

GIDA AMBALAJLARINDA MİGRASYON
Pınar ÇİNİBULAK

Yüksek Lisans Tezi
Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı
Danışman: Prof. Dr. Orhan DAĞLIOĞLU

2010

T.C.

NAMIK KEMAL ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

GIDA AMBALAJLARINDA MİGRASYON

Pınar ÇİNİBULAK

GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMAN: Prof. Dr. Orhan DAĞLIOĞLU

TEKİRDAĞ-2010

Her hakkı saklıdır

Prof. Dr. Orhan DAĞLIOĞLU danışmanlığında, Pınar ÇİNİBULAK tarafından hazırlanan bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Başkanı: Prof. Dr. Orhan DAĞLIOĞLU (Danışman) *İmza :*

Üye: Doç. Dr. Fadul ÖNEMLİ *İmza :*

Üye: Yrd. Doç. Dr. Fatma COŞKUN *İmza :*

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunun/...../..... tarih ve 19/12 sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Doç. Dr. Fatih KONUKCU
Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

GIDA AMBALAJLARINDA MİGRASYON

Pınar ÇİNİBULAK

Namık Kemal Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Orhan DAĞLIOĞLU

Birçok çeşidi ve buna bağlı olarak farklı fonksiyonları bulunan gıda ambalajlarının asıl fonksiyonu, üretimden sonra gıda maddelerinin güvenli bir şekilde tüketiciye sunulmasını sağlamaktır. Ancak ambalaj içerisinde bulunan gıda maddesi, ambalajı açılıncaya kadar geçen sürede ambalaj ile etkileşim halindedir. Bu bağlamda, ambalaj materyallerinin yapısında yer alan organik veya inorganik maddeler bu süre içerisinde gıda maddesine geçebilmektedir. Migrasyon olarak ifade edilen bu olay insan sağlığı açısından son derece önemli olup, yoğun araştırmaların yapıldığı bir konudur. Bu çalışmada gıda ambalaj materyalleri tanıtılmış, migrasyon olayı incelenmiş ve son yıllarda migrasyon üzerine yapılmış çalışmalar ele alınarak, ülkemizin ve diğer ülkelerin gıda kanunlarında migrasyon konusu araştırılmış ve migrasyon sonuçlarının sağlık üzerine etkileri incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Gıda ambalajları, migrasyon, yasal düzenlemeler, sağlık

2010, 83 sayfa

ABSTRACT

MSc. Thesis

MIGRATION FROM FOOD PACKAGING MATERIALS

Pınar ÇİNİBULAK

Namık Kemal University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Food Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Orhan DAĞLIOĞLU

As many different varieties and related functions of food packagings, the main function of them is to provide a secure way of food products after the production for consumers. However the food product is in interact with the packaging material till it is opened. In this context the organic and inorganic substances inside the structure of packaging materials may migrate into food during this period. This event is expressed as migration and it is extremely important in terms of human health which is a topic of intense research has been done. In this study the food packaging materials were introduced, migration event was evaluated, and studies in recent years about migration was investigated. In addition migration topic has been looked for in terms of food laws, and also effects of migration results to human health have been researched.

Keywords: Food packaging, migration, legislation, health

2010, 83 pages

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER	iii
SİMGELER DİZİNİ ve KISALTMALAR DİZİNİ	v
ÇİZELGELER DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
1. GİRİŞ	1
2. AMBALAJIN TANIMI	2
3. AMBALAJIN AMAÇLARI	3
4. KORUYUCU AMBALAJLAMA	4
4.1. Çevrenin Gıdalar Üzerindeki Etkisi ve Koruyucu Ambalajlamaya İhtiyaç	4
5. CAM AMBALAJLAR	7
5.1. Cam	7
5.2. Cam Endüstrisinde Kullanılan Hammaddeler	7
5.3. Cam Ambalaj Tipleri	8
5.3.1. Şişeler	8
5.3.2. Kavanozlar	8
5.3.3. Bardak tipi düz ağızlı kaplar	9
5.3.4. Damacaneler	9
5.3.5. Ampül veya kapsüller	9
5.4. Cam Ambalajların Olumlu ve Olumsuz Özellikleri	9
5.5. Türk Gıda Kodeksi' ne Göre Cam Ambalaj Materyallerin Kullanımı	10
6. METAL AMBALAJLAR	12
6.1. Kalaylı Teneke Levhalar	12
6.2 Kromlu Teneke Levhalar	14
6.2.1. Üç parçalı teneke kutular	14
6.2.2. İki parçalı teneke kutular	15
6.3. Alüminyum Ambalajlar	15
6.3.1. Alüminyumun olumlu ve olumsuz özellikleri	16
6.3.2. Alüminyum esaslı gıda ambalajları	16
6.3.2.1. Alüminyum kutular	16
6.3.2.2. Alüminyum folyo ve bantlar	16
6.3.3. Alüminyum ambalajların laminasyonu	17
6.4. Metalize Filmler	18
6.5. Türk Gıda Kodeksi' ne Göre Metal Ambalaj Materyallerin Kullanımı	18
7. PLASTİK AMBALAJLAR	19
7.1 Plastik Ambalajların Avantajları	19
7.2. Gıda Ambalajlamada Kullanılan Önemli Plastikler	19
7.2.1. Polietilen (PE)	19
7.2.2. Polipropilen (PP)	20
7.2.3. Polistiren (PS)	20
7.2.4. Polyesterler	20
7.2.5. Poliamid (Naylon)	21
7.2.6. Polivinilklorür (PVC)	21
7.2.7. Polivinildenklorür (PVDC)	21
7.2.8. Polivinilalkol (PVAL)	22
7.2.9. Etilen vinil alkol kopolimeri (EVOH=EVAl)	22
7.3. Plastiklerin Üretiminde Kullanılan Katkı Maddeleri	22

7.4. Plastiklerin Laminasyonu	23
7.5. Metalize Filmler	23
7.6. Plastik Filmlerin Gerdirilmesi	23
7.7. Türk Gıda Kodeksi'ne Göre Plastik Ambalaj Materyallerinin Kullanımı	24
8. KAĞIT AMBALAJLAR	26
8.1. Kağıt Yapımında Kullanılan Katkı Maddeleri	26
8.2. Kağıt Esaslı Ambalajlar	27
8.2.1. Sargılık kağıtlar	27
8.2.2. Karton ve kutular	27
8.2.3. Oluklu mukavva	27
8.3. Türk Gıda Kodeksi'ne Göre Kağıt Ambalaj Materyallerinin Kullanımı	28
9. AMBALAJLI GIDALARDA KİMYASAL MİGRASYON	29
9.1. Migrasyon Olayı	29
9.2. Kimyasal Migrasyonu Etkileyen Önemli Faktörler	30
9.2.1. Ambalaj malzemesinin bileşimi	30
9.2.2. Gıdayla temas eden malzemeler ve özelliği	30
9.2.3. Gıdanın özelliği	30
9.2.4. Gıdayla temas eden malzemelerin sıcaklığı	31
9.2.5. Gıdayla temasın süresi	31
9.3. Ambalaj Malzemesindeki Kimyasalların Hareketi	31
10. MİGRASYON OLAYI ÜZERİNE YAPILAN ÇALIŞMALAR	33
10.1. PVC Contalardan Yağlı Gıdalara Plastifiyer Migrasyonu	33
10.2. Film Ambalajlardan Et Ürünlerine Migrasyon Çalışması	37
10.3. Plastiklerden Çikolata, Çokokrem Ve Margarine DPBD Migrasyonun Zaman-Sıcaklık Çalışması	38
10.4. Polietilen Filmden Sulu Gıdalara Difenilbütadien Migrasyonunun Zaman-Sıcaklık Çalışması	40
10.5. Pvc Film Plastifiyerlerinden Tatlandırılmış Tahine Diadipat ve Asetilbütilsitrat Migrasyonu	41
10.6. Gıda Ambalajlama Materyallerinden Melamin Migrasyonu	44
10.7. Gıda Film Ambalajlarında Plastifiyer İçeriğinin Değerlendirilmesi	46
10.8. Kağıt Esaslı Gıda Ambalajlama Materyallerinde Migrasyon	49
11. GIDA İLE TEMAS EDEN MALZEMELERİN MEVZUATI	51
11.1. Türkiye' deki Düzenlemeler	51
11.2. Avrupa Birliği' ndeki Düzenlemeler	52
11.3. ABD deki Düzenlemeler	54
12. AMBALAJLAR VE SAĞLIĞIMIZ	55
12.1 Bisfenol-A' ya Maruziyet	55
12.2. Plastikte Endokrin Bozucu Kimyasallar (EDC)	60
12.3. Güneş Altında Dezenfekte Edilen Pet Şişe Sularında Migrasyon	62
13. YENİ AMBALAJLAMA TEKNOLOJİLERİ	65
13.1. Aktif Ambalajlama	65
13.2. Akıllı Ambalajlama	65
13.3. Gıda Ambalajlamada Nanoteknoloji Uygulamaları	66
14. SONUÇ ve ÖNERİLER	68
15. KAYNAKLAR	69
ÖZGEÇMİŞ	82
TEŞEKKÜR	83

SİMGELER DİZİNİ VE KISALTMALAR DİZİNİ

AB	Avrupa Birliği
ACN	Asetonitril
ADI	Kabul edilebilir günlük alım
Al	Alüminyum
Ar-Ge	Araştırma-Geliştirme
ATBC	Asetil tribütül sitrat
BADGE	Biadipatdigliserileter
BBP	Bütülbenzil fitalat
BFDGE	Bifenildiglisericideter
BOPP	Bi oriented polipropilen
BPA	Bisfenol A
C	Karbon
CAS	Kimyasal özetler servisi
CRM	Sertifikalı referans materyali
cm ²	Santimetrekare
cm ³	Santimetreküp
dk	Dakika
Cu	Bakır
DEHP	Di-(2-etilheksil) fitalat
DEHA	Di-(2-etilheksil) adipat
DEHS	Bis-(2-etil heksil)-sebakat
DEP	Dietil fitalat
DIDP	Diisodesil fitalat
DINP	Diisononil fitalat
dm ²	Desimetrekare
DMP	Dimetil fitalat
DMTP	Dimetilterafitalat
DNP	Dinonil fitalat
DnBP	Dibütül fitalat
DPB	Dibütül fitalat
DPBD	Difenilbütadien
DPP	Dipropil fitalat
EA	Etilen vinil asetat
EC	Avrupa Birliği
EDC	Endokrin bozucu kimyasallar
EFSA	Avrupa Gıda Güvenliği Otoritesi
ELO	Epoksi keten tohumu yağı
ESBO	Epoksi soya yağı
EU	Avrupa Birliği
EVOH= EVAL	Etilen vinilalkol kopolimeri
FCM	Gıda temas materyalleri
FDA	Gıda ve İlaç Bakanlığı
Fe	Demir
FFDCA	Gıda, İlaç ve Kozmetik Birliği
FID	Alev iyonizasyon taraması
g	Gram
HDPE	Yüksek yoğunluklu polietilen
HPLC	Yüksek performans sıvı kromatografisi
kg	Kilogram

LDPE	Düşük yoğunlukta polietilen
MA	Melamin
MDPE	Orta yoğunluklu polietilen
mg	Miligram
ml	Mililitre
mm	Milimetre
m ²	Metrekare
N	Normalite
ND	Tespit edilmemiş
NEPA	Uluslar Arası Çevre Politika Hareketi
ng	Nanogram
ng/g	Nanogram/gram
NOGE	Novalak glisidil eter
O ₂	Oksijen
OPP	Oriented polipropilen
PBDE	Çoklubrominleştirilmiş difenileter
PA	Poliamid
PC	Polikarbonat
PE	Polietilen
PEN	Polietilen naftalat
PET	Polietilen tereftalat
PP	Polipropilen
ppb	10 milyonda bir
PS	Polistiren
PT kapak	Üstten bastırılmalı kapak
PVAL	Polivinilalkol
PVDC	Poliviniliden klorür
PVC	Polivinilklorür
RFID	radio frekansıyla tanımlama sistemleri
sa	Saat
SCF	Bilimsel Gıda Komitesi
SCF	Katı yağ içeriği
Si	Silisyum
SM	Spesifik Migrasyon
SML	Spesifik Migrasyon Limiti
SODİS	Güneş ışığı ile dezenfekte etme işlemi
TB-BPA	Tetrabromlu-bisfenol A
TDI	Tolere Edilebilen Günlük Alım
TFH	Tetrahidrofuran
TFS	Kalaysız çelik levha
Ti	Titanyum
TM (OML)	Toplam migrasyon
T-Off kapak	Çevir- aç metal kavanoz kapağı
TTI	Zaman Sıcaklık Göstergeleri
UV	Ultraviyole
VCM	Vinil klorür malzeme
Zn	Çinko
°C	Santigrat Derece
μ	Mikron
μg	Mikrogram

Çizelge 5.5	Cam ambalaj basınç değerleri	11
Çizelge 10.1.1.	Contadan ESBO ve adipatın yağ çeşidine göre migrasyonu	36
Çizelge 10.3.	Çalışma yapılan gıda ürünleri için migrasyon test koşulları	38
Çizelge 10.4.	Portakal suyu ve domates ketçabı için migrasyon test koşulları	41
Çizelge 10.5.1	PVC filmde helva örneklerine 25 ± 1 °C de DEHA migrasyonu	43
Çizelge 10.5.2.	PVC filmde helva örneklerine 25 ± 1 °C de ATBC migrasyonu	43
Çizelge 10.6.1.	Melamin reçine kaplardan melamin migrasyon konsantrasyonu	45
Çizelge 10.6.2.	Gıda ambalajlama materyali ve konteynırından melamin migrasyonu	45
Çizelge 10.6.3.	Melamin migrasyonu testi için süt ürünleri ambalajları	46
Çizelge 10.8.	Çalışmada kullanılan kağıt numunelerinin özellikleri	50
Çizelge 10.10.2	Depolama testi özeti	56
Çizelge 12.1.1	Gıda ve gıda simüle eden gıdalar kullanarak birçok konteynırdan BPA migrasyon testi	56
Çizelge 12.1.2.	Kutu konservede BPA seviyeleri	58

Şekil 5.3.1	Çeşitli ebatlarda örnek şişeler	8
Şekil 5.3.2	Çeşitli ebatlarda örnek kavanozlar	9
Şekil 6.1	Kalay kaplı teneke kesiti	13
Şekil 6.3.3	Sıvı gıda ürünleri için lamine kartonkutu ambalaj tipik yapısı	17
Şekil 10.1.1	Kavanoz üzerindeki kapağın kesit fotoğrafı	33
Şekil 10.1.2.	Gıdayla temas halindeki conta materyalinde bulunan ESBO ve DEHP in zeytinyağına migrasyonunun % oranları	35
Şekil 10.3.	Göçebilecek maksimum miktara bağlı DPBD miktarı : (a) Her migrasyon çalışması sonrası ve (b)10 günlük depolama sonrası	40
Şekil 10.7.1	Ekstrakte edilen ve % 96 etanole göçen DEHA miktarları arasında karşılaştırma	47
Şekil 10.7.2.	Ekstrakte edilen ve % 96 etanole göçen fitalat miktarları arasında karşılaştırma	47
Şekil 10.7.3.	Ekstrakte edilen ve % 96 etanole göçen sitrat miktarları arasında karşılaştırma	47
Şekil 10.7.4.	Test edilmiş iki simülant solventte göçen DEHA miktarları arasında karşılaştırma	48
Şekil 10.7.5.	% 96 lık etanollü uzatılmış temas sürelerinde DEHA (A) ve ATBC (B) migrasyon kinetikleri	49

1. GİRİŞ

Ambalajlanmış gıdalarda, gıda ile temas eden malzemeler, plastikler ağırlıkta olmak üzere, kağıt, cam ve metal gibi maddelerden oluşur. Ambalajın içindeki atmosferi kontrol ederek gıdanın raf ömrünü uzatabilen aktif ambalaj, gıdanın kalitesini takip edebilen ve bildiren akıllı ambalaj ve nanoteknoloji kullanılarak elde edilen nanoambalajlar da gıda ambalajları olarak bilinir (Doğan 2009).

Ambalaj malzemeleri, gıda güvenliği açısından bir hammadde/ girdi/ yardımcı malzeme olarak ele alınmalı ve yaratabileceği tehlikeler açısından incelenmelidir. Ambalajdan esas beklenen mikrobiyolojik olarak gıdayı bulaşmalara karşı korumak ve gıdanın kalitesi ile güvenliğini sağlamaktır. Ancak aynı ambalaj malzemesi doğru seçilmediğinde gıdaya çeşitli kimyasal maddeleri bulaştırma tehlikesini de beraberinde getirebilir (Coles 2003).

Gıda maddeleri, gıda dışı herhangi bir materyalle temas ettiğinde bir kimyasal geçiş veya bulaşma ihtimali her zaman vardır. Üretim sırasında ve sofraya sunulmadan önce temas ettiği eldiven, üretim ve paketlenme cihazları, ambalaj, mutfak materyalleri, kesiciler ve pişirme kapları bu bulaşmanın başlıca kaynaklarıdır. Mutfakta ve üretimde, paketlenme cihazları ile temas süresi az olmasına rağmen; gıdalar ambalajlarında yıllara varacak kadar uzun süreler kalabilirler. Bu nedenle gıdalar için kimyasal geçiş veya bulaşma ihtimalinin en yüksek olduğu materyal ambalajlardır. İyi bir ambalaj hem güvenilir ve görevini tamamıyla yerine getiren, hem de temasta bulunduğu gıda maddesine hiçbir bileşenini geçirmeyen yapıda olmalıdır. Gıdanın temas ettiği ambalaj malzemesinden gıdaya doğru olan bu geçişe *migrasyon* denir. Migrasyon olayı gıda üreticileri açısından göz önüne alınması gereken önemli bir kimyasal tehlike kaynağıdır (Anonim 2010a).

Tez kapsamında, gıdaların ambalajlanmasında kullanılan ambalaj materyallerinin önemli özellikleri ile incelenerek migrasyon olayı ve bu konuda yapılmış bilimsel çalışmaların ortaya konulması, gıda ambalaj materyallerinden gıda maddelerine gerçekleşen migrasyonun insan sağlığı üzerindeki etkilerinin incelenerek ülkemizde ve AB’de (Avrupa Birliği’nde) bu konuda getirilen yasal düzenlemelerin ortaya konulması hedeflenmiştir.

2. AMBALAJIN TANIMI

Ambalaj, içerisinde yer alan ürünü, ürünün yapısına ve şekline göre en iyi şekilde koruyan, temiz kalmasını sağlayan, taşınmasını kolaylaştıran ve aynı zamanda ürünün tanıtımını yapan değerli bir malzemedir (Anonim 2010b)

Türk Gıda Kodeksi' ne göre (Anonim 2010c) gıda ve gıda ile temasta bulunan madde ve malzemelerin piyasa gözetimi, kontrolü ve denetimi ile işyeri sorumluluklarına dair yönetmelikte ambalaj ya da ambalaj materyali şu şekilde tanımlanmıştır; gıda maddelerini dış etkenlerden koruyan ve içine konan gıda maddesini bir arada tutarak taşıma, depolama, dağıtım, tanıtım ve reklam gibi pazarlama işlemlerini kolaylaştıran veya gıda maddeleri ile temasta bulunmak üzere üretilen plastik, cam, seramik, kağıt, metal, ahşap ve/ veya bunların karışımından elde edilen materyalleridir.

Türk Gıda Kodeksi' ne göre ambalajlama ile ilgili kurallar şunlardır:

- a) Türk Gıda Kodeksi'nde yer alan tüm gıda maddelerinin ambalajlanması zorunludur.
- b) Ambalajlanmış gıda maddesi, ambalajı değiştirilmediği veya açılmadığı sürece gıda maddesine erişilemez durumda olmalıdır.
- c) Gazete ve gıda ambalaj materyali olarak üretilmemiş basılı ve yazılı kağıtlar, yeniden işlenmiş kağıtlar ve plastikler gıda ambalaj materyali olarak kullanılmazlar.

Ambalaj materyallerinin genel özellikleri ise aynı yönetmelikte aşağıdaki gibidir:

- a) Ambalaj materyali gıda maddesini özelliğine bağlı olarak sıcaklık değişimleri, nem, hava, ışık gibi olumsuz dış etkenlerden korumalıdır.
- b) Gıda maddelerinin bileşiminde istenmeyen değişikliklere ve organoleptik özelliklerinde bozulmalara neden olmamalı ve gıda maddesiyle etkileşim göstermemelidir.
- c) Ambalaj materyali üzerinde izin tarihi ve numarası ile üretici firmanın adı, bulunduğu il ve plastik materyalin kimyasal adlarının baş harfleri belirtilmelidir.
- d) Doldurma, taşıma ve depolama koşullarına dayanıklı ve istiflemeye uygun olmalıdır (Anonim 2010c).

3. AMBALAJIN AMAÇLARI

Birçok gıda, üretildiği yerden ve zamandan farklı yer ve zamanda tüketildiği için muhafaza işlemlerine ihtiyaç duymaktadır. Ambalajlama gıdaların depolanması ve dağıtımını için gerekli bir yardım aracıdır. Bu yüzden ambalajlamanın birçok amacı bulunmaktadır (Paine 1991).

Ambalajlama istenilen birim miktardaki gıdayı tek bir kap içerisinde tutar ve birkaç birimi tek bir küme haline getirip taşınmasını ve kullanılmasını kolaylaştırır. Örneğin, bazı akışkanlar kutulara yerleştirilebilen şişelerde paketlenildikten sonra kolayca işlenebilen paletlerde kümelenendirilebilirler. Ambalaj gıda işleme proseslerine yardımcı olur. Örneğin, gıda maddelerinin ısı sterilizasyonunda kullanılan metal kutular, sadece gıdayı koruma işlevi görmez, boyutuna da bağlı olarak, gıdalara şekil verir ve ısı transferi hesaplamalarında kullanılır.

Ambalajlama, uygun şekilde kullanıldığında maliyet azaltıcı bir yöntem olabilir. Bazı ambalajlar dökülme, saçılma ve dağılmayı engellemekte, nakliyede kolaylık sağlamakta, kirliliği önlemekte, iş gücü maliyetini azaltma gibi belli ekonomik yararlar sağlamaktadır. Ürünün korunması, ambalajlamanın en önemli amacıdır. Ambalaj ürünü mekanik zararlardan, yükleme-boşaltma ve dağıtım sırasındaki uygun olmayan çevre koşullarından gelecek zararlardan korumalıdır (Sacharow ve Griffin 1980).

Ambalaj üretim, depolama ve dağıtım sistemi boyunca tüketiciler için kolay açma, dağıtma ve kullanım sonrası perakende konteynırlar ihtiva eder.

Ambalaj bir pazarlama aracıdır. Ürünün tanıtılması için ambalaj çok önemlidir, bu yüzden şirketlerin pazarlama bölümleri ambalaj tasarımına büyük önem vererek, satışların artırılmasını amaçlar. Ambalaj ürün hakkında yararlı bilgi vermeli ve onu tanımlamalıdır. Ambalajda tüketiciye bilgi sağlayan etiket bulunmalı ve etikette ürün ismi, markası, net ağırlığı, üretici bilgisi, fiyatı, üretim tarihi, üretim yeri ve besin öğeleri gibi bilgileri içermelidir (Codex 2004, Golan ve ark. 2004).

4-KORUYUCU AMBALAJLAMA

Ambalajlanmış gıdaların bozulması çoğunlukla ambalajın içindeki iç ortamla, depolama ve dağıtım sırasında ortaya çıkan zararlı dış ortam arasında gerçekleşen transfere bağlıdır. Örneğin, nem oranı yüksek bir ortamdan kurutulmuş bir gıdaya nem aktarımı olabilmekte veya çok yağlı bir ürüne dış atmosferden istenmeyen bir koku aktarımı gerçekleşebilmektedir. Ambalaj malzemeleri bu yeteneklerinin yanı sıra, ürünü mekanik darbelerden korumalı ve tüketiciler tarafından yanlış kullanılmaları önlemeli ya da azaltmalıdır.

Ambalajlama gıda güvenliğiyle iki şekilde doğrudan ilgilidir. İlk olarak, eğer ambalaj malzemesi gıdanın etrafında uygun bir bariyer oluşturmuyorsa, mikroorganizmalar gıdada çok rahat bir şekilde gelişerek bozulmasına yol açmaktadır. Ambalaj malzemesi atmosferden nem ya da oksijen gibi maddelerin geçişine kolay izin verirse, yine ambalaj içinde mikrobiyolojik kontaminasyona sebep olabilir. İkinci olarak, ambalaj malzemelerinden veya gıdayla temas eden maddelerden gıdaya geçen kimyasal maddeler ya da toksik maddelerin gıdaya migrasyonu, kimyasal kirlilik yaratarak gıda güvenliğinin kaybolmasına neden olur (Brennan ve ark. 1990).

4.1. Çevrenin Gıdalar Üzerindeki Etkisi ve Ambalajlamaya İhtiyaç

Ambalajlama, işleme, saklama ve yükleme-boşaltmayla ilgili faktörlerin derecesini kontrol ederek gıdanın kalitesini etkiler. Ambalaj gıda ve çevre arasında bir bariyer görevi görür. Işık geçişini, nem ve gaz transfer oranını, mekanik zararlanmayı ve böcek mikroorganizma hareketini kontrol eder.

İçeriği gösterilmek istenen paketlerde ışık iletimine ihtiyaç vardır fakat ışıkla bozulabilecek gıdalarda sınırlandırma söz konusudur (örneğin lipitlerin oksidasyonu, riboflavin ve doğal pigmentlerin bozunumu). Geçirilen ya da emilen ışığın miktarı ambalajlama maddesi ve kırılan ışığın dalga boyuna göre değişir. Bazı materyaller (örneğin düşük yoğunluklu polietilen) hem görünür hem de ultraviyole ışığı aynı oranda geçirirken diğerleri (örneğin povinilklorid) görünür ışığı geçirir fakat ultraviyole ışığı emer. Duyarlı gıdalara ışık geçişini azaltmak için pigmentler cam konteynirlara ya da polimer filmlere dahil edilebilir, kağıt

etiketlerle sarılabilir ya da basılabilirler. Alternatif olarak saydam paketler dağıtım ve depolamada fiber kutularda saklanabilir (Bureau 1986).

Ambalaj içerisinde, ambalajın geçirgenliği ve depolama sıcaklığında gıdadaki nemin buhar basıncı tarafından belirlenen bir mikroklima ortamı vardır. Nem değişimini kontrol altında tutmak; mikrobiyolojik ya da enzimatik bozunum, gıdanın kuruması ya da yumuşaması, ambalaj içinde yoğunlaşma ve küf gelişimine sebebiyet verme (örneğin taze sebze veya ekmek) ya da donmuş gıdalarda don yanığını önlemede gereklidir. Nem içeriğindeki değişimlerin etkisi gıdanın su emme izotermiyle gösterilir ve bu ambalajın su buharı geçiş oranına bağlıdır. Dehidrate gıdalar, bisküvi ya da çerez gıdalar gibi düşük bağıl nem dengesine sahip gıdalar düşük geçirgenliğe sahip ambalajlama gerektirir aksi halde atmosferden nem alır ve gevrekliklerini kaybederler. Eğer su aktivitesi mikrobiyal gelişime izin verecek belli bir seviyenin üzerine çıkarsa, ürün bozulacaktır. Benzer olarak ambalaj oksijene elverişsiz bir bariyerse, dikkate değer miktarlarda lipid ya da diğer oksijen duyarlı bileşen içeren gıdalar bozulacaktır. Tersine nefes alıp veren ve yüksek bağıl neme sahip taze yiyecekler fazla ağırlık kaybı ve buruşmaya sebep olacak fazla nem kaybı olmaksızın yüksek bir oksijen-karbondioksit değişimi geçirgenliği gerektirir. Izgara gıdalar için gösteren materyal ile ambalajlanmışsa depo sıcaklık değişiminde su buharının ambalaj üzerine yoğunlaşma hareketini kontrole gereksinim duyar. Modifiye atmosferde paketlenmiş gıdalar tahmin edilen raf ömrünü gerçekleştirmek için hem gaz kompozisyonu hem de su buharı hareketini kontrol için dikkat gerektirir (Brennan ve ark. 1990).

Ambalajlama; istenen kokuyu tutmak, istenmeyeni toplamak için yeterli su geçirmezlik seviyesinde olmalıdır. Aynı zamanda plastifiyerlerden, baskı mürekkeplerinden, yapıştırıcı ya da solventlerden geçen kayda değer olmayan koku mevcut olabilir. Cam ve metal ambalajlar neredeyse tamamen gaz ve buharı geçirmezken, plastik filmler kalınlık, kimyasal kompozisyon ve filmdeki moleküllerin uyum ve yapısına bağlı olarak belli bir geçirim aralığına sahiptir. Geçirgenlik hem film hem de gaz ya da buhar çeşidine bağlı olup, yalnızca filmin özelliğine bağlı değildir (Pascat 1986).

Gıdayı korumak için ambalajın uygunluğu, ambardaki istiflerden kaynaklanan ezme direnci, ekipmana sürtünmeyle oluşan aşınma, yüklemeye meydana gelen kırılma ya da nakliye esnasında oluşan titreşimin yol açtığı mekanik hasarlara karşı koyabilme

kabiliyetine bağıdır. Bazı gıdalar kolayca zarar görürler bu yüzden ambalajdan yüksek seviyede bir koruma isterler. İnce kağıt kullanarak tamponlama, köpüklü polimer kağıtlar, bireysel parçalar için şekil verilmiş kağıt pulpu buna örnek olabilir. Taze meyve, yumurta ya da bisküvi gibi gıda maddeleri bu şekilde taşınır. Diğer gıdalar için koruma, ürünü sıkıca saracak şirink ya da streç sargılar veya plastik paketler gibi sınırlı harekete sahip sert konteynırlar ile sağlanır (Briston ve Katan 1974).

Metal, cam ve polimer ambalajlama materyalleri mikroorganizmalara bariyer olmalarına rağmen potansiyel kontaminasyon kaynağıdır. Katlanmış, zımbalanmış ya da bükülerek sarılmış paketler tam anlamıyla güvenilir değildirler. Yeterli işlenmiş gıdaların başlıca mikrobiyal kontaminasyon sebepleri; tepe boşluğu vakumunun olduğu hermetik kapalı konteynırlarda küçük deliklerden geçen kontamine hava ya da su, yetersiz ısıl işlem, contanın ürünle veya yanlış ısı yerleşiminden kaynaklanan kontaminasyonla, tam kapatılmamış kapak ya da başlıklar ve ambalaj maddesinin buruşması veya yırtık gibi hasarlardır (Bureau 1986).

Ürünlerin sterilitelelerini sağlamak için ısı sterilizasyonu, ışınlama ve ohmik ısıtma gibi prosesler ambalajlamaya güven verir. Halbuki diğer proseslerde düşük sıcaklık, nem içeriği veya koruyucular mikrobiyal gelişimi sınırlandırır ve hala yüksek seviyede bir korumaya ihtiyaç varken ambalajın görevi daha az önemli hale gelir.

Ambalaj çeşitleri gıdayı tozdan ve ürünü kontamine edebilecek topraktan korumalıdır. Böcek istilası metal, cam ya da bazı güçlü esnek filmlerce engellenebilir fakat yalnızca metal ve cam konteynırlar gıdayı kemirgen veya kuşlara karşı koruyabilirler (Highland 1978).

5. CAM AMBALAJLAR

5.1. Camın Yapısı

Cam; sert, ergime noktası ve kristal yapısı olmayan aşırı soğumuş bir sıvıdır. Isıtılınca akışkanlık kazanır, soğuyunca katılaşıp sertleşerek saydam ve mat bir görünüm alır. Cam, gerçekte oksitler karışımı olan bir maden olmasına karşın, ergime noktası yerine, yumuşama noktasına sahiptir. Isıtılınca önce yumuşar ve giderek akıcılığı artarak sıvı hale geçer. Camın en önemli özelliği atomik yapısının düzensiz olmasıdır (Anonim 2010d).

5.2. Cam Endüstrisinde Kullanılan Hammaddeler

Cam yapımında kullanılan başlıca hammaddeler: kum, kalker, dolomit, soda, feldspat ve sodyum sülfattır. Ayrıca cama renk vermek ya da renksizleştirmek amacıyla pirit (demir sülfürden oluşan parlak sarı renkli bir cevher), kömür, selenyum oksit, çinko selenit, kobalt oksit gibi maddeler kullanılır (Sacharow ve Griffin 1980). Bunlardan;

Silis: Bütün cam türlerinde kullanılır. Saf silis olan kuvars daha çok tercih edilir.

Bor oksit: Borik asit veya boraks halinde kullanılır. Camın ısıya dayanıklılığını artırır.

Aluminyum oksit: Aluminyum hidroksit veya feldspat halinde kullanılır. Camın ergime sıcaklığını düşürür, kristallenmeyi güçleştirir. Cama kristal dayanıklılık verir.

Potasyum oksit: Camın akıcılığını azaltır ve sertliğini artırır.

Kurşun oksit: Camın ışığı kırma ve dağıtma özelliğini artırır.

Çinko oksit: Camın ısıya dayanıklılığını ve saydamlığını artırır.

Arsenik oksit: Cam içerisinde kalabilecek kabarcıkları giderir.

Renkli cam yapımında boyar madde olarak çeşitli metal oksitler kullanılır. Bunlar kobalt oksit, nikel oksit ve kromoksit gibi maddeler olup, cam içinde dağılarak cama kendi renklerini verirler. Cam kırığı karışımında bulunabilecek renkli camların oranı yönetmeliğe bağlanmıştır. Buna göre %1 yeşil, %2 kahverengi cam geri kazanılmış beyaz cam içinde yer alabilir. Ancak renkli cam kırığı içinde değişik renkli camlardan daha fazlasına izin verilmektedir (McKown 2000, Üçüncü 2000).

5.3. Cam Ambalaj Tipleri

Camdan yapılan gıda ambalajları 5 grupta toplanabilir. Bunlar şişeler, kavanozlar, bardak tipi düz ağızlı kaplar, damacanalarda ve ampül veya kapsüllerdir.

5.3.1. Şişeler

Şekil açısından en yaygın kullanılan ambalaj kaplarıdır. Ağızlarının dar olması nedeniyle kolay ve güvenli boşaltma ve kapaklama imkanı sağlar (Şekil 5.3.1). Sıvı ve yarı sıvı gıdalar için idealdir.



Şekil 5.3.1. Çeşitli ebatlarda örnek şişeler (Anonim 2010e)

5.3.2. Kavanozlar

Geniş ağızlı cam kaplardır. Kolay açılabilen kapak sistemlerinin kullanılmasına imkan verir. Sıvı, yarı sıvı, küçük parçalı, toz, granüler ve vizkoz gıdalar için kullanılırlar. Cam kapların en kritik boyutları yükseklik, gövde çapı ve ağız (finish) ölçüleridir. Şekil 5.3.2. de örnek cam kavanozlar görülmektedir.



Şekil 5.3.2. Çeşitli ebatlarda örnek kavanozlar (Anonim 2010f)

5.3.3. Bardak tipi düz ağızlı kaplar

Reçel, marmelat, jöle ve ezme gibi gıdaların ambalajlanmasında kullanılan, boyunsuz, ağız kısımları gövdesinden daha geniş ve düz olan kaplardır.

5.3.4. Damacanalara

Büyük hacimli şişelerdir. Boyun ve ağız kısımları dardır. Yükleme ve boşaltmada kolaylık sağlamak ve korumak için koruyucu dış ambalajıyla birlikte kullanılırlar.

5.3.5. Ampül veya kapsüller

Küçük hacimlidirler. Vitaminler, tablet gıdalar, baharatlar gibi pahalı ve konsantre ürünler için kullanılırlar.

5.4. Cam ambalajların olumlu ve olumsuz özellikleri

Camın gıda ambalajı olarak başlıca olumlu özellikleri şunlardır:

-Cam, kimyasal açıdan inert bir maddedir, gıda ile herhangi bir tepkimeye girmesi ve korozyona uğraması söz konusu değildir.

-Cam, içeriğini gösterdiği için, tüketici nasıl bir mal almakta olduğunu görebilir. Aynı nedenle üretici, iyi bir sınıflandırma, doldurma gibi önlemlerle malını adeta dekore ederek satabilme şansına sahiptir.

-Gaz geçirmez, ultraviyole (UV) ışığı geçirmez. Ancak, normal yeşil camın UV geçirdiği unutulmamalıdır.

Gıda maddesinde oluşan bir bozulma kolaylıkla görüldüğünden, üreticinin bunları ayırdıktan sonra piyasaya verme, tüketicinin ise böyle konserveleri satın almama şansı vardır. Buna karşın teneke kutulardaki gıdalarda bozulma olup olmadığı, sadece kutuda bombaj oluşmasıyla anlaşılabilir.

-Kavanozlar ve genelde tüm cam kaplar, defalarca kullanılabilir.

Cam kapların olumsuz özelliklerinin bazıları aşağıda verilmiştir:

- İçini gösterdiğinden, üreticinin ayıklama, sınıflandırma ve doldurma gibi işlemlerde çok titiz davranması gerekmektedir. Bu şüphesiz üreticiyi zorlayıcı bir faktördür.
- Camın ağır oluşu taşımada daima sorunlar oluşturmaktadır.
- Darbe, termal şok ve aşırı iç basınç gibi etkilerle kolaylıkla kırılması, camın kullanılmasını oldukça sınırlamaktadır. Camın çabucak kırılması üretim, taşıma, depolama ve satışta sorunlar oluşturmaktadır. Konserve üretimi sırasındaki kırılmalar, bazen işlenmekte olan gıda içine cam kırıklarının karışma olasılığı gibi önemli sorunlar doğmasına neden olmaktadır.
- Kavanozların sterilizasyonunda, birçok kapak tipleri, oluşan aşırı iç basıncı yenediklerinden, kavanozlar kırılabilir. Bu durum, kavanozlara sterilizasyon uygulamasını zorlaştıran bir faktördür.
- Camın ışık geçirmesi ise, içerdiği gıdanın renginin bozulmasına neden olmaktadır (Üçüncü 2000).

5.5. Türk Gıda Kodeksi' ne Göre Cam Ambalaj Materyallerinin Kullanımı

Türk Gıda Kodeksi Yönetmeliğine göre cam ambalaj materyallerinin kullanımı ile ilgili kurallar şöyledir:

a) Cam ambalajlarının tipleri, büyüklükleri ve biçimleri çok çeşitli olmakla birlikte gıda maddeleri için kullanılanlar beş grup altında toplanabilir:

- Bira, meşrubat ve maden suyu şişeleri
- Kavanozlar, süt, meyve suyu ve ketçap şişeleri
- Su şişeleri
- Alkollü içki ve şarap şişeleri
- Sürahi, damacana gibi şişeler

b) Çeşitli cam ambalajlar için olması gereken en az iç basınç değerleri Çizelge 5.5' te verilmiştir :

Çizelge 5.5. Cam ambalaj basınç değerleri (Anonim 2010c)

Cam ambalajın sınıfı		İç basınca dayanımı kg/cm²
Bira şişeleri	Geri dönüşlü	12
	Geri dönüşsüz	10
Meşrubat şişeleri	Geri dönüşlü	16
	Geri dönüşsüz	10
Maden suyu, meyve suyu şişeleri		10

c) Cam kapakların ani sıcaklık değişimine dayanım dereceleri en az 42 °C olmalıdır.

d) Cam ambalajın içindeki ürüne bağlı olarak meydana gelebilecek basınç dikkate alınarak ambalajın içinde bir kısım boşluk bırakılmalıdır. Çeşitli ürün grupları için bırakılması gereken tepe boşluğu miktarları su ve benzeri içecekler için %3-5, alkollü içecekler için %3-8, uçucu organik sıvılar için %10 veya daha fazla, vakumla kapatılmış gıdalar için %6-12, karbonatlı içecekler için %4-7 olmalıdır.

e) Cam kapakların ağzına konulan madeni kapaklar ve mantar tıparları bir kere kullanılmalıdır.

f) Mantarların yapıştırılmasında, suda çözünmeyen ve toksik olmayan yapıştırıcılar kullanılmalıdır (Anonim 2010c).

6. METAL AMBALAJLAR

Metal ile ambalajlamada kullanılan başlıca malzemeler teneke (kalaylı teneke levha), kalaysız teneke (TFS), alüminyum alaşımları ve alüminyum folyodur.

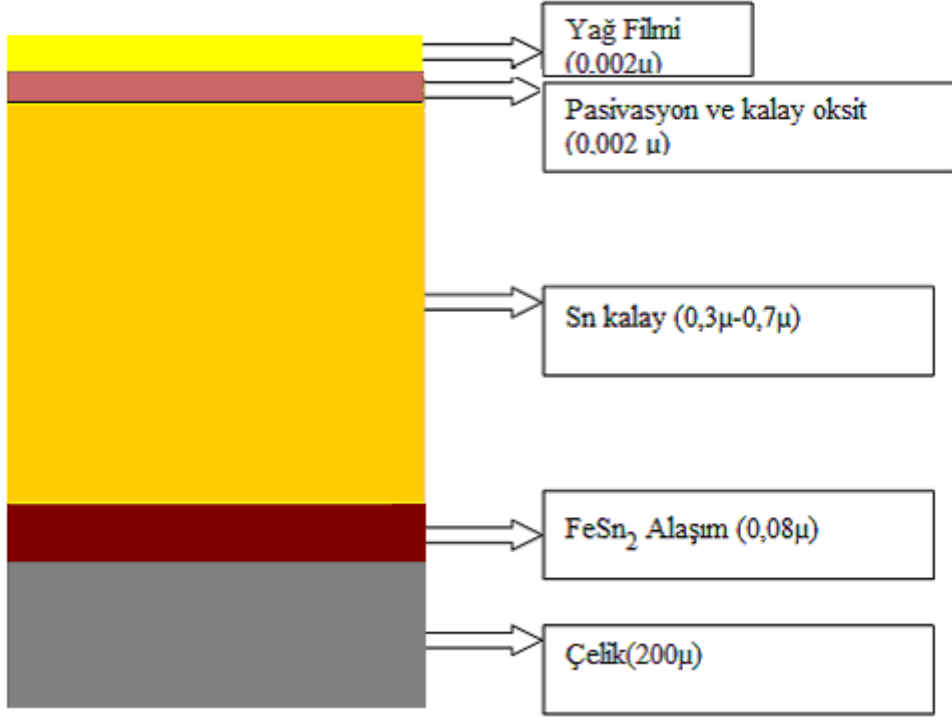
6.1. Kalaylı Teneke Levhalar

Kalaylı teneke, kalınlığı 0,5 mm den daha az olan düşük karbonlu (%0.1 den az C) yumuşak çelik levhaların her iki yüzeyinin belli oranda kalayla kaplanmasıyla elde edilen ambalaj materyalidir. Konserve sanayinde kullanılan tenekeler genellikle çelik levhanın niteliğine bağlı olarak 0.10-0.30 mm kalınlıktadır. Kutu üretiminde kullanılan teneke, çelik levhanın iki yüzünün de kalayla kaplanmasıyla elde edilir (Üçüncü 2000).

Demir kalay alaşım tabakası; çelik levha kalayla kaplanırken, demirin kalay ile kimyasal bir tepkimeye girmesi sonucu oluşur. Bu alaşım sert ve kırılgandır. Bu tabaka en dayanıklı tabakadır (Pringer 1993).

Teneke kalaylandıktan sonra hava ile temas etmesi sonucu kalay oksit filmi oluşur. Alt tabakaları dış etkenlere karşı korur. Fırınlama işleminde teneke yüzeyinde leke oluşumunu önler (Aydemir 1983).

Yağ tabakası ise; teneke levhanın en dış katmanını oluşturur. Çok ince bir tabakadır. Teneke levhanın üzerine püskürtülerek oluşturulur. Bu yağlar pamuk yağı gibi yenilebilir cinsten yağlardır. Levhayı çizilme ve darbelere karşı korur. Konserve üretiminde ısı işlem aşamasından sonra yüzeydeki yağ ve oksit tabakası kaybolur. Şekil 6.1. de kalay kaplı teneke levha kesiti görülmektedir.



Şekil 6.1. Kalay kaplı teneke kesiti (Pringer 1993)

Kalay aşağıdaki laklarla kaplanarak gıdayla etkileşimi engellenebilir (Malin 1980) :

- Epoksi-fenolik bileşikler geniş oranda kullanılır, asitlere dirençli olup iyi bir ısı rezistans ve esnekliğine sahiptir. Konserve et, balık, pasta, meyve ve sebze ürünlerinde kullanılır. Et, balık ve sebzelerde sülfid kararmasını önlemek için bakır oksit ya da alüminyum tozu ile kaplanırlar.
- Vinil bileşiklerin iyi bir yapışma ve esneklikleri vardır, asit ve alkalilere direnci olmasına rağmen ısı sterilizasyonunda kullanılan yüksek sıcaklığa direnci zayıftır. Kutulanmış bira, şarap, meyve suyu ve karbonatlı içeceklerde şeffaf dış kaplama olarak kullanılır.
- Fenolik laklar konserve et, balık, meyve, çorba ve sebze ürünlerinde kullanılır ve asit ve sülfid bileşiklerine direnci vardır.
- Bütadien laklar renk atmayı önler ve yüksek bir ısı dayanımına sahiptir. Bira ve yumuşak içeceklerde kullanılırlar.
- Akrilik laklar beyazdırlar ve hem iç hem de dış kaplamada meyve ürünlerinde kullanılırlar. Diğer laklara nazaran daha pahalıdırlar ve bazı ürünlerde tat problemlerine yol açabilirler.

- Epoksi-amin laklar pahalıdır fakat iyi bir yapışma ısı ve aşınma direnci ile esnekliğine sahiptirler. Tat bozukluğuna yol açmazlar. Bira, yumuşak içecek, günlük tüketilen yiyecek, balık ve et ürünlerinde kullanılırlar.
- Alkid laklar düşük maliyetlidir ve mürekkep üzerine parlatici olarak dıştan kullanılır. Tat bozukluğuna yol açtığı için iç lakı olarak kullanılmaz.
- Oleoresin laklar düşük maliyetlidir, genel amaçlı olarak kullanılır, altın renkli kaplamalarda özellikle bira, meyve içeceği ve sebzelerde kullanılır. Fasülye, sebze, çorba, et ve diğer sülfür içeren gıdalar kullanımı için bakır oksitle birleşebilirler.

6.2. Kromlu Teneke Levhalar

Azalan kalay rezervleri nedeni yaygınlaşan bir teneke türüdür. Kalaysız teneke levhalar normal tenekeden daha ucuzdur ve lak ile daha iyi yapışma sağlanır. Kesinlikle laksız kullanılmazlar (Aydemir 1983). Renk açılmamakta, sülfür içeren et, balık ve sebze konservelerinde kararma oluşmamaktadır. Lak kullanılmaması halinde korozyon oluşturur ve buna bağlı olarak hidrojen bombajı ortaya çıkar. Bu tür tenekenin genellikle her iki yüzü de laklanır. Sıvama tipi üretilen konserve tipi kutularında kullanılırdırlar. Özellikle 3 parçalı içecek kutularının büyük bir kısmının gövde ve dibi kalaysız çelikten yapılmaktadır. Asitli meyveler için uygun değildir (Fellows ve Axtell 2002).

6.2.1. Üç-parçalı teneke kutular

Üç parçalı sağlıklı teneke kutular bir gövde ve iki son parçadan oluşur ve hermetik kaplı ısıyla sterilize edilecek gıdalar ile toz, şurup ve pişirme yağları için ambalajlarda kullanılır. Orta sertlikte çelikten üretilir ve 1,8 mm kalınlıkta şerit halinde sarılarak sonra sıcak seyreltik asit çözeltisine daldırılır, 0,15-0,50 mm kalınlığa soğuk rulolanır ve gerekli sertlik ve yüzey cilası için gerekli temper yuvarlanması yapılır. Çeliğin her iki yüzeyine farklı kalınlıklarda elektrik yöntemiyle kalay kaplanır (örneğin 2,8-1,2 g/m² ya da 0,1-0,3 mm kalınlık). Bununla birlikte gözenekli yüzey mat bir alan oluşturur ve elektrik akımı ile ya da sıcak banyoda çabucak ısıtılarak kalay biraz eritilir ve yüzey parlaklığı ile korozyona direnç güçlendirilmiş olur. Sonra kromat solüsyonu tatbik edilerek yüzey stabilize edilir.

6.2.2. İki parçalı teneke kutular

İki parçalı alüminyum kutular çekme-duvar ütüleme ya da çekme-yeniden çekme prosesi ile üretilirler. Çekme duvar ütüleme işlemi daha ince duvarlar üretir ve gaz basınçlı karbondioksitli içecekler için alüminyum teneke kutu üretiminde kullanılırlar. Çekme-yeniden çekme prosesi ile üretilen tenekeler daha kalındır ve sterilizasyon sonrası soğutma süresince oluşan tepe boşluğu vakumuna karşı dayanma özelliği vardır. İki parçalı teneke kutuların avantajları iyi entegre olması, daha muntazam lak kaplaması, metalden tasarruf ve tüketici için daha çok istenir olmasıdır (Üçüncü 2000).

6.3. Alüminyum Ambalajlar

Gıda sanayinde en yaygın kullanılan ambalaj malzemelerinden biri de alüminyumdur. Bu amaçla kullanılacak alüminyumun saf olması, yani en az %99,5 Al içermesi, diğer element oranlarının ise %0,3 Si , %0,4 Fe , %0,05 Ti , %0,05 Cu ve %0,07 Zn'nin üzerinde olmaması gerekir. %99,5 safliktaki alüminyum, sıcak ve soğuk hadde ile çekilip şekillendirilebilen, yüzeyine baskı ve koruyucu lak uygulanabilen, toksik etkisi bulunmayan kokusuz, tatsız bir malzemedir (Anonim 2010g).

Alüminyum doğada boksit filizi halinde bulunur. Boksit, alüminyum mono hidrat ($Al_2O_3 \cdot H_2O$) ve alüminyum tri hidratin ($Al_2O_3 \cdot 3H_2O$) karışımından oluşmuştur. Genel olarak $Al_2O_3 \cdot 2H_2O$ formülü ile gösterilir. Boksit filizinin içerdiği en önemli safsızlıklar; demir oksit (Fe_2O_3) , titan oksit ve silisyum dioksittir (SiO_2) (Anonim 2010h).

Alüminyuma kolayca şekil verilebilir, yüzeyine baskı ve koruyucu lak uygulanabilir. Küçük, hafif ve kolay açılabilir tek kullanımlık ambalajlar olarak meşrubat sanayinde çok kullanılır. Bunun dışında kullanıldığı başlıca gıdalar arasında çeşitli amaçlarla kullanılan kutu ve beher kapakları, su ve süt şişesi kapsülleri, bira fiçileri, iki parçalı et balık ve hazır yemek konserve kutuları, marmelat ve benzeri sürülebilir gıdalar için kaplar, tereyağı ve margarinler için sargılık ambalaj malzemeleri, koyulaştırılmış süt ve krema porsiyon kapları, çay, kahve, çikolata, şekerlemeler, hazır çorba, puding, unlu mamüller ve çerezler sayılabilir (Page ve ark. 2003)

6.3.1. Alüminyumun olumlu ve olumsuz özellikleri

Alüminyumun yoğunluğu $2,7 \text{ g/cm}^3$ dır. Işık geçirmez. Gaz ve su buharı sızdırmaz. Isıl dayanımı üstündür. Isı iletkenliği ve yansıtma yeteneği iyidir. Elastikiyet katsayısı düşüktür. Dolayısıyla kolay ve iyi şekillendirilebilir. İnert bir malzemedir ve toksikolojik bakımdan zararsızdır. Ancak, çok asitli ve korozif gıdalardan etkilenebilir. Alüminyum ince bantlar gözeneksizdir. Fakat folyolar kalınlıklarına bağlı olarak değişik sayıda gözenek içerirler. Nitekim folyolarda 5μ (mikron) kalınlıktan itibaren yaklaşık 2 gözenek/ dm^2 , 9μ dan itibaren $0,23 \text{ gözenek/ dm}^2$ ve 15μ dan itibaren ise $0,09 \text{ gözenek/ dm}^2$ belirlenmiştir. Kuşkusuz geçirgenlik özellikleri bağlamında, gözenek sayısının yanısıra gözenek çapının da büyük önemi vardır. Folyolardaki gözenek çaplarının 5μ altında olması durumunda malzemenin yalnızca gaz geçirgenliği etkilenmekte, su buharı geçirgenliği sürmektedir (Üçüncü 2000)

6.3.2. Alüminyum esaslı gıda ambalajları

Alüminyumdan yapılan ambalaj tipleri, alüminyum kutular, folyolar ve bantlardır.

6.3.2.1. Alüminyum kutular

İçecek ve bira kutuları olarak yararlanılır. Ayrıca bu kutuların kolay açılan kapakları da alüminyumdan yapılır. Diğer kullanım alanlarından bazıları da konserve et ve deniz ürünleri ile doldurularak konsantre edilmiş meyve sularıdır.

Alüminyum kaplar genelde $220\text{-}280 \mu$ kalınlıkta ince bantlardan, yarı sert hafif kaplarda $90\text{-}140 \mu$ arasındaki malzemelerden hazırlanırlar. Yarı sert nitelikteki Al kapların hazırlandığı ince bantlar şekillendirme işleminden önce koruma işlemine tabi tutulurlar (Üçüncü 2000).

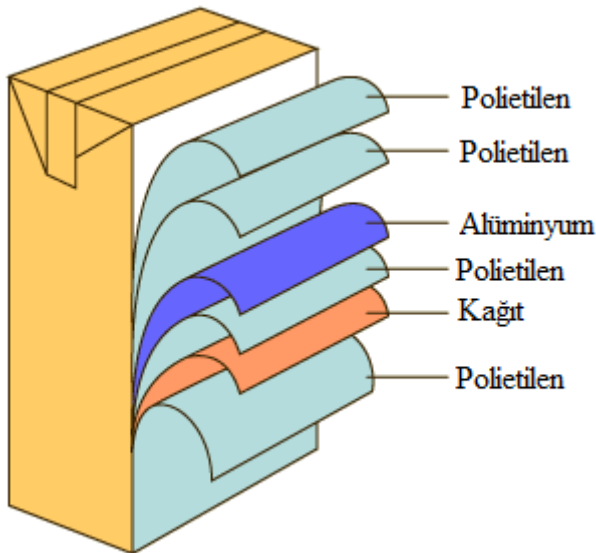
6.3.2.2. Alüminyum folyo ve bantlar

Alüminyum folyolar genellikle $7\text{--}20 \mu$, alüminyum bantlar ise $21\text{--}350 \mu$ kalınlıklarda imal edilir. Uygulamada tercih edilen kalınlık, $7\text{--}12 \mu$ dur. Şekerlemeler için çoğu kez 7μ , eritme peynirler için $9\text{--}15 \mu$, süt şişesi kapsülleri için $40\text{--}65 \mu$, dondurulmuş hazır besinlerin konulduğu otel, restoran tipi küçük marmelat kapları için ise $80\text{--}150 \mu$ arasındaki kalınlıklar önerilmektedir.

Genellikle 40 µ dan daha ince olan alüminyum folyolar, bir yüzü mat öteki yüzü parlak, 40 µ dan kalın olanlar ise her iki yüzü parlak olarak üretilmektedir. Ancak, kalınlığı 20 µ dan daha ince olan alüminyum folyolar bir miktar gözenek içermekte ve bu da su buharı ve gaz geçirgenliğinin artmasına neden olarak koruyucu özelliğinin azalması sonucunu doğurmaktadır. Fakat bu tür ince folyolar, polietilen gibi bir film ile lamine edildiğinde veya üzerlerine polietilen ekstrude (kaplama) edildiğinde, sözü edilen geçirgenlikler ortadan kaldırılabilmektedir (Üçüncü 2000).

6.3.3. Alüminyum ambalajların laminasyonu

Alüminyum folyo, kağıt, karton, selofan, alçak yoğunluklu polietilen (LDPE) , polietilenterefitalat (PET) , yönlendirilmiş (oriented) polipropilen (OPP) , poliamid (PA) , polivinilklorür (PVC) gibi çeşitli filmler ile kaplanabilir. Böylece kağıt, karton, selofan gibi malzemelere ışık, gaz ve su buharı geçirmezlik özelliği kazandırılabilir ve aynı zamanda söz konusu materyallerin mekanik işlemlere karşı olan duyarlılıkları da azaltılabilmektedir (Şekil 6.3.3 Sıvı gıda ürünleri için lamine kartonkutu ambalaj tipik yapısı). Öte yandan termoplastiklerle oluşturulan kombinasyonlar, alüminyum folyoya ısıl yapışma özelliği kazandırmakta, ve aynı zamanda folyodaki gözeneklerin yol açtığı gaz ve su buharı geçirgenliği en alt düzeye indirilebilmektedir (Üçüncü 2000, Fellows ve Axtell 2002).



Şekil 6.3.3. Sıvı gıda ürünleri için lamine kartonkutu ambalaj tipik yapısı (Ilia ve ark. 2005)

6.4. Metalize Filmler

Plastik filmlerin üzerine, çeşitli işlemlerle buharlaştırılmış alüminyum metalinin vakum altında püskürtülmesi ile oluşturulan ambalaj meteryalleri metalize filmler olarak tanımlanırlar. Bu tür uygulamalarda alüminyum metalinden başka metallere de yararlanılmaktadır.

Metalizasyon işlemi, ambalaj malzemesinin gaz, nem, ışık geçirmeme gibi koruyuculuk özelliklerini iyileştiren, artıran bir işlemdir. Bu bağlamda gıda sanayinde yaygın olarak kullanılan filmler, metalize PP (Polipropilen) , metalize PET ve metalize PVC gibi filmlerdir (Anonim 2010 1).

6.5. Türk Gıda Kodeksi' ne Göre Metal Ambalaj Materyallerinin Kullanımı

Metal esaslı ambalaj materyallerinin kullanımı ile ilgili kurallar aşağıda belirtilmiştir:

- a) Gıda maddelerinin konulduğu paslanmaz çelik dışındaki metal esaslı ambalajlar gıdanın özelliğine göre kalay, krom, kromoksit, alüminyum folyo, lak veya plastik ile kaplanmış olmalıdır. Kaplama maddeleri kaplanılan tüm yüzeylere homojen bir şekilde dağılmalıdır. Lak ve plastik kaplamalarda bu maddelerin özellikleri plastik maddelerin teknik özelliklerine uygun olmalıdır. Kalay miktarı en az 4.9 g/m², krom miktarı en az 50 mg/m² ve kromoksit miktarı en az 7 mg/m² olmalıdır.
- b) Kaplama maddelerinin bileşiminde, antimon, kadmiyum ve arsenik miktarı %0,02 den, kurşun miktarı %0,5 den fazla olmamalıdır.
- c) Alüminyum folyo ve tüplerde alüminyum miktarı en az %95 olmalıdır.
- d) Metal kapların kalaylanmasında kullanılan kalayda arsenik bulunmamalıdır.
- e) Metal ambalaj kapaklarında kullanılacak contalar, kapak kenarına homojen bir şekilde dağılmalı, kopma olmamalı, ısı işlemlerden zarar görmemelidir. Contaların özellikleri de plastik maddelerin teknik özellikleri bölümüne uygun olmalıdır.
- f) Asitli gıdaların ve içkilerin çinko ve çinko ile galvanize edilmiş kaplarla teması yasaktır (Anonim 2010c).

7. PLASTİK AMBALAJLAR

Plastik ambalajlar çok geniş bir hammadde jeneriğinden üretilen binlerce çeşit malzeme ile ambalaj endüstrisinin her alanında kullanılmaktadır. Plastikler, kolay şekil almaları, gazlara karşı koruyucu olmaları, hafif olmaları ve hijyenik hale kolayca gelmeleri nedeniyle özellikle kap, şişe, tepsi gibi ambalaj üretimlerinin en önemli hammaddeleri arasında yer almaktadır. Plastik ambalaj yapımında kullanılan hammaddeler HDPE (Yüksek yoğunluklu polietilen), LDPE, PVC, PET, PEN (Polietilen Naftalat), PP ve PS dir (Anonim 2010 i).

7.1. Plastik Ambalajların Avantajları

Plastik ambalajların avantajları; darbelere karşı iyi dayanması ve kırılma durumunda bile etrafa saçılmaması, hafif olması, estetik görünüm ve ultraviyole ışığına karşı koruma açısından çeşitli renklerde üretilebilmesi, şeffaf olması, kısa süreli üretimlerde ekonomik olması, cam ambalajla karşılaştırıldığında çok çeşitli şekillerde üretilebilme olanağının olmasıdır (Lopez-Rubio ve ark. 2004).

7.2. Gıda Ambalajlamada Kullanılan Önemli Plastikler

7.2.1. Polietilen (PE)

Etilenin polimerizasyonu ile elde edilen bir plastiktir. Renksiz, hemen hemen kokusuzdurlar. Tuzlar, asitler ve bazların sulu çözeltilerine dayanıklıdır. Su buharını pek geçirmezler fakat gazlar, aromalara ve yağa karşı orta düzeyde geçirmezlik gösterirler. Polietilenler düşük yoğunluklu, orta yoğunluklu ve yüksek yoğunluklu olarak 3 sınıfa ayrılırlar (Üçüncü 2000).

LDPE, (yoğunluğu 0.915-0.924 g/cm³ arasında değişir) genelde renksiz, yarı saydam, esnek, kokusuz, tatsız bir plastiktir. Isıl işleme kolayca yapışması en önemli özelliklerinden birisidir. Saydam ve yırtılmaya direçli olması, su buharı geçirgenliğinin azlığı ve düşük derecelerde esnekliklerinin önemli ölçüde korumaları gibi olumlu özelliklere sahiptir. Folyo halinde 15-250 µ kalınlıklarında kullanılır ve önemli bir laminsayon malzemesidir. Ekmek, tavuk ve benzeri kanatlılar dahil dondurulmuş gıdalar, yağsız süt tozu, sosis ve çeşitli et mamüllerinin ambalajlanmasında kullanılır. Hem ucuz hem de düşük sıcaklık derecelerine dayanıklı olduğu

için şirink ambalajlama şeklinde kullanılabilir. Orta yoğunluklu polietilen (MDPE, 0.925-0.935 g/cm³) ısı yapışma sıcaklığı ve ısı dayanımı düşük yoğunluklu polietilene göre daha yüksek olan, gıda ambalajlamada pek kullanılmayan bir plastiktir. HDPE, (0.936-0.960 g/cm³) etilenin düşük basınç altında polimerizasyonu ile elde edilen çeşididir. Düşük yoğunluklu polietilene göre daha sert ve dayanıklıdır. Su buharı geçirgenliği 2-3 kat daha düşüktür. Yağ dayanımı fazla ve koku geçirmezlik özelliği oldukça yüksektir. Şişe, fıçı, güğüm, depo tankları, şişe kasaları yapımında ve örgü çuval türü olanları ise patates, soğan vb. gıdaların taşıma ve depolanmalarında kullanılmaktadır (American Plastics Council 2006).

7.2.2. Polipropilen (PP)

Propilen gazının basınç altında katalizör yardımıyla katılaştırılması yani polimerizasyonu ile üretilir. Oksidasyona yatkın olduklarından ticari üretimlerinde ısısal bozunmaya karşı katkı olarak kullanılır. Şekerlemeler, kurutulmuş meyveler, unlu mamüller, çerez gıdalar, kahve ve kakaolu ürünler gibi gıdaların ambalajlanmasında yaygın olarak kullanılmaktadır (Coles 2003).

7.2.3. Polistiren (PS)

Kristal berraklığında, kolay işlenen kırılğan bir plastiktir. Yoğurt, ayran, dondurma, kahve kreması, reçel gibi gıdaların konulduğu kaplar; kahve-çay otomatları için sıcak içecek bardakları; meyve, yumurta, şekerlemeler, kek ve benzeri gıdaların ambalaj kaplarının içindeki ayırıcı bölümleri ve violler için uygundur. Darbe direnci yüksek tip polistiren, akrilonitril bütadien stiren kopolimer ve polistiren köpük türleri vardır (Fellows ve Axtell 2002).

7.2.4. Polyesterler

Gıda ambalajlamada yaygın olarak kullanılır. En fazla PET ve polikarbonatlar (PC) kullanılır. PET tereftalik asit ve etilen glikolün reaksiyonu sonucunda elde edilen bir üründür. Çekme, gerilme ve kopmaya karşı direnci çok yüksektir. Kolay aşınmaz, son derece şeffaftır. Gazlı içecek ve su ambalajlamasında kullanımı yaygındır (Kirwan 2003).

Polikarbonat sert, esnek, kokusuz, saydam, yumuşatıcı içermeyen bir plastiktir. Saydam olmaları, kaynatılabilmeleri nedeniyle şişe ve biberon yapımında kullanılır. Pahalı olmaları nedeniyle gıda ambalajında kullanımını azdır (vomSaal ve Hughes 2005).

7.2.5. Poliamid (Naylon)

Naylon, poliamidlere verilen genel bir isimdir. Çok çeşitleri vardır. Genelde sert ve dayanıklıdır. Çoğu kimyasal çözücülere, yağlara, alkalilere ve asitlere dayanıklıdır. Çoğu kimyasal çözücülere, yağlara, alkalilere ve asitlere dayanıklıdır. Özellikle düşük yoğunluklu polietilen ve polipropilen ile birlikte kullanılarak geçirmezlik özellikleri iyileştirilir.

7.2.6. Polivinilklorür (PVC)

PVC, 1.35-1.45 g/cm³ vinil klorür monomerinin çeşitli katkı maddeleri yardımıyla basınçlı kaplarda polimerizasyonu ile elde edilen bir polimerdir. Klor atomunun bulunması ona yanmazlık özelliği ve bazı kimyasallara karşı dayanıklılık kazandırır. PVC duyuşal bakımdan nötr, şeffaf, sert veya esnek, dayanıklı, darbe ve aşınmaya dirençli, ısıyla kolayca şekillendirilebilen, su buharı, gaz ve koku geçirgenliği düşük bir malzemedir (Kirwan ve Strawbridge 2003).

Gıda sanayinde sert PVC folyolar, çeşitli ambalajlama uygulamalarında ve çikolata, pralin gibi ürünler için ayırıcı bölmelerin oluşturulmasında kullanılabilir. Yumuşatıcı içeren plastifiye PVC filmler ise taze meyve ve sebzelerin, taze et ve kanatlı etlerinin ambalajlanmasında 10-20 µ kalınlıkta şirink filmler halinde kullanılmaktadır (FDA 2002).

7.2.7. Polivinildenklorür (PVDC)

Polivinilden klorür (1.66-1.75 g/cm³) polimeri, üretimi güç, işlenmesi zor ve ısı karşısında dayanıksız bir polimerdir. Geçirgenlikleri düşük torbalar, poşetler ve çeşitli sarma ve ambalajlama malzemeleri üretiminde kullanılırlar. Tereyağı, süttozu ve margarin ambalajı kombinasyonlarında; jambon ve dondurulmuş tavuk gibi gıdaların şirink ambalajlanmalarında kullanılmaktadır (Üçüncü 2000).

7.2.8. Polivinilalkol (PVAL)

Polivinilalkol (1.19-1.27 g/cm³) şeffaf, yırtılma ve darbe direnci yüksek, uzayabilme ve genleşebilme özelliği üstün olan bir plastiktir. Ambalajlama uygulamalarında genellikle dış koruyucu olarak ya da su buharı geçirmeyen iki ambalaj malzemesi arasında kullanılır (Üçüncü 2000).

7.2.9. Etilen vinilalkol kopolimeri (EVOH=EVAl)

Polivinilalkol ve etilenin belirli koşullar altında polimerizasyonu ile elde edilen bir kopolimerdir. İki ambalaj malzemesi arasında bariyer kaplama olarak büyük önem sahiptir (Üçüncü 2000).

7.3. Plastiklerin Üretiminde Kullanılan Katkı Maddeleri

Plastiklerin üretiminde kullanılan katkı maddeleri katalizörler, emülgatörler, plastifiyanlar, ısı ve ışık stabilizörleri, antioksidanlar, UV-ışığı absorbe ediciler, antistatik maddeler, renklendiriciler, dolgu maddeleri ve yağlayıcılarıdır. Antistatik maddeler plastiklerin işlenmesi ve kullanılması sırasında plastik üzerinde oluşan elektrik birikimini önlemek için kullanılan malzemelerdir. Renklendiriciler plastik ambalaja istenilen rengi vermek için kullanılan renklendirici maddeler; boya veya pigment, mineral dolgu maddeleri, metal pigmentleri ve mikalı pigmentlerdir. Pigmentler çözünmez maddelerdir ve plastiklere dağılarak renk verirler. Plastiklerin renklendirmesi plastik maddenin polimerizasyonu, plastiğin işlenmesi ya da işlendikten sonra yüzeyinin boyanmasıyla yapılmaktadır (Lau ve Wong 2000).

Yağlayıcılar iki yüzey arasındaki ısı, sürtünme ve aşınmayı azaltan maddelerdir. Yağ asidi esterleri, parafinler, metalik sabunlar, vakslar bu gruptadır. Bazı polimerler işlenirken plastiğe kalıcı bir akışkanlık, yumuşaklık ve esneklik sağlayıcı maddelerin katılması gerekmektedir. Bu tür maddelere plastifiyan maddeler denir. Plastifiyanlar plastiğin işlenme sıcaklığını düşürdüğünden bozulma ihtimali ortadan kalkar (Shea 2003). Plastiklere özellikle fiyatı düşürmek amacıyla çeşitli dolgu maddeleri katılır. Fiyatı düşürme yanında bu maddeler ısı iletkenliğini artırıcı etki yaparak plastiğin işlenebilirliğini kolaylaştırıcı, bitmiş ürünün özelliklerini iyileştirici etki yaparlar. Toz halinde veya lif, elyaf formunda olabilirler.

Sebze, meyve, çeşitli peynirler ve taze et gibi su oranı yüksek gıdaların ambalajlanmasında küçük su damlalarının oluşumuyla plastik folyonun buğulanması ve sonuçta ürünün görülebilirliğinin olumsuz etkilenmesi sık karşılaşılan bir durumdur. Köpüklenmeyi önleyici madde kullanımı bu olumsuzluğu giderir (Coles 2003).

Doğal ve yapay polimerler işleme, depolama veya kullanım sırasında hava oksijeninin etkisiyle okside olup bozulurlar. Buna bağlı olarak polimerin kimyasak, mekanik ve diğer fiziksel özelliklerde değişimler olabilir. Bunu önlemek için antioksidanlar kullanılırlar. Isı veya ışık formunda enerji alımı zincirlerin parçalanmasını yol açabilir. Bunu önlemek için ısı stabilizörleri kullanılır. Plastiğin UV ışınları etkisiyle parlaklık kaybı, renk solması gibi durumlarla karşılaşmaması için kullanılan maddeler ise ultraviyole (UV) stabilizörlerdir (American Plastics 2006).

7.4. Plastiklerin Laminasyonu

Laminasyon; ambalaj malzemesinin tek başına gösteremediği performansın iki veya daha fazlasının bir araya getirilmesiyle sağlanımsıdır. Buradaki amaç gıda maddesinin daha uzun süre muhafazasını sağlayan uygun özellikte ambalaj malzemesinin üretimidir. Bu işlem yapıştırıcılar yardımıyla ısı ve basınç uygulanarak yapılır (Kirwan ve Strawbridge 2003).

7.5. Metalize Filmler

Metalize filmler; alüminyumun bir vakum hücresinde buharlaştırılarak metal buharının soğuk plastik film üzerine kaplanmasıyla elde edilir. Metalize filmler gaz, rutubet, ışık geçirmezlik bakımından mükemmeldir. Işığa, oksijene ve rutubete karşı duyarlı her çeşit çerez gıda, kahve, çay ve baharat gibi aromalı ürünlerin ambalajlanmasında kullanılır (Üçüncü 2010).

7.6. Plastik Filmlerin Gerdirilmesi

Plastik filmlerin bazı fiziksel özellikleri yönlendirme (orientation) denilen işleme iyileştirilebilmektedir. Yönlendirme, plastik filmin belirli ve kontrollü sıcaklıklarda gerdirilmesidir. Böylece makromoleküllerin ara boşlukları kapanır ve daha dayanıklı filmler elde edilir.

Plastik filmler tek bir yönde (enine veya boyuna=monoxially) gerilebildiği gibi, film düzleminin tüm doğrultularında da (biaksially=çift yönlü) gerilebilirler. Tek yönlü yönlendirmede mukavemet tek yönlü artarken, çift yönlü de daha sağlam kalınlığı her tarafta aynı olan malzeme elde edilir (Miles ve Briston 1965).

7.7. Türk Gıda Kodeksi' ne Göre Plastik Ambalaj Materyallerinin Kullanımı

Plastik esaslı ambalaj materyallerinin kullanımı ile ilgili kurallar aşağıda belirtilmiştir:

- a) Gıda maddeleriyle temasta bulunacak plastikler, yüksek molekül ağırlıklı polimerlerden oluşacak ve kimyasal bakımından inert bulunacaktır. Yapılarda kalabilecek monomer miktarları plastiklere ait teknik özelliklere uygun olacaktır.
- b) Gıda maddeleriyle temasta bulunacak plastiklere üretim sırasında katılan; plastifiyan-yumuşatıcı, antioksidan- oksidasyondan koruyucu, stabilizan-dayanıklılık sağlayıcı, emülgatör-homojenleştirici, librifiyon-parlatıcı, boya katalizör-hızlandırıcı gibi katkı maddelerin miktarı, gıda maddesinin kalitesini değiştirmeyecek ve toksik bir etki yapmasına neden olmayacak düzeyde olmalıdır.
- c) Gıda maddeleriyle temasta bulunacak plastik malzemeler gıda maddelerini emmemeli, gıdayı sızdırmamalı, tat, koku ve rengini değiştirmemeli, taşıma ve depolama şartlarının gerektirdiği fiziksel ve mekanik özelliklere sahip olmalıdır.
- d) Yiyecek ve içeceklerin ambalajı olarak kullanılan plastikler bir kez kullanılabilirler. Ancak plastiklerin geri dönüşlü olarak kullanımı ile ilgili usul ve esaslar Tarım ve Köyüşleri Bakanlığı ve Sağlık Bakanlığı tarafından düzenlenir.
- e) Gıda maddelerinin doğrudan ambalajlanmasında kullanılacak plastiklerin veya diğer malzemelerin yapıştırma, sıvama, laklama, nüfuz ettirme ve benzeri metotlarla kaplanmasında kullanılan plastik madde ihtiva eden ürünler ile her türlü reçine kaplamaları bu bölümde belirtilen niteliklerde olmalıdır.
- f) Gıda maddeleri ile temas edecek plastiklerde kullanılacak boyar maddeler, gıda maddelerinde hiç bir geçirgenlik vermemeli ve toksik madde içermemelidir.
- g) Boyar maddeler yüksek saflık göstermeli ve ağır metaller aşağıdaki sınırlara uygun olmalıdır:

Kurşun %0.01 g

Arsenik %0.005 g

Krom %0.025 g

Antimon %0.025 g

Civa %0.005 g (N/10'luk HCl'de)

Kadmiyum %0.01 g (N/10'luk HCl'de)

Çinko %0.2 g (N/10'luk HCl'de)

Selenyum %0.01 g (N/10'luk HCl'de)

Baryum %0.01 g (N/10'luk HCl'de)

h) Aromatik amin kalıntıları %0.05 g'ı aşmamalıdır.

ı) Karbon karasında benzen ekstraktı en çok %0.1 olmalıdır.

i) Plastiklerin yapısına giren kimyasal maddeler, gıda benzeri çözücülerle 60 ppm, veya gıda ve benzeri çözücülerin temas ettiği yüzeylerde 10 mg/dm² den daha fazla çözünürlük vermemelidir. Geçme ve ekstraksiyon çalışmaları kendi kategorilerindeki gıdalarla 10 gün süreyle ve normal koşullardaki en yüksek sıcaklığın üzerindeki bir sıcaklıkta yapılmalıdır.

j) Gıda maddeleriyle temasta bulunacak plastik maddeler kolay kırılmayan, yırtılmayan ve şekil bozukluğuna uğramayan bir yapıda olmalıdır.

k) Plastiklerle temasta bulunacak gıda maddeleri aşağıda belirtilen gruplara ayrılırlar:

1- Sulu maddeler,

2- Alkollü maddeler,

3- Yağlı maddeler,

4- Kuru, katı maddeler, asitli maddeler.

l) Gıda maddeleriyle temas edecek plastiklerde kullanılacak boyar maddeler ile ilgili olarak bu Yönetmelikte yer almayan hususlarda Yönetmeliğin genel hükümlerine aykırı olmamak kaydıyla Tarım ve Köyişleri Bakanlığınca düzenleme yapılır (Anonim 2010c).

8. KAĞIT AMBALAJLAR

Kağıdın esas hammaddesi glukozun doğal polimeri olan selülozdur fakat ticarete kullanılan özellikli kağıtlar selülozdan ibaret değildir. Bol miktarda selüloz içerdiklerinden kağıdın hammaddesi odun, pamuk, keten, kenevir, ekin sapları ve bambu dahil her çeşit saz bitkileri ve bu iş için özel yetiştirilen bitkilerdir. Kağıdın en önemli hammaddesi odundur. Odunun ortalama olarak %50 si selüloz, %30 u lignin, %16 sı selüloz dışındaki karbonhidratlar ve %4 ü protein, reçine, yağ gibi maddelerdir (Kirwan 2003).

Kağıt ambalajlamada önemli bir paya sahiptir. Ambalaj açısından önemli avantajları şunlardır :

- Ucuz, bol ve sürülebilir hammaddelerden yapılır.
- Değişik özellikte ve kalitede üretilebilir ve birçok şekle sokulabilir.
- Diğer malzemelerle kaplanabilir ya da çok katlı malzeme yapılarına girebilir.
- Hafiftir, geniş bir sıcaklık aralığında kullanılabilir.
- İnört özelliğe sahiptir.
- Yaygın taşıma ambalajları olan karton kutu ve kolilere dönüştürülebilir.
- Geriye kazanılmaya elverişlidir ve doğada kolayca yok edilebildiğinden çevre dostudur.
- Üzerine yazı ve reklam unsurları kolayca yazılabilir/basılabilir.

Kağıdın olumsuz yönleri;

- Tek başına gaz ve buhar geçişine yeterince karşı koyamaz.
- Mekanik direnci azdır, özellikle nemden etkilenerek dayanıklılığını kaybedebilir (Soroka 1999).

8.1. Kağıt Yapımında Kullanılan Katkı Maddeleri

Kağıt yapımında çeşitli katkı maddelerinden yararlanır. 4 çeşit katkı maddesi mevcuttur.

-Dolgu Maddeleri : Lifler arasındaki boşlukları doldurmak, beyaz, parlak, düz ve pürüzsüz yüzey oluşturmak, baskıya uygun ve opaklığı yeterli kağıt üretmek için katılan ince öğütülmüş beyaz inorganik maddelerdir.

-Yapıştırıcılar (Tutkallar) : Kağıdın suya karşı direncini arttırmak, özellikle dağıtmaksızın mürekkep almasını sağlamak amacıyla kullanılır. Bu amaçla modifiye nişastalar, bitkisel gamlar, sentetik reçineler ve kauçuklar kullanılır.

-Renklendiriciler : Üretilen kağıtların %90 nından fazlasına belirli oranlarda boya katılır. Boya maddeleri dövme işleminden sonra ya da kağıt üretildikten sonra kağıda dahil edilirler.

- Yaş Dayanım Maddeleri ve Diğerleri: Bazı reçineler kağıdın yaş dayanımını arttırmaktadır. Üre, melamin, resorsinol bu tür reçinelerdendir (Üçüncü 2010).

8.2. Kağıt Esaslı Ambalajlar

8.2.1. Sargılık Kağıtlar

Sargılık kağıt çeşitleri kraft kağıdı, taklit kraft kağıdı, sülfat kağıdı, parşömen kağıdı, taklit parşömen, neme dayanıklı kağıtlar, ipek kağıtlar ve plastik kağıtlardır.

Kraft kağıtlar genellikle iğne yapraklı yumuşak ağaçlardan sülfat yöntemi ile elde edilen dayanıklı kağıt çeşididir. Taklit kraft kağıdı sülfat kraft hamuruyla kırpıntı kağıt hamuru karışımından yapılırlar. Sülfat kağıdı yumuşak ve sert ağaç karışımından yapılır. Parşömen kağıdı hem yaş dayanımı hem de yağlara direnci yüksek olan özellikli ve kaliteli kağıttır. Taklit parşömen, parşömene göre daha düşük kaliteli kağıttır. Neme dayanıklı kağıtlar su ile doyurulduğunda bile kuvvetini korurlar. İpek kağıtlar yumuşak, ince ve hafif kağıtlardır. Kolaylıkla bükülürler ve hava geçirgenlikleri yüksektir. Vaks kaplanmış kağıtlar su ve yağ dayanımı yüksek sargılık kağıtlardır. Plastik kaplanmış kağıtlar özellikle nem çekici kağıtlarda kullanılırlar (Kirwan 2003).

8.2.2. Karton ve Karton Kutular

Gıda sanayinde dış ambalaj olarak kullanılan kağıtlardır. Kaplanmamış, kaplanmış ve plastik kaplanmış olarak 3 gruba ayrılırlar (Soroko 1999).

8.2.3. Oluklu Mukavva

Genelde kutu ve kasa gibi dış ambalajların üretiminde kullanılırlar. İç ve dış yüzeyleri düz kağıtla kaplı, iç kısmında bir ondüle veya aralarında düz kağıt bulunan iki ondüleden

meydana gelen bir malzemedir. Tek yüzlü, tek dalgalı, çift dalgalı ve üç dalgalı oluklu mukavva olmak üzere dört çeşidi vardır (Üçüncü 2000).

8.3. Türk Gıda Kodeksi'ne Göre Kağıt Ambalaj Materyallerinin Kullanımı

Kağıt esaslı ambalaj materyallerinin kullanımıyla ilgili kurallar aşağıdadır:

- a) Gıda maddelerini doğrudan sarmaya veya içine koymaya uygun kağıt, karton, oluklu mukavva vb. içindeki maddenin bileşimini ve duyuşal özelliklerini değiştirmeyecek, dışarıya sızıntı ve akıntı yapmasına imkan vermeyecek nitelikte olmalı ve gıda ile direkt temas halindeki yüzey boya içermemelidir.
- b) Gıda maddeleri ile doğrudan temas edecek kağıt ve kartonların bileşiminde titandioksit (TiO_2) %3'ü, kurşun 20 mg/kg'ı, arsenik 2 mg/kg'ı, klorür %0,2'yi, poliklorbifenil 2 mg/kg'ı geçmemeli ve bu materyaller formaldehit içermemelidir (Anonim 2010c).

9. AMBALAJLI GIDALARDA KİMYASAL MİGRASYON

9.1. Migrasyon Olayı

Migrasyon kavramı ‘belirli koşullar altında ambalaj malzemesinden gıda maddesine bir kütle transferi’ olarak tanımlanabilir.

Çoğu kez *toplam migrasyon* olarak belirtilen, toplam geçiş ile ilgili deney yöntemiyle tayin edilen ve ambalajdan gıdalara göç eden maddenin kütesidir. Geçen maddeler ise *migrant* olarak adlandırılır. *Spesifik migrasyon* ise ya özellikle toksikolojik açıdan önemli olan ya da migrasyon mekanizmasını ve miktarını belirlemek için düzenlenmiş deneylerde kullanılan bileşiklerden bir veya bir kaç tanesinin belirlenmesidir.

Migrasyonu yapan (göç eden) maddeler bir veya daha çok bireysel olan kimyasal türler olabilir. Eğer tek bir kimyasal türün migrasyonu ölçülüyorsa sonuç SM ile kısaltılan spesifik migrasyon (temel olarak SML ile kısaltılan spesifik migrasyon limiti) olarak tanımlanır. Eğer kimyasal türler bir grup olarak ölçülüyorsa toplam grup migrasyonu olarak ifade edilir ve amaç toplam migrasyonu tayin etmekse TM olarak kısaltılan toplam migrasyondan söz edilir (Katan 1996).

‘Gıda benzeri’ tanımı gerçek gıda maddelerinin bulunduğu durumlardaki migrasyonu belirlerken hem araştırma hem de düzenli kontroller için kullanılır. Birkaç istisna dışında, gıda benzerleri ile yapılan çalışmalar gerçek gıdalarla yapılan çalışmalardan daha fazladır. Gıda benzerleri için gereken özellik onların gerçek gıdalara benzemesidir. Migrasyonu etkileyen tüm durumlarda yapılacak testlerde migrasyonun olduğu gıda ile temas eden maddeden gıdaya olabilecek migrasyonlara benzemesi amaçlanmaktadır. Gerçek gıdalar geniş kapsamlı kimyasal türler içerirler ve bileşimlerinde köklü değişimler gösterirler. Ambalajlanmış gıdalarda yapılan migrasyon işlemleri için (migrasyon baskın olarak fiziksel bir işlem olmasına rağmen) analitik kimyada kullanılan yöntemler çalışmaların temelinin oluşturmaktadır (Arvanitoyannis ve Bosnea 2004).

9.2. Kimyasal Migrasyonu Etkileyen Önemli Faktörler

9.2.1. Ambalaj malzemesinin bileşimi

Ambalaj malzemesi herhangi bir kimyasal migrasyonun kaynağıdır. İlk olarak herhangi bir kimyasal migrasyon, ambalaj malzemesinde bulunan kimyasalın derişimine bağıdır. Eğer madde ambalaj malzemesinde bulunmuyorsa migrasyon da yapamaz. Ancak madde ambalaj malzemesinde bulunuyorsa migrasyon seviyesi daha yüksek olacaktır. Yani karşılıklı olarak ambalajdaki miktar arttıkça migrasyon da artacaktır (Lau ve Wong 2000).

9.2.2 Gıdayla temas eden malzemeler ve özelliğı

Migrasyon olayı gıdanın fiziksel özelliklerine ve paketin şekli ile boyutuna bağıdır. Gıda ile temas kapsamını ve çeşidini tayin etmek için gereken diğıer faktör ise bariyer tabakasının varlığıdır. Eğer migrasyon yapabilen kimyasal, ambalaj malzemesinin tek bir tabakasinda varsa ve gıdayla arasında da ara bir tabaka olarak bariyer bulunuyorsa bu migrasyonu önleyebilir ya da geciktirebilir. Bu durum genellikle modern çoklu lamine edilmiş ambalaj malzemelerinin bir katında bulunan mürekkep, yapıştırıcı gibi kimyasalların gıda ile temasını önlemesi açısından tercih edilmektedir (Barnes ve ark. 2007).

9.2.3. Gıdanın özelliğı

Ambalajla temas eden gıdanın özelliğı uyumsuzluk ve çözünürlük açısından önemlidir. Eğer ambalaj malzemesi gıdanın tipine uygun değilse gıda ile ambalaj malzemesi arasında oluşan güçlü etkileşim kimyasal maddelerin hareketlerinin yani migrasyonunun hızlandırmasına yol açabilir. Örneğın hayvansal ya da bitkisel kaynaklı yağlar belli plastikler ile ilişkiye girerse plastiğın şişmesine sebep olur ve plastikten bazı maddeler yağa geçebilir. Bu geçiş sonucunda polimerin difüzyonu ile şişme arttığı için migrasyon oluşur. Bunun anlamı şişme ile plastiğın daha akışkan olmasıdır. İstenmeyen bir başka olay da ambalaj ile gıda arasındaki reaksiyonda, kaplanmamış metal yüzeylerinin korozyonu sebebiyle belli asidik gıdaların içine yüksek metalin veya seramik malzemelerdeki ağır metallerin geçişidir. Burada önemli

olan yanlış karşılaştırmalardan sakınmak ve ambalaj malzemesinin gıda ile uygun olmasını sağlamaktır. Gıda özelliği kimyasal migrasyon üzerinde etkili olduğu için gıda maddeleri ambalaj kimyasallarının çözünürlüğünü tayin eder. Bu, aynı zamanda oluşabilecek migrasyonun büyüklüğünü etkiler. Geleneksel olarak gıdalar sulu, asidik, alkollü, yağlı ve kuru olmak üzere beş ayrı sınıfa ayrılır (Üçüncü 2000).

9.2.4. Gıdayla temas eden malzemelerin sıcaklığı

Kimyasalların migrasyonu, ısı etkisiyle hızlanan kimyasal veya fiziksel işlemlere benzemektedir. Bu yüzden sıcaklığın artmasıyla migrasyon daha hızlı oluşur. Ambalaj malzemeleri; derin dondurucuda veya buzdolabında düşük sıcaklıkta depolama, ortam sıcaklığı, sterilizasyon sıcaklığı, kaynama, mikrodalga ve hatta paketli olarak pişme şartları gibi geniş sıcaklık şartları aralığında kullanılmaktadır. Tek bir özel uygulama için uygun malzeme diğeri için uygun olmayabilir (Castle 2007).

9.2.5. Gıdayla temasın süresi

Kısa temas süreleri için uygun malzemeler uzun servis süreleri için uygun olmayabilir. Genellikle ambalajlar için temas süresi çok değişmektedir:

- Dakikalar (örneğin paket servisli gıda ürünleri)
- Saatler (örneğin taze fırın ürünleri)
- Günler (örneğin taze süt, et, meyve ve sebze)
- Haftalar (örneğin tereyağ, peynir)
- Aylar ve yıllar (örneğin dondurulmuş gıdalar, kuru gıdalar, konserve gıdalar, içecekler)

9.3. Ambalaj Malzemesindeki Kimyasalların Hareketi

Ambalaj malzemelerindeki kimyasalların hareketi molekülün büyüklüğüne ve şekline, malzeme ile herhangi bir etkileşimin olup olmadığına, malzemede var olan kütle transferine dayanıklı olup olmamasına bağlıdır. Genellikle kimyasalın malzeme ile uyumlu olduğu kabul edilir.

Eğer kimyasal malzeme ile uyumlu değilse yüzeyde genişleme yapar ve migrasyonu artırır. Bu durumu anlayabilmek için aşağıda belirtilen gıdayla temas eden üç farklı malzeme olan geçirgenliği az malzeme, geçirgenliği yüksek malzeme ve gözenekli malzeme dikkate alınır. Geçirgenliği az olan malzemeler metal, cam ve seramikler gibi sert malzemeler olarak sınıflandırılır. Bu tarz malzemelerde tam bir bariyer vardır ve iç tarafından migrasyona izin verilmez. Olabilecek migrasyon yüzey olayları ile sınırlandırılmıştır. Geçirgenliği yüksek olan malzemeler (plastik, kauçuk ve elastomer gibi) ‘plastikler’ olarak sınıflandırılırlar. Bu malzemeler migrasyona çok az dayanıklılık gösterir ama bu migrasyon sadece yüzeyde değil malzemenin iç kısmında da oluşabilir. Kütle transferine direnç malzemenin yapısı, yoğunluğu, kristalleşmesi gibi faktörlere bağlıdır. Gözenekli malzemeler ise kağıt ve karton gibi heterojen ve gözeneklerinde hava boşlukları bulunan malzemelerdir. Bu yüzden özellikle düşük molekül ağırlıklı maddeler bu boşluklara hızla göç edebilirler (Anonim 2010j).

Migrasyon aşağıdaki durumlarda artmaktadır:

- Gıda maddesi ile temas süresinin artması,
- Temas sıcaklığının artması,
- Ambalaj malzemesinde bulunan kimyasal maddenin çokluğu,
- Temas edilen yüzey alanının artması,
- Gıda bileşiminde bulunan asit, alkol, yağ gibi bileşenlerin miktarının artmasıyla.

Migrasyon aşağıdaki durumlarda ise azalmaktadır:

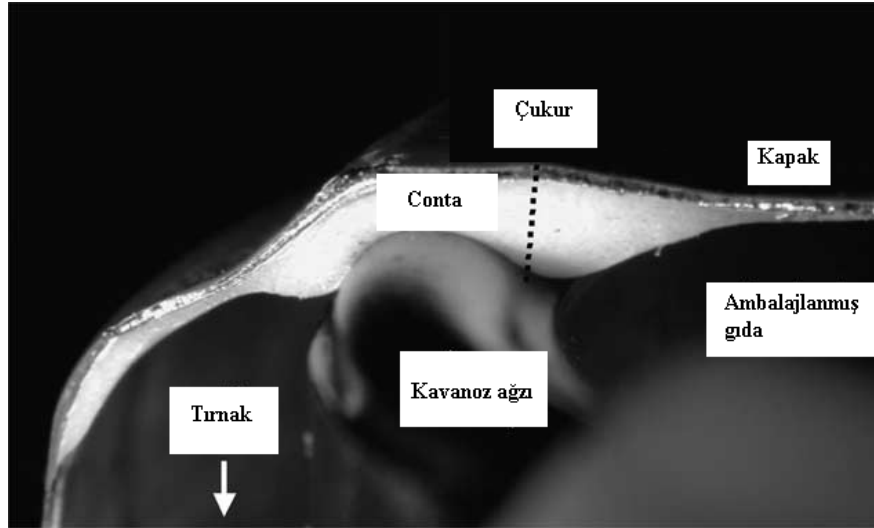
- Ambalaj malzemesinde bulunan yüksek molekül ağırlıklı maddelerin artışı
- Gıda ile direkt temasın olmadığı durumlarda
- Düşük difüzyona sahip veya inert ambalaj malzemesiyle
- Bariyer tabakasının varlığı ile (Anonim 2010k).

10. MİGRASYON OLAYI ÜZERİNE YAPILAN ÇALIŞMALAR

10.1. PVC Contalardan Yağlı Gıdalara Plastifiyer Migrasyonu

Metal kavanoz kapakları cam kavanozlarda reçelden, turşuya, spagetti soslarından balığa kadar birçok gıda maddesinin ambalajlanmasında kullanılırlar. Kapaklar, kavanoz ağzını PVC plastifiyerdan oluşan conta malzemesiyle kapatırlar. Plastifiyerlerin kapak contasından yağlı gıda maddesine migrasyon miktarı 2009 yılında Avrupa’ da yasal limitlerle 300 ppm den 60 ppm e azaltılmıştır. (Fankhauser-Noti ve ark. 2005a, Fankhauser-Noti ve ark. 2005b).

Kavanozlar için iki çeşit kapak vardır. Twist kapaklar kavanoz ağzında yivlerle entegre dişlere sahiptir. 200 °C de 90 sn de pişen plastisol (conta malzemesi) kavanoz ağzında sızdırmazlık oluşturur. Üstten bastırmalı (PT) kapaklar ise genelde bebek mamaları için kullanılırlar ve metal tırnakları yoktur. Bu kapaklarda conta malzemesi kapağın yan duvarlarında vardır ve kapamada kapak dişinin görevini görür. Şekil 10.1.1 de kavanoz üzerindeki t-off kavanoz kapağın kesiti görülmektedir.



Şekil 10.1.1. Kavanoz üzerindeki kapağın kesiti fotoğrafı (Fankhauser ve Grob 2006c)

Kapaklardaki plastisoller %25-45 plastifiyer içerirler. En sık kullanılanları soya yağı (ESBO), DIDP (diisodesil fitalat), DINP (diisononil fitalat) ya da DEHP (dietilheksil fitalat) tir. Ayrıca di-(2-etilheksil) adipat (DEHA), epoksi keten tohumu yağı (ELO), asetil tribütül sitrat

(ATBC, Sitrofleks A) ve asetil mono/digliseridler de vardır. Ek olarak kayganlaştırıcılar (genelde oleamid ya da erucamid), PVC stabilitörler (yağ asitlerinin veya ESBO nun kalsiyum/çinko tuzları), silikon ya da parafin yağı gibi yağlayıcılar, pigmentler (titanyum oksit) ve bazen azodicarbonamide ya da bikarbonat gibi üfleme ajanı içerirler (Biedermann-Brem ve ark. 2005).

AB (Avrupa Birliği) Bilimsel Komitesi (Anonim 1999a) ESBO için tolere edilebilir günlük alımı (TDI) vücut ağırlığı başına 1 mg olarak belirlemiştir. Gıda ambalajları üzerine bilinen varsayımlar kullanılarak da 60 mg/kg spesifik migrasyon limiti (SML) belirlenmiştir. ELO henüz toksikolojik açıdan değerlendirilmemiştir ve AB 2002/72 yasaları (Anonim 2002) tarafından plastikler için hazırlanan izin listesine alınmamıştır. DEHP ve DINP-DIDP için TDI vücut ağırlığı başına 0.05 ve 0.15 mg/kg dır (Anonim 1999b). DEHA için 2002/72 yasası 18 mg/kg SML belirlemiştir.

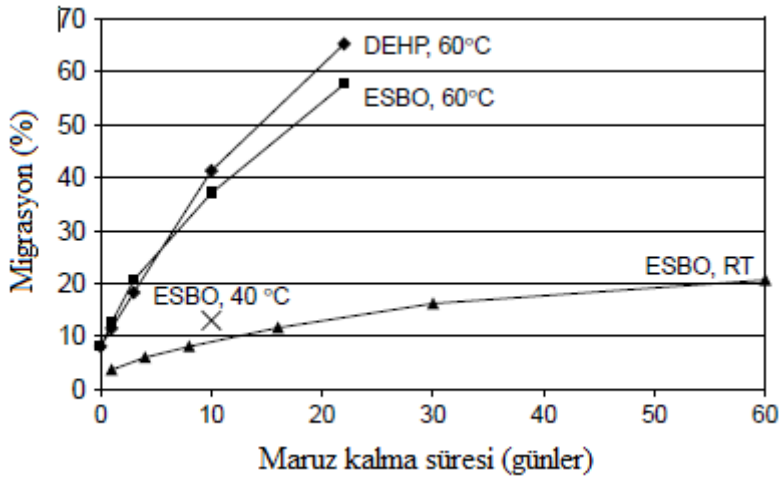
Standart haline getirilmiş prosedürler ile simülasyon sonucu, gıda temas materyallerinin uygunluğu test edilir. Simulant D. (zeytinyağı), yalnızca yağlı gıdaları simüle etmek için kullanılır. 82/111/AB yasası test koşullarını tanımlar; eğer ürün pastörize ya da sterilize edildiyse bu koşullar değişir; uzun dönem depolama sonucu migrasyon 40 °C de 10 gün olarak simüle edilebilir.

Conta kompozisyonu Biedermann-Brem ve ark. (2005) tarafından belirtilen metotla analiz edilmiştir. Gıdalardaki ESBO ya da simülant D (zeytinyağı) ise Fankhauser-Noti ve ark. (2005b) nın tarif ettiği metotla analiz edilmiştir.

Biedermann-Brem ve ark. (2005) tarafından yapılan bir çalışmada PVC contaların plastifiyerlerinden kavanozdaki yağlı gıdalara plastifiyer geçişi araştırılmıştır. Ortalama %25-45 plastifiyer içeren contanın direkt gıda ile temas eden miktarının 17 mg olduğunu belirlemişlerdir. ESBO nun gıda maddesine migrasyonunun yüksek oranda görüldüğünü, fitalatlar, DEHA, DEHS ve ATBC ın genelde daha az geçiş gösterdiğini ileri sürmüşlerdir. Söz konusu araştırmacılar, standart koşullarda yağlı migrasyon testinin (40 °C de 10 günü izleyen pastörizasyon/ sterilizasyon) nin gerçekte gözlenen migrasyonun çok altında olduğunu, 60 °C de 20 gün muhafazadan sonra ölçülen migrasyon düzeyinin ortalama düzeyi geçtiğini ancak yasal limitlerin altında kaldığını belirlemişlerdir.

Migrasyon uzun süre temas ya da geçiş daha fazla olacak şekilde bir dış etkenle simüle edilmelidir. İstenen sıcaklıkta migrasyon hızını tahmin etmek için Feigenbaum ve ark. (2005) çalışma yapmışlardır. ESBO migrasyonu 60 °C de gerçekte belirlenenden daha fazla değerlere ulaşır. 10 günün sonunda %37 dir ve ESBO için ortalama değere yaklaşmıştır. 22 gün sonra ESBO nun %58 düzeyinde transferi ortalama üzerindedir. Feigenbaum hesaplamasına göre 60 ° C de 22 gün, çevre sıcaklığında en az 660 güne karşılık gelmektedir. Söz konusu süre distribütörlerin raflarında bulunan ürünlerin ortalama yaşlarından daha fazladır. Feigenbaum ve ark. (2005) bu olayın, kavanozlarda gıdaya geçen migrantların kavanoz baş aşağı durduğunda yağın direkt gıdayla temas kurmasından dolayı yüksek olduğunu belirtmektedirler.

Fankhauser-Noti ve ark. (2006) yaptıkları deneylerde ESBO ve DEHP nin 100 °C de 1 saat yağ ile ısıtılması sonucu sırasıyla %8 ve %8.1 i bulan transferini tespit etmişlerdir. Çeşitli sıcaklık derecelerinde ve günlerde yapmış oldukları çalışmalara ait grafik Şekil 10.1.2. de görülmektedir.



Şekil 10.1.2. Gıdayla temas halindeki conta materyalinde bulunan ESBO ve DEHP in zeytinyağına migrasyonunun % oranları (Fankhauser-Noti ve ark. 2006)

Kapakların 28 gün çevre şartlarında gerçekleştirilen migrasyon testinde %34 düzeyinde ESBO geçişi saptanmıştır (Fankhauser-Noti ve ark. 2006b). Fankhauser-Noti ve ark. (2006b) ESBO için migrasyonun %37 ile %88 arasında değiştiğini, en düşük migrasyon değerinin ise %37 düzeyinde olduğunu belirlemişlerdir. Epoksi ketentohumu yağı (ELO) transferi ESBO dan daha düşük bulunmuştur. Tam tersi olarak test edilen 3 kapak için DIDP migrasyonu conta materyalinden gerçekleşen yüksek çözünürlük nedeniyle fazla çıkmıştır.

Fankhauser-Noti ve ark. (2005b) %3 ten fazla serbest yağ içeren soslar ve zeytin ezmelerinde yüksek migrasyon değerleri tespit etmişlerdir. Aynı araştırmacılar, 2006 Asya sosları ya da yağa yatırılan tuna, enginar ve mantarda 1000 mg/kg'a kadar varan fitalat miktarları belirlemişlerdir.

Fankhauser-Noti ve Grob (2006b) marketlerde satılan yağlı gıda maddelerinde ESBO migrasyonun simülasyondan 7 kat daha fazla olduğunu tespit etmişlerdir. Bu durum simülasyon testinin yeterli olmadığını göstermektedir. 19 aya kadar depolama ve periyodik çalkalama poliadipat migrasyonunun normal 40 °C/10 gün standart testinden daha az olduğunu göstermiştir (Biedermann ve ark. 2005). Bu ESBO ve poliadipat için yeterli test koşullarının aynı olmadığını bir göstergesidir.

Yapılan bir başka çalışmada poliadipat, Biedermann ve Grob (2006a) a göre analiz edilmiştir. Dibütil adipat konsantrasyonunun poliadipata çevrimi Biedermann ve Grob (2006b) da belirtilen metotla tayin edilmiştir. Contadaki katkıların kompozisyonu transesterifikasyon sonrasında tayin edilmiştir (Biedermann-Brem ve ark. 2005). Çizelge 10.1.1. de migrasyon testi boyunca yağa geçen transfer görülebilmektedir.

Çizelge 10.1.1. Contadan ESBO ve adipatın yağ çeşidine göre migrasyonu (Maurus Biedermann ve ark. 2008)

İlk ısıtma	ESBO (mg/kapak)		Poliadipat (mg/kapak)	
	1 sa/100 °C	Yok	1 sa/100 °C	Yok
Zeytinyağı	28		4.6	
Ekstra saf zeytinyağı	23	42	4.5	3.6
Rafine zeytinyağı	24		5.5	4.8
Elma püresi	25	44		
Elma püresi	25	58	5.4	5
Rafine zeytinyağı	34	72	10.2	9.9
Rafine zeytinyağı	23			
Rafine zeytinyağı	21			
Domuzyağı	24			
Hindistancevizi yağı	88	89	7.2	5.5
Zeytinyağı+%10 hindistancevizi yağı	21	89	7.2	5.5
Tereyağı	46			
% 20 ezme	0.3			

10.2. Film Ambalajlardan Et Ürünlerine Migrasyon Çalışması

AB yasaları, gıda temas materyallerinin (FCM) insan sağlığını tehlikeye sokmayacak miktarlarda gıdaya geçişine izin vermektedir. Bu miktarlar kompozisyonda kabul edilemez değişikliklere sebep olmamalı ya da organoleptik özellikleri bozmamalıdır. Plastik materyaller AB Komisyon Yasası, 2002/72/EC ye göre özel olarak düzenlenmiştir. Bu yasa gıda ile temas edebilir materyal üretiminde kullanılan bütün monomerleri, başlangıç maddeleri ve katkıların pozitif listesini kapsar. Listede olmayan maddelerin kullanımı yasaklanmıştır (Pringer 1994).

Migrasyonu tayin etmek için zaman alıcı, pahalı analizler gerekir. Birçok durumda analitik farklılıklar ve metotlar kullanılır (Begley ve ark. 2005). Migrantın düşük konsantrasyonda bulunması (Feigenbaum ve ark. 2002), temas alanının azalması veya etkileşim alanının düşmesi durumunda gıda maddelerinde migrasyon analizi zorlaşmaktadır (Fernández ve ark. 2003).

Seçilmiş matematiksel model analitik kanıtla uyumlu olmayan belli bir migrasyon seviyesi tahmin ediyorsa, bu olay iki durumla açıklanabilir; ya katkı polimer üzerinde reaksiyon gösteriyordur yada tespit edilmemiş yeni bileşenler oluşturuyordur (Begley 1997a). Bu nedenle matematiksel modellemeler yüksek değerli araçlardır ve günümüzde birçok araştırma alanında kullanılmaktadır. Spesifik olay migrasyonunda FCM için yasaların gereklerini yerinde getirmede kullanılırlar (Brandsch ve ark. 2002).

“Foodmigrosure” projesi (Anonim 2002) ile film ambalajdan gıda ürünlerine geçiş üzerine çalışma yapılmıştır. Plastik gıda temas materyallerinden gıda ürünlerine migrasyon tayininde ekonomik matematiksel model sağlanmak istenmiştir. DPBD test madde olarak seçilmiştir çünkü LDPE filmlerin yapısına katılırlar (Anonim 2000, Stoffers ve ark. 2004).

Yapılan başka bir araştırmada (Castle ve ark. 2000) LDPE den çeşitli et ürünlerine (tavuk, domuz gerdanı, domuz filetosu) DPBD migrasyonu incelenmiş ve 25 °C de 10 gün süreyle depolanan farklı yağ içeriğine sahip et ürünlerinde migrasyon seviyesi ve yağ içeriği arasında yüksek oranda bir bağ olduğu belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar, incelenen tüm örneklerde

ambalaj materyalinden LDPE migrasyonunun, ürünün yağ içeriği ve depolama sıcaklığı ile birlikte arttığını göstermiştir.

10.3. Plastiklerden Çikolata, Çokokrem Ve Margarine DPBD Migrasyonunun Zaman-Sıcaklık Çalışması

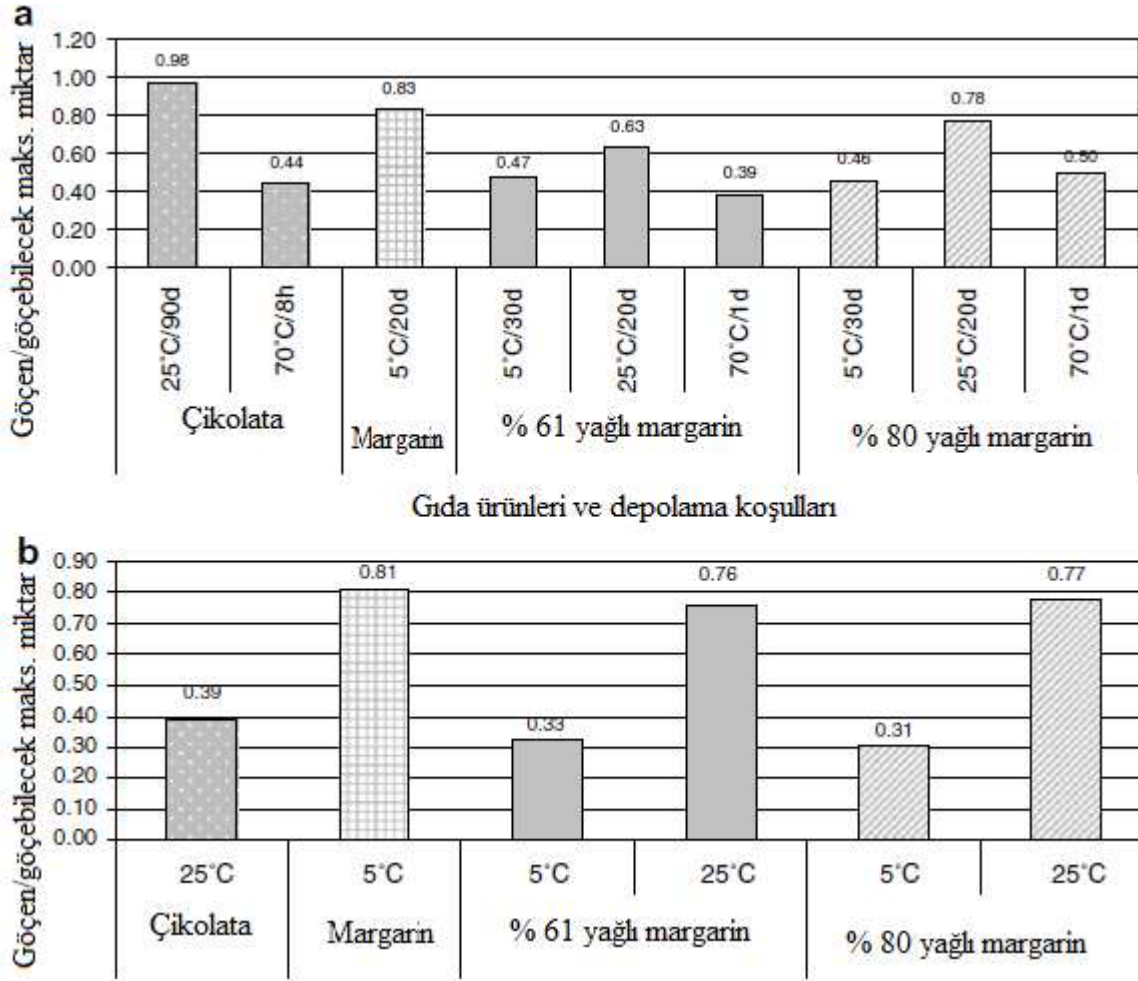
Yüksek yağ oranına sahip gıdalar olan çikolata, çokokrem ve margarinlerde (%61 ve %80 yağ oranına sahip) LDPE model maddenin migrasyonu (difenilbütadien) üzerine çalışma yapılmıştır. Migrasyon testlerini kolaylaştırmak için kullanılan gıda simulantları olan distile su, %3 asetik asit, %10 etanol ve zeytinyağından (Anonim 1982, Anonim 1985) zeytinyağı seçilerek çalışmada kullanılmıştır (Cooper ve ark 1998). Bununla birlikte migrasyon testlerini gerçekleştirmede en iyi yaklaşım gerçek gıdaları kullanmaktır.

AB plastiklerden gerçek gıdalara migrasyon prosesini tanımlamada fiziksel-kimyasal migrasyon modeli kurmak amacıyla 'Foodmigrosure' projesinden yararlanmıştır (Franz 2005). DPBD yağlı gıda ve ambalaj teması için referans madde seçilmiştir (Anonim 2000, Stoffers ve ark. 2004). Örneklerin migrasyon analizleri gerçek depolama koşulları altında (5 °C ve 25 °C) ve hızlandırılmış koşullarda 70 °C gerçekleştirilmiştir. Test edilen ürünler süpermarketten satın alınan gıda maddeleridir (Çizelge 10.3.).

Çizelge 10.3. Çalışma yapılan gıda maddeleri için migrasyon test koşulları (Sanches ve ark. 2007)

Gıda maddesi	Depolama sıcaklığı (°C)	Test koşulları (süre)
Margarin		
-%61 yağ // %38 su	5	2;4;10;30 gün
-%80 yağ // %19.8 su	25	1;2;4;10;20 gün
-%80 yağ // %19.8 su	70	2;4;8;16;24 saat
Çikolata		
-%32 yağ // %0.9 su	25	2;4;10;30;90 gün
-%32 yağ // %0.9 su	70	0.5;1;2;4;8 saat
Çokokrem		
-%32 yağ // %0.9 su	5	1;2;4;10;20 gün

Diğer depolama şartları altında da bu model ile migrasyon seviyeleri tespit edilebilir. 5 °C ($3.0-4.2 \times 10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) ve 25 °C de ($3.7-5.1 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) depolanan her iki margarinin etkin difüzyon katsayıları aynıdır ve bunlar 25 °C de ($2.9 \times 10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) depolanan çikolatanın difüzyon katsayısından farklıdır. Yüksek yağlı gıdalarda difüzyon prosesini tahmin etmede bu modelin doğrulamasını sağlayan deneysel ve tahminsel bilgi arasında uyum görülmüştür. Migrasyon büyük oranda gıdadaki yağ içeriğiyle ilgilidir. Yağlar plastiklere nüfuz ederek ya şişmeye ya da migrantların süzülmesine sebebiyet verirler (Riquet ve ark. 1998). Yağ içeriği gıda ile temasta ambalajdan geçen maddeyi en çok etkilediği için margarin, çikolata ve çokokrem (yüksek yağ içerikli gıdalar) araştırmada kullanılmıştır. Verilen depolama sıcaklığında gerçekleştirilen testlerin her birinin sonunda göçen DPBD miktarı ile DPBD nin maksimum migrasyon seviyeleri ($491.6 \mu\text{g}/\text{dm}^2$) Şekil 10.3. te gösterilmiştir. 25 °C de 90 gün depolama sonrası DPBD nin maksimum seviyesinin %98 i çikolataya göçmüştür. Bu bulunan en yüksek değerdir. 25 °C de 20 gün depolama sonrasında çokokremin de migrasyon oranı %83 gibi yüksek değerde bulunmuştur. Hızlandırılmış çalışmalar (70 °C de gerçekleştirilen) benzer migrasyon seviyelerinin daha kısa sürede elde edilebildiğini göstermiştir. Çikolatada 25 °C de 30 gün süreyle depolanan çikolatada görülen migrasyon oranı ile 70 °C de 8 saat süreyle depolanan çikolatadaki migrasyon oranı aynı düzeyde bulunmuştur. DPBD nin 10 gün sonra gıdaya göçen miktarıyla maksimum migrasyon miktarı arasındaki oran Şekil 10.3. de görülmektedir.



Şekil 10.3. Göçebilecek maksimum miktara bağlı DPBD miktarı : (a) Her migrasyon çalışması sonrası ve (b) 10 günlük depolama sonrası (Sanches ve ark. 2007)

Sonuçlar migrasyonun yağ içerik ve depolama sıcaklığı ile arttığını göstermiştir. 25 ve 5 °C de depolanmış farklı yağ içeriklerinde çikolata ve margarin ürünlerinin migrasyon analizleri, migrasyon seviyesi ile yağ içeriği arasında yüksek oranda bir bağ olduğunu göstermiştir. Bu sonuç diğer yağ içerikli çikolata ve margarinde de görülmüştür.

10.4. Polietilen Filmden Sulu Gıdalara DPBD Migrasyonunun Zaman-Sıcaklık Çalışması

Sanches ve ark. (2008) yaptıkları bir çalışmada, model migrant olan DPBD in düşük yoğunluklu bir polietilen filmden (LDPE) portakal suyu ve ketçap örneklerine olan migrasyonunu AB resmi gıda simülantlarıyla karşılaştırmışlardır. Portakal suyu ve ketçap

örnekleri, katkılı plastik içindeki migrasyon hücresine konulmuş (tek yüzde temas ve yüzeyin 0.1 dm^2 si) ve örnekler farklı sıcaklık-zaman koşullarında saklanmışlardır (portakal suyu 3 farklı, ketçap ise 2 farklı sıcaklık derecesinde analiz edilmiştir). Çizelge 10.4. kullanılan depo koşullarını göstermektedir. Sonuçlar DPBD nin portakal suyuna geçtiğini, ketçap ve sıvı gıda simülantları A ve B de (su ve % 3 asetik asit) migrasyon tespit edilmediğini göstermiştir. Asetik asit ve suyun ketçap için uygun simülant olabileceği fakat portakal suyu için uygun simülant olmadığını belirlemişlerdir (Sanches ve ark. 2008).

Çizelge 10.4. Portakal suyu ve domates ketçabı için migrasyon test koşulları (Sanches ve ark. 2008)

Gıda Maddesi	Depolama sıcaklığı (°C)	Test koşulları (süre)
Portakal suyu	5	2,4,10,20,30 gün
	25	1,2,4,10,20 gün
	40	1,2,4,6,10 gün
Domates Ketçabı	25	1,2,4,10,20 gün
	70	2,4,8,16,24 gün

Sonuçlar DPBD in portakal suyuna geçtiğini, ketçap ve sıvı gıda simülantları A ve B de (su ve % 3 asetik asit) migrasyon tespit edilmediğini göstermiştir. Asetik asit ve su ketçap için uygun simülant olabilir fakat portakal suyu için değildir. Bu çalışmada asetik asit ve suyun sıvı gıda simülantı olarak uygunluğu kontrol edilmiştir. Portakal suyu sisteminde tespit edilen DPBD nin etkin difüzyon katsayısı sırasıyla 5, 25 ve 40 °C de 2.9×10^{-12} , 3.7×10^{-12} ve $7.5 \times 10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ olarak belirlenmiştir (Sanches ve ark. 2008).

10.5. Pvc Film Plastifiyerlerinden Tatlandırılmış Tahine Diadipat Ve Asetilbütilsitrat Migrasyonu

Helva şeker, glikoz, bitkisel yağ ve tahinden oluşur. Tahin doymamış yağ asitleri, protein ve inorganik tuzlarca zengin susamdan üretilir (El-Adawy ve Mansour 2000, Abu-Jdayil 2004). Perakende olarak helva genelde esnek PVC filmlerle sarılıp, karakteristik özellikleri (yapı ve duyuşal) değişmemesi için buzdolabı ya da oda sıcaklığında saklanır. Esnek PVC filmler streç film olarak da bilinirler ve ev/ süpermarketlerde geniş oranda kullanılırlar. Helva

haricinde sarıldıkları ürünler peynir, çeşitli et ürünleri, fırın ürünleri, meyve-sebze gibi yüksek oksijen ve su buharı geçirgenliği olan maddelerdir (Robertson 1993).

PVC filmler ısı ve ışık stabilizörleri, yağlayıcılar gibi plastik ambalaj üretiminde kullanılan katkıları yüksek oranda içerirler (Brody ve Marsch 1997, Tsumura ve ark. 2002). En çok kullanılan plastifiyerler DEHA ve ATBC dir.

Plastifiyerler düşük molekül ağırlıklı sentetik moleküllerdir. Ambalaja esneklik, işlenebilirlik gibi özellikleri kazandırmak üzere polimer reçinelere eklenirler (Giam ve Wong 1987, Wang 2000, Oriol-Hemmerlin ve Pham, 2000). Plastifiyerler düşük molekül ağırlıklı olduğu için taşınırlığı kolaydır ve lipofilik özelliklerinden dolayı yüksek yağ içerikli gıdalara kolayca difüze olurlar (Petersen ve Breindahl 1998, Till ve ark. 1982, Hamdani ve Feigenbaum 1996, Goulas ve Kontominas 1996, Goulas ve ark. 2000, Tsumura ve ark. 2002, Giam ve Wong 1987, Oriol-Hemmerlin ve Pham 2000).

Plastifiyerlerin toksitesi üzerine (özellikle DEHP) yayınlanmış birçok çalışma vardır (Deisinger ve ark. 1998, Gray ve ark. 2000, Bernal ve ark. 2002, Seo ve ark. 2004, Bergman ve Albanus 1987, Lake ve ark. 1997, Anonim 1999b, Dalgaard ve ark. 2003). Plastifiyerlerden ATBC nin deney hayvanlarında 300 mg/kg/vücut ağırlığı/gün düzeyinde bulunmasının olumsuz bir etkiye yol açmadığı (Anonim 1999b) ancak yüksek konsantrasyonlardaki ATBC nin vücut ağırlığında düşüşe neden olduğu belirlenmiştir (Anonim 1999b).

Ambalajlı gıdalardan göçeden plastifiyer miktarı birçok faktöre bağlıdır. Bunlar gıdanın yağ içeriği, ambalaj materyalindeki plastifiyerin ilk oranı ve yapısı, temas yüzeyi, depolama süresi ve sıcaklığıdır (Petersen ve ark. 1995, Goulas ve Kontominas 1996, Goulas ve ark. 1996, 2000, 2004, Tsumura ve ark. 2002, Nerin ve ark. 1992,).

Antonios ve ark. (2007) migrasyon üzerine yaptıkları bir çalışmada helva örneklerini 10 µ kalınlığında, DEHA ve ATBC içeren PVC şirink filmle sarmışlar ve örnekleri 25 ± 1 °C'de muhafaza ederek 0.5, 2, 8, 29, 58, 144, 192 ve 240 saat aralıklarla gaz kromatografi ile analiz ederek DEHA ve ATBC'nin migrasyon düzeylerini belirlemişlerdir. Helva örnekleri 30 g civarında (5cmx5cm ve 1 cm kalınlığında) olup, film/helva temas alanı da yaklaşık 70 cm² dir. Araştırma sonucunda elde edilen plastifiye PVC filmde helva numunelerine DEHA ve

ATBC migrasyon düzeyleri Çizelge 10.5.1. ve 10.5.2 de verilmiştir. Yalnızca 0.5 saat sonra helva örneğine göç eden DEHA miktarı 1.14 mg/dm^2 (28.4 mg/kg) ve PVC filmde kayıp ise 18.9 mg/kg olarak belirlenmiştir. DEHA'nın eşdeğer miktarı filmde 3.31 mg/dm^2 iken PVC den kaybı % 54.7 dir (96 saat sonra). Bu değer, AB'nin filmler için koymuş olduğu 3 mg/dm^2 DEHA limitinin biraz üzerinde bulunmuştur. Her iki plastifiyerin helvaya nüfuzu göz önünde bulundurulduğunda DEHA migrasyonu helva yüzeyinin altında yedinci kata kadar, ATBC beşinci kata kadar tespit edilebilmiştir (Petersen ve ark. 1995).

Çizelge 10.5.1. PVC filmde helva örneklerine $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ de DEHA migrasyonu (Antonios ve ark. 2007)

Temas süresi (sa)	Göç eden DEHA miktarı		
	Helvadaki DEHA (mg/kg)	Birim film alanı için DEHA (mg/dm ²)	PVC filmde DEHA kaybı (%)
0.5	28.4 ± 1.1	1.14 ± 0.04	18.9 ± 0.7
2	41.8 ± 1.0	1.68 ± 0.04	27.8 ± 0.7
8	51.1 ± 1.4	2.07 ± 0.06	34.2 ± 0.9
29	70.5 ± 2.0	2.86 ± 0.08	47.2 ± 1.3
58	69.8 ± 1.2	2.83 ± 0.05	46.7 ± 0.8
96	84.4 ± 1.5	3.41 ± 0.06	56.4 ± 1.0
144	85.6 ± 2.3	3.47 ± 0.09	57.3 ± 1.5
192	79.1 ± 1.6	3.20 ± 0.07	52.8 ± 1.1
240	78.2 ± 2.4	3.16 ± 0.10	52.2 ± 1.6

Çizelge 10.5.2. PVC filmde helva örneklerine $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ de ATBC migrasyonu (Antonios ve ark. 2007)

Temas süresi (sa)	ATBC'nin göçen miktarı		
	Helvadaki ATBC (mg/kg)	Film yüzeyi birim başına ATBC (mg/dm ²)	PVC filmde ATBC kaybı (%)
0.5	6.4 ± 0.2	0.26 ± 0.01	7.5 ± 0.2
2	11.2 ± 0.4	0.49 ± 0.02	13.3 ± 0.5
8	15.5 ± 0.3	0.63 ± 0.01	18.3 ± 0.4
29	23.6 ± 0.5	0.96 ± 0.02	27.9 ± 0.6
58	26.1 ± 0.9	1.06 ± 0.04	30.8 ± 1.1
96	35.3 ± 0.6	1.43 ± 0.03	41.7 ± 0.7
144	35.4 ± 0.9	1.44 ± 0.04	42.1 ± 1.1
192	37.5 ± 0.6	1.49 ± 0.03	44.2 ± 0.7
240	36.3 ± 1.0	1.47 ± 0.04	42.9 ± 1.2

Yapılan araştırmalardan elde edilen sonuçlara göre iki konu önem kazanmaktadır: (i) PVC filmin uluslar arası spesifikasyonlarla uygunluk göstermemesi (ii) Halk sağlığı; günlük 8.2 mg DEHA alınabilmesi için kilogramında 81.8 mg DEHA içeren bir gıda maddesinin günlük ortalama 100 g düzeyinde tüketiminin olması gerekir. Bu düzey, 60 kg lık bir yetişkinde AB nin (Anonim 1993) DEHA için belirlediği 0.3 mg limitinin altında olup 0.14 mg DEHA/kg vücut ağırlığına karşılık gelmektedir.

Migrasyon araştırmalarından ortaya çıkan sonuçlara göre Gıda Ambalajlama Sektri açısından aşağıdaki önlemler alınabilir:

- (i) Plastifiye PVC filmlerin yüzey uygulamaları için fotoapraz bağlama, klorinin azid ile çekirdeksel yerdeğiştirmesi sonucu yüzey uygulaması veya plazma yüzey modifikasyonunun uygulanması (Jayakrishnan ve Sunny 1996, Lakshmi ve Jayakrishnan 1998, Audic ve ark. 2001),
- (ii) Polimerik plastifiyerlerle ortak plastifiyerlerin (monomerik) tamamen yerdeğiştirmesi (Oriol-Hemmerlin ve Pham 2000),
- (iii) PVC streç filmlerde daha fazla DEHA nın ATBC ile yerdeğiştirmesi
- (iv) Yalnızca ATBC plastifiyer içeren % 20 vinil kloride kadar polimerize edilmiş (PVDC/PVC) düşük plastifiyerli alternatif esnek filmler kullanılması

10.6. Gıda Ambalajlama Materyallerinden Melamin Migrasyonu

Melamin (2,4,6-triamino-1,3,5-triazine, CAS sayılı 108-78-1) ve melamin-formaldehit reçineler, plastik gıda ambalajlama materyalleri ve konteynırların üretiminde kullanılan hammadde ya da katkı maddesidir. 1930 ların sonlarından beri ticari elde edilebilirliği kolaydır. Birçok ülkede gıda ambalajı için monomer ve diğer başlangıç materyali olarak kullanılmak üzere onaylanmıştır. AB düzenlemelerine göre melaminin migrasyon limiti 30 mg/kg dır (Antonios ve ark. 2007).

in’ de plastik gıda ambalajlama materyallerinden ve süt ürünleri konteynırlarından gıdalara melamin migrasyonu üzerine çeşitli araştırmalar yapılmıştır. Jie Lu ve ark. (2009) nın yaptıkları bir araştırmada marketlerden alınan 37 adet süt ürünü örneğinde melamin migrasyonu incelenmiştir. Süt rnleri incelenerek içine ambalajdan göçen melamin miktarı tespit edilmiştir. Araştırmada simülasyon zeltileri olarak AB migrasyon test koşullarının

öngördüğü distile su, % 3 asetik asit, n-heksan ve % 15 etanol kullanılmıştır. Melaminin saptanması için HPLC (yüksek performans sıvı kromatografisi) kullanılmıştır. 15 süt ürünü konteynırında melamin tespit edilmemiştir. 16 polipropilende ve polikarbonat süt ambalajında tespit edilebilir melamin miktarı bulunmamıştır. 6 melamin reçine konteynırında da düşük seviyelerde görülmüştür. Aşağıdaki çizelgelerde analiz sonuçları görülmektedir.

Çizelge 10.6.1. Melamin reçine kaplardan melamin migrasyon konsantrasyonu (Antonios ve ark. 2007)

H ₂ O	% 3 Asetik asit	% 15 etanol	Heksan
0.19	0.20	0.34	-
0.25	0.85	0.40	-
-	0.18	-	-

Çizelge 10.6.2. Gıda ambalajlama materyali ve konteynırından melamin migrasyonu (Jie Lu ve ark. 2009)

Materyaller	Ambalajlama Materyali	Numune sayısı	Pozitif ürün sayısı	Min (ppm)	Maks. (ppm)
Polipropilen (PP)		13	0	ND	ND
Polikarbonat (PC)		3	0	ND	ND
Melamin (MA)		6	3	0.18	0.85
	Polistiren (PS)	4	0	ND	ND
	Polietilen (PE)	1	0	ND	ND
Süt ürünü ambalajı	Polipropilen (PP)	4	0	ND	ND
	Gıda ambalajı materyali için PE kompleksi	6	0	ND	ND

Çizelge 10.6.3 Melamin migrasyonu testi için süt ürünleri ambalajları (Antonios ve ark. 2007)

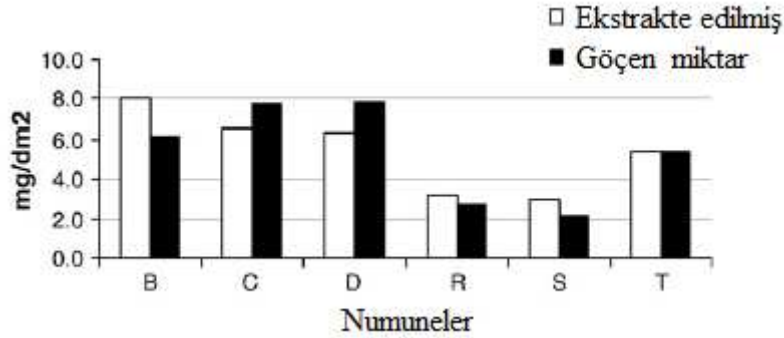
Gıda maddesi	Materyaller	Ambalaj Tipi
Yoğurt	PS	Plastik bardak
Yoğurt	PS	Plastik bardak
Buzlu şeker	PS	Plastik bardak
Dondurma	PE	Kağıt bardak
Süt tozu	PE kompleksi	Plastik bardak
Yoğurt	PS	Plastik bardak
Süt tozu	PE kompleksi	Plastik bardak
Tahıllı süt	PE kompleksi	Tetra Pak
Süt	PE kompleksi	Plastik çanta
Süt	PE kompleksi	Tetra Pak
Süttozu	PE kompleksi	Plastik çanta
Dondurma	PP	Plastik çanta
Dondurma	PP	Plastik çanta
Dondurma	PP	Plastik çanta
Dondurma	PP	Plastik çanta

Bu çalışma polipropilen ve polikarbonat plastik materyallerinden, melamin reçine ile süt ürünleri ambalajlarından melamin migrasyonunun düşük olduğunu sağlık açısından kayda değer olumsuzluk oluşturmayacağını göstermiştir.

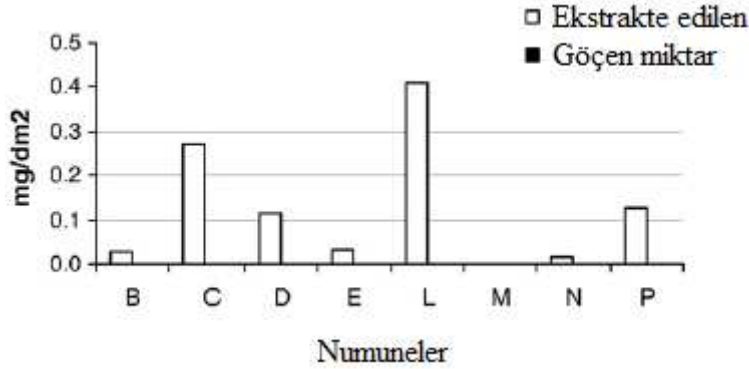
10.7. Gıda Film Ambalajlarında Plastifiyer İçeriğinin Değerlendirilmesi

PVC, PVDC yada PE den üretilen esnek filmler genelde evsel ve endüstriyel olarak gıdaları sarmak amaçlı kullanılırlar. İstenen esneklik ve uzayabilirlik gibi mekaniksel özellikleri filme kazandırmak amacıyla adipat, sitrat ve fitalat gibi esterlerin esnek film üretiminde kullanılması gerekir (Anonim 2000b, Tsumura ve ark. 2002). Sıvı yada katı yüzeyle temasta bulduklarında göçmeye eğilimli olurlar. Lipofilik karakterleri nedeniyle söz konusu esterler gıdayla temas ettiklerinde gıda maddesinin bileşiminde bulunan yağa göçerler (Watson ve Meah 1993, Katan 1996, Hamdani ve Feigenbaum 1996, Lau ve Wong 2000, Till ve ark. 1982, Tsumura ve ark. 2002).

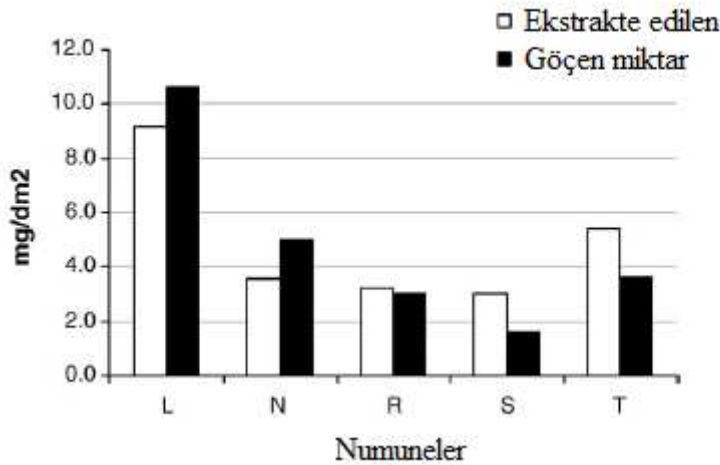
DEHA, DBP ve ATBC isimli plastifiyerlerin migrasyon test sonuçlarının karşılaştırıldığı çalışmanın sonuçları Şekil 10.7.1, Şekil 10.7.2, Şekil 10.7.3 de görülmektedir (Bonini ve ark. 2008). Numuneler B, C, D, E, L, M, N, P, R, S ve T harfleriyle adlandırılmıştır.



Şekil 10.7.1. Ekstrakte edilen ve % 96 etanole göçen DEHA miktarları arasında karşılaştırma (Bonini ve ark. 2008)



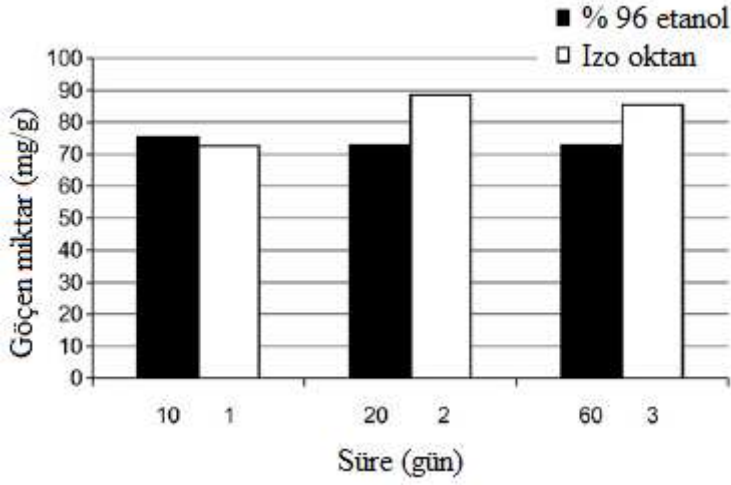
Şekil 10.7.2. Ekstrakte edilen ve % 96 etanole göçen fitalat miktarları arasında karşılaştırma (Bonini ve ark. 2008)



Şekil 10.7.3. Ekstrakte edilen ve % 96 etanole göçen sitrat miktarları arasında karşılaştırma (Bonini ve ark. 2008)

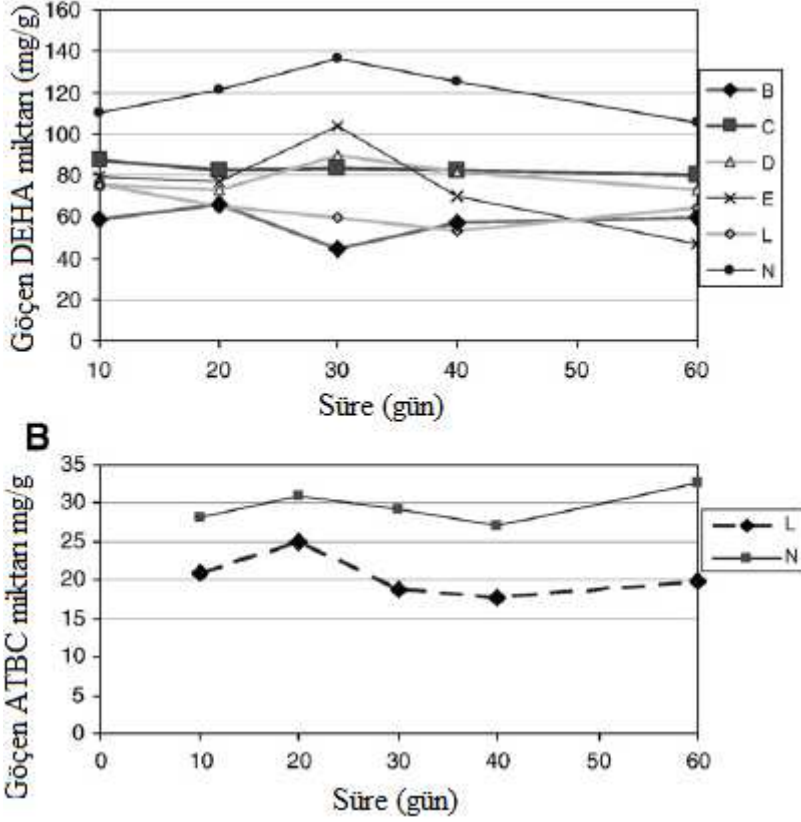
Sitratlar, genelde 4 ile 10 mg/dm² arasındaki miktarlarda göçerler. Yasa bu plastifiyerin migrasyonu için spesifik limit belirtmemiştir. Ambalajlı gıdadaki göçen miktar plastifiyerler için toplam migrasyon limitini karşılamalıdır (Şekil 10.7.3.).

Kullanılan solvent ve temas süresi ile ilgili migrasyon çalışması da yapılmıştır. Yasada belirtilmiş diğer bir simüle edici solvent olan iso-oktan, her iki solventin çözme kapasitesini karşılaştırmak için kullanılmıştır (Şekil 10.7.4).



Şekil 10.7.4. Test edilmiş iki simülant solventte göçen DEHA miktarları arasında karşılaştırma (Bonini ve ark. 2008)

Uzun temas periyotları için oluşturulan migrasyon deneyleri, salınma miktarının süreyle olası artışını araştırır. DEHA ve ATBC plastifiyerlerin sonuçları Şekil 10.7.5. te görülmektedir.



Şekil 10.7.5. % 96 lık etanolü uzatılmış temas sürelerinde DEHA (A) ve ATBC (B) migrasyon kinetikleri (Bonini ve ark. 2008)

Yapılan çalışmaların sonuçlarından, plastik üretiminde ftalatların yasa da belirtilen miktarlardan daha yüksek oranlarda kullanılmadığı görülmektedir. Diğer taraftan ilave edilen adipat miktarının azaltılıp ATBC ye benzer sitratlar da kullanılabilmekte monomerik plastifiyerlerden ziyade polimerik olanlarının kullanılması daha iyi sonuç vermektedir (Demas ve ark. 1999).

10.8. Kağıt Esaslı Gıda Ambalajlama Materyallerinde Migrasyon

Geridönüşümlü kağıt başlıca un, şeker, tuz, pirinç ve pasta gibi kuru gıda ürünlerinde kullanılır. Bu kağıtlar insan sağlığını tehlikeye sokabilecek bileşenlerin migrasyonunu arttırmamalıdır (Binderup ve ark. 2002).

Yeniden kaplanmış kağıt ve karton orijinde değişiklik gösterebilir. Örneğin; baskı mürekkebi, yapıştırıcı, iz elementler, mumlar, florasan beyazlatıcı maddeler ve boyalar, astar maddeleri,

organoklorid maddeler, plastifiyerler, aromatik hidrokarbonlar, uçucu organik bileşenler, pişirme maddeleri, aminler, biyosidler ve yüzey koruyucu içeren kağıtları kapsarlar. Kağıt ve kartonun gıda ambalaj materyali olarak kullanımı özellikle tek kullanımlık ürünlerde yaygındır. Son yıllarda doğal kaynakları koruma konusunda artan ilgi, geri dönüşümlü kağıt ve karton kullanımını da artırmıştır. Geridönüşümlü lif yapısındaki materyaller gıda temas materyali olarak belirli limitlerde kullanılabilir. (Binderup ve ark, 2002, Castle ve ark. 1997, Grob ve ark. 1991, Sipiläinen-Malm ve ark. 1997, Tice ve Offen, 1994, Vinggaard ve ark. 2000, Ziegleder 2001).

Triantafyllou ve ark. (2002) nın yaptıkları bir çalışmada seçimli model kontaminantlarının kartonkağıttan kuru gıdaya göçü incelenmiştir. Farklı pulp konsantrisindeki geridönüşüm maddeli, farklı gramaj ve farklı kalınlıktaki iki çeşit kağıt numunesi kıyaslanmış ve gıda teması uygulamasında geri dönüşümlü liflerin güvenliği değerlendirilmiştir. Migrasyon çalışmaları için az, orta ve yüksek yağlı olmak üzere süpermarketten kuru gıdalar alınmıştır. Bunlar az yağlı olan irmik (yağ oranı %1.9), orta yağlı olan instant bebek kreması (yağ oranı %13,5) ve yüksek yağlı olan bebek tam süttezu (yağ oranı %27,7) dur. Çalışmada oluklu ve mutfak havlusu olmak üzere 2 farklı kağıt çeşidi kullanılmış olup söz konusu kağıtların özellikleri Çizelge 10.8 de listelenmiştir. Bunlar geri dönüşümlü madde, gramaj ve kalınlık olarak farklı pulp oranlarına sahiptir.

Çizelge 10.8. Çalışmada kullanılan kağıt numunelerinin özellikleri(Triantafyllou ve ark.2007)

Örnek	Geridönüşüm (%)	Gramaj ($g m^{-2}$)	Yoğunluk ($kg m^{-2}$)	Kalınlık (μ)
Oluklu	30	107	511	209
Mutfak havlusu	100	46.7	248	188

Araştırma sonucunda migrasyon kinetiklerinin sıcaklık, kağıt numunesinin doğal yapısı (gramaj, kalınlık ve pulp konsantrasyonu) ve model kontaminantlarına (moleküler boyut, kimyasal yapı ve pulp kompozisyonuna) bağlı olduğu ve migrasyonun yükseltilmiş sıcaklık derecelerinde ne kadar hızlı gerçekleştiği görülmüştür. Sonuçlar potansiyel gıda simülantı olan tenaksla gerçekleştirilmiş olan testlerle karşılaştırılmış ve tenaksın irmik ve instant bebek kreması gibi az ve orta yağlı kuru gıdalar için uygun bir gıda simülantı olduğu ileri sürülmüştür. Diğer tarafta tam yağlı süttezu gibi yüksek yağ içerikli kuru gıdaların daha yüksek migrasyon eğilimine sahip olduğu belirlenmiştir.

11. GIDA İLE TEMAS EDEN AMBALAJ MALZEMELERİNİN MEVZUATI

11.1. Türkiye'deki Düzenlemeler

Tarım ve Köyişleri bakanlığı Gıda ile temas eden malzemeler için ilgili tüzüğü Avrupa Birliği yasalarına göre hazırlamıştır. Tüzük, temel prensipler yanında gıda ile temas eden gıda ve ambalaj malzemelerinin ithalatında kontrol sertifikalarının onaylama işlemlerini belirler. Gıda Kodeksi Tebliği 28/6/1995 tarihli, 22327 nolu, 4128 kararname ile, resmi gazetede yayımlanan üretim, tüketim ve gıda maddelerinin denetlenmesi 560 numaralı kanuna dayanarak hazırlanmıştır. Tarım ve Köyişleri Bakanlığının görev ve organizasyonları üzerine sözü edilen kararnamedeki değişikliği ve gıda maddeleri ilgili değişiklikleri ve diğer ziraat ile balıkçılık ürünlerini ve yabancı ticaretteki standartlaştırma tüzüklerini de kapsamaktadır.

İlgili tüzükler şunlardır:

- Gıda ile temas eden malzemelerde plastik malzemelerin bileşenlerinin migrasyon testleri için gerekli temel kurallar tebliği (2005–34)
- Gıda ile temas eden seramik malzemeler tebliği (2001–38)
- Gıda ile temas eden malzemelerden ayrılan vinil klorür miktarının analiz metotları tebliği (2002–23)
- Vinil klorür monomeri içeren gıda ile temas eden malzemeler tebliği (2002–5)
- Gıda ile temas eden plastik malzemeler tebliği (2005–31)
- Gıda ile temas eden epoksi türevlerini içeren malzemeler tebliği (2005–32)
- Gıda ile temas eden plastik malzemelerin bileşenlerin migrasyon testleri için kullanılan gıda benzerlerinin listesi tebliği (2005–33)
- Gıda ile temas eden malzemelerin tebliği (2002–32)
- Gıda ile temas eden rejenere edilmiş selüloz film malzemeleri tebliği (2001–39)

(Anonim 2010c).

11.2. Avrupa Birliği' ndeki Düzenlemeler

Avrupa Birliğinde gıda ile temas eden malzemeler için iki çeşit yasa vardır: AB tarafından benimsenen yasalar ve  ye ülkeler tarafından benimsenen ulusal yasalar. Avrupa Birliği Komisyonu yasaların  ye ülkelerin kendi ilerinde ve topluluğun ekonomik birlikteliğinde geçerli olmasını amaçlar. Gıda ile temas eden malzemelerde ilk yasa, 1976'da çıkarılmış olup ereve Taslağının temellerini oluşturmuştur. Aynı tarihlerde  ye ülkelerde de gıda ile temas eden madde ve malzemeler ile ilgili ulusal yasalar bulunmasına rağmen, yasalar arasındaki farklılıklar  ye ülkeler arasında yapılan ticaret önünde bir engel olmuştur. ereve alışma yönergelerinin benimsenmesi, gıda ile temas eden malzemelerin yasalarında uyum sağlanmasında ilk adım olmuştur. Bu sayede hepsinde olmamakla beraber, gıda ile temas eden malzemelerdeki yasalar ile uyum sağlanmıştır. Ortak hükümler sadece belli malzemeler veya maddelere uygulanan ereve düzenlemeleri ve spesifik kurallarda sunulan bütün malzemeleri kapsar. Gıda ile temas eden malzemelerle ilgili yasalar iki genel kurala, malzemenin güvenirliği ve inert olmasına dayanır (Anonim 2010l).

Gıda ile temas eden malzemeler ile ilgili yasalardaki AB uyumunun iki önemli amacı vardır: tüketicinin sağlığını korumak ve ticarettteki teknik anlamdaki engelleri uzaklaştırmaktır. Gıda ile temas eden malzemeler güvenli olmalı ve bileşenlerini gıda maddelerine kabul edilemez miktarlarda transfer etmemelidir. Bileşenlerin gıda ile temas eden malzemelerden gıdaya transferi migrasyon olarak tanımlanır. Tüketicinin sağlığını korumak ve gıda maddelerine migrasyonla herhangi bir kirliliğin gelmesini engellemek için plastik malzemelerle ilgili iki tür migrasyon limiti oluşturulmuştur:

- Birincisi Toplam Migrasyon (TM) olarak tanımlanır ve gıda ile temas eden malzemelerden gıda maddesine geçebilen tüm maddeler için (toplam) 60 mg(madde)/kg(gıda maddesi veya gıda benzeri) limitine sahiptir.
- İkincisi Spesifik Migrasyon Limiti (SML) olarak tanımlanır ve gıdaya geçebilen her bir madde için toksikolojik değerlendirilmesine dayanarak sabitlenmiştir. SML genelde Bilimsel Gıda Komitesi (SCF) tarafından belirlenen Kabul Edilebilir Günlük Alıma (ADI) veya Tolere Edilebilir Günlük Alıma (TDI) göre oluşturulur. Limiti ayarlamak için 60 kg ağırlığındaki bir kişinin yaşamı boyunca hergün izin verilen maksimum miktarda söz konusu

madde içeren plastik malzemeyle ambalajlanmış 1 kg gıda tükettiği varsayılır (Anonim 2010l).

1935/2004/EC yönergesi gıda ile temas eden tüm malzemelerin genel gereksinimlerini sunmaktadır. Spesifik malzemeler için yasalar çerçeve çalışmaları tüzüğünde listelenen malzemeler grubunu kapsar. Son zamanlarda spesifik malzemelerdeki yasalar seramikler, rejenere edilmiş selüloz filmler, plastikler ve geri dönüşümlü plastikler içindir. Seramikler EC 84/500/EEC tüzüğü ile yasalaşmıştır Yönerge seramik malzemedan ayrılması muhtemel kadmiyum ve kurşun migrasyon limitini düzenlemiştir. Bu maddelerin migrasyon tayinleri için analitik metot verilmiştir (Anonim 2010 m).

Rejenere edilmiş selüloz film 2007/42/EC (29 Haziran 2007) komisyon yönergesine göre 93/10/EEC ve 2004/14/EC versiyonlarının kodlanmasıyla düzenlenmiştir. İzin verilmiş maddelerin pozitif listeleri ve şartları içeren bu yönerge seti kullanılabilir ve rejenere edilmiş selüloz film ile kaplanmış plastikler için de aynı hükümleri içermektedir. Plastikler 90/128/EEC ve yedi yönergenin değişikliği ile -92/39/EEC, 93/9/EEC, 95/3/EEC, 96/11/EEC, 1999/91/EC, 2001/62/EC ve 2002/17/EC yönergeleri- yeniden 2002/72/EC komisyon yönergesi ile düzenlenmiştir. Bu değişiklikler temel olarak monomer ve katkı maddeleri gibi izin verilmiş maddelerin listesinin değiştirilmesi ile yenilenmiştir (Anonim 2010 n).

Üç grup madde spesifik yönergelerle ayrı olarak düzenlenmiştir. Plastiklerde vinilklorür monomeri (VCM), kauçuk malzemelerde nitrosaminler ve plastik ile kaplamalarda BADGE, BFDGE ve NOGE. Gıda ile temas eden malzemeler ve konular 78/142/EEC direktifine göre düzenlenmiştir. Ürünün güvenilirliğinden emin olmak için bitmiş ürün veya eşyadaki VCM kalıntı içeriği 1 mg/kg ile sınırlandırılmıştır. Ayrıca VCM gıdalarda hiç bulunmamalıdır. 80/766/EEC ve 81/432/EEC sayılı komisyon direktifleri bitmiş ürün ve gıdalarda VCM için analiz yöntemleri vermiştir. Kauçuk malzemelerdeki nitrosaminler ve türevlerinin spesifik migrasyon limitleri 93/11/EEC komisyon yönergesine göre düzenlenmiştir. Plastikler, kaplamalar ve yapıstırıcılarda kullanılan BADGE, BFDGE, ve NOGE, (AB) 1895/2005 ile yasalaşmıştır. BADGE ve yarı hidrolize ürünleri için spesifik migrasyon limiti 9 mg/kg olarak verilmiştir. BADGE'nin klorohidrinleri için limit 1 mg/kg'dır. Ek olarak 1 Ocak 2005 den itibaren düzenleme BFDGE ve NOGE nin kullanımını da yasaklamıştır (Anonim 2010 o).

11.3. ABD'deki düzenlemeler

ABD'de gıda ile temas eden malzemelerin yönetmeliklerinde iki düzenleme vardır. Bunlardan biri 1958 FFDCA, diğeri ise 1969 NEPA'dır. Yasal otorite ise gıda ve ilaç kurumu olan FDA'dır. Son zamanlarda FDA genetik ve toksisite, polimerik maddelerin düşük molekül ağırlıklı oligomerik fraksiyonlarının güvenilirlik değerlendirilmesi ve ambalajlama faktörlerinin yararlı ilaveleri üzerinde araştırmalar yapmaktadır. FDA'nın amacı yararlı bilgilerin kullanılabilmesi ve güvenlik analizlerindeki belirsizliklerin saptanabilmesi ve etkin test yöntemlerinin geliştirilmesidir (Heckman 2005).

12. AMBALAJLAR VE SAĞLIĞIMIZ

Ambalaj malzemeleri güvenilir, sağlıklı ve besleyici gıdaların düzenli ve güvenli tedarikçilerini sağlamaya yardım ederek insan sağlığını hem yeni hem de çok uzun zamandır büyük oranda geliştirmiştir. Bununla birlikte, kimyasal migrasyon istenmeyen bir olaydır ve kontrol edilmezse tüketicilerin sağlığı açısından tehlikeli olabilmektedir. Aktif ambalajlama hariç tutulmaktadır çünkü maddelerin serbestleşmesi ile antioksidan veya koruyuculuk gibi gıdalara faydalı etkiler yapması amaçlanmaktadır. Sağlık için önemi, migrasyonu yapan maddelere uzun dönem maruz kalınmasıdır. Akut etkinin olduğu iki özel harici durum vardır. Birincisi kalayla kaplanmış çelik konserve kutularından domates ürünleri içeren ortama yüksek oranda kalay geçebilmekte ve bazı insanlarda kısa süreli mide rahatsızlıklarına sebep olmaktadır. Diğer bir sorun da lateks alerjenlerinin çok ciddi problemlere sebep olmasıdır. İngiltere Gıda Standartları Kurumu tarafından desteklenen son yıllardaki çalışmalar lateks alerjenlerinin bazı ambalaj malzemelerinde bulunabildiğini göstermektedir. Söz konusu bulgular latekse dayanan conta yapıştırıcıları ve lateksten yapılmış eldivenleri içeren malzemelere dayanmaktadır. Daha sonraki çalışmalar gıdaya geçebilecek alerjenleri görmek için ambalaj malzemelerindeki lateks alerjenlerini belirlemek ve tayininde kullanılacak metotların geliştirilmesine dayanmaktadır. Uzun dönemde olabilecek sağlık sorunlarını açıklayabilmek için, kimyasal maddelerin toksikolojik olarak tehlikeli profilini tanımlamayı içeren risk değerlendirme işlemleri istenmektedir. Herhangi bir riski değerlendirmek için kimyasal migranta maruz kalınması hem kalitatif hem de kantitatif değerlerin birlikte kullanılarak belirlenmesini gerektirir. Sonuç olarak ambalajlamada kullanılan kimyasal için gereken bilgi; toksisite ve besin tüketim miktarını kapsamaktadır. Genel prensibe göre maruz kalma ne kadar artarsa o kadar toksikolojik bilgi gerekir (Anonim 2010 ö).

12.1. BPA (Bisfenol A)' ya Maruziyet

Bisfenol A, 2,2-bis(4-hidroksifenil)propan (BPA), aseton ve fenolün birleştirilmesiyle oluşturulmuştur. Östrojenik aktiviteye sahiptir ve sıvı organizmalarda ciddi toksik etki gösterir. BPA epoksi reçine ve polikarbonat plastik üretiminde kullanılan başlıca materyaldir. Epoksi reçine ve polikarbonat bazlı plastik üretimindeki artışa bağlı olarak BPA ya maruz

kalma oranı artmıştır. Çevre (akuatik çevre, hava ve toprak) insanların BPA ya maruziyetini etkileyen bir kaynaktır fakat asıl kaynak gıdalardır (Jeong-Hun Kang ve ark. 2006).

Gıdalarda çoğu BPA kontaminasyonu BPA dan yapılmış konteynırlardan kaynaklanır. BPA ile üretilmiş epoksi reçineler gıda veya içeceklerle temas eden metal teneke kutu yüzeylerini kaplamak için kullanılan lakların yapısına katılırlar. Polikarbonat plastikler ise gıda ve içecek konteynırlarında kullanılırlar. Birçok araştırma teneke kaplama yüzeyinden yada plastiklerden gıda yada gıda benzeri sıvılara BPA migrasyonunu raporlamıştır (Çizelge 12.1.1).

Çizelge 12.1.1 Gıda ve gıda simüle eden gıdalar kullanarak birçok konteynırdan BPA migrasyon testi (Jeong-Hun Kang ve ark. 2006)

Konteynır	Gıda ve gıda simüle eden sıvı	Test koşulları	BPA seviyesi (ppb)	Referans
Tenekeler		121 °C/90 dk	82	Munguía-López ve Soto-Valdez (2001)
		100 °C/9 dk	2	Munguía-López ve Soto-Valdez (2001)
	Su	60 ve 90 °C/ 30 dk	ND ^a	Kawamura ve ark. (2001)
		120 °C/30 dk	3-124	Kawamura ve ark. (2001)
		95 °C/30 dk	6 ^b ye kadar ND	Horie ve ark. (1999)
		121 °C/15 dk	20 ^b ye kadar ND	Horie ve ark. (1999)
		121 °C/30 dk	7-31 ^b	Kang ve Kondo (2002c)
		105 °C/30 dk	1 ^c	Kang ve ark. (2003)
		121 °C/15 dk	5 ^c	Kang ve ark. (2003)
		121 °C/30 dk	5 ^c	Kang ve ark. (2003)
		121 °C/60 dk	6 ^c	Kang ve ark. (2003)
	%10 etanol	150 °F/30 dk 120°F/10 gün ^d	ND	Howe ve Borodinsky (1998)
		212 °F/30 dk 120°F/10 gün ^d	86	Howe ve Borodinsky (1998)
		250 °F/120 dk 120°F/10 gün ^d	8-121	Howe ve Borodinsky (1998)
	%95 etanol	250 °F/120 dk 120°F/10 gün ^d	81 e kadar ND	Howe ve Borodinsky (1998)

	%20 etanol	60 °C/30 dk	ND	Kawamura ve ark. (2001)
	n-heptan	25 °C/60 dk	ND	Kawamura ve ark. (2001)
	% 1-10 NaCl	121 °C/30 dk	7-13	Kang ve ark. (2003)
	% 5-20 glikoz	121 °C/30 dk	7-8	Kang ve ark. (2003)
	Bitkisel yağlar	121 °C/30 dk	16-18	Kang ve ark. (2003)
	Ayçiçeği yağı	121 °C/30 dk	403-646	Munguía-López ve ark. (2005)
		111 °C/135 dk	11-73	
		100 °C/9 dk	<5-18	
	Kahve	121 °C/30 dk	33-134	Kang ve Kondo (2002d)
	Kafein çözeltisi (0.05-1.0mg/ml)	121 °C/30 dk	9-124	Kang ve Kondo (2002d)
Plastikler		100 °C/60 dk	0.2/8.4/6.7 ^e	Brede ve ark. (2003)
		60 °C/30 dk	12 ye kadar ND	Kawamura ve ark. (1998)
	Su	95 °C/30 dk	0.5-26	
		65 °C/10 gün	1(Y)/0.2(N) ^{c,f,g}	Biles ve ark. (1997b)
		100 °C/6 sa	ND	Howe ve Borodinsky (1998)
		49 °C/10 gün	ND	Howe ve Borodinsky (1998)
		65 °C/10 gün	0.9 ^c	Biles ve ark. (1997b)
	% 10 etanol	100 °C/6 sa	ND	Howe ve Borodinsky (1998)
		49 °C/10 gün	ND	Howe ve Borodinsky (1998)
	% 50 etanol	65 °C/10 gün	6 ^c	Biles ve ark. (1997b)
	% 20 etanol	60 °C/30 dk	29 a kadar ND	Kawamura ve ark. (1998)
	n-heptan	60 °C/60 dk	4 e kadar ND	Kawamura ve ark. (1998)
	% 3 asetik asit	100 °C/6 sa	ND	Howe ve Borodinsky (1998)
	% 4 asetik asit	60 °C/30 dk	10 a kadar ND	
		95 °C/60 dk	21 e kadar ND	Kawamura ve ark. (1998)
		65 °C/10 gün	2(Y)/0.03(N) ^{c,f,g}	Biles ve ark. (1997b)
	Migliyol	100 °C/6 sa	ND	Howe ve Borodinsky (1998)
		49 °C/10 gün	ND	Howe ve Borodinsky (1998)
PVC streç film	Su	40 °C/10 gün	12 ^h a kadar ND	
	% 3 asetik asit	40 °C/10 gün	12 ^g ye kadar ND	López-Cervantes ve Paseiro-Losada (2003)
	Zeytinyağı	40 °C/10 gün	31 ^h ye kadar ND	

^a ND, tespit edilememiş.

^b Teneke kutuların içerikleri çıkarıldıktan sonra su eklenip teneke kutular tekrar ısıtılmıştır.

^c Seviyelerin ortalaması.

^d Her koşulda ısıtıldıktan sonra, numuneler 120 °C de 10 gün bekletilmiştir.

^e Birinci (yeni şişeler), ikinci (51 günlük kullanılmış)ve üçüncü (169 gün kullanılmış) test sürelerinde ortalama BPA seviyeleri.

^f Birim: µg/cm²

^g Y, test süresince çalkalama; çalkalamasız

^h Birim: µg/dm²

BPA konserve sebze, teneke kutu içecekler, konserve et ve balık ürünlerinde, teneke süt ürünleri ve bebek mamalarında tespit edilmiştir. Konserve gıdalardaki farklı BPA konsantrasyonları farklı çalışmalarda bulunmuştur (Çizelge 12.1.2.).

Çizelge 12.1.2. Kutu konservelerde BPA seviyeleri (Jeong-Hun Kang ve ark. 2006).

Kutu konserve	Ürün sayısı	BPA konsantrasyonu (ortalama ^a ve (ng/g)	Referans
Et	8	130 (17-602)	Imanaka ve ark. (2001)
	5	110 (17-380)	Goodson ve ark. (2002)
	6	21 (<20-98)	Thomson ve Grounds (2005)
	10	22 (43 e kadar ND)	Goodson ve ark. (2002)
Balık	8	23 (<20-109)	Thomson ve Grounds (2005)
	9	30 (<5-102)	Munguía-López ve ark.(2005)
	14	25 (2-75)	Imanaka ve ark. (2001)
	9	42 (95 ^b ye kadar ND)	Yoshida ve ark. (2001)
Sebze ve Meyveler	10	25 (9-48)	Goodson ve ark. (2002)
	10	20 (76 ya kadar ND)	Brotons ve ark. (1995)
	33	6 (<10-24)	Thomson ve Grounds (2005)
	11	<1 (7 ^c ye kadar ND)	Goodson ve ark. (2002)
İçecekler	80	18 (212 ye kadar ND)	Horie ve ark. (1999)
	4	<10	Thomson ve Grounds (2005)
Süt ürünleri	3	31(21-43)	Kang ve Kondo (2003)
Bebek maması	14	5(0.1-13)	Biles ve ark. (1997a)

^a ND, tespit edilememiş. Tespit edilemeyen seviyeler sıfır olarak hesaplanmıştır.

^b Katı kısımdaki BPA seviyeleri; sıvı kısımdaki tüm numuneler için seviyeler tespit etme limiti altındadır (<5 ng/g).

^c <7, tespit edilmiş fakat ölçülebilir değildir.

Yüzeyden BPA'nın migrasyonunu etkileyen ana faktörler üretim prosesinde kullanılan ısıtma süresi ve sıcaklıktır. (Kawamura ve ark. 1999, 2001, Munguía ve Soto 2001, Munguía ve ark. 2005, Takao ve ark. 1999, Goodson ve ark. 2002, Kang ve ark. 2003). Munguía-López ve Soto-Valdez (2001) ton balığının 121 °C de 90 dk ısıtma işlemi sonucu teneke içindeki suda 82 ng/g, jalepeno biberin 100 °C de 9 dk sonra 2 ng/g BPA bulunduğunu belirlemiştir. Kawamura ve ark. (2001) BPA'nın teneke kutudan suya migrasyonunu 120 °C de 10 ve 60 dk da bir firmadan alınan teneke kutuda 64 ve 87 ng/ml, farklı firmadan alınan teneke kutuda 99 ve 166 ng/ml olarak bulmuştur.

BPA migrasyonu depolama süresinden etkilenebilir ve göçen BPA konserve gıdalarda birikebilir (Munguía ve Soto 2001, Yoshida ve ark. 2001, Munguía ve ark. 2005, 2001). Yoshida ve ark. (2001) konserve sebzenin katı kısmında bulunan BPA konsantrasyonunun sıvı kısmından fazla olduğunu saptamıştır. Depolama sürecinde BPA migrasyonu etkileyen en önemli bölüm, teneke kutunun üretiminde kullanılan ısıtma süresi ve sıcaklığıdır. Kaplamadaki kalıntı BPA, depolama süresince artış göstermektedir (Munguía ve Soto 2001, Munguía ve ark. 2005).

Ayrıca teneke kaplamalarından BPA migrasyonu farklı işletmelere, farklı üretim metotlarına ve farklı çeşit iç kaplama materyallerine bağlı olarak farklılık gösterebilir (Horie ve ark. 1999, Kawamura ve ark. 2001, Takao ve ark. 1999). Bununla birlikte BPA migrasyonu ile teneke yüzey alanı arasında bir bağlantı tanımlanmamıştır (Yoshida ve ark. 2001, Kang ve Kondo 2002c).

Teneke kutular 121 °C ye ısıtıldıklarında %5-10 sodyum klorid ya da sebze yağları BPA migrasyonunu arttırmıştır (>10 ng/ml) (Kang ve ark. 2003). Benzer şekilde López-Cervantes zeytinyağıyla temasta bulunan PVC streç filmde BPA migrasyonunun %3 asetik asit ya da suyla olandan daha fazla olduğunu belirlemiştir.

Takao ve ark. (1999) yaptıkları bir araştırmada, polikarbonat plastiklerden yapılan bebek biberonlarının kullanılmamış olanlarında BPA miktarını 1.0-3.5 ppb, kullanılmışlarından 1.0-6.5 ppb, çatlama ve kullanılmışlarında ise 10-28 ppb arasında saptamıştır. Benzer şekilde BPA seviyelerini yeni, kullanılmamış (51 günlük) ve fazla kullanılmamış (169 günlük) biberonlarda sırasıyla 0.2, 8.4 ve 6.7 µg/dm² olarak belirlemiştir.

Polikarbonat plastiklerden BPA migrasyonu gıda benzeri sıvılar kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Etanol ve asetik asitteki BPA miktarı depolama süresi ve sıcaklığına göre değişir fakat suda olduğundan daha fazladır (Philo ve ark. 1994, Biles ve ark. 1997b, D'Antuono ve ark. 2001).

Birçok çalışma sonucu, konserve kutu gıdaları tüketen insanların idrarlarında yüksek düzeyde BPA olduğunu göstermiştir (Inoue ve ark. 2003, Matsumoto ve ark. 2003, Yang ve ark. 2003, Calafat ve ark. 2005, Kawaguchi ve ark. 2005, Liu ve ark. 2005). Calafat ve ark. (2005) farklı

cinsiyette farklı evlerde yaşayan 394 yetişkinden aldığı idrarın %95 inde BPA tespit etmiştir (≥ 0.1 ng/ml).

Avrupa Birliği Komisyonu Bilimsel Komitesi 2002 yılında BPA'nın günlük alınabilir miktarını vücut ağırlığı başına bebekler için 1,6 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 4-6 yaşındaki çocuklar için 1,2 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ve yetişkinler için 0.4 $\mu\text{g}/\text{kg}$ olarak hesaplamıştır (Anonim 2010 p). İngiltere Gıda Standartları Ajansı da konserve gıdalarda BPA konsantrasyonunu baz alarak, günlük BPA alımını yetişkinler için kilogram başına 0.36-0.38 ng/mg, bebekler için 0.83-0.87 ng/mg olarak belirlemiştir. Thomson ve Grounds (2005), Yeni Zelanda'da konserve yiyeceklere bağlı olarak günlük alınabilir miktarının maksimum 0.008-0.29 $\mu\text{g}/\text{kg}$ olduğunu belirtmiştir. Degen ve Bolt (2000) yapıları migrasyon çalışmalarında bir günde kilogram başına alınabilecek maksimum BPA'nın 1 μg olduğunu, Kamrin (2004) ise gıda ve içeceklerdeki migrasyon seviyelerine bağlı olarak çocuklarda günlük alınabilir BPA miktarının vücut ağırlığı başına 0.001-0.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ olduğunu belirlemişlerdir.

Bununla birlikte birçok araştırma BPA'nın endokrin bozucu etkiye sahip olduğunu göstermiştir. Örneğin 0.025-0.2 $\mu\text{g}/\text{kg}/\text{gün}$ gibi düşük dozlarda günlük sperm üretimini, 0.2 $\mu\text{g}/\text{kg}/\text{gün}$ dozunda erkek üreme özelliğini azaltmakta (vom Saal ve ark. 1998, Chitra ve ark. 2003), 0.025 $\mu\text{g}/\text{kg}/\text{gün}$ de memeli salgı gelişimini olumsuz etkilemekte (Markey ve ark. 2001), 0.2 $\mu\text{g}/\text{kg}/\text{gün}$ dozunda ise antioksidan enzimleri azaltmaktadır (Chitra ve ark. 2003).

Birçok çalışma BPA'nın iç organ ve fetüste emilim ve yayılımının hızlı olduğunu göstermiştir. BPA gebe tavşanlarda ağız yolu ile alındığında hızlıca plasentaya geçmektedir (Miyakoda ve ark. 1999, 2000, Takahashi ve Oishi, 2000). Schönfelder ve ark. (2002) anne sıvısında 3.1 ng/ml, cenin plazmasında 2.3 ng/ml, fetüs dokusunda ise 12.7 ng/g düzeyinde BPA bulunduğunu belirlemişlerdir. Bu durum BPA'nın plasentada yoğunlaştığını göstermektedir.

12.2. Plastikte endokrin bozucu kimyasallar (EDC)

Genelde plastik ürünlerde bulunan ve inert olarak bilinen kimyasal maddelerin bir çoğu endokrin bozucu kimyasallar (EDC) sınıfında yer almaktadır. Endokrin bozulması yetişkin bir vücutta tüm organ sistemlerini etkiler (Colborn ve ark. 1993).

Plastiklerdeki önemli EDC ler şunlardır: (i) plastik ambalajların üretiminde plastiği yumuşatmak amacıyla kullanılan BPA ve fitalatlar gibi plastifiyerler. Özellikle PVC plastik, fitalat kullanılmadan üretilemez. Fitalat plastiği daha az kırılğan yapar. Ürün yumuşadıkça daha fazla fitalat içeriği olduğu anlaşılır. Diğer ürünler olan kozmetik ve haplarda da fitalat kullanılır. (ii) Parlaklık giderici katkıları. (iii) Alevgeciktirici olarak kullanılan çoklubrominleştirilmiş difenileter (PBDE) ve tetrabromlu-bisfenol A (TB-BPA) (Moore 2008).

Fitalatlar PVC ye kimyasal olarak bağılı olmadıkları için plastikten uçup giderler. Tüm polikarbonat plastikler yıkama, ısıya maruz kalma, asidik bazik maddelerle temas sonucu bir miktar BPA sızdırırlar. PBDE nin ürünlerden sızması hemen hemen her yerde olan bir olaydır. Yani doğal yaşam ve insanlar, tüm bitki türleri bu kimyasallara maruz kalırlar.

PBDE ler EDC gibidirler, normal tiroit hormonu fonksiyonu görürler ve bundan dolayı beyin ve üreme sistemi gelişimini bozarlar. BPA düşük dozlarda östrojen taklidi olan, yüksek dozlarda testesteronu androjen reseptörlerine, tiroiti tiroit hormonu reseptörlerine bağılayan kimyasaldır. BPA, PBDE ve fitalatların etkilerinin incelenmesinin amacı, BPA' ya ve DEHP ve PBDE gibi spesifik fitalatlara zamanla maruz kalma sonucunda benzer sorunların ortaya çıkmasıdır. Örneğin BPA, DEHP (Andrade ve ark. 2006b), ve PBDE' nin testesteronu estradiyole çeviren enzimin faaliyeti üzerinde olumsuz etkide bulunduğu belirtilmiştir (Canton ve ark. 2005).

Üreme sistemi üzerinde BPA nın gelişim etkileri üzerine birçok çalışma yapılmıştır (Markey ve ark. 2005, Richter ve ark. 2007, vom Saal ve Welshons 2006). Doğum öncesi ya da sonrası düşük dozlarda BPA ya maruz kalmanın, laboratuvar hayvanlarının davranışlarında organizasyonel değışimlere yol açtığı saptanmıştır (vom Saal ve ark. 2007). BPA ya gelişimsel maruziyete bağılı olarak nörodavranışsal etkiler Palanza (2008) tarafından çalışılmıştır ve PBDE lerin çalışmasını da Talsness (2008) yapmıştır. Talsness (2008) BPDE lerin poliklorlu bifenillerle benzer şekilde beyin gelişimi üzerinde nörodavranışsal etkileri olduğunu göstermiştir.

Kimyasallara birleşmiş maruziyet beyinde, üreme ve diğer sistemlerde beklenmedik sinerjik etkiler yaratır. BPA miktarları (Calafat ve ark. 2007, Vandenberg ve ark. 2007), fitalatlar

(Silva ve ark. 2004), ve BPDE ler (Schechter ve ark. 2007, Schechter ve ark. 2006) insanlar üzerindeki etkilerine ait çalışmalar yapılmıştır.

Howdeshell ve ark. (2008) ve Talness (2008) katkıların kombinasyonlarının (BPA, PBDE, fitalat ve diğer bileşikler) sinerjik etkiye sebebiyet verdiğini tespit etmişlerdir (Anonim 1999c).

Farelerin üreme sistemleri gelişimi sürecinde yüksek fitalata maruz kalma fitalat sendromu olarak adlandırılmıştır (Howdeshell ve ark. 2008). Laboratuar hayvanlarında üreme sistemleri üzerindeki olumsuz etkiler düşük BPA dozlarında görülmüştür (Richter ve ark. 2007). İnsan kan ve dokusunda BPA' nın ortalamanın altında bulunduğu saptanmıştır (Vandenberg ve ark. 2007, Andrade ve ark. 2006b, Howdeshell ve ark. 2008).

Fitalat miktarlarının ürede bulunan aktif metabolitlerde erkek fetus ve yetişkin erkek üreme sistemine yan etkileri Swan (2008) tarafından incelenmiştir. Araştırma sonucunda, söz konusu kimyasalların kombinasyonlarının, gelişim ve yetişkinlik süresince meydana getirdikleri olumsuz etkilerin tek bir kimyasaldan daha fazla olduğu ve bu konuda yeni yasal düzenlemelere ihtiyaç olduğu ileri sürülmüştür.

12.3. Güneş Altında Dezenfekte Edilen PET Şişe Sularında Migrasyon

Güneş ısı ile su dezenfeksiyonu (SODİS) içme suyu arıtması için basit bir yöntemdir. Söz konusu yöntemde mikrobiyolojik olarak kontamine su transparan PET şişelere doldurulup, en az 6 saat güneş ışığına maruz bırakılır. Maruz kalma süresince güneş ışığı patojenik bakteri, virüs ve *kriptosporidim spp.* leri yok eder (Acra ve ark. 1980, Berney ve ark. 2006a, Berney ve ark. 2006b, Gaafar 2007, Heaselgrave ve ark. 2006, Joyce ve ark. 1996, Kehoe ve ark. 2004, McGuigan ve ark. 1998, McGuigan ve ark. 2006, Méndez-Hermida ve ark. 2005, Smith ve ark. 2000, Sommer ve ark. 1997, Wegelin ve ark. 1994, Boyle ve ark. 2008).

SODİS 2 milyondan fazla insan için 31 ülkenin içme suyunda kullanılmaktadır. SODİS in epidemiyolojik ve sağlık değerlendirmeleri kullanıcı aileler arasında kayda değer sağlık etkileri göstermiştir. Çalışmalar Kenya, Bolivya ve Hindistan' da 5 yaşın altındaki çocukların düzenli SODİS ile muamele edilmiş su tüketmeleri sonucu ishale yakalanma oranının %24 (Conroy ve ark. 1996) ila %40 (Rose ve ark. 2006) oranında azaldığını göstermiştir. Conroy

ve ark. (2001) Malezya' da SODİS kullanıcıları arasında kolera sorununun % 86 azaldığını tespit etmiştir.

SODİS'e bağlı sağlık riskleri toksik maddelerin PET şişelerinden içme suyuna geçmesiyle ilgilidir. İçme suyu için yeniden kullanılmış PET şişelerden organik kimyasalların suya geçişi üzerine çalışmalar yapılmıştır (Lilya 2001). SODİS yönteminde PET şişelerde bileşenlerin migrasyonu, polimer ürünlerinin degradasyonu, katalist kalıntıları ve diğer kontaminantlar sağlık üzerinde etkili olmaktadır (Nawrocki ve ark. 2002, Mutsuga ve ark. 2006). Geri dönüşümlü ve tekrar kullanılmış PET şişelerin içeriğinde önceki bileşenlerden kontaminant bulunması da sağlık sorunlarına yol açabilmektedir (Franz ve ark. 2004).

Şişelerde su numunelerinin depolanması formaldehit ve asetaldehit seviyelerinin uzun süre bekleme sonucunda yüksek çıktığını fakat güneş ışığına maruz kalıp kalmamanın farklılık oluşturmadığı görülmüştür. Biscardi ve ark. (2003) ve Criado ve ark. (2005) DEHP ve dibütil fitalatı su depolanmış PET şişelerde tespit etmiştir. Organik maddelerin salınımında süre dominant bir faktördür (Wegelin ve ark. 2001, Lilya 2001, Nawrocki ve ark. 2002). PET şişelerde polimerizasyon katalisti olarak kullanılması nedeniyle antimon kalıntısı da saptanmıştır (Shotyk ve Krachler, 2007). Antimon migrasyonu SODİS işleminde gerçekleşmez ancak PET şişelerin 80 °C de birkaç gün bekletilmesi durumunda migrasyonu söz konusu olmaktadır (Westerhoff ve ark. 2008).

SODİS dışındaki modern yöntemlerle şişelenmiş içme sularında plastifiyer kalıntıları üzerine birçok çalışma yapılmıştır (Peñalver ve ark. 2000, Lilya 2001, Casajuana ve Lacorte 2003, Serôdio ve Nogueira 2006, Bošnjir ve ark. 2007 Montuori ve ark. 2008). Bu çalışmalara göre şişelenmiş sulardaki plastifiyer kalıntıları farklı kaynaklara bağlı olabilir: (i) su şişeleme fabrikasında kontamine olmuştur, (ii) plastifiyerler şişe materyalinden suya kontamine olmuştur, ya da (iii) analitik prosedür süresince DEHP gibi geniş kullanım alanına sahip plastifiyerler çapraz kontaminasyonla ürüne bulaşmıştır. Bu konularda en kapsamlı çalışma Montuori ve ark. (2008) tarafından yapılmıştır. Çeşitli araştırmalarda DEHP konsantrasyonu 1 µg/L ile 0.6 µg/L arasında elirlenmiştir (Peñalver ve ark., 2000, Casajuana ve Lacorte 2003, Kayali ve ark. 2006, Serôdio and Nogueira 2006). Bošnjir ve ark. (2007) 50 µg/L ye varan yüksek DEHP konsantrasyonları saptamışlardır. DEHA için durum benzerdir: Peñalver ve ark. (2000) ve Serôdio ve Nogueira (2006) DEHA seviyelerinin 0.15 µg/L yi aşmadığını, Lilya (2001) ise DEHA konsantrasyonlarının 32.8 µg/L ye kadar çıktığını belirlemişlerdir.

Yapılan bir araştırmada (Lilya 2001) PET ten suya organik maddelerin transferi farklı orjindeki renksiz transparant içecek şişeleri kullanarak SODİS şartlarında test edilmiş ve şişeler 17 saat güneş işığına maruz bırakılmıştır. Araştırma sonucunda, sularda DEHA ve DEHP in en yüksek 0.046 ve 0.71 $\mu\text{g/L}$ düzeyinde bulunduğu belirlenmiştir. En belirleyici faktörün şişelerin orjini olduğu, depolama koşullarının (güneşe maruziyet, sıcaklık) ise migrasyon üzerindeki etkisinin daha az olduğu ileri srlmştir.

13. YENİ AMBALAJLAMA TEKNOLOJİLERİ

13.1. Aktif Ambalajlama

Aktif ambalajlama, ambalaj malzemesine veya ambalaj içine çeşitli özelliklerdeki yardımcı bileşenlerin yerleştirildiği ambalajlama sistemlerini tarif etmek için kullanılan bir terimdir. Oksijensiz ya da düşük oksijen konsantrasyonlu atmosferler oluşturacak O₂ emen yastıklar ve küçük torbalar, kavrulmuş kahvedeki gibi ambalaj içinde biriken karbondioksiti uzaklaştırmak için kullanılan CO₂ emen yastıklar ve küçük torbalar, etilene duyarlı taze ürünlerin ambalajlanmasında kullanılan etilen emen yastıklar ve küçük torbalar, kırmızı et ve dilimlenmiş domates ambalajlarında olduğu gibi ortaya çıkan fazladan nemi toplayan nem emen yastıklar ve küçük torbalar, mikrobiyal gelişimi kontrol edebilmek için kullanılan etanol salgılayan yastıklar ve küçük torbalar aktif ambalajlamanın ana ticari uygulamalarıdır. Bütün bu yardımcı elemanlar gıda endüstrisinde kullanılmasına rağmen tüketicilerin reddetmesi ya da sıvı gıdalarla uyumsuzlukları gibi dezavantajları yüzünden, bu fonksiyonları (ayrıca antioksidant salınımı, koku emici gibi diğer bazı fonksiyonları içerenlerde dahil) ambalaj malzemelerinin yapısı içine yerleştirilmesi için artan bir eğilim vardır. Ancak şimdiye kadar sadece O₂ tutucu ve antimikrobiyal özellikleri olan ambalajlama malzemeleri satışa sunulmuştur (Floros 1997).

13.2. Akıllı Ambalajlama

Akıllı ambalajlama, nakliye ve saklama sırasında ambalajlanmış gıdanın kalitesi hakkında bilgi vermek için ambalajlanmış gıdanın durumunu gözetleyebilen sistemler olarak tanımlanabilir. Akıllı ambalajlamayı aktif ambalajlamadan ayıran en önemli fark, aktif ambalajlama sistemlerinde ürün kalitesini düşürücü faktörleri azaltmak hedeflenirken akıllı ambalajlama sistemleri, ambalajlanmış gıda maddesinin geçmişi ve kalitesi hakkında bilgi verir. Zaman Sıcaklık Göstergeleri (TTI), radyo frekansıyla tanımlama sistemleri (RFID), gaz konsantrasyonu göstergeleri, meyve ve sebzeler için olgunluk göstergeleri ve mikrobiyal kalite göstergeleri akıllı ambalajlama sistemlerinin ticarileşmiş örnekleri olarak gösterilebilir (Robertson 2006).

13.3. Gıda Ambalajlamada Nanoteknoloji Uygulamaları

Gıdaların ambalajlanması, gıdanın kalitesinin depolama ve taşıma sırasında korunması, raf ömrünün uzaması, su buharı, oksijen ve karbondioksit geçirgenliğinin, uçucu aroma bileşiklerinin kontrol edilmesi için çok önemlidir. Dünyada gıda ve içecek sektörü ürünlerin kalitesini, raf ömrünü, güvenlik ve izlenebilirliğini uzatmak için yeni teknolojilerin arayışı içindedir. Nanoteknolojinin gıda ambalajında kullanılması, özellikleri geliştirilmiş yeni malzemelerin kullanılmasına neden olmuştur ve yeni nano-polimer malzemelerin geliştirilmesi konusunda dünyada Ar-Ge çalışmaları başlatılmıştır. Nanoteknoloji boyutları 100 nm ve daha küçük maddelerden yeni yapılar veya sistemler oluşturma, bu sistemlerin karakterizasyonu, manipülasyonu ve analiz etme konularını esas alır (Tran ve ark. 2005).

Nanoboyuttaki küçük materyallerin, daha büyük materyallerle karşılaştırıldıklarında, farklı özelliklere sahip oldukları görülmektedir. Fiziksel güç, kimyasal reaktivite, elektrik iletkenliği, manyetizma ve optik etkiler bu farklılıklar arasında sayılabilir. Nanoteknolojinin birçok uygulaması nanoboyutlarda maddenin farklı davranmasına dayanır. Nanoboyutlara inildiğinde artan yüzey alanı/hacim oranı maddeyi çok daha aktif yaparak çevredeki diğer atom ve moleküllerle farklı etkileşimlere neden olur. Polimerlere entegre edilen nanoparçacıklar polimerin mekanik ve bariyer özelliklerini iyileştirmektedir. Gıda ambalajı gıdayı dış etkenlere karşı korumakta, oksijen, su buharı, karbon dioksit gibi gazların gıdaya geçiş hızını azaltmakta veya kontrol altına almaktadır. Birçok gıda raf ömrünün uzun olması için oksijen geçirgenliği az olan ambalaj malzemesine ihtiyaç duymaktadır. Nanoteknolojinin gıda ambalajına uygulanması gıdaların raf ömrünü uzatması için son derece önemlidir. Bunun yanı sıra nanoparçacıklar malzemenin dayanıklılığını, sıcaklığa dayanımını, optik özelliklerini ve geri dönüşüm özelliklerini iyileştirmektedir.

Nanoteknoloji gıda ambalajı için 4 farklı kategoride kullanılmaktadır:

- Nanomateryallerin polimerin özelliklerini iyileştirmek için polimere eklenmesi (nanokompozit ambalaj malzemelerinin geliştirilmesi)
- Antimikrobiyal veya oksijen emici özelliğe sahip nanoparçacıklar içeren aktif ambalajlar

- Gıdanın durumunu (sıcaklık, raf ömrü, oksijen miktarı, vb.) gösteren nanosensor içeren akıllı ambalajlar
- Biyobozunur nanokomposit ambalaj malzemeleri

Nanoteknoloji birçok avantajının yanı sıra insan sağlığı ve çevre için de birçok riski beraberinde getirmektedir. Nanopartiküllerin geniş yüzey alanları toksik kimyasal kirleticilerin bağlanabilecekleri ve taşınabilecekleri yüzeyler sağlamaktadır. Nanopartiküllerin vücudun ve hücrelerin içerisine girebilme yetenekleri toksik maddelerin vücudun içinde yayılmasına neden olmaktadır. Bunun sonucu olarak hücre ve doku zararları, savunma mekanizmasında bozukluklar oluşmaktadır. İngiltere’de yapılan bir araştırmada yetişkin bir insanın solunumuyla 1012-1013 nanoparça/gün aldığı belirlenmiştir (Tran ve ark. 2005). Nanoparçacıklar sindirim sistemine gıda ve içeceklerle girmektedir. Bununla birlikte toksik etkileri bilinmemekte veya çok az bilinmektedir. Nanoteknoloji gıda ambalajında çok önemli yenilikler getirmekte ancak uygulamanın etik ilkeler çerçevesinde yapılması gerekmektedir. Toksikite çalışmaları nanopartiküllerin insan sağlığı üzerine zararlı etkileri olabileceğini belirtmekle birlikte bu konuda birçok belirsizlik bulunmaktadır. Yasal düzenlemelerde eksiklik olmasına rağmen, şu anda piyasada nanoteknoloji ürünü olan birçok ürün bulunmakta ve ürün çeşitliliğinin yakın gelecekte hızla artması beklenmektedir. Nanopartikül içeren ambalaj malzemelerinin gıdalarda kullanımına yönelik migrasyon özellikleri hakkında bilgi henüz mevcut değildir. Tüketici sağlığının korunması için nanoparçacıkların insan sağlığı ve çevre üzerindeki toksik etkilerinin araştırılması, analiz ve test yöntemlerinin belirlenmesi ve gerekli yasal düzenlemelerin, yönetmeliklerin oluşturulması gerekmektedir (Chaundhry ve ark. 2008a, 2008b).

14. SONUÇ ve ÖNERİLER

Sağlıklı ve güvenli gıda üretiminin en önemli aşamalarından biriside gıdaların güvenilir ambalaj materyalleri ile güvenli bir şekilde ambalajlanmalarıdır. Ancak yapılan araştırma sonuçları, ambalaj güvenliğine ne kadar dikkat edilse de, çeşitli ambalaj materyallerinden gıda maddelerine belirli düzeyde migrasyonun gerçekleştiğini göstermektedir. Migrasyon düzeyini etkileyen başlıca faktörler ise gıdanın ambalajla temas süresi ve temas alanı, sıcaklık, gıdanın fiziksel durumu gibi faktörlerdir. Ülkemizde ve dünyada üretilen ambalaj materyalleri için gerçekleştirilen migrasyon analizleri, ambalaj materyallerinden gerçekleşen migrasyon düzeyinin genellikle gıda yasalarıyla belirlenmiş limitler dahilinde olduğunu göstermektedir. Migrantların uzun vadede sağlık açısından zararlı olabileceği göz önünde bulundurulduğunda, güvenilir gıda tüketimi için güvenilir ambalajların kullanılması toplum sağlığı açısından son derece önemli bir konudur. Tez kapsamında elde edilen bilgiler doğrultusunda; gıda üreticisi firmaların ambalaj güvenliğine en az hammadde ve proses güvenliği kadar önem vermeleri ve ürettikleri gıdalara uygun nitelikli ambalaj maddelerini kullanmaları, kontrol mercilerinin ambalajla ilgili denetimleri artırmaları ve gıda ambalajlarında özellikle de plastik ve metal ambalajlarda, migrasyon analizlerinin belirli periyotlarla yapıp yasal limitlere uygunluğu denetlenmeli, özellikle düşük nitelikli ambalajların kullanıldığı halk pazarlarında söz konusu ambalaj denetimlerinin de hassasiyetle yapılması gerekmektedir.

15.KAYNAKLAR

- Abu-Jdayil, B., 2004. Flow properties of sweetened sesame paste (halawa tehineh). *European Food Research and Technology* 219, 265–272.
- Acra, A., Karahagopian, Y., Raffoul, Z., Dajani, R., 1980. Disinfection of oral rehydration solutions by sunlight. *Lancet* 2 (8206), 1257–1258.
- American Plastics Council. 2006. The many uses of plastics. Arlington, Va.: American Plastics Council. Available from: <http://www.americanplasticscouncil.org/sapc/sec.asp?TRACKID=&SID=6&VID=86&CID=312&DID=930>. Accessed 2006 Oct 23.
- Andrade, A.J., Grande, S.W., Talsness, C.E., Grote, K., Chahoud, I., 2006b. A dose–response study following in utero and lactational exposure to di- (2-ethylhexyl)-phthalate (DEHP): non-monotonic dose-response and low dose effects on rat brain aromatase activity. *Toxicology* 227, 185–192.
- Anonim 1982 : EU Council Directive 82/711/EEC of 18th October 1982 laying down the basic rules necessary for testing migration of the constituents of plastic materials and articles intended to come into contact with foodstuffs. *Official Journal of the European Union*, L 297 (23.10.1982) and amendments.
- Anonim 1985 : EU Council Directive 85/572/EEC of 19th December 1985 laying down the list of simulants to be used for testing migration of constituents of plastic materials and articles intended to come into contact with foodstuffs. *Official Journal of the European Union*, L 372 (31.12.1985).
- Anonim 1993: EC, 1993. Provisional compilation of the SCF opinions on materials and articles intended to come into contact with foodstuffs, vol. 2. Directorate-General Industry (III/E/1), Brussels.
- Anonim 1999a : SCF Scientific Committee on Food, Compilation of the evaluations of the Scientific Committee for Food on certain monomers and additives used in the manufacture of plastic materials intended to come into contact with foodstuffs until 21 March 1997. Reports of the Scientific Committee for Food (42nd series). European Commission, Luxembourg.
- Anonim 1999b : EC, 1999. Opinion on the toxicological characteristics and risks of certain citrates and adipates used as a substitute for phthalates as plasticizers in certain soft PVC products. Scientific Committee on Toxicity, Ecotoxicity and the Environment (CSTEE), Brussels.
- Anonim 1999c : NRC, 1999. *Hormonally Active Agents in the Environment*. National Academy Press, Washington, DC. Oehlmann, J., Oetken, M., Schulte-Oehlmann, U., 2008. A critical evaluation of the environmental risk assessment for plasticizers in the freshwater environment in Europe, with special emphasis on BPA and endocrine disruption. *Environ. Res.* 108, 140–149.
- Anonim 2000 : EU Project SPECIFIC MIGRATION (2000). Certified reference materials for specific migration testing of plastics for food packaging needed by industry and enforcement laboratories. Project supported by European Commission under contract no. G6RD-CT-2000-00411.
- Anonim 2000b : EC, Commission of the European Communities Communication COM 469 (Final) of the 26/07/ 2000), *Green Paper: Environmental Issues of PVC, 2000*.
- Anonim 2002 : Foodmigrosure (Modelling migration from plastics into foodstuffs as a novel and cost efficient tool for estimation of consumer (plasticfood) for estimation of exposure from food contact materials). Project supported by European Commission

- (re. QLK1-CT2002-2390) <http://www.foodmigrosure.com>. (erişim tarihi, 15.01.2010).
- Anonim 2010a : <http://www.gidabilimi.com/forum/30-ambalaj/337-ambalaj-ve-kimyasal-migrasyon> (erişim tarihi, 15.01.2010).
- Anonim 2010b : <http://www.cevko.org.tr/cevko/Ic-Sayfa/Tuketeciler/Ambalaj-Nedir-.aspx> (erişim tarihi, 15.01.2010).
- Anonim 2010c : <http://www.kkgm.gov.tr/TGK/yonetmelik.html> (erişim tarihi, 15.01.2010).
- Anonim 2010d : http://www.cidbil.com/camambalaj_1_133.htm (erişim tarihi, 15.01.2010).
- Anonim 2010e : <http://www.anadolucam.com.tr/haberler.php?ID=5&CID=6> (erişim tarihi, 15.01.2010).
- Anonim2010f:<http://www.visualphotos.com/search.do?kwdPPack=en,Jars,424245;1,different%20size,5134370&fastSearch=0&srcString=&tvsPPack> (erişim tarihi, 15.01.2010).
- Anonim 2010g : www.ambalajrehberi.com.tr/files/documents/1233494347062.doc (erişim tarihi, 15.01.2010).
- Anonim 2010 h : http://www.cidbil.com/aluminyumambalajlar_1_136.htm (erişim tarihi, 15.01.2010).
- Anonim 2010 ı : <http://www.ambalajrehberi.com.tr/files/documents/1233494347062.doc> (erişim tarihi, 15.01.2010).
- Anonim 2010 i : <http://www.ambalajsektoru.com/ambalaj-cesitleri/plastik-ambalajlar.html> (erişim tarihi, 15.01.2010)
- Anonim 2010 j : <http://www.speciation.net/Public/Links/DB/Links/detail.html?id=1447> (erişim tarihi, 15.01.2010)
- Anonim 2010 k : <http://www.foodcontactmaterials.com/> (erişim tarihi, 15.01.2010)
- Anonim 2010 l : EC, 1935/2004. http://ec.europa.eu/food/food/chemicalsafety/foodcontact/framework_en.htm
- Anonim 2010 m: Council Directive 84/500/EEC of 15 October 1984 on the approximation of the laws of the Member States relating to ceramic articles intended to come into contact with foodstuffs. OJ L 277, 20.10.1984, p. 12.
- Anonim 2010 n: Commission Directive 93/10/EEC of 15 March 1993 relating to materials and articles made of regenerated cellulose film intended to come into contact with foodstuffs. OJ L 93, 17.4.1993, p. 27.
- Anonim 2010 o: Commission Directive 93/11/EEC of 15 March 1993 concerning the release of the N-nitrosamines and N-nitrosatable substances from elastomer and rubber teats and so others. OJ L93, 17.4.1993, p. 37.
- Anonim 2010 ö: <http://www.safetechnopack.org>
- Anonim 2010 p : EC (European Commission), 2004. Commission directive of 1 March 2004 amending directive 2002/72/EC relating to plastic materials and articles intended to come into contact with foodstuffs. Off. J. Eur. Commun. L71, 8–21.
- Antonios E. Goulas, Panagiota Zygoura, Andreas Karatapanis, Dimitris Georgantelis, Michael G. Kontominas 2007. Migration of di(2-ethylhexyl) adipate and acetyltributyl citrate plasticizers from food-grade PVC film into sweetened sesame paste (halawa tehineh): Kinetic and penetration study. Food and Chemical Toxicology 45 (585–591).
- Arvanitoyannis IS, Bosnea L. 2004. Migration of substances from food packaging materials to foods. Crit Rev Food Sci Nutr 44(3):63–76.
- Audic, J.-L., Poncin-Epaillard, F., Reyx, D., Brosse, J.-C., 2001. Cold plasma surface modification of conventionally and nonconventionally plasticized poly(vinyl chloride)-based flexible films: global and specific migration of additives into iso-octane. Journal of Applied Polymer Science 79, 1384–1393.

- Aydemir O. 1983. Teneke Ambalaj Notları, HİLAL Ambalaj Sanayi ve Tic. A.Ş. s. 7-53-55-57-166).
- Barnes K.A., Sinclair C.R., and Watson D.H. 2007, Chemical Migration and Food Contact Materials, Published by Woodhead Publishing Limited, England.
- Begley, T., Castle, L., Feigenbaum, A., Franz, R., Hinrichs, K., Lickly, T., et al. (2005). Evaluation of migration models that might be used in support of regulations for food-contact plastics. *Food Additives and Contaminants*, 22(1), 73–90.
- Begley, Timothy H. (1997a). Methods and approaches used by FDA to evaluate the safety of food packaging materials. *Food Additives and Contaminants*, 14(6–7), 1–15 http://europa.eu.int/comm/food/food/resources/publications_en.htm.
- Bergman, K., Albanus, L., 1987. Di-(2-ethylhexyl) adipate: absorption, autoradiographic distribution and elimination in mice and rats. *Food and Chemical Toxicology* 25 (4), 309–316.
- Bernal, C.A., Martinelli, M.I., Mocchiutti, N.O., 2002. Effect of the dietary exposure of rat to di(2-ethyl hexyl)phthalate on their metabolic efficiency. *Food Additives and Contaminants* 19, 1091–1096.
- Berney, M., Weilenmann, H.-U., Egli, T., 2006a. Flow-cytometric study of vital cellular functions in *Escherichia coli* during solar disinfection (SODIS). *Microbiology* 152, 1719–1729.
- Berney, M., Weilenmann, H.-U., Simonetti, A., Egli, T., 2006b. Efficacy of solar disinfection of *E. coli*, *S. flexneri*, *S. Typhimurium* and *V. cholerae*. *Journal of Applied Microbiology* 101, 828–836.
- Biedermann-Brem, S., Biedermann, M., Fiselier, K., & Grob, K. (2005). Compositional GC-FID analysis of the additives to PVC, focusing on the gaskets of lids for glass jars. *Food Additives and Contaminants*, 22, 1274-1284.
- Biedermann, K. Grob, Polyadipates used as plasticizers in food contact: fraction below 1000 Da determined by size exclusion chromatography with evaporative light scattering detection and segmental response linearization or UV detection, *J. Sep. Sci.* 29 (2006) 114–122.
- Biedermann, M., Fiselier, K., Marmioli, G., Avanzini, G., Rutschmann, E., Pfenninger, S., et al. (2005). Migration from the gaskets of lids into oily foods: first results on polyadipates. *European Food Research & Technology*, doi:10.1007/s00217-007-0670-4. Available online: <http://www.springerlink.com/content/4u21567n323w821m/> (erişim tarihi, 15.01.2010)
- Biedermann, M., & Grob, K. (2006a). GC method for determining polyadipate plasticizers in foods: transesterification to dibutyl adipate, conversion to migrating polyadipate. *Chromatographia*, 64, 543-552.
- Biedermann, M., & Grob, K. (2006b). GC-MS characterization of oligomers in polyadipates used as plasticizers for PVC in food contact. *Packaging Technology and Science*, 19, 159-178.
- Biles, J.E., McNeal, T.P., Begley, T.H., Hollifield, H.C., 1997b. Determination of bisphenol A in reusable polycarbonate food-contact plastics and migration to food-simulating liquids. *J. Agric. Food Chem.* 45, 3541–3544.
- Binderup, M. L., Pedersen, G. A., Vinggaard, A. M., Rasmussen, E. S., Rosenquist, H., & Cederberg, T. (2002). Toxicity testing and chemical analyses of recycled fibre-based paper for food contact. *Food Additives and Contaminants*, 19, 13–28.

- Biscardi, D., Monarca, S., De Fusco, R., Senatore, F., Poli, P., Buschini, A., Rossi, C., Zani, C., 2003. Evaluation of the migration of mutagens/carcinogens from PET bottles into mineral water by Tradescantia/micronuclei test, Comet assay on leukocytes and GC/MS. *Science of the Total Environment* 302 (1–3), 101–108.
- Bonini M, E. Errani, G. Zerbinati, E. Ferri, S. Girotti 2008. Extraction and gas chromatographic evaluation of plasticizers content in food packaging films. *Microchemical Journal* 90 (31–36).
- Bošnjir, J., Puntarić, D., Galić, A., Škes, I., Dijanić, T., Klarić, M., Grgić, M., Curković, M., Šmit, Z., 2007. Migration of phthalates from plastic containers into soft drinks and mineral water. *Food Technology and Biotechnology* 45 (1), 91–95.
- Boyle, M., Sichel, C., Fernández-Ibáñez, P., Arias-Quiroz, G.B., Iriarte-Puña, M., Mercado, A., Ubomba-Jaswa, E., McGuigan, K. G., 2008. Bactericidal effect of solar water disinfection under real sunlight conditions. *Applied and Environmental Microbiology* 74 (10), 2997–3001.
- Brandsch, J., Mercea, P., Tosa, V., & Piringer, O. (2002). Migration modeling as a tool for quality assurance of food packaging. *Food Additives and Contaminants*, 19(Supplement), 29–41.
- Brennan J.G., Butters J.R, Cowell N.D., Lilley A.E, 1990. *Food Engineering Operations*, Elsevier App. Sci., London, New York.
- Briston, J.H. and Katan, L.L. (1974). *Plastics in Contact with Food*. Food Trade Press, London pp.5-20
- Brody, A.L., Marsch, K.S. (Eds.), 1997. *The Wiley Encyclopedia of Packaging Technology*, Second ed. Wiley, New York.
- Bureau, G. (1986) Microbiological consequences of mass transfer. In: M. Matholuthi (ed.) *Food Packaging and Preservation*. Elsevier Applied Sciences, Barking Essex, pp.93-114.
- Calafat, A.M., Kuklennyik, Z., Reidy, J.A., Caudill, S.P., Ekong, J., Needham, L.L., 2005. Urinary concentrations of bisphenol A and 4-nonylphenol in a human reference population. *Environ. Health Perspect.* 113, 391–395.
- Calafat, A.M., Ye, X., Wong, L.-Y., Reidy, J.A., Needham, L.L., 2007. Exposure of the US population to bisphenol A and 4-tertiary-octylphenol: 2003–2004. *Environ. Health Perspect.* (Online 24 October 2007).
- Canton, R.F., Sanderson, J.T., Letcher, R.J., Bergman, A., van den Berg, M., 2005. Inhibition and induction of aromatase (CYP19) activity by brominated flame retardants in H295R human adrenocortical carcinoma cells. *Toxicol. Sci.* 88, 447–455.
- Casajuana, N., Lacorte, S., 2003. Presence and release of phthalic esters and other endocrine disrupting compounds in drinking water. *Chromatographia* 57 (9/10), 649–655.
- Castle, L., Honeybone, C. A., Irvine, A., Read, W. A., & Boenke, A. (2000). The certification of a polymer film for its mass fraction of a fat-soluble additive related to migration into foodstuffs and for its film thickness. Establishment of a migration test method for fatty contact. European Project Final Report Contract No. MAT1-CT94-0044 Report BCR-CRM 593.
- Castle L. Chemical migration into food: an overview. In: Castle L, editor. *Chemical migration and food contact materials*. Cambridge: CRC Press/Woodhead Publishing Limited; 2007. p. 1-13.
- Castle, L., Offen, C. P., Baxter, M. J., & Gilbert, J. (1997). Migration studies from paper and board food packaging materials. 1. Compositional analysis. *Food Additives and Contaminants*, 14, 35–44.
- Chaudhry Q., Castle L., Bradley E, Blackburn J, Aitken R, Boxall A., 2008b. Assessment of current and projected applications of nanotechnology for food contact materials in

- relation to consumer safety and regulatory implications. Food Standard Agency Report, UK.
- Chaudhry Q., Scotter M., Blackburn J., Ross B., Boxall B., Castle L., Aitken R, Watkins R., 2008. Applications and implications of nanotechnologies for the food sector. *Food Additives and Contaminants*, March 2008a; 25(3): 241-258.
- Chitra, K.C., Latchoumycandane, C., Mathur, P.P., 2003. Induction of oxidative stress by bisphenol A in the epididymal sperm rats. *Toxicology* 185, 119–127.
- Codex Alimentarius Commission. 2004. Report of the 20th session of the Codex committee on general principles. Joint FAO/WHO food standards programme. 2004May 2–7. Paris, France. 44 p.
- Colborn, T., vom Saal, F.S., Soto, A.M., 1993. Developmental effects of endocrinedisrupting chemicals in wildlife and humans. *Environ. Health Perspect.* 101, 378–384.
- Coles R. 2003. Introduction. In: Coles R, McDowell D, Kirwan MJ, editors. *Food packaging technology*. London, U.K.: Blackwell Publishing, CRC Press. p 1–31.
- Conroy, R.M., Elmore-Meegan, M., Joyce, T., McGuigan, K.G., Barnes, J., 1996. Solar disinfection of drinking water and diarrhoea in Maasai children: a controlled field trial. *Lancet* 348 (9043), 1695–1697.
- Conroy, R.M., Meegan, M.E., Joyce, T., McGuigan, K., Barnes, J., 2001. Solar disinfection of drinking water protects against cholera in children under 6 years of age. *Archives of Disease in Childhood* 85 (4), 293–295.
- Cooper, I., Goodson, A., & O'Brien, A. (1998). Specific migration testing with alternative fatty food simulants. *Food Additives and Contaminants*, 15(1), 72–78.
- Criado, M.V., Fernandez Pinto, V.E., Badessari, A., Cabral, D., 2005. Conditions that regulate the growth of moulds inoculated into bottled mineral water. *International Journal of Food Microbiology* 99 (3), 343–349.
- Dalgaard, M., Hass, U., Vinggaard, A.M., Jarfelt, K., Lam, H.R., Sorensen, I.K., Sommer, H.M., Ladefoged, O., 2003. Di-(2-ethyl hexyl)adipate (DEHA) induced toxicity but not antiandrogenic effects in pre-and postnatally exposed Wistar rats. *Reproductive Toxicology* 17, 163–170.
- D'Antuono, A., Dall'Orto, V.C., Balbo, A.L., Sobral, S., Rezzano, I., 2001. Determination of bisphenol A in food-simulating liquids using LCED with a chemically modified electrode. *J. Agric. Food Chem.* 49, 1098–1101.
- Degen, G.H., Bolt, H.M., 2000. Endocrine disruptors: uptake on xenoestrogens. *Int. Arch. Occup. Environ. Health* 73, 433–441.
- Deisinger, P.J., Perry, L.G., Guest, D., 1998. In vivo percutaneous absorption of [14C]DEHP from [14C]DEHP-plasticized polyvinyl chloride film in male Fischer 344 rats. *Food and Chemical Toxicology* (36), 521–527.
- Demas J.N., B.A. DeGraff, P.B. Coleman, *Anal. Chem.* 71 (1999) 793A.
- Doğan C. Gıda ile temas eden malzemeler, ambalajlar. *Bilim ve Teknik Dergisi*, s.56, sayı 501, 2009.
- El-Adawy, T.A., Mansour, E.H., 2000. Nutritional and physicochemical evaluations of tahina (sesame butter) prepared from heat-treated sesame seeds. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 80, 2005– 2011.
- Fankhauser-Noti, A., Fiselier, K., Biedermann-Brem, S., & Grob, K. (2005a). Epoxidized Soy Bean Oil (ESBO) migrating from the gaskets of lids into food packed in glass jars: Analysis by on-line liquid chromatography-gas chromatography (LC-GC). *Journal of Chromatography A*, 1082, 214–219.
- Fankhauser-Noti, A., Fiselier, K., Biedermann, S., Biedermann, M., Grob, K., Armellini, F., et al. (2005b). Epoxidized Soy Bean Oil (ESBO) migrating from the gaskets of lids

- into food packed in glass jars. *European Food Research & Technology*, 221, 416–422.
- Fankhauser-Noti, A., Biedermann-Brem, S., & Grob, K. (2006). PVC plasticizers/additives migrating from the gaskets of metal closures into oily food: Swiss market survey June 2005. *European Food Research Technology*, 223, 447-453.
- Fankhauser-Noti, A., & Grob, K. (2006b). Migration of plasticizers from plastisol gaskets of lids for glass jars into oily foods: gasket material in food contact, proportion of plasticizer migrating into food, testing by simulation. *Trends in Food Science & Technology*, 17, 105-112.
- Fankhauser-Noti ve Grob K. 2006c. Migration of plasticizers from PVC gaskets of lids for glass jars into oily foods: Amount of gasket material in contact, proportion of plasticizer migrating into food and compliance testing by simulation. *Trends in Food Science and Technology* 17 (105-112).
- FDA Food and Drug Administration (U.S.). 2002. PVC devices containing plasticizer DEHP [FDA public health notification]. 2002 July 12. Washington, D.C.: FDA.
- Feigenbaum, A, Dole, P., Aucejo, S., Dainelli, D., de la Cruz Garcia, C., Hankemeier, T., et al. (2005). Functional Barriers: properties and evaluation. *Food Additives and Contaminants*, 22, 956–967.
- Feigenbaum, A., Scholler, D., Bouquant, J., Brigot, G., Ferrier, D., Franz, R., et al. (2002). Safety and quality of food contact materials. Part 1: Evaluation of analytical strategies to introduce migration testing into good manufacturing practice. *Food Additives and Contaminants*, 19(2), 184–201.
- Fernández Q., E. J., Pérez Lamela, C., & Simal Gándara, J. (2003). Analytical methods for food-contact material additives in olive oil simulant at sub-mg Kg⁻¹ level. *Food Additives and Contaminants*, 20(7), 678–683.
- Franz, R. (2005). Migration modelling from food-contact plastics into foodstuffs as new tool for consumer exposure estimation. *Food Additives and Contaminants*, 22(10), 920–937.
- Franz, R., Mauer, A., Welle, F., 2004. European survey on postconsumer poly(ethylene terephthalate) (PET) materials to determine contamination levels and maximum consumer exposure from food packages made from recycled PET. *Food Additives and Contaminants* 21 (3), 265–286.
- Gaafar, M.R., 2007. Effect of solar disinfection on viability of intestinal protozoa in drinking water. *Journal of the Egyptian Society of Parasitology* 37 (1), 65–86.
- Giam, C.S., Wong, M.K., 1987. Plasticizers in food. *Journal of Food Protection* 50 (9), 769–782.
- Golan E, Krissoff B, Kuchler F, Calvin L, Nelson K, Price G. 2004. Traceability in the U.S. food supply: economic theory and industry studies. Agricultural economic report nr 830. Washington, DC: Economic Research Service, U.S. Dept. of Agriculture. 48 p.
- Goodson, A., Summerfield, W., Cooper, I., 2002. Survey of bisphenol A and bisphenol F in canned foods. *Food Addit. Contam.* 19, 796–802.
- Goulas, A.E., Anifantaki, K.I., Kolioulis, D.G., Kontominas, M.G., 2000. Migration of di-(2-ethylhexyl) adipate plasticizer from food-grade polyvinylchloride film into hard and soft cheeses. *Journal of Dairy Science* 83, 1712–1718.
- Goulas, A.E., Kontominas, M.G., 1996. Migration of dioctyladipate plasticizer from food-grade PVC film into chicken meat products: effect of c-radiation. *Zeitschrift fur Lebensmittel Untersuchug Forschung* 202, 250–255.
- Goulas, A.E., Riganakos, K.A., Kontominas, M.G., 2004. Effect of electron beam and gamma radiation on the migration of plasticizers from flexible food packaging materials into foods and food simulants. In: Komolprasert, V., Morehouse, K.M. (Eds.), ACS

- Symposium. Series No. 875, Irradiation of food and packaging: recent developments. ACS, Washington, DC, pp. 290–304.
- Gray, L.E., Ostby, J., Furr, J., Price, M., Veeramachaneni, D.N.R., Parks, L., 2000. Perinatal exposure to the phthalates DEHP, BBP and DINP, but not DEP, DMP, or DOTP, alters sexual differentiation of the male rat. *Toxicological Sciences* 58 (2), 350–365.
- Grob, K., Biedermann, M., Artho, A., & Egli, J. (1991). Food contamination by hydrocarbons from packaging materials determined by coupled LC-GC. *Zeitschrift für Lebensmittel Untersuchung und Forschung*, 193, 213–219.
- Fellows P, Axtell B. 2002. Packaging materials. In: Fellows P, Axtell B, editors. *Appropriate food packaging: materials and methods for small businesses*. Essex, U.K.: ITDG Publishing. p 25–77.
- Floros, J.D., Dock, L.L., Han, J.H. 1997. Active packaging technologies and applications. *Food Cosmetics and Drug Packaging*. 20, 10-17.
- Hamdani, M., Feigenbaum, A., 1996. Migration from plasticized poly(vinyl chloride) into fatty media: importance of stimulant selectivity for the choice of volatile fatty simulants. *Food Additives and Contaminants* 13 (6), 717–729.
- Heaselgrave, W., Patel, N., Kehoe, S.C., Kilvington, S., McGuigan, K.G., 2006. Solar disinfection of poliovirus and *Acanthamoeba polyphaga* cysts in water – a laboratory study using simulated sunlight. *Letters in Applied Microbiology* 43 (2), 125–130.
- Heckman J (2005), 'Food Packaging Regulation in the United States and the European Union', *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 42, 96–122.
- Highland, H.A.(1978) Insect resistance of food packages. *J.Food Proc. And Pres.*2,123.
- Horie, M., Yoshida, T., Ishii, R., Kobayashi, S., Nakazawa, H., 1999. Determination of bisphenol A in canned drinks by LC/MS. *Bunseki Kagaku* 48, 579–587 (in Japanese).
- Howdeshell, K.L., Rider, C.V., Wilson, V.S., Gray, L.E., 2008. Mechanisms of action of phthalate esters, individually and in combination, to induce abnormal reproductive development in male laboratory rats. *Environ. Res.* 108, 168–176.
- Iliia Rodushkina, Astrid Magnusson. 2005. Aluminium migration to orange juice in laminated paperboard packages. *Journal of Food Composition and Analysis* 18 (365–374).
- Inoue, K., Kawaguchi, M., Funakoshi, Y., Nakazawa, Y., 2003. Size exclusion flow extraction of bisphenol A in human urine for liquid chromatography–mass spectrometry. *J. Chromatogr. B* 798, 17–23.
- Jayakrishnan, A., Sunny, M.C., 1996. Phase transfer catalysed surface modification of plasticized poly(vinyl chloride) in aqueous media to retard plasticizer migration. *Polymer* 37 (23), 5213–5218.
- Jeong-Hun Kang, Fusao Kondo, Yoshiki Katayama. 2006. Human exposure to bisphenol A. *Toxicology* 226 (79–89).
- Jie Lu, Jing Xiao, Da-Jin Yang, Zhu-Tian Wang, Ding-Guo Jiang, Cong-Rong Fang, And Jie Yang 2009. Study on Migration of Melamine from Food Packaging Materials on Markets *Biomedical And Environmental Sciences* 22 (104-108).
- Joyce, T.M., McGuigan, K.G., Elmore-Meegan, M., Conroy, R.M., 1996. Inactivation of fecal bacteria in drinking water by solar heating. *Applied and Environmental Microbiology* 62 (2), 399–402.
- Kamrin, M.A., 2004. Bisphenol A: a scientific evaluation. *Medscape Gen. Med.* 6, 7.
- Kang, J.H., Kito, K., Kondo, F., 2003. Factors influencing the migration of bisphenol A from cans. *J. Food Prot.* 66, 1444–1447.
- Kang, J.H., Kondo, F., 2002c. Determination of bisphenol A in canned pet foods. *Res. Vet. Sci.* 73, 177–182.
- Katan, L.L. 1996. *Migration From Food Contact Materials*, Published by Blackie Academic & Professional, an imprint of Chapman & Hall, London.

- Kawaguchi, M., Sakui, N., Okanouchi, N., Ito, R., Saito, K., Izumi, S., Makino, T., Nakazawa, H., 2005. Stir bar sorptive extraction with in situ derivatization and thermal desorption-gas chromatography–mass spectrometry for measurement of phenolic xenoestrogens in human urine samples. *J. Chromatogr. B* 820, 49–57.
- Kawamura, Y., Inoue, K., Nakazawa, H., Yamada, T., Maitari, T., 2001. Cause of bisphenol A migration from cans for drinks and assessment of improved cans. *J. Food Hyg. Soc. Jpn.* 42, 13–17 (in Japanese).
- Kawamura, Y., Sano, H., Yamada, T., 1999. Migration of bisphenol A from can coatings to drinks. *J. Food Hyg. Soc. Jpn.* 40, 158–165 (in Japanese).
- Kayali, N., Tamayo, F.G., Polo-Díez, L.M., 2006. Determination of diethylhexyl phthalate in water by solid phase microextraction coupled to high performance liquid chromatography. *Talanta* 69 (5), 1095–1099.
- Kehoe, S.C., Barer, M.R., Devlin, L.O., McGuigan, K.G., 2004. Batch process solar disinfection is an efficient means of disinfecting drinking water contaminated with *Shigella dysenteriae* type I. *Letters in Applied Microbiology* 38 (5), 410–414.
- Kirwan MJ. 2003. Paper and paperboard packaging. In: Coles R, McDowell D, Kirwan MJ, editors. *Food packaging technology*. London, U.K.: Blackwell Publishing, CRC Press. p 241–81.
- Kirwan MJ, Strawbridge JW. 2003. Plastics in food packaging. In: Coles R, McDowell D, Kirwan MJ, editors. *Food packaging technology*. London, U.K.: Blackwell Publishing, CRC Press. p 174–240.
- Lake, B.G., Price, R.J., Cunninghame, M.E., Walters, D.G., 1997. Comparison of the effects of di-(2-ethylhexyl) adipate on hepatic peroxisome proliferation and cell replication in the rat and mouse. *Toxicology* 123, 217–226.
- Lakshmi, S., Jayakrishnan, A., 1998. Photocross-linking of dithiocarbamate- substituted PVC reduces plasticizer migration. *Polymer* 39 (1), 151–157.
- Lau OW, Wong SK. 2000. Contamination in food from packaging materials. *J Chrom. A* 882(1–2):255–70.
- Lilya, D., 2001. Analysis and risk assessment of organic chemical migration from reused PET plastic bottles. M.Sc. thesis, College of Graduate Studies, University of Idaho, Moscow.
- Liu, Z., Wolff, M.S., Moline, J., 2005. Analysis of environmental biomarkers in urine using an electrochemical detector. *J. Chromatogr. B* 819, 155–159.
- Lopez-Rubio A, Almenar E, Hernandez-Munoz P, Lagaron JM, Catala R, Gavara R. 2004. Overview of active polymer-based packaging technologies for food application. *Food Rev Int* 20(4):357–87.
- Malin, J.D.(1980) Metal containers and closures. In; S.J. Palling (ed.) *Developments in food packaging*, Vol.1. Applied Science, London, pp.1-26
- Markey, C.M., Luque, E.H., Munoz De Toro, M., Sonnenschein, C., Soto, A.M., 2001. In utero exposure to bisphenol A alters the development and tissue organization of the mouse mammary gland. *Biol. Reprod.* 65, 1123–1215.
- Markey, C.M., Wadia, P.R., Rubin, B.S., Sonnenschein, C., Soto, A.M., 2005. Long-term effects of fetal exposure to low doses of the xenoestrogen bisphenol-A in the female mouse genital tract. *Biol. Reprod.* 72, 1344–1351.
- Matsumoto, A., Kunugita, N., Kitagawa, K., Isse, T., Oyama, T., Foureman, G.L., Morita, M., Kawamoto, T., 2003. Bisphenol A levels in human urine. *Environ. Health Perspect.* 111, 101–104.
- Maurus Biedermann, Katell Fiselier and Koni Grob. 2008. Testing migration from the PVC gaskets in metal closures into oily foods. *Trends in Food Science & Technology* 19 (145-155).

- McGuigan, K.G., Joyce, T.M., Conroy, R.M., Gillespie, J.B., Elmore- Meegan, M., 1998. Solar disinfection of drinking water contained in transparent plastic bottles: characterizing the bacterial inactivation process. *Journal of Applied Microbiology* 84 (6), 1138–1148.
- McGuigan, K.G., Méndez-Hermida, F., Castro-Hermida, J.A., Ares- Mazás, E., Kehoe, S.C., Boyle, M., Sichel, C., Fernández- Ibáñez, P., Meyer, B.P., Ramalingham, S., Meyer, E.A., 2006. Batch solar disinfection (SODIS) inactivates oocysts of *Cryptosporidium parvum* and cysts of *Giardia muris* in drinking water. *Journal of Applied Microbiology* 101 (2), 453–463.
- McKown C. 2000. Containers. In: *Coatings on glass-technology roadmap workshop*. 2000 Jan 18–19. Livermore, Calif: Sandia National Laboratories report. p 8–10.
- Méndez-Hermida, F., Castro-Hermida, J.A., Ares-Mazás, E., Kehoe, S.C., McGuigan, K.G., 2005. Effect of batch-process solar disinfection on survival of *Cryptosporidium parvum* oocysts in drinking water. *Applied and Environmental Microbiology* 71 (3), 1653–1654.
- Miles DC, Briston JH. 1965. *Polymer technology*. New York: Chemical Publishing Co. Inc. 444 p.
- Miyakoda, H., Tabata, M., Onodera, S., Takeda, K., 1999. Passage of bisphenol A into the fetus of the pregnant rat. *J. Health Sci.* 45, 318–323.
- Miyakoda, H., Tabata, M., Onodera, S., Tadedo, K., 2000. Comparison of conjugative activity, conversion of bisphenol A to bisphenol A glucuronide, in fetal and mature male rat. *J. Health Sci.* 46, 269–274.
- Montuori, P., Jover, E., Morgantini, M., Bayona, J.M., Triassi, M., 2008. Assessing human exposure to phthalic acid and phthalate esters from mineral water stored in polyethylene terephthalate and glass bottles. *Food Additives and Contaminants* 25 (4), 511–518.
- Moore, C.J., 2008. Synthetic polymers in the marine environment: A rapidly increasing, long term threat. *Environ. Res.* 108, 131–139.
- Munguía-López, E.M., Gerardo-Lugo, S., Peralta, E., Bolumen, S., Soto-Valdez, H., 2005. Migration of bisphenol A (BPA) from can coatings into a fatty-food simulant and tuna fish. *Food Addit. Contam.* 22, 892–898.
- Munguia-López, E.M., Soto-Valdez, H., 2001. Effect of heat processing and storage time on migration of bisphenol A (BPA) and bisphenol A-diglycidyl ether (BADGE) to aqueous food stimulant from Mexican can coatings. *J. Agric. Food Chem.* 49, 3666–3671.
- Mutsuga, M., Kawamura, Y., Sugita-Konishi, Y., Hara-Kudo, Y., Takatori, K., Tanamoto, K., 2006. Migration of formaldehyde and acetaldehyde into mineral water in polyethylene terephthalate (PET) bottles. *Food Additives and Contaminants* 23 (2), 212–218.
- Nawrocki, J., Dabrowska, A., Borcz, A., 2002. Investigation of carbonyl compounds in bottled waters from Poland. *Water Research* 36 (19), 4893–4901.
- Nerin, C., Gancedo, P., Cacho, J., 1992. Determination of Bis(2- ethylhexyl) adipate in food products. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 40, 1833–1835.
- Oriol-Hemmerlin, C., Pham, Q.T., 2000. Poly 1,3-butylene adipate Reoplex as high molecular weight plasticizer for PVC-based cling films-microstructure and number-average molecular weight studied by ¹H and ¹³C NMR. *Polymer* 41, 4401–4407.
- Page B, Edwards M, May N. 2003. Metal cans. In: Coles R, McDowell D, Kirwan MJ, editors. *Food packaging technology*. London, U.K.: Blackwell Publishing, CRC Press. p 121–51.

- Paine, F.A. (1991) *The Packaging User's Handbook*. Blackie Academic & Professional, London.
- Palanza, P., Gioiosa, L., vom Saal, F.S., Parmigiani, S., 2008. Effects of developmental exposure to BPA on brain and behavior in mice. *Environ. Res.* 108, 150–157.
- Pascat B. (1986) Study of some factors affecting permeability. In: M. Mathlouthi (ed.). *Food Packaging and Preservation*. Elsevier (Applied Science, Barking Essex: pp. 7-24
- Peñalver, A., Pocurull, E., Borrull, F., Marcé, R.M., 2000. Determination of phthalate esters in water samples by solid phase microextraction and gas chromatography with mass spectrometric detection. *Journal of Chromatography A* 872 (1–2), 191–201.
- Petersen, J.H., Breindahl, T., 1998. Specific migration of di-(2-ethylhexyl) adipate (DEHA) from plasticized PVC film: results from an enforcement campaign. *Food Additives and Contaminants* 15 (5), 600–608.
- Petersen, J.H., Naamansen, E.T., Nielsen, P.A., 1995. PVC cling film in contact with cheese: health aspects related to global and specific migration of DEHA. *Food Additives and Contaminants* 12, 245–253.
- Philo, M.R., Jickells, S.M., Damant, A.P., Castle, L., 1994. Stability of plastic monomers in food-simulating liquids under European Union migration test conditions. *J. Agric. Food Chem.* 42, 1497–1501.
- Pringer, O. G., 1993. *Verpackungen für Lebensmittel*. VCH Verlag. Weinheim, s. 403.
- Pringer, O. G. (1994). Evaluation of plastics for food packaging. *Food Additives and Contaminants*, 11(2), 221–230.
- Richter, C.A., Birnbaum, L.S., Farabollini, F., Newbold, R.R., Rubin, B.S., Talsness, C.E., Vandenberg, J.G., Walser-Kuntz, D.R., vom Saal, F.S., 2007. In vivo effects of bisphenol A in laboratory rodent studies. *Reprod. Toxicol.* 24, 199–224.
- Riquet, A. M., Wolff, N., Laoubi, S., Vergnaud, J. M., & Feigenbaum, A. (1998). Food and packaging interactions: determination of the kinetic parameters of olive oil diffusion in polypropylene using concentration profiles. *Food Additives and Contaminants*, 15(6), 690–700.
- Robertson, G.L., 1993. In: Hughes, H.A. (Ed.), *Food packaging: principles and practice*. Marcel Dekker Inc., New York.
- Robertson, G.L., 2006. Active and Intelligent Packaging, In *Food Packaging Principles and Practice*, Robertson, G.L., Ed., CRC Taylor and Francis, New York, pp. 285-313.
- Rose, A., Roy, S., Abraham, V., Holmgren, G., George, K., Balraj, V., Abraham, S., Muliyl, J., Joseph, A., Kang, G., 2006. Solar disinfection of water for diarrhoeal prevention in southern India. *Archives of Disease in Childhood* 91 (2), 139–141.
- Sacharow S., Griffin Jr. RC. 1980. The evolution of food packaging. In: Sacharow S, Griffin Jr. RC, editors. *Principles of food packaging*. 2nd ed. Westport, Conn.: AVI Publishing Co. Inc. p 1–61.
- Sanches Silva A, J.M. Cruz Freire, R. Sendón García, R. Franz, P. Paseiro Losada 2007. Time-temperature study of the kinetics of migration of DPBD from plastics into chocolate, chocolate spread and margarine. *Food Research International* 40 (679–686).
- Sanches Silva, J.M. Cruz Freire, R. Franz, P. Paseiro Losada 2008. Time-temperature study of the kinetics of migration of diphenylbutadiene from polyethylene films into aqueous foodstuffs. *Food Research International* 41 (138–144).
- Schönfelder, G., Wittfoht, W., Hopp, H., Talsness, C.E., Paul, M., Chahoud, I., 2002. Parent bisphenol A accumulation in the maternal-fetal-placental unit. *Environ. Health Perspect.* 110, A703–A707.

- Schechter, A., Johnson-Welch, S., Tung, K.C., Harris, T.R., Papke, O., Rosen, R., 2007. Polybrominated diphenyl ether (PBDE) levels in livers of US human fetuses and newborns. *J. Toxicol. Environ. Health A* 70, 1–6.
- Schechter, A., Papke, O., Harris, T.R., Tung, K.C., Musumba, A., Olson, J., Birnbaum, L., 2006. Polybrominated diphenyl ether (PBDE) levels in an expanded market basket survey of US food and estimated PBDE dietary intake by age and sex. *Environ. Health Perspect.* 114, 1515–1520.
- Seo, K.W., Kim, K.B., Kim, Y.J., Choi, J.Y., Lee, K.T., Choi, K.S., 2004. Comparison of oxidative stress and changes of xenobiotic metabolizing enzymes induced by phthalates in rats. *Food and Chemical Toxicology* 42, 107–114.
- Serôdio, P., Nogueira, J.M.F., 2006. Considerations on ultra-trace analysis of phthalates in drinking water. *Water Research* 40 (13), 2572–2582.
- Shea KM. 2003. Pediatric exposure and potential toxicity of phthalate plasticizers. *Pediatrics* 111(6):1467–74.
- Shotyk, W., Krachler, M., 2007. Contamination of bottled waters with antimony leaching from polyethylene terephthalate (PET) increases upon storage. *Environmental Science and Technology* 41 (5), 1560–1563.
- Silva, M.J., Barr, D.B., Reidy, J.A., Malek, N.A., Hodge, C.C., Caudill, S.P., Brock, J.W., Needham, L.L., Calafat, A.M., 2004. Urinary levels of seven phthalate metabolites in the US population from the national health and nutrition examination survey (NHANES) 1999–2000. *Environ. Health Perspect.* 112, 331–338.
- Sipiläinen-Malm, T., Latva-Kala, K., Tikkanen, L., Suihko, M. L., & Skyttä, E. (1997). Purity of recycled fibre-based materials. *Food Additives and Contaminants*, 14, 695–703.
- Smith, R.J., Kehoe, S.C., McGuigan, K.G., Barer, M.R., 2000. Effects of simulated solar disinfection of water on infectivity of *Salmonella typhimurium*. *Letters in Applied Microbiology* 31 (4), 284–288.
- Sommer, B., Mariño, A., Solarte, Y., Salas, M.L., Dierolf, C., Valiente, C., Mora, D., Rechsteiner, R., Setter, P., Wirojanagud, W., Ajarmeh, H., Al-Hassan, A., Wegelin, M., 1997. SODIS – an emerging water treatment process. *Journal of Water Supply: Research and Technology. Aqua* 46 (3), 127–137.
- Soroka W. 1999. Paper and paperboard. In: EmblemA, Emblem H, editors. *Fundamentals of packaging technology*. 2nd ed. Herndon, Va.: Inst. of Packaging Professionals. p 95–112.
- Stoffers, N. H., Stömer, A., Brandley, E. L., Brandsch, R., Cooper, I., Linssen, J. P. H., et al. (2004). Feasibility study for the development of certified reference materials for specific migration testing. Part 1: Initial migrant concentration and specific migration. *Food Additives and Contaminants*, 21(12), 1203–1216.
- Swan, S.H., 2008. Environmental phthalate exposure in relation to reproductive outcomes and other health endpoints in humans. *Environ. Res.* 108, 177–184.
- Takahashi, O., Oishi, S., 2000. Disposition of orally administered 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propane (bisphenol A) in pregnant rats and the placental transfer to fetuses. *Environ. Health Perspect.* 108, 931–935.
- Takao, Y., Lee, H.C., Ishibashi, Y., Kohra, S., Tominaga, N., Arizono, K., 1999. Fast screening method for bisphenol A in environmental water and in food by solid-phase microextraction (SPEM). *J. Health Sci.* 45, 39.
- Talsness, C.E., 2008. Overview of toxicological aspects of polybrominated diphenyl ethers: a flame retardant additive in several consumer products. *Environ. Res.* 108, 158–167.
- Thomson, B.M., Grounds, P.R., 2005. Bisphenol A in canned foods in New Zealand: an exposure assessment. *Food Addit. Contam.* 22, 65–72.

- Tice, P. A., & Offen, C. P. (1994). Odors and taints from paperboard food packaging. *Tappi Journal*, 77, 149–154.
- Till, D.E., Reid, R.C., Schwartz, P.S., Sidman, K.R., Valentine, J.R., Whelan, R.H., 1982. Plasticizer migration from polyvinyl chloride film to solvents and foods. *Food and Chemical Toxicology* 20, 95–104.
- Tran C.L, Donaldson K, Stone V, Fernandez T, Ford A, Christofi N, Syres J.G, Steiner M, Hurley J.F, Aitken R.J and Seaton A (2005) A scoping study to identify hazard data needs for addressing the risks presented by nanoparticles and Nanotubes; DEFRA Research Report.
- Triantafyllou V.I., K. Akrida-Demertzi, P.G. Demertzis 2007. A study on the migration of organic pollutants from recycled paperboard packaging materials to solid food matrices. *Food Chemistry* 101 (1759–1768).
- 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.
- Tsumura, Y., Ishimitsu, S., Kaihara, A., Yoshii, K., Tonogai, Y., 2002. Phthalates, adipates, citrate and some other plasticizers detected in Japanese retail foods: a survey. *Journal of Health Science* 48, 493–502.
- Üçüncü M. 2000. Gıdaların ambalajlanması, Ege Üniversitesi, Bornova, İzmir.
- Vinggaard, A. M., Korner, W., Lund, K. H., Bolz, U., & Petersen, J. H. (2000). Identification and quantification of estrogenic compounds in recycled and virgin paper for household use as determined by an in vitro yeast estrogen screen and chemical analysis. *Chemical Research in Toxicology*, 13, 1214–1222.
- vom Saal, F.S., Akingbemi, B.T., Belcher, S.M., Birnbaum, L.S., Crain, D.A., Eriksen, M., Farabollini, F., Guillette Jr., L.J., Hauser, R., Heindel, J.J., Ho, S.M., Hunt, P.A., Iguchi, T., Jobling, S., Kanno, J., Keri, R.A., Knudsen, K.E., Laufer, H., Leblanc, G.A., Marcus, M., McLachlan, J.A., Myers, J.P., Nadal, A., Newbold, R.R., Olea, N., Prins, G.S., Richter, C.A., Rubin, B.S., Sonnenschein, C., Soto, A.M., Talsness, C.E., Vandenberg, J.G., Vandenberg, L.N., Walser-Kuntz, D.R., Watson, C.S., Welshons, W.V., Wetherill, Y., Zoeller, R.T., 2007. Chapel Hill bisphenol A expert panel consensus statement: integration of mechanisms, effects in animals and potential to impact human health at current levels of exposure. *Reprod. Toxicol.* 24, 131–138.
- vom Saal, F.S., Cooke, P.S., Buchanan, D.L., Palanza, P., Thayer, K.A., Nagel, S.C., Parmigiani, S., Welshons, W.V., 1998. A physiologically based approach to the study of bisphenol A and other estrogenic chemicals on the size of reproductive organs, daily sperm production, and behavior. *Toxicol. Ind. Health* 14, 239–260.
- vom Saal FS, Hughes C. 2005. An extensive new literature concerning low-dose effects of bisphenol A shows the need for a new risk assessment. *Environ Health Perspect* 113(8): 926– 33.
- vom Saal, F.S., Welshons, W.V., 2006. Large effects from small exposures. II. The importance of positive controls in low-dose research on bisphenol A. *Environ. Res.* 100, 50–76.
- Wang, F.C.-Y., 2000. Polymer additive pyrolysis-gas chromatography. I. Plasticizers. *Journal of Chromatography A* 883, 199–210.
- Watson D.H., M.N. Meah, *Chemical Migration from Food Packaging*. Food Science Reviews of the Ministry of Agriculture, Fisheries and Food, Ellis Horwood, London, UK, 1993.
- Wegelin, M., Canonica, S., Alder, A.C., Marazuela, D., Suter, M.J.-F., Bucheli, T.D., Haefliger, O.P., Zenobi, R., McGuigan, K.G., Kelly, M.T., Ibrahim, P., Larroque, M., 2001. Does sunlight change the material and content of polyethylene

- terephthalate (PET) bottles? *Journal of Water Supply: Research and Technology. Aqua* 50 (3), 125–133.
- Wegelin, M., Canonica, S., Mechsner, K., Fleischmann, T., Pesaro, F., Metzler, A., 1994. Solar water disinfection: scope of the process and analysis of radiation experiments. *Journal of Water Supply: Research and Technology. Aqua* 43 (4), 154–169.
- Westerhoff, P., Prapaipong, P., Shock, E., Hillaireau, A., 2008. Antimony leaching from polyethylene terephthalate (PET) plastic used for bottled drinking water. *Water Research* 42, 551–556.
- Yang, M., Kim, S.Y., Lee, S.M., Chang, S.S., Kawamoto, T., Jang, J.Y., Ahn, Y.O., 2003. Biological monitoring of bisphenol A in a Korean population. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 44, 546–551.
- Yoshida, T., Horie, M., Hoshino, Y., Nakazawa, H., 2001. Determination of bisphenol A in canned vegetables and fruit by high performance liquid chromatography. *Food Addit. Contam.* 18, 69–75.
- Ziegleder, G. (2001). Odorous compounds in paperboard as influenced by recycled material and storage. *Packaging Technology and Science*, 14, 131–136.

ÖZGEÇMİŞ

31 Mayıs 1984 tarihinde Iğdır'da doğdu. Lise öğrenimini 2002 yılında Çapa Anadolu Öğretmen Lisesi'nde tamamladı. Lisans öğrenim hayatına 2002 yılında Trakya Üniversitesi Gıda Mühendisliği Bölümü'nde başladı, 2006 yılında mezun oldu. Aynı yıl Çatalca'da metal gıda kapakları üreten bir firma olan Konbaş Ambalaj San. A.Ş. de gıda mühendisi olarak iş hayatına ve Namık Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans öğrenimine başladı.

TEŞEKKÜR

Lisans ve Yüksek lisans öğrenimim süresince bilgi ve deneyimlerini paylaşarak bizleri eğiten değerli hocalarımla her birine, tez çalışmamın her aşamasındaki yardım ve özverisinden dolayı danışmanım Sayın Prof.Dr. Orhan DAĞLIOĞLU'na gönülden şükranlarımı sunarım.

Araştırmamın veri toplama aşamasında yardımlarını esirgemeyerek bana destek olan değerli dostlarım Gülnaz ÇELİKYURT, Nazan TOKATLI ve Mehmet ÇELİKTAŞ'a, iş arkadaşlarım Ekrem YAMANYAR, Enis KAPLAN ve Murat BALTACI'ya özel teşekkürü bir borç bilirim.

Son olarak; hayatım boyunca maddi manevi desteklerini esirgemeyen varlıklarını ve güvenlerini üzerimde hissetmekten her daim gurur duyduğum ve örnek aldığım çok sevgili aileme saygı ve şükranlarımı sunarım. Çalışmamı, emeklerinin karşılığı olarak, beni büyüten annem İstifa ÇİNİBULAK ve babam Ali ÇİNİBULAK'a, ilgi ve sevgilerini hiç eksik etmeyen kardeşlerim Çağlar ve Oğuzhan ÇİNİBULAK'a ithaf ediyorum.