla lamine edilmiş atık içeren taklit test liner taşıyıcılı bir kat fluting dalga içeren ara katlı oluklu mukavva
	18	c6	Üst yüzeyi beyaza boyanmış baskı yapılmış kağıtla lamine edilmiş atık içeren taklit test liner taşıyıcılı bir kat fluting dalga içeren ara katlı oluklu mukavva

Tablo 3.1'deki gıda ambalajı örnekleri, satış noktalarından alındıktan sonra streç film ile kaplanmak suretiyle muhafaza edilmiştir.

Bu çalışmada ayrıca konuyla ilgili yerli ve yabancı bilimsel araştırma sonuçlarından, ülkemiz gıda yönetmeliklerinden ve çeşitli kurumsal istatistiklerden materyal olarak yararlanılmıştır.

### 3.2. YÖNTEM

Bu çalışmada;

- 1). Kağıt esaslı gıda ambalajı örneklerinin karakterizasyonu, kuru madde, gramaj, kül tayini ve iki farklı ışık kaynağına göre optik özellikleri ölçülmesi,
- 2). Bu ambalaj örneklerinin her birinin yapısal içeriğinde bulunan e gıda ile temasından kaynaklanan ağır metallerin tayini,
- 3). Ambalaj örneklerine ait özelliklerin (değişkenlerin) istatistiki olarak betimlenmesi ve aralarındaki istatistiki olarak anlamlı ilişkilerin saptanması, amaçlanmıştır.

Bu nedenle bu çalışmada üç aşamalı analiz uygulanmıştır. Bu analiz aşamalarından birincisine ait çalışmaların çoğunluğu İstanbul Üniversitesi Orman Fakültesi Orman Endüstri Mühendisliği, Orman Ürünleri Kimyası ve Teknolojisi Anabilim Dalı Laboratuvarı'nda

gerçekleşmiştir. İkinci aşamadaki analizler, İstanbul Üniversitesi Orman Fakültesi Orman Mühendisliği Toprak İlimi ve Ekoloji Laboratuvarı'nda ve İstanbul Üniversitesi İleri Analizler Laboratuvarı'nda İndüktif Eşleşmiş Plasma-Optik Emisyon Spektroskopisi (ICP-OES) cihazında gerçekleştirilmiştir. Üçüncü aşamadaki analizler ise Statistical Package for the Social Science (SPSS 17.00) programı kullanılarak yapılmıştır. Sözkonusu analiz aşamalarında uygulanan testler birbirinden farklı olduğu için her biri aşağıda ayrı başlıklar halinde açıklanmıştır.

### **3.2.1. Kuru Madde ve Gramaj Tayini**

Kağıt-karton ve oluklu mukavva ambalaj örneklerinin kuru madde tayini 105 °C ye ayarlanmış etüv fırınında (nüve FN 400, İstanbul, Türkiye) 4 saat süre tutularak ISO 287 (2017) metoduna göre yapılmıştır. Örneklerin ağırlık ölçümleri digital bir terazi (0,1 mg hassasiyete sahip Scaltec 31, İstanbul, Türkiye) kullanılarak alınmıştır.

Örnekler, standart iklim koşulları olan 23°C (±1) sıcaklık ve % 50 (±2) bağıl nem (ISO 187-2013) en az 4 saat süre ile bekletilmişlerdir. Ambalaj örneklerinin gramaj tayinleri ise TS EN ISO 536 (2013) standardına uygun olarak gerçekleşmiştir.

### **3.2.2. Kül Tayini**

Kâğıt, karton ve ambalaj örneklerinde kül tayini TS ISO 1762 (2016) standardına göre gerçekleştirilmiştir. Bu standarda göre önceden kızdırılarak 525 °C sıcaklığa ayarlanmış olan muffle fırınında sabit ağırlığa getirilen porselen krozelerin tartımları belirlenmiştir. Bir sonraki aşamada ise kuru madde miktarı belirlenmiş olan 1,00 ile 3,00 g arasındaki örnekler, önce ön yakma işlemi ile tüp alevinde ya da elektrik ocağında kütle kaybı olmadan hafif yakma işlemi ile örneklerin bütün karbonunun yanması sağlanmıştır. Sıcaklık derecesi yaklaşık 100°C'den fazla olmayan bir muffle fırınına yerleştirilir. Örneklerin sıcaklığı yavaş yavaş 575±25°C yükseltilerek bu sıcaklıkta üç saat veya daha uzun bir süre bırakılarak yanması sağlanmıştır.

Elde edilen değişmez ağırlığa sahip olan örneğin kül miktarı başlangıçta tartılan tam kuru ağırlığa oranlanarak kül yüzdesi hesaplanmıştır.

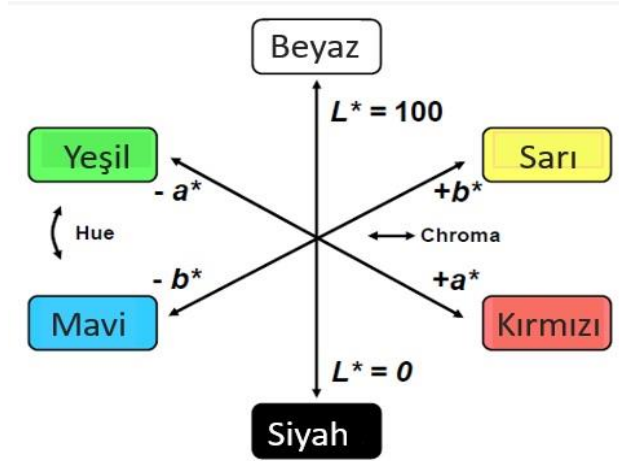
### **3.2.3. Optik Özelliklerinin Belirlenmesi**

Aşağıda belirtilmiş olan optik özellikleri tanımlayan iki farklı ışık kaynağına göre dış mekan (ISO, 2007) gün ışığı D65/10° (6500 °K) ve iç mekan- ofis ışıklarının (ISO, 2010) C/2 ° (6770 °K) ortalaması uygulanmıştır.

Ambalaj örneklerinin D65/10° ve C/2° ışık kaynağına göre ayrı ayrı 1)  $L^*$ ,  $a^*$  ve  $b^*$ , 2) CIE W ve CIE Wt, 3) CIE floresan, 4) parlaklık, 5) sarılık değerlerinin ölçümü aşağıda ayrı ayrı açıklanmıştır. Bu değerler standartlarına uygun olarak Elrepho 070R (Lorentzen ve Wettre, İstanbul) spektrometre cihazında ölçülmüştür.

### 3.2.3.1. $L^*$ , $a^*$ , $b^*$ Değerleri

Kağıdın parlaklık, beyazlık ölçümleri ile beraber renk ölçümleri de oldukça önemli bir unsurdur. Kağıt üzerine gelen ışığın bir kısmı emilir bir kısmı da kağıdı delerek geçer geri kalan bölümü de yansımaktadır (Karahan, 2017). Uluslararası Aydınlatma Komisyonu (CIE)'nin belirlemiş olduğu standart gözlemci verilerine dayanarak tüm renk skalaları oluşmuştur. Beyaz veya renkli kâğıtların renk ölçümleri CIE X, Y ve Z ve Dr. Richard Hunter tarafından tanımlanan kolayca uygulanan  $L^*$ ,  $a^*$  ve  $b^*$  değerleri yaygın olarak kullanılır. CIE tarafından 1976 yılında uluslararası tanınırlığı olan ve geniş çapta kullanılan Hunter skalasından kantitatif olarak farklı olan CIELAB skalaları geliştirilmiştir. Bu skalada “L” aydınlık, parlaklık veya siyahlıktan tam beyaza ışığın derecesini, “a” değerinin pozitif olması kırmızı, sıfır olunca gri negatif olması yeşil rengi ve “b” pozitif olması sarı, sıfır olunca gri negatif olması mavi rengi tanımlamaktadır (Wilson, 2008, Chen ve diğ., 2014; İmamoğlu, 2001). Şekil 3.1’de renk aralıkları için koordinat sistemi detaylı olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.1:  $L^*$ ,  $a^*$  ve  $b^*$  renk aralıkları için koordinat sistemi (Hubbe ve diğ. 2008).

CIE  $L^*a^*b^*$  değerlerinin sonuçları, Şekil 3.1’de yer alan koordinat sistemi dikkate alınarak tanımlanabilmektedir.

Standart sapma L, a, b değerlerinde, kâğıt, karton ve oluklu mukavva ambalajlarda hesaplanan standart sapmaya göre karşılaştırılacak olursa; örneğin hangisinde düşük ise renk dağılımı aralığının fazla olmadığı genel yapı itibariyle homojen bir renk dağılımı olduğunu göstermiştir. CIE L\*a\*b\* değerlerinin standart sapma değerinin büyük olması dağılım geniş bir skalada olduğunu ve heterojen bir renk dağılımına sahip olduğu sonucuna varılmıştır.

Farklı ışık kaynaklarına (D65/10° ve C/2°) göre CIE L\*a\*b\* ayrı ayrı sırasıyla SCAN P 72 TS ISO 5631 standardına uygun olarak yapılmıştır.

### **3.2.3.2. CIE Beyazlık ve Tint Değerleri**

Bütün kâğıt kartonlar için geçerli olan D65/10° ve C/2° ışık kaynaklarına göre CIE beyazlığı (W) ve gölgesi (Tint değeri T) için ayrı ayrı ölçümler yapılmıştır. Pozitif T değeri yeşil renk, negatif değeri ise kırmızı rengi tanımlamaktadır.

Farklı ışık kaynaklarına (C/2° ve D65/10°) göre CIE W ayrı ayrı sırasıyla ISO 11475 (2017) ve ISO 11476 (2016) standartına uygun olarak yapılmıştır.

### **3.2.3.3. Floresan Değerleri**

Floresan boyalar dikkat çeken ışıllı parlak renkli kâğıtlar üretmek için kullanılır. Floresan boyaların yüksekçe fark edilebilir olmasına rağmen, renklendirilmiş özel kâğıtlarda nispeten küçük bir kısmı ile sınırlandırılır. Kâğıt yapımcıları başlıca iki tip floresan boyalarla ilgilidir. Floresan beyazlatıcı ajanlar, optik parlaticılar ya da optik parlaticı ajanlar olarak isimlendirilir ve ofis kâğıt ürünlerinde özellikle çok yaygın olarak kullanılır. Floresan beyazlatıcıların görevi ultraviyole yüksek enerjili ışığın absorbe edilmesi ile ve gözle görünen spektrumun mavi aralığında ışık tekrar emilir. Kâğıdın yapısında floresan beyazlatıcı etkisinin ölçümüne ulaşmanın yaygın bir yolu yansıma (reflektans) ölçülen ve ölçülmeyen testlerini karşılaştırmaktır (Coppel, 2010).

Farklı ışık kaynaklarına (D65/10° ve C/2°) göre Floresan CIE W ISO 11475 (2017) dış mekan ve ISO 11476 (2016) iç mekan (Zwinkels ve Noel, 2014) standartına uygun olarak optik testleri yapılmıştır.

### **3.2.3.4. Parlaklık**

Parlaklık kâğıdın ışığı yansıtma yeteneğidir. C/2° ISO parlaklık ISO 2470-1 (2016) ve ISO 2470-2 (2008) standartına göre yapılmıştır.

### 3.2.3.5. Sarılık

Kağıttan yansıyan sarı rengin yüzdesi olarak tanımlanmaktadır. Sarılık indeksi testi DIN 6167 (1980) standardına göre gerçekleştirilmiştir.

### 3.2.4. Ağır Metal Tayinleri

#### 3.2.4.1. Örneklerin Analize Hazırlanması

Gramajları ve kuru madde tayinleri belirlenmiş olan kağıt, karton ve oluklu mukavva ambalaj örnekleri plastik eldiven yardımıyla çok küçük parçalar haline gelecek şekilde elle yırtılarak ağır metal analizi için yaklaşık kuru madde ağırlığı 0,4 - 0,5 g olarak hazırlanmıştır. Örnekler, yapısal kaynaklı ağır metal analizleri için teflon tüplere konularak üzerine 5 ml Nitrik asit ( $\text{HNO}_3$ ) ve 2 ml Hidrojen peroksit ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) eklenmiştir. Tablo 3.2’de verilen Epa Metod 3052 (1996) ısıtma programları dikkate alınarak mikrodalga fırında (Berghof, İstanbul, Türkiye) çözümleme yapılmıştır.

**Tablo 3.2:** Mikrodalga örnekleri yakma prosedürü.

	Sıcaklık (°C)	Basınç (Bar)	Ramp	Süre (Dak.)	Güç (Watt)
1	120	35	5	2	90
2	140	35	10	5	90
3	170	35	10	15	90
4	50	35	1	1	0
5	50	35	1	1	0

Tablo 3.2’de belirtilen ısıtma programları dikkate alınarak hazırlanan çözeltiler, mavi bant filtre kağıdından süzülerek ultra saf su ile 50ml’ye tamamlanmış ve ICP-OES cihazında (Perkin Elmer Optima 7000 DV, İstanbul, Türkiye) ağır metal miktarları belirlenmiştir.

Migrasyon kaynaklı ağır metal miktarlarının belirlenmesinde, 100cm<sup>2</sup>’lik örneklerin 40°C’de %3’lük asetik asitte 24 saat süre ile çözeltiler ekstrakte edilerek hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltilerin ağır metal miktarları ICP-OES cihazında ölçülmüştür.

### 3.2.4.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Standart Çözeltiler

Analizde kullanılan nitrik asit ve asetik asit kimyasal çözeltileri analitik saflık derecesindedir. ICP-OES cihazı kalibrasyonu için beş ayrı derişimde hazırlanan metal standardı çözeltileri mg/kg olarak Tablo 3.3'te verilmiştir.

**Tablo 3.3:** Standart kalibrasyon çözeltileri.

	Pb	Cd	Ni	Zn	Cu	Cr	Al
Dalga Boyu (nm)	220,3	228,8	231,6	206,2	327,39	267,72	396,15
Kalibrasyon 1 (mg/kg)	[0,005]	[0,005]	[0,005]	[0,05]	[0,005]	[0,005]	[0,1]
Kalibrasyon 2 (mg/kg)	[0,01]	[0,01]	[0,01]	[0,1]	[0,01]	[0,01]	[0,5]
Kalibrasyon 3 (mg/kg)	[0,05]	[0,05]	[0,05]	[0,5]	[0,05]	[0,05]	[1]
Kalibrasyon 4 (mg/kg)	[0,1]	[0,1]	[0,1]	[1]	[0,1]	[0,1]	[5]
Kalibrasyon 5 (mg/kg)	[0,4]	[0,4]	[0,4]	[5]	[0,4]	[0,4]	[10]

ICP-OES cihazında gerçekleştirilen ölçümler Tablo 3.3'te görüldüğü üzere beş farklı kalibrasyon derişimi (0,005-10 mg/kg) arasındadır.

Analiz metodunun doğruluğunu tam olarak karşılaştırmak amacıyla NIST (National Institute Standards and Technology) tarafından hazırlanan standart referans malzemesi (SRM) (1575a; İğne yapraklı çam ağaçlardan *Pinus taeda*'ya ait izolelementidir. Denver, CO, US) kullanılmıştır. ICP-OES cihazında ağır metal tayininde kullanılan cihaz ve cihaz sertifika değerleri Tablo 3.4'te gösterilmiştir.

**Tablo 3.4:** ICP-OES cihaz ve cihaz sertifika değerleri.

	Cihaz Değerleri		Sertifika Değerleri	
	Ort. (mg/kg)	± Standart	Ort. (mg/kg)	± Standart
Pb	0,22	0,048	0,167	0,015
Cd	0,213	0,0241	0,233	0,004
Ni	1,445	0,0585	1,47	0,1
Zn	36	0,217	38	2
Cu	2,672	0,0548	2,8	0,2

**Tablo 3.4 (devam):** ICP-OES cihaz ve cihaz sertifika değerleri.

Al	551,7	3,34	580	30
Cr	0,398	0,013	0,3-0,5	-

ICP-OES cihazında çalışan ağır metallerin dalga boyu değerleri ve çalışılan çözelti ortamının sınır değerleri Tablo 3.4'te ortalama ve standart sapma değerleri olarak verilmiştir.

Ağır metallerin tayininde ICP-OES cihazında çalışılan dalga boyu değerleri ve örneklerin çözelti haline geçirmede kullanılan nitrik asit ve asetik asit çözeltilerinin sınır değerleri Tablo 3.5'te verilmiştir.

**Tablo 3.5:** ICP-OES cihazı dalga boyu (nm) ve çözelti sınır değerleri (mg/kg).

	Pb	Cd	Ni	Zn	Cu	Cr	Al
	220,353 nm	228,802 nm	231,604 nm	206,200 nm	327,393 nm	267,716 nm	396,153 nm
HNO <sub>3</sub> +H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Sınır Değeri	0,01	0,0043	0,0069	0,0373	0,0059	0,0063	0,2503
CH <sub>3</sub> COOH Sınır Değeri	0,02	0,0053	0,0088	0,2458	0,0262	0,0066	0,2236

Örneklerin özelti haline geçirmede Tablo 3.5'te görüldüğü gibi iki çeşit asit kullanılmış ve ağır metaller için kullanılan farklı dalga boylarında gerçekleştirilmiştir.

### 3.2.5. İstatistiksel Analizler

Araştırmanın ambalaj örneklerine ait değişkenler (Tablo 3.6), min., mak., ort., varyans, standart hata değerleri hesaplanarak betimlenmiştir.

**Tablo 3.6:** İlişki analizi değişkenleri.

Yapısal Kaynaklı		Migrasyon Kaynaklı	
Pb, Hg, Cd, Zn, Cu, Ni, Al düzeyleri		Pb, Hg, Cd, Zn, Cu, Ni, Al düzeyleri	
X1	CIE L*	X12	CIE L*
X2	CIE a*	X13	CIE a*



**Tablo 3.6 (devam): İlişkianaliz değişkenleri.**

X3	CIE b*	X14	CIE b*
X4	CIE W	X15	CIE W
X5	CIE T	X16	CIE T
X6	Floresan	X17	Floresan
X7	Parlaklık	X18	Parlaklık
X8	Floresan Parlaklık	X19	Floresan Parlaklık
X9	Sarılık	X20	Sarılık
X10	Kül	X10	Kül
X11	Gramaj	X11	Gramaj

Betimsel değerlendirmelerde, standart hatanın küçük olması halinde kitle parametresine ait yapılacak tahminlerin isabetli olduğu; büyük olması halinde ise heterojen bir yapının söz konusu olduğu kabul edilmiştir (Demir, 2018).

Bu araştırmada değişkenler arasında doğrusal ilişki korelasyon analizleri ile sınanmıştır. Değişkenlerin verileri normal dağılıma sahip oldukları için araştırma hipotezlerinin kabulünde Pearson Korelasyon kat sayısı göz önüne alınmıştır. Hesaplanan Pearson Katsayısının (r) büyüklüğü ve işareti ( $\pm$ ) bakılarak, değişkenler arasındaki ilişkinin gücü (şiddeti) ve yönü tahmin edilmiştir. Hesaplanan Pearson Katsayısının büyüklüğüne bakılarak değişkenler arasındaki ilişkinin gücü:  $r < 0,2$  ise çok zayıf;  $0,2 < r < 0,4$  ise zayıf;  $0,4 < r < 0,6$  ise orta düzeyde;  $0,6 < r < 0,8$  ise güçlü;  $r > 0,8$  ise çok güçlü olarak kabul edilir. Hesaplanan Pearson Katsayısının + işareti olması iki değişken arasında aynı yönde bir ilişki, - işareti olması ise iki değişken arasında ters yönde bir ilişki olduğunu gösterir. Hesaplanan Pearson Katsayısının sıfır olması ise iki değişken arasında ilişki olmadığı anlamına gelir. Bu araştırmanın korelasyon analizlerinde aşağıdaki hipotezler test edilmiştir:

Gerçekleştirilen Korelasyon analizlerinde aşağıdaki hipotezler test edilmiştir:

$H_0$ : İki değişken arasında istatistiki olarak anlamlı ilişki yoktur.

$H_1$ : İki değişken arasında istatistiki olarak anlamlı ilişki vardır.

Yukarıdaki hipotezlerden hangisinin kabul edileceğine dair hesaplanan anlamlılık (p) değerinin büyüklüğüne bakılarak karar verilmektedir. Şayet % 95güven düzeyinde  $p < 0,05$  ise  $H_0$  hipotezi reddedilerek,  $H_1$  hipotezi kabul edilir. Diğer bir ifade ile iki değişken arasında istatistiksel olarak anlamlı bir ilişki olduğu sonucuna ulaşılır. Ancak hesaplanan  $p < 0,05$  ise  $H_0$  hipotezi kabul edilir. Bu sonuç iki değişken arasında istatistiksel olarak anlamlı bir ilişki olmadığını ifade eder (Stephens ve Spiegel, 1999).

Bu çalışmada ilişki analizleri SPSS 17.00 paket programı yapılmış, grafik çizimleri ise Microsoft Office (Excel-2003) programında gerçekleştirilmiştir.



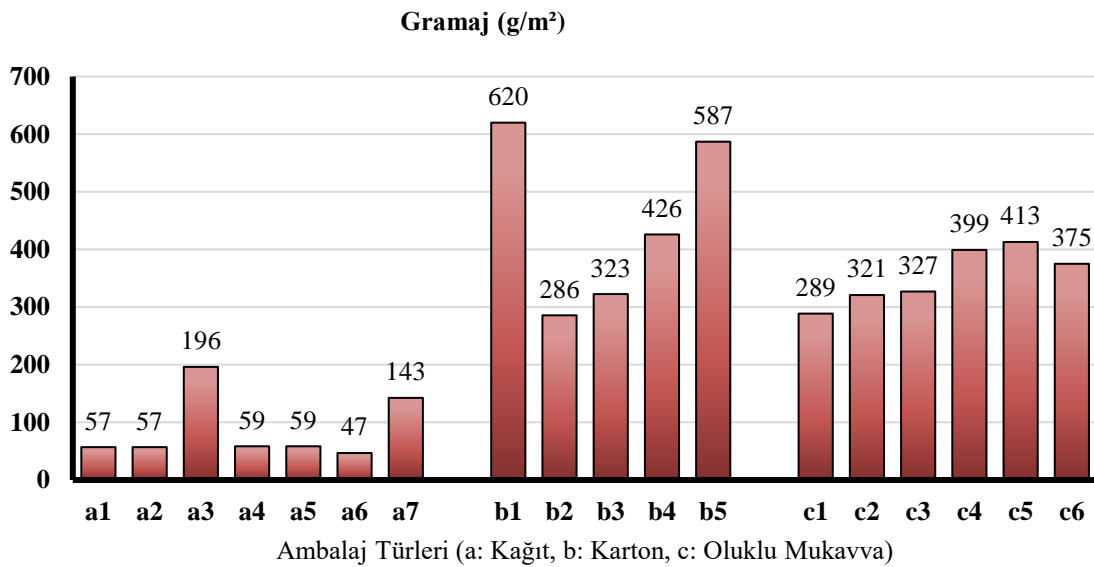
## 4. BULGULAR

Kağıt, karton ve oluklu mukavva ambalajlarının optik özellikleri, gramaj ve kül tayini gibi karakterizasyon özellikleri incelenerek betimleyici analizi yapılmıştır.

### 4.1. KAĞIT ESASLI GIDA AMBALAJLARININ KARAKTERİZASYONU

#### 4.1.1. Gıda Ambalajlarının Gramaj Değerleri

Gıda ambalajı örneklerine ait gramaj değerleri Şekil 4.1’de gösterilmiştir.



**Şekil 4.1:** Gıda ambalajlarının gramajları (g/m<sup>2</sup>).

Kağıt gıda ambalajlarının gramajları Şekil 4.1’de a6 ile min. 46,80 g/m<sup>2</sup>’dan a3 ile mak. 196,27 g/m<sup>2</sup>’a kadar değişken değerlere sahiptir. Ayrıca ort. 88,08 g/m<sup>2</sup>’değeri (standart sapma 57,81) izlenmiştir (EK 1, EK 2).

Karton gıda ambalajlarında, b2 kutu ile min. 285,7 g/m<sup>2</sup> iken b1 ambalajlarında mak. 620,0 g/m<sup>2</sup> arasında değişmekte olup ort. 448,26 g/m<sup>2</sup> değerini sergilemiştir (Şekil 4.1; EK 1, EK 3). Karton ambalajlarının gramaj dağılımı (standart sapma 151,21) kağıt ve oluklu mukavva ambalajlarına göre oldukça heterojen dağılım sergilemiştir.

Oluklu mukavva gıda ambalajlarda c1 örneği ile 288,71 g/m<sup>2</sup> ile min., c5 örneği ile mak. 413,0 g/m<sup>2</sup> değerlerini ve ort. 353,99 g/m<sup>2</sup> değerini yansıtmıştır (Şekil 4.1; EK 1, EK 4). Oluklu mukavva örneklerinin gramaj dağılımı (standart sapma 49,10) kağıt ambalajların dağılımına

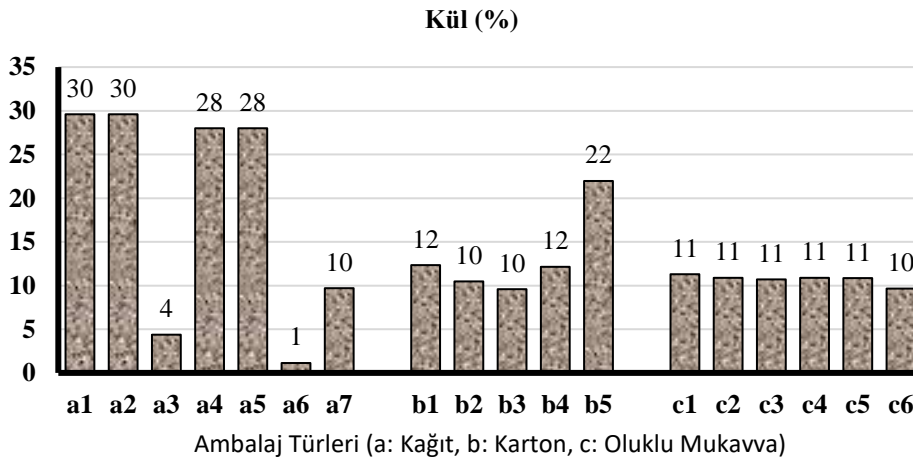
yakın aralıkta olmasına karşın karton ambalajlarından daha fazla homojen bir dağılım gösterdiği belirlenmiştir.

Tüm gıda ambalaj örneklerinin gramaj değerleri karşılaştırıldığında; kağıt ambalajlarda 46,80 g/m<sup>2</sup> ile min. değeri, b1 örneği 620,00 g/m<sup>2</sup> ile mak. seviyeyi ve 276,77 g/m<sup>2</sup> ort. değerleri ile oldukça geniş yelpaze aralığında heterojen (standart sapma 85,26) bir dağılımı olduğu saptanmıştır (Şekil 4.1; EK 1, EK 5).

#### 4.1.2. Kağıt Esaslı Gıda Ambalajlarının Kül Miktarı

Kağıt esaslı gıda ambalaj örneklerine ait kül tayin değerleri Şekil 4.2’de verilmiştir.

Mineral katkısız ve baskısız kâğıt hamurundan üretilmiş kağıt ambalajlarında kül miktarı % 1,15’den az, mürekkebi giderilmiş ve baskılı hamur % 1,49 civarında olup mineral ya da farklı kimyasal katkılı kâğıtlarda ise (ofis kâğıdı) % 16,5 daha yüksek değerleri arasındadır (İmamoğlu, 2001).



**Şekil 4.2:** Gıda ambalajlarının kül miktarı (%).

Kâğıt gıda ambalajlarda kül oranı a6 ile % 1,13 min. a2 ve a1 % 29,6 ile mak. seviyelerini (Şekil 4.2) ve ort. % 18,63 değerini (standart sapma 12,95) göstermiştir (EK 1, EK 2).

Karton gıda ambalajlarında miktarı, b3’te min. % 9,58, mak., b5 ile % 21,97 seviyelerini ve ort. % 13,30 değerini gösteren homojen bir dağılım (standart sapma 4,98) sergilemiştir (EK 3; Şekil 4.2). Karton ambalajların kül miktarlarının, kağıt ambalajlardan daha yüksek olduğu görülmüştür (EK 1).

Oluklu mukavva ambalajlarda kül miktarı % 9,65 - % 11,29 ile min. ve mak. aralığında (Şekil 4.2) ve ort. % 10,71 değeri ile oldukça homojen bir dağılımı (standart sapma 0,56) olduğu belirlenmiştir (EK 1, EK 4). Oluklu mukavva ambalajlarının kül miktarının dar bir aralığı sergileyen dağılımı ile ambalajın yapısında yer alan ara mamül kağıtlarında katkı maddelerinin yer almadığı ya da çok düşük oranda olduğu söylenebilir.

Tüm ambalajlarda % 1,13 - % 29,60 min.- mak. seviye arasında değişimi ort. % 14,51 değeri (standart sapma 8,07) yansıtılmıştır (EK 5). Tüm ambalajların kül miktarı dağılımını en yüksek kağıt ambalajlarda en düşük oluklu mukavvalarda olduğu belirlenmiştir (EK 5). Kağıt ambalajların düşük gramajlarına karşın yüksek kül miktarı katkı ve dolgu mineral bileşenlerinden kaynaklandığı söylenebilir.

#### **4.1.3. Kağıt Esaslı Gıda Ambalajlarının Optik Özellikleri**

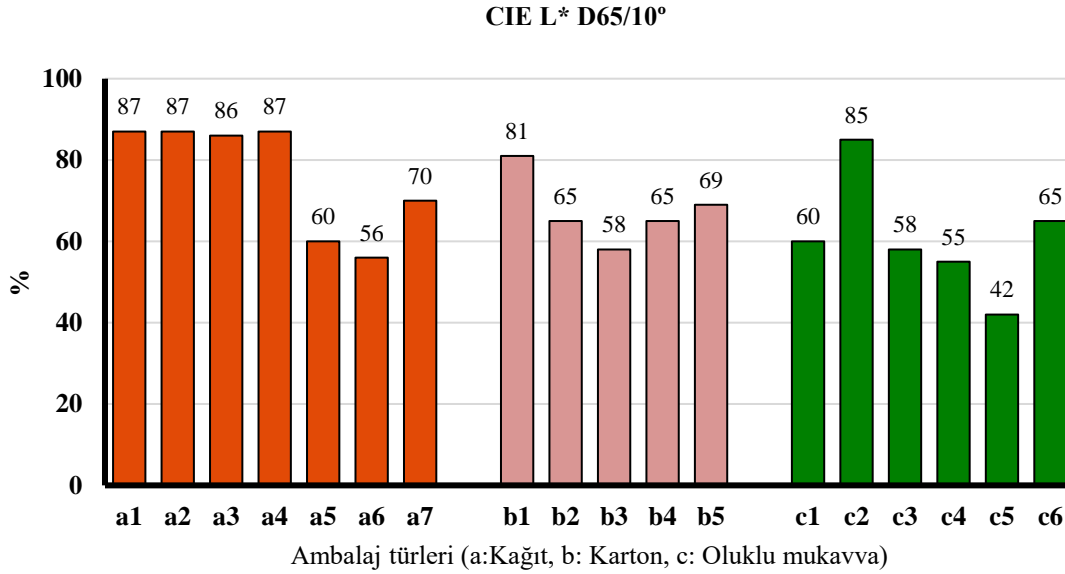
Kâğıt esaslı gıda ambalajlarının karakterize edilmesinde kullanılan optik özellikleri testi iki farklı ışık kaynağına göre D65/10° ve C/2° olarak ayrı ayrı ölçülmüştür. D65/10° göre belirlenen kâğıt, karton ve oluklu mukavva ambalajlarına ait optik özellikleri istatistiki verileri EK 6, EK 7, EK 8’de ve tüm ambalaj örneklerine ait olanlar ise EK 9’da tablo şeklinde verilmiştir. C/2° ışık kaynağına göre belirlenen kağıt esaslı ambalaj örneklerine ait istatistiki veriler ise; EK 10, EK 11, EK 12’de belirtilmiş olup tüm örneklere ait olanlar EK 13’te tablo olarak gösterilmiştir.

##### **4.1.3.1. L\*, a\* ve b\* Değerleri**

Kâğıt esaslı gıda ambalajlarının D65/10° ve C/2° iki farklı ışık kaynağı CIE L\*a\*b\* değerleri; Şekil 4.3-Şekil 4.8 arasında verilmiştir.

Kâğıt gıda ambalajlarının D65/10° CIE L\* değerleri, a6 ile min. % 55,55 ve a4 ile % 87,46 mak. olarak dağılımı ve ort. % 76,05 değerini göstermiştir. A6 ve a5 dışında diğer kağıtların D65/10° CIE L\* değerlerinin değişimleri aydınlık, parlak beyaz rengi çoğunlukla tanımladığı Şekil 4.3’ten anlaşılmıştır. Kağıt ambalajları, karton ve oluklu mukavva ambalajlarına göre oldukça heterojen bir yapıda dağılım (standart sapma 14,05) göstermiştir (EK 6, EK 7, EK 8).

Karton ambalajlarının D65/10° CIE L\* değerleri; b3’ün ambalajında min. % 57,65, b1 ambalajında mak. % 81,00 ve ort. % 67,46 değerlerini göstermiştir (Şekil 4.3). Karton ambalajlarının renk dağılımı kağıt ve oluklu mukavva ambalajlarından daha homojen bir yapıya (standart sapma 8,56) sahip olduğunu yansıtmıştır (EK 6, EK 7, EK 8).



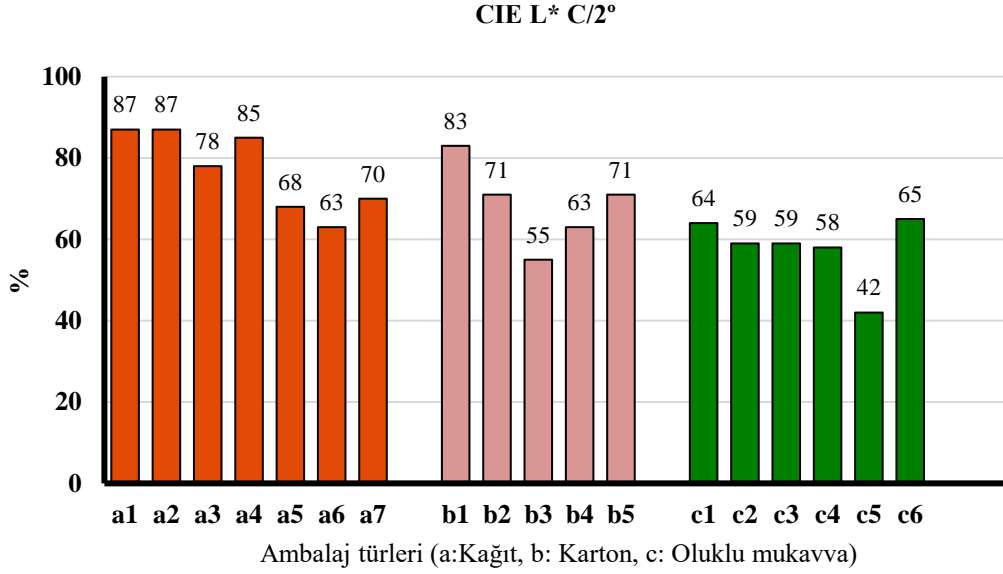
**Şekil 4.3:** Gıda ambalajlarının CIE L\* D65/10° değerleri (%).

Oluklu mukavva ambalajlarda D65/10° CIE L\* değerleri; c5 ambalajı ile min. % 41,65 ve c2 ambalajı ile mak. % 85,07 olarak dağılımı ve ort. % 60,75 değeri ile çoğunlukla beyaz rengi yansıtmıştır (Şekil 4.3). Oluklu mukavva ambalajlarında kâğıt ambalajlarına yakın bir dağılımı (standart sapma 14,23) olmasına karşın karton ambalajlarından daha heterojen bir yapı sergilenmiştir (EK 6, EK 7, EK 8).

Kâğıt ambalajların C/2° CIE L\* değerleri, min. % 63,49 ve mak. % 87,44 arasında dağılımı ile ort. % 76,96 değerini göstermiştir. Aydınlık, parlak beyaz rengin hâkim olduğu Şekil 4.4'ten açık bir şekilde anlaşılmıştır. C/2° CIE L\* aralıkları D65/10° ışık kaynağından daha homojen bir dağılım (standart sapma 9,83) göstermiştir (EK 6, EK 10).

Karton ambalajların C/2° CIE L\* sonuçları min. % 55,02 ve mak. % 82,91 dağılım aralığı ve ort. % 68,51 değerleri belirlenmiştir (Şekil 4.4). Karton ambalajların çoğunlukla beyaz renkli ve kâğıt ambalajlara benzer heterojen bir dağılımda olduğu (standart sapma 10,31) söylenebilir (EK 10, EK 11).

Oluklu mukavva ambalajlarda C/2° CIE L\* değerleri; c5 örneği ile min. % 41,91 ve c6 örneği ile mak. % 64,56 seviyeleri arasında dağılımı ve ort. % 57,83 değeri ile çoğunlukla beyaz rengi yansıtmıştır (Şekil 4.4). Oluklu mukavva ambalajlarının kâğıt ve karton ambalajlarından daha homojen dağılımı (standart sapma 8,29) seyretmiştir (EK 10, EK 11, EK 12).



**Şekil 4.4:** Gıda ambalajlarının CIE L\* C/2° değerleri (%).

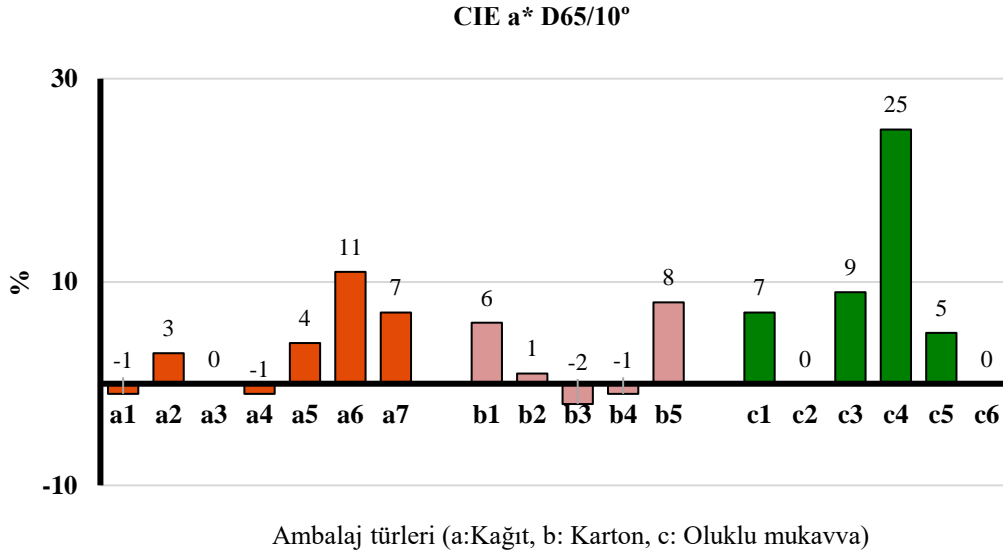
Tüm ambalajlarda D65/10° CIE L\* değerleri; % 41,65 min. değer ile % 87,46 max. seviyelerini ort. % 68,56 (standart sapma 13,84) değerini yansıtmıştır (Şekil 4.4; EK 6, EK 7, EK 8, EK 9).

Tüm ambalajlar C/2° CIE L\* değerleri; % 41,94 - 87,44 min. ve mak. seviyeleri arasında ort. % 68,24 (standart sapma değeri 12,20) olarak belirlenmiştir (EK 13).

Kâğıt ambalajların D65/10° CIE a\*değerleri min. % -1,37, mak. % 10,70 seviyeleri ile ort. % 3,12 değerine sahiptir (Şekil 4.5). Kağıt ambalajlarının oluklu mukavva örneklerine göre renk dağılımının daha homojen (standart sapma 4,55) olduğu söylenebilir (EK 6, EK 8).

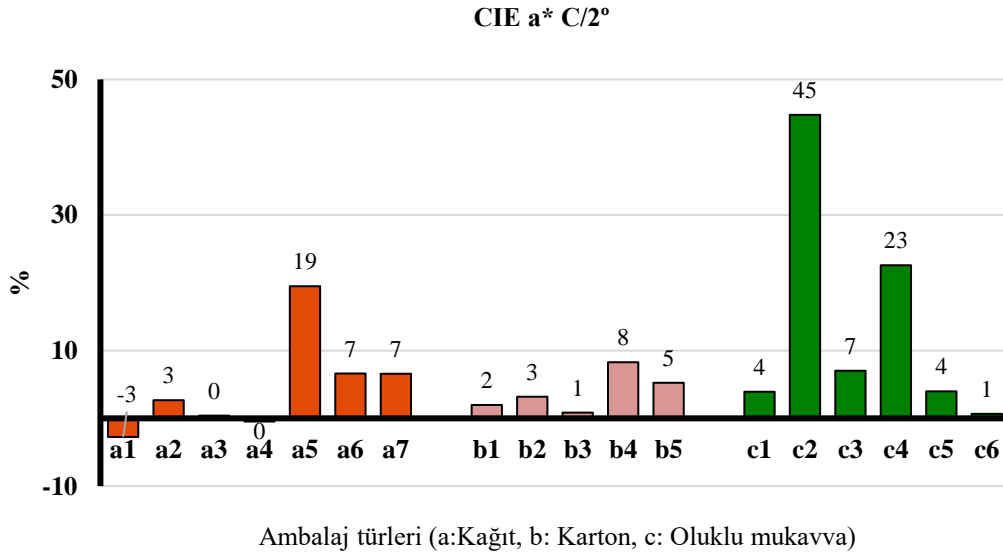
Karton ambalajların D65/10° CIE a\* değerleri min. % -1,69, mak. % 7,53 seviyelerinde ort. % 2,36 değeri ile diğer iki gruba göre oldukça heterojen bir renk dağılımına (standart sapma değeri 4,01) sahip olduğu anlaşılmıştır (Şekil 4.5, EK 6, EK 7, EK 8). Renk dağılımının kırmızı ve yeşil renk tonları arasında değişmekle birlikte çoğunlukla gri tonuna yakın olduğu saptanmıştır.

Oluklu mukavva ambalajların D65/10° CIE a\* sonuçları min. % 0,13 ile mak. % 25,15 seviyeleri arasında değişimi ve ort. % 7,75 değerindedir. Renk dağılımının kağıt ambalajlardan çok heterojen olduğu (standart sapma değeri 9,24) ortaya çıkmıştır (Şekil 4.5; EK 6, EK 8). Renk aralığının çoğunlukla kırmızı renk, çok az bir kısmının da yeşil renk tonlarına sahip olduğu tespit edilmiştir.



**Şekil 4.5:** Gıda ambalajlarının CIE a\* D65/10° değerleri (%).

Tüm ambalajlarının D65/10° CIE a\* sonuçları % -1,69 ile min., % 25,15 ile mak. seviyeleri ve ort. % 4,45 ile daha homojen bir dağılımı olduğunu (standart sapma 6,49) ortaya koymuştur (Şekil 4.5; EK 9).



**Şekil 4.6:** Gıda ambalajlarının CIE a\* C/2° değerleri (%).

Kâğıt ambalajların C/2° a\* değerlerinde ise min. % -2,75, mak. % 19,49 seviyelerini (Şekil 4.6) ve ort. değeri % 4,65 ile D65/10° kaynağına oranla renk dağılımının daha heterojen (standart sapma değeri 7,43) olduğu söylenebilir (EK 6, EK 10).



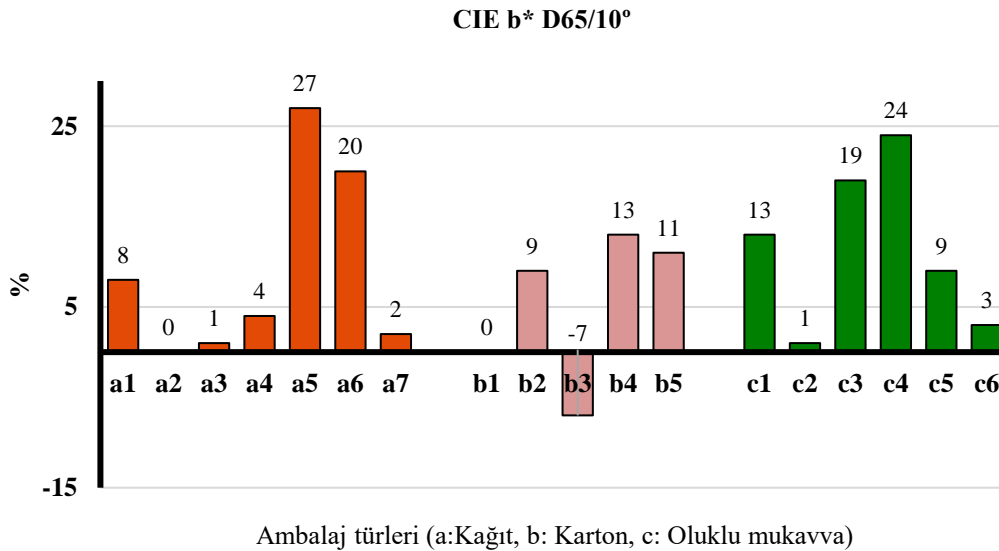
Her iki ışık kaynağına göre Şekil 4.5 ve Şekil 4.6'da anlaşılacağı üzere çoğunlukla yeşil renk tonlarının hakim olduğu çok az bir kısmının da kırmızı renk tonlarında olduğu çıkarımı yapılabilir.

Karton ambalajların C/2° CIE a\* değerleri min. % 0,84, mak. % 8,28 ve ort. % 3,90 aralıklarını seyretmiştir (Şekil 4.6). Renk dağılımının çok homojen (standart sapma 2,94) ve kırmızı renk tonları yelpazesine sahip olduğu söylenebilir (EK 11). Karton ambalajlarının CIE a\* renkleri iki ışık kaynağına göre (D65/10°: Yeşil, C/2°: Kırmızı) farklı renkleri yansıttığı saptanmıştır (Şekil 4.5, Şekil 4.6; EK 6).

Oluklu mukavva ambalajlarının C/2° CIE a\* sonuçları min. % 2,75, mak. % 44,77 seviyelerini ve ort. % 7,50 değerini yansıtmıştır (Şekil 4.6; EK ).

Renk dağılımının diğer iki gruptan oldukça heterojen bir yapıda olduğu (standart sapma 11,31) belirlenmiştir (EK 10, EK 11, EK 12). Renk dağılımının çoğunlukla kırmızı renk, çok az bir kısmının da yeşil renk tonlarında olduğu tespit söylenebilir.

Tüm ambalajlarının C/2° CIE a\* sonuçları % -2,75-44,77 arasında min-mak. seviyelerinde ve ort. % 7,50 değerini (standart sapma 11,31) göstermiştir (EK 13).



**Şekil 4.7:** Gıda ambalajlarının CIE b\* D65/10° değerleri (%).

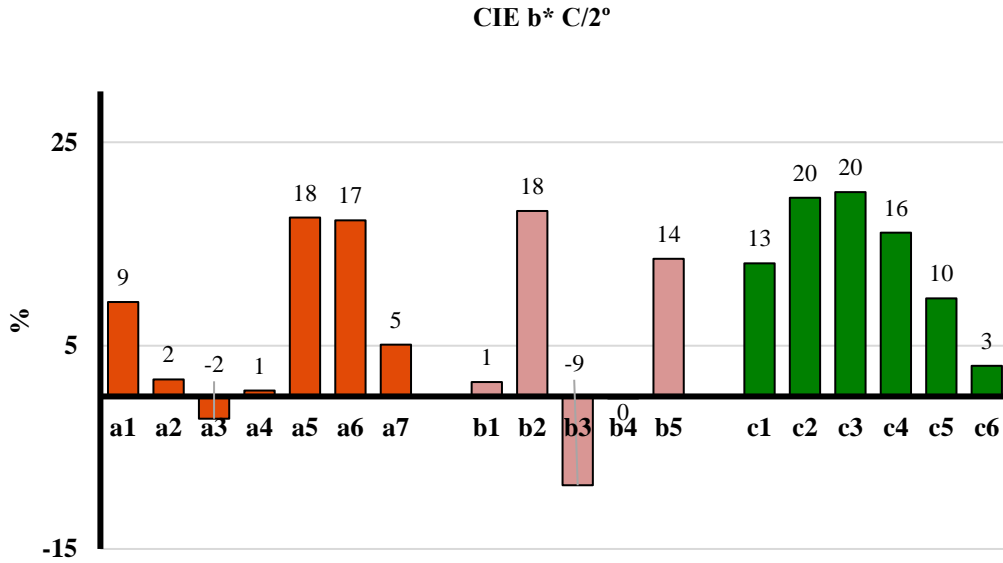
Kâğıt ambalajlarda D65/10° CIE b\* sonuçları % 0,19 ile min. % 26,59 ile mak. seviyeyi ve ort. % 8,78 değerini göstermiştir (Şekil 4.7). Renk dağılımının çoğunlukla gri renk, bir kısmının da

sarımsı renk tonlarında ve ayrıca karton ve oluklu mukavva örneklerine göre heterojen (standart hata 10,39 ) bir dağılımı olduğu söylenebilir (EK 6, EK 7, EK 8).

Karton ambalajlarda D65/10° b\*değeri min. seviyeye % -6,55 ile, mak. seviyeye % 13,21 ile ve ort. % 5,47 değerine sahiptir (Şekil 4.7). Renk dağılımının diğer iki ambalaj grubuna yakın olduğu (standart sapma 8,31) göstermiştir (EK 6, EK 7, EK 8).

Oluklu mukavva ambalajlarının D65/10° b\* sonuçları min. % 0,67, mak. % 23,50 ve ort. % 11,39 değerlerinde olduğu gözlenmiştir (Şekil 4.7). Renk dağılımının (standart sapma 8,93) diğer iki gruba yakın olduğu ve birkaç gri renkli olanların dışında çoğunlukla sarı rengin hakim olduğu söylenebilir (EK 8).

Tüm ambalajların D65/10°'a göre min. % -6,55, mak. % 26,59 seviyelerini ve ort. % 8,73 değeri ile homojen bir dağılım (standart sapma 9,13) göstermiştir (EK 9).



Ambalaj türleri (a:Kağıt, b: Karton, c: Oluklu mukavva)

**Şekil 4.8:** Gıda ambalajlarının b\* C/2° değerleri (%).

Kâğıt ambalajlarda C/2° CIE b\* % -2,19 ile min., % 17,60 ile mak. seviyeyi ve ort. % 7,05 değerini yansıtmıştır (Şekil 4.8). Kâğıt ambalajlarda çoğunlukla sarı renk, çok az bir kısmının da mavi renk tonlarında olduğu sonucuna varılmıştır. Renk dağılımının, karton ve oluklu mukavva ambalajlarına (standart hata 7,98) yakın dağılımda olduğu gözlenmiştir (EK 10, EK 11, EK 12).

Karton ambalajlarda  $C/2^\circ b^*$  sonuçları % -8,73 ile min., % 18,24 ile mak. ve ort. % 4,85 değeri (standart sapma 10,92) olduğunu göstermiştir (Şekil 4.8; EK 11). Karton ambalajlarının her iki ışık kaynağında çoğunlukla sarımsı renk, çok az bir kısmının da mavi renk tonlarında olduğu izlenmiştir (Şekil 4.8; EK 7, EK 11).

Oluklu mukavva ambalajlarının  $C/2^\circ b^*$  sonuçları min. % 3,01, mak. % 20,10 seviyeleri arasında ve ort. % 13,58 değeri izlenmiştir (Şekil 4.8). Her iki ışık kaynağına göre renk dağılımının diğer iki gruptan daha homojen (standart sapma 6,51) olduğu belirlenmiştir (EK 6, EK 7, EK 8, EK 10, EK 11, EK 12).

Genel olarak tüm ambalajlar  $C/2^\circ b^*$  yelpazesi % -8,73-20,10 min-mak. seviyeler arasında ort. % 8,62 değerine ulaşmıştır. Ambalaj gruplarının her birinin ayrı ayrı dağılımının, tüm ambalajların dağılımına (standart sapma değeri 8,76) yakın olduğu söylenebilir (EK 13).

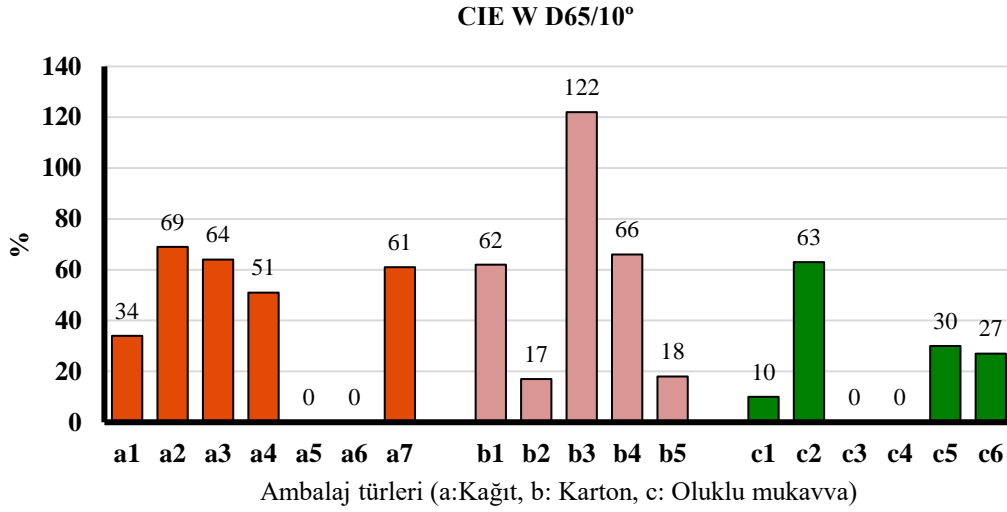
#### **4.1.3.2. CIE W Beyazlık ve Tint Değerleri**

CIE  $L^*$  optik özelliğinin floresan beyazlatıcı değerlerini yansıtmadığından CIE W ve Wt (tint) değerleri ile açıklanacaktır. Kağıt esaslı gıda ambalajlarının  $D65/10^\circ$  ve  $C/2^\circ$  ışık kaynağına göre CIE W ve Wt sonuçları Şekil 4.9-Şekil 4.12 arasında gösterilmiştir.

Kağıt ambalajlarında  $D65/10^\circ$  CIE W sonuçları % 0,00 ile min. % 68,56 ile mak. seviyeyi ve ort. olarak da % 39,83 değeri ile heterojen bir dağılımı (standart sapma 29,44) göstermiştir (Şekil 4.9, EK 6).

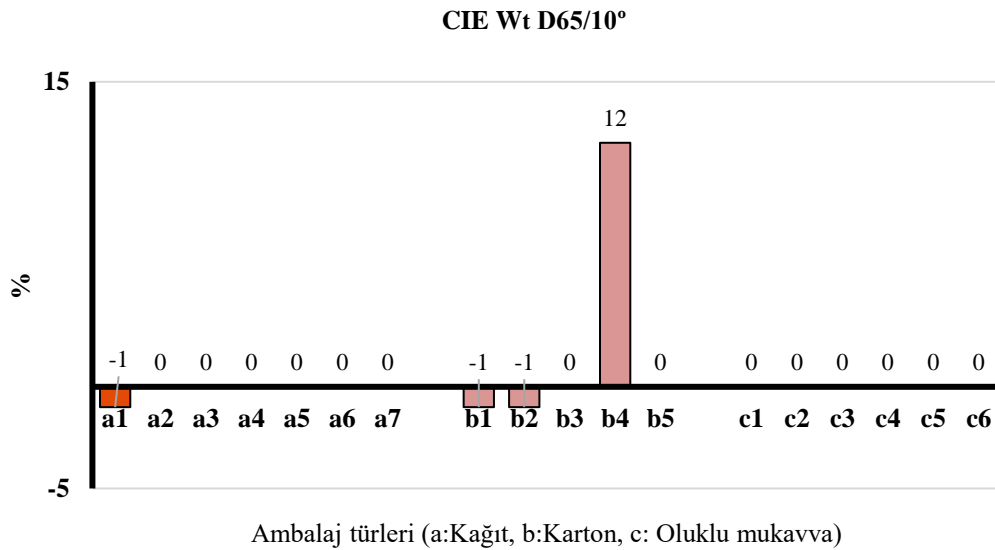
Karton ambalajlarının  $D65/10^\circ$  CIE W sonuçları % 16,59 ile min. % 122,45 ile mak. seviyeleri ve ort. % 57,04 değeri izlenmiştir (Şekil 4.9). Karton ambalajlarının, kağıt ve oluklu mukavva ambalajları ile karşılaştırıldığında heterojen bir dağılımı (standart sapma 43,32) olduğu belirlenmiştir (EK 7).

Oluklu mukavva ambalajlarının  $D65/10^\circ$  CIE W sonuçları min. % 0,00, mak. % 63,16 seviyelerinde ve ort. % 21,60 ile heterojen bir dağılım (standart sapma 24,06) belirlenmiştir (Şekil 4.9, EK 8).



**Şekil 4.9:** Gıda ambalajlarının CIE W D65/10° değerleri (%).

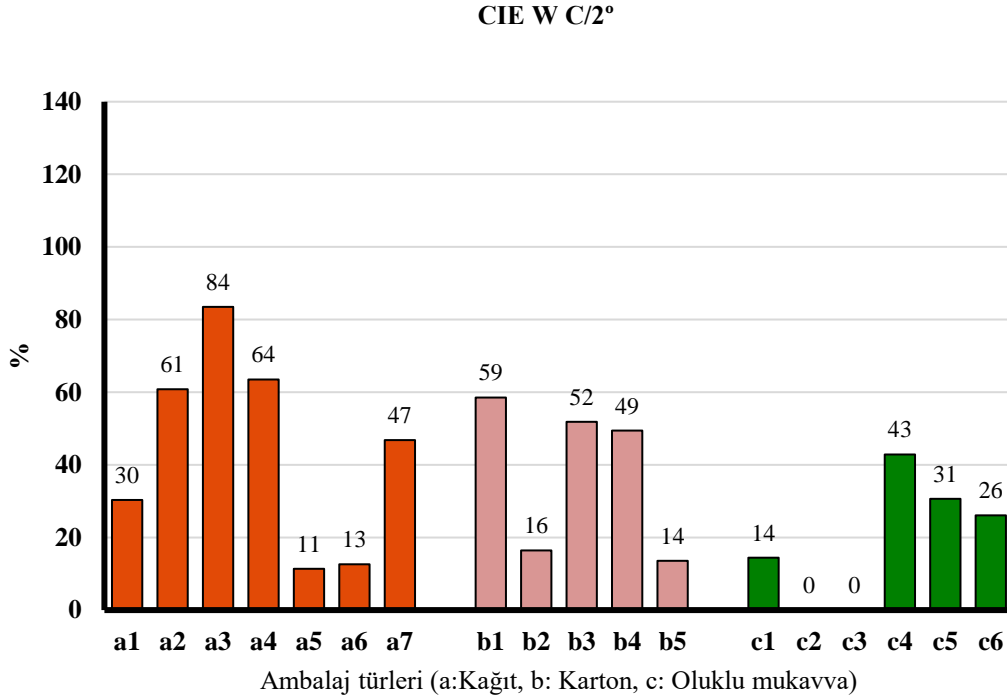
Kağıt ambalajlarının D65/10° CIE Wt sonuçları min. % -0,64 ile kırmızı rengi gösterdiği, mak. % 0,47 ile yeşil rengi tanımlandığı ve ort. % 0,08 değeri ile heterojen (standart sapma 0,38 ) bir dağılımı gösterdiği belirlenmiştir (Şekil 4.10, EK 6).



**Şekil 4.10:** Gıda ambalajlarının CIE Wt D65/10° değerleri (%).

Karton ambalajların D65/10° CIE Wt sonuçları % -1,45 ile min., % 11,69 ile mak. seviyeyi ve ort. olarak % 1,84 değerlerine sahiptir (Şekil 4.10). Karton ambalajlarının, kağıt ve oluklu mukavva ambalajlarına oranla oldukça yüksek aralıklarda (standart sapma 5,54 olduğu) seyir ettiği tespit edilmiştir (EK 7).

Oluklu mukavva ambalajlarının D65/10° CIE Wt değerleri % 0,00 ile min., % 0,38 ile mak. seviyeleri ile ort. % 0,12 değerini taşımıştır (Şekil 4.10).



**Şekil 4.11:** Gıda ambalajlarının CIE W C/2° değerleri (%).

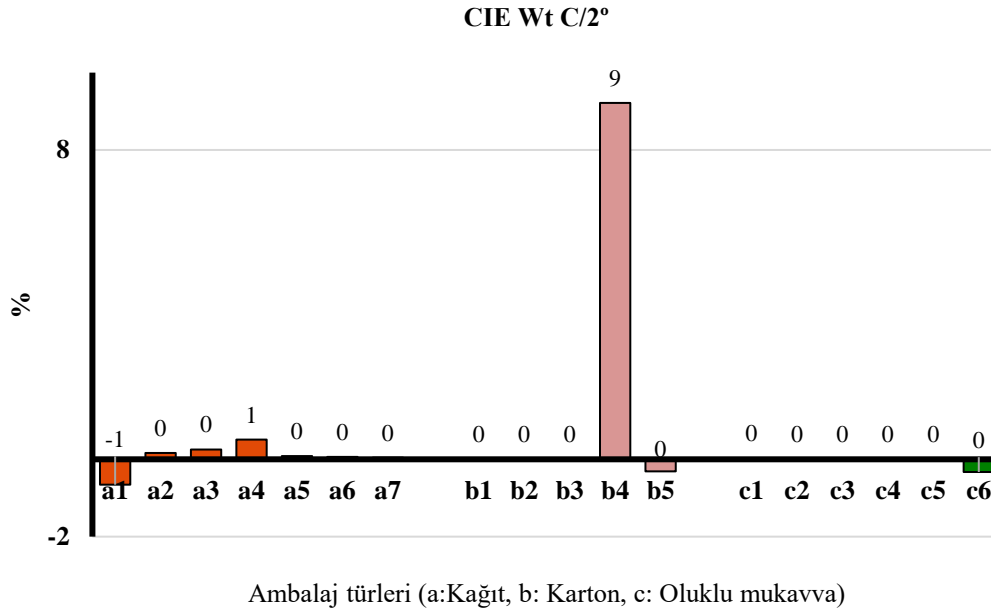
Kâğıt ambalajlarının C/2° CIE W sonuçları % 11,37 değeri ile min., % 83,50 ile mak., ve ort. % 44,13 değerlerinde olduğu görülmüştür (Şekil 4.11).

Karton ambalajlarda CIE W C/2° sonuçları min. % 13,57, mak. % 58,53 ve ort. % 37,96 değerlerine sahiptir (Şekil 4.11).

Oluklu mukavva ambalajların C/2° ışık kaynağına göre min. % 0,00 değerinde olup mak. % 42,85, ort. değer % 19,00 ile homojen bir dağılım (standart sapma 17,31) göstermiştir (Şekil 4.11; EK 8, EK 12).

Kâğıt ambalajların CIE Wt ise, min. % -0,66, mak. % 0,51, seviyelerini ort. % 0,07 değerini göstermiştir (Şekil 4.12). CIE W değerleri için heterojen bir dağılım (standart sapma 27,29) sergilerken CIE Wt'in homojen dağılımı (standart sapma 0,36) olduğu açık bir şekilde anlaşılmıştır (EK 10).

Karton ambalajların  $C/2^\circ$  CIE Wt sonuçlarında min. % -0,31 mak. % 9,22, ort. % 1,78 değerleri izlenmiştir (Şekil 4.12). Karton ambalajlarının parlaklığının, kâğıt ambalajların parlaklık değerine yakın olduğunu ve oluklu mukavva ambalajlarına göre çok iyi olduğu tespit edilmiştir. D 65/10° ışık kaynağında heterojen bir dağılım (standart sapma 21,25) göstermesine karşın  $C/2^\circ$  ışık kaynağında homojene daha yakın (standart sapma 4,16) olduğu söylenebilir (EK 11).



**Şekil 4.12:** Gıda ambalajlarının CIE Wt  $C/2^\circ$  değerleri (%).

Oluklu mukavva ambalajlarda  $C/2^\circ$  CIE Wt değerleri % -0,33 ile % 0,02 arasında min. ve mak. seviyeleri ile ort. % -0,05 değerine sahiptir (Şekil 4.12).

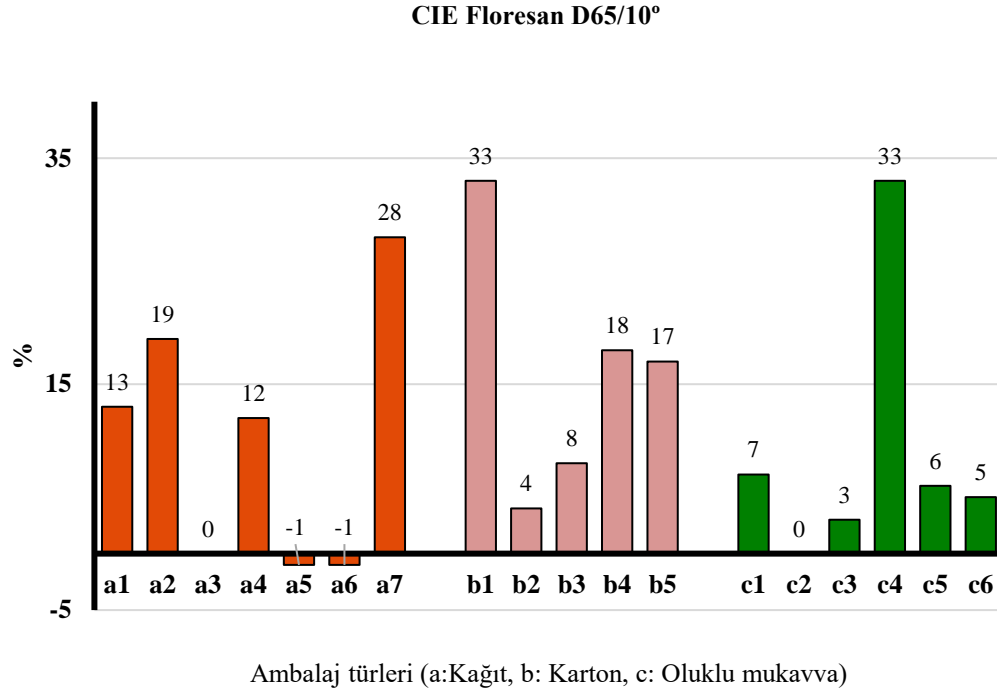
Her iki ışık kaynağına göre Wt (standart sapma 0,18-0,14) dağılımın birbirine yakın olduğu saptanmıştır.

Ayrıca tüm ambalajlarda D65/10° W ve  $C/2^\circ$  CIE W çoğunlukla beyaz renk dağılımı ile (standart sapma 33,47 - 24,15) % 0,00 ile min, % 122,45 - 83,50 arasında olan mak. seviyeleri ile ort. % 38,54-34,04 arasında değişim değerlerini yansıtmıştır (EK 9, EK 13).

D65/10° ve  $C/2^\circ$  CIE Wt ise % -1,45 - (-0,66), min. aralığında % 11,69 - 9,22 mak. aralığında ve ort. olarak % 0,58 - 0,50 değerlerini (standart sapma 2,81-2,19) göstermiştir (EK 9, EK 13).

#### 4.1.3.3. CIE Floresan Değerleri

Ambalajlarda D65/10° ve C/2° CIE Floresan değerleri Şekil 4.13 ve Şekil 4.14'te gösterilmiştir.



**Şekil 4.13:** Gıda ambalajlarının CIE floresan D65/10° değerleri (%).

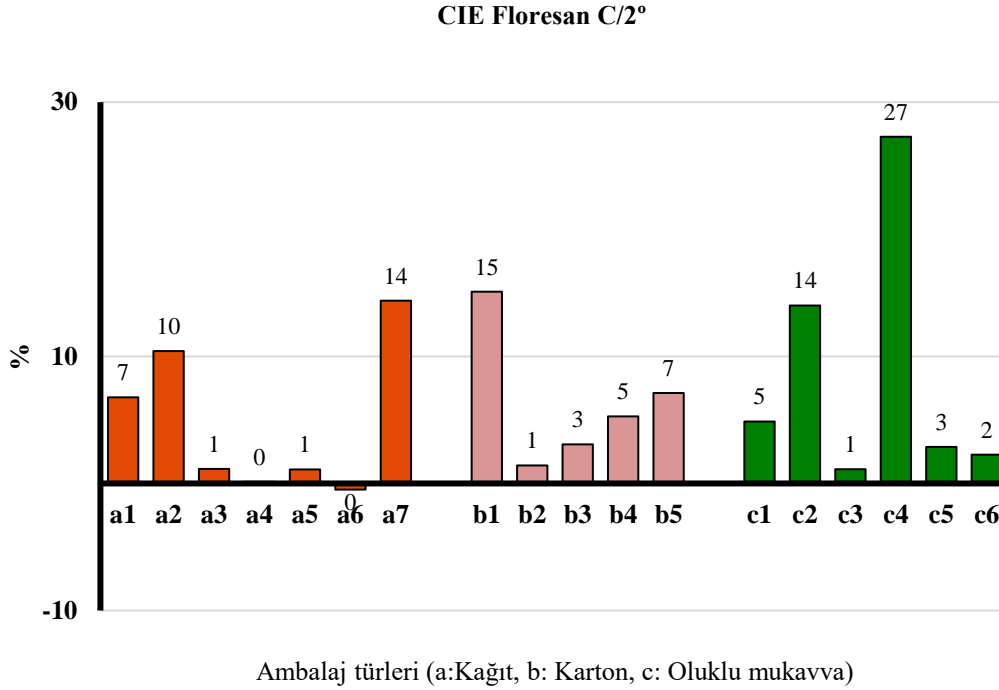
Kâğıt gıda ambalajlarının CIE Floresan D65/10° sonuçları min. -0,74 ile mak. 28,49 seviyelerini, ort. 10,26 değeri ile heterojen (standart sapma 11,23) bir dağılım göstermiştir (Şekil 4.13, EK 6).

Karton ambalajlarda D65/10° CIE Floresan sonuçları % 3,79 ile min., % 32,53 ile mak. seviyelerini ort. % 15,86 (standart sapma 11,03) azalan ve artan değişimleri sergilemiştir (Şekil 4.13, EK 7).

Oluklu mukavva gıda ambalajlarında D65/10° CIE Floresan değerleri % 0,46 ile min., % 33,30 ile mak. ve ort. % 9,03 olarak (standart sapma 12,10) izlenmiştir (Şekil 4.13, EK 8).

CIE Floresan C/2°'de -0,48 ile min., 14,38 ile mak. seviyelerini ve ort. 4,78 ve değeri ile daha homojen bir dağılım (standart sapma 5,83) gösterdiği söylenebilir (Şekil 4.14, EK 10).

Kâğıt gıda ambalajlarının CIE Floresan C/2° sonuçları min. -0,74 ile mak. 28,49 seviyelerini, ort. 10,26 değeri ile heterojen (standart sapma 11,23) bir dağılım göstermiştir (Şekil 4.14, EK 10).



**Şekil 4.14:** Gıda ambalajlarının CIE floresan C/2° değerleri (%).

Karton ambalajların C/2° kaynağına göre tespit edilen değerlerin (% 1,42-15,09 arasında ve ort. % 6,39; standart sapma 5,3), D65/10° kaynağına göre daha homojen bir dağılım sergilediği gözlemlenmiştir (Şekil 4.14, EK 7, EK 11).

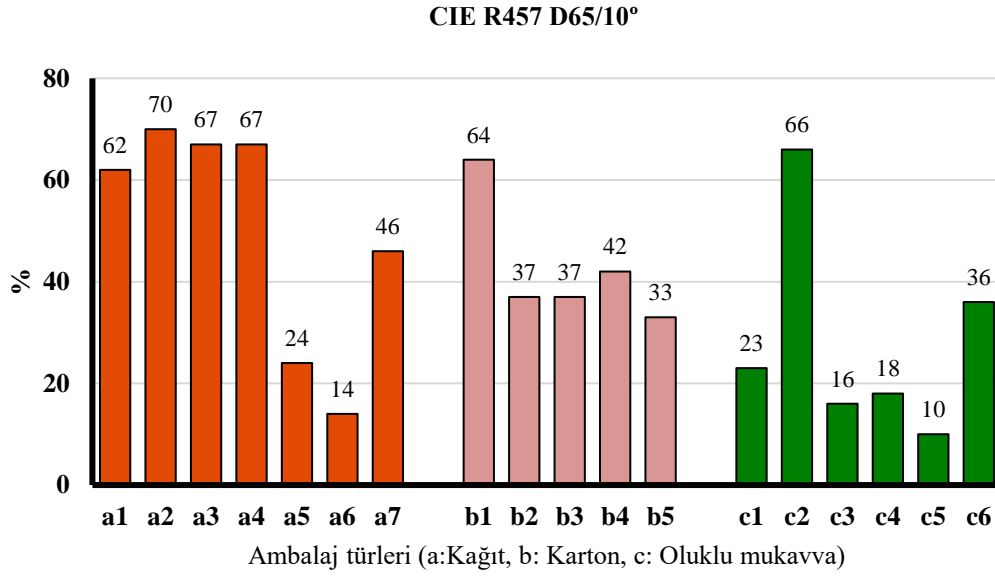
Oluklu mukavvaların C/2° kaynağına göre min. % 1,12 değeri, mak. olarak % 27,28 değeri ve ort. % 8,74 değerleri ile daha homojen bir dağılım (standart sapma 10,20) izlenmiştir (Şekil 4.14, EK 8, EK 12).

Tüm ambalaj örneklerinde D65/10° CIE Floresan % -0,74 ile min., % 33,30 ile mak., % 11,41 ile ort. değerler ile heterojen bir dağılım (standart sapma 11,16) göstermiştir. C/2° CIE Floresan ise % -0,48 ile min., % 27,28 ile mak., % 6,55 ile ort. değer gösterimi ile homojen bir dağılım (standart sapma 7,23) sergilemiştir (EK 9, EK 13).

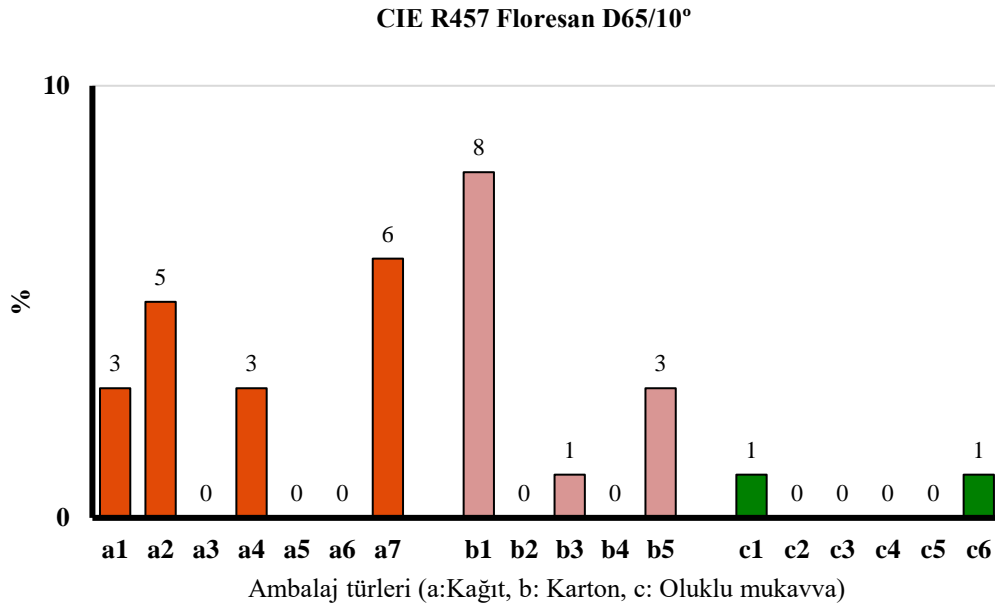


#### 4.1.3.4. R457 Parlaklık Değerleri

Optik özelliklerde R457 ve R457 floresan parlaklığı ayrı ayrı test edilerek Şekil 4.25-Şekil 4.29 arasında gösterilmiştir.



Şekil 4.15: Gıda ambalajlarının CIE R457 D65/10° değerleri (%).



Şekil 4.16: Gıda ambalajlarının CIE R457 floresan D65/10° değerleri (%).

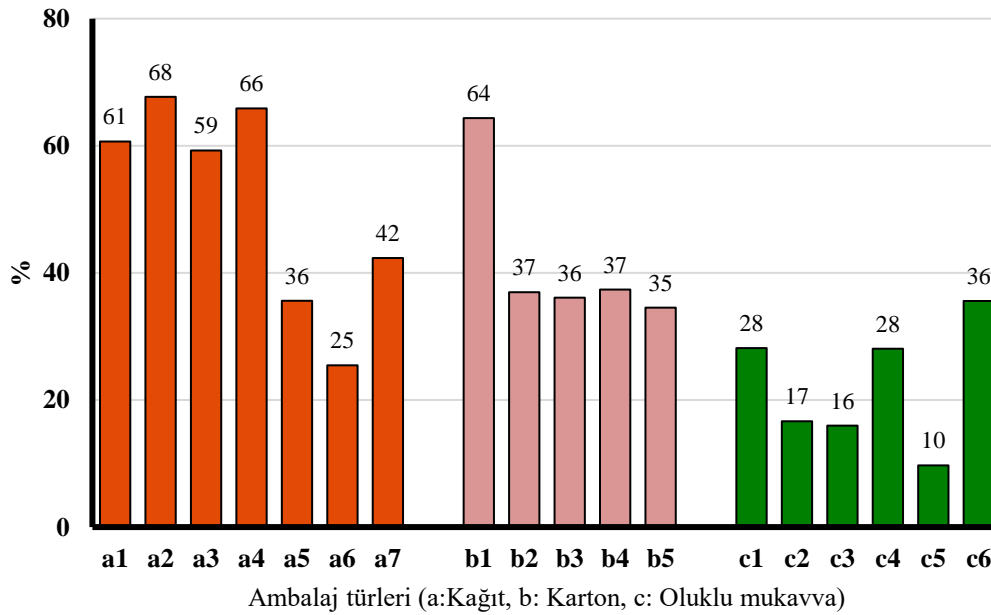
Kâğıt ambalajlarda D65/10° R457 parlaklık değeri min. olarak % 14,43 değeri, mak. seviyede % 69,97 değeri ile, ort. olarak % 49,96 değerlerine (standart sapma 22,67) karşın R457 floresan

% 0,00 ile min. seviyeyi, % 6,33 ile mak. seviyeyi, % 2,42 ile ort. değerlerine (standart sapma 2,51) sahiptir (Şekil 4.15, Şekil 4.16). R457 floresan parlaklığın kağıt ambalajlarına katkısı olmadığı söylenebilir (EK 6).

Karton ambalajlarda D65/10° R457 parlaklık sonuçlarının % 33,15 ile min., % 63,81 ile mak. seviyelerine, ort. % 42,65 (standart sapma 12,28) değerine karşın R457 floresan parlaklığı ise % 0,06 ile min., % 7,99 ile mak. ve ort. % 2,30 değerini (standart sapma 3,34) seyretmiştir (Şekil 4.15, Şekil 4.16; EK 7).

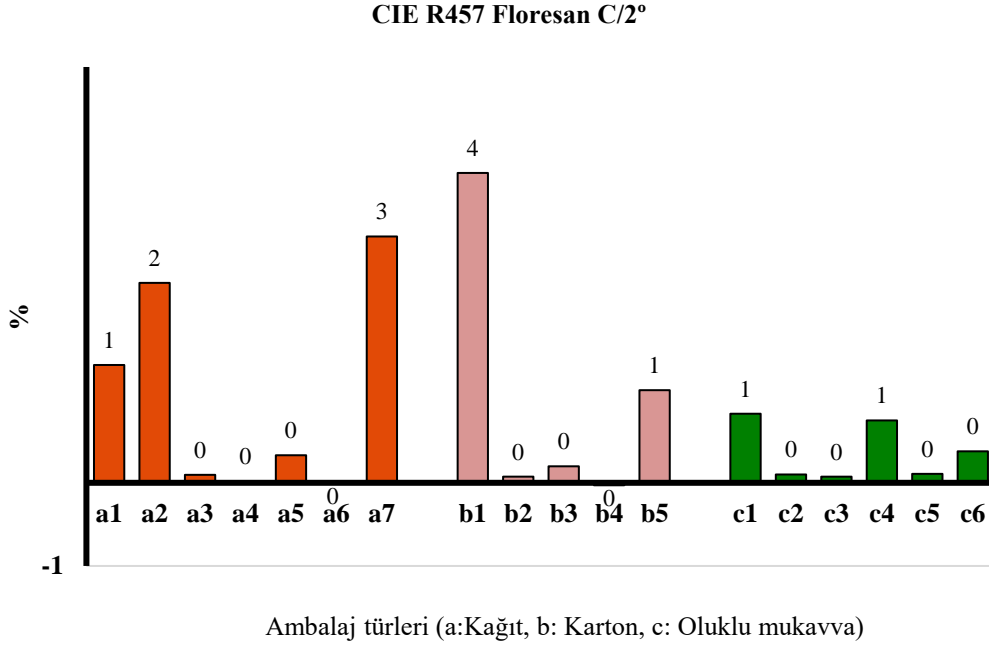
Oluklu mukavva gıda ambalajlarının D65/10° R457 parlaklık sonuçları % 9,84 ile min. seviyeyi, % 65,90 ile mak. seviyeyi ve ort. % 28,18 değerinde (standart sapma 20,49) olmasına karşın R457 floresan parlaklığının % 0,12 ile min. seviyeyi % 1,06 ile mak. seviyeyi ve ort. % 0,46 değerini (standart sapma 0,40) sergilemiştir (Şekil 4.15, Şekil 4.16; EK 8).

#### CIE R457 C/2°



Şekil 4.17: Gıda ambalajlarının CIE R457 C/2° değerleri (%).

Kâğıt ambalajlarda C/2° R457 parlaklık sonuçları min. % 25,46, mak. % 67,70 ile ort. % 50,99 (standart sapma olarak 16,46) değerlerine sahiptir (Şekil 4.17). C/2° R457 floresan değeri min. -% 0,01 değeri, mak. % 2,96 değeri, ort. % 1,03 değerini (standart sapma 1,24) sergilemiştir (Şekil 4.18; EK 10).



**Şekil 4.18:** Gıda ambalajlarının CIE Floresan R457 C/2° değerleri (%).

Karton ambalajların C/2° R457 parlaklığı % 34,53 ile min. seviyede, % 64,36 ile mak. seviyede, % 41,87 ile ort. değerleri (standart sapma 12,62) göstermiştir (Şekil 4.17). R457 floresan parlaklığı ise, min. seviyede % -0,03 değerini, mak. seviyede % 3,73 değerini, ort. olarak % 1,02 değerleri ile (standart sapma 1,58) dağılım göstermiştir (Şekil 4.18; EK 11).

Oluklu mukavva ambalajlarının C/2° R457 parlaklığı % 9,71 ile min., % 35,58 ile mak. seviyeleri arasında ve ort. % 22,36 değerini (standart sapma 9,74) izlemesine karşın R457 floresan parlaklığı % 0,07 ile min., % 0,83 ile mak. seviyeyi ve ort. % 0,37 değerini (standart sapma 0,34) izlenmiştir (Şekil 4.17, Şekil 4.18; EK12).

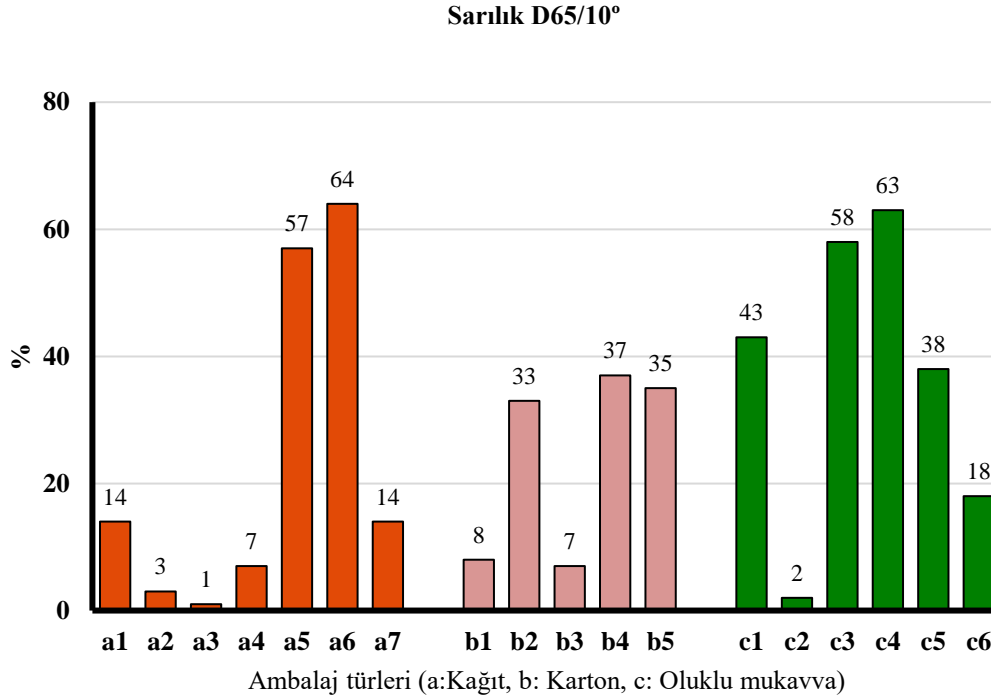
Tüm kağıt esaslı ambalajların D65/10° R457 parlaklık sonuçları % 9,84 ile min., % 69,97 ile mak. seviyelerini ve ort. olarak % 40,67 ile değerini (standart sapma 20,79) göstermesine karşın R457 floresan parlaklık yelpazesinde % 0,00-7,99 min. ile mak., seviyelerinin değişimi ve ort. % 1,74 değeri (standart sapma 2,40) ölçülmüştür (EK 9).

Tüm ambalajların C/2° R457 parlaklığı ise % 9,71-67,70 ile min. ve mak. Seviyeyi ve ort. % 38,91 değerini (standart sapma 17,90) göstermiştir. R457 Floresan dağılımı ise % -0,03-3,73 ile min. ve mak. seviye değişimini ve ort. % 0,81 değerini (standart sapma 1,12) izlemiştir (EK 13). Kağıt esaslı ambalajlarının D65/10° R457 parlaklık dağılımının, R457 floresan

dağılımından çok yüksek olması floresan parlaklığının ambalajların yapısal içeriğine katkı sağlamadığı söylenebilir.

#### 4.1.3.5. Sarılık Değerleri

Ambalajların sarılık değerleri Şekil 4.19 ve Şekil 4.20’de gösterilmiştir.

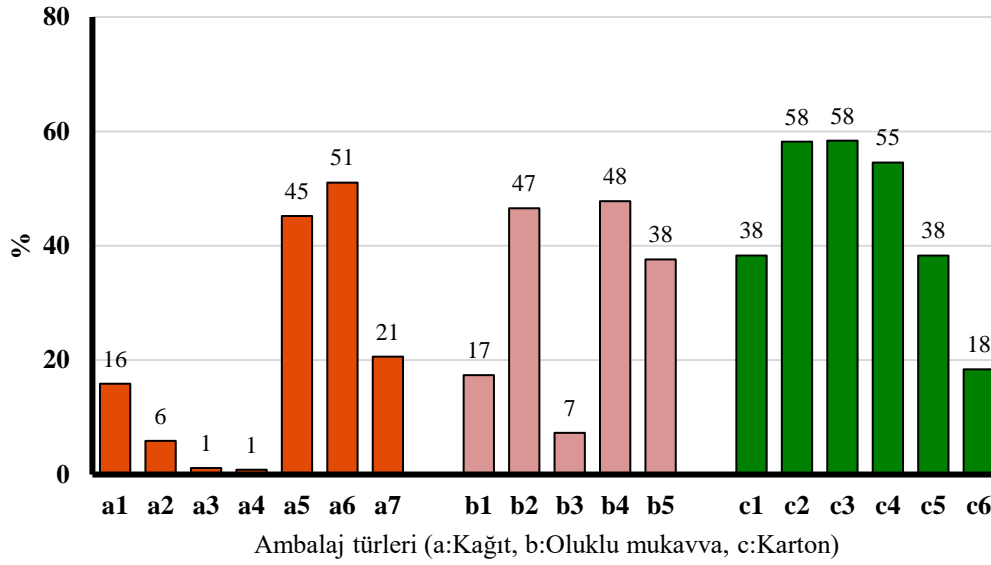


**Şekil 4.19:** Gıda ambalajlarının sarılık D65/10° değerleri (%).

Kâğıt ambalajların D65/10° sarılık değişimi % 1,25-64,25 ile min. ve mak. seviye değişimini ve ort. % 23,02 değerini, C/2° sarılığının ise % 0,84-51,03 ile min ve mak. seviye aralığını ve ort. % 20,08 değeri ile birbirine yakın bir dağılım (standart sapma 26,25-20,57) göstermiştir (Şekil 4.19, Şekil 4.20; EK 6, EK 10).

Karton ambalajların D65/10° sarılık renk dağılımı, % 7,45-36,59 ile min.-mak. aralığını ve ort. % 24,06 değerini seyretmesine karşın C/2° sarılığının % 7,29-47,79 ile min.-mak. aralığını ve ort. % 31,32 değeri ile (standart sapma 14,79-18,13) birbirine yakın bir dağılımda olduğu belirlenmiştir (Şekil 4.19, Şekil 4.20; EK 7, EK 11).

## Sarılık C/2°



Şekil 4.20: Gıda ambalajlarının sarılık C/2° değerleri (%).

Oluklu mukavva ambalajların D65/10° sarılık sonuçları % 1,85 - 63,02 aralığında min. ve mak. seviyelerini ve ort. % 37,10 değerinde (standart sapma 23,54) olmasına karşın C/2° sarılık % 18,39 - 58,37 ile min.-mak. değişimi ve ort. % 44,35 değeri (standart sapma 15,75) yelpazesinde D65/10° sarılık oldukça heterojen bir dağılım aralığı göstermiştir (Şekil 4.19, Şekil 4.20; EK 8, EK 12).

Tüm gıda ambalajların D65/10° sarılık sonuçları % 1,25-64,25 min.-mak. seviyeleri ile ort. % 28,00 değeri (standart sapma 22,40) saptanmıştır. Karton ve oluklu mukavva örneklerinde olduğu gibi heterojen bir dağılım göstermiştir (EK 9).

Tüm gıda ambalajlarının C/2° sarılığı ise % 0,84-58,37 min.-mak. seviyeleri ve ort. % 31,29 değeri (standart sapma 20,28) belirlenmiştir. D65/10° sarılık sonuçlarına göre daha homojen bir dağılım izlenmiştir (EK 13).

#### 4.2. AMBALAJLARDA AĞIR METALER

Kağıt esaslı gıda ambalajlarının kullanımında miktarı ve işlevselliği oldukça önemlidir. Gıda ile doğrudan temas eden kağıt esaslı ambalajlara yönelik gıda mevzuatı yönergelerinde birincil lif kullanılarak gıda ambalajı üretiminin yapılması yer almaktadır. Diğer taraftan geri

dönüştürülmüş kağıt-kartonların yapısında ikincil lif içeriği % 80'lere kadar çıkmaktadır (Conti ve Botri, 1997).

Gıda ile temas eden geri dönüştürülmüş kağıt- karton ambalaj uygulamalarında, geri dönüştürülmüş materyalin yapısal bileşenlerine absorbe edilmiş ve gıda üzerinde tutunarak daha sonra açığa çıkan kirlilikler, safsızlıklar tüketicilerin emniyetlerini sağlamak üzere gelişen farkındalıkları ile büyük bir oranda belirlenmiştir (Triantafyllou ve diğ., 2007).

Ambalajlarda kullanılan birincil ve ikincil ara mamül kâğıt malzemelerine yönelik CoE 94/62 EC yönergelerine göre Pb, Cd, Hg, Cr gibi ağır metallerinin her bir kg ambalaj malzemesi başına maksimum sınırları belirtilmiştir. Ambalaj yapısal bileşenlerinde ve gıdaya olan migrasyonunda beş yıl içinde ağırlıkça 100 mg/kg'ı aşmaması belirtilmiştir (European Parliament and Council, 2015).

Kağıt esaslı gıda ambalajlarının yapısında bulunan ağır metallerin kaynağını oluşturan unsurlar aşağıdaki gibi sıralanabilir;

- Genel olarak ağır metaller, kullanılan kimyasal ve katkı maddelerinden ve aynı zamanda makine ve teçhizat kısımlarının korozyonundan kaynaklanmaktadır (Eroğlu, 1985).

-Kağıt endüstrisinde çok geniş yelpazede kullanılan 150 çeşit renk skalasının en fazla kullanılan yaklaşık % 95 lik grubunu oluşturan 40 çeşit boyayı kapsamaktadır (Tank, 1998).

-Çok geniş renk yelpazesi içinde olan boya ve pigment renklerinin mavi, yeşil, kırmızı, kahverengi, sarı renklerini içermektedir (Tank, 1998).

-Floresan beyazlatma kimyasallarından özellikle optik parlaklık bileşenleri ofis kağıt ürünlerinde ve ambalaj ürünlerinde çok yaygın olarak kullanılır. Floresan beyazlatıcılar, ultraviyole yüksek enerjili ışığın absorbe edilmesi ile gözle görünen spektrumun mavi aralığında ışık tekrar emilir olmasını sağlarlar. Her bir ağır metal kaynaklarını oluşturan içeriklerin bu renklerin yapısal içeriklerinden kaynaklandığı bilinmektedir (Tablo 2.7).

Kâğıt esaslı gıda ambalajlarının yapısal kaynaklı ve % 3 asetik asit ekstraksiyon işlemleri (-E) ağır metal değerleri ile birlikte tanımlayıcı istatistik verileri, Tablo 4.1-Tablo 4.14 arasında verilmiştir.

**Tablo 4.1:** Kağıt ambalaj örneklerinde yapısal kaynaklı ağır metaller (mg/kg).

Ambalaj Türü	Örnek Adı	Pb	Hg	Cd	Zn	Ni	Cu	Cr	Al
Kağıt	A1	9,13	0,00	0,06	7,62	1,97	17,31	2,75	11.470,00
	A2	9,13	0,00	0,06	7,62	1,97	17,31	2,75	11.470,00
	A3	1,46	0,39	0,04	3,06	1,37	2,80	0,51	34,77
	A4	23,24	0,51	0,03	10,11	1,03	0,52	1,48	3.632,00
	A5	4,50	0,09	0,12	4,03	1,42	3,62	1,69	1.327,00
	A6	1,39	0,86	0,18	5,89	1,14	0,62	0,91	276,80
	A7	1,46	1,82	0,04	9,66	3,28	13,71	2,44	5.431,00

**Tablo 4.2:** Kağıt ambalaj örneklerinde yapısal kaynaklı ağır metallerin tanımlayıcı istatistikleri.

Değerler	Pb	Hg	Cd	Zn	Ni	Cu	Cr	Al
Minimum	1,39	0,00	0,03	3,06	1,03	0,52	0,51	34,77
Maksimum	23,24	1,82	0,18	10,11	3,28	17,31	2,75	11.470,00
Ortalama	7,19	0,52	0,08	6,85	1,74	7,99	1,79	4.805,94
Varyans Değeri	61,95	0,42	0,00	7,16	0,59	60,42	0,80	24.328.070,39
Standart Sapma	7,87	0,65	0,05	2,68	0,77	7,77	0,89	4.932,35
Min. Standart Sapma	-0,68	-0,13	0,02	4,18	0,97	0,21	0,90	-126,41
Maks. Standart Sapma	15,06	1,17	0,13	9,53	2,51	15,76	2,68	9.738,29

**Tablo 4.3:** Karton ambalaj örneklerinde yapısal kaynaklı ağır metal değerleri (mg/kg).

Ambalaj Türü	Örnek adı	Pb	Hg	Cd	Zn	Ni	Cu	Cr	Al
Karton	B1	2,51	0,01	0,02	3,44	1,21	0,92	2,02	2.670,00
	B2	1,45	0,35	0,02	1,38	1,21	49,71	0,93	1.546,00
	B3	1,99	0,56	0,06	1,36	0,92	24,89	1,09	1.394,00
	B4	3,83	0,34	0,02	15,63	2,11	31,24	1,80	3.683,00
	B5	11,06	0,99	0,09	17,33	2,50	32,13	2,74	5.642,00

**Tablo 4.4:** Karton ambalaj örneklerinde yapısal kaynaklı ağır metallerin tanımlayıcı istatistikleri.

Değerler	Pb	Hg	Cd	Zn	Ni	Cu	Cr	Al
Minimum	1,45	0,01	0,02	1,36	0,92	0,92	0,93	1.394,00
Maksimum	11,06	0,99	0,09	17,33	2,50	49,71	2,74	5.642,00
Ortalama	4,17	0,45	0,04	7,83	1,59	27,78	1,71	2.987,00
Varyans Değeri	15,62	0,13	0,00	63,46	0,46	310,47	0,54	3.062.015,00
Standart Sapma	3,95	0,36	0,03	7,97	0,68	17,62	0,73	1.749,86
Min. Standart Sapma	0,22	0,09	0,01	-0,14	0,91	10,16	0,98	1.237,14
Maks. Standart Sapma	8,12	0,81	0,07	15,79	2,27	45,40	2,45	4.736,86

**Tablo 4.5:** Oluklu mukavva ambalaj örneklerinde yapısal ağır metaller (mg/kg).

Ambalaj Türü	Örnek adı	Pb	Hg	Cd	Zn	Ni	Cu	Cr	Al
Oluklu Mukavva	C1	12,77	0,00	0,16	40,94	3,28	0,00	6,14	2.466,00
	C2	6,61	1,20	0,13	37,75	4,73	30,33	4,55	3.523,00
	C3	7,97	2,45	0,13	61,30	4,38	27,14	6,16	3.295,00
	C4	1,69	0,87	0,07	13,98	2,45	7,57	1,38	1.268,00
	C5	3,90	3,80	0,09	21,81	4,19	17,52	2,88	3.500,00
	C6	4,25	2,13	0,09	22,46	4,93	166,60	3,60	3.909,00

**Tablo 4.6:** Oluklu mukavva ambalaj örneklerinde yapısal kaynaklı ağır metallerin tanımlayıcı istatistikleri.

Değerler	Pb	Hg	Cd	Zn	Ni	Cu	Cr	Al
Minimum	1,69	0,00	0,07	13,98	2,45	0,00	1,38	1.268,00
Maksimum	12,77	3,80	0,16	61,30	4,93	166,60	6,16	3.909,00
Ortalama	6,20	1,74	0,11	33,04	3,99	41,53	4,12	2.993,50
Varyans Değeri	15,17	1,79	0,00	296,91	0,90	3.885,96	3,55	944.312,30
Standart Sapma	3,90	1,34	0,03	17,23	0,95	62,34	1,88	971,76
Min. Standart Sapma	2,30	0,40	0,08	15,81	3,05	-20,81	2,23	2.021,74
Maks. Standart Sapma	10,09	3,08	0,15	50,27	4,94	103,86	6,00	3.965,26



**Tablo 4.7:** Tüm ambalaj örneklerinin yapısındaki ağır metallerin tanımlayıcı istatistikleri.

Değerler	Pb	Hg	Cd	Zn	Ni	Cu	Cr	Al
Minimum	1,39	0,00	0,02	1,36	0,92	0,00	0,51	34,77
Maksimum	23,24	3,80	0,18	61,30	4,93	166,60	6,16	11.470,00
Ortalama	6,02	0,91	0,08	15,85	2,45	24,66	2,55	3.696,53
Varyans Değeri	31,58	1,08	0,00	261,33	1,85	1.455,05	2,76	10.413.895,69
Standart Sapma	5,62	1,04	0,05	16,17	1,36	38,15	1,66	3.227,06
Min. Standart Sapma	0,40	-0,13	0,03	-0,31	1,09	-13,48	0,88	469,47
Maks. Standart Sapma	11,64	1,95	0,13	32,02	3,81	62,81	4,21	6.923,59

**Tablo 4.8:** Kağıt ambalaj örneklerinde ağır metal migrasyonu (mg/kg).

Ambalaj türü	Örnek adı	Pb-E	Hg-E	Cd-E	Zn-E	Ni-E	Cu-E	Cr-E	Al-E
Kağıt	A1	1,05	0,00	0,02	0,71	0,30	0,99	0,35	31,53
	A2	1,05	0,00	0,02	0,71	0,30	0,99	0,35	31,53
	A3	-0,33	0,00	0,00	-10,96	-0,32	-1,57	0,03	1,45
	A4	-0,18	0,00	-0,02	-12,05	-0,86	-1,20	0,07	1,15
	A5	9,42	0,00	-0,05	-13,13	-1,20	-3,52	0,41	1.022,00
	A6	0,10	0,00	0,28	67,15	3,08	0,86	0,37	223,60
	A7	2,06	0,00	0,08	33,52	1,26	5,73	0,68	651,70

**Tablo 4.9:** Kağıt ambalaj örneklerinde ağır metal migrasyonu için tanımlayıcı istatistikleri.

Değerler	Pb-E	Hg-E	Cd-E	Zn-E	Ni-E	Cu-E	Cr-E	Al-E
Minimum	-0,33	0,00	-0,05	-13,13	-1,20	-3,52	0,03	1,15
Maksimum	9,42	0,00	0,28	67,15	3,08	5,73	0,68	1.022,00
Ortalama	1,88	0,00	0,05	9,42	0,37	0,32	0,32	280,42
Varyans Değeri	11,76	0,00	0,01	908,36	2,10	8,50	0,05	161.787,60
Standart Sapma	3,43	0,00	0,11	30,14	1,45	2,92	0,22	402,23
Min. Standart Sapma	-1,55	0,00	-0,06	-20,72	-1,08	-2,59	0,10	-121,81
Maks. Standart Sapma	5,31	0,00	0,16	39,56	1,81	3,24	0,54	682,65



**Tablo 4.13 (devam):** Oluklu mukavva ambalaj örneklerinde ağır metal migrasyonu için tanımlayıcı istatistikleri.

Maksimum	7,95	0,00	1,89	82,62	4,18	5,94	3,71	1.046,00
Ortalama	3,28	0,00	0,61	39,69	2,48	3,10	1,39	948,47
Varyans Değeri	14,81	0,00	0,46	817,86	2,27	6,86	1,73	6.148,61
Standart Sapma	3,85	0,00	0,68	28,60	1,51	2,62	1,32	78,41
Min. Standart Sapma	-0,56	0,00	-0,06	11,09	0,97	0,48	0,07	870,05
Maks. Standart Sapma	7,13	0,00	1,29	68,29	3,98	5,72	2,70	1.026,88

**Tablo 4.14:** Tüm ambalaj örneklerinde ağır metal migrasyonu için tanımlayıcı istatistikleri.

Değerler	Pb-E	Hg-E	Cd-E	Zn-E	Ni-E	Cu-E	Cr-E	Al-E
Minimum	0,00	0,00	-0,05	-13,13	-1,20	-3,52	0,00	1,15
Maksimum	9,42	0,00	15,68	307,10	16,72	14,01	4,28	1.218,00
Ortalama	2,31	0,00	1,22	35,53	2,04	2,24	0,91	615,13
Varyans Değeri	9,44	0,00	13,40	5.423,61	15,79	15,68	1,49	201.356,94
Standart Sapma	3,07	0,00	3,66	73,65	3,97	3,96	1,22	448,73
Min. Standart Sapma	-0,76	0,00	-2,44	-38,11	-1,93	-1,72	-0,31	166,40
Maks. Standart Sapma	5,38	0,00	4,88	109,18	6,02	6,19	2,13	1.063,85

#### 4.2.1. Kağıt Esaslı Gıda Ambalajlarının Pb Derişimi

##### 4.2.1.1. Ambalajların Yapısal Kaynaklı Pb Derişimi

Kağıt ambalajlarda Pb derişimi 1,39-23,24 mg/kg arasında yaklaşık on altı kat farklı değişim göstermekte (Tablo 4.1) ve ort. 7,19 mg/kg değerinde heterojen bir dağılım (standart sapma 7,87) sergilediğini göstermiştir (Tablo 4.2). CoE 94/62 nolu yönergesine göre birkaç örneğin dışında 3 mg/kg sınır değerini aşan kağıt ambalajları arasında en dikkati çeken a1 - a2 - a3 - a4 örneklelerinde Pb ağır metal miktarlarının çok farklı dağılımları olduğu anlaşılmıştır (European Parliament and Council, 2015). A1 – a2 – a3 – a4 örneklelerinde CIE L\*, CIE W renk değerlerinin yüksek olduğu ve bu rengi veren kağıt yüzeyinde görölen kuşe kaplama ve benzer boyama işlemlerinden kaynaklanan pigment ve boya bileşiklerinin Pb ağır metaline neden olduğu düşünölmektedir (Zalewski, 1994, Tablo 2.7, Tablo 2.8). Kağıt ambalajı gramajlarının düşük olmasına karşın kül miktarlarının yüksek olması bu görüşü desteklemektedir (şekil 4.1, şekil 4.2).

Karton ambalajlarında Pb derişimi ort. 4,17 olan değerinin min. ve mak. seviyelerinde 1,45-11,06 mg/kg arasında yaklaşık 11 kat değişim göstermiştir (Tablo 4.3 - Tablo 4.4). Özellikle b5 örneği, diğer ambalajlara göre çok L\*, ve kırmızı renge hakim olduğunu gösteren a\* değerlerinin yüksek bir değere sahip olması yoğun Pb derişiminin kaynağı olasılığını (standart sapma 3,95) desteklemiştir (Şekil 4.3, Şekil 4.4, Şekil 4.5, Şekil 4.6). CoE 94/62 nolu gıda mevzuatı yönergesine göre 3 mg/kg sınır değerini aşmaktadır (European Parliament and Council, 2015).

Homojen bir Pb dağılım (standart sapma 3,90) sergileyen oluklu mukavva ambalajlarında min. 1,69 mg/kg (c4), mak. 12,77 mg/kg ort. 6,20 mg/kg değerlerindedir (Tablo 4.5, Tablo 4.6). CoE 94/62 nolu gıda mevzuatı yönergesine göre 3 mg/kg sınır değerini aşmaktadır (European Parliament and Council, 2015). Beyazlık değerleri oldukça düşük olmasına rağmen (Şekil 4.9, Şekil 4.10, Şekil 4.11, Şekil 4.12), sarılık renk aralığının ortalama değerlerin üzerinde olduğu (Şekil 4.19, Şekil 4.20) ve parlaklık değerinin ise ortalama seviyeye ulaşmadığı gözlenmiştir (Şekil 4.15, Şekil 4.16, Şekil 4.17, Şekil 4.18).

Tüm ambalaj örneklerinde Pb miktarları kağıt ambalaj örneklerinden a6'da min. 1,39 mg/kg, a4 ile mak. 23,24 mg/kg göstermiş olup ort. 6,02 mg/kg değerlerini (standart sapma 5,62) göstermiştir. Karton ve oluklu mukavva ambalajlarının, birbirine yakın aralıkta heterojen bir Pb dağılımı gözlendiği kağıt örneklerinde ise açık bir farkla homojen dağılım gösterdiği anlaşılmıştır (Tablo 4.1, Tablo 4.3, Tablo 4.5, Tablo 4.7).

Pearson korelasyon analizine göre, ambalajların Pb derişimi ile kül değişkeni arasında pozitif yönde güçlü seviyede ( $p < 0,05$  düzeyinde) bir ilişkisi olduğu belirlenmiştir (EK 14).

Ambalajların ort. Pb miktarları Türk Gıda Kodeksine göre 20 mg/kg sınır değerin çok altında olduğu gözlenmiştir. Bazı yapılan çalışmalar ile karşılaştırıldığında, Skrzydlewska ve diğerlerine (2003) göre oldukça düşük değerlerde (0,28-0,99 mg/kg) olduğu gözlenmiştir.

#### **4.2.1.2. Ambalajların Gıda ile Teması Kaynaklı Pb Derişimi**

Kağıt ambalajların gıda ile olan temasından kaynaklanan Pb migrasyon miktarları, a4 ile min. 0,0 mg/kg a7 ile mak. 9,42 mg/kg ort. 1,88 mg/kg değerlerini (standart sapma 3,43) göstermiştir. CoE'na (1992) göre gıdaya olan migrasyon miktarlarında sadece iki örneğin sınır değerlerini aşmadığı izlenmiştir (Tablo 4.8, Tablo 4.9).

Karton ambalajlarının gıdaya olan migrasyonundan kaynaklanan Pb değerleri, b2 ambalajı ile 0,00 olup b4 örneği ile mak. 6,39 mg/kg değerine çıkan ve ort. 1,75 mg/kg (standart sapma ise 2,77) değerine sahiptir. CoE'na (1992) göre gıdaya olan migrasyon miktarlarında, iki örneğin dışında sınır değerleri aştığı izlenmiştir (Tablo 4.10, Tablo 4.11).

Oluklu mukavva ambalajlarının gıda ile teması kaynaklı Pb ağır metal değerleri c1 örneğinde 0,00 mg/kg ile min. c3 ile mak. 7,95 mg/kg ort. 3,28 mg/kg değeri (standart sapma 3,85) ile homejen dağılımı belirlenmiştir. CoE'na (1992) göre gıdaya olan migrasyon miktarlarında, bir örneğin dışında diğerlerinin sınır değerlerini aştığı izlenmiştir (Tablo 4.12, Tablo 4.13).

Tüm ambalajların gıda ile olan migrasyondan kaynaklanan Pb ağır metal değerleri kağıt esaslı ambalajlarında min. değerleri 0,00 (bazı kağıt, karton ve oluklu mukavva ambalajlarında), mak. 9,42 mg/kg ile a5, ort. 2,31 mg/kg ve standart sapma değeri ise 3,07 dir. Kağıt esaslı gıda ambalajlarının, gıda ile temasından kaynaklı migrasyon Pb değerleri her bir ambalaj grubunda birbirine yakın aralıkta homojen bir dağılım gösterdiği açık bir şekilde anlaşılmıştır. CoE'na (1992) göre tüm ambalajlarda gıdaya olan migrasyonun, Pb ağır metalinin beş örneğin dışında olarak sınır değerleri (0,01 mg/kg) aştığı izlenmiştir (Tablo 4.8, Tablo 4.10, Tablo 4.12).

Pearson korelasyon analizine göre; ambalajların migrasyon kaynaklı Pb derişimi ile, sarılık değişkeni pozitif yönde güçlü, a\*, b\* değişkenleri pozitif yönde orta düzeyde, CIE W ve R457 parlaklık değişkenleri de negatif yönde orta düzeyde ( $p < 0,05$  düzeyinde) ilişkili olduğu saptanmıştır (EK 15).

Düşük gramajlı primer lif içeren kağıt ambalajlarının çoğunluğunun Pb sınır değerlerini aşmadığı söylenebilir. Yapılan araştırmalarda da düşük olduğu saptanmıştır (Mertoğlu Elmas 2017; Duran ve diğ. 2013). FAO/WHO gıda katkıları ile ilgili uzman komitesine göre; Pb'un tolere edilebilir geçici haftalık alımı, birim vücut ağırlığına (kg) göre 0,025 mg olmaktadır (Conti, 2007).

Duran (2013), Castle ve diğerleri (1997)'ne göre daha düşük miktarda olduğu saptanmıştır. Nemli ve yağlı gıdalar ile doğrudan temas eden kağıt, karton gıda ambalajların mürekkep kirliliği kaynağına karşı test edilmesi gerekir (Tiggelman, 2012). Conti ve diğerlerine (2007) göre; farklı atık kağıtlardan üretilen ikincil lif kullanılarak yapılan kağıtlardan % 3 asetik asit ekstraksiyonu ile Pb migrasyonu 0,8-37,2 mg/kg değerleri arasında olan 14 örnekten 7'si limit sınırlarını aştığı ve iyi kaliteli atık kullanılmaması ile açıklanmıştır.

## 4.2.2. Kağıt Esaslı Gıda Ambalajlarının Hg Derişimi

### 4.2.2.1. Ambalajların Yapısal Kaynaklı Hg Derişimi

Kağıt ambalajlarda yapısal kaynaklı Hg miktarları a2 ve a1 örneklerinde bulunmadığı, un (1,82 mg/kg) ve a6 (0,86 mg/kg) ambalajları ile görülen en yüksek miktarlar ortalama değerin yükselmesine neden olarak 0,52 mg/kg ort. miktarı (standart sapma 0,65) sergilemiştir (Tablo 4.1, Tablo 4.2).

Karton ambalajların Hg miktarı ise min. 0,01 mg/kg, mak. 0,99 mg/kg ile en yüksek değere ulaşarak ort. 0,45 mg/kg (standart sapma 0,36) değeri görülmüştür (Tablo 4.3, Tablo 4.4).

Oluklu mukavva ambalajlarında Hg miktarı c1 ile (0,00 mg/kg) min., c5 ile (3,8 mg/kg) mak. seviyeleri ve ort. 1,74 mg/kg değeri (standart sapma 1,34) sergilenmiştir. Oluklu mukavva ambalajlarında yüksek miktarda görülen Hg'nın kâğıdın yüzey enerjisini arttırmada Hg bileşiklerinin kullanılma olasılığından kaynaklandığı söylenebilir (Scott, 1996; Tablo 4.5, Tablo 4.6).

Tüm ambalajların Hg miktarı incelendiğinde, en yüksek miktarın oluklu mukavva c5 (mak. 3,80 mg/kg) ve ort. değerin 0,91 mg/kg (standart sapma 1,04) olduğu belirlenmiştir (Tablo 4.5, Tablo 4.7).

Pearson korelasyon analizine göre; ambalajların Hg derişimi ile L\* ve R457 parlaklık değişkeninin negatif yönde orta düzeyde ( $p < 0,05$  düzeyinde) ilişkisi olduğu belirlenmiştir (EK 14).

Gıda ile temas eden kağıt esaslı gıda ambalajlarının ve ambalajların yapısal içeriğinde bulunan Hg'nın 76/893/EEC, 89/109/EEC nolu yönergeler ile 1935/2004 nolu düzenlemelere göre sınır değerleri (0,3 mg/kg) belirlenmiştir. Sadece kağıt ambalajlarının 3 örneği, karton ve oluklu mukavva örneklerinde ise birer örneğin sınır değerinin altında olduğu söylenebilir (Industry Guideline, 2012; Tablo 4.1, Tablo 4.3, Tablo 4.5).

### 4.2.2.2. Ambalajların Gıda ile Teması Kaynaklı Hg Derişimi

Kağıt esaslı tüm gıda ambalajların yapısal kaynaklı Hg derişimleri sınır değerlerini çoğunlukla aşmış olmasına karşın gıda ile doğrudan teması kaynaklı migrasyonundan Hg miktarlarına rastlanılmamış olması olumlu bir sonuçtur (Tablo 4.8, Tablo 4.10, Tablo 4.12).

### 4.2.3. Kağıt Esaslı Gıda Ambalajlarının Cd Derişimi

#### 4.2.3.1. Ambalajların Yapısal Kaynaklı Cd Derişimi

Güzel sanatlarda kullanılan parlak renkleri olan boyalar arasında yaygın olarak kullanılan kırmızı ve sarı renklerin temel kaynağını Cd ağır metali oluşturur. Baskımürekkelerinde de önemlibir çoğunlukta rağbet görmesine rağmen yerine geçebilecek kalitede kullanılan pigmentler bulunmaktadır (Zalewski, 1994).

Kağıt ambalajlarda a4 ile min. (0,03 mg/kg) a6 örneğı ile mak. (0,18 mg/kg), ort. 0,08 mg/kg değerini (standart sapma 0,05) göstermiştir (Tablo 4.1, Tablo 4.2).

Karton örneklerinde ise b1 ve b2 ile min. (0,02 mg/kg), b5 ile mak. (0,09 mg/kg) seviyelerini ve ort. 0,04 mg/kg (standart sapma 0,03) değeri izlenmiştir (Tablo 4.3, Tablo 4.4)

Oluklu mukavva örneklerinden c4 ile min. (0,07 mg/kg), c1 ile mak. ort. 0,11 mg/kg, (standart sapma 0,03) değeri sergilenmiştir. Karton ve oluklu mukavva ambalaj Cd miktarı birbirine eşit homojen bir dağılım gösterirken kağıt örneklerinde biraz daha geniş yelpazede bir dağılım sergilemiştir (Tablo 4.5, Tablo 4.6).

Tüm kağıt esaslı ambalajlarının yapısal kaynaklı Cd miktarları 0,02 mg/kg ile min., 0,18 mg/kg mak. ve ort. 0,08 mg/kg değeri (standart sapma 0,05) izlenmiştir.

Tüm ambalajlarının Cd miktarları karton örneğı ile min., kağıt örneğı ile mak. seviyeleri ve ort. 0,08 mg/kg ile sınır değerin (0,5 mg/kg) altında olduğu tespit edilmiştir (Tablo 4.1, Tablo 4.3, Tablo 4.5, Tablo 4.7).

Pearson korelasyon analizine göre; Cd derişiminin, b\* ve sarılık değişkeni ile pozitif yönde orta düzeyde ilişkisi belirlenmiş olup, L\*, CIE W, Floresan, R457 ve Floresan parlaklığı ile negatif yönde orta düzeyde ( $p < 0,05$  düzeyinde) ilişkili olduğu tespit edilmiştir (EK 14).

76/893/EEC, 89/109/EEC nolu yönergeler ve 1935/2004 nolu düzenlemelere göre tespit edilmiş olan Cd değerleri sınır değerini (0,5 mg/kg) aşmadığı belirlenmiştir (Industry Guide, 2012). Bu sonucun, kartonlarda kırmızı ve a\*, sarı renkten kaynaklandığı söylenebilir. Bu karton gıda ambalajlarında C/2° CIE Tint değerinin yüksek olması ile desteklenmektedir (Zalewski, 1994; Şekil 4.12). Bu farklılığı etkileyen çok geniş yelpazeye sahip olan boya ve pigmentlerin kalite farklılığından kaynaklandığı düşünölmektedir. Ambalaj örneklerinin bazı literatür

çalışmalarından daha düşük değerlerde olduğu görülmüştür (Conti, 1997; Duran ve diğ., 2013; Skrzydlewska ve diğ., 2003).

#### **4.2.3.2. Ambalajların Gıda ile Teması Kaynaklı Cd Derişimi**

Kağıt ambalajların gıda ile temasında oluşan migrasyondan kaynaklanan Cd ağır metal miktarlarının a5'te min. -0,05 mg/kg, a6 ile mak. 0,28 mg/kg değerinde olup ort. 0,05 mg/kg (standart sapma 0,11) değerlerini göstermiştir. CoE'ne (1992) göre Cd gıdaya olan migrasyon miktarlarında, iki örneğin dışında sınır değerleri (0,05 mg/kg) aşmadığı izlenmiştir (Tablo 4.8, Tablo 4.9).

Karton ambalajlarında ise b1 ambalajı ile 0,00 olup b4 örneği ile mak. 15,68 mg/kg değerine çıkan ve ort. 3,57 mg/kg (standart sapma 6,82) değerlerini sergilemiştir (Tablo 4.10, Tablo 4.11). CoE'ne (1992) göre kartonlarda iki örneğin dışında diğer örneklerin sınır değerleri aştığı belirlenmiştir.

Oluklu mukavva ambalajların ise c1 ile min. 0,00 mg/kg, C4 ile mak. 1,89 mg/kg ort. 0,61 mg/kg değerlerine sahip olduğu belirlenmiştir (standart sapma 0,68). CoE'ne (1992) göre gıdaya olan migrasyon miktarlarında sadece bir örneğin dışında sınır değerleri aştığı anlaşılmıştır (Tablo 4.12, Tablo 4.13).

Kağıt esaslı gıda ambalajlarının (ort. 1,22 mg/kg ve standart sapma 3,66) gıda ile teması kaynaklı migrasyon Cd değerleri karşılaştırıldığında kağıt ve oluklu mukavva ambalajlarının (0,0 değeri ile min.) birbirine yakın aralıkta homojen, karton ambalajları (b4 - 15,68 mg/kg değeri ile mak.) arasında ise heterojen bir dağılım gösterdiği açık bir şekilde anlaşılmıştır. CoE'ne (1992) göre ambalajların gıda teması kaynaklı migrasyon miktarlarında, tüm ambalajlardan sekiz örneğin sınır değeri aştığı görülmüştür (Tablo 4.9, Tablo 4.11, Tablo 4.13, Tablo 4.14).

Gıda ile temas eden kağıt esaslı ambalajlarının 1935/2004 nolu düzenlemelere göre çok renkli tasviri yapılan b3 ve b4 karton ambalajlarının Cd sınır değeri aşması, Şekil 4.5'te D65/10° a\* ve Şekil 4.12'de C/2° CIE Wt gösterimi ile kırmızı rengin hakim olması ve aynı zamanda Şekil 4.20'de C/2° sarılığın yansması ile açıklanmaktadır (Zalewski, 1994; EK 7, EK 11). Yapılan bazı çalışmalardan daha düşük değerlerde olduğu görülmüştür (Conti, 1997; Duran ve diğ., 2013; Skrzydlewska ve diğ., 2003).



Pearson korelasyon analizine göre; Cd migrasyon değişkeninin, CIE Wt ile pozitif yönde çok güçlü ( $p < 0,05$  düzeyinde) ilişkisi olduğu belirlenmiştir (EK 15).

Ambalajların yapısal kaynaklı Cd miktarlarının sınır değerleri aşmamasına karşın migrasyon kaynaklı çoğu karton ve oluklu mukavva ambalajlarda sınır değerleri aştığı saptanmıştır (Tablo 4.1- Tablo 4.14)

#### **4.2.4. Kağıt Esaslı Gıda Ambalajlarının Zn Derişimi**

##### **4.2.4.1. Ambalajların Yapısal Kaynaklı Zn Derişimi**

Kağıdın yüzeyine çinko oksit ve çinko sülfat bileşimli malzemelerle kaplama işlemi uygulanmış kağıtlar, opaklık özelliği gelişmiş fotokopi kağıdı ve ambalaj kağıtlarının yapımında kullanılmaktadır (Erkan ve Malayoğlu, 2001). Aynı zamanda çinko metali beyaz renkli pigmentinin, diğer renklere de başarılı bir şekilde açık renkli tonlarının oluşumuna ve metalik renk uygulanmasına olanak sağlamaktadır (Zalewski, 1994). Oluklu mukavva yapımında alt malzeme olarak kullanılan taşıyıcı üst tabaka kağıdı (test liner; TL) ve ara tabaka (fluting test liner; FTL) kağıtları arasında olan Zn metalinin oransal farklılığının kaynağı TL'in renklendirme ve üretiminde kullanılan kimyasal katkılardır (Mertoğlu Elmas, 2017).

Kağıt ambalajlarının Zn miktarı, a3 (3,06 mg/kg) ile min. a4 (10,11 mg/kg) ile mak. seviyelerinde ve ort. 6,85 mg/kg değeri ile homojen bir (standart sapma 2,68) dağılım izlenmiştir (Tablo 4.1, Tablo 4.2). Kâğıt ambalajlarda D65/10° L\*değerinin Şekil 4.3'de görüldüğü üzere yüksek olması ile beyaz rengin a1 - a2 - a3 - a4 ve a7'de baskın olması Zn varlığını desteklemektedir.

Karton ambalajlarda b3 ile min. (1,36 mg/kg), b5 ile mak. (17,33 mg/kg) ve ort. 7,83 mg/kg değeri (standart sapma ise 7,97) belirlenmiştir (Tablo 4.3, Tablo 4.4).

Oluklu mukavva ambalajlarının Zn miktarı, C4 örneği ile min. (13,98 mg/kg) değerini sergilerken en yüksek mak. (61,30 mg/kg) seviyelerinde ve ort. 33,04 mg/kg (standart sapma değeri ise 17, 23) değerini sergilemiştir (Tablo 4.5, Tablo 4.6).

Tüm ambalajlarının Zn miktarı, karton ambalajında 1,36 mg/kg ile min., oluklu mukavva 61,30 mg/kg ile mak. seviyelerini ve ort. 15,85 mg/kg (standart sapma 16,17) değerini sergilemiştir (Tablo 4.7).

Kağıt özelliklerini geliştirmede dolguluk ve kaplama işlemleri, karton ürünlerinde ve duvar kağıtlarında FWA ya da optik beyazlatma ajanları yada floresan boyalar kullanılmaktadır. Optik özelliklerinin değişimi iki farklı ışık kaynağına göre beyazlık aydınlığı ve parlaklığı ve renkleri CIE L\*a\*b\* ve ayrıca R457 parlaklık, R457 floresan, W beyazlık, Wt renklerin ölçüm sonuçları dolgu ve kaplama işlemleri ile kullanılan mineral pigmentlerin kağıt esaslı ambalajlarda olan varlığı Şekil 4.3 - Şekil 4.20 arasında olan değerlendirmeleri ile desteklenmiştir. Ambalajların yapısını oluşturan temel kağıdın kül miktarlarından oldukça yüksek bir seyri Şekil 4.2'de gösterilen kül miktarları ile desteklenmiştir.

#### **4.2.4.2. Ambalajların Gıda ile Teması Kaynaklı Zn Derişimi**

Kağıt esaslı ambalajlarının gıdaya olan migrasyondan kaynaklanan Zn miktarları a3 ve a4, a5 ile (0,00 mg/kg) min., a6 (67,15 mg/kg) ile mak. seviyelerinde ve ort. 9,42 mg/kg (standart sapma 30,14) değeri ile gösterilmiştir (Tablo 4.8, Tablo 4.9).

Karton ambalajlarının gıda ile teması kaynaklanan migrasyonun Zn sonuçları, b1, b2 ve 2 ambalajı ile (0,0 mg/kg) ile min. b4 ile (307,10 mg/kg) mak. seviyelerine çıkan ve ort. 67,09 mg/kg (standart sapma 134,91) değeri sergilenmiştir (Tablo 4.10, Tablo 4.11).

Oluklu mukavva ambalajlarının gıda ile temasından kaynaklanan Zn ağır metal değerleri c1 (0,0 mg/kg) ile min., c3 (82,62 mg/kg) ile mak.ve ort. 39,69 mg/kg (standart sapma 28,60) değeri belirlenmiştir (Tablo 4.12, Tablo 4.13).

Tüm ambalaj örneklerinin gıda ile temasından olan migrasyon kaynaklı Zn ağır metal değerleri kağıt, karton ve oluklu mukavva ambalajlarında (0,0 mg/kg) ile min., b4 (307,10 mg/kg) ile mak. seviyelerini ve ort. 35,53 mg/kg değerini sergilemiştir (Tablo 4.11). Her bir ambalaj grubunun birbirinden uzak aralıkta heterojen bir dağılım (standart sapma 73,65) gösterdiği saptanmıştır (Tablo 4.9, Tablo 4.11, Tablo 4.13, Tablo 4.14).

Pearson korelasyon analizine göre; Zn migrasyonunun, CIE Wt ile pozitif yönde çok güçlü, sarılık ile pozitif yönde orta düzeyde ( $p < 0,05$  düzeyinde) ilişkisi olduğu saptanmıştır (EK 15).

Ambalajların yapısal kaynaklı Zn miktarları gıdaya olan migrasyon kaynaklı miktarlarından oldukça yüksek oranlarda olduğu tespit edilmiştir. Literatür çalışmalarına benzerlik göstermiştir (Castle ve diğ. 1997).

#### 4.2.5. Kağıt Esaslı Gıda Ambalajlarının Ni Derişimleri

##### 4.2.5.1. Ambalajların Yapısal Kaynaklı Ni Derişimi

Kağıt ambalajların yapısal içeriğinde bulunan Ni'in a4'de (1,03 mg/kg) min., a7'de (3,28 mg/kg) ile mak. seviyelerini ve ort. 1,74 mg/kg (standart sapma 0,77) değerini sergilemiştir (Tablo 4.1, Tablo 4.2).

Karton ambalajlarının Ni miktarı, b3 örneğinde (0,92 mg/kg) ile min., b5 (2,50 mg/kg) ile mak. seviyelerini ve ort. 1,59 mg/kg (standart sapma 0,68) değerini göstermiştir (Tablo 4.3, Tablo 4.4).

Oluklu mukavva ambalajlarının Ni miktarı, c4 (2,45 mg/kg) ile min., c6 (4,93 mg/kg) ile mak. seviyelerine yükseldiği ve ort. 3,99 mg/kg değeri (standart sapma 0,95) olduğu belirlenmiştir (Tablo 4.5, Tablo 4.6).

Tüm ambalajların yapısal kaynaklı Ni miktarları üç grup ambalajda da homojen bir dağılım sergilediği açıkça anlaşılmıştır. B3 (0,92 mg/kg) ile min., oluklu mukavva ambalajı c6 (4,93 mg/kg) ile mak. seviyelerini ve ort. 2,45 mg/kg (standart sapma 1,36) değerini sergilemiştir (Tablo 4.2, Tablo 4.4, Tablo 4.6, Tablo 4.7).

##### 4.2.5.2. Ambalajların Gıda ile Teması Kaynaklı Ni Derişimi

Kağıt ambalajların gıda ile olan teması kaynaklı migrasyonunun Ni miktarlarının a3-a4, a5 (0,00) ile min., a6 (3,08 mg/kg) ile mak., seviyelerini ve ort. 0,37 mg/kg (standart sapma 1,45) değeri tespit edilmiştir (Tablo 4.8, Tablo 4.9).

Karton ambalajlarının Ni miktarları ise b1 ambalajı (0,28 mg/kg) ile min., b4 (16,72 mg/kg) ile mak., seviyelerini ve ort. 3,87 mg/kg (standart sapma 7,19) değerini göstermiştir (Tablo 4.10, Tablo 4.11).

Oluklu mukavva ambalajlarında ise C1 ile min. 0,0 mg/kg C6 ile mak. 4,18 mg/kg değerlerini ve ort. 2,48 mg/kg değeri (standart sapma 1,51) belirlenmiştir (Tablo 4.12, Tablo 4.13).

Tüm gıda ambalajlarının yapısal ve gıda ile teması kaynaklı migrasyon seviyeleri sırasıyla 0,92 -4,93 ve 0,00-16,72 mg/kg arasında ve ort. 2,45 ve 2,04 mg/kg değerleri tespit edilmiştir (Tablo 4.7 - Tablo 4.14).

Pearson korelasyon analizine göre; Ni migrasyon değişkeninin, CIE Wt ile pozitif yönde çok güçlü ( $p < 0,05$  düzeyinde) ilişkisi olduğu saptanmıştır (EK 15).

Ni seviyesinin artışına geri dönüştürülmüş kağıtların üretiminde ve hammadde olarak kullanılan atık kağıt kaynaklarının yeşil renkli pigment ve boyaları içermesi ve aynı zamanda ilaveten yeni ürün olarak geri dönüştürülmüş kağıtların da renklendirmelerinde yeşil renk bileşenlerinin kullanılmasından kaynaklandığı düşünülmektedir (Tablo 2.7, Tablo 2.8, Şekil 4.3 - Şekil 4.20). FAO/WHO'a (1994) göre günlük alımı 0,1-0,3 mg (60kg yetişkin için) arasında olması ambalaj örneklerinin Ni seviyelerinde sağlık riskine sebebiyet vermediği kanısını düşündürmüştür. Yapılan bazı çalışmalardan düşük değerler olduğu saptanmıştır (Duran ve diğ., 2013; Castle ve diğ. 1997; Conti ve diğ., 1996).

#### **4.2.6. Kağıt Esaslı Gıda Ambalajlarının Cu Derişimleri**

##### **4.2.6.1. Ambalajların Yapısal Kaynaklı Cu Derişimi**

Kağıt ambalajların yapısal içeriğinde bulunan Cu metalinin a4'de (0,52 mg/kg) ile min., a1, a2 örneklerinde ise (17,31 mg/kg) mak. seviyelerini ve ort. 7,99 mg/kg değerini (standart sapma 7,77) göstermiştir (Tablo 4.1, Tablo 4.2).

Karton ambalajlarını Cu miktarları b1 ambalajı ile (0,92 mg/kg) min., b3 örneği (49,71 mg/kg) ile mak. seviyelerini ve ort. 27,78 mg/kg, (standart sapma 17,62) değerini sergilemiştir (Tablo 4.3, Tablo 4.4).

Oluklu mukavva ambalajlarının yapısal içeriğinde belirlenen Cu metali c1 (0,00 mg/kg) rastlanılmadığını, c6 ile (166,60 mg/kg) mak. seviyesini ve ort. 41,53 mg/kg (standart sapma 62,34) yansıtmıştır (Tablo 4.5, Tablo 4.6)

Kağıt esaslı ambalajlarının yapısal kaynaklı Cu değerleri, karton ambalajlarının kağıt ambalajlarından daha heterojen bir dağılım gösterdiği, oluklu mukavva ambalajlarının ise oldukça geniş yelpazede heterojen bir dağılım gösterdiği anlaşılmıştır (Tablo 4.2, Tablo 4.4, Tablo 4.6).

Tüm kağıt esaslı ambalajlarının Cu miktarları, (0,00 mg/kg) min. ve (166,60 mg/kg) ile seviyelerini ve ort. 24,66 mg/kg (standart sapma 38,15) sergilemiştir (Tablo 4.7).

#### 4.2.6.2. Ambalajların Gıda ile Teması Kaynaklı Cu Derişimi

Kağıt esaslı ambalajlarının gıda ile temasından kaynaklanan Cu migrasyon miktarları, a3 - a4 ve a5'te (0,00) min., a7'de (5,73 mg/kg) ile mak. seviyelerini ve ort. 0,32 mg/kg (standart sapma 2,92) değerini yansıtmıştır (Tablo 4.8, Tablo 4.9).

Karton ambalajlarının Cu migrasyon değerlerinin, b2 (0,03 mg/kg) ile min., b4 örneği ile mak. (14,01 mg/kg) gördüğü ve ort. 3,87 mg/kg ile (standart sapma 5,87) değerini saptanmıştır (Tablo 4.10, Tablo 4.11).

Oluklu mukavva ambalajlarının Cu migrasyon sonuçları, c1 (0,00 mg/kg) ile min. c2 (5,94 mg/kg) ile mak., seviyeleri ve ort. 3,10 mg/kg değerine sahip olduğu (standart sapma 2,62) belirlenmiştir (Tablo 4.12, Tablo 4.13).

Tüm ambalajlarının gıda ile teması kaynaklı Cu migrasyonu değerleri, (0,00 min., b4 (14,01 mg/kg) ile mak.,seviyelerini ve ort. 2,24 mg/kg değerini (standart sapma değeri 3,96) sergilemiştir (Tablo 4.14). Kağıt ve oluklu mukavva ambalajlarında Cu değerlerinin birbirine yakın aralıkta homojen bir dağılım gösterdiği karton ambalajlarında ise heterojen bir dağılımı ile yüksek değerler gösterdiği belirlenmiştir (Tablo 4.9, Tablo 4.11, Tablo 4.13, Tablo 4.14). Kırmızı renk pigmentinin ağır metallerin kaynağı olduğu gibi Cu'nın da kaynağı olduğu saptanmıştır (Tablo 2.7, Tablo 2.8; Mertoğlu Elmas, 2017; Şekil 4.3 - Şekil 4.20). Kağıt, karton ve oluklu mukavva ambalajlarının iki farklı ışık kaynağına göre tanımlanan optik özellikleri bu renklerin varlığını sergilemektedir (Şekil 4.3 - Şekil 4.20)

Pearson korelasyon analizine göre; Cu migrasyonunun, CIE Wt ile pozitif yönde güçlü bir ilişkisinin olduğu belirlenmiştir. Ayrıca sarılık ile pozitif yönde orta düzeyde ( $p < 0,05$  düzeyinde) bir ilişki olduğu belirlenmiştir (EK 15).

Yetişkin bir insan için günlük alınması gereken Cu metali miktarının 3 mg (60kg yetişkin için) olduğu tespit edilmiştir (FAO/WHO, 1999). Kağıt esaslı gıda ambalajlarının yapısından ve gıda ile teması kaynaklı migrasyon miktarları belirlenmiş olan Cu seviyeleri sırasıyla 0,00-166,60 ve 0,00-14,01 mg/kg arasında ve ort. 24,66 ve 2,24 mg/kg'dır. Gıda ile doğrudan teması kaynaklı Cu metali migrasyonunun, 94/62 EC yönergeseine (Conti 2007; Duran ve diğ., 2013; European Parliament and Council, 2015) ve FAO/WHO'e (1999) göre sınır değerlerin altında bir seyir göstermesi insan sağlığına risk oluşturmamaktadır. Ambalajların yapısal kaynaklı Cu değerleri ise genel olarak çoğunlukla yönergelerin sınır değerlerin altında seyretmesine karşın

oluklu mukavva ambalajın bir örneğinde 166 mg/kg değerini yansıtması yoğun renklerin bulunduğu alanları yansıttığı söylenebilir.

#### **4.2.7. Kağıt Esaslı Gıda Ambalajlarının Cr Derişimi**

##### **4.2.7.1. Ambalajların Yapısal Kaynaklı Cr Derişimi**

Kağıt esaslı ambalajların yapısal içeriğinde bulunan Cr sonuçları, a3'de (0,51 mg/kg) min., a1, a2 örneklerinde ise (2,75 mg/kg) ile mak. seviyelerini ve ort. 1,79 mg/kg (standart sapma 0,89) değerini göstermiştir (Tablo 4.1, Tablo 4.2).

Karton ambalajlarının Cr sonuçları, b2 ile (0,93 mg/kg) min., b5 (2,74 mg/kg) ile mak., seviyelerini ve ort. 1,71 mg/kg (standart sapma 0,73) değerini belirlenmiştir (Tablo 4.3, Tablo 4.4). Kağıt ve karton ambalajlarının Cr miktarları Skrzydlewska ve diğ. (2003), belirlemiş oldukları derişimlerinden (0,25-0,64 mg/kg) düşük miktarlarda olduğu saptanmıştır.

Oluklu mukavva ambalaj örneklerinin Cr sonuçları, c4 (1,38 mg/kg) min., c3 (6,16 mg/kg) ile mak., ort. 4,12 mg/kg (standart sapma 1,88) değerini yansıtmıştır (Tablo 4.5, Tablo 4.6).

Tüm ambalajlarının Cr miktarlarını kağıt ambalajlarının (0,51 mg/kg) ile min. ve oluklu mukavva (6,16 mg/kg) ile mak., seviyeleri ve ort. 2,55 mg/kg (standart sapma 1,66) değerini göstermiştir (Tablo 4.7).

##### **4.2.7.2. Ambalajların Gıda ile Teması Kaynaklı Cr Derişimi**

Kağıt ambalajlarının gıda ile teması kaynaklı Cr migrasyon miktarları a3 (0,03) ile min., a7'de (0,68 mg/kg) ile mak., seviyelerini ve ort. 0,32 mg/kg (standart sapma 0,22) değeri yansıtılmıştır (Tablo 4.8, Tablo 4.9).

Karton ambalajlarının Cr miktarları ise, b2 (0,04) ile min., b4 (4,28 mg/kg) mak. seviyelerine çıkan ve ort. 1,16 mg/kg (standart sapma 1,75) değeri olduğu izlenmiştir (Tablo 4.10, Tablo 4.11).

Oluklu mukavva ambalajlarının Cr miktarları ise, c1 (0,00 mg/kg) ile min. c3 (3,71 mg/kg) ile mak., seviyeleri ve ort. 1,39 mg/kg (standart sapma 1,32) değerleri belirlenmiştir (Tablo 4.12, Tablo 4.13).

Tüm ambalajlarının gıda teması kaynaklı migrasyon Cr değerleri, kağıt, karton ve oluklu mukavva ambalajlarında bulunmaması ile min., b4 (4,28 mg/kg) ile mak., seviyeleri ve ort. 0,91 mg/kg değeri (standart sapma 1,22) belirlenmiştir (Tablo 4.14).

Pearson korelasyon analizine göre; ambalajların migrasyon kaynaklı Cr derişiminin CIE Wt ile pozitif yönde güçlü, sarılık ile pozitif yönde orta düzeyde ( $p < 0,05$  düzeyinde) bir ilişkisi olduğu tespit edilmiştir (EK 15).

US Araştırma Komisyonu ve Gıda ve Beslenme Kurulu tarafından önerilen Cr'un günlük alımı 50-200 mg (60kg yetişkin için) arasında değişmektedir (RDA, 1989; Bratakos ve Lazos, 2002). Kağıt esaslı gıda ambalajlarının yapısında ve gıda ile teması kaynaklı migrasyonda tespit edilen Cr seviyeleri sırasıyla 0,51- 6,16 mg/kg ve 0,00-4,28 mg/kg arasında ve ort. 2,55 mg/kg ve 0,91 mg/kg' dır. Bu değerler CoE tarafından hazırlanmış olan kılavuza göre sınır değerlerin ( $3,05 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ ) altındadır (Resolution ReSAP, 2002). Duran ve diğ. (2013) çalışmasına göre ambalajların Cr değerleri oldukça düşük miktarları olduğu belirlenmiştir.

#### **4.2.8. Kağıt Esaslı Gıda Ambalajlarının Al Derişimi**

##### **4.2.8.1. Ambalajların Yapısal Kaynaklı Al Derişimi**

Kağıt ve kartonun tüm üretim ve yüzey özelliklerini geliştirme sürecinde çöktürücü, sabitleyici ve kağıt yapım kimyasalları olarak kullanılan Al metalinin kaynaklarını oluşturan alüminyum sülfat, alüminyum klorid hidroksite, alüminyum formate, alüminyum nitrate and sodyum alüminat bileşenleridir (Federal Institute for Risk Assessment, 2016).

Kağıt ambalajlarının yapısal içeriğinde bulunan Al sonuçları, a3'de 34,8 mg/kg ile min., a1, a2 örneklerinde ise 11.470,00 mg/kg ile mak., seviyelerini ve ort. 4.805,9 mg/kg değeri (standart sapma 4.932,4) heterojen dağılımı yansıtmıştır (Tablo 4.1, Tablo 4.2).

Karton ambalajlarının Al migrosyon değerleri, b3 ile (1.394 mg/kg) min., b5 (5.642 mg/kg) ile mak.seviyelerini ve ort. 2.987 mg/kg değeri (standart sapma 1.749,9) heterojen dağılımı olduğu göstermiştir (Tablo 4.3, Tablo 4.4).

Oluklu mukavva ambalajlarının yapısal içeriğinde Al miktarları, c4 (1.268 mg/kg) min., c6 (3.909 mg/kg) ile mak., ve ort. 2.993,50 mg/kg değeri (standart sapma 971,8) homojen bir dağılım yansıtmıştır (Tablo 4.5, Tablo 4.6).

Tüm ambalajlarının Al miktarları, kağıt ambalajlarının 34,8 mg/kg-( 11.470 mg/kg) min. ve mak seviyeleri arasında değişimleri ile ve ort. 3.696,5 mg/kg (standart sapma 3.227,1) saptanmıştır (Tablo 4.7).

Pearson korelasyon analizine göre; ambalajların Al derişiminin kül ile pozitif yönde güçlü, L\*, R457 ve Floresan parlaklığı ile pozitif yönde orta düzeyde ( $p<0,05$  düzeyinde) ilişkisi olduğu saptanmıştır (EK14).

#### **4.2.8.2. Ambalajların Gıda ile Teması Kaynaklı Al Derişimi**

Kağıt ambalajlarının gıda ile teması kaynaklı Al migrasyon sonuçları, a4 ile (1,15 mg/kg) min., a5 (1.022,00 mg/kg) ile mak., seviyelerini ve ort. 280,4 mg/kg (standart sapma 402,23) değeri saptanmıştır (Tablo 4.8, Tablo 4.9).

Karton ambalajlarında ise Al sonuçları, b4 (173 mg/kg) ile min., b2 (1.218 mg/kg) ile mak. seviyelerine çıkan ve ort. 683,7 mg/kg değerini (standart sapma 486,6) göstermiştir (Tablo 4.10, Tablo 4.11).

Oluklu mukavva ambalajlarının gıda ile teması kaynaklı Al sonuçları, c6 (813,7 mg/kg) ile min., c3 (1.046 mg/kg) ile mak., seviyeleri ve ort. 948,5 mg/kg değeri (standart sapma 78,41) belirlemiştir (Tablo 4.12, Tablo 4.13).

Tüm ambalajlarının gıda ile teması kaynaklı Al sonuçlarının, kağıt, ve oluklu mukavva ambalajlarında (1,15 mg/kg) min., b4 (1.218,00 mg/kg) ile mak. seviyelerini ve ort. 615,1 mg/kg değeri (standart sapma 448,7) belirlenmiştir (Tablo 4.9, Tablo 4.11, Tablo 4.13, Tablo 4.14).

Pearson korelasyon analizine göre; Al migrasyonunun, R457 parlaklık ve L\* ile negatif yönde güçlü bir ilişkisi olduğu izlenmiştir. Ayrıca, b\* ve sarılık değişkeni ile ilgili pozitif yönde orta düzeyde, CIE W değişkeni için negatif yönde orta düzeyde ( $p<0,05$  düzeyinde) ilişki belirlenmiştir (EK 15).

TS EN 13428 (2007) göre ambalaj malzemelerin yapısında bulunan zararlı ve diğer tehlikeli malzemelerin veya herhangi bileşenlerin ambalaj ve kalıntılarının atık yönetimi kapsamında uygulanan karaların doldurulması veya ambalaj atıklarının yakılması benzeri prosesler sonucunda oluşan emisyon, kül yada sızıntılarının min. seviyelere kadar azaltılmalıdır. Bu



çalışmada belirlenmiş olan ağır metal değerleri gıda mevzuatlarına göre değerlendirmesinin yanı sıra çevresel yönergelere göre kontrolü de sağlanmış olacaktır.



## 5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Kağıt esaslı gıda ambalajlarının yapısal içeriğinin ağır metal miktarları ile % 3 asetik asit ekstraksiyonu ile doğrudan gıdaya geçen ağır metallerin miktarları belirlenmiştir. Belirlenen ağır metal miktarlarının gıda mevzuatlarına olan uygunluğu tartışılmıştır. Aynı zamanda gıda ambalajlarını karakterize eden gramaj, kül ve iç mekan ve gün ışığını gibi iki farklı ışık kaynağına göre optik özellikleri de ayrı ayrı belirlenmiştir. Ambalajların ağır metal miktarlarının ambalaj karakterizasyonu ile ilişkileri SPSS 17.00 paket programı kullanımı ile korelasyon analizi uygulanarak belirlenmiştir.

Tüm ambalajlarının yapısal kaynaklı kurşun miktarları değişimi, kağıt ambalajlarında çok farklı bir dağılımı olduğu gözlenmiştir. Kese kağıt torbalarda kurşunun min. seviyesini korunduğu, beyaz renkli kaplama işlemi yapılmış a4'de mak. seviyeye ulaştığı ve gıda mevzuatlarına göre sınır değeri aştığı belirlenmiştir. Karton ve oluklu mukavva ambalajlarında kurşun dağılımı ise birbirine yakın bir aralıkta homojen bir dağılım sergilemiştir.

Ambalajların gıda teması ile kaynaklı migrasyonun kurşun değerlerinin seyrinde oluklu mukavva ambalajlarının bazılarında rastlanmadığı, kağıt a5 ambalajında en yüksek miktarı sergilemiştir. Kağıt, karton ve oluklu mukavva kendi içlerinde karşılaştırıldığında birbirine yakın aralıkta homojen bir aralıkta dağılım göstermiştir. Tüm ambalajların gıdaya olan kurşun migrasyonunda çoğunun sınır değerleri aştığı belirlenmiştir.

Kağıt esaslı ambalajlarının yapısal içeriklerinin çoğu cıva derişimlerinin özellikle oluklu mukavva ambalajlarının sınır değerlerini aştığı söylenebilir. Ambalajların yapısal kaynaklı cıva miktarlarının çoğu sınır değerlerini aşan gösterimine rağmen gıda ile doğrudan teması kaynaklı cıva migrasyon miktarlarının rastlanmaması oldukça olumlu bir durumu yansıtmaktadır. Farklılığın gıda ile temas eden alanlarda cıva varlığının olmaması ile açıklanabilmektedir.

Ambalajların yapısal kaynaklı kadmiyum miktarlarının sınır değerlerini aşmamasına karşın bazı gıda teması kaynaklı kadmiyum migrasyonu miktarlarının karton ve oluklu mukavva ambalajlarında aştığı belirlenmiştir.

Kağıt ambalajlarının çoğu kadmiyum değerlerinin düşük olması, düşük gramaja sahip olması ve ikincil lif içermemesi veya çok az içermesine bağlı olduğu söylenebilir. Karton ve oluklu mukavva ambalajlarında ise; gramajın ve ikincil lif oranının artmasından ve aynı zamanda

kullanılan boya ve pigmentlerin kalitelerinin düşük olması nedeni ile migrasyon için yapılan asetik asit ekstraksiyon işleminde kolay çözünmelerinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Ambalajların yapısal kaynaklı çinko derişimi, kağıt ve karton ambalajlarda birbirine yakın miktarlarda düşük bir seyir göstermiş olmasına karşın oluklu mukavva ambalajlarında yaklaşık olarak dört katından daha fazla miktarda olduğu tespit edilmiştir. Kağıt, karton ve oluklu mukavva örneklerinde bulunan çinko miktarının, beyaz renkli pigmentlerden ağırlıklı olarak kaynaklanmış olduğu düşünülmektedir. Beyaz renkli pigmentin kaynağının ise kağıt-karton yüzey özelliklerini geliştirmede kullanılan dolgu ve kaplama işlemlerinden kaynaklandığı söylenebilir. Bu olguyu optik özellikleri yansıtan beyazlığı, aydınlığı, parlaklığı ve renkleri CIE L\*, a\* ve b\* CIE W, Wt ve ayrıca R457 parlaklığı ölçüm sonuçları değerlendirmeleri ile birlikte aynı zamanda artan kül miktarları da desteklemiştir.

Ambalajların yapısal kaynaklı çinko miktarları, gıda ile teması kaynaklı migrasyon çinko miktarlarından oldukça düşük oranlarda olduğu belirlenmiştir. Ambalajın yapısından gıdaya olan migrasyonun yüksek olduğu söylenebilir.

Ambalajların yapısal içeriğinde bulunan nikelin kağıt ve karton ambalajlarda birbirine yakın miktarda olmakla birlikte oluklu mukavva ambalajlarının kağıt ve kartondan iki kat daha yüksek oranda olduğu belirlenmiştir. Atık kağıtlarda ve primer kağıtlarda yeşil renkli boya ve pigmentlerin nikel artışının kaynağı olduğu söylenebilir. Her bir ambalaj grubunda ayrı ayrı veya tümünde nikel miktarlarının herhangi bir sağlık riski oluşturmayacağı saptanmıştır.

Kağıt esaslı gıda ambalajlarının yapısal kaynaklı bakır derişimleri en düşük kağıt ambalajlarda olduğu, karton ve oluklu mukavva ambalajlarının sırasıyla 3 ve 6 kat daha fazla olduğu tespit edilmiştir. Ambalajların gıda ile teması kaynaklı bakır migrasyon değerlerinde, kağıt ambalajlarının en düşük miktarları kapsadığı ve karton ambalajların yaklaşık 11 kat daha fazla miktarları ile karton ve oluklu mukavva ambalajlarının birbirine yakın olduğu gözlenmiştir. Gıda ile teması kaynaklı bakır migrasyon seviyeleri sınır değerlerin altında olduğu ve insan sağlığını etkilememektedir. Ambalajların yapısal kaynaklı bakır değerleri ise genel olarak çoğunlukla yönergelerin sınır değerlerin altında seyretmesine karşın karton ambalaj örneğinde sınır değeri aşması yoğun renklerin bulunduğu kısmi alanı yansıttığı tüm ambalajı yansıtmayacağını düşünülmektedir. Kırmızı renk pigmentinin bakır oluşuma da katkısı olduğu söylenebilir.

Ambalajların yapısal içeriğinde bulunan krom miktarının, kağıtlarda ve kartonlarda birbirine yakın bir dağılım gösterdiği oluklu mukavva ambalajlarında ise yaklaşık 2,5 kat daha fazla olduğu saptanmıştır. Ambalajların gıda ile teması kaynaklı krom miktarları en az kağıt ambalajlarda bulunduğu, yaklaşık 4 katı kadar karton ve oluklu mukavva ambalajlarda daha fazla olduğu belirlenmiştir. Ambalajların belirlenmiş olan yapısal ve gıda ile temas eden migrasyon kaynaklı krom metali miktarları uluslararası sınır değerlerin altında olduğu belirlenmiştir.

Ambalajların yapısal içeriğinde bulunan alüminyum metalinin miktarları karton ve oluklu mukavva ambalajlarında birbirine yakın değerlerde olduğu kağıt ambalajlarda ise % 50'si kadar daha fazla tespit edilmiştir. Ambalajların gıda ile doğrudan teması kaynaklı alüminyum migrasyon miktarları kağıt ambalajların karton ambalajların yaklaşık 2,5 katı, oluklu mukavva ambalajlardan ise 3 katı kadar düşük seviyelerde olduğu belirlenmiştir.

Bu çalışmada belirlenmiş olan ağır metal değerleri gıda mevzuatlarına göre değerlendirmesinin yanı sıra çevresel TS EN 13428 (2007) yönergelerine göre de ambalaj atıklarının yakılması benzeri işlemleri sonucunda oluşan emisyon kül ya da sızıntılarının en az seviyelere kadar azaltılması ile dolaylı olarak kontrolü de sağlanmış olacaktır.

İleriki çalışmalarda kağıt esaslı gıda ambalajlarının ağır metal miktarlarının taranmasının, çok daha geniş çapta yapılması önerilmektedir.

## KAYNAKLAR

- Anonim, 2018, *Packaging Industry*, Republic of Turkey Ministry of Government, <https://www.ekonomi.gov.tr/portal/ShowProperty?nodeId=%2FUCM%2FEK-256358>, [Ziyaret tarihi: 21 Mart 2018].
- Anonim, 2017, *Packaging and industrial films*, <https://www.thegriffnetwork.com/products/films/packaging-and-industrial-films>, [Ziyaret tarihi: 8 Ağustos 2017].
- Anonim, 2016, *Ambalaj Sektörü*, Türkiye Cumhuriyeti Ekonomi Bakanlığı, İhracat Genel Müdürlüğü Maden, Metal ve Orman Ürünleri Daire Başkanlığı, <https://www.ekonomi.gov.tr/portal/content/conn/UCM/uuid/dDocName:EK-051175>, [Ziyaret tarihi: 25.12.2017].
- Aksoy, B., Joyce, M. K. and Fleming, P. D., 2003, *Comparative study of brightness/whiteness using various analytical methods on coated papers containing colorants*, Tappi Spring Technical Conference and Exhibit, Chicago-IL, United States, 371-385.
- Artan, R.O., 2007, *Ağır metal içeren atık suların ileri arıtımında su mercimeği (Lemna Sp.) bitkisinin kullanılması*, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı.
- ASD, 2018, *Ambalaj sektörü 2017 yılının ilk 9 ayında 548 milyon dolar dış ticaret fazlası verdi*, <http://www.ambalaj.org.tr/tr/gundem-turkiye-ambalaj-sektoru-2017-yilinin-ilk-9-ayinda-548-milyon-dolar-dis-ticaret-fazlasi-verdi.html>.
- ASD, 2017, *Ambalajın Tarihiçesi*, <http://www.ambalaj.org.tr/tr/ambalaj-ve-cevre-ambalajin-tarihcesi.html>, [Ziyaret tarihi:15.08.2017].
- ASD, 2016, *Türkiye Ambalaj Sektörü Raporu (2015 verileri ile)*, ASD (Ambalaj Sanayicileri Derneği), İstanbul.
- Atik, C., 2005, Kâğıt Hamuru ve Kâğıtta Parlaklık, *İstanbul Üniversitesi Orman Fakültesi Dergisi*, 55(2).
- Ayhan, B., Ekmekçi Y. ve Tanyolaç, D., 2006, Bitkilerde ağır metal zararları ve korunma mekanizmaları, *Anadolu Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi*, Cilt/Vol.:7-Sayı/No: 1, 1-16.
- Bekiroğlu, S., Mertoğlu Elmas, G. ve Yagshiyev, Y., 2017, Contribution to sustainability and the national economy through recycling waste paper from İstanbul's Hotels in Turkey, *Bioresources*, 12(4), 6924-6955.
- Binderup, M.L., Petersen, G.A., Vinggaard, A.M., Rasmussen, E.S., Rosenquist, H. ve Cederberg, T, 2002, Toxicity testing and microbiological tests of recycled paper for food contact, *Food Additives and Contaminants Supplement*, syf. 13-28.

- Bostancı, Ş., 1987, *Kağıt Hamuru Üretimi ve Teknolojisi*, Karadeniz Teknik Üniversitesi Basım Evi, Trabzon.
- Bratakos, M.S. ve Lazos E.S., 2002, *The Science of the total environment*, 290(47).
- Caner, E., Farnood R. ve Yan N., 2006, *Effect of the coating formulation on the gloss properties of coated papers, pulp and paper centre*, University of Toronto, 200 College Street, Toronto, Ontario, Canada.
- Castle, L, C.P. Offent, M.J. Baxter and Gilbert J., 1997, Migrations studies from paperboard food packaging, 1.compositional analysis, *Food Additives and Contaminants*, 14(1), 35-44.
- Castle, L., 2014, Systematic derivation of correction factors(CFs) to relate chemical migration levels from paper and board into foods, with the migration or extraction values obtained using food simulants or solvents, *Modified following CEPE peer review*, 9th.09.2014 report, The food and environment research agency, York (UK).
- Chen, Y., Tshabalala, M.A., Gao J., Stark, N.M. ve Fan, Y., Ibach R.E., 2014, Color and surface chemistry changes of pine wood flour after extraction and delignifications, *Bioresources*, 9(2) 2937-2948.
- Conti, M.E., 2008, Heavy metals in food packagings, The state of the art, Intergovernmental Forum on Chemical Safety, *Global Partnerships for Chemical Safety Contributing to the 2020 Goal*, University of Rome, Italy.
- Conti, M.E., 2007, 9. *Heavy metals in paper packagings*, Mineral Components in Food, In: J., Nriagu and P. Szefer, CRC Press Boca Raton, FL, USA, 339-362.
- Conti, M.E., 1997, The content of heavy metals in food packaging paper boards: an atomic absorption spectroscopy investigation, *Food Research International*, 30(5), 343-348.
- Conti, M.E and Botri F., 1997, The content of heavy metals in food packaging paper: an atomic absorption spectroscopy investigation, *Food Control*, 8(3), 131-136.
- Conti, M.E., Boccacci Mariani M., Milana, M.R., Gramiccioni, L., 1996, Heavy metals and optical whitenings as quality parameters of recycled paper for food packaging, *J. Food Process Preservation*, 20, 1, 1-11.
- Coppel, L.G., 2010, *Whiteness and Fluorescence in Paper Perception and Optical Modelling*, Licentiate Thesis, No. 47 Sundsvall, Sweden 2010.
- Corte, H., K., 1976, Perception of the optical properties of paper: In the fundamental properties of paper related to its uses, Bloam, F. (ed), London: Technical Section, *British Paper and Board Makers' Association*, 2:709-11.
- Demir, E., 2018, Açık ders malzemeleri, Eğitim Fakültesi, Eğitimde Ölçme ve Değerlendirme Anabilim Dalı, *Konu 1-İstatistikle ilgili bazı temel kavramlar*, Ankara Üniversitesi, [https://acikders.ankara.edu.tr/pluginfile.php/1374/mod\\_resource/content/3/B1\\_Temel%20Kavramlar.pdf](https://acikders.ankara.edu.tr/pluginfile.php/1374/mod_resource/content/3/B1_Temel%20Kavramlar.pdf), [Ziyaret tarihi: 01.04.2018].

- DIN, 1980, DIN 6167:1980, *Description of yellowness of near-white or near-colourless materials*, German.
- Duran, A., Tuzen, M., ve Soylak, M., 2013, Evaluations of metal concentrations in food packaging materials: Realtşon to human health, *Atomic Spectroskopy*, 34(3), 99-103.
- Dünya, 2017, *Oluklu mukavva sektörüne e-ticaret dopingi*, <https://www.dunya.com/ekonomi/oluklu-mukavva-sektorune-e-ticaret-dopingi-haberi-363837>, [Ziyaret tarihi: 12.08.2017].
- EPA, 1996, Environmental Protection Agency, Method 3052, SW-846.
- Erkan, Z. E., ve Malayoğlu, U., 2001, Kağıt-Karton Sanayiinde Kullanılan Endüstriyel Hammaddeler ve Özellikleri, *4.Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu 118*, Izmir, 250-257.
- Eroğlu, H., 1985, *Kâğıt ve Üretim Teknolojisi*, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Trabzon.
- Eroğlu, H. ve Usta, M., 2004, *Kâğıt ve Üretim Teknolojisi*, Selüloz ve Kâğıt Sanayi Vakfı, Trabzon, ISBN: 975-98513-1-8, Cilt I.
- ECMA (European Carton Makers Association), 2013, *Good manufacturing practice quide (GMP)*, V1.1.
- European Parliament and Council, 2015, *Commission Regulation (EU) No 94/62 packaging and packaging waste*, 26.05.2015, European Comission, European Union, Brussels, Belgium.
- FAO/WHO, 1994, *Joint FAO/WHO foods standarts programme*.
- FAO/WHO, 1999, *Expert Committee on Food Additivities*, 53rd. Session, Rome, Italy, 1-10 june.
- Federal Institute for Risk Assessment, XXXVI. Paper and board for food contact, *Bundesinstitut für risikobewertung*, 01.07.2016.
- Food Safety and Standards Authority of India, 2016, *FDA Study on the Chemical Contamination of Pre-Packaged Food (Retail) through Packaging Material Revised Project Proposal, Revised Project Proposal (Amendment 2)*, Bhawan, Near Bal Bhavan, Kotla Road, New Delhi, 110 002 by Indian Institute of packaging.
- Gökal, K., 2010, *Basım ve Ambalaj Ürünlerinin İhracatının Arttırılması Bakımından Avrupa Birliği Uyum Kriterlerinin İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi.
- Gullichsen, J. ve Paulapuro, H., 1999, *Chapter 8; Optical properties of paper Papermaking Science and Technology*, Pulp and paper testing, Book 17, J.Vaarasalo, Gummerus Printing, Finland, ISBN: 952-5216-17-9, 153-175.
- Gullichsen, J., ve Paulapuro H., 2000, *Chapter 4-5; Finishing*, Pigment Coating and surface sizing of paper, Book 11, Gummerus Printing, Finland, ISBN: 952-5216-11-X, 61-69,141-147.

- Hadric, A., Hodzic, L., ve Saric, E., 2012, Determination of Heavy Metals in Wheat Starch "Nisesta" Homemade and from Industrial Production, *23rd International Scientific-Experts Congress on Agriculture and Food Industry*, İzmir, 835-840.
- Hubbe, M. A., Pawlak, J. J. ve Koukoulas, A. A., 2008, Paper's Appearance: A Review, *Bioresources*, 3(2), 627-665.
- Industry Guideline, 2012, *Industry guideline for the compliance of paper and board materials and articles for food contact*, 2.
- ISO, 2008, ISO 2470-2, *Measurement of diffuse blue reflectance factor—Part-2: Outdoor daylight conditions (D65 brightness)*, Geneva-Switzerland.
- ISO, 2013, ISO 187:2013, *Paper, board and pulps- Standard atmosphere for conditioning and testing and procedure for monitoring the atmosphere and conditioning of samples*, Geneva-Switzerland.
- ISO, 2016, ISO 11476:2016, *Paper and Board-Determination of CIE whiteness, C/2° (Indoor illumination Conditions)*, Geneva-Switzerland.
- ISO, 2016, ISO 2470-1, *Measurement of diffuse blue reflectance factor—Part-1: Indoor daylight conditions (ISO brightness)*, Geneva-Switzerland.
- ISO, 2017, ISO 11475:2017, *Paper and Board-Determination of CIE whiteness, D65/10° (Outdoor daylight)*, Geneva-Switzerland.
- ISO, 2017, ISO 287:2017, *Paper and Board-Determination of moisture content of a lot-Oven drying method*, Geneva-Switzerland.
- İmamoğlu, S., 2001, Atık ofis kağıtlarında flotasyon esaslı mürekkep giderilebilme etkinliğinin incelenmesi, *İstanbul Üniversitesi Orman Fakültesi Dergisi*, A seri no 51(2), 81-89.
- Jaishankar, M., Tseten, T., Anbalagan, N., Mathew, B. B., and N.Beeregowda, K., 2014, Toxicity, Mechanism and Health Effect of Some Heavy Metals, *Interdisciplinary Toxicity*, Karnataka-India, 60-72.
- Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JECFA), 2003, *Summary and conclusions of the sixtyfirst meeting of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JECFA)*, pp. 18-22, <http://www.who.int/pcs/jecfa/Summary61.pdf>.
- Karahan, S., 2017, Kağıdın optik özellikler üzerine mürekkep giderme işlemi ile farklı uygulamaların etkileri, *Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 5, 146-160.
- Kartonsan, 2001, *Ambalaj-karton kutu ambalaj*, Karton-Baskı-Kutu Etkileşimleri ve Karton Ambalaj, Gül, E.(ed.), Bölüm 1, Cem ofset matbaacılık, İstanbul.
- Kim, E. H., Lee J.Y., Kim C. H. ve Park, T.U., 2017, Effect of Carriers Chemicals on the optical properties surface-sized with Floresanecent whitening agents, *Bioresources*, 12(2)2982-2990.



- Leks-Stepien, J., 2011, Paper packaging materials and food safety, *The Polish Ministry of Science and Higher Education*, Research Project No. NN 508441436.
- Marsh, K., ve Bugusu, B., 2007, Food packagings-Roles, Materials and environmental issues, *Journal of Food Science*, 7(2), DOI:10., 1111/j., 1750-3841, 2007.00301.X.
- Martin, S., ve Griswold, W., 2009, Human Health Effect of Heavy Metals, *Environmental Science and Technology Briefs for Citizens*, 2-5.
- Mauriello, G., Ercoloni, D., Storia, A. L., Casaburi, A. ve Villani, F., 2004, Development of polythene films for food packaging activated with an antilisterial bacteriocin from *Lactobacillus curvatus* 32Y, *J. The Society: Applied Microbiology*, 97, 314-322 DOI: 10,1111/j.1365-2672.2004.02299.X.
- Mertoğlu Elmas, G., 2015, Kağıt ve Karton Ambalajlarda Ağır Metaller, *I.Uluslararası Basım Teknolojileri Sempozyumu*, İstanbul.
- Mertoğlu Elmas, G., 2017, The Effect of Colorants on the Content of Heavy Metals in Recycled Corrugated Board Papers, *Bioresources*, 2.
- Monte, M.C, Fuente E., Blanco A., Negro C., 2009, Waste management from pulp and paper production in the European Union, *Waste management*, 29, 293-308.
- MTA, 2017, *Maden kullanım alanları*, <http://www.mta.gov.tr/v3.0/bilgi-merkezi/maden-kullanım-alanları#haberler>, [Ziyaret tarihi: 12 Eylül 2017].
- OMÜD, 2017, Oluklu Mukavva, *Capital*, 34.
- RDA (Recommended Dietary Allowances), 1989, *10th edition* , In: Peter, F.M (ed), National Academy Press, Washington, D.C., US.
- Resolution ResAP, 2002, *Paper and board materials and articles intended to come into contact with foodstuffs*, Consumer Health Protection Committee, Council of Europe.
- Scott, W.E., 1996, Principles of wet-end chemistry, Fapet Oy, Helsinki.
- Skrzydłewska, E., Balcerzak M., Vanhaecke F., 2003, Determination of chromium, cadmium and lead in food-packaging materials by axial inductively coupled plasma time-of-flight mass spectrometry, *Analytica Chimica Acta*, 479, 191–202.
- Sönmez, S., 2017, Development of printability of bio-composite materials using *Luffa cylindrica* fiber, *BioResources*, 12(1), 760-773, DOI:10.15376/biores.12.1.760-773.
- Stephens, L.J. ve Spiegel, M.R., 1999, *İstatistik*, Çevirenler: Esin, A. ve Çelebioğlu, S., 3. Baskı, Schaum's Outline Series Mc Graw-Hill, Yayın No: 441, ISBN 975-591-420-X, Nobel Basımevi, İstanbul.
- Sutter, J., 1994, *Innovative clean technologies case studies second year*, Project report, Cooperative Agreement, N. Cr-817670, Epa.600, R-94, 169.

- Şahin, H.T., 2016, Atık kağıt geri dönüşüm işlemlerinde genel esaslar ve mürekkep uzaklaştırma işlemi, *European Journal of Science and Tecnology*, Cilt 4, Sayı 7.
- Tank, T., 1998, *Kâğıt Fabrikasyonu*, İstanbul Üniversitesi Basım Evi ve Film Merkezi, İstanbul, ISBN 975-404-457-0.
- Tiggelman, I., 2012, *Migration of organic contaminants through paper and plastic packaging*, Master of Science (Polymer Science), Stellenbosch University, <http://scholar.sun.ac.za>.
- Triantafyllou, V.I., Akrida-Demertzi K. ve Demertzis, P.G., 2007, *A study on the migration of organic pollutants from recycled paperboard packaging materials to solid food matrices*, *Food Chemistry*, 101, 1759-1768, Doi.org/10.1016/j.foodchem.2006.02.023.
- TS, 2007, TS EN 13428, *Ambalaj-Üretim ve kompozisyona özel şartlar-Kaynak azaltma ile önleme, Türkiye*.
- TS, 2013, TS EN ISO 536, *Kağıt- Karton Gramaj Tayini, Türkiye*.
- TS, 2016, TS ISO 1762, *Kağıt, karton ve hamurları, 525°C'de yakma kalıntısı (kül) tayini, Türkiye*.
- WHO, 2011, Adverse Health effects of heavy metals in children, *Training for health care providers*.
- Wilson, L. A., 2008, *Matbaacının Kağıt hakkında bilmesi gerekenler*, Base Yayınları I., Mavi Ağaç Kültür Sanat, İstanbul.
- Yavaş, B., 2013, *Kırklareli İli Merkez İlçesi Ambalaj Atıkları Geri Kazanma ve Yeniden Kullanılma Çalışmasının Değerlendirilmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Namık Kemal Üniversitesi.
- Zabaniotou, A. ve Kassidi, E., 2003, Life cycle assessment applied to egg packaging made from polystyrene and recycled paper, *Journal of Cleaner Production*, 11 549–559.
- Zalewski, S., 1994, Design, *Graphic Arts and Enviroment*, Yüksek Lisans Tezi, School of Printing Management and Sciences Rochester Institute of Technology Rochester, Newyork.
- Zwinkels, J.C. ve Noel, M., 2014, CIE whiteness assessment of papers, *Impact of LED illumination, Conference: International Comission on Illumination CIE 27th Session*, Sun City /South Africa, CIE Publication 197:2011,323-330.

## EKLER

## EK 1. Ambalaj örneklerinin kül yüzdeleri ve gramajları.

Tip	Ambalaj Tipi	Kül Oranı (%)	Gramaj (g/m <sup>2</sup> )
Kağıtlar	A1	29,60	57,00
	A2	29,60	57,00
	A3	4,37	196,27
	A4	28,00	58,50
	A5	28,00	58,50
	A6	1,13	46,80
	A7	9,70	142,50
Kartonlar	B1	12,34	620,00
	B2	10,47	285,70
	B3	9,58	322,60
	B4	12,14	426,00
	B5	21,97	587,00
Oluklu Mukavvalar	C1	11,29	288,71
	C2	10,88	320,90
	C3	10,70	327,00
	C4	10,88	399,20
	C5	10,85	413,00
	C6	9,65	375,10

## EK 2. Kağıt ambalaj örneklerinin gramaj ve kül oranı için tanımlayıcı istatistikleri.

Tip	Değerler	Kül Oranı (%)	Gramaj (g/m <sup>2</sup> )
Kağıtlar	Min.	1,13	46,80
	Mak.	29,60	196,27
	Ort.	18,63	88,08
	Varyans Değeri	167,60	3.342,14
	Standart Sapma	12,95	57,81
	Min. Standart Sapma	-5,68	-30,27
	Mak. Standart Sapma	31,57	145,89

**EK 3. Karton ambalaj örneklerinin gramaj ve kül oranı için tanımlayıcı istatistikleri.**

Tip	Değerler	Kül Oranı (%)	Gramaj (g/m <sup>2</sup> )
Kartonlar	Min.	9,58	285,70
	Mak.	21,97	620,00
	Ort.	13,30	448,26
	Varyans Değeri	24,80	22.863,78
	Standart Sapma	4,98	151,21
	Min. Standart Sapma	-8,32	-297,05
	Mak. Standart Sapma	18,28	599,47

**EK 4. Oluklu mukavva ambalaj örneklerinin gramaj ve kül oranı için tanımlayıcı istatistikleri.**

Tip	Değerler	Kül Oranı (%)	Gramaj (g/m <sup>2</sup> )
Oluklu Mukavvalar	Min.	9,65	288,71
	Mak.	11,29	413,00
	Ort.	10,71	353,99
	Varyans Değeri	0,31	2.411,22
	Standart Sapma	0,56	49,10
	Min. Standart Sapma	-10,15	-304,88
	Mak. Standart Sapma	11,26	403,09

**EK 5. Tüm ambalaj örneklerinin gramaj ve kül oranı için tanımlayıcı istatistikleri.**

Tip	Değerler	Kül Oranı (%)	Gramaj (g/m <sup>2</sup> )
Tüm Ambalaj Tipleri	Min.	1,13	46,80
	Mak.	29,60	620,00
	Ort.	14,51	276,77
	Varyans Değeri	65,08	7.268,47
	Standart Sapma	8,07	85,26
	Min. Standart Sapma	6,94	38,46
	Mak. Standart Sapma	9,20	132,06

**EK 6. Kağıt örneklerinin D65/10°'a göre tanımlayıcı istatistikleri.**

DEĞERLER	L*	a*	b*	CIE W	CIE Tint	CIE Floresan	R <sub>457</sub>	R <sub>457</sub> Floresan	Sarılık
Min.	55,55	-1,37	0,19	0,00	-0,64	-0,74	14,43	0,00	1,25
Mak.	87,46	10,70	26,59	68,56	0,47	28,49	69,97	6,33	64,25
Ort.	76,05	3,12	8,78	39,83	0,08	10,26	49,96	2,42	23,02
Varyans Değeri	197,28	20,73	107,94	866,71	0,15	126,21	514,11	6,30	689,12
Standart Sapma	14,05	4,55	10,39	29,44	0,38	11,23	22,67	2,51	26,25
Min. Standart Sapma	62,01	-1,43	-1,61	10,39	-0,31	-0,97	27,28	-0,09	-3,23
Mak. Standart Sapma	90,10	7,68	19,17	69,27	0,46	21,50	72,63	4,93	49,27

**EK 7. Karton örneklerinin D65/10°'a göre tanımlayıcı istatistikleri.**

DEĞERLER	L*	a*	b*	CIE W	CIE Tint	CIE Floresan	R <sub>457</sub>	R <sub>457</sub> Floresan	Sarılık
Min.	57,65	-1,69	-6,55	16,59	-1,45	3,79	33,15	0,06	7,45
Mak.	81,00	7,53	13,21	122,45	11,69	32,53	63,81	7,99	36,59
Ort.	67,46	2,36	5,47	57,04	1,84	15,86	42,65	2,30	24,06
Varyans Değeri	73,33	16,10	68,97	1.877,03	30,64	121,69	150,69	11,14	218,62
Standart Sapma	8,56	4,01	8,31	43,32	5,54	11,03	12,28	3,34	14,79
Min. Standart Sapma	58,89	-1,65	-2,83	13,71	-3,70	4,83	30,37	-1,04	9,28
Mak. Standart Sapma	76,02	6,37	13,78	100,36	7,37	26,90	54,92	5,64	38,85

**EK 8. Oluklu mukavva örneklerinin D65/10°'a göre tanımlayıcı istatistikleri.**

DEĞERLER	L*	a*	b*	CIE W	CIE Tint	CIE Floresan	R <sub>457</sub>	R <sub>457</sub> Floresan	Sarılık
Min.	41,65	0,13	0,67	0,00	0,00	0,46	9,84	0,12	1,85
Mak.	85,07	25,15	23,50	63,16	0,38	33,30	65,90	1,06	63,02
Ort.	60,75	7,75	11,39	21,60	0,12	9,03	28,18	0,46	37,10
Varyans Değeri	202,38	85,38	79,80	578,90	0,03	146,39	419,69	0,16	554,07
Standart Sapma	14,23	9,24	8,93	24,06	0,18	12,10	20,49	0,40	23,54
Min. Standart Sapma	46,52	-1,49	2,45	-2,46	0,05	-3,07	7,70	0,06	13,56
Mak. Standart Sapma	74,97	16,99	20,32	45,67	0,30	21,13	48,67	0,86	60,64

**EK 9. Tüm örneklerin D65/10°'a göre tanımlayıcı istatistikleri.**

DEĞERLER	L*	a*	b*	CIE W	CIE Tint	CIE Floresan	R <sub>457</sub>	R <sub>457</sub> Floresan	Sarılık
Min.	41,65	-1,69	-6,55	0,00	-1,45	-0,74	9,84	0,00	1,25
Mak.	87,46	25,15	26,59	122,45	11,69	33,30	69,97	7,99	64,25
Ort.	68,56	4,45	8,73	38,54	0,58	11,41	40,67	1,74	28,00
Varyans Değeri	191,43	42,07	83,41	1.120,38	7,91	124,61	432,03	5,75	501,62
Standart Sapma	13,84	6,49	9,13	33,47	2,81	11,16	20,79	2,40	22,40
Min. Standart Sapma	54,73	-2,03	-0,40	5,06	-2,23	0,24	19,88	-0,66	5,60
Mak. Standart Sapma	82,40	10,94	17,86	72,01	3,39	22,57	61,45	4,13	50,40

**EK 10. Kağıt örneklerinin C/2°'ye göre tanımlayıcı istatistikleri.**

DEĞERLER	L*	a*	b*	CIE W	CIE Tint	CIE Floresan	R <sub>457</sub>	R <sub>457</sub> Floresan	Sarılık
Min.	63,49	-2,75	-2,19	11,37	-0,66	-0,48	25,46	-0,01	0,84
Mak.	87,44	19,49	17,60	83,50	0,51	14,38	67,70	2,96	51,03
Ort.	76,96	4,65	7,05	44,13	0,07	4,78	50,99	1,03	20,08
Varyans Değeri	96,57	55,13	63,61	744,62	0,13	34,00	271,08	1,54	422,97
Standart Sapma	9,83	7,43	7,98	27,29	0,36	5,83	16,46	1,24	20,57
Min. Standart Sapma	67,14	-2,78	-0,93	16,85	0,29	-1,05	34,52	-0,21	-0,48
Mak. Standart Sapma	86,79	12,07	15,03	71,42	0,42	10,61	67,45	2,27	40,65

**EK 11. Karton örneklerinin C/2°'ye göre tanımlayıcı istatistikleri.**

DEĞERLER	L*	a*	b*	CIE W	CIE Tint	CIE Floresan	R <sub>457</sub>	R <sub>457</sub> Floresan	Sarılık
Min.	55,02	0,84	-8,73	13,57	-0,31	1,42	34,53	-0,03	7,29
Mak.	82,91	8,28	18,24	58,53	9,22	15,09	64,36	3,73	47,79
Ort.	68,51	3,90	4,85	37,96	1,78	6,39	41,87	1,02	31,32
Varyans Değeri	106,36	8,63	119,14	451,57	17,30	28,29	159,26	2,50	328,69
Standart Sapma	10,31	2,94	10,92	21,25	4,16	5,32	12,62	1,58	18,13
Min. Standart Sapma	58,20	0,97	-6,06	16,71	-2,38	1,08	29,25	-0,57	13,19
Mak. Standart Sapma	78,83	6,84	15,77	59,21	5,94	11,71	54,49	2,60	49,45

**EK 12. Oluklu mukavva örneklerinin C/2°'ye göre tanımlayıcı istatistikleri.**

DEĞERLER	L*	a*	b*	CIE W	CIE Tint	CIE Floresan	R <sub>457</sub>	R <sub>457</sub> Floresan	Sarılık
Min.	41,91	0,66	3,01	0,00	-0,33	1,12	9,71	0,07	18,39
Mak.	64,56	44,77	20,10	42,85	0,02	27,28	35,58	0,83	58,37
Ort.	57,83	13,82	13,58	19,00	-0,05	8,74	22,36	0,37	44,35
Varyans Değeri	68,70	289,81	42,36	299,49	0,02	104,13	94,91	0,12	247,96
Standart Sapma	8,29	17,02	6,51	17,31	0,14	10,20	9,74	0,34	15,75
Min. Standart Sapma	49,54	-3,20	7,07	1,70	-0,19	-1,47	12,61	0,03	28,60
Mak. Standart Sapma	66,12	30,85	20,09	36,31	0,09	18,94	32,10	0,72	60,09

**EK 13. Tüm örneklerin C/2°'ye göre tanımlayıcı istatistikleri.**

DEĞERLER	L*	a*	b*	CIE W	CIE Tint	CIE Floresan	R <sub>457</sub>	R <sub>457</sub> Floresan	Sarılık
Min.	41,91	-2,75	-8,73	0,00	-0,66	-0,48	9,71	-0,03	0,84
Mak.	87,44	44,77	20,10	83,50	9,22	27,28	67,70	3,73	58,37
Ort.	68,24	7,50	8,62	34,04	0,50	6,55	38,91	0,81	31,29
Varyans Değeri	148,93	128,00	76,82	583,45	4,79	52,26	320,43	1,27	411,44
Standart Sapma	12,20	11,31	8,76	24,15	2,19	7,23	17,90	1,12	20,28

**EK 13 (devam). Tüm örneklerin C/2°'ye göre tanımlayıcı istatistikleri.**

Min. Standart Sapma	56,04	-3,81	-0,15	9,89	-1,68	-0,68	21,01	-0,32	11,01
Mak. Standart Sapma	80,44	18,81	17,38	58,20	2,69	13,78	56,81	1,93	51,58

**EK 14. Kağıt ve karton ambalajlarda yapısal kaynaklı ağır metallerin X1-X11 değişkenleri arasındaki parametrik ilişki analizi.**

		X1	X2	X3	X4	X5	X6	X7	X8	X9	X10	X11
Pb	Pearson Corr.	,385	-,222	-,042	-,068	-,051	-,044	,274	,132	-,173	,624**	-,171
	Sig. (1-tailed)	,057	,187	,434	,395	,420	,431	,136	,301	,246	,003	,248
Hg	Pearson Corr.	-,533*	,173	,035	-,181	-,095	-,156	-,486*	-,203	,197	-,353	,263
	Sig. (1-tailed)	,011	,247	,445	,236	,354	,269	,020	,210	,216	,075	,146
Cd	Pearson Corr.	-,409*	,308	,479*	-,532*	-,240	-,526*	-,553**	-,437*	,541*	-,200	-,121
	Sig. (1-tailed)	,046	,107	,022	,012	,168	,012	,009	,035	,010	,214	,316
Zn	Pearson Corr.	-,222	,189	,233	-,339	,041	-,241	-,321	-,276	,284	-,167	,264
	Sig. (1-tailed)	,188	,226	,177	,084	,437	,167	,097	,134	,126	,254	,145
Ni	Pearson Corr.	-,235	,117	,020	-,227	-,010	-,138	-,255	-,171	,076	-,213	,305
	Sig. (1-tailed)	,174	,321	,468	,183	,484	,292	,154	,249	,383	,198	,109
Cu	Pearson Corr.	-,099	-,247	-,200	-,036	,066	-,181	-,064	-,172	-,126	-,140	,258
	Sig. (1-tailed)	,349	,161	,213	,443	,398	,236	,400	,248	,309	,290	,151
Cr	Pearson Corr.	-,088	,061	,093	-,268	-,089	-,156	-,181	-,028	,121	,027	,224
	Sig. (1-tailed)	,365	,405	,357	,141	,363	,268	,237	,456	,316	,458	,186
Al	Pearson Corr.	,475*	-,239	-,265	,161	-,014	,301	,440*	,476*	-,380	,678**	-,168
	Sig. (1-tailed)	,023	,169	,144	,262	,478	,112	,034	,023	,060	,001	,253

**EK 15. Kağıt ve karton ambalajlardan gıdaya migrasyon kaynaklı ağır metallerin bağımlı değişkenleri ile X10-X20 bağımsız değişkenleri arasındaki parametrik ilişki analizi.**

		X10	X11	X12	X13	X14	X15	X16	X17	X18	X19	X20
Pba	Pearson Correlation	,163	,067	-,297	,580**	,448*	-,404*	,328	,150	-,400*	-,226	,618**
	Sig. (1-tailed)	,259	,396	,115	,006	,031	,048	,092	,276	,050	,183	,003
Hga	Pearson Correlation	.a	.a	.a	.a	.a	.a	.a	.a	.a	.a	.a
	Sig. (1-tailed)	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
Cda	Pearson Correlation	-,115	,255	-,196	,038	-,273	,170	,979**	,011	-,082	-,223	,221
	Sig. (1-tailed)	,324	,153	,217	,440	,137	,250	,000	,482	,373	,187	,189
Zna	Pearson Correlation	-,225	,263	-,288	,152	-,035	-,029	,921**	,031	-,262	-,256	,432*
	Sig. (1-tailed)	,184	,145	,123	,274	,445	,455	,000	,451	,147	,153	,037

**EK 15 (devam). Kağıt ve karton ambalajlardan gıdaya migrasyon kaynaklı ağır metallerin bağımlı değişkenleri ile X10-X20 bağımsız değişkenleri arasındaki parametrik ilişki analizi.**

Nia	Pearson	-	,284	-,274	,168	-,087	-,012	,920**	,041	-,231	-,273	,385
	Correlation Sig. (1-tailed)	,236 ,173	,127	,136	,253	,366	,481	,000	,436	,178	,137	,057
Cua	Pearson	-	,328	-,294	,352	,024	-,092	,777**	,268	-,303	-,103	,445*
	Correlation Sig. (1-tailed)	,169 ,252	,092	,118	,076	,462	,358	,000	,141	,111	,343	,032
Cra	Pearson	-	,330	-,353	,294	,128	-,184	,677**	,142	-,373	-,231	,525*
	Correlation Sig. (1-tailed)	,182 ,235	,091	,076	,118	,306	,233	,001	,286	,064	,178	,013
Ala	Pearson	-	,359	-,722**	,374	,434*	-,590**	-,256	,048	-	-,282	,528*
	Correlation Sig. (1-tailed)	,307 ,108	,072	,000	,063	,036	,005	,153	,425	,735** ,000	,128	,012



## ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı	Gamze ÇINAR
Doğum Yeri	Sarıyer
Doğum Tarihi	30.10.1986
Uyruğu	<input checked="" type="checkbox"/> T.C. <input type="checkbox"/> Diğer:
Telefon	0544 745 02 45
E-Posta Adresi	cinargmz@gmail.com
Web Adresi	



Eğitim Bilgileri	
Lisans	
Üniversite	İstanbul Üniversitesi
Fakülte	Orman Fakültesi
Bölümü	Orman Endüstri Mühendisliği
Mezuniyet Yılı	24.06.2008

Yüksek Lisans	
Üniversite	İstanbul Üniversitesi
Enstitü Adı	Orman Fakültesi
Anabilim Dalı	Orman Endüstri Mühendisliği
Programı	Orman Endüstri Mühendisliği Programı

Makale ve Bildiriler	
Mertoglu Elmas, G. ve Çınar, G., 2016, <i>Heavy metals in the paper and board packaging</i> , Food Packaging –Scientific Developments Supporting Safety and Innovation, ILSI Europe's 6th International Symposium, Barcelona-İspanya (Poster Sunumu).	