

**İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**TÜRKİYE’DE SATIŞA SUNULAN BAZI GIDALARDA AMBALAJ  
MATERYALLERİNDEN MİGRASYONUN ÖLÇÜLMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Ümit ALTUNTAŞ**

**Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Gıda Mühendisliği Programı**

**NİSAN 2014**



**İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**TÜRKİYE’DE SATIŞA SUNULAN BAZI GIDALARDA AMBALAJ  
MATERYALLERİNDEN MİGRASYONUN ÖLÇÜLMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Ümit ALTUNTAŞ  
506101528**

**Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Gıda Mühendisliği Programı**

**Tez Danışmanı: Prof. Dr. Beraat ÖZÇELİK**

**NİSAN 2014**



İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 506101528 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Ümit ALTUNTAŞ**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**TÜRKİYE’DE SATIŞA SUNULAN BAZI GIDALARDA AMBALAJ MATERYALLERİNDEN MİGRASYONUN ÖLÇÜLMESİ**” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

**Tez Danışmanı :**      **Prof. Dr. Beraat ÖZÇELİK** .....  
İstanbul Teknik Üniversitesi

**Jüri Üyeleri :**            **Doç. Dr. Esra ÇAPANOĞLU GÜVEN** .....  
İstanbul Teknik Üniversitesi

**Dr. Banu BAYRAM** .....  
TÜBİTAK MAM Gıda Enstitüsü

**Teslim Tarihi :**        **22 Nisan 2014**  
**Savunma Tarihi :**    **25 Nisan 2014**



*Ailem'e,*





## ÖNSÖZ

Yüksek lisans öğrenimi ve tez çalışmam boyunca deneyim ve bilgileri ile bana yol gösteren ve her konuda desteğini esirgemeyen değerli hocam Prof. Dr. Beraat ÖZÇELİK'e teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışmalarımın başlangıcından bitimine kadar manevi desteklerini ve yardımlarını esirgemeyen Volkan HİTAY'a ve Araş. Gör. Ahmet GÜLTEKİN'e çok teşekkür ederim.

Yüksek lisans çalışmam sırasında ve tüm hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen aileme ve arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Nisan 2014

Ümit ALTUNTAŞ  
(Gıda Mühendisi)



## İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER .....	ix
KISALTMALAR.....	xi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xv
ÖZET.....	xvii
SUMMARY.....	xix
<b>1. GİRİŞ .....</b>	<b>1</b>
1.1 Tezin Amacı.....	3
<b>2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI.....</b>	<b>5</b>
2.1 Migrasyon .....	5
2.2 Gıda Maddesi ve Ambalaj Materyali Arasındaki Etkileşimler.....	5
2.3 Matematiksel Modelleme (Migrasyon Modellemesi).....	8
2.4 Migrasyonu Etkileyen Faktörler.....	9
2.5 Gıda Benzerlerine Migrasyon .....	11
2.6 Ambalaj Materyalleri.....	12
2.6.1 Metal bazlı ambalaj materyalleri.....	12
2.6.2 Kağıt bazlı ambalaj materyalleri.....	13
2.6.3 Plastik bazlı ambalaj materyalleri .....	14
2.7 Gıda ile Temasta Bulunan Materyallerin Yasal Limitlerinin Belirlenmesi....	15
2.7.1 İlgili regülasyonlar.....	16
2.8 Mevcut AB Düzenlemeleri.....	17
2.9 Ambalaj Materyallerinden Migrasyon Tartışması.....	19
2.10 Plastik, Kağıt ve Metal Bazlı Ambalaj Materyallerinden Gıdalara Migre Olan Kimyasal Maddeler.....	19
2.11.1 Plastikleştiriciler.....	20
2.11.2 Isı stabilizatörleri.....	20
2.11.3 Yüzey kayganlaştırıcıları ve yüzey özelliklerini modifiye ediciler.....	20
2.11.4 Optik özellikleri modifiye ediciler.....	21
2.11.5 Koruyucu katkı maddeleri.....	21
2.11.6 Kontaminantlar.....	22
2.11.7 Fotobaşlatıcılar.....	22
2.11.8 Monomer ve oligomerler.....	23
2.11.8.1 Bisfenol türevleri.....	24
2.11.8.2 Günlük BPA ve BADGE'ye maruz kalma düzeyi.....	25
2.11.8.3 BPA ve BADGE'nin sağlık etkileri.....	26
2.11.8.4 BPA kaynakları ve gıdalara migrasyonu.....	27
2.11.8.5 Çeşitli ambalaj materyallerinden gıdalara BPA migrasyonu seviyesi.....	29

<b>3. MATERYAL METOD</b> .....	<b>35</b>
3.1 Materyaller .....	35
3.1.1 Kimyasallar ve reaktifler .....	35
3.1.2 Gıda ürünleri ve ambalajlar.....	35
3.1.2.1 Gıda ürünleri.....	37
3.1.2.2 Ambalaj materyalleri.....	37
3.2. Metotlar.....	38
3.2.1 Ekstraksiyon ve saflaştırma.....	38
3.2.1.1 Standart çözeltilerin ve iç standartların hazırlanması .....	38
3.2.1.2 BPA ve BADGE'nin gıda ürünlerinden ekstraksiyonu .....	39
3.2.1.2 Benzofenon ve türevlerinin gıda ürünlerinden ekstraksiyonu...39	
3.3 Gaz Kromatografisi ve Kütle Spektrometresi (GC-MS) kullanılarak BPA ve BADGE'nin Analitiksel Tespiti.....	40
3.4 Gaz Kromatografisi ve Kütle Spektrometresi (GC-MS) Kullanılarak BP ve Türevleri'nin Analitiksel Tespiti.....	41
3.5 İstatistiksel Analiz.....	43
<b>4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA</b> .....	<b>45</b>
4.1 Metot Doğrulanması.....	45
4.1.1 Lineerlik ve Çalışma Aralığı.....	45
4.1.2 Doğruluk ve Kesinlik.....	46
4.1.3 Tespit Etme Limiti ve Tayin Etme Limiti.....	48
4.1.4 Tekrar Edilebilirlik.....	50
4.2 Gıdalarda BPA ve BADGE Migrasyonu .....	51
4.3 Benzofenon ve Türevlerinin Migrasyon Düzeylerinin Değerlendirilmesi..55	
<b>5. SONUÇ ve ÖNERİLER</b> .....	<b>59</b>
<b>KAYNAKLAR</b> .....	<b>61</b>
<b>EKLER</b> .....	<b>65</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ</b> .....	<b>77</b>

## KISALTMALAR

<b>AB</b>	: Avrupa Birliği
<b>ACN</b>	: Asetonitril
<b>AFSA</b>	: American Foreign Service Association
<b>BADGE</b>	: Bisfenol A diglisidil eter
<b>BCF</b>	: Breast Cancer Fund
<b>BP</b>	: Benzofenon
<b>BPA</b>	: Bisfenol A
<b>CEC</b>	: Commission for Environmental Cooperation
<b>dk</b>	: Dakika
<b>EC</b>	: European community
<b>FAO</b>	: Food and Agriculture Organisation
<b>FDA</b>	: Food and Drug Administration
<b>GC-MS</b>	: Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometresi
<b>kg</b>	: Kilogram
<b>L</b>	: Litre
<b>mg</b>	: Miligram
<b>Ort.</b>	: Ortalama
<b>ppb</b>	: Parts per billion
<b>ppm</b>	: Parts per million
<b>PTFE</b>	: Polytetrafluoroethylene
<b>RSD</b>	: Relative Standard Deviation
<b>U.S</b>	: Amerika Birleşik Devletleri
<b>WHO</b>	: World Health Organisation
<b>µg</b>	: Mikrogram
<b>µl</b>	: Mikrolitre



## ÇİZELGE LİSTESİ

### Sayfa

<b>Çizelge 2.1:</b> Farklı gıda kategorileri için uyumluluk gösteren maddelerin türleri....	10
<b>Çizelge 2.2:</b> TGK gıda ile temas eden plastik madde ve malzemelerin bileşenlerin migrasyon testinde kullanılacak gıda benzerleri listesi tebliği .....	12
<b>Çizelge 2.3:</b> Metal bazlı ambalaj materyallerinden gıdalara geçen kontaminantlar..	13
<b>Çizelge 2.4:</b> Kağıt ambalaj materyallerinden geçen kontaminantlar.....	14
<b>Çizelge 2.5:</b> Plastik ambalaj materyallerinden geçen kontaminantlar.....	15
<b>Çizelge 2.6:</b> Gıda ambalajlarında bulunan bazı olası migrantların yasal limitleri....	18
<b>Çizelge 2.7:</b> Gıda türlerine göre teneke kutulardan BPA migrasyonu.....	30
<b>Çizelge 2.8:</b> Fransa verileri ve AFSA verilerine göre farklı gıda ürünlerine BPA migrasyon seviyesi.....	31
<b>Çizelge 2.9:</b> Farklı epoksi kaplamalı teneke kutulardan BPA migrasyonu .....	32
<b>Çizelge 2.10:</b> Polikarbonat ambalajlardan BPA migrasyonu.....	33
<b>Çizelge 2.11:</b> Farklı ambalajlarla ambalajlanan gıda ürünlerine BPA migrasyonu..	33
<b>Çizelge 3.1:</b> BP ve seçilen diğer 17 BP türevinin ve iki iç standardın fiziko-kimyasal bilgileri.....	35
<b>Çizelge 3.2:</b> Analizlenen ürünler ve ambalaj materyalleri.....	37
<b>Çizelge 3.3:</b> Geri dönüşüm ve virjin kağıt-kartonların özellikleri.....	38
<b>Çizelge 3.4:</b> GC-MS Metodu çalışma şartları.....	40
<b>Çizelge 3.5:</b> BPA ve BADGE'nin GC-MS ile belirlenmesi için kullanılan alıkonma süreleri ve karakteristik iyonları.....	41
<b>Çizelge 3.6:</b> BP ve diğer 17 BP türevinin GC-MS ile belirlenmesi için kullanılan alıkonma süreleri ve karakteristik iyonları.....	42
<b>Çizelge 3.7:</b> Benzofenon ve türevlerinin Tespiti için kullanılan GC-MS metodu Çalışma Şartları.....	43
<b>Çizelge 4.1:</b> BPA, BADGE, BP ve diğer 17 BP türevinin lineer aralığı ve lineer regresyon eşitlikleri.....	46
<b>Çizelge 4.2:</b> GC-MS metodu ile standart BP ve diğer 17 BP türevinin geri kazanım değerleri.....	47
<b>Çizelge 4.3:</b> GC-MS Metodunun Tespit Etme Limiti (LOD) ve Tayin Etme Limiti (LOQ) Değerleri.....	49
<b>Çizelge 4.4:</b> Alıkonma süresindeki (RT) ve Alan miktarlarındaki değişimlerin ortalama değerleri ve bunların nispi standart sapmaları (%RSD).....	50
<b>Çizelge 4.5:</b> Türkiye'de satışa sunulan bazı gıda ürünlerine BPA migrasyon seviyesi değerleri.....	53
<b>Çizelge 4.6:</b> TENAX Gıda Benzeri kullanılarak 40°C'de 10 gün bekletilen test örneklerinin spesifik migrasyon düzeyleri (mg/kg).....	56





## ŞEKİL LİSTESİ

### Sayfa

Şekil 2.1 : Genel migrasyon, sorbsiyon ve permeasyon davranışları.....	6
Şekil 2.2 : Benzofenonun moleküler yapısı.....	23
Şekil 2.3 : Bisfenol A diglisidil eterin moleküler yapısı.....	24
Şekil 2.4 : Bisfenol A'nın moleküler Yapısı.....	25
Şekil 3.1 : 7897A Headspace Sampler GC-MS sistemi.....	41
Şekil 4.1 : Bisfenol A'nın GC-MS Kromatogramı.....	51
Şekil 4.2 : Gıda ürünlerinde oda sıcaklığında (24°C) ilk gün ve 30. gün sonunda ölçülen BPA migrasyon değerleri.....	54
Şekil 4.3: Benzofenon ve diğer 17 türevi maddenin standartlarının (1 mgL <sup>-1</sup> ) GC-MS Kromatogramı.....	55



## **TÜRKİYE’DE SATIŞA SUNULAN BAZI GIDALARDA AMBALAJ MATERYALLERİNDEN MİGRASYONUN ÖLÇÜLMESİ**

### **ÖZET**

Gıda alanında ambalaj materyalleri, gıdayı depolama ve taşıma aşamalarında, mikrobiyal, fiziksel ve kimyasal kontaminasyondan korumak amacıyla kullanılmaktadır ve bu nedenle gıda üretiminde zorunlu bir unsur olarak rol almaktadır. Fakat çoğu materyal inert olmadığından ambalaj materyali ile ürün arasında etkileşim olabilmektedir.

‘Migrasyon’ kavramı genellikle, ambalaj materyali ile gıda bileşenleri arasındaki etkileşimden oldukça etkilenebilen bir difüzyon işlemi olarak tanımlanır. Plastik bileşenlerin ya da katkılarının gıdalarda bulunması, eğer doğru bir biçimde kontrolü sağlanmazsa, gıdanın organoleptik özelliklerini etkileyebilir ve seviyeleri yasal ve toksikolojik limit değerlerini aşarsa endokrin bozucu etki oluşturabilirler.

Yasal Direktif 89/109/EEC tüm gıda işe temas eden maddeleri kapsayan, insan sağlığına zararlı olan tehlikeli maddelerin ambalajadan gıdaya geçmemesi gerektiğini belirtmektedir. Özellikle plastik gıdalar için plastiklerin üretiminde kullanılabilecek monomer ve katkıların tam miktarını ve türünü belirten spesifik düzenlemeler vardır. (2002/72/EU ve tebliğin 5 adet değişikliği).

Birçok plastikleştirici ve katkılar Endokrin Bozucu olarak sayılmaktadır (EDs), üreme sistemi üzerinde etki gösterebilmekte ya da kanserojen olarak rol oynamaktadır. Bu kimyasallardan bazıları fitalat esterleri, alkilfenoller (APs), bisfenol A olarak bilinen 2,2-bis(4- hidroksifenil) propan ve türevleri (bisfenol A diglisidil eter) ve di(2-etilhekzi) adipat’dır (DEHA). Bisfenol A (BPA) ve nonilfenol gibi endokrin sistemini bozucu etki gösteren bileşenlerin migrasyonu, kronik rahatsızlıklara sebep olmaktadır. Bu nedenle, kullanılacak ambalaj materyallerinin de gıda gibi güvenli olması gerekmektedir.

Çalışmamızda incelediğimiz ‘Migrasyon’ kavramı, ambalajdaki düşük molekül ağırlıklı bileşenlerin gıda maddesine kontaminasyonu olarak tanımlanmaktadır. Literatürde ambalaj materyalleri ve ambalaj materyallerinden gıdalara migrasyon hakkında yapılmış çalışmalar incelenerek ambalaj için yaygın olarak kullanılan materyallerin özellikleri, bu materyallerden gıdaya migre olan bileşenler ve migrasyonu etkileyen faktörler belirlenmiştir. Ayrıca, literatürde çeşitli gıdalardaki çeşirli ambalaj materyallerinden kaynaklanan migrasyonu belirlemek için yapılan deneysel çalışmalar da araştırmaları desteklemek amaçlı incelenerek sonuçlarına bu çalışmada yer verilmiştir.

Türkiye’de satışa sunulan daha çok ülkemize ait olan ürünlere ait verilere literatür araştırmasında rastlanmamıştır. Çalışmamızda Türkiye’de satışa sunulan

bazı gıda maddelerine plastik ve metal bazlı ambalajlarından geçen BPA ve BADGE miktarları GC-MS sistemi kullanılarak test edilmiş ve miktar olarak belirlenmiştir. Gıda ambalajlama endüstrisinde özellikle kağıt ve karton gibi ambalajlarda benzofenon mürekkep ve lakların UV ışını ile kurutulması amacıyla foto-başlatıcı olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Spesifik migrasyon çalışmaları BP'nin kağıt ve karton ambalajdan kuru gıdalara yada kuru gıda benzeri tozlara geçebildiğini göstermiştir. Uçuculuğundan dolayı eğer yeterli bir bariyer mevcut değilse BP'nin gıdalara migrasyonu gerçekleşebilmektedir. Bu nedenle çeşitli geri dönüşüm ürünü ve virjin kağıt-karton ambalaj materyalleri piyasadaki sağlayıcı firmalardan temin edilerek bu ambalaj materyallerinden BP ve diğer 17 türevinin gıda benzerlerine migrasyon düzeyi bu çalışma ile ilk kez incelenmiş ve GC-MS sistemi kullanılarak miktarsal olarak tespit edilmiştir.

Çalışma sonucuna göre, tanımlanan GC-MS metotları plastik ve metal bazlı ambalaj materyallerinden BPA ve BADGE gibi kimyasal maddelerin, virjin kağıt ve geri dönüşüm ürünü olan karton ambalajlarından BP ve türevleri gibi kimyasal maddelerin miktarsal olarak tayin edilebilmesine olanak sağlamaktadır. Metotlar doğrulama parametreleri bakımından değerlendirildiğinde iyi sonuçlar elde edilmiştir. Böylece, metotlar gıda ambalajlarından bu maddelerin analiz edilebilmesi için başarılı bir şekilde kullanılabilir.

Test edilen ürünlerden herhangi biri Bisphenol A içeriği açısından 0,6 mg/kg olan yasal limiti aşmamıştır. En yüksek düzeyde BPA migrasyonu daha uzun süre marketlerde bekletilmiş olan tavuk konservesi ürününde 0,32 mg/kg düzeyinde belirlenmiştir. Tavuk döner, nugget, ice tea, gazoz ve su örneklerinde herhangi bir BPA migrasyonu belirlenmemiştir. Diğer 11 üründe de belli düzeylerde BPA migrasyonu gözlenmesine rağmen spesifik maksimum migrasyon limiti değerinin oldukça altında kalmıştır. Ürünlerde herhangi bir BADGE migrasyonu belirlenmemiştir. Süre migrasyonu etkileyen bir faktör olarak göz önünde bulundurulduğundan 1 ay süre ile depolanan aynı ürünlerde yapılan migrasyon testi sonucunda ciddi bir artış meydana gelmemiştir.

Benzofenon ve diğer 17 türevinin migrasyon düzeyini belirlemek amacıyla yapılan testler sonucunda 11 adet ambalaj materyalinden 7 tanesinin (geri dönüşüm ürünleri) benzofenon içerdiği ve yasal limit olan 0,6 mg/kg migrasyon seviyesini aştığı görülmüştür. Tüm geri dönüşüm ürünü ambalaj materyallerinin 1,41 mg/kg ile 10,83 mg/kg arasında BP ile migre olduğu görülmüştür. 1-Hidroksihegzil fenil keton ise sadece bir örnekte tespit edilmiştir. 4 örnekte ise tespit edilebilir düzeyde 4-Metilbenzofenon bulunmuş ve migrasyon düzeyi 0,24 mg/kg ile 0,47 mg/kg arasında değişmektedir. Virjin kağıt örneklerinde Metil-2-benzoilbenzoat tespit edilen tek BP türevidir. 2,2-Dimetoksi-2-fenilasetofenon ise iki adet ambalaj örneğinde tespit edilmiştir. Diğer BP türevlerine çalışılan ambalaj materyali örneklerinde rastlanmamıştır.

## **MEASUREMENT OF MIGRATION FROM PACKAGING MATERIALS INTO SOME FOODS LAUNCHED IN TURKEY**

### **SUMMARY**

Packaging plays an important role to provide quality and safety of food by protecting it from physical, chemical, and microbiological risks. However, packaging material can be endanger for human health itself. Therefore, packaging has become an essential part in food industry. Significant growth has been seen in food packaging development because of the increase in demand of food industry in the past decades. Many types of additives (antioxidants, plasticiser, stabilizers, lubricants,) have been used and developed to obtain better packaging materials performance during processing or in usage. Nevertheless concern about the packaging materials and additives has increased recently due to the risk of migration of these substances from packaging materials to food.

The packaging materials contact with food materials to comply with existing regulation, such as the regulation (EC) No. 1935/2004 which indicates the law on chemical migration from all materials and articles in contact with food and equivalent FDA requirements in the USA. Council Directive 89/109/EEC that covers all food contact materials, indicates hazardous substances for human health must not be transferred from the packaging into food. There are some specific regulation, especially for plastics (2002/72/EU and its 5 amendments), which indicates the exact amounts and types of additives which can be used for production of plastics. Additionally, limitations about some addivites are defined in the positive lists in these regulations.

Both plastic and additives can migrate from the packaging to the food or beverage over time as a result of an increase in temperature or mechanical stress. The presence of plastic components or additives in food, if not properly controlled, can affect the organoleptic properties of food and produce an endocrine disrupting effects (Wagner and Oehlmann, 2009) if the levels exceed the legislated or toxicological values. Many plasticizers and additives are considered as Endocrine Distruptors (EDs), and show activity on the reproductive system or act as carcinogens. Some of these chemicals are phthalate esters, alkylphenols (APs), 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propane, (Bisphenol A or BPA).

In this study, 'migration' term can be described as contamination of low molecular weight compounds into foods from packaging materials. The properties of packaging materials of common packaging materials and compounds migrated into food from this materials, and factors affecting migration were determined by investigating packaging materials and studies about migration to foods from packaging materials in the literature. Moreover, experimental studies about migration of several chemicals from several packaging materials vere investigated from the literature to

determine migration levels and results of these laboratory studies reported in this study.

There is absence of data about migration from packaging materials to foods mostly produced and consumed in Turkey. In this study, migration levels of BPA and BADGE from plastic and can coated packaging to some foods marketed in Turkey were analysed by GC-MS system and quantitative results were determined.

BP and its derivatives are photo-initiators that are generally used to cure ink on cardboards. Traditionally, inks were cured thermally and their formulations included organic solvents, which then had to be eliminated with a drying process step. PIs such as BP are not completely used up or removed during or after the printing process. Even though the inks and lacquers are applied to the outside of the packaging material, low molecular weight substances like BP can permeate through the rather open structure of cardboard and subsequently can migrate foodstuffs by mass transference packaged in these materials. For this reason, a rapid method has developed for the qualitative and quantitative determination of migration of BP and 17 derivatives of benzophenone, which compounds will be all together investigated first time to be determined in quantitative amounts, in packaging from paper and cardboard packaging materials to food simulants by using GC-MS and to determine migration level in food simulants from selected packaging materials. For this purpose, 11 samples of paper and cardboard (7 of recycled cardboard and 4 virgin paper) were purchased from local paperboard or cardboard suppliers and retail markets in Turkey.

Good results were obtained with regard to method validation evaluation parameters. The devised GC-MS methods enabled quantitative determination of both BPA and BADGE from plastic and metal based food packaging materials, and BP and derivatives from paper and recycled cardboard packaging materials. Thus, methods can be successfully used for the determination of migration of those compounds from packaging materials to foods or food simulants.

According to results of present study, BPA migration level into 16 different food products which have been launched in Turkey were lower than specific limit that is 0,6 mg/kg. The highest BPA migration amount was determined for canned chicken product at the level of 0,32 mg/kg. No BPA migration determined for the chicken döner, nugget, ice tea, soda water and drinking water samples. Moreover no BADGE determined or observed in all these products.

Benzophenone was detected in 7 of the 11 packaging samples analyzed. All the recycled cardboard packaging samples found migrated exceeding the SML 0,6 mg/kg. Migration level of BP in these samples were ranged from 1,41 mg/kg to 10,83 mg/kg. BP was the most abundant UV-initiator found in this survey was determined in quantitative levels in seven samples, whereas 1-Hydrocyclohexyl phenyl ketone was found in only one sample. measurable levels of 4-Methylbenzophenone were found in four samples, RP3; RP5, RP6 and RP7, where the levels of the compound were 0,47, 0,34, 0,24 and 0,47 mg/kg, respectively. However, migration levels of 4-Methylbenzophenone were under the recommendations limit of EFSA which is a SML of 0,6 mg/kg.

Methyl-2-benzoylbenzoate was determined in two samples, one virgin and one recycled sample at the levels of 0,40 and 1,41 mg/kg respectively. This chemical was the only BP derivative found in virgin paper sample. 2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenone was also found in two samples at the levels of 3,58 and 0,22

mg/kg for the RP1 and RP7 samples, respectively. Other derivatives studied here were not found in measurable levels from recycled and virgin paper materials.

The results of the BP and other derivatives determination in different type of paper and cardboard packaging materials showed that the higher content was always in the recycled packaging. More than half the samples contained BP, four of samples contained 4-Methylbenzophenone, two of samples contained 2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenone and one of the samples contained 1-Hydrocyclohexyl phenyl ketone. Result of the study showed that, seven (63%) of the 11 food packaging materials tested exceeded the SML of 0.6 mg/kg.

The ability of the photo-initiator (used in the printing process) to migrate through the vapor phase should be considered in a risk evaluation together with the right choice of a primary packaging to assure the correct protection in packaged food. It is the responsibility of the total production line, including the food industry and suppliers, to select the correct photo-initiators for curing of inks and epoxy coatings for lacquering agent in canned products packaging.





## 1. GİRİŞ

Gıda alanında ambalaj materyalleri, gıdayı depolama ve taşıma aşamalarında, mikrobiyal, fiziksel ve kimyasal kontaminasyondan korumak amacıyla kullanılmaktadır (Sablani ve Rahman, 2007) ve bu nedenle gıda üretiminde zorunlu bir unsur olarak rol almaktadır (Ionis ve ark, 2004). Gıda ambalajlama gıdaları farklı sıcaklıklarda depolamak için, ürünlerin raf ömrünü uzatmak için ve bu ürünlerin kalitesini değiştirecek ya da azaltacak hava, ışık gibi çeşitli doğal faktörlerden korumak için önemli bir yoldur (Fasano ve diğ, 2012). Fakat çoğu materyal inert olmadığından ambalaj materyali ile ürün arasında etkileşim olabilmektedir (Sablani ve Rahman, 2007).

Uygun ambalajlama tüketicilere kolaylık sağlamış olsa da çevre ve sağlık konularında endişe uyandıran bazı tartışmalara konu olmuştur. Sağlıkla ilgili tüketicilerin artan farkındalığından dolayı gıda ambalaj materyallerinden gıdalara bazı maddelerin migrasyonunun önemi bilimsel ve yasal çevrelerin ilgisini çekmiştir. (Fasano ve diğ, 2012)

Gıda ambalajlamada kullanılan tüm materyaller arasında, plastikler birincil gıda ambalajlama için güvenli ve kolay bir uygulama olarak ortaya çıkmıştır. Gıda sektöründeki kendine özgü özellikleri ve uygulamalarıyla polikarbonat, yüksek ve düşük yoğunluklu polietilen, sitre, polipropilen gibi farklı tipte plastikler vardır, Bu plastikler esneklik, bükülebilirlik, renk, direnç ve dayanıklılık gibi özelliklerinin iyileştirilmesi ve geliştirilmesi için çeşitli polimer ve katkıları kullanılarak üretilmektedir. Hem plastik hem de yapısında bulunan katkıları sıcaklık ve mekanik basınç artışından dolayı dolaylı bir süre sonra gıda ambalajından gıdalara ve içeceklere migrasyon olabilmektedir. ‘Migrasyon’ kavramı genellikle, ambalaj materyali ile gıda bileşenleri arasındaki etkileşimden oldukça etkilenebilen bir difüzyon işlemi olarak tanımlanır (Ionis ve ark, 2004). Plastik bileşenlerin ya da katkılarının gıdalarda bulunması, eğer doğru bir biçimde kontrolü sağlanmazsa,

gıdanın organoleptik özelliklerini etkileyebilir ve seviyeleri yasal ve toksikolojik limit değerlerini aşarsa endokrin bozucu etki oluşturabilirler (Wagner & Oehlmann, 2009).

Gıda maddeleriyle temasta olan ambalaj materyalleri (EC) No. 1935/2004 gibi Amerika'da gıda ve benzerleriyle temasta olan tüm materyallerden kaynaklanan migrasyonla ilgili yasal düzenlemeleri belirten direktif ile uyumlu olmalıdır. Yasal Direktif 89/109/EEC tüm gıda ile temas eden maddeleri kapsayan, insan sağlığına zararlı olan tehlikeli maddelerin ambalajdan gıdaya geçmemesi gerektiğini belirtmektedir. Özellikle plastik gıdalar için plastiklerin üretiminde kullanılabilecek monomer ve katkıların tam miktarını ve türünü belirten spesifik düzenlemeler vardır. (2002/72/EU ve tebliğin 5 adet değişikliği). Buna ilave olarak, bazı katkılara ait sınırlamalar bu regülasyonların pozitif listesinde belirlenmiştir (WPO, 2009).

Birçok plastikleştirici ve katkıları Endokrin Bozucu olarak sayılmaktadır (EDs), üreme sistemi üzerinde etki gösterebilmekte ya da kanserojen olarak rol oynamaktadır. Bu kimyasallardan bazıları fitalat esterleri, alkilfenoller (APs), bisfenol A olarak bilinen 2,2-bis(4- hydroxyphenyl) propan ve türevleri ve di(2-ethylhexyl) adipate'dır (DEHA). Birçok kullanımı içerisinde, BPA'dan daha çok polikarbonat plastik üretiminde ve teneke kutular, oyuncaklar, mikrodalga ısıtmaya elverişli kaplar ve su boruları üretiminde kullanılan epoksi reçinelerin üretiminde yararlanılmaktadır. Isı ve asidik veya bazik gıdalarla etkileşim, metal kutular yada polikarbonat şişelerdeki sterilizasyon işleminde olduğu gibi, polikarbonat ve epoksi reçinelerindeki BPA molekülleriyle olan ester bağlarının hidrolizini artırır ve gıdalara migrasyonuna neden olur (Vom Saal ve Hughes, 2005).

Günümüzde, gıda ambalajlarından geçmekte olan endokrin sistemine zarar veren bileşenler (EDCs) endişe kaynağı olmuştur. Çok düşük konsantrasyonlarda bile bu bileşenlere sürekli maruz kalınması ciddi bir toksik etki yaratmaktadır (Muncke, 2009). Bisfenol A ve nonilfenol gibi endokrin sistemini bozucu etki gösteren bileşenlerin migrasyonu, kronik rahatsızlıklara sebep olmaktadır. Bu nedenle, kullanılacak ambalaj materyallerinin de gıda gibi güvenli olması gerekmektedir (Cooper ve diğ., 2011). Vandenberg ve ark. (2007) BPA'ya maruz kalmayı yeniden değerlendirmiş ve potansiyel maruz kalma kaynaklarının özellikle teneke kutularda depolanan gıdalardan ya da içme sularından ileri geldiğini belirtmişlerdir (Fasano ve diğ., 2012).

Gıda ambalajlama endüstrisinde özellikle kağıt ve karton gibi ambalajlarda benzofenon mürekkep ve lakların UV ışını ile kuürlenmesi amacıyla foto-başlatıcı olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Van Hoeck E. ve diğ. 2010; Sagritini G. ve diğ. 2006). Geleneksel olarak, mürekkepler ısı ile kurutulur ve bunların formülasyonları organik çözücüler içermektedir, bu çözücüler daha sonra bir kurutma işlemi ile uzaklaştırılmak zorundadır. BP gibi foto-başlatıcılar tam olarak ortadan kaldırılamaz veya baskı işlemi sırasında ya da sonrasında uzaklaştırılmazlar (Van Hoeck E. ve diğ., 2010). Eğer geri dönüşüm işlemi bu gibi maddeleri geri dönüşümü yapılan ambalajlardan tam olarak uzaklaştırılmazsa, BP ve türevleri geri dönüşüm kağıt ve karton materyalinde bulunabilir (Song Y.S ve diğ. 2000). Bunun dışında, BP ve herhangi bir türevini içeren mürekkeplerle baskı yapılmamış olmasa bile geri dönüşüm ambalaj malzemesinde bu gibi maddeler kalmış olabilir (Song Y.S ve diğ 2000; Van Hoeck E. ve diğ., 2010). Spesifik migrasyon çalışmaları BP'nin kağıt ve karton ambalajdan kuru gıdalara yada kuru gıda benzeri tozlara (Jickells, S.M. ve diğ., 2005) geçebildiğini göstermiştir. Uçuculuğundan dolayı eğer yeterli bir bariyer mevcut değilse BP'nin gıdalara migrasyonu gerçekleşebilmektedir (Song Y.S ve diğ., 2000; Pastorelli S. ve diğ., 200; Triantafyllou V.I ve diğ. 2007).

## 1.1 Tezin Amacı

Bu çalışmada incelenen '*Migrasyon*' kavramı, ambalajdaki düşük molekül ağırlıklı bileşenlerin gıda maddesine kontaminasyonu olarak tanımlanmaktadır (Sablani ve Rahman, 2007). Migrasyonun sağlık riski oluşturması sebebiyle bu konuda çok sayıda regülasyon bulunmakta, bir çok kimyasal maddenin gıdada bulunma miktarı limitlerle sınırlandırılmaktadır.

Literatürde ambalaj materyalleri ve ambalaj materyallerinden gıdalara migrasyon hakkında yapılmış çalışmalar incelenerek ambalaj için yaygın olarak kullanılan materyallerin özellikleri, bu materyallerden gıdaya migrasyonu ogerçekleşen bileşenler ve migrasyonu etkileyen faktörler belirlenmiştir. Ancak daha çok Türkiye'de üretilip tüketilmekte olan ürünlere ait migrasyon miktarı verilerine literatür araştırmasında rastlanmamıştır. Literatürde çeşitli gıdalarda çeşitli ambalaj materyallerinden kaynaklanan migrasyonu belirlemek için yapılan deneysel çalışmalar da araştırmaları desteklemek amaçlı incelenmiştir.

Bu alışmada Türkiye’de satışa sunulan bazı gıda maddelerinde plastik, metal ve kağıt bazlı ambalaj materyallerinden geçen BPA, BADGE gibi kimyasal maddelerin migrasyonu ölçülmüş ve miktarsal olarak tespit edilmiştir. Depolamaya bağlı olarak bu gıdalarda meydana gelen migrasyon miktarındaki değişim de incelenmiştir.

Ayrıca, literatürde baskı mürekkeplerinin geri dönüşüm kağıtlarından tespit edildiği belirtildiğinden (Triantafyllou ve ark., 2002) kağıt bazlı ambalaj materyallerinden mürekkeplerin UV ile krlenmesi amacıyla kullanılan benzofenon ve türevleri gibi foto-başlatıcı olarak bilinen kimyasal maddelerin gıdalara migrasyonu incelenmiş ve miktar olarak tespit edilmiştir. Bu testler için gıda benzeri TENAX kullanılmıştır.

## **2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI**

### **2.1 Migrasyon**

Gıda ambalajı; ambalaj materyali ve gıdanın özellikleri, ambalajlama ve depolama sıcaklığı, UV ışığına maruz kalma ve ürünün depolama süresi gibi koşullara bağlı olarak gıda ile etkileşebilmektedir. Bu etkileşim, migrasyon olarak bilinen ve gıda ile etkileşim halinde bulunan ambalaj materyalinden gıdalara doğru gerçekleşen bulaşmalara neden olmaktadır (Muncke, 2009).

Gıda ile temas halindeki tüm ambalaj materyalleri, değişen oranlarda da olsa gıda ile tek veya çift yönlü olarak etkileşmektedir. Yani, bir yandan ambalaj materyalinden gıdalara, ambalaj katkıları ve ambalajların yapısında bulunan diğer bileşenlerden migrasyon meydana gelirken aynı zamanda gıda maddesinden ambalaj materyaline de migrasyon olabilmektedir. Bu etkileşim, gıda kalitesini, görünüşünü ve raf ömrünü etkileyen önemli faktörlerden biridir. Olabilecek herhangi bir etkileşim, ambalaj materyalinin etkinliğinin azalmasına ve ambalajın geçirgenliğini etkileyerek oksidasyon ve aroma geçişi gibi reaksiyonların hızlanmasına neden olmaktadır. Bu da ürünün kabul edilebilirliği ve kalitesi üzerinde negatif bir etki yaratabilmektedir. Ayrıca bu etkileşim, migrasyon riskini de arttırmaktadır (Meiron ve Saguy, 2007).

Migrasyonla ilgili endişeler, gıda güvenliğinin sağlanması için gıda ambalajlanmasının katı yasalarla düzenlenmesini gerektirmiştir (Krochta, 2007). Avrupa Komisyonu (EC), ambalaj materyali üretiminde kullanılan binlerce monomer ve katkı maddelerini potansiyel kontaminant olarak listelemiş olup, belli sayıda analiz metodu belirlemiştir (Heckman, 2005; Sablani ve Rahman, 2007).

### **2.2 Gıda Maddesi ve Ambalaj Materyali Arasındaki Etkileşimler**

Gıda maddesi, ambalaj materyali ve çevre arasında oluşan çeşitli etkileşimler mevcuttur. Migrasyon, sorpsiyon ve permasyon bu etkileşimlerden başlıca



bağlı değildir ve bu rastgele migrasyon olarak adlandırılır. 3. tipte ise migrasyon gıdayla temas ile kontrol edilir, gıda ve gıda ambalajı arasındaki etkileşimden dolayı migrasyon sürekli olarak değiştiği anlamına gelmektedir ve bu 'katıdan özütlenme' (leaching) olarak adlandırılır (Gnanasekharan, 1997; Aurela, 2001).

Gıda ambalaj materyalinden gıdaya kütle transferi gıda üzerinde bozucu etkilere sahip olabilir. Ambalajdaki toksik bileşenler gıda güvenliği açısından ciddi bir risk taşımaktadır. Benzer şekilde, belli maddelerin migrasyonu gıdalarda duyuşsal kayıplara da neden olmaktadır. Aşağıda belirtilen hususlar migrasyon risk ve kontrol mekanizmasının anlaşılabilmesi için göz önünde bulundurulmalıdır (Lau ve Wong, 2000).

- Gıda ile temas eden ambalaj materyalinde bulunan olası migrantların belirlenmesi ve bunların olası toksikolojik verilerine ulaşmak,
- Gıda ile temas eden ambalaj materyalinde bulunan katkı maddesi, monomerler v.b gibi maddelerin miktarının ve gıdadaki migrasyon seviyesinin belirlenmesi,
- Kontaminanların gıdaya migrasyonunu etkileyen faktörlerin belirlenmesi,
- Gıda ambalaj materyalinden kaynaklanan kontaminantların maksimum vücuda alım seviyesinin belirlenmesi ve sağlık riskinin tahminlenmesi.

Gıda ile temas eden gıda dışı ürünler sürekli iç içe olduğumuz ürünlerdir. Avrupa Birliği ülkelerinde yaygın olarak analizleri yapılan bileşikler aşağıda verilmiştir;

- Kağıt ve karton malzemelerden yapılmış ve gıda ile temas eden malzemelerde formaldehit,
- Plastiklerden üretilmiş gıda ile temas eden malzemelerde ftalat ve aromatik amin bileşikleri (streç filmler, oyuncaklar, plastik mutfak eşyaları),
- Konserve kutuların içeriğinde kullanılan BADGE,
- Polikarbonat şişelerde Bisfenol A,
- Melamin içeren plastiklerde melamin,
- Seramik malzemelerde kurşun ve kadmiyum analizleri,
- Kavonoz kapaklarında ESBO (Epoxidized soybean oil) bileşikleridir.

Bu bileşiklerin bir çoğu ya üretilen ambalaj malzemelerinde olmamalı ya da sağlığa zararlı olabilecek miktarlarını gıda ve gıda maddelerine transfer etmemelidir. Yine ambalaj malzemelerinin tanıtımı için kullanılan boyalar ve mürekkepler de mercek

altına alınmıştır. Ayrıca gıda ile temas eden gıda dışı malzemelerde ağır metal analizleri de önemli bir konudur (Karen ve diğ., 2007).

Ambalaj maddelerinden gıdalara geçmekte olan alkil fenol (APs), fitalat (PAEs), 2,2-bis (4-hidroksifenil) propan (BPA) ve di (2-etilhekzil) adipat (DEHA) gibi ambalaj bileşenleri ve katkıları, belirtildiği gibi insan sağlığı açısından risk oluşturmaktadır. Bu bileşenlerin bazı sık tüketilen gıdaların (et ve ton balığı konserveleri, marmelat kapları, yoğurt ambalajları, vs.) ambalajlarında bulunan miktarları, migrasyon testleri ile belirlenebilmektedir (Fasano ve diğ., 2012).

### **2.3 Matematiksel Modelleme (Migrasyon Modellemesi)**

Matematiksel modeller gerçek işlemin deneysel çalışmasının yerine uygun bir şekilde geçebilmektedir ve uygulamalı durumların fiziksel işlemleri hakkında fikir verir. Gıda ambalajından gıda benzerlerine kontaminantlar ve katkıların kütle transferini gösteren modeller üreticiler ve yasal düzenleyiciler için önemli araçlardır. Migrasyon modellemesi yıllardır çalışılmakta ve pahallı ve uzun zaman alan migrasyon testlerinin sayısını azaltmak amacıyla hala gelişim sürecindedir. Bunun dışında, araştırmacılar tarafından çalışılan matematiksel modellemeler, migrantların risk değerlendirmesiyle ilgili yasal düzenlemeleri güçlendirmek için bu kurumlara bilgi sağlar. Bununla birlikte, migrasyon işleminin daha iyi bir şekilde anlaşılması gıda ambalaj materyallerinden gıdalara kimyasal madde migrasyonunun sınırlandırılmasında ve kontrolünde oldukça katkı sağlayacaktır (Helmroth ve ark. 2002; Aulera, 2001).

Kimyasal maddelerin migrasyonu hem kinetik hem de termodinamik kontrole dayalı bir difüzyon işlemidir ve *Fick Kanunu*'ndan difüzyon matematiği ile açıklanabilmektedir. Matematiksel eşitlik difüzyon mekanizmasını süre, sıcaklık, materyalin kalınlığı, materyaldeki kimyasalların miktarı, yayılma ve dağılma katsayılarının bir fonksiyonu olarak açıklamaktadır. Termodinamik faktörler (çözünürlük, yayılma katsayısı) migrantın denge dağılımını gösterir. Kinetik faktörler (difüzyon katsayısı) migrasyon hızı hakkında bilgi verir ve bu faktörler migrasyonun ne hızda olduğunu göstermektedir. Örneğin, migrant gıdaya ambalaj materyalinden daha fazla eğilim gösterse de migrasyon düşük bir hızda gerçekleşebilir. Bu nedenele, yeterli süre sonunda, gıdaya fazlasıyla geçmiş olacaktır.



Bunun dışında, eğer migrant gıda içerisinde düşük çözünürlüğe sahipse, raf ömrü çok uzun olsa da migrasyon düşük seviyede kalabilir (Castle, 2007).

Plastik materyaller için modelleme çalışmaları polyoefindeki katkıların difüzyon sabiti ile ilgili verilerini kullanmakta ve yayılma katsayısını baz olarak almaktadır. Benzer yaklaşımlar son yıllarda lifli materyaller, plastik kaplamalı kağıt gibi fonksiyonel bariyer çalışmaları için de kullanılmaktadır (Aulera, 2001).

Lif bazlı materyallerin migrasyon mekanizması plastiklerdeki migrasyon sisteminden biraz daha farklıdır, çünkü kağıt ve kartonlar heterojendir selüloz liflerden oluşan açık ve gözenekli yapılardan ve hava gözeneklerinden oluşmaktadırlar. Bu endenle kağıttan migrasyon, migrantın lif üzerindeki absorpsiyon ve desorpsiyonu ve gözenekler üzeriinden difüzyon ve lif boyuca madde transferinden oluşmaktadır. Ancak plastikler kağıt kartonlara nazaran daha homojen yapıdadırlar ve kütle transferi plastik materyal boyunca stabil bir şekilde gerçekleşir. Lif bazlı materyallerin tahmini migrasyonu için homojen olamayan yapısından kaynaklanan kısıtlamalardan dolayı çok az çalışma bulunmaktadır (Pocaz, 2011).

#### **2.4 Migrasyonu Etkileyen Faktörler**

"Kimyasal migrasyon kavramı belirli koşullar altında ambalaj malzemesinin üretiminde kullanılan kimyasal maddelerin temasta bulunduğu gıda maddesi ile etkileşerek gıdaya geçmesi yada transferi olarak tanımlanır. Belirli koşullar ile sözü edilen durum aslında migrasyonu etkileyen faktörler ya da parametreler olarak bilinir. Gıda ile temas eden materyallerden gıdaya migrasyon hızını ve oranını etkileyen bir çok parametre mevcuttur. Bu parametreler şu şekilde özetlenebilir (Pocaz ve ark.2011; Barnes ve ark. 2007, Karen ve diğ, 2007) :

- Ambalaj materyallerinin doğrudan yada dolaylı olarak gıda ile teması
- Gıda ile temas eden materyalin özelliği (plastikler için şu gibi özellikler: kalınlık, geçirgenlik v.b)
- Migrantın kimyasal özelliği (buhar basıncı, polarlık, moleküler büyüklüğü ve yapısı, v.b.)
- Ambalaj maddesindeki migrantın başlangıç konsantrasyonu
- Temas süresi ve sıcaklığı
- Ambalaj materyali ile temas eden bileşenler (gıda yada uyarıcılar).

Migrasyonu etkileyen önemli bir parametrelerden biri gıda ile ambalajı arasındaki herhangi bir temasın doğası ve süresinin uzunluğudur. Gıdanın fiziksel özellikleri, gıda ile temas eden ambalajın boyutu ve şekli kritik parametrelerdir. Eğer gıda ile temas eden yüzey alanı fazlaysa migrasyon artar (Örneğin: 28 cm<sup>2</sup> ambalaj materyaliyle temas eden 7 g gıda maddesi ( 4000 cm<sup>2</sup>/kg)) (Barnes ve ark., 2007).

Ambalaj materyali ile temas eden gıdanın yapısı ambalaj materyali ile olan uyumsuzluğu ve çözünürlüklerinden dolayı diğer bir önemli faktördür. Gıda ve ambalaj materyali arasındaki bu uyumsuzluk kimyasal maddelerin hızlanarak serbest kalmasıyla sonuçlanabilecek güçlü bir etkileşime neden olabilir. Örneğin; ambalajlamada plastik materyal ile gıdadaki yağlar etkileşim gösterir ve plastiklerin kabarması sonucu plastikten kimyasalların gıdaya geçişine neden olur (difüzyon hızı kabarma ile artar). Bu nedenle, gıda tipi ve ambalaj materyalinde doğru kombinasyona karar vermek oldukça önemlidir.

Başka bir ifade ile gıdanın içeriği ambalajın yapısını bozabileceği için ambalajın yapısında bulunan kimyasallar gıdaya geçebilmektedir. Gıda maddeleri ambalajı oluşturan kimyasalların çözünürlüğünü de tayin etmektedir. Bu durum aynı zamanda oluşabilecek migrasyonun büyüklüğünü de etkilememtedir. Örneğin asidik özellikteki bir gıda maddesi eğer ambalajın içeriğindeki bir maddeyi çözümlüyorsa bu ambalaj maddesi gıdaya uygun değildir. Yine kimyasal boyar madde içeren bir ambalaj malzemesi yağda çözünüyorsa ve rengini veriyorsa böyle bir malzeme yağlı ürünlerin ambalajlarında kullanılmamalıdır (Karen ve diğ., 2007). Bunun dışında, ambalaj maddesindeki kimyasalların gıda içerisindeki çözünürlükleri migrasyon üzerinde oldukça etkilidir. Çizelge 2.1’de gösterildiği gibi, gıdalar sulu, asidik, alkollü, yağlı ve kuru olmak üzere 5 gruba ayrılmışlardır.

**Çizelge 2.1** : Farklı gıda kategorileri için uyumluluk gösteren maddelerin türleri (Barnes ve ark. 2007).

Temas Halindeki Gıdanın Yapısı/Doğası	Daha fazla Geçiş Yapabilecek Maddelerin Yapısı/Doğası
Asidik gıdalar, sulu ve düşük alkollü gıdalar	Polar organik maddeler, tuzlar, metaller
Yağlı gıdalar, Seyreltik ispiroto	Polar olmayan, lipofilik organik maddeler
Kuru gıdalar	Düşük molekül ağırlıklı, uçucu maddeler

Ayrıca, bariyer bir tabakanın bulunması da migrasyonu etkileyen başka bir faktördür. Bariyer tabaka genellikle ambalaj materyali ile gıda arasındaki migrasyonu önler. Eğer ambalaj materyalindeki bariyer tabaka ambalaj ile baskı arasında yer alıyorsa, migrasyon ölenir ya da geciktirilir. Bunun yanında, gıda ambalajından migrasyon ısı ile hızlanabilir. Eğer sıcaklık artarsa migrasyon daha hızlı gerçekleşir.

Geri dönüşüm uygulaması çevreyi korumak amacıyla, kağıt ve plastik ambalaj materyali de dahil olmak üzere, yeni atık geri dönüştürme uygulamaları piyasada sıkça görülmektedir. Kısmen ya da tamamen geri dönüştürülmüş liften yapılan kağıt veya karton ambalajlar Avrupa'nın birçok ülkesinde kullanılmaktadır. Bu ambalajlar, mürekkep, mum, beyazlatıcı maddeler, plastikleştiriciler, uçucu organik bileşenler, aminler, yüzey kayganlaştırıcı maddeler, iz elementler, yapışkan maddeler ve yağ geçirmeyen bileşenleri içermektedir (Triantafyllou ve diğ., 2007).

Tüm bu faktörler sonucunda gıda maddesinin kalitesi bozulabilmekte, ambalajın bazı özellikleri değişebilmekte ve hatta ambalaj koruyucu işlemini yitirebilmektedir. Bu sebeple gıda ile temas eden madde ve malzemeler kesinlikle sağlığa zararlı olabilecek hammadde ve katkılardan üretilmemeli ve sıcaklık ve zaman gibi parametrelerin değişmesiyle gıdaya geçmemelidir (Karen ve diğ., 2007).

## **2.5 Gıda Benzerlerine Migrasyon**

Ambalaj materyallerinden migrasyon testleri için gerçek gıdaların analiz için kompleks yapıda olamsından dolayı gerçek gıda yerine gıda benzerleri kullanılabilir. Gıda benzerleri için migrasyon testleri gıda benzerlerinin bilinen kompozisyonundan dolayı oldukça basittir ve daha doğru ve güvenilir sonuçlar alınması açısından avantaj sağlamaktadır. Gıda maddelerine benzer kontaminant ekstraksiyon kapasitesine sahip sıvı ve katı maddeler gıda benzeri olarak kullanılabilir (Tiggelman, 2012).

Değişik gıda gruplarını temsil eden gıda benzerleri, gıda ile temas eden madde ve eşyalar regülasyonu (EU) No. 10/2011 ve Türk Gıda Kodeksi (TGK) gıda ile temas eden plastik madde ve malzemelerin bileşenlerin migrasyon testinde kullanılacak gıda benzerleri listesi tebliği (Tebliğ No:2013/35)'nde yer almaktadır. Çizelge 2.2 değişik gıda gruplarını temsil eden gıda benzerleri ile ilgili bilgileri göstermektedir.

**Çizelge 2.2 :** TGK Gıda ile temas eden plastik madde ve malzemelerin bileşenlerinin migrasyon testinde kullanılacak gıda benzerleri listesi tebliği (Tebliğ No:2013/35).

Gıda Benzeri	Kısaltma
% 10'luk Etil alkol çözeltisi (hacim/hacim)	Gıda Benzeri A
% 3'lük Asetik asit çözeltisi (ağırlık/hacim)	Gıda Benzeri B
% 20'lik Etil alkol çözeltisi (hacim/hacim)	Gıda Benzeri C
% 50'lik Etil alkol çözeltisi (hacim/hacim)	Gıda Benzeri D <sub>1</sub>
Bitkisel yağ/zeytinyağı	Gıda Benzeri D <sub>2</sub>
Poli(2,6-difenil-p-fenilen oksit) (tanecik boyutu 0,18-0,25 mm, gözenek büyüklüğü 200 nm)	Gıda Benzeri E

Çizelge 2.2'de görüldüğü gibi gıda benzeri A, B ve C hidrofilik (suyu seven) özelliğe sahip gıdalar için kullanılırlar ve hidrofilik maddelerin ekstrakte edilebilmesini sağlarlar. Gıda benzeri B, pH değeri 4,5'ten küçük gıdalar için kullanılır. Gıda benzeri C alkol içeriği % 20'ye kadar olan gıdalar için kullanılır ve uygun miktarda organik bileşen içeriyor olmaları bu gıdaları daha lipofilik yapar. Gıda benzeri D<sub>1</sub> ve D<sub>2</sub> lipofilik (yağı seven) özelliğe sahip gıdalar için kullanılırlar ve lipofilik maddelerin ekstrakte edilebilmesini sağlarlar. Gıda benzeri D<sub>1</sub> alkol içeriği % 20'nin üzerinde olan gıdalar ve su içinde yağ emülsiyonları için kullanılır. Gıda benzeri D<sub>2</sub>, yüzeylerinde serbest yağ içeren gıdalar için kullanılır. Gıda benzeri E kuru gıdalar için spesifik migrasyon testinde kullanılır.

## 2.6 Ambalaj Materyalleri

### 2.6.1 Metal bazlı ambalaj materyalleri

Kalay kaplı metal kutular 18. yüzyılın ortalarından beri ısı işlem görmüş gıdaların muhafazasında kullanılmaktadır. Çelik, alüminyum ve bu metallerin kaplamalarının avantajları, metallerin gıda ambalaj materyali olarak kullanımında önemli bir yere sahiptir.

Metaller, cam ambalaj materyalleri gibi gaz, su buharı ve aromalara karşı bariyer görevi görmektedir. Cam materyalden farklı olarak, metaller fiziksel darbelere ve sıcaklık dalgalanmalarına karşı dirençlidir. Işığı geçirmemeleri, özellikle ışığa duyarlı gıdaların ambalajlanmasında önemli bir avantajdır. Metallerin geri dönüşüm imkanının olması ve hafif olmaları da bu materyallerin diğer avantajlarındandır. Çelik ve alüminyum kullanıldığında, bu materyaller cam kadar inert olmadıklarından

ambalaj materyali ve gıda arasında etkileşimi önlemek amacıyla laklama yapılması gerekmektedir (Krochta, 2007).

Metal kutulardan ve konservelerden migrasyon, yalnızca içerdikleri metallere değil, ayrıca laklamada kullanılan polimerlerin başlangıç bileşenleri ve türevlerinden de kaynaklanabilmektedir (Poças ve Hogg, 2007). Metal bazlı ambalaj materyalleri ve bu ambalaj materyallerinden gıdalara geçen kontaminantlar Çizelge 2.3'te verilmiştir.

**Çizelge 2.3 :** Metal bazlı ambalaj materyallerinden gıdalara geçen kontaminantlar (Sablani ve Rahman, 2007).

Ambalaj Materyali	Kontaminanat	Gıda maddesi
Teneke kutu	BADGE	Konserve gıdalar
Metal/plastik/cam/aseptik ambalaj, geri dönüşümlü kağıt ve karton, laklanmış konserveler	DIPN, Epiklorhidrin	Domates
Alüminyum folyo laminatları	Fitalat esterleri (DPB, BBP, DEHP)	Tereyağı, margarin
Konserve kutusu	BADGE (laktan) Bisfenol A	Su bazlı gıda benzerleri, konserve gıdalar
Alüminyum	Alüminyum	Yiyecek ve içeceklerde (süt vb)

\*DIPN:Diisonilfitalat; BADGE: Bisfenol A Diglisidil Eter

### 2.6.2 Kağıt bazlı ambalaj materyalleri

Kağıt; esnek, yarı esnek ve esnek olmayan ambalajlarda kullanılabilen çok amaçlı bir materyaldir ve genelde kuru gıdaların paketlenmesinde kullanılmaktadır. Daha kuvvetli bir yapı olan karton yapımında da kullanılabilir. Oluklu mukavva ise, kartondan da sert yapıda olup, taşıma amaçlı ya da ürünün mekanik olarak zarar görmesini engellemek amaçlı kullanılmaktadır. Kağıtların bir çoğu, ürünü ışığa karşı kısmi ya da tamamen korumaktadır; fakat ürünün görülmesini sağlayacak şekilde üretilmektedirler. Kağıt, biyobozunur ve geri dönüşümü yapılabilen bir ambalajdır. Bu tür ambalajların en büyük dezavantajı, su buharı ve oksijen bariyerinin ihmal edilebilecek kadar düşük olmasıdır (Krochta, 2007).

Kağıt ve karton ambalajlar da polimer, polietilen ya da mumla kaplanabilmektedir (Poças ve Hogg, 2007). Alüminyum, tüm gıda maddelerinde bulunduğu için, alüminyumun gıdalara kontaminasyonu giderek artan bir merak konusu olmuştur.

Çizelge 2.4 kağıt bazlı ambalaj materyallerini ve bu materyallerden gıdalara geçen kontaminantları göstermektedir.

**Çizelge 2.4 :** Kağıt bazlı ambalaj materyallerinden geçen kontaminantlar (Sablani ve Rahman, 2007).

Ambalaj Materyali	Kontaminanat	Gıda maddesi
Metal/plastik/cam/aseptik ambalaj, geri dönüşümlü kağıt ve karton	DIPN Epiklorhidrin	Domates
Kağıt ve karton	Metaller (Zn, Sn, Al, Mn) Benzofenon 4-4 Metilbenzofenon	Süt ürünleri, Kuru gıdalar
Karton (Alüminyum tabakalı)	Alüminyum	Yağsız süt, ayran
Kağıt bazlı ambalaj materyalleri (baskılı)	Polikloro dibenzofuran, Mineral yağlar	Yağlı ve yağsız gıdalar

### 2.6.3 Plastik bazlı ambalaj materyalleri

Plastikler, süt ve süt ürünleri, fırıncılık ürünleri, içecekler, kahvaltılık gevrekler, şekerleme ve pasta gibi çok çeşitli ürünlerde, ambalaj materyali olarak kullanılmaktadır (Piotrowska, 2005). Alternatif şekil ve boyutlardaki plastik ambalajlar esneklikleri, hafiflikleri, stabiliteyi, bariyer özellikleri, kırılmaya karşı dirençleri ve daha uygun fiyatlı olmaları dolayısıyla gıda endüstrisinde yaygın olarak tercih edilmektedir (Meiron ve Saguy, 2007). Bu ambalajlar günümüzde depolama ve pişirme gibi amaçlarla kullanılmakta ve gıdanın raf ömrü açısından giderek önem kazanmaktadır (Krochta ve diğ., 2007).

Plastik ambalajlar termoplastik ve termoset olmak üzere iki çeşittir. Termoplastikler, sıcaklıkla yumuşayan, soğutmayla sertleşen materyallerdir. Bu tip plastik maddelere örnek olarak, stiren polimerleri ve kopolimerleri, polietilen, polipropanol, viniller ve naylon verilebilir. Termoset polimerler ise, sıcaklık, basınç, katalizör, UV gibi etkenlerle kimyasal reaksiyona girebilmektedir. Bu tip polimerlere örnek olarak, aminler, çoğu polyesterler, poliüretanlar ve fenolikler verilebilir; ancak en yaygın olanı Bisfenol A ve epiklorodinden elde edilen epoksi reçinelerdir (Piotrowska, 2005).

Yaygın olarak kullanılan polietilen, polipropilen, polikarbonat ve polivinil klorid gibi materyalleri de içeren 30'dan fazla çeşit plastik materyal bulunmaktadır ve bu materyallerden gıdalara geçtiği bilinen kimyasallar, sağlık açısından endişelere yol açmaktadır (Krochta, 2007).

**Çizelge 2.5 :** Plastik ambalaj materyallerinden geçen kontaminantlar (Sablani ve Rahman, 2007).

Ambalaj Materyali	Kontaminantlar	Gıda Ürünü
Polistiren (PS)	Stiren, etil benzen, Monostiren	Bebek maması, su, süt, sıcak-soğuk içecekler, zeytinyağı, süt ürünleri
Polistiren (PS+geri dönüştürülmüş materyal)	Monostiren	Süt ürünleri
Polistiren (PS+ABS+vakslanmış karton)	Mineral hidrokarbonlar	Süt ürünleri
Polyester pişirme kabı	Benzen	Zeytinyağı
PVC film	DEHA, diositil adipat	Peynir, ekmek, zeytinyağı, et ürünleri
Polimerik materyal	Stiren	Süt ürünleri
Polipropilen (PP) kap	DEHA, 2-dekanon, monomerler	Süt ürünleri, peynir sosu
Vaks kaplamaları	Mineral hidrokarbonlar	Peynir, Sosisler
Polimer	Dioktil fitalat	Süt
Düşük yoğunluklu polietilen	Naftalin	Süt
ABS (Akrilonitril-bütadiensitren)	Mineral hidrokarbonlar	Süt ürünleri
Polikarbonat	Bisfenol A (BPA)	İçme suları

\*DEHA: Di-2-etilhegzil Adipat

## 2.7 Gıda İle Temasta Bulunan Materyallerin Yasal Limitlerinin Belirlenmesi

Avrupa Birliği ve Amerika'nın, gıda ile temasta olan materyaller üzerine belirlediği düzenlemelerdeki en büyük farklılık, tüketicilerin bu materyallere maruz kalma dozlarıdır. Avrupa Birliği'nde bu doz, kişinin 60 kg ağırlığında olduğu, ambalaj içinde satılan gıdalardan günde 1 kg tükettiği ve gıda ile ambalajın temas yüzeyinin 6 dm<sup>2</sup> olduğu kabul edilerek belirlenmektedir. Yasal limitler, gıdada bulunan spesifik bileşenlere göre verilmektedir. Amerika'da ise tüketicilerin ortalama 60 kg olduğu,

günde toplam 3 kg ambalajlanmış gıda tüketildiği ve bunların 1 kg'ının gıda ile temasta bulunan materyallerle 6,45 dm<sup>2</sup> lik bir alanda temas etmekte olduğu kabul edilmektedir. Avrupa'nın tersine Amerika'da migrasyon seviyeleri, bir gıdanın ne kadarının spesifik bir gıda ile temasta bulunan materyal ile temasta olduğu tahmin edilerek belirlenmektedir (Muncke,2011).

0-6 yaş aralığındaki İngiliz çocukların gıda ile temas eden materyallere maruz kalma sıklığını incelemek amacı ile çalışma yapılmış ve bu çalışmanın sonucunda, 0-1, 1-4 ve 4-6 yaş aralığındaki çocukların bu materyallere, Avrupa'da gerçekleştirilen yaklaşımdan sırası ile 1, 6, 3 ve 2 kat daha fazla maruz kaldıkları belirlenmiştir. Elde edilen veriler, çocukların, gıda ile temas eden materyallerden migre olan bileşenlere yetişkinlerden daha fazla oranlarda maruz kaldıklarını göstermektedir. İsveç Bilim Komitesi, yeni doğanlar için üretilen gıdalarda spesifik migrasyon seviyelerinin 10 kat; 1-3 yaş aralığındaki çocuklar için ise 4-5 kat azaltılması üzerinde bazı tavsiyelerde bulunmuştur (Muncke, 2011).

Tüketiciler, hayatları boyunca gıda ile temas halindeki materyallerden migre olan bileşenlere düşük düzeylerde maruz kalmaktadır. Genelde bu bileşenlerin mutajenik ve genotoksik etkileri göz önünde bulundurulmaktadır; fakat son yıllarda bu bileşenlerin endokrin sistemine hasar verici, karma toksik ve gelişmeye yönelik toksisite özellikleri de vurgulanmaktadır. Çocuk doğurma yaşındaki kadınlar ve hamileler bu nedenlerle hassas topluluğa dahildir. Ayrıca, kilolu ve obez kişilerde zenobiyotik metabolizmasında da değişim görülmektedir (Muncke, 2011).

### **2.7.1 İlgili regülasyonlar**

Gıda ambalajlama regülasyonları İkinci Dünya Savaşı ile birlikte global bir konu haline gelmiştir. Amerika'da gıda ambalajlama regülasyonları 1958 yılında Gıda Katkıları Yasa Değişikliği ile başlamıştır. Bu yasa, ambalajlama regülasyonlarıyla ilgili modern düşünce sisteminin gelişmesini sağlamıştır. Hollanda, Belçika, Almanya ve İtalya gibi Avrupa ülkelerinde ise 1960'larda başlamıştır. İtalya 1963 yılında çıkardığı, Amerika'ninkine benzer yasa ile Avrupa ülkelerinde plastik ambalaj paketleme ile ilgili yasa çıkaran ilk ülkedir. Avrupa Komisyonu ise bu konuyu 1976 yılında devralmıştır (Heckman, 2005).

Tüketicileri zararlı bileşenlerin gıdaya migrasyonundan korumak için farklı ülkeler farklı regülasyonlar hazırlamıştır. Amerika ile Avrupa regülasyonları temelde



birbirine oldukça benzese de uygulama açısından önemli farklılıklar vardır. Amerikan regülasyonlarında migrasyon, hem gıda ambalajlamada kullanılan polimer reçineleri hem de ambalaj materyali üretiminde polimerlere eklenen katkı maddeleri ve limitlerini içermektedir. Bileşenin sağlık tehdidi oluşturması sıcaklık, süre ve toksik olma potansiyeline bağlıdır. Avrupa regülasyonlarında (CEC) ise, direktifler ambalaj materyallerini içermekte olup, bu konudaki ilk CEC direktifi 1976 yılında verilmiştir. Direktifler, ambalaj materyallerinin yanı sıra, test yöntemlerini de içermektedir. EC, ambalaj materyali üretiminde kullanılan binlerce monomer ve katkı maddelerini potansiyel kontaminant olarak listelemiş olup, belli sayıda analiz metodu belirlenmiştir (Heckman, 2005; Sablani ve Rahman, 2007).

## **2.8 Mevcut Avrupa Birliği Düzenlemeleri**

No 1935/2004 (EC 2004) Avrupa Birliği Regülasyonu gıda ile temas eden tüm materyaller ve eşyaları kapsayan taslaktır. Bu çerçeveye göre;

- Gıda ile temas eden materyaller insan sağlığını tehlikeye atmamalıdır,
- Gıda ile temas eden materyaller gıdanın kompozisyonunda kabul edilemez değişikliklere neden olmamalıdır,
- Gıda ile temas eden materyaller gıdanın organoleptic özelliklerini bozacak özellikte olmamalıdır (Sanches-Silva et al., 2009).

(EC) No 2023/2006 (EC 2006) regülasyonunda belirtildiği gibi tüm gıda ile temas eden materyaller iyi üretim uygulamalarına uygun olacak şekilde üretilmelidir. Açıkça görülmektedir ki gıda ile temas eden ana maddelere (kğıt ve karton, cam, tahta, metal, katkılar, reçineler, baskı mürekkepleri silikonlar, kaplamalar ve vakslar) 1935/2004 Regülasyonunun EK1 kısmında listelenmiştir, fakat hala spesifik Avrupa Birliği yasal düzenlemesi mevcut değildir. Taslak regülasyon sadece genel hüküm olarak kapsamamaktadır (EUIPA, 2009). AB (Avrupa Birliği) and the FDA (Gıda ve İlaç Kurumu) yıllar önce gıda temas materyalleriyle ilgili regülasyonları uyumlu hale getirmeye çalışmışlardır. Uyumlu hale getirmeye çalışmaktan kasıt ‘Avrupa Birliği’nin spesifik gıda temas materyali için Tüm AB sınırlarında genel olarak ‘uyulması gerekecek’ sayılmasına imkan sağlayan spesifik gereklilikler getirmesidir. AB ve FDA yasal düzenlemeyi uyumlulaştırmak amacıyla kullanılacak maddelerin pozitif listesininin oluşturulması ve toksik olasılığı olan maddelerin sınırlandırılması doğrultusunda global kontrole başladı. Şu anda, Uyumlulaştırılan

yasal düzenlemeler sadece bir kaç madde için mevcut olup kağıt karton gibi materyaller için spesifik sınırlamalar yoktur. Spesifik AB Regülasyonu Plastikler için (Regülasyon (EU) No 10/2011 (EC 2011), seramikler (Direktif 84/500/EEC) (EC 1984) ve aktif ve akıllı ambalajlar (Regülasyon (EC) No 450/2009) (EC 2009) var olan regülasyonlar kağıt ve karton için gelişmeler devam ederken, tamamlanmış sayılabilirler. Gıda ambalajlarında bulunan olası migrantlar ve bunların yasal limitleri Çizelge 2.6'da verilmiştir.

**Çizelge 2.6 :** Gıda ambalajlarında bulunan bazı olası migrantların yasal limitleri (Tiggelman, 2012; TGK (Tebliğ no:2013/34)).

Migrant	Gıdadaki Limit (SML) (mg/kg)	Migrasyon Kaynağı
Melamin	30	Plastikler
Birincil aromatik aminler (PAA'lar)	<0.01	Yapıştırıcılar
Formaldehit	15	Kuru sert reçineler
Polisiklik aromatik hidrokarbonlar	0.01	Baskılı kağıt karton ambalajlar
Dibütilfitalat (DBP)	0.3	Plastikleştiriciler, katkılar, yapıştırıcılar
Diisobütilfitalat (DiBP)	1.0	Plastikleştirici, yapıştırma elemanları
Di(2-etilhegzil) fitalat (DEHP)	1.5	Yapıştırıcılar, köpük gidericiler
Benzilbütilfitalat (BBP)	30	
Diisonilfitalat (DiNP)	9	Yüksek erime noktalı yapıştırıcılar
Diisodesilfitalat (DiDP)	9	
4,4-bis(diethylamino) benzofenon (DEAB)	0.01	UV ile kürlenmiş mürekkep fotobaşlatıcısı
Benzofenon (BP)	0.6	UV ile kürlenmiş mürekkep fotobaşlatıcısı, mürekkeplerde reaktif çözügen
2,2-Bis(4-hidroksifenil)propan bis(2,3-epoksipropil) eter (BADGE)	9	Epoksi reçineler
Diisopropilnaftalin (DiPN)	-	Termal baskı kağıtları çözügenleri
2,2-Bis(4-hidroksifenil)propan Bisfenol A	0.6	Polikarbonat plastikler, epoksi reçineler

\*SML: Spesifik Maksimum Limit

Bunun dışında plastik materyaller regülasyonu (EU) No. 10/2011 (resmi olarak Plastikler Direktifi 2002/72/EC) plastik gıda ile temas eden materyalleri ve eşyaları

kapsar ve bileşen katkıların ve monomerlerin pozitif listesini içermektedir (EUIPA, 2009). Şu ana kadar; AB, mürekkepler ile ilgili spesifik bir düzenleme oluşturmamıştır. Sadece geri dönüşüm selüloz filmlerden üretilen materyallerle ilgili direktif 2007/42/EC geri dönüşümden üretilmiş selüloz filmin baskılı yüzünün gıda ile temas etmemesi gerektiğine yer vermiştir ( Sanches-Silvia ve diğ., 2009).

## **2.9 Ambalaj Materyaline Migrasyon Tartışması**

Kağıt ve kartonlardan gıdalara migrasyon plastik materyallerden migrasyon kadar çok çalışılmamıştır. Fitalatlar, diizopropilnaftalin, n-dibütilfitalat, benzofenon ve türevleri, perflorokimyasallar, mineral yağlar gibi organik maddelerin ve inorganik maddelerin kağıt ve kartondan gıdaya yada gıda benzerlerine migrasyonu üzerine çeşitli çalışmalr yapılmıştır (Zhang ve ark., 2008; Sturaro ve diğ., 2006; Begley ve diğ., 2005; Pastorelli ve diğ., 2008; Pace ve diğ., 2010; Biedermann ve diğ., 2010).

Bazı çalışmalarda, gıda ya da gıda benzerlerine ambalaj materyallerinden olası kontaminantların migrasyon kinetiği ve modellenmesi kağıt ve kartonlarda uygulanmıştır (Poças ve diğ., 2011; Triantafyllou ve diğ., 2005; Nerín ve Asensio, 2004; Choi ve ark., 2002). Bunun dışında, farklı bariyerlerin migrasyon üzerine etkisi üzerine çalışmalr yapılmıştır (Song ve diğ., 2003; Choi ve diğ., 2002). Literatürde, aldehitler, alkanlar, ketonlar, hidrokarbonlar, fitalatlar, baskı mürekkepleri, hidrokarbonların geri dönüşüm kağıtlarından tespit edildiği belirtilmektedir (Triantafyllou ve diğ., 2002).

Çizelge 2.6 ambalaj materyallerinden gıdaya transfer olabilecek en yaygın olan muhtemel migrantların limitlerini göstermektedir. Tiggelman (2012) 'e göre baskı mürekkepleri kağıt ve karton ambalajlar için temel risktir. Baskılı yüzey doğrudan gıda ile temas etmese de, uygun bir bariyerin olmaması durumunda migrasyon riski mevcuttur. Bunun yanında, bir çok işlemden yapıştırıcı olan katkıları, migrasyon riski olan diğer yaygın maddelerdir (Tiggelman, 2012).

## **2.10 Plastik, Kağıt Ve Metal Bazlı Ambalaj Materyallerinden Gıdalara Geçebilen Kimyasal Maddeler**

Gıda ile etkileşimde olan birçok plastiğin yüksek moleküler ağırlıkta, polimerik yapıda basit bir bileşimi vardır ve ürüne migrasyon potansiyeli düşüktür. Plastik

materyallerin daha esnek, ısıya daha dayanıklı olabilmesi gibi durumlar açısından daha yararlı olabilmesi için düşük molekül ağırlıklı ambalaj katkıları eklenmektedir. Az miktardaki düşük molekül ağırlıklı bileşenler, pişirme ve depolama sırasında gıdaya bulaşabilmekte ve insan sağlığı açısından risk oluşturmaktadır. Plastik materyallerden migre olabilecek maddeler; başlangıç bileşenleri, monomerler, katalizörler, çözücüler ve ambalaj katkılarıdır. Bu son sınıf, antistatikler, antioksidanlar, pigmentler, buğulanmayı önleyici maddeler ve kayganlaştırıcı katkılarıdır (Poças ve Hogg, 2007).

Bunun yanında, plastikleştiriciler, ışık stabilizatörleri, ısıl stabilizatörler, yağlama ajanları, statik elektrik önleyiciler, optik özellikleri modifiye ediciler, bütül hidroksitoluen (BHT) ve Irganox gibi antioksidan özellikteki koruyucu katkı maddeleri ile adipik asit, toluen, bütanon 2-etil asetat, hekzan gibi çözücüler de bu materyallerden ürüne migre olabilmektedir (Sablani ve Rahman, 2007).

### **2.11.1 Plastikleştiriciler**

Plastikleştiriciler, plastik ambalaj üretiminde ambalajın esnekliğini arttırmak için kullanılan katkı maddeleridir. Plastikleştiriciler gıdaya ayrıca, yapışkan filmlerde bulunan yapışkanlık ve yumuşaklık özelliklerini de vermektedir. Yaygın olarak kullanılan plastikleştiriciler; bütül benzil fitalat (BBP), di-n-bütül fitalat (DBP), disiklo hekzil fitalat (DCHP), di (2-etil) hekzil fitalat (DEHB), diheptil adipat (DHA), heptil adipattır (HAD) (Sablani ve Rahman, 2007).

### **2.11.2 Isı stabilizatörleri**

Isı stabilizatörleri, plastiklerde, proses sırasındaki bozulmaları ve ayrışmaları önlemek amacıyla kullanılmaktadır. Genellikle bu amaçla epoksi tohumlar, soya yağı ve ayçiçeği yağı gibi bitkisel yağlar kullanılmaktadır. PVC, PS gibi materyaller epoksi yağları %1-27 oranında içermektedir (Sablani ve Rahman, 2007).

### **2.11.3 Yüzey kayganlaştırıcıları ve yüzey özelliklerini modifiye ediciler**

PVC, poliolefin ve PS gibi polimerlerin proses sırasında metallere yapışma eğilimi, yağ asidi esterleri ve amitleri, polietilen vakslar, metalik stearatlar gibi yüzey kayganlaştırıcıları eklenerek azaltılabilmektedir. Yüzey kayganlaştırıcıları plastik bazlı formülasyonlara eklenmekte, ambalaja yağlanma özelliği kazandırarak

filmlerin birbirine yapışmasını engellemekte ve statik yükün azalmasını sağlamaktadır. Çoğu ambalaj materyali, iletken özellikte olmadığından birbirine yapışma eğilimindedir. Bu eğilimin azalması, erukamid gibi organik amitler ve çinko stearat gibi metalik sabunların eklenmesiyle sağlanabilmektedir. Bazı ambalajlama uygulamalarında nem, su damlacıkları olarak yoğunlaşma eğiliminde olup, bu tip ambalajlarda iyonik olmayan etoksilatların ya da hidrofilik yağ asidi esterleri kullanılmaktadır (Sablani ve Rahman, 2007).

#### **2.11.4 Optik özellikleri modifiye ediciler**

Bu ajanlar, ışığı geçirme, iletme, renk verme gibi özellikleri modifiye etmek amacıyla plastiklerde kullanılmaktadır. Renk verici olarak kullanılan bazı pigmentler; karbon siyahı, beyaz titanyum dioksit, sarı kadminyum sülfid, ultramarin mavi, mavi demir amonyum ferrosiyanit, krom yeşili ve mavi, yeşil fitalosiyanindir. Renk verici maddelerin migrasyona sebep olabilmeleri nedeniyle, FDA belirtilen renklendiricilerden bazılarının kullanımını kısıtladığıdır (Sablani ve Rahman, 2007).

#### **2.11.5 Koruyucu katkı maddeleri**

Materyallerde bozulma reaksiyonları atmosferik radyasyon, sıcaklık, oksijen, su ve mikroorganizmaların bileşik etkisiyle oluşmaktadır. Plastiklerin ışık kaynaklı oksidasyonunu önlemek amacıyla çoğunlukla bütil hidroksitoluen (BHT) ve Irganox gibi antioksidanlar kullanılmaktadır. Antioksidanlar etki mekanizmalarına göre ikiye ayrılmaktadır: birincil ve ikincil antioksidanlar. Birincil antioksidanlar, radikal tutucular, hidrojen verici ya da reaksiyon engelleyicilerdir. İkincil antioksidanlar ise peroksit ayrıştırıcılarıdır. Sinerjistik etki yaratmak amacıyla bu iki tip antioksidan birlikte kullanılmaktadır (Piotrowska, 2005;Sablani ve Rahman, 2007).

Nonilfenol gibi alkilfenoller, antioksidan ve yüzey kayganlaştırıcısı olarak sıklıkla kullanılmaktadır. Bisfenol A gibi, nonilfenol de endokrin sistemi bozucu etki göstermektedir. Mikrodalgada pişirme gibi ev uygulamalarında PVC ambalajdan nonilfenol migrasyonu gerçekleşebilmektedir (Piotrowska, 2005).

Bakterisitler, algisitler ve fungusitler mikrobiyal gelişimi önlemek için polimerlere eklenmektedir. Polimerik filmlerin fotooksidasyona bağlı olarak bozulmasını önlemek için ise UV stabilizörleri kullanılmaktadır (Sablani ve Rahman, 2007).

### 2.11.6 Kontaminantlar

Ambalaj materyallerinde kalıntı olarak monomerler ve katkı maddelerinin dışında diğer kontaminantların da bulunduğu rapor edilmiştir. Bunlar genellikle, katkı maddelerinden ve monomerlerinden ayrılan benzen dioksit, hidrojen peroksit ve diğer uçucu bileşenlerdir (Sablani ve Rahman, 2007).

### 2.11.7 Fotobaşlatıcılar

Değişik amaçlara yönelik geliştirilen polimer esaslı malzemeler, daha üstün performans ve daha az enerjiyi gerektirir. 1960' lı yıllarda UV ile kürleştirilen kaplamaların kullanılması, bu endüstride yeni gelişmelere yol açmıştır. Hızlı bir yöntem olması, çözücü içermediğinden yeşil bir teknoloji olması, yüksek verimler elde edilmesi gibi klasik yöntemlere göre üstünlükleri vardır. UV ile kürleştirmenin esası, bir fotobaşlatma mekanizmasıyla başlamasıdır, ayrıca UV kürleştirmede etkili olan monomer, reaktif seyreltici gibi diğer önemli maddelerinin de oluşu, yeni madde sentezleme için araştırmalarını da beraberinde getirmiştir. UV ile sertleştirme ve fotopolimerizasyonda en önemli bileşenlerden biri fotobaşlatıcılarıdır.

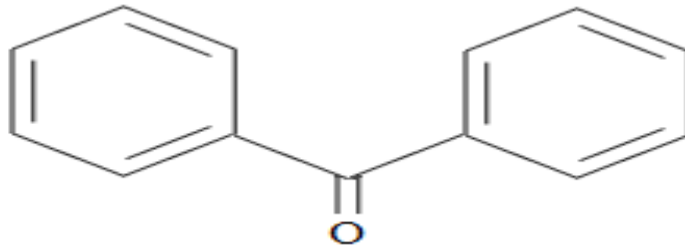
Fotobaşlatıcılar, ışığı absorplayarak monomerin çifte bağına katılabilecek reaktif parçacıklar üretebilen kimyasal maddelerdir. En geniş kullanımı olan serbest radikal başlatıcıları birinci tip fotobaşlatıcılar olan benzoin ve türevlerini, benzil ketalleri, asetofenon türevlerini, ve ya ikinci tip fotobaşlatıcılar olan aromatik keton/amin kombinasyonlarını içerirler. Öte yandan görünür bölgeye yakın absorpsiyon karakterleri ve kolay sentezlenebilirlikleri yüzünden fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonunda II. tip başlatıcılar yoğun olarak kullanılmaktadır. II. tip fotobaşlatıcılar arasında benzofenon türevleri az sarılaşmaya neden olmaları ve ucuz olmaları nedeniyle tercih edilirler. Ancak bu başlatıcılar bir yardımcı başlatıcıya gereksinim duyarlar ve bu yardımcı molekül olmaksızın polimerizasyon gerçekleşmemektedir. En çok kullanılan yardımcı başlatıcılar tersiyer aminlerdir ve bunların yumuşatma etkisi gibi büyük bir dezavantajı vardır. Son yıllarda II. tiplerin ek olarak yardımcı bir başlatıcıya ihtiyaç duymaları yüzünden II. tip başlatıcı / yardımcı başlatıcı kombinasyonları yerine II. tip tek bileşenli fotobaşlatıcı sistemleri oluşturulmaya başlanmıştır.

Tek bileşenli sistemlerde fotobaşlatıcı adı verilen sinerjist grup ve yardımcı başlatıcı denilen hidrojen verici molekül aynı yapı üzerindedir. Tüm bu fotobaşlatıcı

sistemlerinin yanı sıra hava atmosferinde herhangi bir yardımcı başlatıcıya ihtiyaç duymadan, endoperoksit oluşumu ile polimerizasyon reaksiyonunu başlatan fotobaşlatıcı sistemleri de vardır. Bunlara en tipik örnek 2007 yılında sentezlemiş olduğumuz 5-Tiya pentasen-14-on (TX-A) fotobaşlatıcısıdır. Tiyokzanton antrasen serbest radikal polimerizasyonu için etkili bir fotobaşlatıcıdır (Arsu, 2006).

**Benzofenon:** Difenylmetanon, fenil keton, difenil keton, veya benzoilbenzen olarak da bilinir. Kimyasal formülü  $(C_6H_5)_2CO$  veya  $Ph_2CO$  şeklindedir. Benzofenon fotokimya da en sık kullanılan ışık duyarlandırıcılardandır (*photosensitizer*). Üçlü (*triplet*) yapısı oksijen tarafından kolayca bastırılır, ayrıca uygun bir hidrojen vericisiyle tepkiyerek ketil radikali oluşturur. Benzofenon, bakır naftalin gibi metal katalist varlığında difenilmetanın atmosferik oksidasyonu ile üretilmektedir. (HSDB, 2010) Benzofenon lezzet ingredient, koku güçlendirici, plastiklerde katkı olarak, kaplama ve katkı formülasyonlarında, tarımsal kimyasallarda ve bitkisel ilaçlarda kullanılabilir (HSD, 2010)

Gıda ambalajlama sanayiinde özellikle plastik ambalajlarda UV bloklayıcı olarak kullanılmaktadır. kağıt ve karton gibi ambalajlarda benzofenon mürekkep ve lakların UV ışını ile kurutulması amacıyla foto-başlatıcı olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. İyi bir kurutucu katalist olmasının yanında pigmentler için mükemmel bir sulandırma maddesidir, reolojik özelliği iyileştirmek için baskı işleminde kullanılabilir ve reaktif çözücü olarak mürekkebin akışkanlığını artırır. Şekil 2.2'de Benzofenonun moleküler yapısı gösterilmektedir.



Şekil 2.2. Benzofenonun moleküler yapısı (PubChem, 2014)

### 2.11.1 Monomerler ve oligomerler

Monomerler, reaktif bileşenler olduklarından toksik etki yaratma potansiyeline sahiptirler. Bu sebeple, hijyen regülasyonları, hammadde ve başlangıç maddelerinde kalıntı monomer miktarının kısıtlanmasını hedeflemektedir. Kalıntı monomerler Polistirende her zaman mevcuttur ve stirene bağlı olarak zararlı etkiler

görülebilmektedir. Vinil klorür, yüksek derece de toksiktir. Vinil klorüre benzer şekilde, bisfenol A diglisidil ester (BADGE) gibi bisfenol A epoksi reçine türevleri de oldukça toksiktir ve üretim, paketlenme ve gıdanın taşınması sırasında migrasyon miktarı kontrol edilmelidir. Poliüretanda kullanılan izosiyanat da diğer bileşenler gibi toksiktir ve literatürdeki çalışmalarda sağlığa etkileri rapor edilmiştir. Poliamidler de sıcakta migrasyona uğrayabilirler fakat diğer bileşenler gibi toksik değildirler, sadece gıdaya acı bir tat vermektedirler (Sablani ve Rahman, 2007).

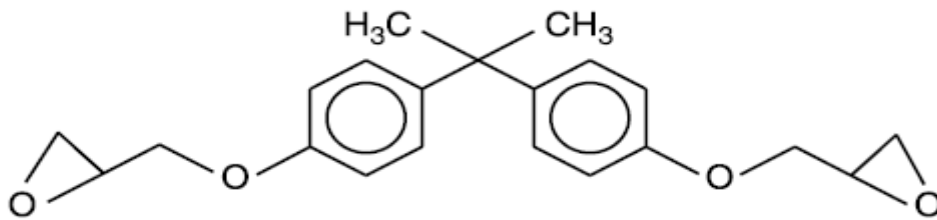
Yaygın olarak kullanılan monomer ve oligomerlere örnek olarak stiren, vinil klorür, izosiyanat ve bisfenol türevleri verilebilmektedir (Sablani ve Rahman, 2007).

Vinil klorür monomeri, gıda ambalaj materyallerinin temel substratıdır. IARC tarafından kanserojen olarak belirlendiğinden, PVC'deki monomer miktarı kontrol edilmektedir. Güvenilirlik için, ambalaj materyalindeki vinil klorür miktarı, 1 mg/kg son ürün olmalıdır (Sablani ve Rahman, 2007; Piotrowska, 2005).

#### 2.11.1.1 Bisfenol türevleri

Gıda ve içecek ambalajları, ürünü korumak ve özellikle metal ambalaj ile ürün arasındaki etkileşimleri önlemek amacıyla polimer bazlı kaplamalar içermektedir. Bunlar, yüksek miktarda çapraz bağlarla bağlı reçineleri içermektedir ve böylelikle proses koşullarına karşı dayanıklılık göstermektedir. Epoksifenolik, vinil organol, ve fenolik polyester gibi maddeler en çok kullanılan laklardır (Piotrowska, 2005).

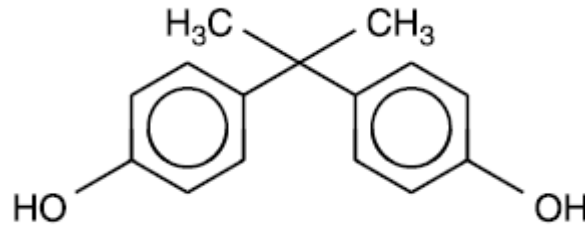
**BADGE:** Vinilik organosoller formülasyonlarında, bisfenol A diglisidil eter (BADGE) ve bisfenol F diglisidil eter (BFDGE) gibi epoksi reçineleri içermektedir. Bu reçineler, BPA ve BFA'dan üretilmektedir. BPA, PVC organosol kaplamalarında bulunmaz ancak, eğer kaplama BADGE'den yapılmışsa bisfenol A kalıntısı bulunabilmektedir (Piotrowska, 2005). Şekil 2.3'de bisfenol A diglisidil eterin moleküler yapısı gösterilmektedir.



Şekil 2.3 Bisfenol A diglisidil eterin moleküler yapısı (Piotrowska, 2005).



**Bisfenol A (BPA):** BPA, 2-2 bis hidroksifenil propan, metil köprüsüyle birbirine bağlanan iki fenol halkasından oluşan organik bir bileşiktir. Bisfenol A'nın moleküler yapısı Şekil 2.4'de gösterilmiştir. Fenol reçinesi, poleyster ve poliakrilat üretiminde kullanılmakla beraber en çok, epoksi reçine ve polikarbonat plastiklerin üretilmesinde kullanılmaktadır. Epoksi reçineler, konserve ve PVC pipetlerde koruyucu yüzey kaplaması olarak polikarbonat plastikler ise, ev aletleri ve otomatik sanayinde, gıda ambalajlama ve plastik şişelerde kullanılmaktadır. Polikarbonat bileşiklerin gıda sanayinde yaygın olarak kullanılmasının sebebi, yağ ve asitlerin çoğuna karşı dirençli olması, -40 ile 145 °C aralığında sıcaklığa dayanıklı olması ve sert yapıda olmasıdır. BPA ayrıca reçine esaslı, dişte sızdırmazlık malzemesi ve yapıştırma ajanı olarak da kullanılmaktadır (Kang ve diğ., 2006).



**Şekil 2.4.** Bisfenol A'nın moleküler yapısı (Piotrowska, 2005).

Bisfenol A, polikarbonat plastiklerde monomer olarak bulunan, gıda konservelerinde veya plastik ambalajların yapısında bulunan ve endokrin sistemine zarar veren bileşenlerden biridir. Plastikleştirici, sabitleyici ve ambalaj katkısı olarak da kullanılmaktadır. Bisfenol A'nın ayrıca östrojenik steroid hormonlarının üzerinde de olumsuz etkileri olduğu düşünülmektedir (Cooper ve diğ., 2011).

#### **2.11.1.2 Günlük BPA ve BADGE'ye maruz kalma düzeyi**

İnsanların bisfenol A'ya maruz kalma miktarı idrar testleriyle analizlenmiştir ve farklı özelliklere sahip (yaş, cinsiyet, yaşadıkları yer vs.) 394 yetişkinden toplanan örneklerin %95'inde BPA tespit edilmiştir. Yapılan bazı çalışmalara idrardaki BPA'nın konserve gıda tüketimiyle ilişkili olduğu bulunmuştur. Bu sonuçlar, toprak, hava, su gibi ortamların BPA kontaminasyonuna neden olduğu ancak en önemli etkenin gıda olduğunu göstermektedir (Kang ve diğ., 2006).

Amerika Çevreyi Koruma Temsilciliği (EPA), BPA için maksimum kabul edilebilir miktar/referans dozu 0,05 mg/kg vücut ağırlığı/gün olarak belirlemiştir. 2002 yılında

Avrupa Birliği Komisyonu Bilim Komitesi günlük BPA alım miktarını bebekler için 1,6 µg/kg vücut ağırlığı/gün, 4-6 yaş arasındaki çocuklar için 1,2 /kg vücut ağırlığı/gün ve yetişkinler için 0,4 /kg vücut ağırlığı/gün olarak hesaplanmıştır. Amerika Gıda Standartları Temsilciliği günlük BPA alım miktarını konserve gıdaları baz alarak 0,83-0,87 ng/ml vücut ağırlığı/gün olarak hesaplamıştır. Yeni Zelanda'da ortalama ve maksimum BPA yine konserve gıdalar baz alınarak 0,008 ve 0,29 µg/kg vücut ağırlığı/gün olarak hesaplanmıştır. İnsanlar için günlük BPA alım miktarı Amerika'nın toplam günlük alım miktarı olan 0,05 mg/kg vücut ağırlığı/günden ve Avrupa'daki 10 µg/kg vücut ağırlığı/günden azdır. Ancak bazı alışmalar BPA'nın endokrin sistemi bozucu etkilerinin 0,025-0,2 µg/kg/gün kadar düşük dozlarda da görüldüğü rapor edilmiştir. rnek olarak, BPA alımı 0,2 µg/kg/gün olduğunda sperm üretimi ve verimliliği ve enzim aktivitelerinin azaldığı, 0,025µg/kg/gün BPA alımında ise meme bezi gelişimi tespit edilmiştir. BPA'nın hücre bozucu etkilerinin ise 0,23-230 ng/kg konsantrasyonlarında BPA alımında meydana geldiği gözlenmiştir. Düşük dozlarda da görülebilen endokrin bozucu etkilerin incelenmesi için yeni risk değerlendirmesi çalışmalarına ihtiyaç vardır (Kang ve diğ., 2006).

### **2.11.1.3 BPA ve BADGE'nin sağlık etkileri**

Hayvanlarda yapılan çalışmalar, çoğu kişi tarafından BPA'nın sağlığa zararlı etkileri olduğu çoğu kişi tarafından kabul edilmiştir. BPA vücut hormonlarını taklit ederek endokrin sisteme zarar vermektedir. Vücud a girdikten sonra hücelere zarar vererek östrojen ya da androjen hormonlarına zıt hareket etmekte ve böylelikle sağlığı etkileyebilmektedir. Ayrıca BPA'nın fetal dönemde de insan sağlığını ve embriyo gelişimini etkileyebileceği, göğüs kanserine sebep olabileceği düşünülmektedir. Bisfenol A'nın östrojenik aktiviteye etkisi dolayısıyla, sperm sayısında ve aktivitesinde azalmaya böylelikle üreme sistemi bozukluklarına, karaciğerde toksisiteye ve hatta yağ hücrelerini etkileyerek obeziteye sebep olduğu görülmüştür. BPA'ya maruz kalma kalp ve damar hastalıkları, diyabet gibi kronik hastalıklara da sebep olabilmektedir (Cooper, 2011; Huang ve diğ., 2012).

BPA düşük dozlarda bile özellikle erken yaşlarda ve gebelik döneminde sağlığı etkileyebilecek endokrin bozuculardır. Milyarda bir gibi çok düşük dozda bile laboratuvar hayvanlarında ve insan göğüs hücrelerinde etki gösterebilmektedir. Amerika Hastalık kontrol ve nleme Merkezi verilerine göre Amerika vatandaşlarının %93nn vücudunda tespit edilebilir düzeyde BPA bulunmaktadır.

#### 2.11.1.4 BPA kaynakları ve gıdalara migrasyonu

Bisfenol A öncelikli olarak polikarbonat (PC) reçinelerin ve epoksi reçinelerin üretiminde kullanılan bir monomer olup, alev geciktirici, doymamış poliester reçineler, polisulfone (PS) reçineleri içeren ‘diğer’ kullanımları mevcuttur (CEH, 2010). Ancak dünyadaki %95’ten fazla kullanımı PC ve epoksi reçineler içindir. BPA’nın PC ve epoksi derece olmak üzere iki ayrı sınıfı kullanılmaktadır.

Gıdada bisfenol A kontaminasyonlarının çoğu BPA’dan yapılmış ambalaj materyallerinden kaynaklanmaktadır. Bisfenol A’dan üretilen epoksi reçineler, metal konservelerin iç yüzeyinin kaplanmasında, polikarbonat plastikler ise gıda ve içecek ambalajlarında kullanılmaktadır (Kang ve diğ., 2006).

Aşağıda BPA ve BADGE’nin olası kaynakları listelenmiştir;

**a) Polikarbonat reçineler:** Büyük geri dönüşebilir ve doldurulabilir su damacaneleri (19-23 litrelik) PC’nin gıda ambalajlamada kullanılan büyük bölümünü oluşturmaktadır. Bu kategoride yer alan ilave ürünler spor şişeleri, bebek biberonları, sürahiler gıda saklama kapları gibi gıda servis malzemeleridir.

**b) Epoksi reçineler:** BPA and epichlorohydrin bazlı epoksi reçineler, BPA diglisidil eter olarak da bilinen (BADGE ya da DGE BPA) epoksi reçineler, Amerika’daki üretimin % 90–95’lik kısmını oluşturur.

Epiklorohidrin’in BPA’ya olan oranının değişmesiyle ve aynı şekilde şartların sağlanmasıyla, düşük, orta ve yüksek moleküler ağırlıklı reçineler üretilebilmektedir. Katalist varlığında sıvı epoksi BPA ile tepkime verir ve yüksek molekül ağırlıklı öellik kazanır. Teneke kutu laklamalarında sıklıkla kullanılmaktadır.

**c) Yüzey kaplayıcılar:** Katı BADGE düşük moleküler ağırlıklı epoxy reçineler yüzey kaplamalarında en sık tercih edilendir. Epoxy yüzey kaplamalarının genel türleri çözücü-kaynaklı, su-kaynaklı, toz-kaynaklı kaplamalarıdır. Çözgen-kaynaklı kaplamalar, gıda teneke kutusu içerisinde kullanılırken, su-kaynaklı kaplamalar içecek kutusu kaplamalarında kullanılmaktadır (CEH, 2007b).

**d) Gıda ve içecek kutuları:** Günümüzde hemen hemen tüm içecek kutuları kutu iç yüzeyi yada kapağı su kaynaklı epoksi olan iki parça alüminyum tipinden üretilmektedir. 355 ml biralarda 100–120 mg aralığında kullanılırken, alkolsüz içeceklerde 150–170 mg aranda kullanılmaktadır. BPA kaynaklarının başında yer alan kutuların çoğu 3 parça metal tipindedir. Epoxy-phenolikleri, levha yada sprey

kaplaması olarak kutu iç yüzeylerinde dip kısmında ve üst kısmında sebzeler ve deniz ürünleri gibi korrosif maddeleri önlemek amacıyla kullanılmaktadır.

Bisfenol A, epoksi reçine üretiminde kullanılan başlangıç maddelerinden biridir ve metal konservelerde, korozyon ve paslanmayı önlemek amacıyla çapraz bağlarla birbirine bağlanmaktadır (Piotrowska, 2005). Polimerizasyon tamamlanmadığında, kalıntı BPA epoksi reçineden ayrışıp depolama sırasında gıdaya kontamine olabilmektedir (Vandenberg, 2007).

Bisfenol A, konserve sebzelerde, teneke kutudaki içecekler, konserve balık, et ürünleri, bebek mamalarında ve kahve, kafeinde tespit edilmiştir. Metal yüzeylerde BPA migrasyonunu etkileyen temel faktörler üretim prosesinde kullanılan sıcaklık ve ısıtma süresi, depolama süresi ve sıcaklığıdır. Yapılan çalışmalarda 105°C ve üzerindeki sıcaklıklarda konserve laklarından BPA migrasyonu rapor edilmiştir. Özellikle konserveler, konserve prosesi sıcaklığına ısıtıldığında BPA migrasyonu görülmektedir. (Kang ve diğ., 2006; Piotrowska, 2005; Vandenberg, 2007). Ayrıca, metal kutu laklarından BPA migrasyonu, farklı üretim tesisi ve metodu ve kullanılan farklı laklama materyallerinden dolayı aynı gıda için bile farklı olabilmektedir (Kang ve diğ., 2006).

**e) PVC, termal kağıtlar ve alev geciktiriciler :** CEH (2010)'a göre, BPA uygulamaları arasında alev geciktiriciler tetrabromobisphenol A (TBBPA) diğer malzemeler içersinde en çok kullanılanlardandır. BPA'nın termal kağıtlarda ya da PVC'de kullanımıyla ilgili spesifik bir regülasyon USA Avrupa'da yer almamaktadır CEH (2010). BPA ayrıca plastikleştiricilerde antioksidant olarak ve polimerizasyon önleyici olarak kullanılmaktadır, özellikle PVC için. Termal baskılardan özellikle faturalrın yazılmasında kullanılan baskı metodlarında yararlanılmaktadır.

### ***Bisfenol A'nın Çevre Kaynaklı Kontaminasyon***

***Su Ortamı:*** Bisfenol A'nın sudaki çözünürlüğü 120-300 µg/ml arasında değişmektedir. Atık su arıtımı sırasında tamamen ayrıştırılmadığı için BPA, özellikle atık su üreten fabrikalarda görülebilmektedir. Yapılan çalışmalarda, artıma sırasında BPA miktarındaki azalmanın %37-94 arasında olduğu tespit edilmiştir. Dolayısı ile atık su, su ortamındaki kontaminasyon kaynaklarından biri olarak düşünülmektedir (Kang ve diğ., 2006).

Yakın zamanda yapılan çalışmalarda ayrıca, atık depolama alanındaki sızıntı sularda da yüksek miktarda, 1,3-17200 ng/ml (ortalama 269 ng/ml) BPA saptanmıştır. Bu miktarlar, sızıntı suyu işlem gördükten sonra azalmaktadır. Örneğin yapılan bir çalışmada, dört farklı atık depolama alanındaki sızıntı sularında BPA miktarı 15-5400 ng/ml olarak saptanmış fakat işlem gördükten sonra bu miktarlar 0,5-5,1 ng/ml olarak saptanmıştır. Ancak işlemler sonrasında bile suyun BPA içermesi dolayısıyla, sızıntı suyu kontaminasyon kaynağı olarak belirlenmiştir (Kang ve diğ., 2006).

BPA kontaminasyonu yalnızca nehir sularında değil aynı zamanda nehirde yaşayan organizmalarda, özellikle balıkta gözlenmektedir. BPA deniz suyunda, nehir sularından daha fazla süre parçalanmadan kalabilmektedir. Bu nedenle, deniz organizmaları tatlı su organizmalarından daha fazla BPA kontaminasyonuna maruz kalabilmektedir (Kang ve diğ., 2006).

**Toprak:** Bisfenol A için toprak adsorpsiyon katsayısı ( $K_{OC}$ ), 314 ile 1524 arasında değişmektedir. Bu değerler, BPA'nın yer ya da yerüstü suyu olarak açığa çıkabileceğini ve toprak tarafından absorbe edilebileceğini ifade etmektedir (Kang ve diğ., 2006).

**Hava ve Toz:** Hava ve toz, bisfenol A kontaminasyonu için bir diğer potansiyel kaynaktır. Yüksek miktarda BPA üretildiğinden, özellikle plastik fabrikalarında üretim sırasında BPA'nın hava partiküllerine geçme olasılığı yüksektir ancak suya ya da toprağa kontaminasyondan daha düşüktür (Kang ve diğ. 2006; Vandenberg, 2007).

**Dişçilik Ürünlerinden BPA Kontaminasyonu:** Dişçilikte bazı reçine bazlı monomerler, sızdırmayı önleyici, yapıştırıcı ve dolgu maddesi olarak kullanılmaktadır. 1960'lardan itibaren BPA diglisdil metakrilat dolgu maddesi bileşeni olarak kullanılmaktadır ve yapılan çalışmalarda BPA'nın tükürüğe kontamine olabildiği belirlenmiştir (Vandenberg ve diğ., 2007).

#### **2.11.1.5 Çeşitli ambalaj materyallerinden gıdalara BPA migrasyon seviyesi**

BPA ve BADGE'nin konserve kutular, polikarbonat şişelerden ve çeşitli ambalajlarda olması bakımından literatürü taranmış ve Çizelge 2.7'de ambalajlama ve gıda kategorileri bakımından 17 ayrı çalışmadan ve Amerika, Kanada, İngiltere gibi ülkelerden yaklaşık 700 ayrı ürünün taranmasıyla ortaya çıkan verilerden ortalama BPA migrasyon seviyesi verilmiştir. Bu değerlere dayanarak, polikarbonar

şişeler ve tenekek kutulardan gelen BPA düzeyi diğer ambalajlardan 200 kat daha fazla olduğu söylenebilmektedir. Bir çok araştırmacı tarafından yapılmış çalışmaların sonuçları; Çizelge 2.7, Çizelge 2.8, Çizelge 2.9 ve Çizelge 2.10'da verilmiştir.

**Çizelge 2.7 :** Gıda türlerine göre teneke kutulardan BPA migrasyonu (FAO, 2010).

Gıda Türü	Ort+SS ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	Numune sayısı
Meyve	$9,8 \pm 21,8$	70
Sebze	$32,4 \pm 81,1$	305
Tahıl	$42,7 \pm 71,3$	22
Et (deniz ürünü olmayan)	$69,6 \pm 125,1$	70
Çorba	$49,1 \pm 67,0$	66
Deniz Ürünleri	$26,6 \pm 33,6$	166
Tatlılar	$26,7 \pm 55,3$	11
İçecekler (gazlı içecekler, kola, bira,soda)	$1,0 \pm 1,5$	128
İçecekler (gazlı olmayan, çay, kahve v.b)	$23,2 \pm 50,3$	131
<i>Toplam</i>	$26,8 \pm 63,7$	983

\*SS: Standart Sapma

Çeşitli gıda ürünleri için Fransa kaynakları verileri ve AFSA 2010 raporuna göre derlenen migrasyon sonuçları Çizelge 2.8’de verilmiştir.

**Çizelge 2.8** : Fransa verileri ve AFSA 2010 verilerine göre farklı gıda ürünlerinde BPA migrasyon seviyesi.

Gıda Grubu	Fransız Verileri (mg/kg)			Avrupa Verileri (mg/kg)		
	N	Ort+ SS	Aralığı	N	Ort+ SS	Aralığı
Bebek biberonlarından kaynatılan su	36	0,8±0,6	0,5-3,4	-	-	-
Bebek mamaları	23	6,4±4,7	0,1-15,8	-	-	-
Toz süt	3	10±0	10-10	8	1,6±0,1	0,3-2,8
Et ürünleri	-	-	-	12	128,3±15,7	16,0-420,0
Konserve balık	30	19,2±18,9	2,0-80,0	-	-	-
Konserve sebze	32	26,7±17,8	7,0-93,4	-	-	-
Konserve bakliya	-	-	-	15	25,5±8,4	9,0-35
Şişe su	8	0,5±0,7	0,1-2,0	-	-	-
Alkolik olmayan içecekler, kola	156	1,8±2,1	0,5-17,3	-	-	-
Çorbalar	1	77,6	77,6	32	14,0±11,6	2,0-37,6
Tatlılar	1	29,0	29,0	8	18,9±11,3	2,0-29,7
Konserve meyveler	1	13,0	13,0	19	13,8±11,3	5,0-38,0
Soslar	6	13,4±6,7	2,4-21,0	-	-	-
Süt	-	-	-	8	1,5±0,7	1,0-2,6
Kondanse süt	-	-	-	2	12,5±2,1	11,0-14,0
Şarap	-	-	-	59	0,5±0,4	0,1-2,1
Bira	6	8,5±3,7	1,0-10,0	11	2,3±1,6	1,5-7,0
Gıda kapları	6	86,5±40,1	35,0-128,0	-	-	-
Pişmiş makarna	10	30,1±6,9	21,0-39,0	7	16,7±15,8	2,0-41,0
<i>Toplam</i>	<i>319</i>	-	-	<i>181</i>	-	-

\*SS:standart sapma

Çizelge 2.9’da literatürde yer alan epoksi kaplama yapılmış farklı teneke kutulardan çeşitli ürünlere olan BPA migrasyonu çalışması sonuçları özetlenmiştir.

**Çizelge 2.9:** Farklı epoksi kaplamalı teneke kutulardan BPA migrasyonu (Breast Cancer Fund 2010).

Gıda (Ambalaj tipi)	Numune sayısı	Ort BPA (ppb)
Bira (Epoksi içecek teneke kutu)	11	2,2
Enerji içeceği (Epoksi içecek teneke kutu)	12	1,1
Soda	76	0,6
Yemek	7	12,8
Diğer içecekler	3	0
Meyve suyu	4	31,2
Fasülyeler	9	34,1 (gıda)
	10	11,7 (gıda benzeri)
Kokonat sütü	3	78,1
Tatlılar	4	4,3
Koyulaştırılmış süt	8	4,1
Balık	20	24,6
Meyve	21	6,8
Bebek maması	54	6,1
Yemekler	24	36,3
Et	9	65,0
Çorba	52	70
Sebzeler	65	63,8
Yemekler (epoksi kapaklı polipropilen)*	2	9,4 (gıda)
	3	0,04 (gıda benzeri)
Fasülyeler (Oleoresin kutular)	3-4 maddenin ort	1,1
Ton balığı (Bilinmeyen teneke kutular)	3-4 maddenin ort	20,2

Çizelge 2.9’a göre en yüksek migrasyon düzeyi kokonat sütü’nde (78,1 ppb) daha sonra çorba örneklerinde (65 ppb) görülmüştür. Diğer içecekler olarak sınıflandırılan numunelerde ve sodada en düşük düzeyde (sırasıyla, 0 ve 0,6 ppb) migrasyon tespit edilmiştir.



Çizelge 2.10’da polikarbonat ambalaj materyallerinden BPA migrasyonu, Çizelge 2.11’de ise farklı ambalajlardan gıdalara BPA migrasyonu sonuçları derlenmiştir.

**Çizelge 2.10** : Polikarbonat ambalajlardan BPA migrasyonu (BCF, 2010).

Gıda (Ambalaj tipi)	Numune sayısı	Ort BPA (ppb)
Gıda kapları	3	1,1
polikarbonat biberon	48	45,9
polikarbonat su şişesi**	43	32,9
polikarbonat–oda sıcaklığında 24 saat	7	0,2
polikarbonat - ısıtılmış 24 saat	5	19,8
polikarbonat - ısıtılmış 120 saat	2	403,5
polikarbonat – oda sıcaklığında 24 saat	7	0,2

\*\* Oda sıcaklığında depolanan polikarbonat şişelerden BPA migrasyonu düşük seviyededir fakat sıcaklık uygulandığında oldukça yükselmiştir.

**Çizelge 2.11** : Farklı ambalajlarla ambalajlanan gıda ürünlerine BPA migrasyonu (Breast Cancer Fund, 2010).

Gıda (Ambalaj tipi)	Numune sayısı	Ort BPA (ppb)
Bebek mamaları (plastik tüplerde)	2	0,02
Bebek mamaları (metal kapaklı plastik kavanozlar)	101	0,9
Balık ( poşet v.b)	2	0
Çocuk yiyeceği (toz)	39	0
Meyve suyu (Poşet)	1	0
Meyve suyu (Tetrapak)	2	0,001
Süt (Vakslı karton kutuar)	4	0
Yemekler(kaplanmış karton metaller – mikrodalga için)	6	0,02
Yemekler (polipropilen tepsiler)	4	0
Makarna sosu (metal kapaklı cam kavanozlar)	2	0
Sebzeler (dondurulmuş poşetler)	5	0,4
HDPE su şişeleri	12	0,08

\*HDPE: High Density Polpethylene



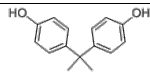
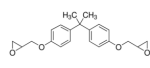
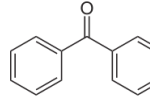
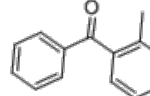
### 3. MATERYAL METOD

#### 3.1 Materyaller

##### 3.1.1 Kimyasallar ve reaktifler

2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propane, 4,4'-Isopropylidenediphenol (Bisphenol A), 2,2-Bis[4-(glycidyoxy)phenyl]propane, 4,4'-Isopropylidenediphenol diglycidyl ether (BADGE), Benzophenone, 2-methylbenzophenone, 1-Hydrocyclohexyl phenyl ketone, Ethyl-4-Dimethylaminobenzoate, N-ethyl-p-toluene sulphonamide, 2-Hydroxybenzophenone, 3-Methylbenzophenone, 4-Methylbenzophenone, 2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenone, Methyl-2-benzoylbenzoate, 4-Fluoro-4-Hydroxybenzophenone (*iç standart*), 4-Hydroxybenzophenone, Flavone (*iç standart*), 2-Ethylhexyl-4- benzophenone, 2-Methyl-4-(methylthio)-2-morpholinoprophenone, 4-isopropylthioxanthone, 2-Isopropylthioxanthone, 4-benzoylbiphenyl, 2,2-Diethyl-9H-thioxanthen-9-one, 4,4-Bis(diethylamino)benzophenone, Poly(2,6-diphenyl)-p-phenyleneoxide [Tenax®] (gıda benzeri), asetonitril, diklorometan, metanol, azot gazı, deneylerde kullanılan kimyasal malzemeler olup çözümler HPLC analitik saflıktadır. Tüm standartlar en az %98 saflıktadır.

**Çizelge 3.1 :** BPA, BADGE, Benzofenon ve seçilen diğer 17 Benzofenon türevinin ve iki iç standardın fiziko-kimyasal bilgileri (21,22).

Standart Adı	Cas No	M. A	k.n./e.n. *(°C)	Molekül Formülü	Yapısı
2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propane (BPA)	80-05-7	228,2	220/158	C <sub>15</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	
4,4'-Isopropylidenediphenol diglycidyl ether (BADGE)	1675-54-3	340,4	-/40-44	C <sub>21</sub> H <sub>24</sub> O <sub>4</sub>	
Benzophenone (Diphenylmethanone)	119-61-9	182,2	305/49	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> O	
2-Methylbenzophenone	131-58-8	196,2	126/-18	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> O	

**Çizelge 3.1 : BPA, BADGE, Benzofenon ve seçilen diğer 17 Benzofenon türevinin ve iki iç standardın fiziko-kimyasal bilgileri (Devamı).**

1-Hydrocyclohexyl phenyl ketone	947-19-9	204,6	175/47-50	C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	
Ethyl-4-Dimethylaminobenzoate	10287-53-3	193,2	190/65	C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>2</sub>	
N-ethyl-p-toluene sulphonamide	80-39-7	199,2	208/64	C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>2</sub> S	
2-Hydroxybenzophenone	117-99-7	198,2	172/38	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	
3-Methylbenzophenone	643-65-2	196,2	184/-	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> O	
4-Methylbenzophenone	134-84-9	196,2	326/57	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> O	
2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenone	24650-42-8	256,3	169/68	C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub>	
Methyl-2-benzoylbenzoate	606-28-0	240,2	352/51	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub>	
4-Fluoro-4-Hydroxybenzophenone (IS)	25913-05-7	216,2	-	C <sub>13</sub> H <sub>9</sub> FO <sub>2</sub>	
4-Hydroxybenzophone	1137-42-4	198,2	150-160/132-135	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	
Flavone (IS)	525-82-6	222,2	-	C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	
2-Ethylhexyl-4-(dimethylamino) benzophenone	21245-02-3	276,4	-	C <sub>17</sub> H <sub>26</sub> NO <sub>2</sub>	
2-Methyl-4-(methylthio)-2-morpholinoprophenone	71868-10-5	279,4	-/75	C <sub>15</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>2</sub> S	
4-isopropylthioxanthone	83846-86-0	254,3	-	C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> OS	
2-Isopropylthioxanthone	5495-84-1	254,3	210/76	C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> OS	
4-Benzoylbiphenyl	2128-93-0	258,3	419/100	C <sub>19</sub> H <sub>14</sub> O	
2,2-Diethyl-9H-thioxanthen-9-one	82799-44-8	268,3	/68	C <sub>17</sub> H <sub>16</sub> OS	
4,4-Bis(diethylamino) benzophenone	90-93-7	324,4	151/90	C <sub>21</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> O	

\*ortalama değer; e.n:erime noktası; k.n:kaynama noktası

### 3.1.2 Gıda ürünleri ve ambalajlar

#### 3.1.2.1 Gıda ürünleri

Bu çalışmada analiz edilen tüm gıda ürünleri Türkiye'deki marketlerden satın alınmıştır. Çizelge 3.2 analizlenen 15 gıda ürününün listesini bu ürünlerin ambalajlandığı ambalaj materyallerini ve bu ürünlere verilen kodları göstermektedir.

**Çizelge 3.2 :** Analizlenen gıda ürünleri ve bu ürünlerin ambalaj materyalleri.

Kod	Örnek	Ambalaj
TD	Tavuk Döner	LDPE+PVC
TK	Tavuk konserve	Laklanmış teneke kutu
DP	Domates Püresi	Laklanmış teneke kutu
DS	Domates Salçası	Laklanmış teneke kutu
SA	Sarma	Laklanmış teneke kutu
KM	Konserve Mısır	Laklanmış teneke kutu
BP	Barbunya Pilaki	Laklanmış teneke kutu
FP	Fasulye Pilaki	Laklanmış teneke kutu
BEZ	Bezelye	Laklanmış teneke kutu
TON	Ton balığı	Laklanmış teneke kutu
TB	Tavuk Burger	LDPE+PVC
NG	Nugget	LDPE+PVC
ICE	İce Tea	Laklanmış teneke kutu
GAZ	Gazoz	Laklanmış teneke kutu
SU	İçme suyu	PET şişe

Muhtemel BPA ve BADGE kaynağı olarak belirlenen laklanmış teneke kutular ve PVC bazlı ambalaj materyalleri belirlenmiş ve bu tasarım doğrultusunda bu ambalaj materyallerinin kullanıldığı tavuk döner (TD), Tavuk konserve (TK), domates püresi (DP), domates salçası (DS), Sarma (SA), Konserve mısır (KM), Barbunya Pilaki (BP), Fasulye pilaki (FP), Konserve bezelye (BEZ), ton balığı (TON), tavuk burger (TB), Nugget (NG), soft içecek (ICE), Gazoz (GAZ) ve içme suyu (SU) ürünleri BPA ve BADGE içeriği araştırılmak üzere seçilmiştir.

#### 3.1.2.2 Ambalajlar

Bu çalışmada Benzofenon ve türevlerinin ambalaj maddesinden gıda benzerine geçişini tespit etmek için kullanılan 11 farklı kağıt ve karton ambalaj numunesi (7 adet geri dönüşüm, 4 adet virjin) Türkiye'deki kağıt ve karton tedarikçilerinden

sağlanmıştır. Tüm ambalaj materyalleri farklı özelliklere (tip, kompozisyon, kalınlık v.b) sahiptir. Çizelge 3.3'te bu çalışmada kullanılan kağıt-karton ambalaj materyallerinin özellikleri verilmiştir

**Çizelge 3.3 : Geri dönüşüm ve virjin kağıt-kartonların özellikleri.**

KOD	Tip	Geri Dönüşüm (%)	Gramaj (g/m <sup>2</sup> )	Hacim cm <sup>3</sup> /gr	Kalınlık (µm)
RP 1	-	87-93	225	1,11	250
RP 2	-	100	225	1,22	275
RP 3	Çok renkli spesyel	100	230	1,22	280
RP 4	-	95-97	225	1,20	270
RP 5	-	100	250	1,24	310
RP 6	Metalize kağıt	100	357	1,26	450
RP 7	Tam kaplanmış beyaz çizgili kalın karton	100	280	1,37	380
VP 1	Tam kaplanmış kutulama kartonu	0	500	1,88	940
VP 2	Beyaz kağıt	0	235	1,80	425
VP 3	Yüksek yığın yapı	0	235	1,51	355
VP 4	Tam kaplanmış ağartılmış kağıt	0	285	1,70	485

\* RP: Geri Dönüşüm kağıt-karton; VP: Virjin Kağıt

### 3.1.3 Ekipmanlar

Gaz kromatografisi-Kütle spektrometresi (GC-MS) analizleri için Agilent Technologies HP5973 kütle dedektörlü 7697A Headspace Sampler tipi GC-MS (Şekil 3.1) (Agilent technologies Inc., Alto, USA) kullanılmıştır. Kromatografik ayrımlar için HP5MS kapılar kolonu (30x0,25x0,10 mm, J&W scientific Inc., Foldom, USA) kullanılmıştır. Çalışmamızda örnek hazırlama aşamalarında elektronik terazi, otomatik pipet, vortex, ultratru mekanik karıştırıcı, çalkalamalı su banyosu, santrifüj, vakum pompalı döner buharlaştırıcı ve etüv kullanılmıştır.

## 3.2 Metotlar

### 3.2.1 Ekstraksiyon, saflaştırma ve örnek hazırlama

#### 3.2.1.1 Standart çözeltilerin ve iç standardın hazırlanması

Her bir Benzofenon ve diğer 17 türevi için 100 mg standart 25 ml saf metanolde çözüldürülerek 4000 mgL<sup>-1</sup> olacak şekilde stok çözelti hazırlandı. Kalibrasyon eğrisi için kullanılan standart çözeltiler 0,1-2,0 mgL<sup>-1</sup> aralığında farklı konsantrasyonlarda stok çözeltinin seyreltilmesiyle hazırlandı. Daha sonra bu çözeltiler test edilmek

üzere GC-MS'e verildi. Geriye kalan çözeltiler dondurularak karanlıkta saklandı. Örneklerde iç standart çözelti olarak kullanılan *flavone* ve *4-Fluoro-4-Hydroxybenzophenone* 4000 mg L<sup>-1</sup> olacak şekilde hazırlandı.

### **3.2.1.2 BPA ve BADGE'nin gıda ürünlerinden ekstraksiyonu**

Gıda ürünlerine Bisfenol A ve BADGE migrasyonun belirlenmesi amacıyla daha önceden seçilen 16 ayrı ürün kodlanarak, ekstraksiyon işlemine hazırlanmıştır. 5'er gram örnek 250 ml'lik erlenmayere tartılıp 50 ml 1/1 hacim oranında diklorometan-asetonitril ilave edilir ve 1 gece çalkalamalı su banyosunda (24°C, 150 rpm) tutulur. Her bir ürün için 0,6 ppm BPA ve BADGE içeren seyreltik çözeltileri ilave edilmiş örnekleri de hazırlanır. Falkon tüplere aktarılan ekstraktlar 3000rpm'de 7 dk santrifüj edildikten sonra filtre kağıdı yardımıyla balonlara süzülür. Döner buharlaştırıcıda çözgen uzaklaştırılmış ve 10 ml ACN ile örnekteki yağın alınması için 15 ml hekzan ilave edilir. Falkon tüplere aktarılarak üst faz alınır. Altta kalan ekstraksiyon fazı balonlara alınarak döner buharlaştırıcıda uçurulur ve kururulan balon 5 ml ACN ile çözüldürülerek 0,45 µm PTFE şırınga filtresi kullanılarak şırınga ile viallere aktarılır ve GC-MS'e verilmek üzere etiketlenir.

### **3.2.1.3 BP ve türevlerinin'nin gıda ürünlerinden ekstraksiyonu**

#### **TENAX (Gıda benzeri) hazırlanması**

Bu test prosedüründe ilk kullanımdan önce MPPO'nun (Modified Polyphenylene Oxide) tam olarak arındırılması için aseton kullanımı zorunludur. MPPO bir Soxhlet kartuşuna konur ve 6 saat süreyle ekstrakte edilir. MPPO uygun çaptaki bir petri kabına serpilir ve petri kabı aleve konulur. Cam bir malzeme ile sürekli karıştırılarak çözgen uzaklaştırılır. Petri kabı 6 saatlik süreyle 160°C'deki bir fırına konur. Isıtma sonrasında, MPPO kullanıma hazırdır ve depolanır.

#### **Örnek Hazırlanması**

Test numuneleri kesme aleti ile 1 dm<sup>2</sup> olacak şekilde kesilerek hazırlanır. Daha sonra test numunesi bir petri kabına konulur ve 4 g MPPO düzgün bir şekilde petri kabına konulur. Daha sonra bu kap 40°C olan test sıcaklığına daha önceden ısıtılmış bir fırına konulur. 10 gün sonra MPPO 100 ml'lik bir erlenmayere aktarılır, 30 ml dietileter çözgeni üzerine ilave edilerek 1dk boyunca elle çalkalanır. Erlenmayer 5 dk çalkalanmaksızın beklemeye bırakılır. Bu ekstraksiyon işlemi 20 ml çözgen kullanılarak bir daha tekrarlanır. Tüm çözgen buhar banyosunda kuruluğa ulaşıncaya

dek uzaklaştırılır ve erlenmayer oda sıcaklığında soğumaya bırakılır. 5 ml asetonitril erlenmayere ilave edilir ve 1 dk süre ile vortexlenir. Daha sonra ekstraksiyon çözeltisi 0,45 µm PTFE şırınga filtresi kullanılarak şırınga ile GC-MS analizi için 2 ml'lik viallere aktarılır.

### 3.2 Gaz Kromatografisi ve Kütle Spektrometresi (GC-MS) kullanılarak BPA ve BADGE'nin Analitiksel Tespiti

Ekstraksiyon ve saflaştırma işleminde sonra viallere alınan Örnekler BPA ve BADGE'nin miktarsal migrasyonu Agilent Technologies HP5973 kütle dedektörlü 7697A Headspace Sapler tipi GC-MS sistemi kullanılarak tespit edilmiştir. Kromatografik ayrımlar için DB-5MS kapılar kolonu (30x0,25x0,10 mm, J&W scientific Inc., Foldom, USA) kullanılmıştır. *Splitless* modda çalışan GC'nin dedektör giriş sıcaklığı 260°C çıkış sıcaklığı ise 280°C olup taşıyıcı gaz olarak akış hızı 40ml/dk olan kuru hava kullanılmıştır. Sistemde Oto enjektör mevcut olup enjeksiyon miktarı 10 µl'dir. Sıcaklık programı ise şu şekilde gerçekleşmiştir: fırın sıcaklığı 50°C'de 2 dk tutulduktan sonra 30°C/dk artışla 300°C'ye çıkmıştır. Toplam 16,3 dakikalık bir program uygulanmıştır. Çizelge 3.5'te görüldüğü gibi, BPA hedef (ana) iyonu ve tanımlayıcı iyonları sırasıyla 213, 228 ve 119 m/z iyonları olarak belirlenmiştir. BADGE hedef iyonu ve tanımlayıcı iyonları ise sırasıyla 325, 326 ve 340 m/z iyonları olarak belirlenmiştir. BPA ve BADGE'nin kantitatif analizi için kullanılan GC-MS metodunun çalışma şartları Çizelge 3.4'te yer almaktadır.

**Çizelge 3.4 : GC-MS metodu çalışma şartları.**

GC Şartları	
Kolon	HP-5MS (30mx250µmx0,25µm); 325°C
Giriş Sıcaklığı	260°C
Taşıyıcı gaz	Helyum
Enjeksiyon miktarı	10 µl
Fırın programı	50°C (2 dk bekleme); 30°C/dk artarak 300°C (6 dk bekleme); Toplam 16 dk

MS Şartları	
Solvent geçişi	9 dk
MS fırın sıcaklığı	230°C
Transfer çizgisi sıcaklığı	150°C
Kazanım Modu	SIM (seçilmiş iyon görüntüleme)



**Çizelge 3.5** : BPA ve BADGE'nin GC-MS ile belirlenmesi için kullanılan alıkonma süreleri ve karakteristik iyonları.

No	Standartlar	Alıkonma Süresi* (Dk)	Ana (Hedef) iyon ve (Tanımlayıcı) fragment iyonlar (m/z)
1	BPA	9,34	213-228-119
2	BADGE	12,05	325-326-340

\*Üç tekrar çalışılmıştır.

Şekil 3.1'de bu çalışmada kullanmış olduğumuz GC-MS sistemi gösterilmektedir.



**Şekil 3.1** : 7897A Headspace Sampler GC-MS sistemi (Agilent Technologies, Palo Alto, USA)

### **3.3 Gaz Kromatografisi ve Kütle Spektrometresi (GC-MS) kullanılarak Benzofenon ve Türevlerinin Analitiksel Tespiti**

Benzofenon ve diğer 17 türevinin kalitatif ve kantitatif analizi Gaz Kromatografisi (Agilent Technologies 7890A), Kütle Spektrometresi (Agilent Technologies 5975), ve otomatik örnekleme (Agilent Technologies 7693A) oluşan bir GC-MS sistemi kullanılarak yapıldı. Lloyd ve ark. 2012 yayınlanmış metodunun modifiye bir versiyonu kağıt ve karton örneklerin analizinde kullanıldı. Enjeksiyon portu EPC

Split/Splitless idi ve enjeksiyonlar 280°C’de splitless modda gerçekleştirildi. Enjeksiyon hacmi sıcak splitless modda 1 µl olarak uygulandı. Taşıyıcı gaz olarak 0,3 ml/dk akış hızında helyum kullanıldı. İç basınç 17.0 psi. olarak ayarlanmıştır. Fırın programı 1 dk süreyle 100°C’de tutuldu daha sonra 10°C/dk’lık bir artış ile 300°C’ye çıkarıldı ve 5 dk bu sıcaklıkta bekletildi. Analiz HP5MS kolonu (30mx250µmx0.25µm) kullanılarak gerçekleştirildi. Tespit ise belirli-iyon görüntüleme (SIM) modu ile gerçekleştirildi. İyon kaynağı sıcaklığı 250°C’ye ayarlandı ve çözgen geçişi 8 dk olarak uygulandı. BP ve diğer 17 BP türevinin GC-MS ile belirlenmesi için kullanılan alıkonma süreleri ve karakteristik iyonlarına Çizelge 3.6’da yer verilmiştir.

**Çizelge 3.6 : BP ve diğer 17 BP türevinin GC-MS ile belirlenmesi için kullanılan alıkonma süreleri ve karakteristik iyonları.**

No	Standartlar/Fotobaşlatıcılar	Alıkonma Süresi (Dk)	Ana iyon ve fragment iyonlar (m/z)
1	Benzophenone	9,285	105-77-182
2	2-Methylbenzophenone	9,7063	195-196-347
3	1-Hydrocyclohexyl phenyl ketone	9,969	99-81-77
4	Ethyl-4-Dimethylaminobenzoate	10,152	148-193-164
5	N-ethyl-p-toluene sulphonamide	10,211	91-155-184
6	2-Hydroxybenzophenone	10,372	197-198-121
7	3-Methylbenzophenone	10,42	119-196-105
8	4-Methylbenzophenone	10,6783	119-196-91
9	2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenone	12,001	151-105-77
10	Methyl-2-benzoylbenzoate	12,512	163-105-77
11	4-Fluoro-4-Hydroxybenzophenone (IS)	13,03	121-216-123
12	4-Hydroxybenzophone	13,252	121-198-77
13	Flavone (IS)	15,12	222-120-194
14	2-Ethylhexyl-4-(dimethylamino) benzophenone	15,534	165-277-148
15	2-Methyl-4-(methylthio)-2-morpholinoprophenone	15,654	128-42
16	4-isopropylthioxanthone	16,4409	239-254-240
17	2-Isopropylthioxanthone	16,524	105-77-182
18	4-Benzoylbiphenyl	17,1227	195-196-347
19	2,2-Diethyl-9H-thioxanthen-9-one	17,6534	99-81-77
20	4,4-Bis(diethylamino) benzophenone	21,8375	148-193-164

Benzofenon ve diğler 17 türevinin kalitatif ve kantitatif analizi için bu çalışmada kullanılan GC-MS metodunun çalışma şartları Çizelge 3.7’de yer almaktadır.

**Çizelge 3.7** : Benzofenon ve türevlerinin tespiti için kullanılan GC-MS metodu çalışma şartları.

<b>GC Şartları</b>	
Kolon	HP-5MS (30mx250µmx0,25µm); 325°C
Giriş Sıcaklığı	280°C
Taşıyıcı gaz	Helyum
Enjeksiyon miktarı	1 µl
Fırın programı	100°C (1 dk bekleme); 10°C/dk artarak 300°C (5 dk bekleme); toplam 26 dk

<b>MS Şartları</b>	
Solvent geçişi	8 dk
MS fırın sıcaklığı	230°C
Transfer çizgisi sıcaklığı	150°C
Kazanım Modu	Scan

### 3.4 İstatistiksel Analiz

Elde edilen sonuçların istatistiksel analizleri, SPSS Statistics Version 21 (IBM) programı kullanılarak değerlendirilmiştir. Veriler arasındaki farklılık Tek-Yollu ANOVA yöntemi kullanılarak incelenmiştir. İşlemler arasındaki farklılık Tukey çoklu karşılaştırma testi ile belirlenmiştir. Farklılıklar %95 önem düzeyinde ( $p \leq 0,05$ ) belirlenmiştir. Örneklerin BPA migrasyon seviyelerinin belirlenmesi için yapılan ilk ölçüm ile 1 ay sonrasında yapılan ölçüm arasında yapılan istatistiksel analiz sonuçlarına göre  $p > 0,05$  çıkması ile örneklerde ilk ölçüm ile 1 ay sonraki ölçüm değerleri arasında istatistiksel olarak herhangi bir farklılık olmadığı belirlenmiştir.



## 4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

### 4.1 Metot Doğrulanması

Doğrulama performans özellikleri analiz metodu tipine göre seçilmiştir. BPA, BADGE, BP ve seçilen diğer BP türevlerinin analizi için GC-MS metotlarının doğrulanmasına şu parametreleri inceleyerek ulaşılmıştır; lineerlik, doğruluk ve kesinlik, tespit etme limiti, tayin etme limiti, tekrar-edilebilirlik (gün-içi ve günler arası) ve geri kazanım.

#### 4.1.1 Lineerlik ve çalışma aralığı

Metodun lineerliği (doğrusallık) 0,1-2,0 mg L<sup>-1</sup> (0,1-0,2-0,6-1,0-2,0) aralığında metanolde hazırlanmış 5 farklı konsantrasyondaki standart karışımının 3 gün içerisinde 3 paralel ile enjeksiyon hacminin sabit tutularak enjeksiyonu ile değerlendirildi. Pik alan oranı ile BP ve türevlerinin konsantrasyonu arasındaki lineer ilişkinin varlığını doğrulamak için bu standart çözeltilerden kalibrasyon eğrisi hazırlandı. Eğer kolerasyon katsayısı ( $R^2$ )  $\geq 0.995$  ise metot lineer olarak kabul edilir. Her bir standart maddenin lineerlik aralığı ve lineer regresyon eşitlikleri Çizelge 4.1'de verilmiştir. Çizelge 4.1'de görüldüğü gibi, tüm standart foto-başlatıcılar iyi bir lineerlik göstermiş ve  $R^2$  değerleri 0,995'ten büyüktür. Metotlarımız için beklenen iyi sonuç bu doğrulama parametresinden elde edilmiştir.

**Çizelge 4.1:** BPA, BADGE, Benzofenon ve diğer 17 Benzofenon türevinin lineer aralığı ve lineer regresyon eşitlikleri.

Standartlar/Foto-başlatıcılar	Eğim *(m)	y-kesim noktası *(n)	Regresyon Faktörü*
BPA	248900,05	12743,33	0,9990
BADGE	633666,66	5293,33	0,9992
Benzophenone	121142,30	4130,46	0,9995
2-Methylbenzophenone	89062,01	-2744,61	0,9997
1-Hydrocyclohexyl phenyl ketone	76118,09	-6332,34	0,9989
Ethyl-4-Dimethylaminobenzoate	72908,05	-2273,26	0,9994
N-ethyl-p-toluene sulphonamide	61519,76	1366,20	0,9996
2-Hydroxybenzophenone	70019,24	-5449,03	0,9986
3-Methylbenzophenone	105767,49	-518,97	0,9991
4-Methylbenzophenone	97970,72	-4260,33	0,9996
2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenone	172743,97	-7032,60	0,9997
Methyl-2-benzoylbenzoate	91500,06	-4519,27	0,9991
4-Hydroxybenzophone	1,61	0,08	0,9990
2-Ethylhexyl-4-(dimethylamino) benzophenone	3,85	-0,62	0,9983
2-Methyl-4-(methylthio)-2-morpholinoprophenone	7,20	-1,00	0,9990
4-isopropylthioxanthone	2,31	-0,42	0,9984
2-Isopropylthioxanthone	2,63	-0,51	0,9986
4-Benzoylbiphenyl	2,59	-0,52	0,9990
2,2-Diethyl-9H-thioxanthen-9-one	1,86	-0,24	0,9989
4,4-Bis(diethylamino) benzophenone	2,23	-0,50	0,9987

\* Üç tekrardan elde edilen ortalama değer

#### 4.1.2 Doğruluk ve kesinlik

Doğruluk, örnekteki bilinen miktarda ilave edilen maddenin test edilmesiyle elde edilen geri kazanım yüzdesi olarak ya da ortalama ve yapılan ölçüm konsantrasyonu ile birlikte kabul edilen doğru değer arasındaki farklılık olarak bilinmektedir. Standart sapma ve nispi standart sapma her tipteki kesinlik incelemesi için rapor edilmelidir. 3 farklı gün için her bir standart madde ile 0,6 mg L<sup>-1</sup> ile zenginleştirilmiş örnekler 10 tekrar şeklinde GC-MS'e verilerek test edildi. Elde edilen verilere Çizelge 4.2'de yer verilmiştir.

**Çizelge 4.2:** Standart BPA, BADGE, Benzofenon ve diğer 17 Benzofenon türevinin GC-MS metodu geri kazanım değerleri.

<i>Standartlar</i>	<i>Analiz</i>	<i>Ort. Kons.*</i>	<i>S.S.</i>	<i>Ort. SS. (%)</i>	<i>% Geri Kazanım</i>	<i>Ort. Geri Kazanım (%)</i>	<i>% Geri Kazanım SS</i>	<i>Ort. G.K SS. (%)</i>
<b>BPA</b>	Gün1	0,485	1,46075		80,87		1,81	
	Gün 2	0,475	0,75298	1,13	79,1	79,81	0,95	1,41
	Gün 3	0,477	1,16501		79,48		1,47	
<b>BADGE</b>	Gün1	0,450	0,49522		75,03		0,66	
	Gün 2	0,463	0,35341	0,42	77,21	76,48	0,46	0,53
	Gün 3	0,508	0,40052		77,21		0,46	
<b>Benzophenone</b>	Gün1	0,4270	1,8151		71,16		2,55	
	Gün 2	0,4245	0,5418	1,11	70,75	71,28	0,77	1,56
	Gün 3	0,4316	0,9764		71,93		1,36	
<b>2-methylbenzophenone</b>	Gün1	0,4216	1,6844		70,26		2,40	
	Gün 2	0,4195	0,4977	1,03	69,92	70,33	0,71	1,47
	Gün 3	0,4249	0,9193		70,81		1,30	
<b>1-Hydrocyclohexyl phenyl ketone</b>	Gün1	0,5719	2,76		95,31		2,90	
	Gün 2	0,5682	0,79	1,61	94,70	95,68	0,83	1,69
	Gün 3	0,5822	1,30		97,03		1,34	
<b>Ethyl-4-Dimethylaminobenzoate</b>	Gün1	0,517	1,970276		86,13		2,29	
	Gün 2	0,521	0,879649	1,29	86,85	87,24	1,01	1,49
	Gün 3	0,532	1,047448		88,74		1,18	
<b>N-ethyl-p-toluene sulphonamide</b>	Gün1	0,581	4,24		96,81		4,38	
	Gün 2	0,551	2,89	3,43	91,79	93,58	3,15	3,66
	Gün 3	0,553	3,16		92,13		3,43	
<b>2-Hydroxybenzophenone</b>	Gün1	0,537	0,829621		89,55		0,93	
	Gün 2	0,518	1,451265	1,23	86,35	87,98	1,68	1,41
	Gün 3	0,528	1,425165		88,05		1,62	
<b>3-Methylbenzophenone</b>	Gün1	0,414	3,15		68,94		4,57	
	Gün 2	0,367	1,97	2,24	61,17	60,77	3,22	3,63
	Gün 3	0,313	1,62		52,20		3,10	
<b>4-Methylbenzophenone</b>	Gün1	0,476	1,246084		79,41		1,57	
	Gün 2	0,479	0,722022	0,99	79,85	80,05	0,90	1,24
	Gün 3	0,485	1,007133		80,87		1,25	
<b>2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenone</b>	Gün1	0,547	1,64		91,08		1,80	
	Gün 2	0,545	0,63	1,09	90,85	91,51	0,69	1,19
	Gün 3	0,556	1,01		92,60		1,09	
<b>Methyl-2-benzoylbenzoate</b>	Gün1	0,636	2,31653		106,06		2,18	
	Gün 2	0,636	1,159555	1,63	106,07	106,29	1,09	1,54
	Gün 3	0,640	1,429159		106,73		1,34	

**Çizelge 4.2:** Standart BPA, BADGE, Benzofenon ve diğer 17 Benzofenon türevinin GC-MS metodu geri kazanım değerleri (Devamı).

	Gün1	0,310	1,40		51,71		2,70	
<b>4-Hydroxybenzophone</b>	Gün 2	0,308	0,60	0,89	51,27	50,51	1,17	1,75
	Gün 3	0,291	0,67		48,56		1,38	
	Gün1	0,517	3,35		86,16		3,88	
<b>2-Ethylhexyl-4-(dimethylamino)benzophenone</b>	Gün 2	0,483	1,59	2,06	80,58	81,22	1,97	2,50
	Gün 3	0,461	1,25		76,91		1,63	
	Gün1	0,474	2,91		79,08		3,67	
<b>2-Methyl-4-(methylthio)-2-morpholinoprophenone</b>	Gün 2	0,446	1,36	1,72	74,40	74,70	1,83	2,26
	Gün 3	0,424	0,90		70,63		1,27	
	Gün1	0,449	2,75		74,83		3,68	
<b>4-isopropylthioxanthone</b>	Gün 2	0,431	0,60	1,31	71,83	72,07	0,84	1,80
	Gün 3	0,417	0,61		69,57		0,87	
	Gün1	0,448	2,56		74,68		3,43	
<b>2-Isopropylthioxanthone</b>	Gün 2	0,427	0,68	1,28	71,22	71,96	0,95	1,75
	Gün 3	0,420	0,62		69,98		0,88	
	Gün1	0,403	1,56		67,09		2,32	
<b>4-benzoylbiphenyl</b>	Gün 2	0,394	0,24	0,78	65,74	66,27	0,36	1,18
	Gün 3	0,396	0,56		65,97		0,85	
	Gün1	0,452	2,82		75,41		3,73	
<b>2,2-Diethyl-9H-thioxanthen-9-one</b>	Gün 2	0,432	0,59	1,28	72,07	72,84	0,82	1,73
	Gün 3	0,426	0,45		71,04		0,63	
	Gün1	0,597	3,78		99,49		3,80	
<b>4,4-Bis(diethylamino)benzophenone</b>	Gün 2	0,621	1,65	2,79	103,48	101,59	1,60	2,76
	Gün 3	0,611	2,94		101,81		2,89	

\*10 Tekrardan elde edilen ortalama veriler

Geri kazanım değerleri BP için %71,8 olup, diğer 17 BP türevi için %70,33 ile %106,29 arasında değişmektedir. Eğer ortalama %RSD değeri  $\leq$  %5 ise, metot doğru olarak kabul edilir ve ortalama % Geri Kazanım standart sapmaları  $\leq$  %5 olduğundan metot kesin olarak kabul edilir. Geri kazanım genelde %100'e yakın olup tüm maddeler için %70'den büyüktür.

#### 4.1.3 Tespit etme limiti (LOD) ve tayin etme limiti (LOQ)

Tespit etme limiti taban çizgisi gürültüsü üzerinde tespit edilebilecek en düşük madde miktarı olarak tanımlanır.  $3 \times S/N$ 'den (sinyalin gürültüye oranınının 3 katı) ya da  $3 \times SS$  (tüm ölçümlerin standart sapmasının 3 katı) oluşan bir formül yarımıyla hesaplanır. GC-MS kullanılarak tespit limiti (LOD) ve tayin limiti (LOQ) için 10 tekrar belirlenmesi gerçekleştirildi. Tayin etme limiti ise taban çizgisi gürültüsü üzerinde tekrarlı şekilde tespit edilebilecek en düşük madde miktarı olarak



tanımlanır.  $10 \times S/N$ 'den (sinyalin gürültüye oranının 10 katı) ya da  $10 \times SS$ 'den (tüm ölçümlerin standart sapmasının 10 katı) oluşan bir formül yarımıyla hesaplanır. Tayin etme limiti değerinin altında, metot sadece yarı-kalitatif ve kantitatif veri elde edebilir, fakat maddenin miktar belirlenmesi yapılamaz. BPA, BADGE, BP ve türevlerinin LOD ve LOQ değerleri belirlemek amacıyla düşük konsantrasyon olarak düşünülen  $0,1 \text{ mg L}^{-1}$  konsantrasyonunda herbir maddenin standart çözeltisi hazırlanarak cihaza verilmiş ve elde edilen alan değerleri formüllerle hesaplanan değerlere oranlanarak metodun LOD ve LOQ değerleri hesaplanmıştır. Çizelge 4.3'te metodun LOD ve LOQ değerleri verilmiştir.

**Çizelge 4.3:** GC-MS Metodunun Tespit Etme Limiti (LOD) ve Tayin Etme Limiti (LOQ) Değerleri (mg/kg).

Standartlar	Ortalama Alan	LOD (3xSD)* (alan)	LOQ (10xSD)* (alan)	LOD (mg/kg)	LOQ (mg/kg)
BPA	73192,8	6034,16	20113,86	0,008	0,027
BADGE	13067,0	2907,23	9690,76	0,021	0,073
BP	14056,4	1507,56	5025,21	0,011	0,036
2-Methylbenzophenone	7973,7	585,95	1953,16	0,007	0,024
1-Hydrocyclohexyl phenyl ketone	4261,7	1735,1	5783,68	0,041	0,136
Ethyl-4-Dimethylaminobenzoate	5639,2	568,33	1894,44	0,010	0,034
N-ethyl-p-toluene sulphonamide	8244,3	865,45	2884,85	0,010	0,035
2-Hydroxybenzophenone	4081,9	907,14	3023,81	0,022	0,074
3-Methylbenzophenone	63196,8	8134,84	27116,13	0,013	0,043
4-Methylbenzophenone	7730,6	1501,07	5003,56	0,019	0,065
2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenone	13375,8	1024,19	3413,97	0,008	0,026
Methyl-2-benzoylbenzoate	6735,4	964,8	3215,99	0,014	0,048
4-Hydroxybenzophone	2769,4	4887,48	16291,6	0,176	0,085
2-Ethylhexyl-4-(dimethylamino) benzophenone	7958,6	708,34	2361,14	0,009	0,043
2-Methyl-4-(methylthio)-2-morpholinoprophenone	14515,8	3306,92	11023,08	0,023	0,051
4-isopropylthioxanthone	4322,1	1029,64	3432,13	0,024	0,059
2-Isopropylthioxanthone	4781,8	2242,6	7475,33	0,047	0,036
4-Benzoylbiphenyl	4332,9	769,96	2566,53	0,018	0,039
2,2-Diethyl-9H-thioxanthen-9-one	4621,6	518,75	1729,15	0,011	0,179
4,4-Bis(diethylamino) benzophenone	1660,1	510,11	1700,38	0,031	0,080

\* Üç tekrardan elde edilen ortalama değer

#### 4.1.4 Tekraredilebilirlik

Daha önce belirtilen konsantrasyonda ( $0,6 \text{ mg L}^{-1}$ ) tek bir standart çözelti hazırlanır, 10 adet sıralı enjeksiyon yapılır ve sapma hesaplanır. Tekrar edilebilirlik, kısa aralıklı sürelerde aynı işlem koşulları altındaki kesinlik olarak tanımlanır. GC-MS metodunun tekrar edilebilirliği (gün-arası ve gün-içi kesinlik veya çalışma içi, çalışmaya arası) alıkonma sürelerindeki değişimler ve iyonun pik alanı ve bunların nispi standart sapmalarının (%RSD) belirlenmesiyle tespit edilmiş ve sonuçlar Çizelge 4.4’de verilmiştir.

**Çizelge 4.4:** Alıkonma süresindeki (RT) ve Alan miktarlarındaki değişimlerin ortalama değerleri ve bunların nispi standart sapmaları (%RSD).

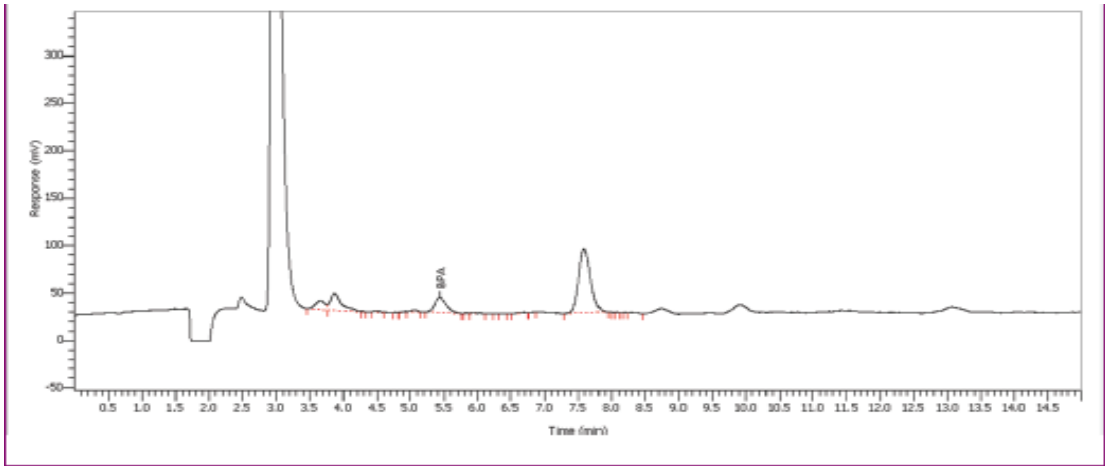
Standartlar	Ort. Alan*	SS	%RSD	Ort. RT*	SS	%RSD
BPA	124560,1	1356,2	1,08	9,34	0,002	0,024
BADGE	93345,8	1407,5	1,52	12,05	0,003	0,029
Benzophenone	74613,0	1912,06	2,56	9,28	0,002	0,023
2-Methylbenzophenone	49627,7	555,00	1,11	9,70	0,002	0,018
1-Hydrocyclohexyl phenyl ketone	21287,5	670,28	3,14	9,97	0	0
Ethyl-4-Dimethylaminobenzoate	36011,2	784,90	2,18	10,15	0	0
N-ethyl-p-toluene sulphonamide	36861,1	574,71	1,56	10,21	0	0
2-Hydroxybenzophenone	25616,6	996,03	3,88	10,37	0	0
3-Methylbenzophenone	50688,7	938,63	1,85	10,42	0	0
4-Methylbenzophenone	52934,2	728,72	1,37	10,67	0	0,005
2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenone	91752,0	1206,75	1,31	12,00	0	0
Methyl-2-benzoylbenzoate	44615,2	1508,45	3,38	12,51	0	0
4-Hydroxybenzophone	18193,8	641,74	3,52	13,25	0,003	0,021
2-Ethylhexyl-4-(dimethylamino) benzophenone	56835,7	1172,25	2,06	15,53	0	0
2-Methyl-4-(methylthio)-2-morpholinoprophenone	108197,9	1362,52	1,26	15,654	0,002	0,013
4-isopropylthioxanthone	33383,3	471,67	1,41	16,44	0,003	0,019
2-Isopropylthioxanthone	37986,1	489,99	1,29	16,52	0	0
4-Benzoylbiphenyl	37367,9	465,49	1,24	17,12	0	0,003
2,2-Diethyl-9H-thioxanthen-9-one	28478,8	380,89	1,33	17,65	0,002	0,01
4,4-Bis(diethylamino) benzophenone	16234,5	546,17	3,36	21,83	0,003	0,014

- Üç tekrardan elde edilen ortalama değer; RSD: Nispi Standart Sapma

Elde edilen %RSD değerleri < %5 olduğunda sonuç uygun olarak kabul edilir. Her bir örnek ayrı bir Şekilde hazırlanmıştır. GC-MS metodumuzun %RSD değerleri %1,18 ile %3,88 arasında değişmektedir.

#### 4.2 Gıda rnlerine BPA ve BADGE Migrasyon Düzeylerinin Değerlendirilmesi

Gıda rnlerinde BPA ve BADGE tespiti için tasarlanan GC-MS metodunda geri kazanım değerlerinin hesaplaması için 0,6 mg L<sup>-1</sup> olan herbir standart zelti hazırlanarak GC-MS'e verilmiştir. Bu kimyasal maddeler için geri kazanımlar sırasıyla %,79,81 ve %76 olarak hesaplanmıştır. Kalibrasyonların regresyon katsayıları BPA ve BADGE için sırasıyla 0.9990 ve 0.9992 olup, cihazın tespit etme limitleri 0,008 ve 0,021 mg/kg'dır ve yasal limitlerin (sırasıyla, 0,6 mg/kg ve 9 mg/kg) 100 kat altını tespit edebilecek düzeydedir.



Şekil 4.1 : Bisfenol A'nın GC-MS kromatogramı.

Farklı ambalaj materyalleriyle ambalajlanan 16 farklı gıda ürünü Bölüm 3.2.1.2'de belirtilen metoda göre GC-MS sistemi ile BPA ve BADGE içeriklerinin belirlenmesi için test edilmiştir. rnlerden BPA ve BADGE maddelerinin geri kazanımının hesaplanması için tanık zelti (blank) içersine her iki standartın 10 pmm hazırlanan seyreltimlerinden 300 ml ilave edilerek son zeltide 0,6 mg L<sup>-1</sup> konsantrasyonda BPA ve BADGE olacak Şekilde hazırlanan örnekler de cihaza verilmiştir.

Çalışmada elde edilen migrasyon sonuçları izelge 4.5'te verilmiştir. Analiz sonuçlarına göre herhangi bir rn BPA için spesifik limit olan 0,6 mg/kg limitini aşmamıştır. LDPE+PVC ambalaj materyali ile ambalajlanan tavuk döner ve nugget

ürünlerinde BPA migrasyonu tespit limitinin altında çıkmıştır ve migrasyona rastlanmamıştır. Fakat aynı ambalaj materyali ile ambalajlanan tavuk burger ürününde 0,02 mg/kg seviyesinde BPA migrasyonu tespit edilmiştir. Laklanmış teneke kurtu ile ambalajlanmış gazoz, ice tea ve PET şişede satşa sunulan su ürünlerinde de herhangi bir BPA migrasyonu tespit edilememiştir (<0,008 mg/kg). En yüksek miktarda BPA migrasyonu tavuk konserve ürününde tespit edilmiş olup bu değer 0,32 mg/kg'dır. Laklanmış teneke kutu ambalaj materyali ile ambalajlanmış domates püresi, domates salçası, yaprak sarma, konserve mısır, barbunya pilaki, fasulye pilaki, bezelye ve ton balığı ürünlerindeki BPA migrasyonu sırasıyla 0,02 ppm, 0,02 ppm, 0,06 ppm, 0,14 ppm, 0,02 ppm, 0,03 ppm ve 0,09 ppm olarak tespit edilmiştir. Analiz edilen tüm gıda ürünleri arasında tavuk konserve ürününde yüksek miktarda BPA migrasyonunun bulunması bu ürünün üretim tarihinin diğer ürünlerden çok daha önce olduğu ve dolayısıyla markette ya da depoda daha uzun süre kaldığından bu süre sonunda migrasyondaki artış göz önünde bulundurulmalıdır. Domates salçası ve mısır ürünlerinde BPA migrasyonu ölçmek üzere daha önce yapılan bir çalışmada (Rastakarai ve ark., 2010) migrasyon seviyesi 12 adet domates salçası ve mısır numuneleri için sırasıyla 0, 1-5,16 µg /kg ve 0,1-5,12 µg /kg arasında çıkmıştır. Cao ve ark. (2010)'nın 6 domates salçası numunesinde elde ettikleri ortalama değer 1,1 µg/kg düzeyindedir. Aynı çalışmada 15 adet ton balığı örneğinin analiz edilmesiyle elde edilen ortalama BPA migrasyonu 137 µg/kg'dır. Bu çalışmada domates salçası ve mısır numunesi örneklerinden elde edilen değerler (0,02 mg/kg ve 0,06 mg/kg) literatürdeki bu değerlerden oldukça yüksekken ton balığı örneğindeki ortalama BPA migrasyonu literatürdeki değerlere (0,09 mg/kg) yakınlık göstermektedir.

FAO/WHO 2010 yılı verilerinde 112 adet teneke kutuda ambalajlanan gazlı içeceklerde (kola, gazoz) 0,2 ppb ve BFC 2010 verilerine göre 12 adet teneke kutu ile ambalajlanan enerji içeceğinde 0,1 ppb düzeyinde BPA migrasyonu görülmüştür. Bu çalışmada ise aynı tip ürünler olan ice tea, gazoz ve su örneklerinde BPA migrasyonuna rastlanmamıştır. BADGE içerikleri bakımından incelendiklerinde test sonuçlarında ürünlerde herhangi bir BADGE migrasyonu belirlenmemiştir.

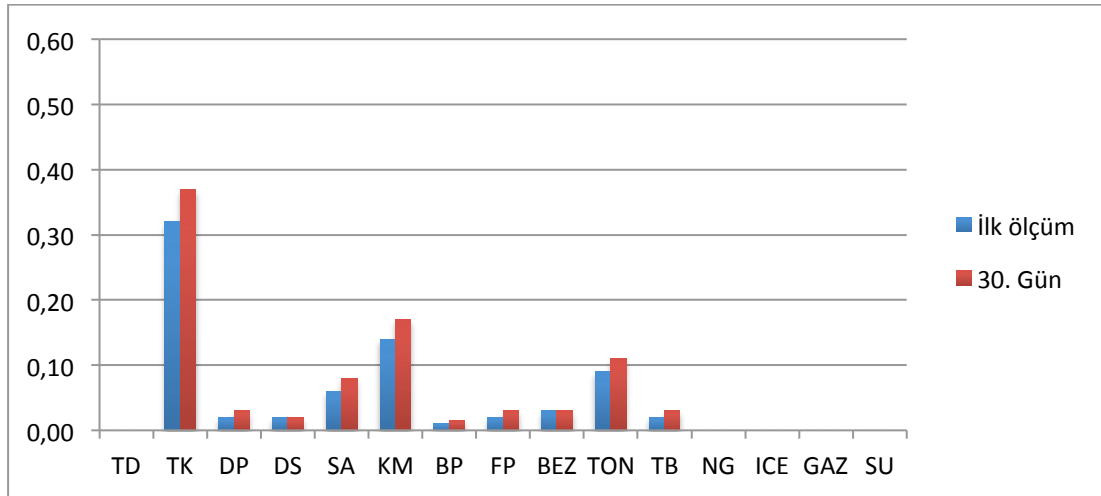
**Çizelge 4.5 :** Türkiye’de satışa sunulan bazı gıda ürünlerine BPA migrasyon seviyesi değerleri.

Gıda Ürünü	Üretim Tarihi	SKT	İlk Analiz Tarihi	BPA			BADGE		
				Geri Kazanım (örnek spike) (%)	1.Gün Ort. Migrasyon (mg/kg)*	1.Ay Ort. Migrasyon (mg/kg)*	Geri Kazanım (örnek spike) (%)	1.Gün Ort. Migrasyon (mg/kg)*	1.Ay Ort. Migrasyon (mg/kg)*
Tavuk Döner	05.02.2014	06.03.2014	06.03.2014	106,6	<LOD	<LOD	71,44	<LOD	<LOD
Tavuk konserve	09.02.2012	09.02.2015	06.03.2014	88,3	0,32	0,37	76,6	<LOD	<LOD
Domates Püresi	06.09.2013	05.02.2015	09.03.2014	81,6	0,02	0,03	76,2	<LOD	<LOD
Domates Salçası	12.11.2013	28.03.2017	09.03.2014	73,3	0,02	0,02	76,6	<LOD	<LOD
Yaprak Sarma	12.12.2013	12.12.2016	08.03.2014	80,0	0,06	0,08	53,11	<LOD	<LOD
Konserve Mısır	27.11.2013	27.11.2016	08.03.2014	91,6	0,14	0,17	85,8	<LOD	<LOD
Barbunya Pilaki	12.11.2013	12.11.2016	08.03.2014	105,0	0,01	0,015	77,2	<LOD	<LOD
Fasulye Pilaki	12.11.2013	12.11.2016	08.03.2014	95,0	0,02	0,03	79,1	<LOD	<LOD
Bezelye	12.11.2013	12.11.2016	09.03.2014	81,6	0,03	0,03	77,5	<LOD	<LOD
Ton balığı	01.11.2013	01.11.2016	08.03.2014	121,6	0,09	0,11	81,2	<LOD	<LOD
Tavuk Burger	16.02.2014	13.03.2014	06.03.2014	105,0	0,02	0,03	83,7	<LOD	<LOD
Nugget	26.02.2014	01.03.2014	06.03.2014	85,0	<LOD	<LOD	75,3	<LOD	<LOD
İce Tea	06.01.2014	06.01.2015	07.03.2014	98,3	<LOD	<LOD	89,2	<LOD	<LOD
Gazoz	06.01.2014	06.01.2015	07.03.2014	95,0	<LOD	<LOD	85,0	<LOD	<LOD
İçme suyu	22.01.2014	22.01.2015	07.03.2014	93,3	<LOD	<LOD	64,2	<LOD	<LOD

\* Üç tekrar ile alınan ortalama değerlerdir; spike: zenginleştirilmiş örnek; SKT: Son Kullanma Tarihi

Gıda ambalaj materyalinin gıda ile temas süresi ve sıcaklığı migrasyonu arttıran faktörler arasında yer almaktadır. Bu çalışmada, migrasyon düzeyleri araştırılan gıda maddeleri oda sıcaklığında (24°C sıcaklıkta) 30 gün süre boyunca bekletilerek migrasyon seviyesindeki değişim gözlenmek istenmiştir. Bu amaçla yapılan testlerin sonucu Çizelge 4.5’de yer almaktadır.

Şekil 4.2’de gıda ürünlerinin depolanması süresindeki artışı ile migrasyondaki değişimin belirlenmesi amacıyla yapılan test sonucu grafiksel olarak verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, 24°C’de 30 gün süre ile depolanan gıda ürünlerindeki migrasyon seviyesinde en fazla artış tavuk konservesi numunesinde görülmektedir. BPA migrasyon düzeyi 0,32 ppm olan örnek 30. gün sonunda 0,37 ppm düzeyine ulaşmıştır. Buna karşın TD, NG, ICE, GAZ ve SU örneklerinde 1 aylık depolama sonunda herhangi bir değişim gözlenmemiş ve aynı şekilde BPA migrasyonuna rastlanmamıştır (<LOD). TD, NG ürünleri son tüketim tarihleri göz önünde bulundurulduğunda bu süreye kadar BPA migrasyonuna maruz kalmadığı görülmektedir.



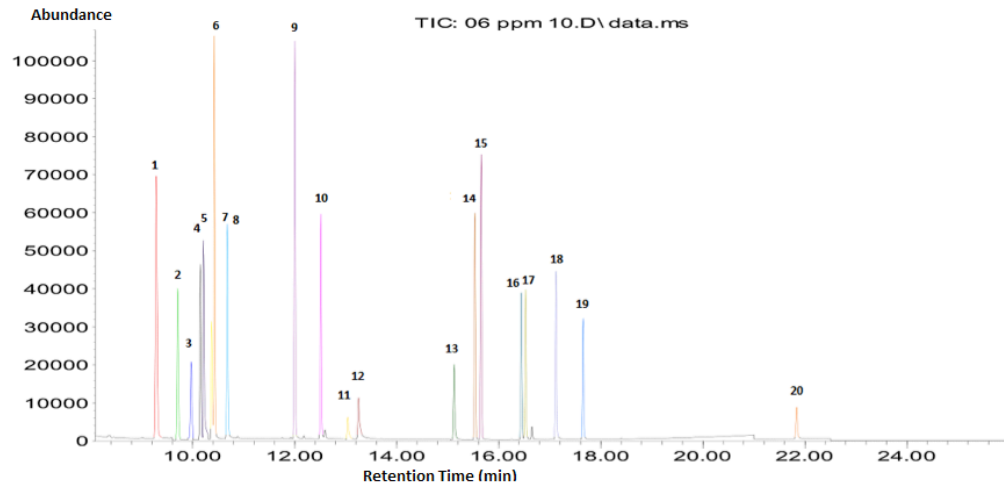
**Şekil 4.2** : Gıda ürünlerinde oda sıcaklığında (24°C) ilk gün ve 30. gün sonunda ölçülen BPA migrasyon değerleri.

Domates salçası ve konserve bezelye örneklerinde sırasıyla 0,02 ve 0,03 ppm düzeylerinde olan BPA migrasyonu 1 ay süre ile depolama sonrasında yapılan analizlerde herhangi bir değişim göstermemiştir. Diğer örneklerde ise belli miktarlarda artış tespit edilse de bu artış miktarlarının oldukça düşük olduğu

görülmekte ve 1 ay sonundaki toplam migrasyon seviyesinin yasal limitin epeyce altında olduğu bulunmuştur.

### 4.3 Benzofenon ve Türevlerinin Migrasyon Düzeylerinin Değerlendirilmesi

Kağıt ve karton tedarikçilerinden rastgele seçilerek temin edilen 11 numune (7 adet geri dönüşüm ürünü ve 4 adet virjin kağıt) BP ve diğer 17 BP türevi maddenin gıda benzeri TENAX'a migrasyon miktarlarının tespit edilmesi amacıyla analiz edilmiştir. Benzofenon ve diğer 17 türevi maddenin standartlarının (1 mgL<sup>-1</sup>) GC-MS kromatogramı ise Şekil 4.3'te verilmiştir.



1. Benzophenone (Diphenylmethanone); 2. 2-Methylbenzophenone; 3. 1-Hydrocyclohexyl phenyl ketone; 4. Ethyl-4-Dimethylaminobenzoate; 5. N-ethyl-p-toluene sulphonamide; 6. 2-Hydroxybenzophenone; 7. 3-Methylbenzophenone; 8. 4-Methylbenzophenone; 9. 2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenone; 10. Methyl-2-benzoylbenzoate; 11. 4-Fluoro-4-Hydroxybenzophenone (IS); 12. 4-Hydroxybenzophenone; 13. Flavone (IS); 14. 2-Ethylhexyl-4-(dimethylamino) benzophenone; 15. 2-Methyl-4-(methylthio)-2-morpholinoprophenone; 16. 4-isopropylthioxanthone; 17. 2-Isopropylthioxanthone; 18. 4-Benzoylbiphenyl; 19. 2,2-Diethyl-9H-thioxanthen-9-one; 20. 4,4-Bis(diethylamino) benzophenone

**Şekil 4.3:** Benzofenon ve diğer 17 türevi maddenin standartlarının (1 mgL<sup>-1</sup>) GC-MS Kromatogramı.

Çizelge 4.6, BP ve türevlerinin 10 gün süre ile 40°C koşullarında TENAX ile, bulaşma olmamış kağıt-karton numunelerin çift taraflı temasıyla elde edilen ortalama migrasyon düzeylerini göstermektedir.

**Çizelge 4.6 :** TENAX Gıda Benzeri kullanılarak 40°C’de 10 gün bekletilen test örneklerinin spesifik migrasyon düzeyleri (mg/kg).

Ambalaj Materyali	Benzofenon	1-Hidroksi-siklohegzil fenil keton	4-Metilbenzofenon	2,2-Dimetoksi-2-fenilasetofenon	Metil-2-benzoilbenzoat
RP 1	5,31	n.d	n.d	3,58	1,41
RP 2	10,83	n.d	n.d	n.d	n.d
RP 3	1,94	n.d	0,47	n.d	n.d
RP 4	3,58	n.d	n.d	n.d	n.d
RP 5	1,41	n.d	0,34	n.d	n.d
RP 6	2,76	n.d	0,24	n.d	n.d
RP 7	6,11	0,53	0,47	0,22	n.d
VP 1	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
VP 2	n.d	n.d	n.d	n.d	0,40
VP 3	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
VP 4	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d

\*n.d: belirlenmedi; RP: Geri Dönüşüm Kartonlu; VP: Virjin Kağıt

Analizi yapılan 11 ambalaj numunesinin 7’sinde (%63) Çizelge 4.2’de görüldüğü gibi BP tespit edilmiştir. Tüm geri dönüşüm ürünü kartonlarda 0,6 mg/kg yasal limiti aşan BP migrasyonu olduğu belirlenmiştir. Bu örneklerdeki BP migrasyon düzeyi 1,41 ile 10,83 mg/kg aralığında olduğu görülmektedir. En yüksek BP migrasyon seviyesi RP2 örneğinde tespit edilmiştir. Bu 7 örnekteki en yüksek miktarda tespit edilen foto-başlatıcının BP olduğu görülürken, 1-Hidroksiklohegzil fenil keton sadece 1 örnekte (%9) tespit edilmiştir (Çizelge 4.6). Bu çalışmanın sonuçları W. A. C. Anderson ve L. Castle (2003)’ in 71 gıda ürününün BP içeriği açısından incelendiği geniş bir laboratuvar çalışması ile karşılaştırılmıştır. Analiz edilen 71 gıda numunesinin 51’inde (%72) BP tespit edilmiştir. 20 adet gıda numunesi (%28) 0,5 mg/kg değerinin üzerinde BP içermektedir ve en yüksek migrasyon miktarı 7,3 mg/kg olarak ölçülmüştür. Bu çalışmanın dışında, R. Koivikko ve ark. (2010) yaptığı çalışma incelenmiş ve 46 gıda numunesinin 27 adetinde (%59) tespit edilebilir miktarda BP ve 4-MBP olduğu görülmüştür. BP migrasyonu değerleri 0,02 ile 3,99 arasında değişirken, 4-MBP’nin 14 adet (%30) gıda numunesine migrasyonu görülmüş ve en yüksek seviyenin 4,41 mg/kg olduğu bulunmuştur. Türkiye’deki



kağıt ve karton tedarikçilerinden sağlanan ambalaj materyallerinin incelendiği bu çalışmada daha yüksek seviyede (10,83) BP migrasyonu olduğu görülmektedir. Bunun dışında, RP3, RP5, RP6 ve RP7 olmak üzere 4 adet ambalaj materyalinden sırasıyla 0,47, 0,34, 0,24 ve 0,47 mg/kg düzeyinde ölçülebilir miktarda 4-MBP tespit edilmiştir. Yine de, 4-MBP migrasyonu değerleri R. Koivikko ve ark. (2010)'nın yaptığı çalışmadaki değerlerden düşüktür ve EFSA'nın önerdiği spesifik maksimum limit olan 0,6 mg/kg düzeyinin de altında bulunmuştur.

Metil-2-benzoilbenzoat bir virjin kağıt numunesi ve bir geri dönüşüm ürününde olmak üzere sırasıyla 0.40 ve 1.41 mg/kg düzeyinde tespit edildi. Bu kimyasal madde virjin kağıt numunelerinde bulunan tek BP türevidir. 2,2-Dimetoksi-2-fenilasetofenon ise 3,58 ve 0,22 mg/kg seviyesinde sırasıyla RP1 ve RP7 örneklerinde bulundu. Burada çalışılan diğer BP türevleri geri dönüşüm kartonları ve virjin kağıt materyallerinde tespit edilebilir miktarda bulunamamıştır.

Kağıt ve karton materyalden BP migrasyonu ile ilgili detaylı bir düzenleme olmadığından, plastiklerde BP'nin spesifik maksimum limiti olan 0,6 mg/kg'lık limit ancak varsayım amaçlı olarak standart limit şeklinde kullanılabilir. BP türevlerinin kağıt ve karton ambalaj materyallerinden migrasyon miktarları açısından spesifik bir Avrupa yasal düzenlemesi bulunmadığından, literatürde bu türevlerin kağıt-karton ambalaj materyallerinden migrasyonu ile ilgili veri ve bilgi eksikliği eksikliği bulunmaktadır.



## 5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Gıda ambalaj materyalleri gıdaları kaplayarak her türlü fiziksel, kimyasal ve mikrobiyolojik etkenlerden korumak amacıyla gıda endüstrisinde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Gıda ile temas eden materyallerde bulunması gereken 3 temel gereksinim; ambalaj materyalinin bileşen veya bileşenleri insan sağlığı açısından tehlike oluşturacağı için gıdaya geçmemeli, gıda kompozisyonunda kabul edilemez değişikliğe neden olmamalı ve gıdaların organoleptik özelliklerini değiştirmemelidir. Bu çalışmada, çeşitli ambalaj materyallerinden Türkiye’de satışa sunulan bazı gıdalarda BPA ve BADGE migrasyonu olduğu tespit etmek ve bazı kağıt-karton ambalajlardan gıda benzerine (TENAX) BP ve türevlerinin migrasyonunu tespit etmek amacıyla GC-MS metotları tasarlanmış ve gerekli migrasyon testleri gerçekleştirilmiştir.

Tanımlanan metotlar, GC-MS ile virjin kağıt ve geri dönüşüm ürünü olan karton ambalajlarından BP ve diğer olası 17 BP türevinin miktarsal olarak tayin edilebilmesine ve plastik ve laklanmış metal ambalaj materyallerinden gıda ürünlerine BPA ve BADGE migrasyonunun belirlenmesine olanak sağlamaktadır. Doğrulama parametreleri bakımından iyi sonuçlar elde edilmiştir. Böylece, metotlar gıda ambalajlarından bu maddelerin migrasyonunun miktarsal olarak tespit edilebilmesi için başarılı bir şekilde kullanılabilir.

Çeşitli ambalaj materyallerinden Türkiye’de satışa sunulan bazı gıdalarda düşük miktarlarda BPA migrasyonu tespit edilmiş ve depolama süresinde geçen zaman içerisinde bu gıdalarda migrasyon miktarında çok az artış görülmüştür. Ancak, bu değerler yasal sınırlamaların oldukça altındadır ve tüketici sağlığı açısından ciddi bir risk oluşturmadığı yorumlanabilmektedir.

BP ve türevlerinin farklı kağıt ve karton ambalajlarından migrasyonunun belirlenmesiyle elde edilen sonuçlar, geri dönüşüm materyallerinin her zaman daha yüksek oranda bu kimyasalları içerdiğini göstermiştir. Örneklerin yarısından fazlası BP içermekte, %36’sı 4-Metilbenzofenon içermekte, %18’i 2,2-Dimetoksi-2-fenilasetofenon ve %9’u 1-Hidroksiklohegzil fenil keton içermektedir. Her bir

kategorideki farklı geri dönüşüm ambalajlarından BP içeriğinde bazı farklılıklar gözlemlenmek mümkün olmuştur.

Bu çalışma genellikle, bir foto-başlatıcının yüksek konsantrasyonu ve diğer maddelerin iz miktarı kağıt ve karton ambalajda bulunabildiğini göstermiştir. Bu kalıntı, geri dönüşüm kartonlarında baskı mürekkeplerinin kullanımından kalan kalıntı düzeylerini aşmaktadır. Foto-başlatıcıların buhar fazında gıdalara bulaşabilmeleri ambalajlanan gıdanın doğru bir şekilde korunmasını hesaba katarak birincil ambalajlama seçimiyle birlikte bir risk değerlendirmesi olarak göz önünde bulundurulmalıdır. Bu, gıda endüstrisi ve tedarikçilerini kapsayan, toplam üretim hattının doğru foto-başlatıcıyı seçmesi için bir gereklilik ve sorumluluktur.

## KAYNAKLAR

- Anderson W. A. C. and Castle L.** (2003). 'Benzophenone in cartonboard packaging materials and the factors that influence its migration into food', *Food Additives & Contaminants: Part A*, 20:6,607 - 618.
- Anon.** 2009. World Packaging Organization. Position paper packaging and food safety. <http://www.worldpackaging.org/>
- Anon.** 2011. European Food Safety Authority. Report of ESCO WG on non-plastic Food Contact Materials. [www.efsa.europa.eu](http://www.efsa.europa.eu)
- Arsu N.** (2006) Radicalic Photoinitiators In Uv-Curing, *Journal of Engineering and Natural Sciences*, 2006/1
- Arvanitoyannis, I.S., and Bosnea, L.** (2004). Migration of Substances from Food Packaging Materials to Foods, *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 44:2, 63-76
- Aurela, B. Kulmala, H. & Soderhjelm, L.** (1999). Phthalates in paper and board packaging and their migration into Tenax and sugar, *Food Additives and Contaminants: Chemistry, Analysis, Control, Exposure & Risk Assessment*, 16:12, 571-577
- Aulera, B.** (2001). *Migration Of Substances From Paper And Board Food Packaging Materials*(Academic Dissertation). Retrieved from <http://ethesis.helsinki.fi/julkaisut/mat/kemia/vk/aurela/migratio.pdf>
- Biedermann, M. Uematsu, Y. And Grob, K.** (2011). Mineral Oil Contents in Paper and Board Recycled to Paperboard for Food Packaging, *Packag. Technol. Sci.* 24: 61–73
- Cao X-L, Corriveau J, Popovic S.** (2010). Bisphenol A in canned food products from Canadian markets. *J Food Prot* 73: 1085-1089.
- Copper J.E., Kendig E.L. and Belcher S.M.** (2011). Assessment of bisphenol A released from reusable plastic, aluminium and stainless steel water bottles. *Chemosphere* 85(6): 943-947.
- Fasano E., Bono-Blay F., Cirillo T., Montouri P. and Lacorte S.** (2012). Migration of phthalates, alkylphenols, bisphenol A and di(2-ethylhexyl)adipate from food packaging. *Food Control* 27 (1):132-138.
- Gnanasekharan,V. Floros, J. D. & Glacin, Dr. J. R.** (1997): Migration and sorption phenomena inpackaged foods, *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 37:6, 519-559
- Heckman J.H.** (2005). Food packaging regulation in the United States and the European Union. *Regulatory Toxicology and Pharmacology* 42(1): 96-122.

- Helmroth, E.Rijk, R. Dekker, M. Jongen, W.** (2000). Predictive modelling of migration from packaging materials into food products for regulatory purposes. *Trends in Food Science & Technology*,13, 102–109
- Hernandez, R. J. Giacin, J. R.** (1997). Factors Affecting Permeation, Sorption, and Migration. Processes in *Package-Product Systems*. Food Storage Stability. Eds. Irwin A. Taub and R. Paul Singh.
- HSDB (2010)**. Benzophenone. Hazardous substance database. Alıntı: <http://toxnet.nlm.nih.gov/>; Alındığı tarih: 20.04.2014
- Ito, R. Miura, N. Iguchi,H. Nakamura, H. Ushiro,M. Wakui, N., Nakahashi, K. Iwasaki,Y. Saito,K. Suzuki,T. Nakazawa, H.** (2008). Determination of tris(2-ethylhexyl)trimellitate released from PVC tube by LC–MS/MS. *International Journal of Pharmaceutics* 360,91–95
- Jickells, S. M. Poulin, J. Mountfort, K. A. Ferna` Ndez-Ocan, M.**( 2005). Migration of contaminants by gas phase transfer from carton board and corrugated board box secondary packaging into foods. *Food Additives and Contaminants*, August 2005; 22(8): 768–782
- Karen A. Barnes, C. Richard Sinclair and D.H.** (2007) *Watson Chemical migration and food contact materials*, CRC Press Boca Raton Boston New York Washington, DC
- Koivikko R., Pastorelli S., Rodríguez-Bernaldo de Quirós A., Paseiro-Cerrato R., Paseiro-Losada P. and Simoneau C.** (2010). Rapid multi-analyte quantification of benzophenone, 4-methylbenzophenone and related derivatives from paperboard food packaging, *Food Additives & Contaminants: Part A*, 27:10, 1478-1486
- Krochta J.M.** (2007). Food Packaging. In: *Handbook of food engineering*, Chapter 13, Eds. D.R. Heldman and D.B. Lund, CRC Press, pp. 849, 850, 859, 860, 864, 866, 870, 871, 883.
- Lau, O. Wong,S.** (2000). Contamination in food from packaging material, *Journal of Chromatography A*, 882, 255–270
- Muncke J.** (2009). Exposure to endocrine disrupting compounds via the food chain: Is packaging a relevant source? *Science of the Total Environment* 407 (16): 4549-4559.
- Muncke J.** (2011). Endocrine disrupting chemicals and other substances of concern in food contact materials: An updated review of exposure, effect and risk assessment. *The Journal of Steroid Biochemistry and Molecular Biology* 127(1-2): 118-127.
- Pace, G. V. and Hartman, T. G.**(2010). Migration studies of 3-chloro-1,2-propanediol (3- MCPD) in polyethylene extrusion-coated paperboard food packaging, *Food Additives & Contaminants: Part A*, 27: 6, 884 -891
- Pastorelli S., Sanches-Silva A., Cruz J.M., Simoneau C., Losada, P.P.** (2008). Study of the migration of benzophenone from printed paperboard packages to cakes through different plastic films. *European Food Research and Technology*, 227 (6), pp. 1585-1590.

- Piotrowska B.** (2005). Toxic components of food packaging materials. In: Toxins in foods, Chapter 14, Eds. W.M Dabrowski and Z.E. Sikorski, CRC Press, np.
- Poças M.F. and Hogg T.** (2007). Exposure assessment of chemicals from packaging materials in foods: a review. *Trends in Food Science&Technology* 18(4): 219-230.
- Poças, M. F. Oliveira, J. C., Oliveira, F. A. R. Hogg, T.** (2008): A Critical Survey of Predictive Mathematical Models for Migration from Packaging, *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 48:10, 913-928
- Poças, M. F. Oliveira, J. C. Pereira, J.R. Brandsch, R. Hogg, T.** (2011). Modelling migration from paper into a food simulant. *Food Control*,22, 303-312
- Rastakari N, Ahmadkhaniha R, Yunesian M, Baleh LJ, Mesdaghinia A.** (2010). Sensitive determination of bisphenol A and bisphenol F in canned food using solid-phase microextraction fibre coated with single-walled carbon nanotubes before GC/MS. *Food Addit Contam* 27: 1460-1468.
- Saal, F.S., Hughes, C.** (2006). Bisphenol A: vom Saal and Hughes Respond, *Environ Health Perspect*; 114(1): A16–A17.
- Sablani S.S. and Rahman M.S.** (2007). Food packaging interaction. In: Handbook of food preservation, Chapter 40, Eds. M.S. Rahman, CRC Press, pp.939, 941-943, 945, 950.
- Sagritini G., Manes J., Giardina D., Pico Y.** (2006). *J. Agric. Food Chem.* 54, 7947.
- Song, Y.S., Park H.J., and Komolprasert V.** (2000). Analytical procedure for quantifying five compounds suspected as possible contaminants in recycled paper/paperboard for food packaging, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Vol. 48, pp. 5856-5859.
- Song, Y. S., Begley, T., Paquette, V., Komolprasert, K.** (2003). Effectiveness of polypropylene film as a barrier to migration from recycled paperboard packaging to fatty and high-moisture food. *Food Additives and Contaminants*, 20:9, 875-883
- Sun Chemical,** (2007). Printing for packaging - Low migration printing. *Best Practice Guide*, revised version Sun Chemical Ltd., St Mary Cray, Orpington, United Kingdom.
- The EFSA Journal.** (2009). Scientific Opinion of EFSA prepared by the Panel on food contact materials, enzymes, flavourings and processing aids (CEF) on Toxicological evaluation of benzophenone. 1104, 1-30
- Tiggelman, I.** (2012). Migration of organic contaminants through paper and plastic packaging. Master of Science Thesis, University of Stellenbosch, p. 4-8
- Triantafyllou, V. I. Akrida-Demertzi, K. Demertzis, P. G.** (2002). Migration studies from recycled paper packaging materials: development of an analytical method for rapid testing. *Analytica Chimica Acta*, 467, 253–260
- Triantafyllou V.I., Akrida-Demertzi K., Demertzis P.G.** (2007). A study on the migration of organic pollutants from recycled paperboard packaging materials to solid food matrices. *Food Chemistry*, 101 (4), pp. 1759-1768.

- Van Hoeck E., De Schaetzen T., Pacquet C., Bolle F., Boxus L., Van Loco J.** (2010). Analysis of benzophenone and 4-methylbenzophenone in breakfast cereals using ultrasonic extraction in combination with gas chromatography–tandem mass spectrometry (GC–MSn) *Analytica Chimica Acta* 663, 55–59
- Wagner, M., Oehlmann, J.** (2007) Endocrine disruptors in bottled mineral water: total estrogen burden and migration from plastic bottles, *Environ Sci Pollut Res DOI*
- Zhang, K., Noonan, G.O & Begley, T.H.** (2008): Determination of 2,6-diisopropylphthalene (DIPN) and dibutylphthalate (DBP) in food and paper packaging materials from US marketplaces, *Food Additives & Contaminants: Part A: Chemistry, Analysis, Control, Exposure & Risk Assessment*, 25:11, 1416-1423

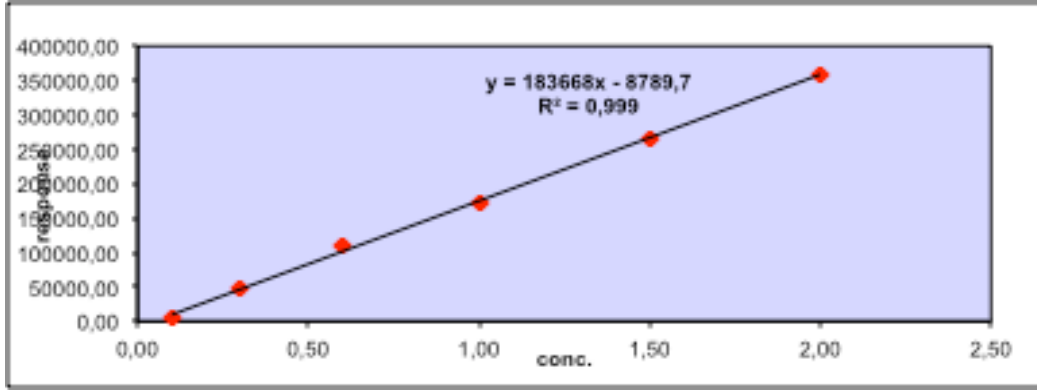


## **EKLER**

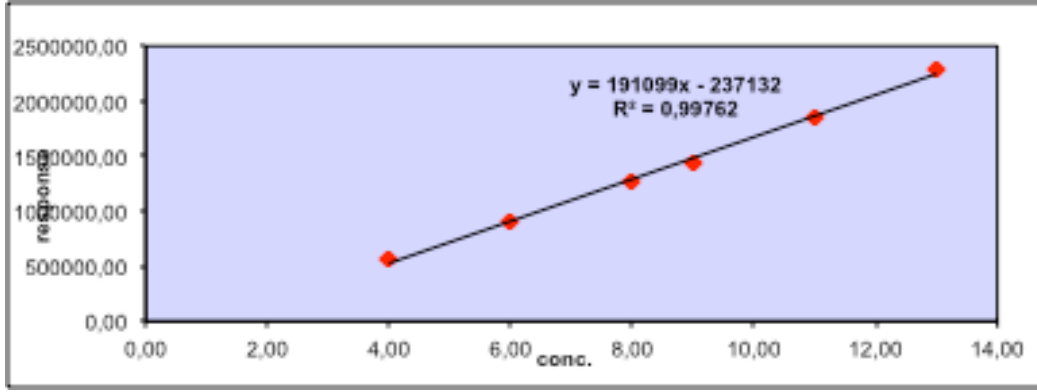
**EK A:** Standart Çözeltilerin Kalibrasyon Eğrileri

**EK B:** Test Edilen Gıda Ürünlerinin Resimleri

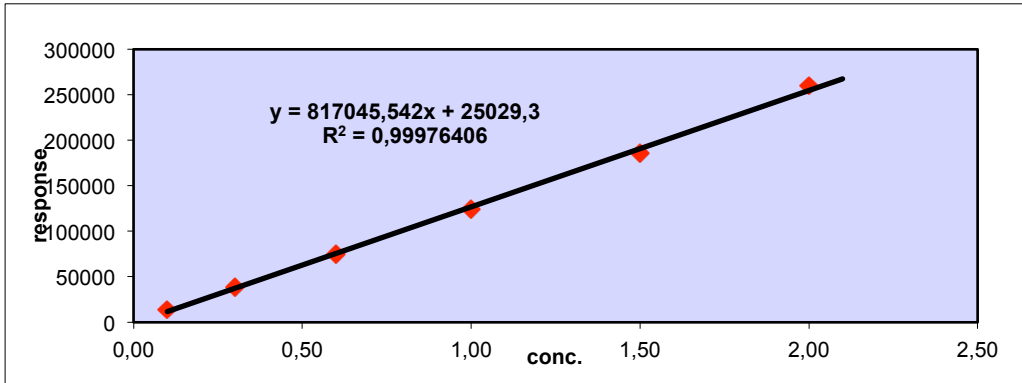
## EK A



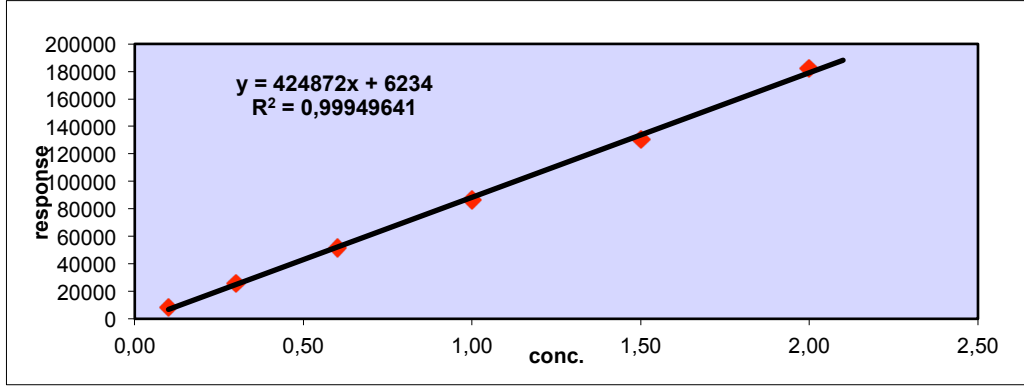
Şekil A.1: BPA standart kalibrasyon eğrisi.



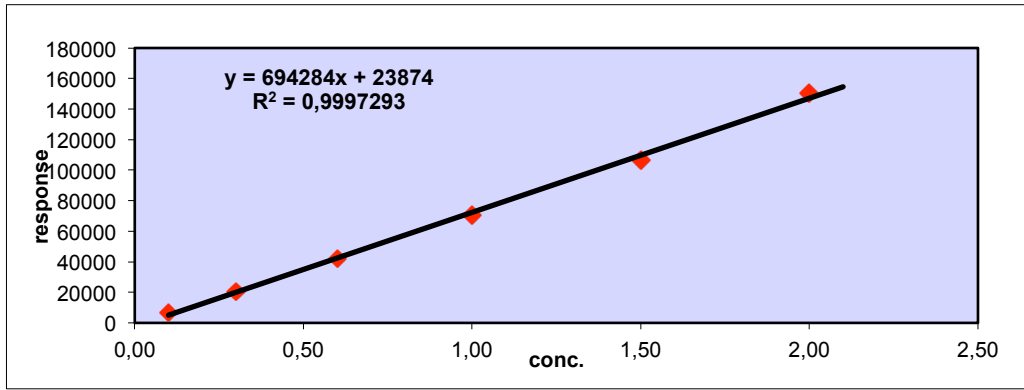
Şekil A.2: BADGE standart kalibrasyon eğrisi.



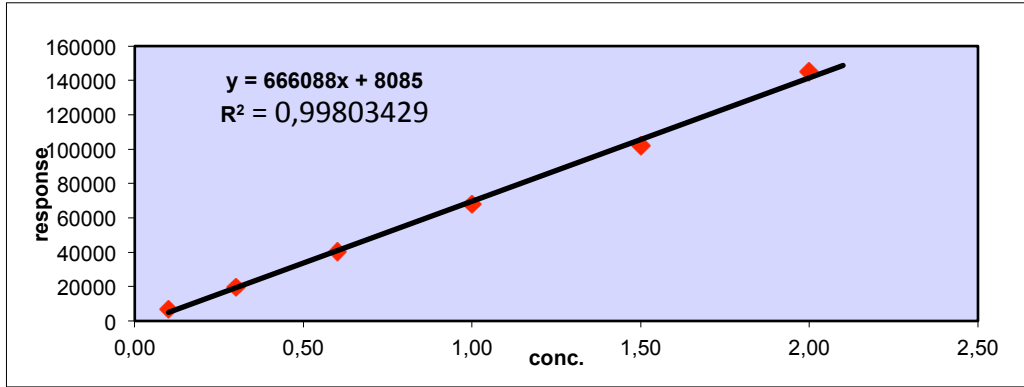
Şekil A.3: Benzofenon standart kalibrasyon eğrisi.



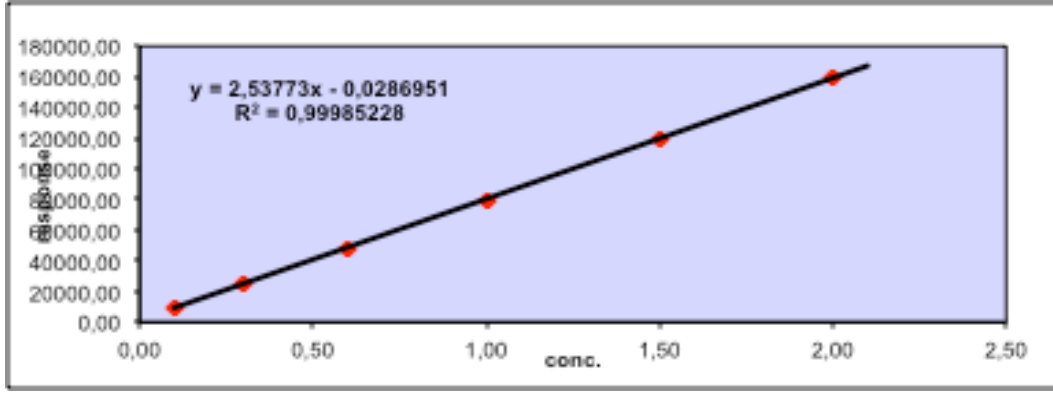
Şekil A.4: 2-Methylbenzophenone standart kalibrasyon eğrisi.



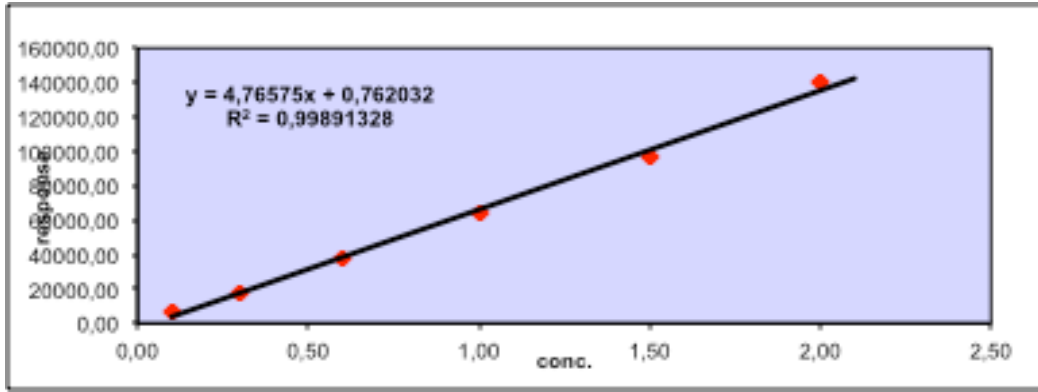
Şekil A.5: 1-Hydrocyclohexyl phenyl ketone standart kalibrasyon eğrisi.



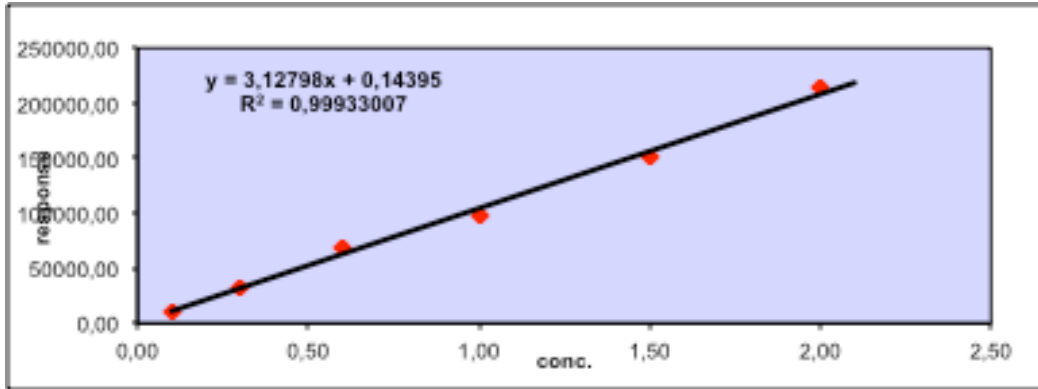
Şekil A.6: Ethyl-4-Dimethylaminobenzoate standart kalibrasyon eğrisi.



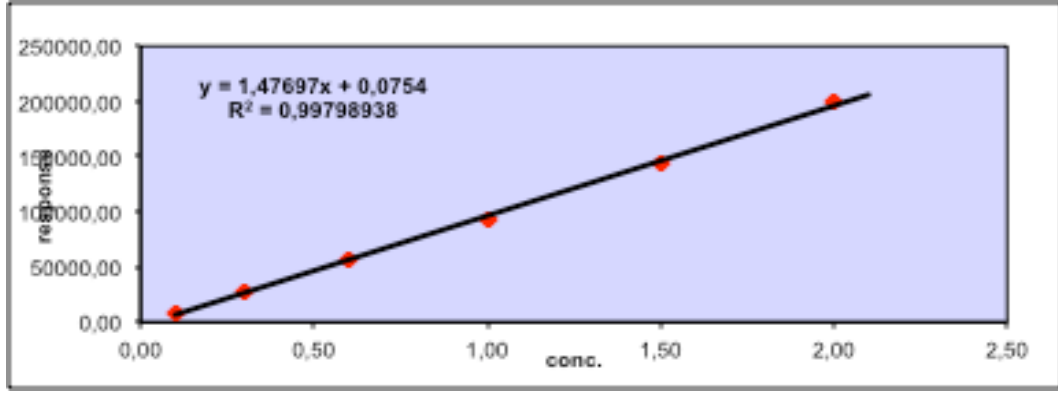
Şekil A.7: N-ethyl-p-toluene sulphonamide standart kalibrasyon eğrisi.



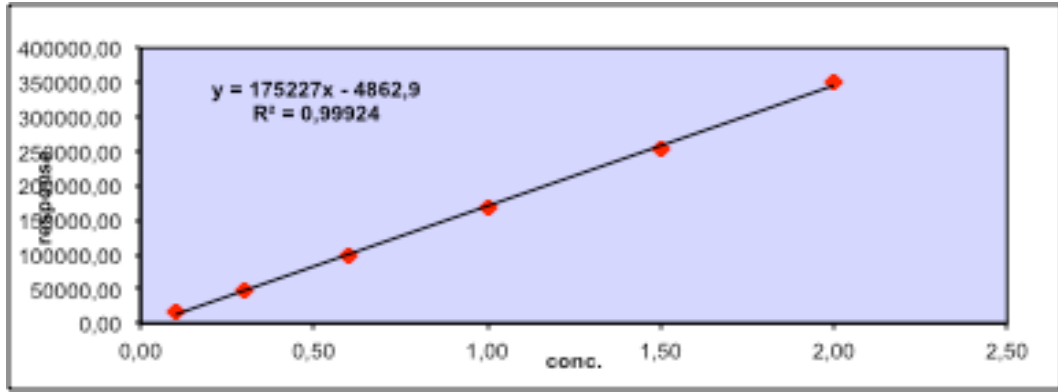
Şekil A.8: 2-Hydroxybenzophenone standart kalibrasyon eğrisi.



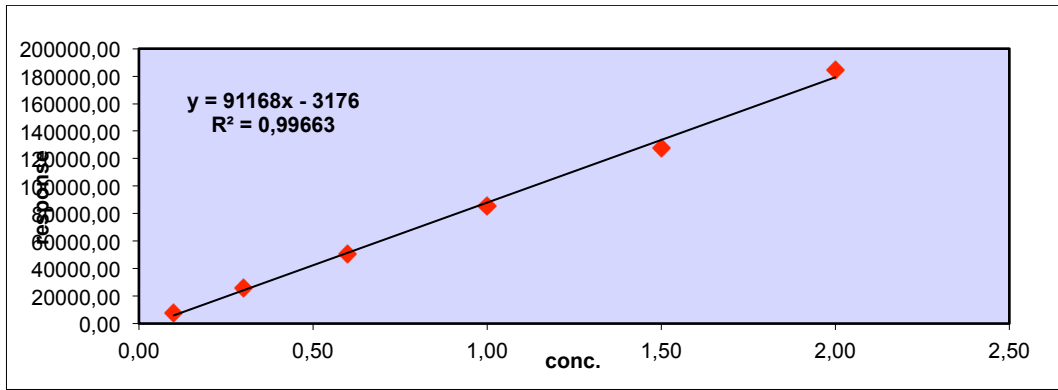
Şekil A.9: 3-Methylbenzophenone standart kalibrasyon eğrisi.



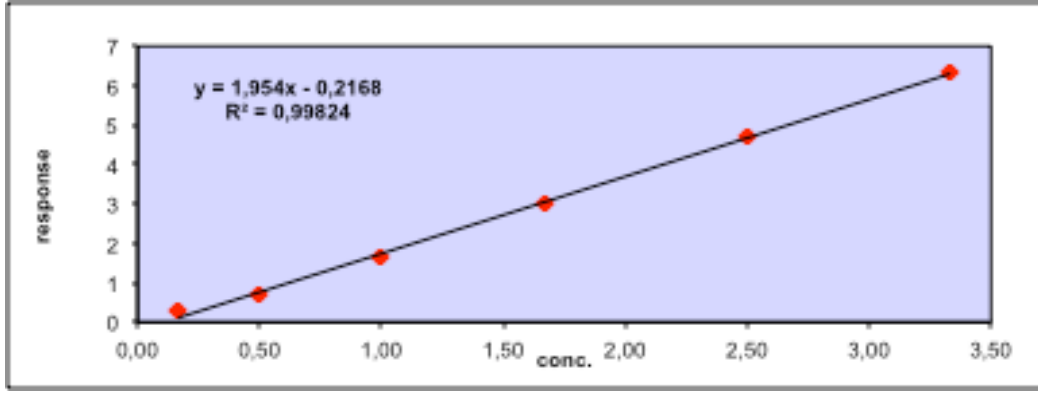
Şekil A.10: 4-Methylbenzophenone standart kalibrasyon eğrisi.



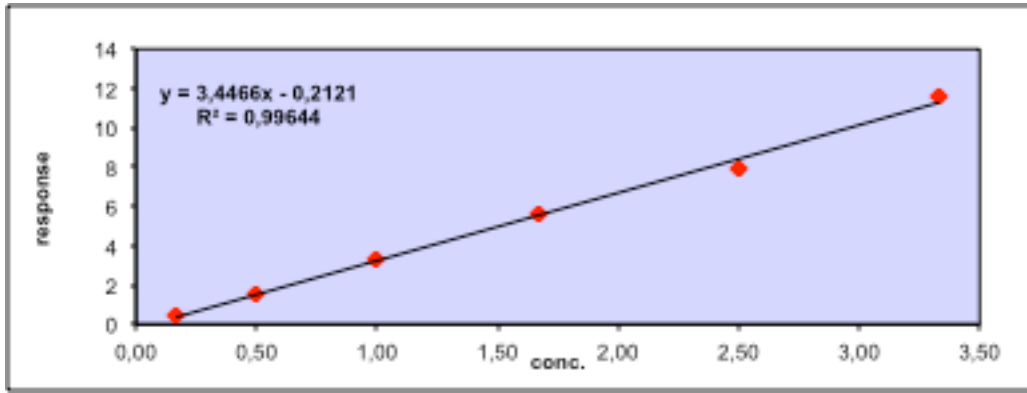
Şekil A.11: 2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenone standart kalibrasyon eğrisi.



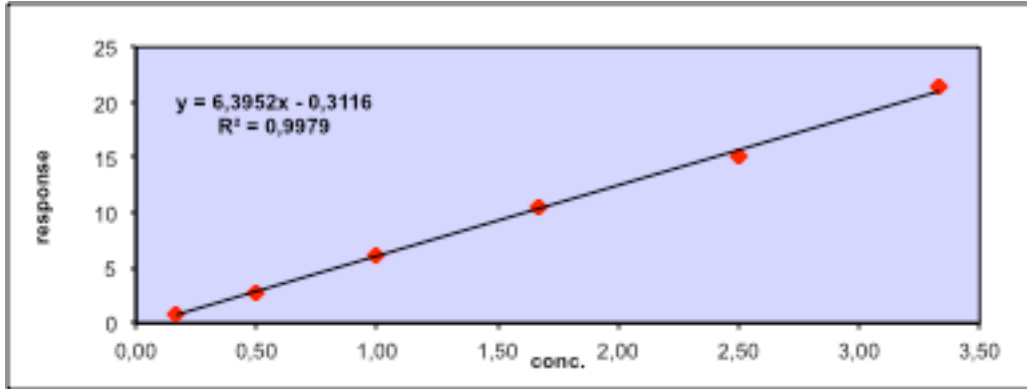
Şekil A.12: Methyl-2-benzoylbenzoate standart kalibrasyon eğrisi.



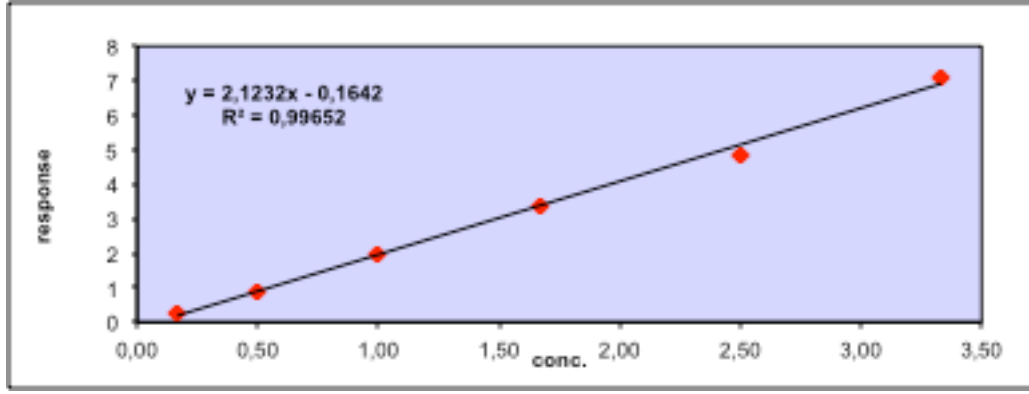
Şekil A.13: 4-Hydroxybenzophone standart kalibrasyon eğrisi.



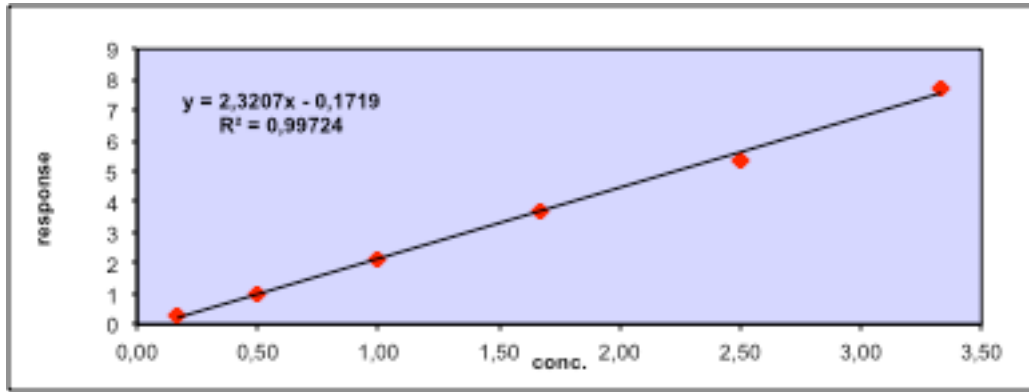
Şekil A.14: 2-Ethylhexyl-4- benzophenone standart kalibrasyon eğrisi.



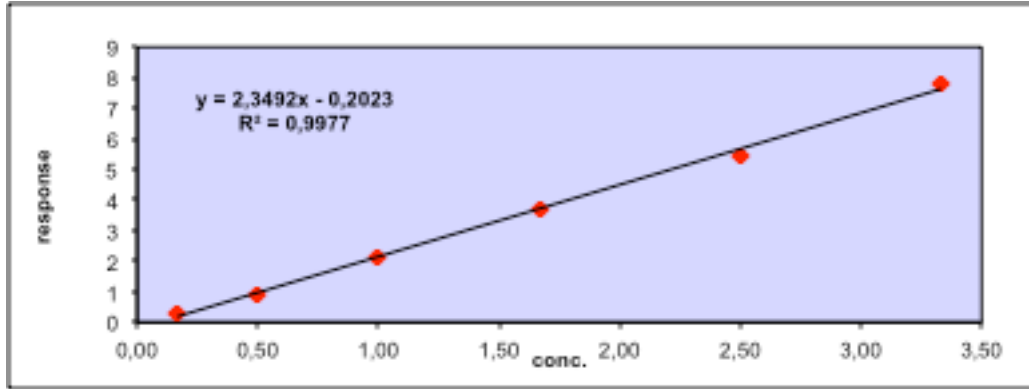
Şekil A.15: 2-Methyl-4-2-morpholinoprophenone standart kalibrasyon eğrisi.



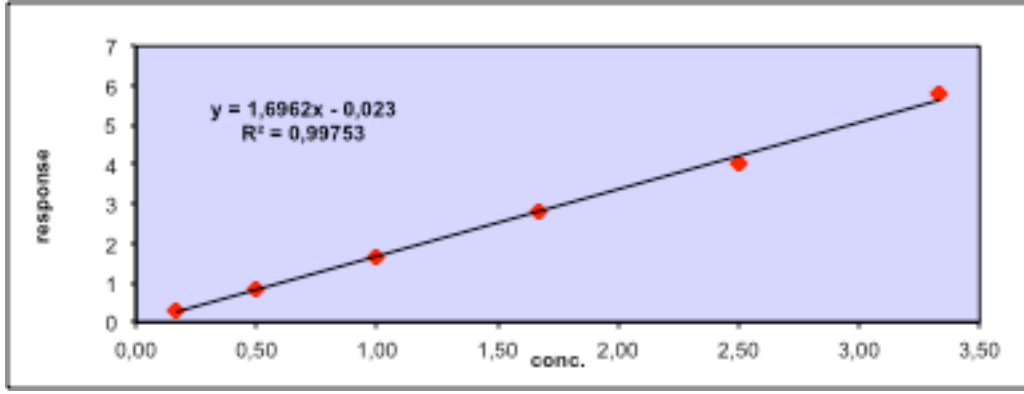
Şekil A.16: 4-isopropylthioxanthone standart kalibrasyon eğrisi.



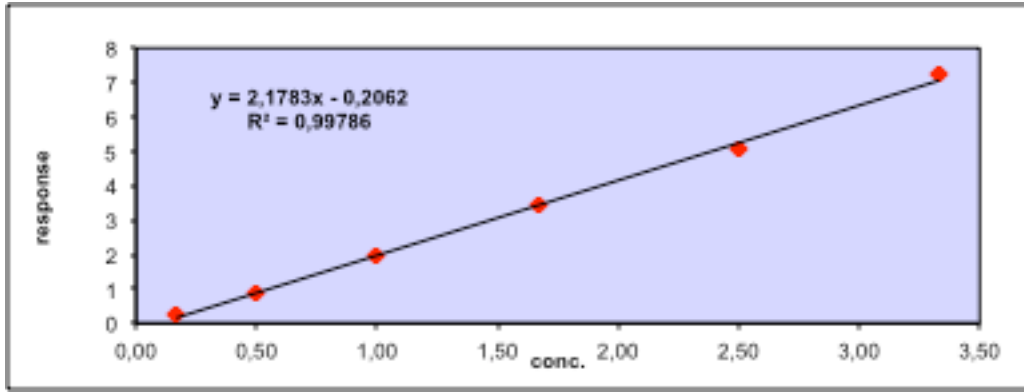
Şekil A.17 2-Isopropylthioxanthone standart kalibrasyon eğrisi.



Şekil A.18 4-Benzoylbiphenyl standart kalibrasyon eğrisi.



Şekil A.19: 2,2-Diethyl-9H-thioxanthen-9-one standart kalibrasyon eğrisi.



Şekil A.20: 4,4-Bis(diethylamino) benzophenone standart kalibrasyon eğrisi.



**EK B**



(1)

(2)

(3)

**Şekil B.1:** (1)-Tavuk döner; (2)-Burger; (3)-Nugget örnekleri.



(4)

(5)

(6)

**Şekil B.2:** (4)-Barbunya pilaki; (5)-Yaprak sarma; (6)-Fasulye pilaki örnekleri.



(7)

(8)

(9)

Şekil B.3: (7)-Domates salçası; (8)-Bezelye; (9)-Domates püresi örnekleri.



(10)

(11)

Şekil B.4: (10)-Konserve mısır; (11)-Ton balığı örnekleri.



(13)

(14)

(15)

Şekil B.3: (13)-İce tea; (14)-Gazoz; (15)-İçme suyu örnekleri.





## ÖZGEÇMİŞ



**Ad Soyad:** Ümit ALTUNTAŞ

**Doğum Yeri ve Tarihi:** Gebze - 05.10.1988

**Adres:** İ.T.Ü. Kimya-Metalurji Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü,  
Maslak/İstanbul

**E-Posta:** ualtuntas@itu.edu.tr

**Lisans:** Selçuk Üniversitesi, Gıda Mühendisliği

### Yayın Listesi:

- **Altuntas U.**, Uluata S., Tatlı A., Unsal S.O., Ozcelik B., 2012: Gaziantep Yöresine Ait Sızma Zeytin Yağlarının Bazı Karakteristik Özellikleri Ve Antioksidan Aktivitelerinin Belirlenmesi, *Türkiye 2. Zeytin ve Zeytinyağı Kongresi*, Şanlıurfa.
- **Altuntas U.**, Uluata S., Tatlı A., Unsal S.O., Ozcelik B., 2012: Determination Of Some Characteristics And Antioxidant Activity Of Extra Virgin Olive Oils Belong To Gaziantep District, *10<sup>th</sup> Eurofedlipid Congress*, Cracow, Poland.
- **Altuntas U.**, Ozcelik B., 2012: Sızma Zeytinyağının Depolanması Sırasında Plastik Ambalajdan Bisfenol A ve Türevlerinin Geçişinin HPLC-MS-MS ile Tespiti, *3. Gıda Güvenliği Kongresi*, İstanbul, Türkiye.
- **Altuntas U.**, Basaran S.H., Yuzarı S., Ozcelik B., 2013: Türk Tüketicisinin Gıda Ambalaj Materyallerinin Güvenirliğine İlişkin Farkındalık Düzeyinin Ölçülmesi, *4. Gıda Güvenliği Kongresi*, İstanbul, Türkiye.
- **Altuntas U.**, Uluata S., Ozcelik B., 2013: Biochemical Characterization and Comparison of the Extra Virgin Olive Oils Produced from Different Cultivars in Mediterranean Region of Turkey, *IFT 2013*, Chicago, USA.

- **Altuntas U.**, Uluata S., Ozcelik B., 2013: Determination of Some Biochemical Characteristics and Antioxidant Activity of Extra Virgin Olive Oils Produced from Ayvalik Olive Cultivars in Turkey, *IFT 2013*, Chicago, USA.
- **Altuntas U.**, Uluata S., Ozcelik B., 2013: Comparison and Characterization of the Extra Virgin Olive Oils Produced From Arbequina Cultivars Cultivated in two different district in Turkey, *EuroFoodChem XVII*, İstanbul, Türkiye.
- **Altuntas U.**, Uluata S., Ozcelik B., 2013: Determination and Comparison of Some Biochemical Characteristics and Antioxidant Activity of Extra Virgin Olive Oils Produced from Ayvalik and Memecik Olive Cultivars in Turkey, *11<sup>th</sup> Eurofed Lipid Congress*, Antalya, Türkiye.
- **Altuntas U.**, Uluata S., Ozcelik B., 2013: Characterization of Ayvalık And Memecik Cultivars Olive Oils by Their Phenolic Content And Some Other Minor Component, *11<sup>th</sup> Eurofed Lipid Congress*, Antalya, Türkiye.
- Hitay V., Cam Akdeniz N., **Altuntas U.**, Ozcelik B., 2013: Determination Of Benzophenone And Derivatives Migrating From Paper And Cardboard Food Packaging By GC-MS, *6<sup>th</sup> International Symposium on Recent Advances in Food Analysis (RAFA 2013)*, Prag, Czech Republic.
- **Altuntas U.**, Basaran S., Yuzari S., Ozcelik B., 2013: A Survey Study About The Awareness Level Of Turkish Consumers In Regard To Dependability Of The Food Packaging Materials, *6<sup>th</sup> International Symposium on Recent Advances in Food Analysis (RAFA 2013)*, Prag, Czech Republic.