



**POLİSTİREN TABAKLARDAN GIDAYA GEÇEN
TOPLAM MİGRASYON DEĞERLERİNİN
BELİRLENMESİ**

Merve AYDIN BAKŞI



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

**POLİSTİREN TABAKLARDAN GIDAYA GEÇEN TOPLAM MİGRASYON
DEĞERLERİNİN BELİRLENMESİ**

Merve AYDIN BAKŞI

Prof. Dr. Duygu GÖÇMEN
(Danışman)

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**BURSA-2015
Her Hakkı Saklıdır**

TEZ ONAYI

Merve AYDIN BAKŞI tarafından hazırlanan “**Polistiren Tabaklardan Gıdaya Geçen Toplam Migrasyon Değerlerinin Belirlenmesi**” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından oy birliği/oy çokluğu ile Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı’nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. Duygu GÖÇMEN

İmza

Başkan: Prof. Dr. Duygu GÖÇMEN

Uludağ Üniversitesi

Ziraat Fakültesi

Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

İmza

Üye: Doç. Dr. Yasemin ŞAHAN

Uludağ Üniversitesi

Ziraat Fakültesi

Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

İmza

Üye: Doç. Dr. Elif TÜMAY ÖZER

Uludağ Üniversitesi

Fen Edebiyat Fakültesi

Analitik Kimya Anabilim Dalı

İmza

Yukarıdaki sonucu onaylarım

Prof. Dr. Ali Osman DEMİR

Enstitü Müdürü

16/02/2015

U.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- başkalarının eserlerinden yararlanması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

16/02/2015

İmza

Merve AYDIN BAKŞI

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

POLİSTİREN TABAKLARDAN GIDAYA GEÇEN TOPLAM MİGRASYON DEĞERLERİNİN BELİRLENMESİ

Merve AYDIN BAKŞI

Uludağ Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Duygu GÖÇMEN

Bu tez kapsamında, gıda ile temas eden malzeme olarak oldukça yaygın kullanılan, tek kullanımlık polistiren (plastik) tabakların gıda ile aralarındaki kimyasal etkileşimlerden biri olan migrasyon potansiyelleri araştırılmıştır. Bu amaçla piyasadan temin edilen 10 ayrı firmaya ait 5 renksiz, 5 renkli polistiren tabaklar, 3 farklı gıda benzeri (simulanti) ile (Benzer A: %10 EtOH, Benzer B: %3 HOAc; Benzer D3: %95 EtOH) muamele edilmiştir. Elde edilen değerler, $10\text{mg}/\text{dm}^2$ olan toplam migrasyon üst limit değeri ile karşılaştırılmış ve örneklerin toplam migrasyon açısından uygun olup olmadığı belirlenmiştir. Ayrıca, migrasyon öncesi FTIR spektrometresi ile eşleştirme oranları tespit edilmiş ve yapı tanımlamaları yapılmıştır. Migrasyon sonrası da FTIR analizi tekrarlanmış ve migrasyonlar sonucunda yapıda meydana gelen değişimler, eşleştirme oranlarındaki değişimlere göre tespit edilmiştir. Benzer A ve Benzer D3 ile yapılan migrasyon testlerinde, örneklerin migrasyon değerleri, yasal sınırın altında bulunmuştur. B1, B3, R1M, R1S ve R2Y kodlu tabakların, Benzer B ile yapılan migrasyon testleri, asitli gıdalara yüksek migrasyon gösterdiklerini ortaya koymuştur. Migrasyon öncesi FTIR analizi sonucunda, tüm tabakların yapı eşleştirme oranları %80'nin üstünde tespit edilmiş ve "*polistiren*" olarak tanımlanmıştır. Ancak, Benzer B migrasyonu sonrası FTIR yapı tayininde, B1, B3, R1M, R1S ve R2Y kodlu tabakların eşleştirme oranları %60'ın altında bulunduğundan, şüpheli olarak değerlendirilmiş ve yapı değişimi riski taşımaları nedeniyle, bu polistiren tabakların, yüksek sıcaklıklarda, asitli gıdalarla temasının uygun olmadığı sonucuna varılmıştır.

Anahtar Kelimeler: migrasyon, plastik, polistiren, FTIR

2015, viii + 71 sayfa

ABSTRACT
MSc Thesis

DETERMINATION OF TOTAL MIGRATION VALUE FROM POLYSTYRENE
PLATES

Merve AYDIN BAKŞI

Uludağ University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Food Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Duygu GÖÇMEN

In this thesis, as the most widely used materials in contact with food, disposable polystyrene (plastic) plates and their potential migration which is one of the chemical interactions with the food were investigated. For this purpose, samples of plates readily available from Bursa grocery market produced by 10 different companies--5 of colorless, 5 of colored polystyrene plates--were treated with three different simulants (A:10% EtOH, B:3% HOAc, D3:95% EtOH). Total migration values of the samples were compared with the limited value (10 mg/dm²) in the legal regulations and suitability of disposable polystyrene (plastic) plates to legal regulations were determined. Besides, the matching rates were determined with FTIR spectrometer before migration tests and structure definitions were made according to matching rates of them. After migration tests, FTIR analysis were repeated and the changes formed in structure of plates were determined according to the changes in the matching rates of them. In the results of migration tests made with simulant A and simulant D3, migration values of the samples were below the legal regulation limits. In the migration test made with simulant B, the plates as coded with B1, B3, R1M, R1S and R2Y had high migration values to acidic foods. In the results of FTIR analysis before migration tests, matching rates of all plates were above the level of 80% and all of them were identified as polystyrene. However, after migrations made with simulant B, matching rates of the plates as coded with B1, B3, R1M, R1S and R2Y were below the level of 60% and they were evaluated as suspicious and it was concluded that these polystyrene plates were not appropriate to contact with acidic food at high temperatures due to the risk of their structure change.

Keywords: migration, plastic, polystyrene, FTIR

2015, viii + 71 pages

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca her zaman yanımda olup tez çalışmamın her aşamasında değerli bilgi ve yardımlarından daima yararlandığım değerli danışman hocam Prof. Dr. Duygu GÖÇMEN'e,

Tez çalışmamda bilgilerinden yararlandığım tez izleme komitesi üyelerim Doç. Dr. Yasemin ŞAHAN ve Doç. Dr. Elif TÜMAY ÖZER hocalarıma,

Tezimin analiz aşamalarındaki önemli katkılarından ve yardımlarından dolayı Tarım Bakanlığı Gıda ve Yem Kontrol Merkez Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü Ambalaj Laboratuvarı Birim Sorumlusu Gıda Yük. Müh. A. Fatih DAĞDELEN'e

Tezimin analizlerin yürütülmesi sırasında yardımcı olan Aslı KİLCİ'ye,

Her zaman yanımda olan, hiçbir zaman yardım ve dualarını esirgemeyen, varlıkları ile bana güç veren; canım annem Gülhanım AYDIN, canım babam Mahmut AYDIN ve ablalarım Hilal AYDIN ŞENGÜLOĞLU ve Nihal AYDIN'a,

Ayrıca tezminin her aşamasında emeği geçen, büyük bir sabır ve sevgiyle her zaman yanımda olan, Lisans ve Yüksek Lisans öğrenimim boyunca desteğini esirgemeyen ablam Yar. Doç. Dr. Emine AYDIN'a,

Beni her zaman içtenlikle destekleyen, yanımda olan eşim Eray BAKŞI'ya sonsuz teşekkürler.

Merve AYDIN BAKŞI

16/02/2015

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
SİMGELER ve KISALTMALAR.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	viii
1. GİRİŞ.....	9
2. KAYNAK ÖZETİ.....	11
2.1. Plastiğin Tanımı.....	11
2.2. Gıda ile Temas Eden Plastik Madde ve Malzemeler.....	11
2.2.1. Polipropilen (PP).....	12
2.2.2. Polietilen (PE).....	12
2.2.3. Polietilen tereftalat (PET).....	13
2.2.4. Polistiren (PS).....	13
2.3. Plastik Malzemelerin Üretiminde Kullanılan Katkı Maddeleri.....	14
2.3.1. Antioksidanlar.....	14
2.3.2. Dolgu maddeleri.....	14
2.3.3. Antiblok katkıları.....	14
2.3.4. Antistatik katkıları.....	14
2.3.5. Alev geciktiriciler ve duman tutucular.....	15
2.3.6. Yağlayıcılar.....	15
2.3.7. Plastifiyanlar (plastizerler).....	15
2.3.8. Görünür bölge ve UV ışık stabilizerleri.....	15
2.3.9. Isı stabilizerleri.....	16
2.3.10. Boyar maddeler.....	16
2.4. Gıda ile Temas Eden Malzemelerden Gıda Maddesine Migrasyon.....	17
2.4.1. Migrasyonu etkileyen faktörler.....	19
2.4.1.1. Gıdayla temas eden plastik malzemenin özelliği.....	20
2.4.1.2. Gıdanın bileşimi.....	21
2.4.1.3. Gıdanın sıcaklığı ve plastik malzeme ile temas süresi.....	21
2.4.2. Migrasyon sonucu plastikten gıdaya geçen maddelerin sağlık üzerine etkileri.....	22
2.4.3. Plastik malzemenin gıdaya uygunluğunun ve migrasyonun belirlenmesi.....	27
2.4.4. Migrasyon ile ilgili yapılmış çalışmalar.....	31
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	33
3.1. Materyal.....	33
3.2. Yöntemler.....	34
3.2.1. Örnek Hazırlama.....	34
3.2.2. Toplam Migrasyon Analizi.....	35
3.2.2.1. Benzer A (% 10 EtOH) ile toplam migrasyon analizi.....	35
3.2.2.2. Benzer B (%3'lük asetik asit) ile toplam migrasyon analizi.....	37
3.2.2.3. Benzer D3 (%95'lik etil alkol) ile toplam migrasyon analizi.....	37
3.2.3. Yapı tayini (FTIR-ATR).....	37
3.2.4. İstatistiksel analiz.....	38
4. BULGULAR ve TARTIŞMA.....	39
4.1. Toplam Migrasyon Değerleri.....	39

4.2. FTIR Yapı Tayini Bulguları.....	42
5. SONUÇ	56
KAYNAKLAR	58
ÖZGEÇMİŞ	66



SİMGELER ve KISALTMALAR

Simgeler

μmol	Mikromol
μg	Mikrogram
ng	Nanogram
ppb	On milyonda bir

Kısaltmalar

Kısaltma	Açıklama
PP	Polipropilen
PS	Polistiren
PE	Polietilen
PC	Polikarbonat
PVC	Polivinilklorür
PET	Polietilenterafitalat
LDPE	Düşük Yoğunluklu Polietilen
HDPE	Yüksek Yoğunluklu Polietilen
PBDE	Polibromlu bifenileter
EtOH	Etanol
HOAc	Asetik asit
FTIR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy (Fourier Değişimli Kızılötesi Spektrometre)
ATR	Attenuated Total Reflection (Azaltılmış Toplam Yansıma)
TGK	Türk Gıda Kodeksi

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1. Plastik çeşitleri, geri dönüşüm sembol ve kodları	12
Şekil 2.2. Plastik malzemenin gıdaya uygunluğunun tespiti	28
Şekil 3.1. Renksiz tabaklar ve kod numaraları	33
Şekil 3.2. Renkli tabaklar ve kod numaraları.....	34
Şekil 3.3. Migrasyon analizi için örnek hazırlama	34
Şekil 3.4. Çözelti içine numunelerin daldırılması.....	36
Şekil 3.5. Sıcak yüzey (hot-plate) üzerinde çözeltilerin uçurulması	36
Şekil 3.6. FTIR (Fourier Transform-Infrared) Spektrometresi.....	38
Şekil 4.1. Migrasyon öncesi renksiz tabakların FTIR spektrumları	44
Şekil 4.2. Migrasyon öncesi renkli tabakların FTIR spektrumları.....	45
Şekil 4.3. Benzer A (%10 EtOH) migrasyonu sonrası renksiz tabakların FTIR spektrumları.....	50
Şekil 4.4. Benzer B (%3 HOAc) migrasyonu sonrası renksiz tabakların FTIR spektrumları.....	51
Şekil 4.5. Benzer D3 (%95 EtOH) migrasyonu sonrası renksiz tabakların FTIR spektrumları.....	52
Şekil 4.6. Benzer A (%10 EtOH) migrasyonu sonrası renkli tabakların FTIR spektrumları.....	53
Şekil 4.7. Benzer B (%3 HOAc) migrasyonu sonrası renkli tabakların FTIR spektrumları.....	54
Şekil 4.8. Benzer D3 (%95 EtOH) migrasyonu sonrası renkli tabakların FTIR spektrumları.....	55

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa
Çizelge 2.1. Boyar maddelerin metal ve metaloid miktarları	17
Çizelge 2.2. Plastiklerden monomer veya oligomer migrasyonları	18
Çizelge 2.3. Hayvanlarda düşük doz Bisfenol A maruziyetinin etkileri.....	26
Çizelge 2.4. Gıda tipleri ve gıda benzerleri	29
Çizelge 2.5. Gıdanın etiket bilgisindeki en kötü temas koşullarına karşılık gelen migrasyon test koşulları	30
Çizelge 3.1. Toplam migrasyon analizi için uygulanan koşullar.....	35
Çizelge 3.2. FTIR kütüphanesi polietilen referans film özellikleri	38
Çizelge 4.1. Toplam migrasyon değerleri (mg/dm ²)	39
Çizelge 4.2. Migrasyon öncesi FTIR yapı eşleştirme oranları ve tanımlamalar.....	43
Çizelge 4.3. Migrasyon öncesi ve sonrası FTIR yapı eşleştirme oranlarındaki değişimler	46

1. GİRİŞ

Gıda ile temas eden malzemeler, gıdanın kontaminasyonu için temel kaynaktır (Muncke 2009). Üretim sırasında ve sofraya sunulmadan önce temas ettiği eldiven, üretim ve paketleme cihazları, ambalaj, mutfak materyalleri, kesiciler, pişirme kapları ve tek kullanımlık servis materyalleri (plastik tabak, bardak, çatal, kaşık vb.), bu bulaşmanın başlıca kaynaklarıdır (Anonim 2010a). Gıda maddesi ile ambalaj veya tek kullanımlık servis materyali arasındaki etkileşim sonucu meydana gelen kütle transferine, *migrasyon* denir (Lau ve Wong 2000). Migrasyon, gıda üreticileri açısından göz önüne alınması gereken, önemli bir kimyasal tehlike kaynağıdır (Anonim 2010a).

Monomerler, plastik katkı maddeleri ve oligomerler gibi pek çok madde, bu materyallerden, gıda maddesine, migrasyonla geçebilmektedir (Lau ve Wong 2000). Bu madde geçişi, gıda ile materyalin temas yüzeyinin alanı, temas süresi, materyaldeki migrant çeşidi ve konsantrasyonu, materyalin fiziksel ve kimyasal özellikleri, sıcaklık, gıda maddesinin agregat durumu, gıdanın yağlı, sulu, asitli olma gibi özellikleri ve ürün öğelerinin migrantlara olan ilgisi gibi bazı faktörlere bağlı olarak değişebilmektedir (Takeuchi ve ark. 2004).

Toksik bileşenlerin migrasyonu, önemli sağlık sorunlarına neden olabilmektedir (Arvanitoyannis ve Bosnea 2004). Örneğin; plastik bardaklarda servise sunulan sıcak içecek ve yiyeceklere, plastik kaplar içinde mikrodalga fırında ısıtılan yiyeceklere, güneşin ve sıcaklığın etkisiyle pet şişelerde satılan sulara, kanserojen etkili dioksin maddesinin geçebileceği ileri sürülmektedir (Vardin ve Gamalı 2006).

Dioksinin insan vücudunda yarattığı en önemli sağlık sorunları; iştahsızlık, deride pigmentasyon değişimleri, karaciğer rahatsızlıkları, psikolojik anormallikler, nörolojik sorunlar, yüksek tansiyon, kan lipit ve kolesterol düzeylerinin yükselmesi, üreme bozuklukları, damak yarığı ve kusurlu böbrek oluşumu gibi doğumsal bozukluklar ve yumuşak doku kanserleridir (Vardin ve Gamalı 2006).

Plastik malzemelerin gıdalara uygunluğu, toksik etkisi ve bu maddelerin nem, ısı, ışık, oksijen ve diğer gazlarla olan ilişkileri bilindiğinde, gıdada oluşabilecek değişimler önlenebilmektedir (Yurdaer 1982).

Bu çalışmanın amacı; gıda ile temas eden malzeme olarak oldukça yaygın kullanılan, tek kullanımlık renkli ve renksiz polistiren tabakların, “*TGK (Türk Gıda Kodeksi) Gıda Maddeleri ile Temasta Bulunan Plastik Madde ve Malzemeler Tebliği (Tebliğ No:2005/1,33,34)*” ve Avrupa Birliği direktiflerine (“*EC Regulation No. 10/2011 of the European Parliament and of the Council of 14 January 2011 on materials and articles intended to come into contact with food and repealing*”) uygunluklarını belirlemek amacıyla, gıda ile aralarındaki kimyasal etkileşimlerden biri olan toplam migrasyon potansiyelleri ve FTIR yapı tanımlamaları ile migrasyon öncesi ve sonrası yapıda meydana gelen eşleştirme oranlarındaki değişiklikleri ortaya koymaktır.



2. KAYNAK ÖZETİ

2.1. Plastiğin Tanımı

Plastikler; normal sıcaklık altında genel olarak katı halde bulunan, ısı ya da basınç etkisi ile mekanik veya kimyasal yollarla yumuşatılarak, kalıba dökme, haddeme gibi yöntemlerle şekillendirilen ve kalıplanabilen ve bu şekillerini soğuyunca da muhafaza edebilen yapay ya da doğal, çoğunlukla organik polimerik maddelerdir (Üçüncü 2007).

2.2. Gıda ile Temas Eden Plastik Madde ve Malzemeler

Hafif olma, sağlamlık, ucuzluk, kolay işlenebilme ve depolanabilme gibi üstün özellikleri sayesinde tüketiciye sağladıkları avantajları nedeniyle, günümüzde plastikler, gıda, ilaç ve deterjan ambalaj meteryali olarak geniş oranda kullanılmaktadır (Giacin ve Brzozowska 1987, Gnanasekharan ve Floros 1997, Choi ve ark. 2005, Achilias ve ark. 2009).









Plastik ambalajların en önemli 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). Ayrıca plastikler ambalajlar; sert veya esnek özellikte olma, düşük (donmuş gıda) ve yüksek sıcaklıklara (sıcak dolmuş, sterilizasyon, pişirme) dayanıklılık gösterme, ihtiyaca göre nem, oksijen, gaz geçirgenliği sağlama, kimyasal olarak inert (aktif olmayan madde) olma gibi avantajlara da sahip olduğundan, günümüzde yaygın olarak kullanılmaktadır (Üçüncü 2007).

Ancak, plastiklerin en büyük dezavantajı, gıdanın kontaminasyonuna, sebep olabilmeleridir. Plastik ambalajların hammaddesi olan polimerlerin degradasyonu sonucu oluşan, monomer ve oligomerler (düşük molekül ağırlıklı kalıntılar) ve yine ambalajın bileşiminde yer alan katkılar (plastifiyerler, katalizörler, antioksidanlar, yumuşatıcı ve sertleştirici katkılar), gıdaya geçebilmekte (migrasyon) ve potansiyel kontaminant olabilmektedir (Giacin ve Brzozowska 1987, Gnanasekharan ve Floros 1997, Grob ve ark. 2007).

Gıda sanayiinde en sık kullanılan polimerik materyaller şunlardır (Piringer ve Baner 2008, Achilias ve ark. 2010):

- **Polipropilen (PP):** Kap ve bardak üretiminde,
- **Düşük ve yüksek yoğunluklu polietilen (LDPE, HDPE):** Poşet ve film üretiminde,
- **Polietilen tereftalat (PET):** Su ve gazlı içecek şişesi üretiminde,
- **Polistiren (PS):** Sert veya köpük formdaki tek kullanımlık tabak, bardak, çatal, bıçak, kaşık vb. üretiminde kullanılmaktadır.

Hammadde plastik çeşitleri ve geri dönüşüm kodları ile sembolleri, Şekil 2.1.'de verilmiştir.

 01 PET	 02 PE-HD	 03 PVC	 04 PE-LD
Polietilen tereftalat (PET, PETE)	Yüksek Yoğunluklu Polietilen (HDPE)	Polivinil Klorür (PVC)	Düşük Yoğunluklu Polietilen (LDPE)
 05 PP	 06 PS	 07 O	
Polipropilen (PP)	Polistiren (PS)	Diğerleri	Geri dönüştürülebilir

Şekil 2.1. Plastik çeşitleri, geri dönüşüm sembol ve kodları (Anonim 2013a).

2.2.1. Polipropilen (PP)

Polipropilen, propilenin kontrol edilen ısı ve basınç altında organometalik ve stereospesifik katalizörlerle (Ziegler-Natta) polimerizasyonu ile elde edilir (Beşergil 2003). Şekerleme, kurutulmuş meyve, unlu mamüller, çerez gıdalar, kahve ve kakaolu ürünlerin ambalajında yaygın olarak kullanılmaktadır (Coles 2003).

2.2.2. Polietilen (PE)

Etilenin polimerizasyonu ile elde edilen bir plastiktir. Renksiz, hemen hemen kokusuzdur. Tuz, asit ve bazların sulu çözeltilerine dayanıklıdır. Su buharını pek geçirmezler, fakat gaz, aroma maddeleri ve yağa karşı orta düzeyde geçirmezlik

gösterirler. Polietilenler düşük yoğunluklu, orta yoğunluklu ve yüksek yoğunluklu olarak 3 sınıfa ayrılırlar (Üçüncü 2000).

Düşük yoğunluklu polietilen (LDPE), genelde, yarı saydam, renksiz, esnek, tatsız, kokusuz bir plastiktir. En önemli özelliklerinden birisi ısı ile kolayca yapışmasıdır. Sırdam ve yırtılmaya dirençli olması, su buharı geçirgenliğinin az olması ve düşük sıcaklık derecelerinde esnekliğini önemli ölçüde koruması gibi, olumlu özelliklere sahiptir. Hem ucuz hem de düşük sıcaklık derecelerine dayanıklı olduğu için şirink ambalajlama şeklinde kullanılabilir. Ekmek, tavuk ve benzeri kanatlılar dahil dondurulmuş gıdalar, yağsız süt tozu, sosis ve çeşitli et mamüllerinin ambalajlanmasında kullanılır (Anonim 2006).

Yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE), düşük yoğunluklu polietilene göre, daha dayanıklı ve serttir. Su buharı geçirgenliği 2-3 kat daha düşüktür. Koku geçirmezlik özelliği ve yağa dayanımı oldukça yüksektir. Şişe kasaları, güğüm, fıçı, depo tankları ve şişe üretiminde kullanılır (Anonim 2006).

2.2.3. Polietilen tereftalat (PET)

Polietilen tereftalatın (PET), çekme, gerilme ve kopmaya karşı direnci çok yüksektir. Kolay aşınmaz, son derece şeffaftır. Gazlı içecek ve su ambalajlarında kullanımı yaygındır (Kirwan 2003).

2.2.4. Polistiren (PS)

Polistiren (PS), hafifliği ve mükemmel yalıtkanlığı nedeniyle, gıda ambalaj ve tek kullanımlık servis malzemelerinin üretiminde kullanılan temel polimerler arasında oldukça geniş kullanım alanına sahiptir (Lickly ve ark. 1995, Watson ve Wallace 1985, Varner ve Breder 1981, Varner ve ark. 1983, Muratak ve ark. 1991, Cohen ve ark. 2002). Özellikle ayaküstü yemek alışkanlığının popülaritesinin artışıyla birlikte, polistiren de, tek kullanımlık servis malzemelerinin üretiminde kullanılan en popüler polimer halini almıştır (Sanagi ve ark. 2008). Temel olarak, PS ve stiren kopolimerlerinin üretimlerinde kullanılan, polistiren monomeri, stiren'dir (Tang ve ark. 2000).

Polistirenin gıda ile temas eden temel malzeme uygulamaları; yoğurt, krema, peynir, dondurma ve meyve kapları ile et ve bisküvi tepsileri, yumurta violleri, tek kullanımlık yiyecek ve içecek gereçleri (tabak, bardak, çatal, bıçak, kaşık vb.) ve kutulardır (Flanjak ve Sharrard 1984; Watson ve Wallace 1985, Fellows ve Axtell 2002, Sanagi ve ark. 2008).

2.3. Plastik Malzemelerin Üretiminde Kullanılan Katkı Maddeleri

Plastik üretiminde, kalite ve kullanım kolaylığını arttırmak ve istenen ihtiyacı karşılamak için değişik katkı maddeleri kullanılmaktadır. Bu katkı maddeleri sayesinde plastiğe istenilen özellikler kazandırılmaktadır (Tümay Özer 2010).

2.3.1. Antioksidanlar

Doğal ve yapay polimerler; işleme, depolama veya kullanım sırasında hava oksijeninin etkisiyle okside olup bozulurlar. Buna bağlı olarak polimerin kimyasal, mekanik ve diğer fiziksel özelliklerinde de değişimler olabilir. Bunu önlemek için antioksidanlar kullanılırlar (Anonim 2006).

2.3.2. Dolgu maddeleri

Plastiklere özellikle fiyatı düşürmek amacıyla çeşitli dolgu maddeleri ilave edilmektedir. Fiyatı düşürme yanında bu maddeler, ısı iletkenliğini artırıcı etki yaparak, plastiğin işlenebilirliğini kolaylaştırıcı ve bitmiş ürünün özelliklerini iyileştirici etkiye de sahiptirler. Toz halinde veya lif, elyaf formunda olabilirler (Çinibulak 2010).

2.3.3. Antiblok katkıları

Antiblok maddeler; gıda ambalajı olarak film yapılı plastiklerin üretiminde, yüzeylerin birbirine yapışmasına engel olmak için kullanılan katkı maddeleridir. Genellikle inorganik yapılar, antiblok katkı olarak kullanılmaktadır. Amorf silika, diatome toprağı, nephelin syenin, kil, CaCO₃, talk pudrası, örnek olarak verilebilir (Tümay Özer 2010).

2.3.4. Antistatik katkıları

Plastik malzeme yüzeyinde oluşabilecek elektrik yükü, paketlenme makinelerinde bazı güçlülere, plastiğin yüzeyinde parçalanma, yırtılma gibi olaylara, yangın ve patlama

riskinin artmasına neden olabilmektedir. Bu nedenle etoksi alkil sülfonat, dietanolamid, gliseril monostearat, etoksi amin gibi yapıya uygun antistatik katkıları kullanılmaktadır (Tümay Özer 2010).

2.3.5. Alev geciktiriciler ve duman tutucular

Ticari olarak kullanılan birçok plastik türünün kolay tutuşabilme ve yanma sırasında yoğun bir duman yayma özelliği bulunmaktadır. Bu duman, birçok yangında dolaylı olarak ölümlerle sonuçlanan olaylara yol açmaktadır. Bu nedenle plastik ürünlerde tutuşma sıcaklığını yükseltmek, yanma hızını ve ısı yayılım hızını yavaşlatmak, duman oluşumuna engel olabilmek amacıyla, birçok alev geciktirici kimyasal kullanılmaktadır. Bunlardan bazıları; brom ve klorlu organik bileşikler, boratlar, demir, metal hidroksitleri (özellikle Mg ve Al), azot, silikon, fosfor, kalay içeren bileşiklerdir. Polibromlu bifenil eterlerin (PBDE), elektrik ve elektronik eşyalarda kullanımını Avrupa Birliği direktifleri ile sınırlandırılmış (Anonim 2003a, Anonim 2003b).

2.3.6. Yağlayıcılar

Yağlayıcılar iki yüzey arasındaki ısı, sürtünme ve aşınmayı azaltan maddelerdir. Yağ asidi esterleri, parafinler, metalik sabunlar, vakslar bu gruptadır (Shea 2003).

2.3.7. Plastifiyanlar (plastizerler)

Bazı polimerler işlenirken, plastiğe kalıcı bir akışkanlık, yumuşaklık ve esneklik sağlayıcı maddelerin katılması gerekmektedir. Bu tür maddelere *plastifiyan (plastizer) maddeler* denir. Plastifiyanlar, plastiğin işlenme sıcaklığını düşürdüğünden, bozulma ihtimali ortadan kalkar (Shea 2003). Butil streat, asetiltributil stearat, alkil sebakatlar, fitalatla, adipatlar ve apoksileşmiş soya tohumu yağı, genel olarak kullanılan plastifiyanlardır. Özellikle PVC ürünlerin fazla sert olması nedeniyle, bu ürünlerde plastifiyanların kullanımı, geniş yer bulmaktadır (Tümay Özer 2010).

2.3.8. Görünür bölge ve UV ışık stabilizerleri

Bazı plastik ürünler üretimi ve raf ömürleri süresince, güneş ve floresan lambadaki UV ışınımına maruz kalmakta ve yapılarında bazı bozunmalar meydana gelmektedir. Buna engel olmak amacıyla, çok farklı yapılarda ışık stabilizerleri kullanılmaktadır. Karbon

siyahı ve titan dioksit gibi bazı dolgu maddelerinin, UV ışını absorblama özellikleri sayesinde, ışık stabilizeri olarak da kullanımı söz konusudur. Ayrıca renk verici pigment olarak kullanılan kurşun oksit, krom oksit, demir oksit, kadmiyum sülfür gibi inorganik yapıların da, UV ışığı absorblama özelliğinden yararlanılmaktadır. En yaygın olarak kullanılan organik yapılu ışık stabilizeri; 2-hidroksibenzofenon, 2-hidroksibenzotriazol ve türevleridir. Bunlara ek olarak son dönemlerde kullanılmaya başlanan engellenmiş amin stabilizerler (HALS) de mevcuttur (Pritchard 2005, Arvanitoyannis ve Bosnea 2004).

2.3.9. Isı stabilizerleri

Isı formunda enerji alımı, doğal ve yapay polimer zincirlerinin parçalanmasına yol açabilir. Bunu önlemek için ısı stabilizörleri kullanılmaktadır (Anonim 2006). Isı stabilizerleri genel olarak PVC türü plastiklerde kullanılmaktadır. PVC ısıya maruz kaldığında, ortama parçalama ürünü olarak HCl gazı verir. Sağlık açısından zararlı olan bu yapının oluşumuna engel olmak amacıyla, metal içeren çeşitli ısı stabilizerleri kullanılmaktadır. Bunlar kurşun (Pb) içeren, kurşun karbonat, kurşun fitalat, kurşun sterat, kurşun sülfat, kurşun fosfat ve kurşun içeren karboksilatlardır. Ayrıca, karışık metal stabilizerleri (Ba-Zn, Ca-Zn, Ca-Ba-Zn) ve organo-kalay bileşikleri de kullanılmaktadır. Plastifiyan olarak kullanılan bazı yağlar, ısı stabilizeri olarak da gıda ambalajlarında kullanılmaktadır (Tümay Özer 2010).

2.3.10. Boyar maddeler

Plastik ambalaj malzemelerine istenilen rengi vermek için kullanılan renklendirici maddeler; boya maddeleri, mineral dolgu maddeleri veya pigmentlerdir (organik ve anorganik pigmentler dahil, metal pigmentleri ve mikalı pigmentler). Pigmentler, katıldıkları ortamda çözünmeyen maddelerdir ve plastiklere, dağıtılarak renk verirler. Şeffaf veya opak olabilirler. Boyalar ise şeffaftırlar, ışığı emer ve dağıtırlar. Boyalarla pigmentler arasındaki en önemli fark, partikül büyüklüğüdür. Pigment partikülleri daha büyüktür, ışığı kırar ve ayırırlar, boyaların sağladığı şeffaflığı sağlayamazlar (Üçüncü 2007). Türk Gıda Kodeksi Gıda ile Temas Eden Madde ve Malzemeler Yönetmeliği'ne (Anonim 2011a) göre, gıda ile temas eden plastiklerde kullanılan boyar maddeler, gıdaya geçmeyecek ve toksik madde içermeyecek yapıda ve yüksek saflıkta olmalıdır.

Bu yönetmelikte belirtilen boyar maddelerin metal ve metaloid miktarları, Çizelge 2.1’de verilmiştir (Anonim 2011a).

Çizelge 2.1. Boyar maddelerin metal ve metaloid miktarları (Anonim 2011a)

Metal / Metaloid	Miktar (en çok) (%)
Kurşun	0,01
Arsenik	0,01
Krom	0,1
Antimon	0,05
Civa	0,005
Kadmiyum	0,01
Selenyum	0,01
Baryum	0,01

2.4. Gıda ile Temas Eden Malzemelerden Gıda Maddesine Migrasyon

Migrasyon, belirli koşullar altında gıda ile temas eden ambalaj materyalinden, gıda maddesine geçen, kütle transferi olarak tanımlanmaktadır. Geçen maddelere ise *migrant* denilmektedir (Üçüncü 2007).

Migrantlar, bir veya daha çok kimyasaldan oluşabilir. Eğer ambalajdan gıdaya tek bir madde geçiyorsa buna *spesifik (özgül) migrasyon (SM)* denir. *Spesifik migrasyon limiti (SML)* ise madde veya malzemedan gıdaya veya gıda benzerine geçen belirli bir maddenin, izin verilen maksimum miktarıdır (Üçüncü 2007).

Madde veya malzemedan, uçucu olmayan maddelerin gıdaya geçişi ise *toplam migrasyon (TM)* olarak ifade edilir. *Toplam migrasyon limiti (TML)* de, madde veya malzemedan gıda benzerine geçen uçucu olmayan maddelerin, izin verilen maksimum miktarıdır (Katan 1996, Anonim 2013b).

Avrupa Birliği ülkelerinde, bu malzemelerin gıda güvenirlğine etkileri, üst limiti 10 mg/dm² veya 60 mg/kg olarak sınırlandırılmış olan *toplam migrasyon* yöntemi ile test edilmektedir (JRC 2009, Anonim 2011b). Bu metot, ağırlıklı olarak TS EN 1186 1–5’te belirtilen esaslara göre, gıda ile temas eden plastik malzemelere uygulanmaktadır (TSE 2006). Plastiklerin de dahil olduğu, gıda ile temas eden tüm malzemelerin, gıda güvenirlği ve kalitesi bakımından değerlendirilmesi için malzemeye

özgü spesifik migrantların analizlerinin yapılması ve Avrupa Birliği mevzuatında tanımlanmış limitleri ile değerlendirilmesi esastır (Anonim 2011b).

Plastik ambalaj ya da tek kullanımlık servis malzemelerinden (tabak, bardak, çatal, kaşık, bıçak vb.) gıdaya migrasyon, malzemeyi oluşturan düşük molekül ağırlıklı kalıntı monomer ve oligomerler ile plastik katkı maddelerinden (plastifyanlar, antioksidanlar vb.) kaynaklanmaktadır (Grob ve ark. 2007, Piringer ve Baner 2008). Çizelge 2.2.'de ambalaj malzemesinden gıda ürünlerine gerçekleşen monomer ve oligomer migrasyonları ve bazı tayin metotları özetlenmiştir.

Çizelge 2.2. Plastiklerden monomer veya oligomer migrasyonları (Arvanitoyannis ve Bosnea 2004)

Ambalaj Malzemesi	Gıda	Monomer/Oligomer	Tayin Metodu
PS	Günlük gıdalar	Stiren dimer/trimerleri	GC + GC/MS
PS Bardaklar	Yoğurt	Stiren	Purge & Trap
PS	Su, süt, zeytinyağı	Stiren	GC/MS
Poliester pişirme kabı	Zeytinyağı	Benzen	
PVC film	Peynir	DEHA	
LDPE	Gıda benzeri	Irganox 1010	
HDPE	Gıda benzeri sıvılar	Irganox 1076	Head-Space analizi
PVC film	Peynir	Dioktiladipat	
PVC film	Peynir	DEHA	
Polimerik materyal	Süt ürünleri	Stiren	
Polistiren	Süt ürünleri	Stiren/Etil benzen	Purge & Trap
LDPE	Süt	Naftalin	GC/MS
PC	Gıda benzeri sıvılar	Bisfenol-A (BPA)	HPLC

Gıdaya geçen, istenmeyen bu maddelerin, gıda kalitesi (istenmeyen tat ve koku vb.) ve güvenliği (insan sağlığına olumsuz etki) açısından, kısa süreli ya da daimi olumsuz etkilere neden olabilecekleri düşünülmektedir (Arvanitoyannis ve Bosnea 2004).

Yapılan birçok çalışmada, gıda ambalajlarında ve tek kullanımlık gıda servis malzemelerinin üretiminde en yaygın olarak kullanılan polistirenden, gıdaya stiren monomerinin migrasyonu sonucu, istenmeyen tat ve koku oluştuğu bildirilmiştir (Miltz ve Rosen-Doody 1984, Durst ve Laperle 1990, Baner 2000, Piringer ve Baner 2008).

Bu nedenle, çeşitli polimerik malzemelerin gıdaya uygunluğu ve depolama süresince ambalajdan gıdaya migrasyon miktarının belirlenmesi ve buna ait düzenlemeler üzerine yoğun çalışmalar yapılmış ve oldukça sert yasal kısıtlamalar kabul edilmiştir (Miltz ve

Rosen-Doody 1984, Snyder ve Breder 1985, Durst ve Laperle 1990, Murphy, MacDonald ve Lickly 1992, Lickly ve ark. 1995, Kawamura ve ark. 1998a, Hernandez ve Gavara, 1999, Baner 2000, Tang ve ark. 2000, Garde ve ark. 2001, Choi ve ark. 2005, Sanches ve ark. 2006).

AB yönetmeliklerinde; gıda ile temas eden ambalaj materyalinin yapısında bulunan maddelerin, insan sağlığına zararlı olmayacak ya da gıdada kabul edilmeyen değişikliklere ve duyuşsal özelliklerinde bozulmalara yol açmayacak miktarlarda, gıda maddesine geçişine izin verilmektedir (Üçüncü 2007).

Ambalaj (polimer film) malzemesinden gıdaya migrasyon, Fick'in 2. yasasına göre açıklanmaktadır. Bazen katkı maddelerinin transferi, migrasyondan dolayı olmamaktadır. Bu transfer, gıda ile temasta bulunan polimer yüzeyinden, katkı maddelerinin yer değiştirilmesinden kaynaklanmaktadır. Ambalaj malzemelerinin imalatında kullanılmış olan bazı katkı maddeleri, polimerin yüzeyine doğru çıkmaya zorlanmaktadır. Sonradan ambalaj malzemesinin gıda maddesi ile teması sırasında, özellikle ilk aşamada, bunlar, yüzeyden ayrılarak gıdaya geçmektedir. Bu katmanın uzaklaştırılmasından sonra ise yavaş difüzyonlu bir migrasyon gerçekleşmektedir. Bu tür kütle transferleri, Fick yasasının tam olarak uygulanabildiği transferler değildir (Üçüncü 2007).

2.4.1. Migrasyonu etkileyen faktörler

Migrasyon, bir difüzyon (yayınım) olayıdır. Migrasyonun büyüklüğünü ve hızını etkileyen birçok faktör bulunmaktadır (Üçüncü 2007).

Fick'in 1. kanuna göre derişimin mesafe ile değişimi zamandan bağımsız iken, Fick'in 2. Kanununa göre ise, derişim ve akı hem zaman, hem de mesafeye bağılıdır. Kısaca derişim ve akı, zaman ve mesafenin bir fonksiyonudur (Tırnaksız 2009).

$$J.t = \frac{m_t}{A} = 2.c_{po} \cdot \left(\frac{\beta}{1+\beta}\right) \cdot \left(\frac{D_p.t}{\pi}\right)^{1/2}$$

Burada β ;

$$\beta = \left(\frac{1}{\kappa}\right) \cdot \left(\frac{D_F}{D_p}\right)^{1/2}$$

m_t = Gıdaya t sürede göç eden madde miktarıdır ve filmin yüzey alanına bölünmektedir.

c_{po} = Göç eden maddenin polimerdeki başlangıç derişimidir.

D_F ve D_p = Sırasıyla gıda ve polimer fazdaki difüzyon katsayısı

κ = Partisyon katsayısı polimerdeki derişimin gıdadaki derişime olan oranıdır

Polimer filmin birim alanından birim zamanda geçen madde miktarına, **akı (flux)** denilmektedir. Diffüzyon olayında, rastgele moleküler hareketten dolayı, konsantrasyon eğimi yönünde madde akışı meydana gelmektedir. Çevreden gıdaya veya tersine gerçekleşen akı, **permeasyon** olarak tanımlanmaktadır (Üçüncü 2007).

Herhangi bir ambalaj materyalinden gıdalara, özellikle sıvı gıdalara, iz miktarda da olsa migrasyon gerçekleşmemesi, mümkün değildir. Plastiklerin içerdikleri çeşitli bileşenler de, işlem sırasında veya gıda maddeleriyle temasın devam ettiği süre içinde, gıdalara geçebilmektedir (Üçüncü 2007).

2.4.1.1. Gıdayla temas eden plastik malzemenin özelliği

Kimyasal migrasyonun kaynağı, gıdayla temas eden malzemedir. Bu da, malzemede bulunan kimyasalın derişimine bağlıdır. Eğer madde, ambalaj malzemesinde bulunmuyorsa, migrasyon da yapamaz. Ancak, madde ambalaj malzemesinde bulunuyorsa, miktarı arttıkça, migrasyonu da artacaktır (Lau ve Wong 2000).

Gıda ambalajlarının gıdalara yaptığı migrasyonlarda, ambalajın yüzey alanı, en önemli parameterlerdendir. Gıdaların ağırlıkları azalıp, temasta bulunan yüzey alanı arttıkça, bireylerin günlük aldıkları gıda miktarlarına bağlı olarak, migrasyon ürünleriyle temas etme olasılıkları da, doğal olarak artmaktadır. Bunun için bazı çalışmalarda, gıda ambalajının büyüklüğüne göre tolere edilebilecek **toplam migrasyon** ve **spesifik migrasyon** değerlerinin gözden geçirilmesi gerekliliği vurgulanmaktadır (Grob ve ark. 2007).

2.4.1.2. Gıdanın bileşimi

Gıdanın özelliği, temas eden malzeme ile uyumsuzluk ve çözünürlük açısından önemlidir. Eğer temas eden malzeme, gıdanın tipine uygun değilse, gıda ile malzeme arasında oluşan güçlü etkileşim, kimyasal maddelerin hareketlerinin yani migrasyonun hızlanmasına neden olabilmektedir. Burada önemli olan temas eden malzemenin, gıda ile uyumlu olmasıdır. Gıdanın özelliği, ambalaj kimyasallarının çözünürlüğü üzerine de etkilidir. Bu, aynı zamanda oluşabilecek migrasyonun büyüklüğünü de etkilemektedir (Üçüncü 2000).

Gıdalar genellikle; sulu, asidik, alkollü, yağlı ve kuru olmak üzere beş ayrı sınıfa ayrılır (Üçüncü 2000). Gıdalardaki yağ oranı da migrasyonu etkileyen en önemli etmenler arasında yer almaktadır. Tawfik ve Huyghebaert (1998), gıdanın yağ içeriği ile migrasyon arasında bir ilişki olduğunu bildirmiştir. Ramshaw (1984), yüksek yağ içeriğine sahip ürünlerde, ambalajdan gıdaya stiren migrasyonunun da, yüksek olduğunu tespit etmiştir. Withey ve Collins (1978) ise yüksek yağ oranına sahip kremalarda, 5 günlük temas süresi sonunda 22 ppb stirenin, ambalajdan gıdaya geçtiğini, ekşi krema, yoğurt, homojenize süt gibi daha az yağ içeren ürünlerde ise bu migrasyon düzeyinin, daha düşük olduğunu saptamışlardır.

2.4.1.3. Gıdanın sıcaklığı ve plastik malzeme ile temas süresi

Gıdanın sıcaklığının artmasıyla, migrasyon daha hızlı oluşmaktadır. Gıda ile temas eden malzemeler; derin dondurucu veya buzdolabı sıcaklığı, ortam sıcaklığı, sterilizasyon sıcaklığı, kaynama sıcaklığı, mikrodalga ve pişirme sıcaklığı gibi geniş sıcaklık şartlarında kullanılmaktadır. Tek bir özel uygulama için uygun malzeme, diğeri için uygun olmayabilir (Castle 2007).

Sıcak su ve kahve servisinde tek kullanımlık bardak kullanımında, stiren migrasyonunun, sıcaklık artışına paralel olarak arttığı tespit edilmiştir (Arvanitoyannis ve Bosnea 2004). Tek kullanımlık tabak ve bardaklardaki polistirenden, özellikle sıcaklık etkisiyle, onun monomeri olan stiren serbest hale geçmekte ve gıdaya bulaşmaktadır (Miltz ve ark. 1980, Lickly ve ark. 1995, Piringer ve Baner 2008). Tawfik ve Huyghebaert (1998) ise yaptıkları bir çalışma sonucunda, sıcak içeceklerdeki stiren migrasyonunu, soğuk içeceklerden yüksek bulmuşlar ve temas süresindeki artışın

da, migrasyon düzeyini arttırdığını tespit etmişlerdir. Araştırmacılar, migrasyon düzeyinin temel olarak, gıdanın yağ oranı, sıcaklığı ve gıdanın ambalaj malzemesi ile temas süresine bağlı olduğunu bildirmişlerdir.

2.4.2. Migrasyon sonucu plastikten gıdaya geçen maddelerin sağlık üzerine etkileri

Gıda ile temas eden plastik madde ve malzemelerin hammaddeleri olan monomer ve oligomerler ile bileşimlerinde yer alan katkılar (plastifiyerler, katalizörler, antioksidanlar, yumuşatıcı ve sertleştirici katkılar), gıdaya migrasyon gösterebilmektedir (Grob ve ark. 2007). Bunlar, gıdaya geçtiğinde, toksik etki yaratabilmektedir (Üçüncü 2007). Bu nedenle, malzemeden gıdaya geçen birçok migrant türlerinin ve miktarlarının, insanların maruziyet düzeylerinin ve uzun dönemde sağlık üzerine etkilerinin belirlenmesi gerekmektedir. Elde edilecek bulgular doğrultusunda, ambalaj sanayinde bu kimyasalların kullanımı ile ilgili, yasal düzenlemeler yapılmalıdır (Muncke 2009).

Son yıllarda, bu kimyasalların insan sağlığına etkilerine olan ilgi, giderek artmaktadır. Plastik polimerlerden, gıdaya migrasyonun sağlık üzerine olumsuz etkilerinin çoğu, özellikle stirene atfedilmektedir (Varner ve ark. 1983).

Polistiren malzemeden, gıda veya gıda simülantlarına stiren migrasyonu, yoğun olarak çalışılmıştır (Reid ve ark. 1980, Till ve ark. 1982, 1987, Arvanitoyannis ve Bosena 2004, Khaksar ve Ghazi-Khansari 2009). Stiren, birçok yolla, insan sağlığı üzerine olumsuz etki gösterebilmekte ve ciddi sağlık ve güvenlik sorunları yaratabilmektedir (Varner ve Breder 1981; Varner ve ark. 1983, Muratak ve ark. 1991, Cohen ve ark. 2002). Varsayım olarak, insanların sadece gıda ile günlük stiren alımının, 3-7 ng/kg vücut ağırlığı kadar olduğu tahmin edilmektedir (Verzera ve ark. 2010). Gıda ya da gıda benzerlerindeki stiren için spesifik limit belirlenmemiştir. Brezilya yasalarına göre, 100 g plastik polimerde bulunmasına izin verilen maksimum stiren miktarı, 250 mg ile sınırlandırılmıştır (Anonim 1999a). Amerika Birleşik Devletleri Gıda ve İlaç Dairesi, yağlı gıdalar için kullanılacak stiren polimeri ürünlerdeki kalıntı stiren monomer seviyesinin, % 0,5 'den fazla (5000 mg/kg) olmaması gerektiğini bildirmiştir (Anonim 2004, Verzera ve ark. 2010). Buna karşın Avrupa Yönetmeliği tarafından gıda ambalajındaki kalıntı stiren için hiçbir kısıtlama getirilmemiştir (Anonim 2011b).

Stiren buharına maruz kalındığında, insanlarda göz, burun, boğaz ve deride allerjiye neden olduğu ileri sürülmektedir. Bunun yanı sıra kronik maruziyet nedeniyle stiren, *hepatotoksik* (karaciğer üzerine toksik etki), *nörotoksik* (nörolojik bozukluklara sebep olma) (Varner ve Breder 1981, Varner ve ark. 1983, Cheery ve Gautrin 1990, Muratak ve ark. 1991, Cohen ve ark. 2002, Arvanitoyannis ve Bosnea 2004, Sanagi ve ark. 2008; Silva ve ark. 2000, Anonim 2000) ve *sitogenetik* (Anonim 2007, Cheery ve Gautrin 1990) etkilere de sahiptir. Stirenin *lenfatik sistem üzerine de toksik* etkili (Papaleo ve ark. 2004, Kolstad ve ark. 1999a,b, Dowty ve ark. 1976) olduğu ve stirene maruz kalan insan deneklerinin lenfositlerinde, kromozomal anomalilerin sıklığında, artış gözleendiği bildirilmiştir (Varner ve ark. 1983). Son yıllarda stiren monomer ve metabolitlerinin (stiren epoksid), kan hücrelerinin oluşumu, sindirim, üreme organları, karaciğer ve lenfatik sistem üzerine toksik etkileri hakkında yapılan çalışmalar, yaygın endişe uyandırmaktadır (Emma ve ark. 2001).

Stirenin insanlarda kansere sebep olması ile ilgili çalışmalar sınırlı olmasına rağmen, hayvanlarda yapılan çalışmalarda yeterli deliller elde edilmiştir (Arvanitoyannis ve Bosena 2004, Khaksar ve Ghazi-Khansari 2009, Anonim 2011c). Stirenin, stiren-7,8-oksitlere metabolize olduğu ve yapılan *in vivo* ve *in vitro* çalışmalarla da, bu metabolitlerin karsinojen olabileceği tespit edilmiştir (Lutz ve Schlatter 1993). Stiren, Dünya Sağlık Örgütü Uluslararası Kanser Araştırmaları Dairesi tarafından (IARC) Grup 2B karsinojen (insanlar için mümkün olduğunca kanser yapıcı) olarak sınıflanmıştır (Anonim 2002, Anonim 2007). Diğer yandan, stirenin reaktif metaboliti olan stiren-7,8-oksit ise Grup 2A karsinojen (insanlarda muhtemel kanser yapıcı) olarak sınıflandırılmıştır (Anonim 1994).

Polistiren malzemelerdeki stiren dimer ve trimerlerinin, endokrin bozukluklarının da muhtemel sebebi olabileceği düşünülmektedir (Ohayama ve ark. 2001, Kitamura ve ark. 2003). Örneğin; yüksek konsantrasyonda stiren maruziyeti sonucu, insanların serum prolaktin düzeyinin arttığı rapor edilmiştir (Mutti ve ark. 1984).

Son yıllarda yapılan birçok çalışma, çevresel ve diyet kaynaklı kimyasal kontaminasyonların, organizmanın karmaşık endokrin sinyal mekanizmasına müdahale ettiğini ve olumsuz sonuçlara neden olabildiğini göstermektedir (McLachlan 1985,

Colborn 1992, Colborn 1993, McLachlan 1995, Colborn 1996, Newbold 1999, Naz 2005). Bu nedenle, östrojen, androjen, progesterin, tiroid, hipotalamik ve pitüiter hormonları taklit eden veya onlar ile mücadele eden ve “endokrin bozucu” olarak tanımlanan bu kimyasallara ilgi giderek artmış ve çalışmalar sadece üreme kanalı dokusunu içeren organ sistemi yerine, solunum, kardiyovasküler ve nöroendokrin sistemlerinin de dahil olduğu daha geniş bir alana yayılmıştır (Heindel 2003, Heindel 2005, Newbold 2005).

Genelde plastik ürünlerde bulunan ve inert olarak bilinen kimyasal maddelerin birçoğu, endokrin bozucu kimyasallar (EBK) sınıfında yer almaktadır. Endokrin sistemindeki bozukluklar, yetişkin bir vücutta tüm organ sistemlerini etkileyebilmektedir (Colborn ve ark. 1993). Stiren dışında, plastiklerdeki en önemli endokrin bozucu kimyasallar; dioksin, plastiği yumuşatmak amacıyla kullanılan plastifiyerler [Bisfenol A (BPA) ve ftalatlar] ve alev geciktirici olarak kullanılan polibromlu difenileter (PBDE) ve tetrabromlu-bisfenol A’dır (TB-BPA) (Moore 2008).

Ksenobiotik sınıftaki ksenoöstrojenler, östrojen benzeri aktivite gösteren, sentetik bileşiklerdir. Bu gruptan en çok ilgi uyandıran kimyasal, plastik üretiminde katkı olarak kullanılan, *Bisfenol A*’dır (Steinmetz 1997). Bisfenol A’nın (BPA) diyetle alımı, maruz kalmanın en temel kaynağıdır. İnsanların maruz kaldığı BPA’nın diyetteki kaynakları ise gıda ambalajından salınım ve migrasyondur (Schechter ve ark. 2010). Bu nedenle, gıdalardaki BPA kontaminasyon düzeyinin belirlenmesi, önem taşımaktadır (Huang 2011).

BPA’nın üreme sistemi gelişimine etkileri üzerine, birçok çalışma yapılmıştır (Markey ve ark. 2005, Richter ve ark. 2007, vom Saal ve Welshons 2006). Bisfenol A’nın, üreme ve gelişimde önemli bir düzenleyici olan östrojenin aktivitesini engelleyebilme özelliğine sahip olduğu bilinmektedir (Huang 2011). BPA düşük dozlarda, östrojen taklidi olan, yüksek dozlarda ise testosteronu androjen reseptörlerine, tiroiti tiroit hormonu reseptörlerine bağlayan bir kimyasaldır (Canton ve ark. 2005). BPA’nın, *in vivo* çalışmalarda, pitüerden salınan prolaktinin stimülasyonunda, etkili olduğu görülmüştür (Steinmetz 1997). Denek farelerde, BPA, erken cinsel olgunlaşma ve davranış değişikliği ile ilişkili olup, prostat ve meme bezlerini etkilemektedir (Borchers

ve ark. 2010). BPA'ya maruz kalan insanlarda, kardiyovasküler hastalıklar, diyabet ve erkeklerde cinsel fonksiyon bozuklukları görülmüştür. BPA, santral sinir sistemi gelişimini de olumsuz etkilemektedir (Borchers ve ark. 2010).

Avrupa Birliği Komisyonu Bilimsel Komitesi, 2002 yılında, BPA'nın günlük alınabilir miktarını, vücut ağırlığı başına; bebekler için 1,6 µg/kg; 4-6 yaşındaki çocuklar için 1,2 µg/kg ve yetişkinler için 0,4 µg/kg olarak hesaplamıştır (Anonim 2010 b). İngiltere Gıda Standartları Ajansı da günlük BPA alımını, yetişkinler için kilogram başına 0,36-0,38 ng/mg, bebekler için 0,83-0,87 ng/mg olarak belirlemiştir. Bununla birlikte birçok araştırma, BPA'nın limitlerin altındaki dozlarda bile endokrin bozucu etkiye sahip olduğunu göstermiştir. Örneğin 0,025-0,2 µg/kg/gün gibi düşük dozlarda günlük sperm üretimini, 0,2 µg/kg/gün dozunda erkek üreme özelliğini azalttığı (vom Saal ve ark. 1998, Chitra ve ark. 2003), 0,025 µg/kg/gün dozunda memeli salgı gelişimini olumsuz etkilediği (Markey ve ark. 2001), 0,2 µg/kg/gün dozunda ise antioksidan enzimlerini azalttığı saptanmıştır (Chitra ve ark. 2003). Birçok çalışma, iç organlarda ve fetüsta, BPA'nın 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). Hayvanlarda düşük doz Bisfenol A maruziyetinin etkileri Çizelge 2.3'de özetlenmiştir.

Endokrin bozucu diğer önemli bir migrant, *fitalattır*. Bazı çalışmalar, polietilen tereftalat (PET) şişe içerisinde, kritik koşullarda bekletilen sularda (örn; uzun süreli depolama), plastik ambalajdan suya, fitalat geçişinin olabildiğini göstermektedir (Sauvant 1995, Biscardi ve ark. 2003). Hayvanlar üzerinde yapılan çalışmalarda, fitalatların dişilerde, fertilitenin azalması (Biscardi ve ark. 2003), fetal defekt (Saillenfait ve ark. 2001), hormon düzeylerinde değişiklik (Thompson ve ark. 2004), uterin hasarı (Seidlova-Wuttke ve ark. 2004) ve erkeklerde ise üreme sistemi bozukluklarına neden olduğu gösterilmiştir.

Çizelge 2.3. Hayvanlarda düşük doz Bisfenol A maruziyetinin etkileri (Huang 2011).

Doz (µg/kg/gün)	Etki (Hayvan Çalışmalarında Ölçülen)	Kaynaklar
0,025	Genital kanalda kalıcı değişiklikler	Markey ve ark. 2005
0,025	Meme dokusunda hücrelerin hormonlar ve karsinojenlere yatkınlığının artması	Muñoz-de-Toro ve ark. 2005
1	Uzun dönem olumsuz üreme ve karsinojenik etkiler	Newbold ve ark. 2009
2	Prostata ağırlığında %30 artış	Nagel ve ark. 1997
2	Vücut ağırlığında azalma, her iki cinsiyette de anogenital farklılıkta artış, erken puberte belirtileri ve	Honma ve ark. 2002
2,4	Testiküler testosteronda azalma	Akingbemi ve ark. 2004
2,5	Meme hücrelerinin kansere yatkın hale gelmesi	Murray ve ark. 2007
10	Prostat hücrelerinin hormonlar ve kansere daha duyarlı hale gelmesi	Ho ve ark. 2006
10	Maternal davranışların azalması	Palanza ve ark. 2002
30	Beyin yapısı ve davranışlarda cinsiyet farkının tersine dönmesi	Kubo ve ark. 2003
50	İnsan olmayan primatlarda ters nörolojik etki	Leranth ve ark. 2008
50	Overlerin gelişiminde bozukluk	Adewale ve ark. 2009

Plastiklerdeki önemli endokrin bozuculardan bir diğeri ise *polibromlu difenileter* (PBDE) olup, normal tiroit hormonu fonksiyonu görmekte ve bundan dolayı beyin ve üreme sistemi gelişimini bozmaktadır. BPA ve PBDE etkilerinin incelenmesinin amacı, BPA' ya ve PBDE gibi spesifik fitalatlara zamanla maruz kalma sonucunda, benzer sorunların ortaya çıkmasıdır. Örneğin BPA ve PBDE'nin, testesteronu estradiyole çeviren enzimin faaliyeti üzerinde, olumsuz etkide bulunduğu belirtilmiştir (Canton ve ark. 2005). Talsness (2008), PBDE'in, poliklorlu bifenillerle benzer şekilde, beyin gelişimi üzerinde nöro-davranışsal etkileri olduğunu göstermiştir. Howdelshell ve ark. (2008) ve Talness (2008) ise plastiklerde yer alan katkı kombinasyonlarının (BPA, PBDE, fitalat ve diğer bileşikler), sinerjik etkiye sebebiyet verdiğini tespit etmişlerdir (Anonim 1999b).

Gıda ile temas eden plastik malzemelerden gıdaya geçen bir diğer migrant da *dioksin*'dir. Plastik kaplarda servis edilen sıcak içecek ve yiyeceklere ve mikrodalga fırında ısıtılan plastik kaplardaki yiyeceklere, pet şişelerde satılan sulara, güneşin ve sıcağın etkisiyle kanserojen etkili dioksin maddesinin karışabileceği, ileri sürülmektedir (Vardin ve Gamlı 2006). İnsan vücuduna yiyecek ve içeceklerle veya solunum ve deri yoluyla alınan dioksinler, vücutta çok yavaş parçalanmaktadır. Sürekli olarak vücuda alınan dioksin, farklı organlarda kümülatif etkiye sahiptir. Dioksin içeren kimyasallarla

temas eden kişilerde görülen sağlık sorunları arasında; iştahsızlık, deride pigmentasyon değişimleri, karaciğer rahatsızlıkları, psikolojik anormallikler, nörolojik sorunlar, yüksek tansiyon, kan lipit ve kolesterol düzeylerinin yükselmesi sayılabilir. Ayrıca üreme bozuklukları, damak yarığı ve kusurlu böbrek oluşumu gibi doğumsal bozukluklar ve yumuşak doku kanserleri oluşumu ile ilgili raporlar da bulunmaktadır (Vardin ve Gamlı 2006).

2.4.3. Plastik malzemenin gıdaya uygunluğunun ve migrasyonun belirlenmesi

Kullanılan malzemenin gıda ambalajı olarak kullanımına uygunluğunun belirlenmesinde ilk işlem, plastiğin türünün belirlenmesidir. Bunun için Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) ve Fourier Transform Infrared (FTIR) gibi teknikler kullanılarak, plastiğin termal özellikleri ve fonksiyonel grupları belirlenip, malzemenin yapısı aydınlatılmakta ve olası katkı maddeleri tahmin edilebilmektedir. Daha sonrasında ise oluşabilecek migrasyonlar tespit edilmektedir (Tümay Özer 2010). Plastik malzemenin gıdaya uygunluğunun kontrolünde uygulanabilecek işlemler, Şekil 2.2’de özetlenmiştir (Arvanitoyannis ve Bosnea 2004).

Gıda ile temasta bulunan malzemelerin test edilmesinde, her zaman gıda maddelerinin kullanılması mümkün olmadığından, “gıda benzerleri” (gıda simülantları) kullanılmaktadır. Gerçek gıda yerine gıda benzerlerinin (gıda simülantları) kullanıldığı bu test sistemleri, pahalı analitik işlemlerin maliyetini düşürmek ve zaman kaybını ortadan kaldırmak amacıyla tercih edilmektedir (Miltz ve Rosen-Doody 1984, Snyder ve Breder 1985, Murphy ve ark. 1992, Lickly ve ark. 1995).

Bu nedenle, migrasyon testlerinde, farklı tip gıdaların davranışlarının modellendiği gıda benzerleri (simülantları) kullanılmaktadır (Arvanitoyannis ve Bosnea 2004). Gıda simülantlarının kullanımı, bilhassa düzenleyici deneysel prosedürlerde, geniş oranda kabul görmektedir (Varner ve Breder 1981, Miltz ve Rosen-Doody 1984, Snyder ve Breder 1985, Durst ve Laperle 1990, Murphy ve ark. 1992, Lickly ve ark. 1995).

Gıda benzerleri, genel olarak bir veya daha fazla gıda tipinin özelliğine sahip olmalarına göre sınıflandırılmaktadır. Gıda tipleri ve kullanılacak gıda benzerleri, Çizelge 2.4’de verilmiştir. Uygulamada, yağlı ve sulu gıdalar gibi gıda tiplerinin çeşitli karışımları da kullanılabilir (Anonim 2005).

Çizelge 2.4. Gıda tipleri ve gıda benzerleri (Anonim 2005)

Gıda Tipleri	Genel Sınıflandırma	Gıda Benzeri	Kısaltma
Sulu gıdalar (ör. pH>4,5 olan sulu gıdalar)	“Türk Gıda Kodeksi Gıda Maddeleri ile Temasta Bulunan Plastik Madde ve Malzemelerin Bileşenlerinin Migrasyon Testinde Kullanılan Gıda Benzerleri Listesi Tebliği” nde yalnızca benzer A’ nin kullanıldığı gıda maddeleri	Destile veya eşdeğer nitelikte su	Benzer A
Asitli gıdalar (ör. pH<4,5 olan sulu gıdalar)	“Türk Gıda Kodeksi Gıda Maddeleri ile Temasta Bulunan Plastik Madde Malzemelerin Bileşenlerinin Migrasyon Testinde Kullanılan Gıda Benzerleri Listesi Tebliği” nde yalnızca benzer B’ nin kullanıldığı gıda maddeleri	% 3’lük Asetik asit (ağırlık/hacim)	Benzer B
Alkollü gıdalar	“Türk Gıda Kodeksi Gıda Maddeleri ile Temasta Bulunan Plastik Madde Malzemelerin Bileşenlerinin Migrasyon Testinde Kullanılan Gıda Benzerleri Listesi Tebliği” nde yalnızca benzer C’ nin kullanıldığı gıda maddeleri	% 10’lük etil alkol (hacim/hacim). Gıdanın alkol derecesi % 10’dan fazla ise (hacim/hacim). Bu konsantrasyon, gıdanın asıl alkol derecesine göre ayarlanır.	Benzer C
Yağlı gıdalar	“Türk Gıda Kodeksi Gıda Maddeleri ile Temasta Bulunan Plastik Madde Malzemelerin Bileşenlerinin Migrasyon Testinde Kullanılan Gıda Benzerleri Listesi Tebliği” nde yalnızca benzer D’ nin kullanıldığı gıda maddeleri	Rektifiye zeytinyağ veya diğer yağlı gıda benzerleri (isooktan, hacimce %50’lik etil alkol/su karışımı, hacimce % 95’lik etil alkol/su karışımı)	Benzer D
Kuru gıdalar		Hiçbiri	Hiçbiri

Gıda benzerlerinin çeşitli tiplerinin, polimer matrisi ile gıda benzeri arasındaki etkileşimden dolayı, farklı difüzyon katsayıları verdikleri bilinmektedir (Giacin ve Brzozowska 1987, Garde ve ark. 2001). Gıda benzerlerinin, migrasyon alanını ve kinetiğini taklit etmeleri gerekmektedir, ama çoğu durumda, bunlar sadece migrasyon alanını taklit ederler, çünkü akışkan yapıdadırlar (Garde ve ark. 2001). Gıda benzeri olarak kullanılan hacimce %3 asetik asit ya da %10 etil alkol içeren sulu çözeltiler ile gıdaya geçen toplam migrasyonun ölçümü, oldukça yalındır ve genellikle ciddi problemlerle karşılaşmaz. Ancak, direktif 85/572/EEC ve direktif 93/8/EEC’de tanımlanan gıda benzeri zeytinyağ (simülant D) ile gerçekleştirilen toplam migrasyon analizi, hem zaman alıcı ve hem de bazı ambalaj materyalleri için oldukça zor bir

analizdir. EC Komisyonu'nun 2 Nisan 1993 tarihinde yayınlanan 1 Nolu Uygulama Rehberi'nde EEC yağlı gıda simülantları için şu alternatifler belirlenmiştir: nisbeten polar olan PVC, PET ve PS gibi polimerler için isooktan ve hacimce %50'lik etil alkol/su karışımı; polar olmayan polimerler (poliolefin gibi) için hacimce % 95'lik etil alkol/su karışımı (Piringer ve Baner 2008, Arvanitoyannis ve Bosnea 2004, Anonim 1991).

Migrasyon testleri yapılırken, gıdanın etiket bilgisindeki muhafaza süre ve sıcaklığı, test süre ve sıcaklığı olarak düşünülür. Öngörülen en kötü temas koşullarının (temas süre ve sıcaklığı) karşılığı olarak, Çizelge 2.5' deki test süre ve sıcaklığı seçilmektedir (Anonim 2005).

Çizelge 2.5. Gıdanın etiket bilgisindeki en kötü temas koşullarına karşılık gelen migrasyon test koşulları (Anonim 2005)

GIDA ETİKETİNDEKİ EN KÖTÜ TEMAS KOŞULLARI	MİGRASYON TEST KOŞULLARI
Temas Süresi	Test Süresi
$t \leq 5$ dakika	Madde 4.4*
5 dakika $< t \leq 0.5$ saat	0.5 saat
0.5 saat $< t \leq 1$ saat	1 saat
1 saat $< t \leq 2$ saat	2 saat
2 saat $< t \leq 4$ saat	4 saat
4 saat $< t \leq 24$ saat	24 saat
$t > 24$ saat	10 gün
Temas Sıcaklığı	Test Sıcaklığı
$T \leq 5$ °C	5 °C
5 °C $< T \leq 20$ °C	20 °C
20 °C $< T \leq 40$ °C	40 °C
40 °C $< T \leq 70$ °C	70 °C
70 °C $< T \leq 100$ °C	100 °C veya geri akış sıcaklığı
100 °C $< T \leq 121$ °C	121 °C (**)
121 °C $< T \leq 130$ °C	130 °C (**)
130 °C $< T \leq 150$ °C	150 °C (**)
$T > 150$ °C	175 °C (**)

* Madde 4.4 :175 °C' den daha yüksek temas sıcaklıklarında veya 5 dakikadan daha kısa temas süresi gibi Çizelge 2.5.'de verilen migrasyon testi genel koşullarının test temas koşullarını yeterli derecede karşılamadığı durumlarda, çalışılan plastik madde veya malzeme için seçilen koşulların, inceleme altındaki duruma uygun öngörülen en kötü temas koşullarını temsil eden diğer temas koşulları kullanılabilir.

** Bu sıcaklık sadece benzer D için kullanılabilir. Benzer A, benzer B ve benzer C için test;100°C'de gerçekleştirilir.

Bu nedenle, plastik madde veya malzemeye, tablodan alınan iki veya daha fazla süre ve sıcaklık kombinasyonları uygulanmaktadır. Migrasyon testi örneği, aynı gıda benzeri ile bu iki veya daha fazla süre ve sıcaklıkta, analiz edilir (Anonim 2005).

2.4.4. Migrasyon ile ilgili yapılmış çalışmalar

Takao ve ark. (1999) yaptıkları bir araştırmada, polikarbonat plastiklerden yapılan bebek biberonlarının kullanılmamış olanlarında BPA miktarını, 1,0-3,5 ppb, kullanılmışlarda 1,0-6,5 ppb, çatlamış ve kullanılmışlarda ise 10-28 ppb arasında saptamıştır. Benzer şekilde BPA seviyelerini yeni, kullanılmış (51 günlük) ve fazla kullanılmış (169 günlük) biberonlarda, sırasıyla, 0,2, 8,4 ve 6,7 µg/dm² olarak belirlemiştir.

Yapılan bir diğer çalışmada, mikrodalga fırınlarda ısıtılabilen poliamid (PA), polietilen (PE), polietilen tereftalat (PET), polipropilen (PP) ve polivinil klorür (PVC) yapısına sahip ambalajların, sulu, asidik (%3'lük asetik asit CH₃COOH) ve alkollü (%15'lik etil alkol) gıda benzerlerine olan geçişleri araştırılmıştır. Çalışmada 40°C/10 gün; 80°C/30 dk; 121°C/30 dk ve mikrodalga fırında 3 dk olmak üzere farklı süre ve sıcaklıklarda denemeler gerçekleştirilmiştir. PVC yapısındaki örneğin sulu, asidik ve alkollü gıda benzerlerine verdiği migrasyon, mikrodalga fırında en yüksek düzeyi göstermiştir. Genel olarak sulu, asidik ve alkollü gıda benzerlerine uzun süreli temasta, daha fazla geçiş olduğu gözlenmiştir (Galotto ve Guarda 1999).

Polimerlerden gıdaya geçen potansiyel stireni tahmin edebilmek için, polistiren kaplardan, stirenin farklı koşullarda migrasyonu üzerine, çalışmalar giderek artmaktadır (Tawfic ve Huyghebaert 1998).

Kawamura ve ark. (1998a,b), PS kaplarda ısıtıldıktan sonra tüketilen Çin eriştelere stiren trimerlerinin migrasyonunu tespit etmişlerdir.

Khaksar ve Ghazi-Khansari (2009), plastik bardaklardan sıcak içeceklere stiren migrasyonunun, içeceğin yağ miktarı, sıcaklığı ve bardakta kalma süresi gibi parametrelere bağlı olduğunu ancak, içeceğin sıcaklığının, en önemli faktör olduğunu bildirmiştir. Yaptıkları çalışmada stiren monomer migrasyonunun 20°C'de minimum iken, sıcaklık yükseldikçe, migrasyonun ilk 10 dakikada önemli düzede gerçekleştiğini ve süre uzadıkça migrasyonun arttığını tespit etmişlerdir.

Paraskevopoulou ve ark. (2012) da tek kullanımlık polistiren bardaklardan stiren migrasyonu üzerine yaptıkları bir çalışmada, temas süresi ve gıdanın sıcaklığındaki artışa paralel olarak, stiren difüzyon katsayısının ve migrasyonunun arttığını tespit etmişlerdir.

Bu konu ile ilgili yapılan bir diğer çalışma ise soğuk ya da sıcak içecek servisinde kullanılan, tek kullanımlık polistiren bardaklardan, stiren migrasyonunun, toplam stirenin %0,025'i kadar yüksek olduğunu göstermiştir (Tawfik ve Huyghebaert 1998).

Gıdanın yağ içeriği, sıcaklığı ve temas süresi, stiren migrasyonu üzerine etkili en önemli ve en sık çalışılan parametreler olmuştur. Till ve ark. (1982) da yaptıkları bir çalışmada, sıcaklık artışının, polimer degradasyonunu ve gıdaya migrasyonu artırabileceğini tespit etmişlerdir.

Withey ve Collins (1978) ambalaj materyalinden migrasyon sonucu, stiren miktarını ekşi kremada 245 ppb'nin üstünde, sıcak çikolatada 13 ppb, çikolatada ise 2 ppb bulmuştur.

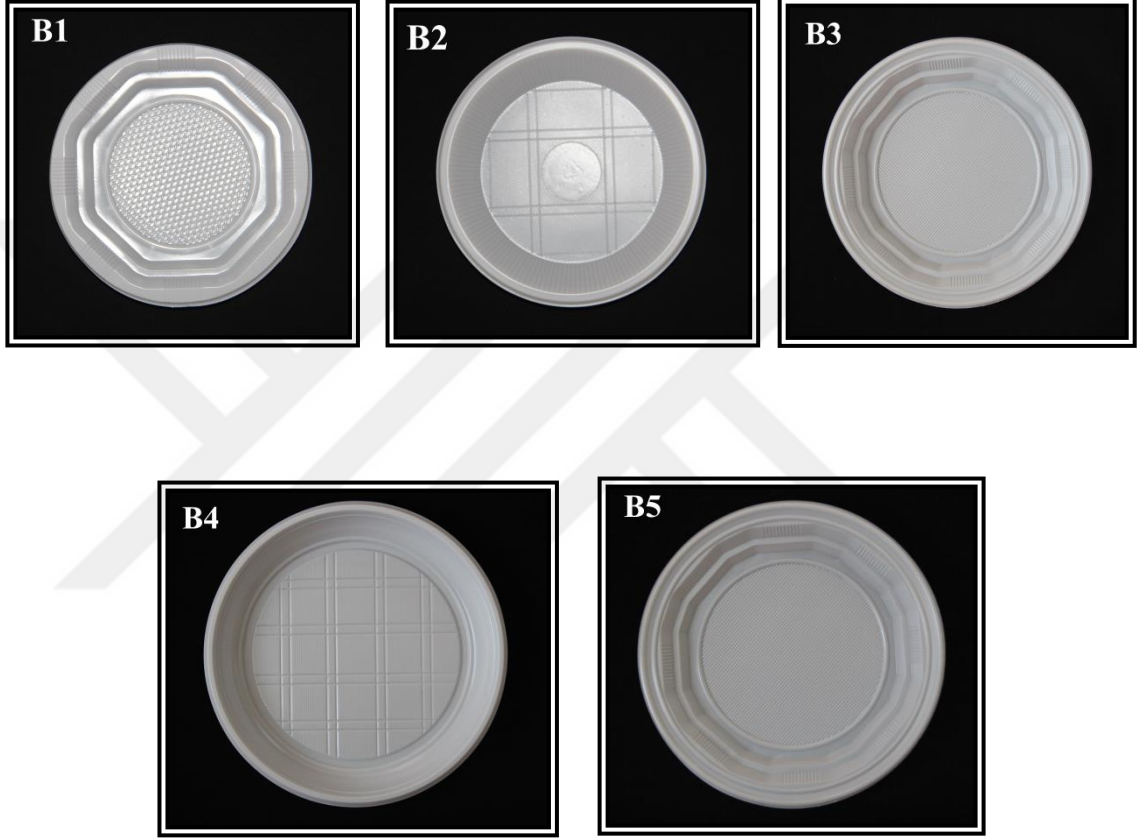
Gennari ve ark. (2012), PS bardaklardaki stiren oranlarını, polimer tipi, bardak kalınlığı ve markasına bağlı olarak, 1,68-43,69 mg/100 g arasında tespit etmişlerdir.

Görüldüğü gibi tek kullanımlık polistiren tabaklardan, gıdaya geçen toplam migrasyon değerleri üzerine, yapılmış çalışmalar oldukça kısıtlıdır. Buradan yola çıkılarak, literatüre katkıda bulunmak ve piyasada satılan tek kullanımlık plastik tabakların gıdalara uygunluğunu ve gıda güvenirliliği açısından mevcut durumunu tespit edebilmek amacıyla planlanan bu çalışmada; farklı gıda benzerlerine geçen toplam migrasyon değerleri ve migrasyon öncesi ve sonrası yapı özellikleri (FTIR analizi) tespit edilmiştir.

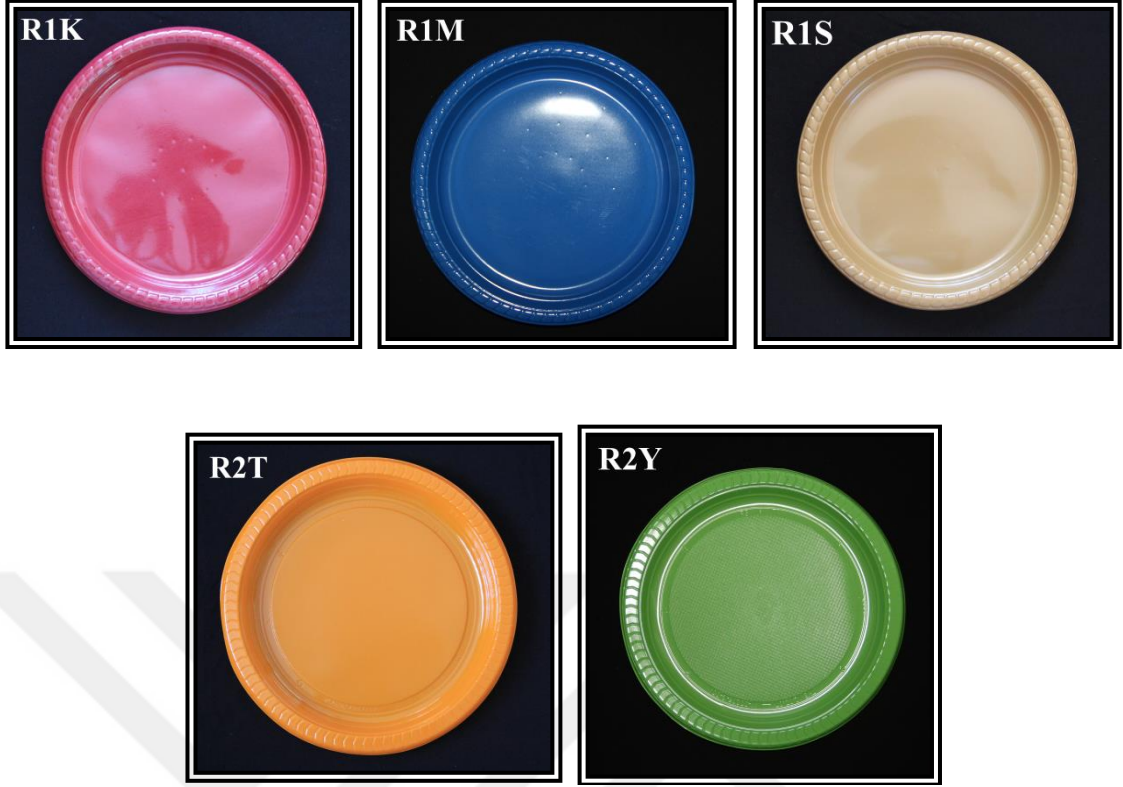
3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

Bu tez çalışmasında kullanılan renkli-renksiz, yerli ve ithal polistiren tabaklar, piyasadan temin edilmiştir. Renksiz tabaklar Şekil 3.1'de, renkli tabaklar ise Şekil 3.2'de görülmektedir.



Şekil 3.1. Renksiz tabaklar ve kod numaraları



Şekil 3.2. Renkli tabaklar ve kod numaraları

3.2. Yöntemler

3.2.1. Örnek Hazırlama

Numuneler, TS EN 1186 1-15 (TSE 2006) ve JRC 2009’de belirtilen yöntemlere göre hazırlanmıştır (Şekil 3.4). Numuneler, bistüri ile 100 mm^2 ($100 \text{ mm} \pm 0,2 \times 100 \text{ mm} \pm 0,2$) ebatında kesilmiş ve kesilen bu plakalar, $25 \text{ mm} \times 100 \text{ mm}$ ’lik 4 eşit parçaya bölünmüştür.



Şekil 3.3. Migrasyon analizi için örnek hazırlama

3.2.2. Toplam Migrasyon Analizi

Madde 3.2.1’de belirtildiği şekilde hazırlanmış örnekler, kullanım amacına göre, en zorlu koşulda, gıda benzerleri ile test edilmiştir. Bu amaçla; numuneler 3 farklı gıda benzerinde (Benzer A: %10 EtOH, Benzer B: %3 OHAc, Benzer D3: %95 EtOH), farklı sıcaklık ve sürelerde bekletilerek, toplam migrasyon testleri yapılmıştır (Anonim 2005, Anonim 2011b, TSE 2006). Toplam migrasyonda uygulanan analiz koşulları Çizelge 3.1’de verilmiştir. Numune parçalarının uygun noktalarına, küçük delikler açılarak, cam askılıkların her iki yanındaki kollara, ikişer adet gelecek ve birbirine değmeyecek şekilde asıldıktan sonra, aşağıda her bir gıda benzeri için verilen yöntemle göre migrasyon analizleri yapılmıştır.

Çizelge 3.1. Toplam migrasyon analizi için uygulanan koşullar

	Gıda Benzeri	Migrasyon Sıcaklığı (°C)	Migrasyon Süresi (saat)
Benzer A	<i>Alkollü gıda benzeri:</i> % 10 EtOH	100±2	4
Benzer B	<i>Asitli gıda benzeri:</i> % 3 HOAc	100±2	4
Benzer D3	<i>Yağlı gıda benzeri:</i> % 95 EtOH	60±2	4

3.2.2.1. Benzer A (% 10 EtOH) ile toplam migrasyon analizi

Migrasyon analizlerinde, %10’luk etil alkol/su karışımı (Benzer A), alkollü gıda benzeri olarak kullanılmıştır. İçinde 50 mL %10’luk etil alkol çözeltisi bulunan deney tüpü, kurutma dolabında sabit sıcaklığa gelene kadar 100±2°C’de 1-2 saat bekletilmiştir. Cam askıya takılan numuneler, saf sudan geçirilip, 100±2°C’deki %10’luk etil alkol çözeltisi bulunan deney tüplerinin içine daldırılmış ve Şekil 3.5’de olduğu gibi deney tüplerinin ağzı kapatılmıştır (Anonim 2005, Anonim 2011b, TSE 2006).

Daha sonra 100±2°C’de 4 saat kurutma dolabında bekletilmiştir. Süre sonunda tüplerdeki çözeltiler, önceden darası alınmış metal kaplara aktararak, sıcak yüzey (hot-plate) üzerinde tamamen uçurulmuştur (Şekil 3.6). Uçurma işlemi tamamlandıktan sonra metal kaplar, sabit ağırlığa gelene kadar 100±2°C’deki kurutma dolabında bekletilmiştir. Desikatörde soğutulduktan sonra tartılarak, bir desimetrekare numune alanından, gıda benzerine geçen, miligram madde miktarı olarak ifade edilen

“Toplam Migrasyon Değeri”, aşağıdaki formül ile hesaplanmıştır (Anonim 2005, Anonim 2011b, TSE 2006).

Hesaplama:

$$M = \frac{(m_a - m_b)}{S} \times 1000$$

M = Gıda benzerine plastik madde yüzeyinden geçen madde miktarı (mg/dm²)

m_a = Uçurma sonrası hesaplanan kalıntı miktarı (0,0001 hassasiyette gram)

m_b = Kr denemenin uçurma sonrası kalıntı miktarı (0,0001 hassasiyette gram)

S = Gıda benzeri ile temasta bulunan malzemenin yüzey alanı (0,01 hassasiyette dm²)



şekil 3.4. Çözelti içine numunelerin daldırılması



şekil 3.5. Sıcak yüzey (hot-plate) üzerinde çözeltilerin uçurulması

3.2.2.2. Benzer B (%3'lük asetik asit) ile toplam migrasyon analizi

Migrasyon analizlerinde asitli gıdaların modellenmesinde, %3'lük asetik asit çözeltisi (Benzer B) kullanılmış ve madde 3.2.2.1.1.'de verilen işlemler, bu çözelti için de aynen uygulanmıştır (Anonim 2005, Anonim 2011b, TSE 2006).

3.2.2.3. Benzer D3 (%95'lik etil alkol) ile toplam migrasyon analizi

Yağlı gıdaların migrasyon analizinin modellenmesinde, sıklıkla saf izooktan (Benzer D4) tercih edilmektedir. Ancak izooktan ile yapılan ön denemelerde, tüm tabakların, uygulanan sıcaklık ve izooktan etkisiyle, fiziksel değişime uğrayarak parçalanmış olmasından dolayı, migrasyon analizlerinde yağlı gıda benzeri olarak izooktan yerine %95'lik etil alkol (Benzer D3) kullanılmıştır.

Yağlı gıda benzeri olarak 50 mL %95'lik etil alkol (Benzer D3), deney tüpüne konmuş ve kurutma dolabında sabit sıcaklığa ulaşana kadar $60\pm 2^{\circ}\text{C}$ 'de 1-2 saat bekletilmiştir. Cam askıya takılan numuneler, saf sudan geçirilip, $60\pm 2^{\circ}\text{C}$ 'deki %95'lik etil alkol (Benzer D3) bulunan deney tüplerinin içine daldırılmış ve Şekil 3.5'de olduğu gibi deney tüplerinin ağzı kapatılmıştır. Daha sonra $60\pm 2^{\circ}\text{C}$ 'de 4 saat kurutma dolabında bekletilmiştir. Süre sonunda tüplerdeki çözeltiler, önceden darası alınmış metal kaplara aktarılarak, sıcak yüzey (hot-plate) üzerinde tamamen uçurulmuştur (Şekil 3.6). Uçurma işlemi tamamlandıktan sonra, metal kaplar, sabit ağırlığa gelene kadar $60\pm 2^{\circ}\text{C}$ 'deki kurutma dolabında bekletilmiştir. Desikatörde soğutulduktan sonra tartılarak, madde 3.2.2.1'de verilen formül ile toplam migrasyon değerleri hesaplanmıştır (Anonim 2005, Anonim 2011b, TSE 2006).

3.2.3. Yapı tayini (ATR-FTIR)

Numunelerin yapı tiplerinin (plastik türlerinin) tanımlanması ve migrasyon sonrası yapı değişimlerinin incelenmesi amacıyla, FTIR (Fourier Transform-Infrared Spectrometer, Perkin-Elmer Spectrum-Two Model) spektrometresi kullanılmıştır (Şekil 3.6) Sonuçlar, FTIR spektrometresinde kayıtlı, "BIO-RAD Sadtler Spectral Databases Library Polymers Vol.2" kütüphanesine göre değerlendirilmiştir. FTIR spektrometresinde kayıtlı kütüphanenin tanımlama düzeyi, Çizelge 3.2'de verilen ve özellikleri belli, polistiren referans filmle test edilebilmiştir.

Çizelge 3.2. FTIR kütüphanesi polietilen referans film özellikleri

Adı	Katalog No	Özellikleri
FTIR referans film	L120 2057	Perkin Elmer FTIR Spectroscopy MIR POLYSTYRENE



Şekil 3.6. FTIR (Fourier Transform-Infrared) Spektrometresi

Numuneden bölünen parçalardan biri, migrasyon öncesinde, FTIR (Fourier Transform-Infrared Spectrometer, Perkin-Elmer Spectrum two model) spektrometre uygulama esasına göre, ATR ünitesindeki okuma haznesine yerleştirilip, 400-4000 nm dalga boyları arasında absorpsiyon (transmittans) spektrumları alınıp, sertifikalı bir kütüphane ile karşılaştırılarak tanısı yapılmıştır.

Her bir numune için üç farklı gıda benzeri ile yapılan migrasyon analizi sonrası, yapısal özelliklerindeki değişiklikler de FTIR spektrometresi ile tespit edilmiştir.

3.2.4. İstatistiksel analiz

Renkli ve renksiz polistiren tabaklarda yapılan analizler sonucunda elde edilen veriler istatistiksel olarak JMP IN 7.0.0 (Statistical Discovery from SAS 2005. Institue Inc.) programında varyans analizi ile değerlendirilmiştir. Elde edilen ortalama değerler arasındaki istatistiksel fark gruplarının belirlenmesinde $p \leq 0,05$ olasılık düzeyinde LSD (Least Significant Differance) testi kullanılmıştır. 2 tekerrürlü olarak tesadüf parselleri deneme desenine göre yürütülmüştür.

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1. Toplam Migrasyon Değerleri

Toplam migrasyon testleri ile plastik malzemeden gıdaya geçen toksik ya da toksik olmayan tüm maddelerin toplamı belirlendiği için, elde edilen sonuçlardan materyalin toksikolojisi hakkında net bir sonuca varılamaz. Fakat belirtilen migrasyon sınırı, hem gıda güvenliği açısından, hem de yapılması gereken çok sayıdaki spesifik migrasyon testlerinin sayısını azaltması bakımından, çok önemlidir (Üçüncü 2007).

Avrupa Birliği Komisyonu'nun Gıda ile Temas Eden Plastik Madde ve Malzemeler Düzenlemesi (AB-10/2011) ve Türk Gıda Kodeksi Gıda ile Temas Eden Madde ve Malzemeler Tebliği (Tebliğ No: 2013/34)'ne göre; plastik madde ve malzemelerin bileşenlerinin gıda benzerlerine geçişi, gıda ile temas eden yüzeyin her desimetrekaresi için *10 miligramı (10 mg/dm²)* geçmemelidir (Anonim 2011b, Anonim 2013b).

Piyasadan temin edilen tek kullanımlık, renkli ve renksiz polistiren tabakların, en zorlu koşullarda, gıda benzerleri ile test edilen toplam migrasyon değerleri, Çizelge 4.1'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Toplam migrasyon değerleri (mg/dm²)*

Gıda Benzeri		Benzer A**	Benzer B**	Benzer D3**
Örnek				
Renksiz	B1	2,800±0,72 ^a	17,867±1,22 ^b	1,600±0,61 ^{bc}
	B2	3,133±0,82 ^a	3,533±0,60 ^c	1,467±0,47 ^{bc}
	B3	1,800±0,61 ^{bc}	28,933±1,03 ^a	5,467±0,59 ^a
	B4	2,467±0,47 ^{ab}	1,333±0,39 ^d	1,133±0,70 ^c
	B5	1,200±0,36 ^c	1,866±0,59 ^d	2,067±1,03 ^b
Renkli	R1K	3,467±0,33 ^c	10,867±1,03 ^c	2,933±0,59 ^d
	R1M	3,733±0,65 ^c	17,400±0,72 ^a	6,867±0,74 ^a
	R1S	5,867±0,48 ^a	12,733±1,03 ^b	5,667±0,70 ^b
	R2T	1,067±0,33 ^d	1,066±0,53 ^d	7,267±0,83 ^a
	R2Y	4,467±0,53 ^b	13,266±1,03 ^b	4,667±0,78 ^c

* Aynı sütunda farklı harflerle gösterilen ortalamalar arasında $p \leq 0,05$ oranında istatistiksel olarak önemli fark bulunmaktadır.

**Benzer A: % 10 EtOH, Benzer B: % 3 HOAc, Benzer D3: % 95 EtOH

Alkollü gıda benzeri olarak %10'luk etil alkolün (Benzer A) kullanıldığı migrasyon analizinde, renksiz plastik tabaklarda tespit edilen en düşük toplam migrasyon değeri 1,200 mg/dm² ile B5 numunesinde gözlenmiştir. En yüksek migrasyon oranları ise 3,133 mg/dm² ile B2 ve 2,800 mg/dm² ile B1 numunelerinde elde edilmiş ve bu değerler, diğer numunelere göre, istatistiki olarak ($p \leq 0,05$) önemli düzeyde fark göstermiştir (Çizelge 4.1).

Renkli tabaklardaki %10'luk etil alkol (Benzer A) uygulamasında ise en yüksek toplam migrasyon değeri 5,867 mg/dm² ile R1S (sarı) tabağında gözlenmiş ve bunu 4,467 mg/dm² değeri ile R2Y örneği izlemiştir. Bunların diğer tabaklarla arasında $p \leq 0,05$ düzeyinde istatistiksel olarak önemli fark tespit edilmiştir (Çizelge 4.1).

Bu sonuçlar, renkli ve renksiz plastik tabakların, %10'luk etil alkol (Benzer A) uygulamasında elde edilen toplam migrasyon değerlerinin, ilgili yasal düzenlemelerde belirtilen üst limitin (10 mg/dm²) (Anonim 2011b, 2013b), çok altında olduğunu göstermektedir. Alkollü gıda benzeri ile yapılan bu analizden hareketle, bu tabakların, alkollü gıdalar için kullanımının, toplam migrasyon açısından, güvenilir sınırlar içinde olduğu söylenebilir.

Tawfik ve Huyghebaert (1998) yaptıkları bir çalışmada, %15'lik etil alkol içinde 1 saat süre ile 100°C'de muamele edilen süt ve çorba kaplarında migrasyon oranını 0,002 mg/dm² olarak tespit ederken, 24 saat süre ile 40°C'de muamele edilen kaplardaki migrasyon oranını ise 0,004 mg/dm² olarak tespit etmişlerdir.

Khaksar ve Khansari (2009) çalışmalarında genel amaçlı kullanılan polistiren ve yüksek çarpma dirençli polistiren kapları kullanmışlardır. Bu çalışma kapsamında %15'lik etil alkol, 1 saat 100°C ve 24 saat ve 40°C olacak şekilde uygulanmıştır. Buna göre; bu sıcaklık ve sürelerde, genel kullanım amaçlı polistiren kaplarda migrasyon oranı sırasıyla, 0,052 ve 0,067 mg/L olarak tespit edilirken, yüksek çarpma dirençli polistiren kaplardaki migrasyon oranları ise sırasıyla, 0,041 ve 0,051 mg/L olarak tespit edilmiştir.

Asitli gıda benzeri olarak %3'lük asetik asidin (Benzer B) kullanıldığı migrasyon analizleri sonucunda, renksiz plastik tabaklardaki en yüksek toplam migrasyon oranı 28,933mg/dm² ile B3 numunesinde gözlenirken, bunu 17,867 mg/dm² ile B1 örneği

izlemiş ve bu numunelerle diğerleri arasında, istatistiksel olarak ($p \leq 0,05$) önemli düzeyde fark gözlenmiştir. En düşük değer ($1,333 \text{ mg/dm}^2$) ise B4 numaralı örnekte tespit edilmiştir (Çizelge 4.1).

Renkli polistiren tabaklardaki %3'lük asetik asit (Benzer B) uygulamasında ise en yüksek toplam migrasyon değeri, $17,400 \text{ mg/dm}^2$ ile R1M tabağında gözlenmiş ve diğer tabaklarla arasında $p \leq 0,05$ düzeyinde istatistiksel olarak önemli fark tespit edilmiştir. R2Y ($13,266 \text{ mg/dm}^2$), R1S($12,733 \text{ mg/dm}^2$), R1K ($10,867 \text{ mg/dm}^2$) örneklerine ait toplam migrasyon değerleri de R1M örneğinde olduğu gibi, yasal limit değerin (10 mg/dm^2) üzerinde bulunmuştur. Sadece R2T numunesinde, %3'lük asetik asitle muamelede, toplam migrasyon değerinin ($1,066 \text{ mg/dm}^2$), yasal sınırın altında olduğu görülmüştür (Çizelge 4.1).

Asitli gıda benzeri (Benzer B) ile yapılan bu analizden hareketle; B2, B4, B5 ve R2T kodlu tabaklar hariç, diğer tabakların, asitli gıdalarda kullanımının, yüksek migrasyon riski taşıdığı tespit edilmiştir.

Tawfik ve Huyghebaert (1998), çalışmalarında %3 asetik asit ile migrasyon analizi yapmışlardır. %3 asetik asit içinde 1 saat süre ile 100°C 'de muamele edilen kaplarda migrasyon oranı $0,004 \text{ mg/dm}^2$ olarak tespit edilirken, 24 saat süre ile 40°C 'de muamele edilen kaplardaki migrasyon oranını $0,0014 \text{ mg/dm}^2$ olarak tespit etmişlerdir.

Khaksar ve Khansari (2009) çalışmaları kapsamında asetik asit ile migrasyon oranı üzerine çalışmışlardır. Uygulama 1 saat 100°C ve 24 saat ve 40°C olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. Buna göre bu sıcaklık ve sürelerde sırası ile genel kullanım amaçlı polistiren kaplarda migrasyon oranı sırası ile $0,074$ ve $0,088 \text{ mg/L}$ olarak tespit edilirken, yüksek çarpma dirençli polistiren kaplardaki migrasyon oranı sırası ile $0,054$ ve $0,068 \text{ mg/L}$ olarak tespit edilmiştir.

Yağlı gıda benzeri olarak %95'lik etil alkol/su karışımının (Benzer D3) kullanıldığı migrasyon uygulamasında, renksiz plastik tabaklarda en düşük toplam migrasyon değeri $1,133 \text{ mg/dm}^2$ ile B4 nolu örnekte tespit edilirken, en yüksek değer ($5,467 \text{ mg/dm}^2$) B3 nolu örnekte tespit edilmiştir. Bu numune ile diğer numuneler arasında istatistiksel olarak ($p \leq 0,05$) önemli düzeyde fark gözlenmiştir. Burada dikkat çeken en önemli

husus, renksiz tabakların, yağlı gıda benzerine (Benzer D3) geçen toplam migrasyon değerlerinin, yasal sınırın (10 mg/dm^2) altında olduğu ve gıda güvenirliliği açısından risk oluşturmadığıdır (Çizelge 4.1).

Renkli plastik tabaklardaki %95'lik etil alkol/su karışımı (Benzer D3) migrasyon testinde de benzer sonuçlar gözlenmiş ve tüm renkli tabakların toplam migrasyon değerleri yasal sınırın altında bulunmuştur. En yüksek toplam migrasyon değeri $7,267 \text{ mg/dm}^2$ ile R2T (turuncu) tabağında gözlenirken, en düşük değer ($2,933 \text{ mg/dm}^2$) ile R1K (kırmızı) nolu örnekte tespit edilmiştir (Çizelge 4.1). Yağlı gıda benzeri ile yapılan bu analizden hareketle, bu renkli polistiren tabakların da yağlı gıdalar için kullanımının, toplam migrasyon açısından, güvenilir sınırlar ($\leq 10 \text{ mg/dm}^2$) içinde olduğu söylenebilir.

Paraskevopoulou ve ark. (2012)'nin çalışmasında polistiren kaplara farklı sürelerde ($4, 25$ ve 40°C) uygulanan izooktanda tespit edilen stiren migrasyonu oranı sırasıyla $0,064, 0,092$ ve $0,161 \text{ mg/g}$ olarak bulunmuştur.

Toplam migrasyon analizleri sonucunda, özellikle renkli tabaklardan gıda benzerlerine renk geçişi olduğu gözlenmiştir. Bu renk değişiminin, tabakların üretiminde katkı maddesi olarak kullanılan boyar maddelerden (renklendirici), kaynaklandığı düşünülmektedir.

Plastikler için kullanılan renklendiriciler; kuru, serbest akış ve bazen de sıvı halde eklenen, boya, organik ve inorganik pigmentleri içermektedir. Klasik organik pigmentler inorganik pigmentlerden daha düşük termal stabiliteye sahiptir. İnorganik pigmentler kurşun kromat içerirken, çeşitli renklerde metal oksitler ve beyazda da titanyumdioksit bulunmaktadır (Markarian 2009).

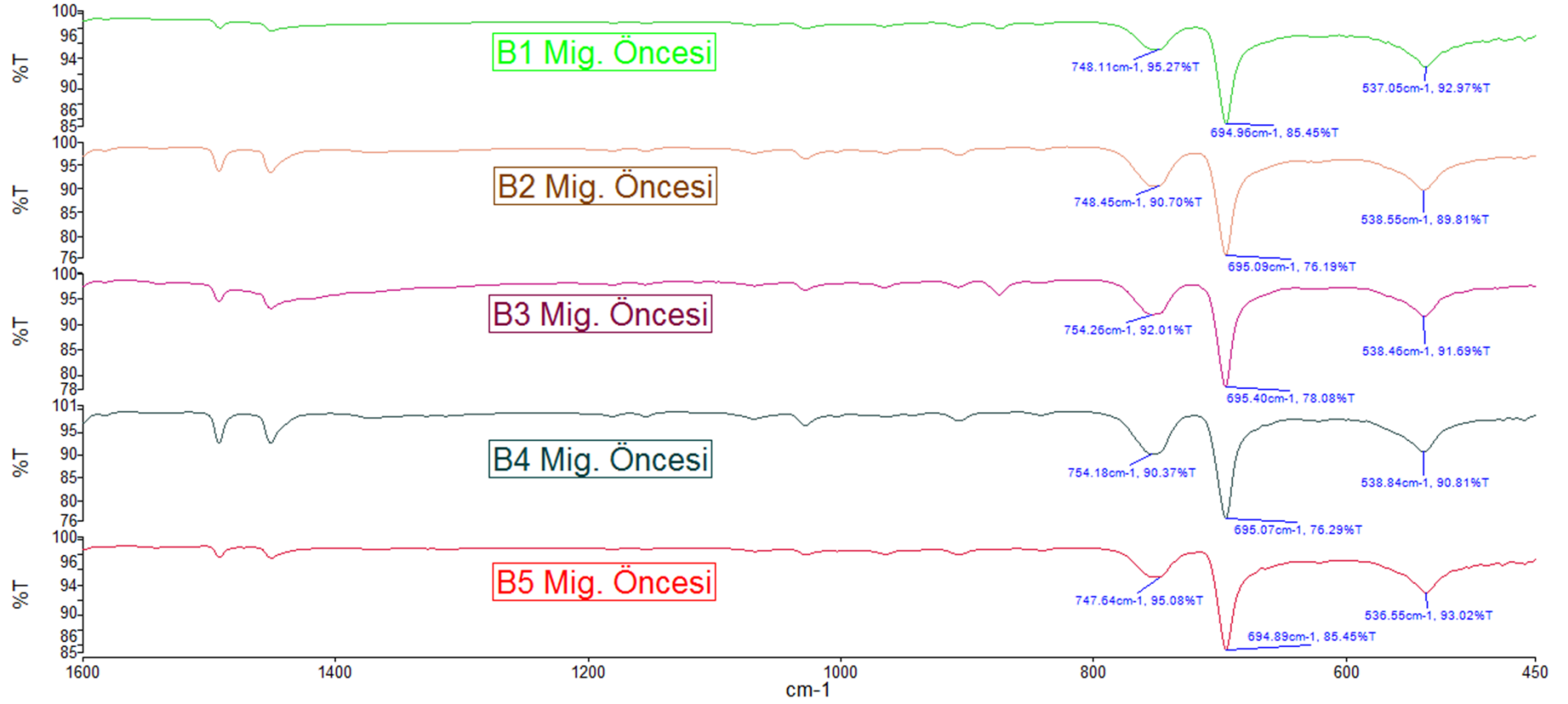
4.2. FTIR Yapı Tayini Bulguları

Toplam migrasyon testleri yapılmadan önce ve sonra, tabaklarda yapı tayini gerçekleştirilmiştir. Migrasyon öncesi, tabaklara ait FTIR spektrumları, Şekil 4.1-4.2'de ve elde edilen spektrumların, BIO-RAD kütüphanesine göre eşleştirme oranları ve tanımlamaları, Çizelge 4.2'de verilmiştir.

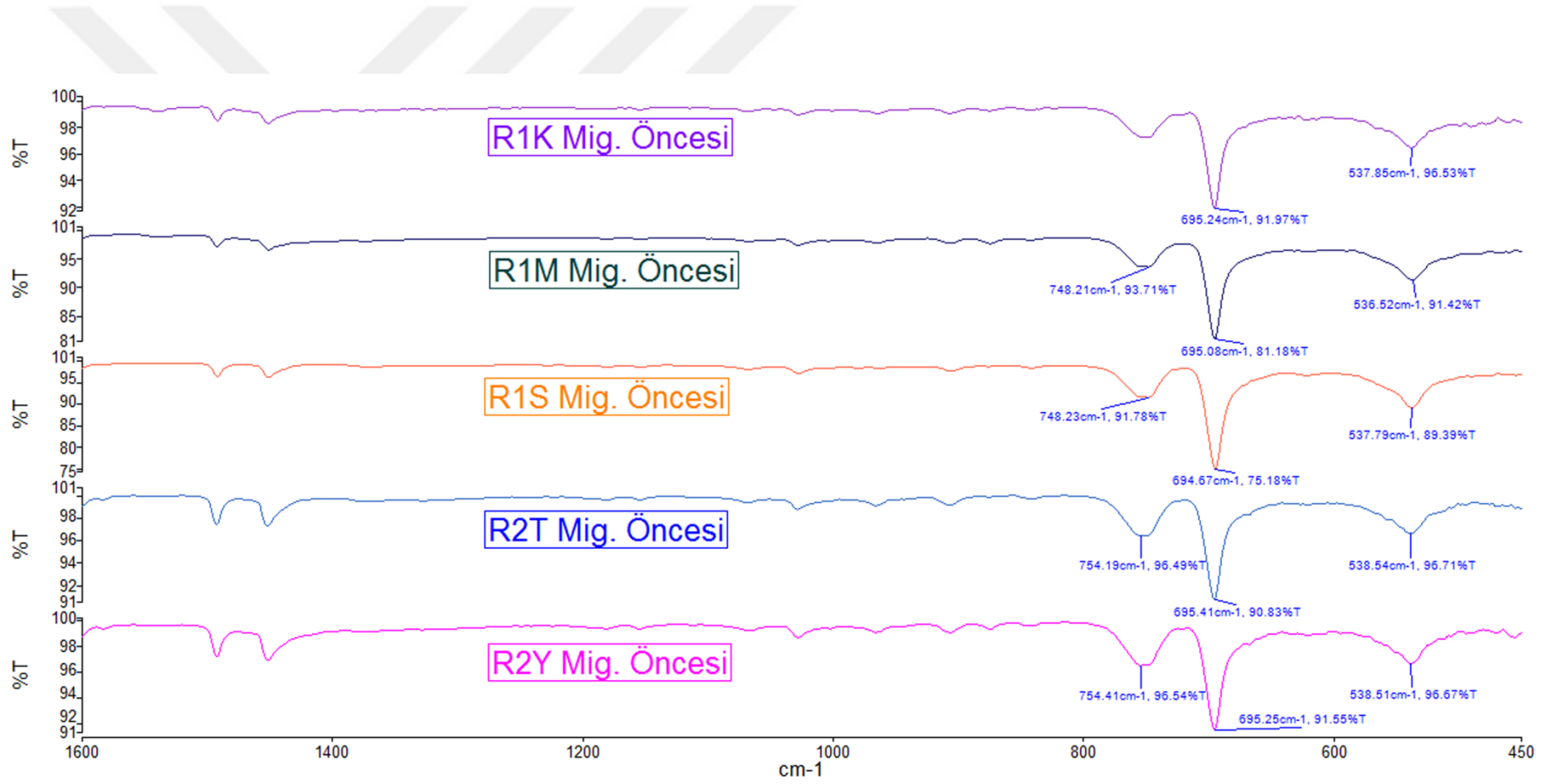
Çizelge 4.2. Migrasyon öncesi FTIR yapı eşleştirme oranları ve tanımlamalar

Örnek	Eşleştirme Oranı (%)	Tanımlama	
Renksiz	B1	85	Polistiren
	B2	81	Polistiren
	B3	83	Polistiren
	B4	81	Polistiren
	B5	85	Polistiren
Renkli	R1K	91	Polistiren
	R1M	81	Polistiren
	R1S	80	Polistiren
	R2T	90	Polistiren
	R2Y	91	Polistiren

Migrasyon öncesi renkli ve renksiz örneklerin, ATR-FTIR ile kaydedilen spektrumları ve kütüphane tanımlamalarındaki eşleştirme oranları incelendiğinde, tüm numunelerin % 80 ve üzeri oranlarla stiren polimeri olarak tanımlandığı ve spektrumlarının karakteristik bölgeleri olan 1600-450 cm^{-1} aralığında, benzer piklere sahip oldukları görülmüş ve migrasyon öncesi tabakların yapılarında, birbirlerine göre anlamlı bir farklılık tespit edilmemiştir. Bu durum, FTIR cihazının tespiti seviyesinde, tabakların üretiminde kullanılan hammadde ve yardımcı maddelerde bir farklılığın bulunmadığı anlamına gelmektedir. Transmittanstaki ufak farklılıkların, okuma sırasında, cihazın koluna uygulanan sıkma şiddetinden kaynaklanmış olabileceği düşünülmektedir (Çizelge 4.2).



Şekil 4.1. Migrasyon öncesi renksiz tabakların FTIR spektrumları



Şekil 4.2. Migrasyon öncesi renkli tabakların FTIR spektrumları

Migrasyon analizlerinin malzemede meydana getirebileceği değişikliğin belirlenebilmesi amacıyla, gıda benzerleri ile migrasyon testleri sonrası, numunelerde yapı tayini analizleri tekrarlanmıştır. Migrasyon sonrası, tabaklara ait FTIR spektrumları, Şekil 4.3-4.8'de ve elde edilen tüm spektrumların, eşleştirme oranları Çizelge 4.3'de verilmiştir.

Çizelge 4.3. Migrasyon öncesi ve sonrası FTIR yapı eşleştirme oranlarındaki değişimler

Örnek	Migrasyon Öncesi Eşleştirme Oranı (%)	Migrasyon Sonrası Eşleştirme Oranı (%)			
		Benzer A*	Benzer B*	Benzer D3*	
Renksiz	B1	85	79	57	82
	B2	81	74	72	76
	B3	83	79	47	70
	B4	81	77	78	78
	B5	85	81	78	73
Renkli	R1K	91	81	73	79
	R1M	81	75	54	70
	R1S	80	71	59	70
	R2T	90	86	82	76
	R2Y	91	75	56	77

*Benzer A: % 10 EtOH, Benzer B: % 3 HOAc, Benzer D3: %95 EtOH

Toplam migrasyon değerlerinin yasal sınırın (10 mg/dm^2) üstünde olduğu örneklerde, migrasyon sonrası, ATR-FTIR spektrumlarında, karakteristik bölgede ($1600-450 \text{ cm}^{-1}$ aralığında), değişiklik olabileceği öngörülmesine rağmen, incelenen spektrumlarda, böylesi bir karakteristik değişikliğe rastlanmamış olması da dikkat çekicidir (Şekil 4.1-4.8).

Renksiz polistiren tabaklardan B1 nolu numunenin, Benzer A (alkollü gıda benzeri:%10 EtOH) ile migrasyonu sonrasında, ATR-FTIR ölçümleri sonucu, eşleştirme oranı % 79 bulunmuştur (Çizelge 4.3). Bu durum, tabakların yapısında, Benzer A ile migrasyon sonrası, anlamlı bir farklılık tespit edilmediğini göstermektedir. Benzer B (% 3 HOAc) ile teması sonrasında ise eşleştirme oranının % 60'ın altına düşmüş olması, yapısının, FTIR cihazının tespit edebileceği seviyede, bir değişime uğradığı anlamına gelmektedir. B1 nolu tabağın Benzer B ile migrasyon testi sonucunda, toplam migrasyon değerinin ($17,867 \text{ mg/dm}^2$), yasal üst sınırın (10 mg/dm^2) üstünde çıkmış olması da bu sonucu desteklemektedir (Çizelge 4.1).

Renksiz polistiren tabaklardan B2 nolu numunenin gıda benzerleri ile migrasyonu sonrasında, eşleştirme oranlarının, %70'in üstünde olduğu görülmüştür (Çizelge 4.3).

B3 nolu renksiz polistiren tabağın, Benzer A (alkollü gıda benzeri: %10 EtOH) ve Benzer D3 (%95 EtOH) ile migrasyonu sonrasında, ATR-FTIR ölçümlerindeki eşleştirme oranları, sırasıyla, %76 ve %70 bulunmuştur (Çizelge 4.3). Bu, tabağın yapısında, Benzer A ve Benzer D3 ile migrasyon sonrası, anlamlı bir farklılık olmadığını göstermesi açısından önemlidir. Benzer B (% 3 HOAc) ile teması sonrasında ise %47 olarak tespit edilen eşleştirme oranı, tabağın yapısının, FTIR cihazının tespit edebileceği seviyede (%60'ın altına düşmüş olması) değişime uğradığını göstermektedir. B3 nolu tabağın Benzer B ile migrasyon testi sonucunda, toplam migrasyon değerinin (28,933 mg/dm²), yasal üst sınırın (10 mg/dm²) çok çok üstünde olması da, bu sonucu desteklemektedir (Çizelge 4.1).

Renksiz polistiren tabaklardan B4 ve B5 nolu polistiren tabakların, gıda benzerleri ile migrasyonları sonrasında, eşleştirme oranlarının %70'in üstünde bulunması, önemli bir yapı değişimine uğramadıklarını göstermesi bakımından dikkat çekicidir (Çizelge 4.3). Bu durum, B4 ve B5 nolu tabakların toplam migrasyon değerlerinin, yasal üst sınırın (10 mg/dm²) altında olması ile de desteklemektedir (Çizelge 4.1).

Renkli polistiren tabaklardan R1K (kırmızı) nolu örneğin gıda benzerleri ile migrasyonu sonrasında, eşleştirme oranları, %70'in üstünde bulunmuştur. Adı geçen tabağın gıda benzerleri ile gerçekleşen toplam migrasyon değerleri de yasal üst sınırın (10 mg/dm²) altındadır (Çizelge 4.3).

R1M (mavi) nolu renkli polistiren tabağın, Benzer A (alkollü gıda benzeri:%10 EtOH) ve Benzer D3 (%95 EtOH) ile migrasyonu sonrasında, ATR-FTIR ölçümlerindeki eşleştirme oranları, sırasıyla, %75 ve %70 bulunmuştur (Çizelge 4.3). Bu değerler, söz konusu gıda benzerleri ile migrasyon sonrası, bu tabağın yapısında, anlamlı bir farklılık olmadığını göstermektedir. Benzer B (% 3 HOAc) ile teması sonrasında ise %54 olarak tespit edilen eşleştirme oranının, FTIR ölçümlerinde kritik sınır olarak kabul edilen %60 oranının altına düşmüş olması, tabağın yapısının, önemli bir değişime uğradığının bir göstergesi olarak düşünülmektedir. Bu durum, R1M nolu tabağın Benzer B ile

migrasyon testi sonucunda, toplam migrasyon değerinin (17,400 mg/dm²), yasal üst sınırın (10 mg/dm²) üstünde olması ile paralellik göstermektedir (Çizelge 4.1).

R1S (sarı) nolu renkli polistiren tabağın, Benzer A (alkollü gıda benzeri: %10 EtOH) ve Benzer D3 (%95 EtOH) ile migrasyonu sonrasında, eşleştirme oranları, sırasıyla, %71 ve %70 bulunmuştur (Çizelge 4.3). Bu değerler, söz konusu gıda benzerleri ile migrasyon sonrası, bu tabağın yapısında, anlamlı bir farklılık olmadığını göstermektedir. Benzer B (%3 HOAc) ile teması sonrasında eşleştirme oranı %59 bulunmuştur. Bu durum, tabağın yapısının, Benzer B ile migrasyon sonrası değişime uğradığını göstermesi açısından önemlidir. R1S nolu tabağın, Benzer B ile muamelesinde, toplam migrasyon değerinin (12,733 mg/dm²), yasal üst sınırın (10 mg/dm²) üstünde tespit edilmiş olması da bu durumu desteklemektedir (Çizelge 4.1).

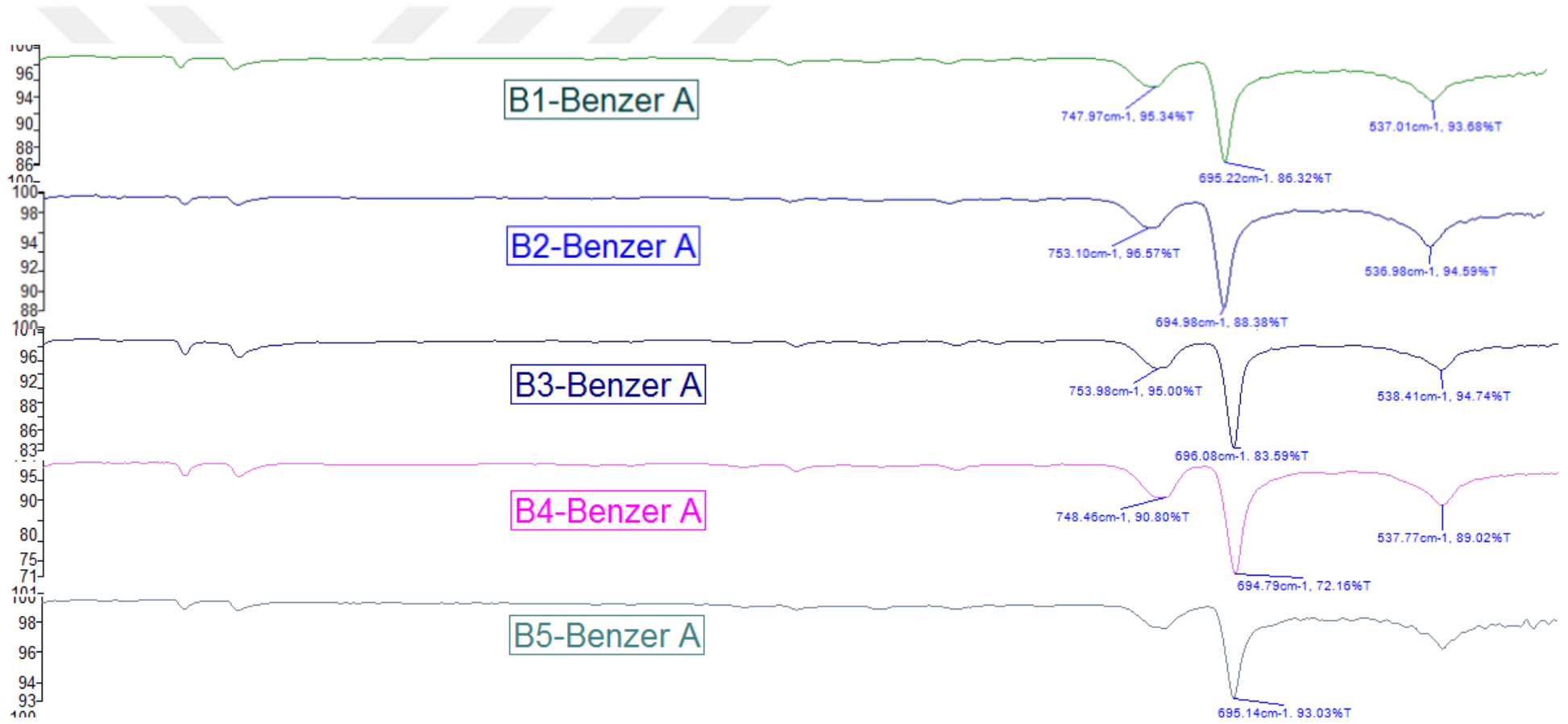
Renkli polistiren tabaklardan R2T (turuncu) nolu örneğin her üç gıda benzeri ile migrasyonu sonrasında, ölçülen eşleştirme oranları, %70'in üstünde bulunmuştur. (Çizelge 4.3). Adı geçen tabağın gıda benzerleri ile gerçekteşen toplam migrasyon değerleri de yasal üst sınırın (10 mg/dm²) altındadır (Çizelge 4.1).

R2Y (yeşil) kodlu renkli polistiren tabağın, Benzer A (alkollü gıda benzeri:%10 EtOH) ve Benzer D3 (%95 EtOH) ile migrasyonu sonrasında, ATR-FTIR ölçümlerindeki eşleştirme oranları, sırasıyla, %75 ve %77 bulunmuştur (Çizelge 4.3). Bu, tabağın yapısında, Benzer A ve Benzer D3 ile migrasyon sonrası, anlamlı bir farklılık olmadığını göstermesi açısından önemlidir. Benzer B (%3 HOAc) ile teması sonrasında ise %56 olarak tespit edilen eşleştirme oranının, %60'ın altına düşmüş olması, tabağın yapısının, FTIR cihazının tespit edebileceği seviyede bir değişime uğradığını göstermektedir. R2Y nolu tabağın Benzer B ile migrasyon testi sonucunda, toplam migrasyon değerinin (13,266 mg/dm²), yasal üst sınırın (10 mg/dm²) üstünde olması da, bu sonucu desteklemektedir (Çizelge 4.1).

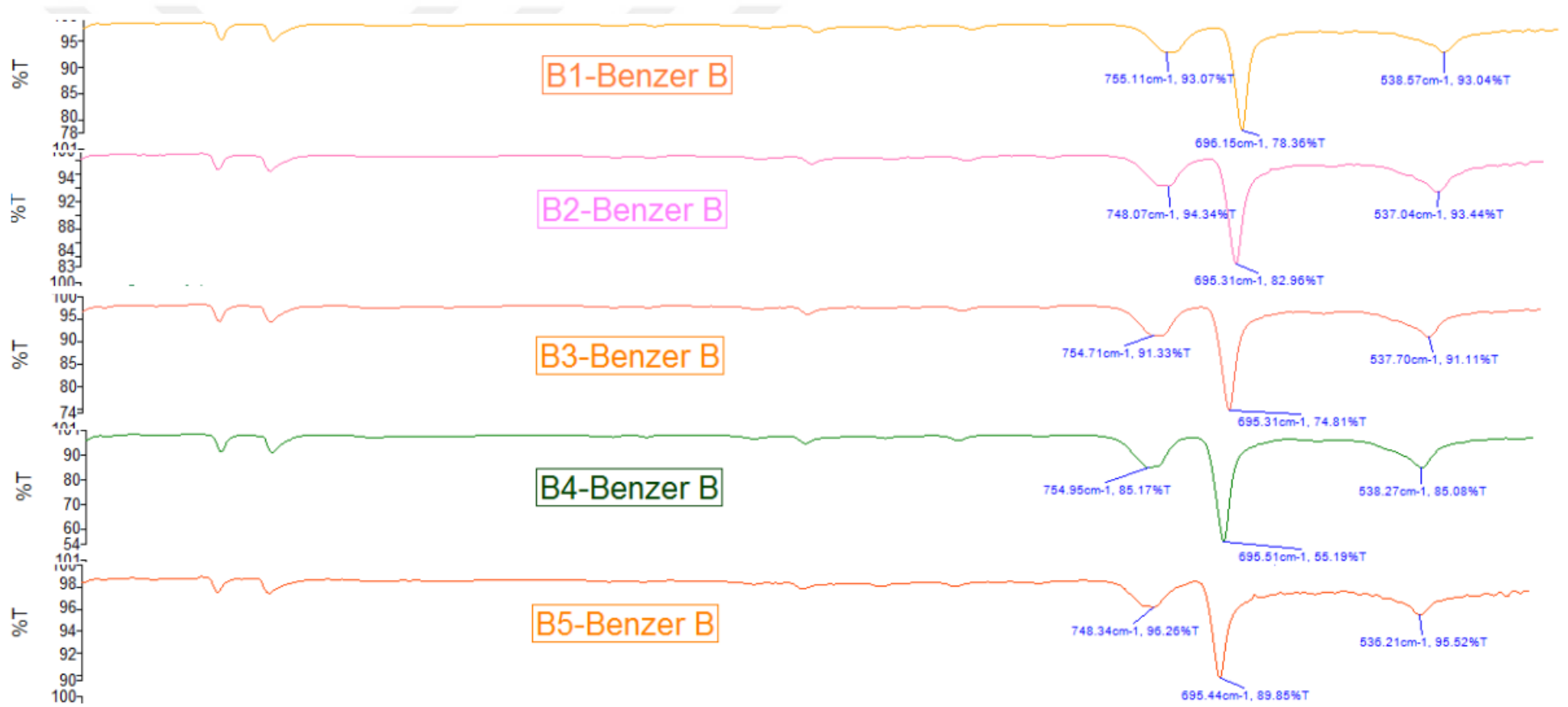
Sonuç olarak malzemelerin gıda benzerleri ile temasları sonrası, yapılarında değişim meydana gelmemesi (eşleştirme oranlarının %60'ın üstünde olması), malzemenin dayanımını ve kalitesini gösteren bir parametre olarak değerlendirilebilir.

Ancak, FTIR yapı tayini ölçümlerinde, bazı numunelerin Benzer B ile migrasyonları sonrasında eşleştirme oranlarının, kütüphane tanımlamalarında sınır değer olarak kabul edilen %60'ın altına düşmesi, bu malzemelerin, stiren polimeri olarak eşleştirilmesinde, şüpheli yaklaşıma neden olmuştur. Bu nedenle, migrasyon sonrası yapı değişimine neden olan spesifik kalıntılar üzerine yapılacak kapsamlı başka çalışmalarla, bu sonuçların doğruluğunun desteklenmesinin, yararlı olacağı düşünülmektedir.

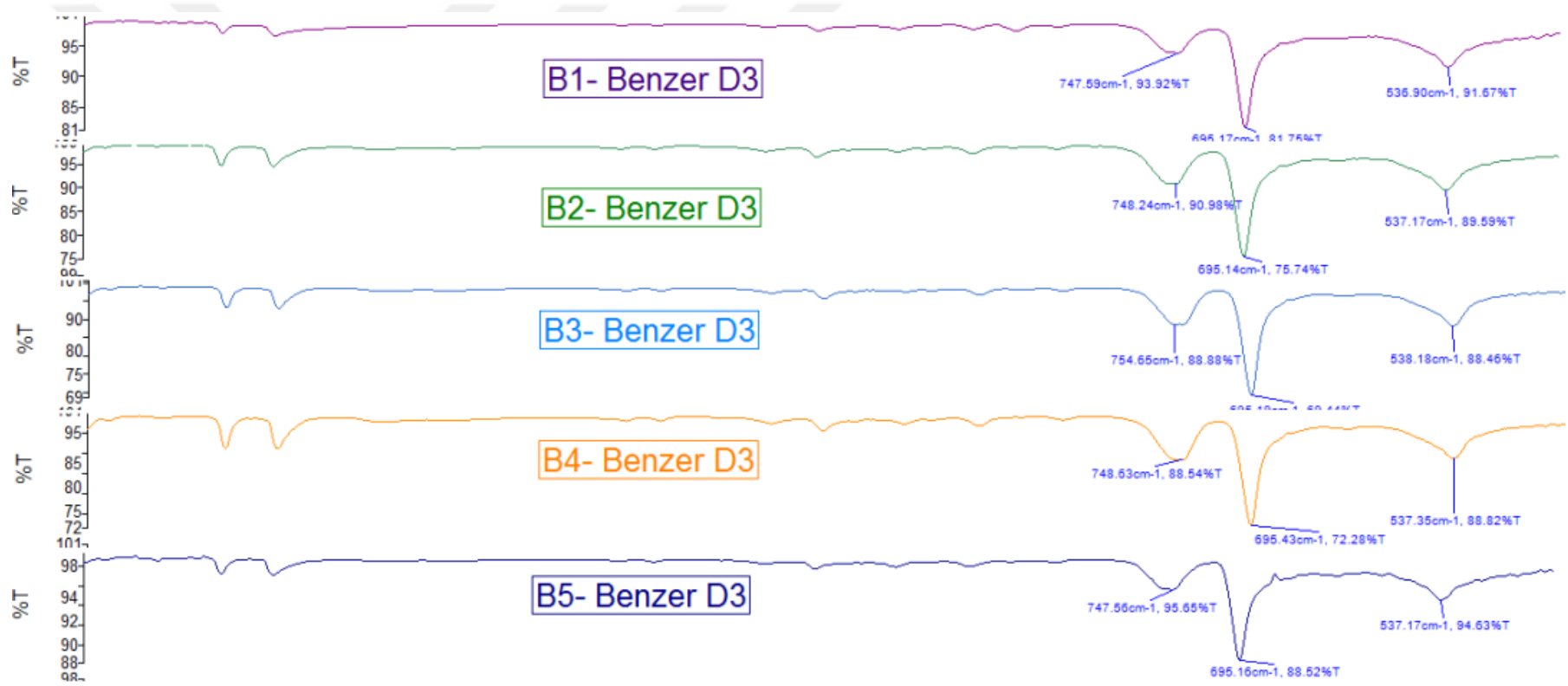




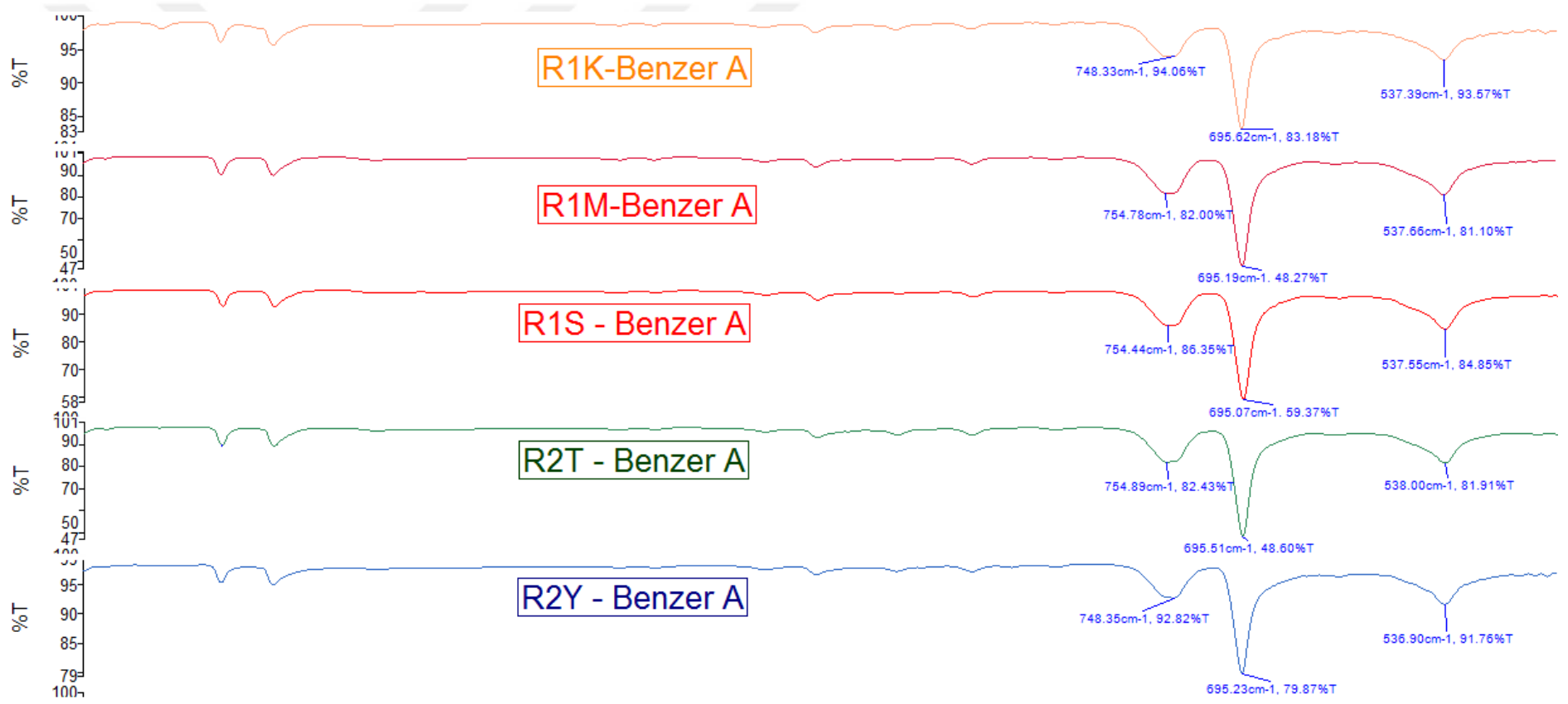
Şekil 4.3. Benzer A (%10 EtOH) migrasyonu sonrası renksiz tabakların FTIR spektrumları



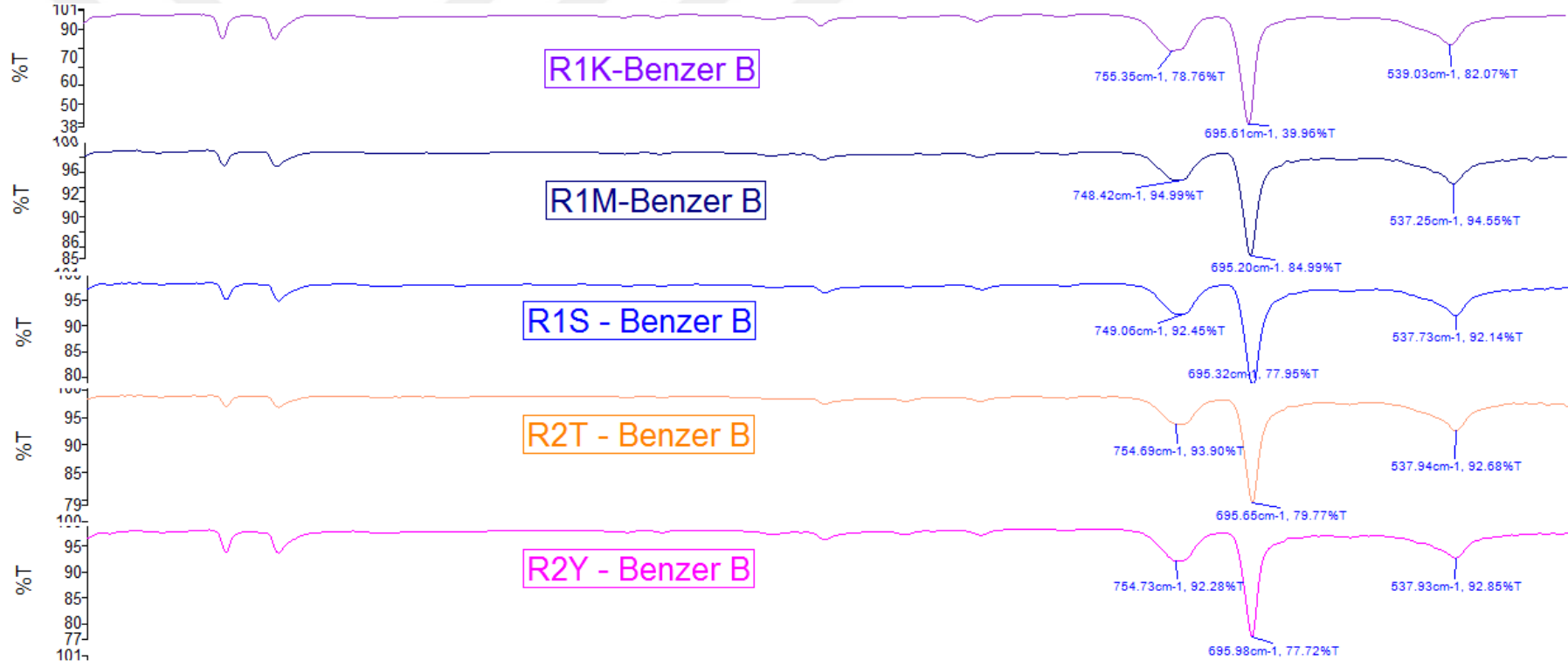
Şekil 4.4. Benzer B (%3 HOAc) migrasyonu sonrası renksiz tabakların FTIR spektrumları



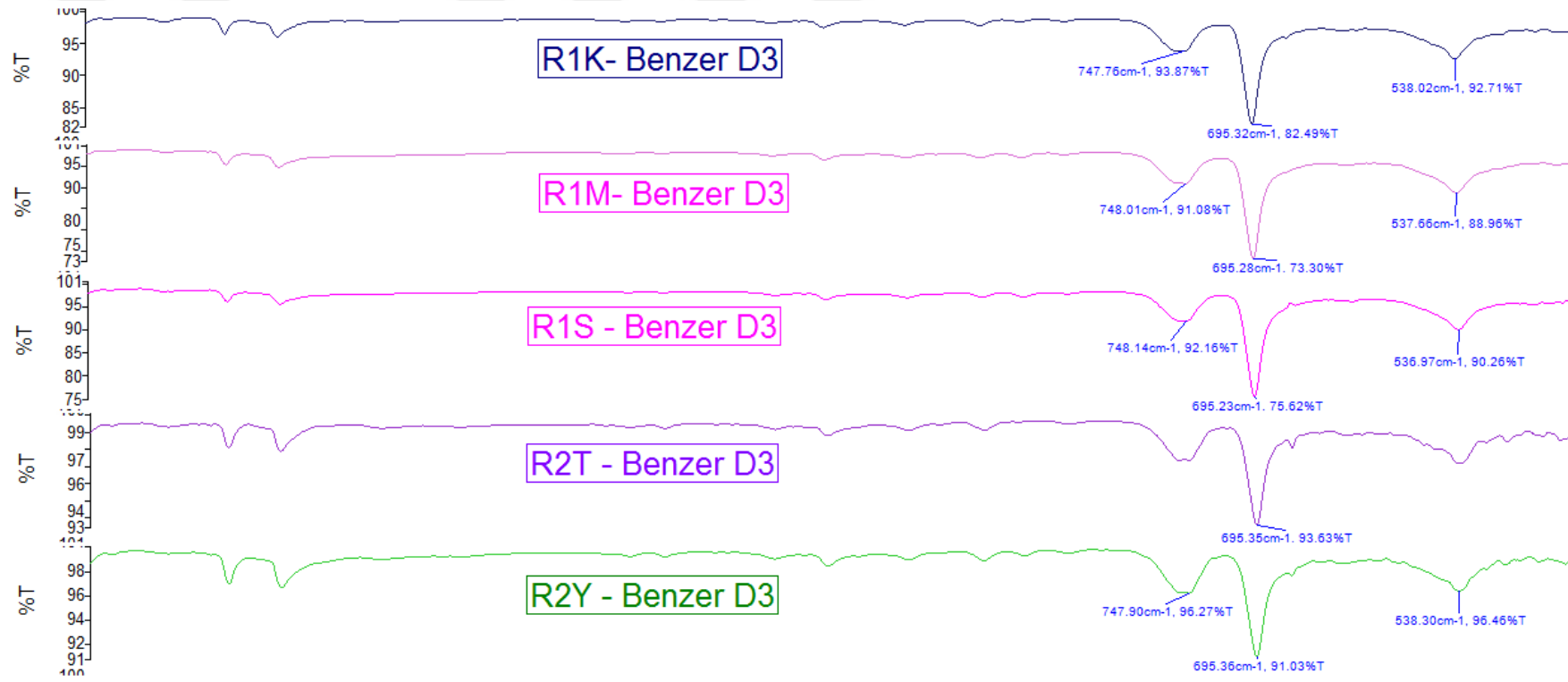
Şekil 4.5. Benzer D3 (%95 EtOH) migrasyonu sonrası renksiz tabakların FTIR spektrumları



Şekil 4.6. Benzer A (%10 EtOH) migrasyonu sonrası renkli tabakların FTIR spektrumları



Şekil 4.7. Benzer B (%3 HOAc) migrasyonu sonrası renkli tabakların FTIR spektrumları



Şekil 4.8. Benzer D3 (%95 EtOH) migrasyonu sonrası renkli tabakların FTIR spektrumları

5. SONUÇ

Bu tez çalışmasında, renkli ve renksiz polistiren tabakların, üç farklı gıda benzeri ile toplam migrasyon değerleri tespit edilmiştir.

Alkollü gıda benzeri olarak %10'luk etil alkolün (Benzer A) kullanıldığı migrasyon analizleri sonuçları, ilgili yasal düzenlemelerde belirtilen üst limitin çok altında ($<10 \text{ mg/dm}^2$) tespit edilmiştir. Bu sonuçlardan hareketle, renkli ve renksiz polistiren tabakların, alkollü gıdalar için kullanımının, toplam migrasyon açısından, güvenilir sınırlar içinde olduğu söylenebilir.

Asitli gıda benzeri olarak %3'lük asetik asidin (Benzer B) kullanıldığı migrasyon analizleri sonucunda; B1, B3, R1M, R1S ve R2Y kodlu tabakların toplam migrasyon değerleri, yasal sınırın üstünde ($>10 \text{ mg/dm}^2$) bulunduğundan, asitli gıdalarda kullanımlarının, yüksek migrasyon riski taşıdığı tespit edilmiş ve bu polistiren tabakların, yüksek sıcaklıklarda, asitli gıdalarla temasının uygun olmadığı sonucuna varılmıştır.

Yağlı gıda benzeri olarak kullanılan Benzer D3 (%95 EtOH) ile yapılan toplam migrasyon analizlerinde ise alkollü gıda benzeri (Benzer A) ile migrasyonunda olduğu gibi, tüm tabakların migrasyon değerleri, yasal sınırın altında ($>10 \text{ mg/dm}^2$) tespit edilmiştir. Uygulanan Benzer D3 (%95 EtOH) etkisiyle, örneklerden yağlı gıdalara migrasyonun, tehlikeli sınırı aşmadığı ve yağlı gıdalarla temaslarının uygun olup, risk taşımadığı sonucuna varılmıştır.

Ancak, toplam migrasyon analizleri sonucunda, özellikle renkli tabaklardan, gıda benzerlerine renk geçişi olduğu gözlenmiştir. Bu renk geçişinin, tabakların üretiminde katkı maddesi olarak kullanılan boyar maddelerden (renklendirici), kaynaklandığı düşünülmektedir.

Migrasyon öncesi yapılan yapı tayinleri ile elde edilen FTIR spektrumlarının, BIO-RAD kütüphanesine göre eşleştirme oranları belirlenmiş ve tanımlamaları yapılmıştır. Migrasyon öncesi renkli ve renksiz tüm numuneler, FTIR spektrumları ve kütüphane tanımlamalarındaki eşleştirme oranlarına göre, % 80 ve üzeri oranlarla, stiren polimeri

olarak tanımlanmıştır. Migrasyon öncesi, tabakların eşleştirme oranlarında, birbirlerine göre anlamlı bir farklılık tespit edilmemiştir. Transmitanstaki ufak farklılıkların, okuma sırasında, cihazın koluna uygulanan sıkma şiddetinden kaynaklanmış olabileceği düşünülmektedir.

Migrasyon sonrasında da tabakların yapı değişimlerinin incelenmesi amacıyla, FTIR ölçümleri tekrarlanmış ve elde edilen spektrumlar değerlendirilerek, eşleştirme oranları belirlenmiştir. Sonuç olarak tüm polistiren tabakların, Benzer A (% 10EtOH) ve Benzer D3 (% 95 EtOH) ile temasları sonrası, eşleştirme oranlarının %60'ın üstünde olması, bu gıda benzerleri ile muameleleri sonrasında, yapılarında değişim meydana gelmediğini ve bu malzemelerin dayanımının ve kalitesinin iyi olduğunu göstermektedir. Bu sonuçlar, tüm tabakların alkollü ve yağlı gıdalarla kullanıma uygun olduğunu ve risk teşkil etmediğini göstermesi açısından, önemli bulunmuştur.

Ancak, numunelerin asitli gıda benzeri olarak kullanılan Benzer B (%3 HOAc) ile migrasyonları sonrasındaki FTIR yapı tayini ölçümlerinde, B1, B3, R1M, R1S ve R2Y kodlu tabakların, eşleştirme değerlerinin %60'ın altında bulunması, tabakaların yapısının, FTIR cihazının tespit edebileceği seviyede, bir değişime uğradığını göstermektedir. FTIR eşleştirme oranlarının, kütüphane tanımlamalarında sınır değer olarak kabul edilen %60'ın altına düşmesi, bu malzemelerin, stiren polimeri olarak eşleştirilmesinde, şüpheli yaklaşıma neden olmuştur. Bu numunelerin Benzer B (%3 HOAc) ile migrasyonlarındaki toplam migrasyon değerlerinin de, yasal sınırın üzerinde çıkması, bu durumu desteklemektedir.

Özetle; B1, B3, R1M, R1S ve R2Y kodlu tabakların asitli gıdalara yüksek migrasyon ve yapı değişimi riski taşıması nedeniyle, bu polistiren tabakların, yüksek sıcaklıklarda, asitli gıdalarla temasının uygun olmadığı sonucuna varılmıştır.

KAYNAKLAR

- Achilias, D.S., Giannoulis, A., Papageorgiou, G.Z. 2009.** Recycling of polymers from plastic packaging materials using the dissolution–reprecipitation. *Polymer Bulletin*, 63:449–465.
- Achilias, D.S., Koutra, P., Liarou, A. 2010.** Characteristics of plastic packaging wastes. A research for the current situation in Thessaloniki, *Household Person Care Today*, 4:39–42.
- Anonim, 1991.** FDA (Food and Drug Administration), Code of Federal Regulations Title 21. US Government Printing Office, Washington, DC.
- Anonim, 1994.** IARC (International Agency for Research on Cancer) Styrene-7,8-oxide. World Health Organization, Lyon. IARC monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to humans. 60:321-346.
- Anonim, 1999a.** ANVISA (Agencia Nacional de Vigilancia Sanitaria). Regulamentos tecnicos: disposiçoes gerais para embalagens e equipamentos plasticos em contato com alimentos e seus anexos. Anexo XII. Determinaçao de monômero de estireno residual. Resoluçao no. 105, de 19 de maio de 1999. http://www.anvisa.gov.br/legis/resol/105_99.htm-(Erişim Tarihi: 08 Kasım 2011).
- Anonim, 1999b.** NRC. 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. *Environmental Research*, 108, 140–149.
- Anonim, 2000.** WHO (World Health Organization) Air quality guidelines for Europe. WHO Regional Publications, European SeriesNo. 91. <http://www.euro.who.int/>-(Erişim Tarihi: 31 Ekim 2011)
- Anonim, 2002.** IARC (International Agency for Research on Cancer) Styrene. World Health Organization, Lyon. IARC monographs on the evaluation of the carcinogenic risks to humans, 82:437-550.
- Anonim, 2003a.** EPCEU. Directive 2002/95/EC of the European Parliament and of the Council of 27 January 2003 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment (RoHS), Off. J. Eur. Union; L37,19.
- Anonim, 2003b.** EPCEU. Directive 2002/96/EC of the European Parliament and of the Council of 27 January 2003 on waste electrical and electronic equipment (WEEE), Off. J. Eur. Union; L37, 24.
- Anonim, 2004.** FDA (Food and Drug Administration). Code of federal regulations (CFR): GPO.
- Anonim, 2005.** TGK (Türk Gıda Kodeksi). Gıda maddeleri ile temasta bulunan plastik madde ve malzemeler tebliği- 2005/1,33,34. <http://www.kkgm.gov.tr/TGK/Tebliğ/2005-34.html#27652>–(Erişim Tarihi: 07.03.2011).
- Anonim, 2006.** The many uses of plastics. Arlington, Va.: American Plastics Council, <http://www.americanplasticscouncil.org/sapc/sec.asp?TRACKID=&SID=6&VID=86&CID=312&DID=930>-(Erişim Tarihi: 23 Ekim 2006).
- Anonim, 2007.** ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry). Toxicological profile for styrene (draft for public comment). US Department of Public Health and Human Services, Public Health Service. Atlanta, GA, 140. <http://www.atsdr.cdc.gov/ToxProfiles/tp53.pdf>-(Erişim Tarihi: 26 Ekim 2011).

- Anonim, 2010a.** <http://www.gidabilimi.com/forum/30-ambalaj/337-ambalaj-ve-kimyasalmigrasyon> -(Erişim tarihi. 11.03.2014).
- Anonim, 2010b.** 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.
- Anonim, 2011a.** T.G.K., Türk gıda kodeksi gıda ile temas eden madde ve malzemeler yönetmeliği. Ek-5. Resmi gazete tarihi: 29.12.2011 SAYI: 28157 (3. Mükerrer).
- Anonim, 2011 b.** EC Regulation No. 10/2011 of the European Parliament and of the Council of 14 January 2011 on materials and articles intended to come into contact with food and repealing.
- Anonim, 2011 c.** NTP (National Toxicology Program). US Department of Health and Human Services. Report on carcinogens, 12th Edition 391–400. <http://ntp.niehs.nih.gov/objectid003C9AF75-E1BF-FF40-DBA9EC0928DF8B15/>-(Erişim Tarihi: 10.10.2011).
- Anonim 2013a.** Geri dönüşüm (http://tr.wikipedia.org/wiki/Geri_donusum.2013)-(Erişim Tarihi: 08.09.2013).
- Anonim, 2013b.** T.G.K., Türk gıda kodeksi gıda katkı malzemeleri yönetmeliği Resmi gazete tarihi: 30.06.2013 SAYI: 28693
- Arvanitoyannis, I.S., Bosnea, L. 2004.** Migration of substances from food packaging materials to foods. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 44(3):63–76.
- Baner, A.L. 2000.** Case study; styrene monomer migration into dairy products in single serve portion packs. In: Plastic packaging materials for food. Ed. P. Piringer, O.G., Banner, Al., Weinheim: Wiley-VCH. pp:427–443.
- Beşergil, B. 2003.** Polimer Kimyası. 2. Baskı, Gazi Kitabevi, Ankara, 2008, 492 s.
- 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*, 302:101-108.
- Borchers, A., Teuber, S.S., Kenn, C.L., Gershwin, M.E. 2010.** Food safety. *Clinical Reviews Allergy Immunology*, 39(2): 95-141.
- Castle, L. 2007.** Chemical migration into food: an overview. In: Chemical migration and food contact materials. Ed. Castle, L. Cambridge: CRC Press/Woodhead Publishing Limited, pp. 1-13.
- 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. *Toxicological Science*, 88, 447–455.
- Cheery, N., Gautrin, D. 1990.** Neurotoxic effects of styrene: further evidence. *British Journal of Industrial Medicine*, 47:29–37.
- 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.
- Choi, J. O., Jitsunari, F., Asakawa, F., Lee, D. S. 2005.** "Migration of Styrene Monomer, Dimers ,and Trimers from Polystyrene to Food Simulants". *Food Additives and Contaminants*, 22(7): 693-699.
- Cohen, T., Carlson, G., Charnley, G., Coggon, D., Delzell, E., Graham, J. D. 2002.** A comprehensive evaluation of the potential health risks associated with occupational and environmental exposure to styrene. *Journal of Toxicology and Environmental Health Part B*, 5:1–263.

- Colborn, T., Clement, C. 1992.** Chemically-Induced Alterations in Sexual and Functional Development: The Wildlife/Human Connection. *Princeton Scientific*, 3:17-83.
- Colborn, T., Vom Saal, F.S., Soto, A.M. 1993.** Developmental effects of endocrine-disrupting chemicals in wildlife and humans. *Environmental Health Perspectives*, 101:378–84.
- Colborn, T., Dumanski, D., Myers, J.P., 1996.** *Our Stolen Future*. New York: Penguin Books. 4. McLachlan JA. Estrogens in the Environment.
- Coles, R. 2003.** Food packaging technology. Ed. Coles, R., McDowell, D., Kirwan, M.J., London. U.K.: Blackwell Publishing, CRC Press. pp. 1–31.
- Çinibulak, P. 2010.** Gıda Ambalajlarında Migrasyon. *Yüksek Lisans Tezi*, Namık Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı Tekirdağ.
- Dowty, B.J., Laseter, J.L., Storet, J. 1976.** Transplacental migration and accumulation in blood of volatile organic constituents. *Journal of Pediatric Research*, 10:696–701.
- Durst, G.L., Laperle, E.A. 1990.** Styrene monomer migration as monitored by purge and trap gas chromatography and sensory analysis for polystyrene containers. *Journal of Food Science*, 55:522–524.
- Emma, J., Sherrington, B. A., Hones, P. A. 2001.** The toxicity of styrene monomer. *Adverse Drug React. Toxicological Reviews*, 20:9–35.
- Fellows, P., Axtell, B. 2002.** Packaging materials. In: *Appropriate food packaging: materials and methods for small businesses*. Ed. Fellows, P., Axtell, B., Essex . U.K. : ITDG Publishing. pp. 25–77.
- Flanjak, J., Sharrad, J., 1984,** Quantitative analysis of styrene monomer in foods. A limited East Australian Survey. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 35:457-462.
- Galotto, M.J., Guarda, A. 1999.** Comparison between thermal and microwave treatment and the overall migration of plastic materials intended to be in contact with foods. *Packaging Technology Science*, 12(6):277–281.
- Garde, J.A., Catala, R., Gavara, R., Hernandez, R.J. 2001.** Characterizing the migration of antioxidants from polypropylene into fatty food simulants. *Food Additives and Contaminants*, 18:750–762.
- Gennari, O., Albrizio, S., Monteiro, M. 2012.** A GC–FID Method to Determine Styrene in Polystyrene Glasses. *Food Analytical Methods*, 5:1411–1418.
- Giacin, J.R., Brzozowska, A. 1987.** Analytical measurements of package components from unintentional migrants. In: *Food product–package compatibility*. Ed. Gray, J.I., Harte, B.R., Miltz, J., Lancaster: Technomic. pp 62–104.
- Gnanasekharan, V., Floros, J.D. 1997.** Migration and sorption phenomena in packaged foods. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 37:519–559.
- Grob, K., Pfenninger, S., Pohl, W., Laso, M., Innhof, D., Rieger, K. 2007.** European legal limits for migration from food packaging over simulants: 2. More realistic conversion from concentrations to limits per surface area. PVC cling films in contact with cheese as an example. *Food Control*, 18(3):201-210.
- Heindel, J.J. 2003.** Endocrine disruptors and the obesity epidemic. *Toxicological Science* 76:247–9.
- Heindel, J.J., Levin, E. 2005.** Developmental origins and environmental influences--Introduction. NIEHS symposium. *Birth Defects Research Part A: Clinical and Molecular Teratology*, 73:469.

- Hernandez, R.J., Gavara, R. 1999.** Plastic packaging: methods for studying mass transfer interactions. SURREY, UK: Pira International.
- Howdeshell, K.L., Rider, C.V., Wilson, V.S., Gray Jr., L.E., 2008.** Mechanisms of action of phthalate esters, individually and in combination, to induce abnormal reproductive development in male laboratory rats. *Environmental Research*,108:(2), 168–176.
- Huang, Y.Q., Wong, C.K.C., Zheng, J.S., Bouwman, H., Barra, R., Wahlström, B., Neretin, L., Wong, M.H. 2011.** Bisphenol A (BPA) in China: A review of sources. environmental levels. and potential human health impacts. *Environmental International*, 42:91-99.
- JRC, 2009.** JRC “Guidelines on testing conditions for articles in contact with foodstuffs. (with a focus on kitchenware)” A CRL-NRL-FCM Publication, 1st Edition.
- Katan, L.L. 1996.** Migration From Food Contact Materials. Published by Blackie Academic & Professional. An Imprint of Chapman & Hall, 2-6 Boundary Row, London SE1 8 HN, UK. pp.11-24.
- Kawamura, Y., Nishi, K., Sasaki, H., Yamada, T. 1998a.** Determination method of styrene dimers and trimers in instant noodles contained in polystyrene cups. *Journal of the Food Hygienics Society of Japan*, 39:310–314.
- Kawamura, Y., Nishi, K., Maehara, T., Yamada, T. 1998b.** Migration of styrene dimers and trimers from polystyrene containers into instant foods. *Journal of the Food Hygienics Society of Japan*, 39:390–398.
- Khaksar, M.R., Ghazi-Khansari, M., 2009.** Determination of migration monomer styrene from GPPS (general purpose polystyrene) and HIPS (high impact polystyrene) cups to hot drinks. *Toxicology Mechanisms and Methods*, 19(3): 257–261.
- Kirwan, M.J. 2003.** Paper and paperboard packaging. In:Food packaging technology. Ed. Coles, R., McDowell, D., Kirwan, M.J., London, U.K.: Blackwell Publishing. CRC Press. pp. 241–81.
- Kitamura, S., Ohmegi, M., Sanoh, S., Sugihara, K., Yoshirara, S., Fujimoto, N., Ohata, S. 2003.** Estrogenic activity of styrene oligomers after metabolic activation by rat liver microsomes. *Environmental Health Perspectives*, 111:329–334.
- Kolstad, H.A., Bonde, J.P., Spano, M., Giwercman, A., Zschesche, W., Kaae, D., Roeleveld, N. 1999a.** Sperm chromatin structure and semen quality following occupational styrene exposure. *Scandinavian Journal of Work, Environment & Health*, 25(1):70–73.
- Kolstad, H.A., Bisanti, L., Roeleveld, N., Bonde, J.P., Joffe, M. 1999b.** Time to pregnancy for men occupationally exposed to styrene in several European reinforced plastics companies. *Scandinavian Journal of Work, Environment & Health*, 25(1):66–69.
- Lopez-Rubio, A., Almenar, E., Hernandez-Munoz, P., Lagaron, J.M., Catala, R., Gavara, R. 2004.** Overview of active polymer-based packaging technologies for food application. *Food Reviews International*, 20(4):357–87.
- Lau, O.W., Wong, S.K., 2000.** Contamination in food from packaging material. *Journal of Chromatography A*, 882, 255-270.
- Lickly, T.D., Lehr, K.M., Wehsh, G.C. 1995.** Migration of styrene from polystyrene foam food-contact articles. *Food and Chemical Toxicology*, 33:475–481.
- Lutz, W.K., Schlatter, J. 1993.** The Relative Importance of Mutagens and Carcinogens in the Diet, *Pharmacol Toxicol*, 72:(1)104-107.

- Markarian, J., 2009.** Back to plastics: adding colour to plastics. *Plastics Additives & Compounding*, 12-15.
- 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. *Biology of Reproduction*, 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. *Biology of Reproduction*, 72(6):1344–51.
- McLachlan, J.A. 1985.** II. Influences on development. *Estrogens in the Environment*. Elsevier Science Publishing. New York, USA. pp.251.
- McLachlan, J.A. 1995.** III. Global health implications. *Estrogens in the Environment*. Environmental Health Perspectives, 103(7):3-178.
- Miltz, J., Elisha, C., Mannheim, C. H. 1980.** Sensory threshold of styrene and the monomer migration from polystyrene food packages. *Journal of Food Processing and Preservation*, 4(4): 281-289.
- Miltz, J., Rosen-Doody, V. 1984.** Migration of styrene monomer from polystyrene packaging materials into food simulants. *Journal Food processing and Preservation*, 8:151–161.
- Miyakoda, H., Tabata, M., Onodera, S., Takeda, K., 1999.** Passage of bisphenol A into the fetus of the pregnant rat. *Journal of Health Science*, 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. *Journal of Health Science*, 46: 269–274.
- Moore, C.J., 2008.** Synthetic polymers in the marine environment: A rapidly increasing, long term threat. *Environmental Research*, 108:131–139.
- Murphy, P.G., Macdonald, D.A., Lickly, T.D. 1992.** Styrene migration from general purpose and high-impact polystyrene into food-simulating solvents. *Food Chemical toxicology*, 30:225–232.
- Muncke, J. 2009.** Exposure to endocrine disrupting compounds via the food chain: Is packaging a relevant source? *Science of the Total Environment*, 407: 4549–4559.
- Muratak, A., Avakis, S., Yokoyama, K. 1991.** Assessment of the peripheral, central and autonomic nervous system function in styrene workers. *Am. J. Index Medicus* 20:775–784.
- Mutti, A., Vescovi, P. P., Falzoi, M., Arfiti, G., Valenti, G., Franchini, I., 1984.** "Neuroendocrine Effect of Styrene on Occupationally Exposed Workers". Scandinavian Journal of Work, Environment and Health, 10, 225-228.
- Naz, R.K. 2005.** Update *Endocrine Disruptors: Effects on Male and Female Reproductive Systems*. Boca Raton: CRC Press. pp. 113:431-439.
- Newbold, R.R. 1999.** Diethylstilbestrol (DES) and environmental estrogens influence the developing female reproductive system. Ed. Naz, R.K., In: *Endocrine Disruptors: Effect on the Male and Female Reproductive Sytems*. Boca Raton: CRC Press. p.39-56.
- Ohayama, K.I., Nagai, F., Tsuchiya, Y. 2001.** Certain styrene oligomers have proliferative activity on MCF-7 human breast tumor cells and binding affinity for human estrogen receptor. *Environmental Health Perspectives* 109:699–703.
- Papaleo, B., Caporossi, L., De Rosa, M., Chiovato, L., Ferrari, M., Imbriani, M., Signorini, S., Pera, A. 2004.** Esposizione professionale a distruttori endocrini: stato dell'arte. *Giornale Italiano di Medicina Lavoro ed Ergonomia*, 26(3):171–179.

- Paraskevopoulou, D., Achilias, D.S., Paraskevopoulou, A., 2012.** Migration of styrene from plastic packaging based on polystyrene into food simulants. *Polymer International*, 61:141–148.
- Piringer, O.G., Baner, A.L., 2008.** Plastic Packaging Materials for Food, 2nd edition, Wiley-VCH, Weinheim.
- Pritchard, G. 2005.** Plastics Additives, Rapra Technology Ltd., Shropshire.
- Ramshaw, E.M., 1984,** Off-flavour in packaged foods. *CSIRO Food Research Quarterly*, 44:83-88.
- Reid, R. C., Sidman, K. R., Schwope, A. D., and Till, D. E. (1980).** Loss of adjuvants from polymer films to foods or food simulants. Effect of the external phase. *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development*, 19:580–585.
- 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. *Reproductive Toxicology*, 24, 199–224.
- Saillenfait, A.M., Langonne, I., Leheup, B. 2001.** Effects of mono-n-butyl phthalate on the development of rat embryos: In vivo and in vitro observations. *Pharmacology & Toxicology*, 89:104-112.
- Sanagi, M.M., Ling, S.L., Nasir, Z., Ibrahim, W.A., Abu Naim, A. 2008.** Determination of residual volatile organic compounds migrated from polystyrene food packaging into food simulant by headspace solid phase microextraction–gas chromatography. *The Malaysian Journal of Analytical Sciences*, 12(3):542–551.
- Sanches, S.A., Sendon, G.R., Cooper, I., Franz, R., Paseiro, L.P. 2006.** Compilation of analytical methods and guidelines for the determination of selected model migrants from plastic packaging. *Trends in Food Science & Technology*, 17:535–546.
- Sauvant, M.P., Pepin, D., Bohatier, J. 1995.** Chemical and in-vitro toxicological evaluations of water packaged in polyvinyl-chloride and polyethylene terephthalate bottles. *Food Additives Contaminants*, 12: 567-584.
- Schechter, A., Malik, N., Haffner, D., Smith, S., Harris, T.R., Paepke, O., Birnbaum L. 2010.** Bisphenol A (BPA) in U.S. food. *Environmental Science & Technology*, 44. 9425-9430.
- Seidlova-Wuttke, D., Jarry, H., Wuttke, W. 2004.** Pure estrogenic effect of benzophenone-2 (BP2) but not of bisphenol A (BPA) and dibutylphthalate (DBP) in uterus, vagina and bone. *Toxicology*, 205:103-112.
- Shea, KM., 2003.** Pediatric exposure and potential toxicity of phthalate plasticizers. *Pediatrics*, 111(6):1467–74.
- Silva, F.C., Carvalho, C.R., Cardeal, Z.L. 2000.** Solid-phase microextraction method for the quantitative analysis of styrene in water. *Journal of Chromatographic Science*, 38(7):315–318.
- Snyder, R.C., Breder, C.V. 1985.** New FDA migration cell used to study migration of styrene from polystyrene into various solvents. *Journal of the Association of Official Analytical Chemists*, 68:770–777.
- Steinmetz, R., Brown, N.G., Allen, D.L., Bigsby, R.M., Ben-Jonathan, N. 1997.** The environment estrogen bisphenol A stimulates prolactin release in vitro and in vivo. *Endocrinology*, 138:1780–1786.
- 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. *Environmental Health Perspectives*, 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). *Journal of Health Science*, 45, 39.
- Takeuchi, T., Tsutsumi, O., Ikezuki, Y., Takai, Y., Taketani, Y. 2004.** Positive relationship between androgen and the endocrine disruptor, bisphenol A, in normal women and women with ovarian dysfunction. *Endocrine Journal*, 51(2):165-169.
- Talsness, C.E., 2008.** Overview of toxicological aspects of polybrominated diphenyl ethers: a flame retardant additive in several consumer products. *Environmental Research*, 108:158–167.
- Tang, W., Hemm, I., Eisenbrand, G. 2000.** Estimation of human exposure to styrene and ethylbenzene. *Toxicology* 144:39–50.
- Tawfik, M.S., Huyghebaert, A. 1998.** Polystyrene cups and containers: styrene migration. *Food Additives & Contaminants*, 15:592–599.
- Tırnaksız, F. F. 2009.** Modern Farmasötik Teknoloji, Difüzyon, TEB Eczacılık Akademisi Yayını, 113-118.
- Till, D. E., Ehntholt, D. J., Reid, R. C., Schwartz, P. S., Schwopce, A. D., Sidman, R. R., Whelan, R. H. 1982.** Migration of styrene monomer from crystal polystyrene to food and food simulating liquid. *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development*, 21:161–185.
- Till, D. E., Schwopce, A. D., Ehntholt, D. J., Sideman, K. R., Widen, R. H., Schwartz, P. S., Reid, R. C. 1987.** Indirect food additive migration from polymeric food packaging materials. *CRC Critical Reviews in Toxicology*, 18:215–243.
- TSE, 2006.** TS EN 1186 1-15, Gıdalara Geçen Maddelerin Tayin Şartları ve Deney Metotları.
- Tümay Özer, E. 2010.** Plastiklerde metal analizleri ve organik matriksinin karakterizasyonu. Basılmamış Doktora Tezi, FBE. Bursa
- Üçüncü, M. 2000.** Gıdaların Ambalajlanması. İzmir: Ege Üniversitesi Basımevi, s.689.
- Üçüncü, M. 2007.** Gıda Ambalajlama Teknolojisi. İzmir: Meta Matbaacılık, s.896
- Vardin, H., Gamlı, Ö.F. 2006.** Soğutulmuş gıda maddelerinin ambalajlanması ve aktif ambalajlama teknikleri. Türkiye 9. Gıda Kongresi. Bolu.
- Varner, S.L., Breder, C.V. 1981.** Headspace sampling and gas chromatographic determination of styrene migration from foodcontact polystyrene cups into beverages and food simulants. *Journal of the Association of Official Analytical Chemists*, 64:1122–1130.
- Varner, S. L., Breder, C. V., Fazio, T. 1983.** Determination of styrene migration from food-contact polymers into margarine, using azeotropic distillation and headspace gas chromatography. *Journal of the Association of Official Analytical Chemists International*, 66:1067-1073.
- Verzera, A., Conduro, C., Romeo, V., Tripodi, G., Ziino, M. 2010.** Solid-phase microextraction coupled to fast gas chromatography for the determination of migrants from polystyrenepackaging materials into yoghurt. *Food Analalitical Methods*, 3:80–384.
- vom Saal, F.S., Hughes, C. 2005.** An extensive new literature concerning low-dose effects of bisphenol A shows the need for a new risk assessment. *Environmental Health Perspective*, 113(8): 926– 33.
- Watson, W. D., Wallace, T. C , 1985,** Polystyrene and styrene copolymers. In Applied Polymer Science. ACS Symposium Series, 285, Washington, D.C.: American Chemical Society.

Withey, J.R., Collins, P. G., 1978, Styrene monomer in foods: a limited Canadian survey, *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 19:86-94.
Yurdaer, Ü. 1982. Plastik ambalaj malzemelerinin gıda sanayinde kullanımı ve etkileri. *Gıda*, 7:1, 25-32.



ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Merve AYDIN BAKŞI
Doğum Yeri ve Tarihi : Düzce, 06/11/1986
Yabancı Dili : İngilizce
Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)
Lise : Düzce Arsal Anadolu Lisesi (2001-2005)
Lisans : Uludağ Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi,
Kimya Bölümü (2006-2011)
Yüksek Lisans : Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü,
Gıda Mühendisliği A.B.D. (2012-2015)

Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl :

10/12/2013- : **A-B MAKİNA ÇELİK KONSTRÜKSİYON LTD. ŞTİ.**
(C Sınıfı İş Güvenliği Uzmanı)
(Çevre Görevlisi)
23/04/2013- 31/07/2013 : **YAŞAR OSGB – BURSA**
(C Sınıfı İş Güvenliği Uzmanı)
14/02/2011- 17/06/2011 : **HASAN ALİ YÜCEL LİSESİ**
(Stajyer Öğretmenlik)
20/08/2010- 04/06/2011 : **ZEKA VADİSİ DERSHANELERİ**
(Fen ve Teknoloji Öğretmenliği)
(Kimya Öğretmenliği)
17/08/2009- 08/09/2009 : **STANDART PROFİL OTMTV. SAN. VE TİC. A.Ş.**
(Kalite Kontrol Laboratuvarı)
(AR-GE Laboratuvarı)
(Stajyer Öğrenci)
20/01/2009- 13/02/2009 : **NOBEL FARMA İLAÇ SANAYİİ VE TİC. A.Ş.**
(Kalite Kontrol Laboratuvarı)
(Stajyer Öğrenci)

İletişim (e-posta) : merveyaydn.86@gmail.com

Yayımları* :

Aydın, E., Dündar, A.N., **Aydın, M.**, Göçmen, D. Traditional Turkish Flat Breads. The 2nd International Symposium on "Traditional Foods from Adriatic to Caucasus". 24-26 October 2013. Struga (Ohrid Lake)/Macedonia (Poster Presentation).

Aydın, E., **Aydın, M.**, Göçmen, D., 2013. Aromatize Edilmiş Balkabağı Atıştırmalığı, II. Uluslararası Gıda Ar-Ge Proje Pazarı, 3-4 Haziran 2013, İzmir (Poster Bildiri).