

## **Gıda Ambalajı Olarak Kullanılan PVC Plastik Malzemelerde Ftalatların Gaz Sıvı Kromatografisi-ECD Yöntemi ile Tayini**

Determination of Phthalates in PVC Plastic Materials Used in Food Packaging by Electron Capture Gas Chromatography

**Asuman KARAKAYA\***

**Nevin VURAL\***

### **ÖZET**

Gıda ambalajı olarak kullanılan PVC plastiklerine plastifiyan olarak katılan ftalatların, bu malzemelerde tayini için bir yöntem geliştirilmiştir. PVC plastiklerindeki ftalat esterlerinin miktar tayinlerinde, gaz kromatografisi elektron yakalama dedektörü ile duyarlı sonuçlar elde edilmiştir.

Türkiye'de üretilen bazı PVC gıda ambalaj malzemelerinin ftalat içerikleri geliştirilen bu yöntem uygulanarak araştırılmıştır. Sonuçlar (% 0.8-% 6.4) konulan sınırların altında saptanmıştır.

### **SUMMARY**

A method is described for the identification of phthalate plasticizers commonly used in PVC plastic materials used in food packaging. A very sensitive result for the determination of phthalate esters in PVC compounds was obtained by using a gas chromatography with electron capture detector.

The content of phthalates in some PVC containers manufactured in Turkey were investigated by the application of the method developed. The results (% 0.8-% 6.4) were found under the tolerance limits.

### **Anahtar Kelimeler**

PVC gıda ambalaj malzemeleri, DEHP, DİOP, DBP, DİBP, DEP, DİDP, Gaz sıvı kromatografisi-ECD

Redaksiyona verildiği tarih: 15.1.1987

\* Farmasötik Toksikoloji Anabilim Dalı, Eczacılık Fakültesi, Ankara Üniversitesi.

Son yıllarda plastik kullanımının ve buna paralel olarak plastiklerin gıda ambalajlanmasında kullanımının hızla artması, bu maddelerin toksikoloji yönünden ayrıntılı olarak değerlendirilmelerini gerektirmektedir.

Genellikle plastiklerin toksik etkilerinden monomerleri ve üretimlerinde geniş oranda kullanılan katkı maddeleri sorumludur (1-6).

Plastik bir madde, yapısında, esasını polimer bir madde teşkil etmek üzere değişen miktarlarda da çeşitli katkı maddelerini içerir. Bu küçük molekülü maddeler plastik içinde polimerlerin aksine hareket halindedirler. Bu nedenle bu maddelerin gıdaya geçebilmeleri mümkün olmaktadır (7-11). Önlem olarak geçebilen maddeler için yönetmeliklerde bazı sınırlamalar getirilmiş ise de devamlı kontroller yoluyla bu maddelerin katılış oranları, gıdaya geçişleri ve getirebilecekleri sonuçlar gözlenmelidir.

Plastiklerden polivinilklorürün (PVC) ve VG kopolimerlerinin gıda ambalajlanmasında kullanımı son yıllarda hızla artmıştır. Ftalatlar, bu plastiklere plastifiyan (yumuşatıcı) olarak katılan önemli bir grubu oluşturmaktadır. Bu grubun toplam plastifiyan kullanımının yaklaşık % 90'ını oluşturduğu bildirilmektedir (12). Kullanılan en önemli ftalat di (2-etilhekzil) ftalat (DEHP) (Dioktil ftalat) tır. Amerika Birleşik Devletleri'nde 1979'da kullanılan 138 milyon kg DEHP'ın bu ülkede tüketilen ftalatların yaklaşık % 26'sını oluşturduğu bildirilmektedir. (12).

Amerika Birleşik Devletleri'nde National Toxicology Program'ın çalışmaları sonucu DEHP'ın fare ve sıçanlarda karaciğer tümörüne neden olduğunun bulunması ve bununla ilgili yayını takiben bu madde üzerindeki araştırmalar yoğunlaşmıştır. DEHP'ın karsinogenik etkileri hakkındaki son değerlendirmede Dünya Sağlık Örgütü'ne bağlı Kanseri Araştırma merkezi (IARC) bu maddenin fare ve sıçanlarda karsinogenik etkileri ile ilgili yeterli delil olduğunu bildirmektedir(12).

Çeşitli araştırmalar DEHP'ın sıçanlarda testiküler harabiyete neden olabileceğini göstermiştir(13). Yine bazı araştırmacılar tarafından DEHP ve major metaboliti mono(2-etilhekzil) ftalat (MEHP)'ın fare ve sıçanlarda teratojenik ve embriyoletal etkileri olduğu bildirilmektedir (14-16).

Bir karaciğer karsinogeni olarak bildirilen ve PVC plastiklerine % 40'a varan yüksek oranlarda katılabilen DEHP, ülkemizde de üretilmekte ve yaygın olarak kullanılmaktadır. Çalışmamızda, ülkemiz-

de üretilen ve plastifiyan olarak PVC plastiklerine katılan ftalatların, plastik malzemedен tayini için bir yöntem kurulması amaçlanmıştır. Bu amaçla önce ince tabaka kromatografisi (İTK) ile ön tanıma ve sonra gaz sıvı kromatografisi-ECD ile nicel tayin için yöntem kurulmuştur. Bu yöntem kullanılarak gıda ambalajı olarak kullanılan sert ve yumuşatılmış PVC örneklerinde ftalatların varlığı ve katılma oranları saptanmıştır.

## DENEL KISIM

### Materyal

**Ftalat Standartları:** Di (2-ctilhekzil) ftalat (DEHP) (EPA), di-izooktil ftalat (DİOP) (Marshall), dibutil ftalat (DBP) (Petkim), di-izobutil ftalat (DİBP) (Marshall), dietil ftalat (DEP) (EPA), di-izodesil ftalat (DİDP) (Plastel).

### Örnekler

1- Türkiye'de üretilen çeşitli firmalara ait, gıda ambalajında kullanılan yumuşatılmış PVC film malzemeler,

2- Türkiye'de üretilen, şişirme-kalıplama yöntemiyle şekil verilmiş özellikle sıvı bitkisel yağ ve sirkenin konulduğu sert PVC şişe örnekleri seçilmiştir.

**Kullanılan Aletler:** Gaz kromatograf (Packard-Becker Model 419), İTK takımı (Desega).

### Metod

#### Ftalatların PVC Örneklerinden Ekstraksiyonu (17)

PVC film ve şişe örnekleri 5'er mm'lik kareler halinde kesildi, 1'er g tartılarak sokselet cihazının kağıt kartuşlarına yerleştirildi. Karbon tetraklorür-metanol (2:1) karışımı ile 16 saat ekstrakte edildi. Ekstrakt soğutularak süzüldü ve çözücüsü tamamen uçurularak kalıntı, gravimetrik yöntemle hesaplandı ve metanolde çözülerek İTK ve gaz sıvı kromatografisine uygulandı.

#### Ftalatların İTK'da Nitel Tayinleri

Referans standart olarak seçilen ftalatların metanoldeki % 1 Tik çözeltileri hazırlandı. Developman çözücüsü olarak dietil eter /60-70 petrol eteri (20:80) çözücü sistemi, denenen diğer sistemlerden seçilerek kullanılmıştır. Ftalatlar 0.25 mm kalınlığında silikajel-G plaklara, 2.5 µl ve 5 µl uygulanarak daha önceden çözücü ile doyu-

rulmuş tanklara yerleştirildi. Çözücü 10 cm yükselince plak tanktan çıkarılıp oda sıcaklığında kurutuldu. Sonra aşağıdaki belirteçler (18) birbiri ardısıra uygulandı. Önce % 20 resorsinol (etanolde) ve sonra 4 N sülfürik asit püskürtüldü. Plak 20 dakika 135°C'de bekletildi. % 25'lik sodyum hidroksit püskürtülerek lekeler belirlendi.

### **Ftalatların Gaz Sıvı Kromatografisi-ECD ile Nicel Tayinleri**

ECD (Ni<sup>63</sup>) ve % 3 SE-30 sabit faz olarak kullanıldı. İzotermal koşulda 215°C'de çalışıldı. İnternal standart olarak di n-oktil ftalat kullanıldı.

### **PVC Örneklerinde Polimer Tayini**

Beilstein testi ve soğuk piridin yöntemleri uygulanarak yapılmıştır (19).

### **SONUÇ ve TARTIŞMA**

Çalışmamız kapsamında, referans standart seçilen ftalatların dietil eter/60-70 petrol eteri (20:80) çözücü sistemindeki Rf değerleri ve % 20 resorsinol, 4 N sülfürik asit, % 25 sodyum hidroksit belirteçlerinin sırayla püskürtülmesiyle elde edilen renkler Tablo 1'de gösterilmiştir. Ayrıca tabloda görüldüğü gibi ftalatların bu koşullarda verdiği Rf değerleri ve renkler adipatlarla karşılaştırılmıştır.

Tablo 1 incelendiği zaman İTK'da ftalatların renk belirteçleri ile turuncu-kahve lekeler verdiği görülmektedir. Bu lekeler kazınıp 5 ml su ile karıştırıldığında yeşil fluoresans verdikleri gözlenmiştir. Ülkemizde plastifiyan olarak ftalatlardan sonra en çok kullanılan grup adipatlardır. Adipatlar aynı renk belirteçleri ile mor renk oluşturmaktadırlar(18). Bu sonuç plastifiyan olarak adipat kullanılan plastik örneklerini kolayca ayırmamıza yardımcı olmuştur.

Tablo 1. Ftalatların dietil eter/60-70 petrol eteri (20:80) çözücü sistemindeki Rf değerlerinin ve renk belirteçleri ile oluşturdukları renklerin adipatlarla karşılaştırılması

Standartlar	Rf	Oluşan Renk
Dibutil ftalat	0.47	Turuncu-kahve
Dietil ftalat	0.30	Turuncu-kahve
Di-izobutil ftalat	0.50	Turuncu-kahve
Di-izodesil ftalat	0.64	Turuncu-kahve
Di-2-etilhekzil ftalat	0.62	Turuncu-kahve
Di-izooktil ftalat	0.59	Turuncu-kahve
Dioktil adipat	0.62	Mor
Di-izooktil adipat	0.60	Mor

Ftalat referans standartlarının gaz sıvı kromatografisi-ECD'de belirtilen koşullarda elde edilen kromatogramları Şekil 1'de gösterilmiştir.

Plastik örneklerinde ve çevrede ftalatların aranması ve miktar tayininde gaz sıvı kromatografisi-ECD (20, 21), gaz sıvı kromatografisi-FID (22), yüksek basınçlı sıvı kromatografisi-UV dedektör (9, 23) gibi yöntemler kullanılmıştır. Çalışmamızda bu amaçla gaz sıvı kromatografisi -EGD kullanılmıştır. Ftalatlar rezonans mekanizması ile elektron yakalama özelliğine sahiptirler(20). Bu nedenle EC dedektör, ftalatlar için daha hassas ve spesifik olmaktadır. Kullandığımız bu yöntemle ftalatların duyarlık sınırları 25 ng-50 ng arasında saptanmıştır.

Ülkemizde üretilen ve gıda ambalajı olarak kullanılan PVC film ve şişe örneklerine yukarıda anlatılan sokselet ekstraksiyon yöntemi uygulanmış, elde edilen toplam ekstrakt (kalıntı) değerleri Tablo 2'de gösterilmiştir. Bu kalıntı içinde ftalatların yanında karbon tetraklorür ve metanolde çözünebilen aril alkil fosfitler- gibi stabilizanlar ve lubrikantlar bulunabilmektedir. Kalıntıda ftalatların varlığı İTK ile tesbit edildikten sonra, gaz sıvı kromatografisi ile miktar tayinleri yapılmıştır. Şekil 2'de bir PVC film örneğinden elde edilen ekstraktın gaz sıvı kromatografisi-ECD'deki kromatogramı görülmektedir.

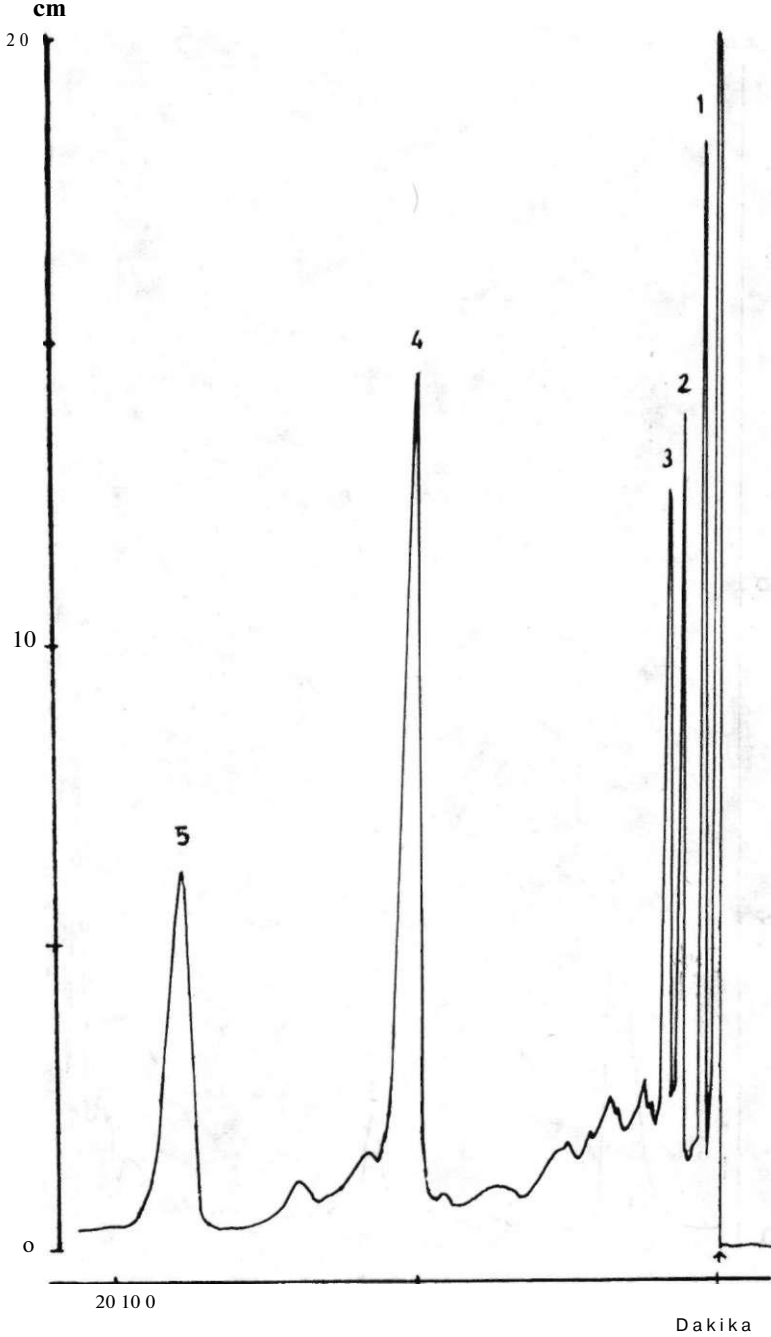
Tablo 2. Çeşitli firmalara ait PVC film ve şişe örneklerinin karbon tetraklorür-metanol (2:1) karışımı ile ekstraksiyonu sonunda elde edilen toplam ekstrakt ve ftalat miktarları

örnek (n:3)	Toplam Ekstrakt (kalıntı)		%	Toplam Ftalat		Kalıntıda Ftalat % si	
	mg/g	SD		mg/g	SD		%
1 (PVC sıvı yağ) şişesi	41	± 3.0	4.1	10.8	± 0.9	1.1	26
2 (PVC sirke şişesi)	27	± 1.0	2.7	7.5	± 0.6	0.8	27.7
3 (PVC film)	73	± 7.5	7.3	38.1	±6.2	3.8	52.2
4 (PVC film)	63.6	± 9.4	6.4	47.8	± 2.0	4.8	75.1
5 (PVC film)	92	± 11.0	9.2	64.4	± 5.6	6.4	70.0

Tablo 2 incelendiğinde, PVC şişe örneklerindeki ftalat % 'sinin, PVC film örneklerinden daha düşük olduğu görülmektedir. Bununla birlikte, PVC film malzemelerine daha fazla esneklik kazandırmak amacıyla ftalatların katılma oranının artmasıdır.

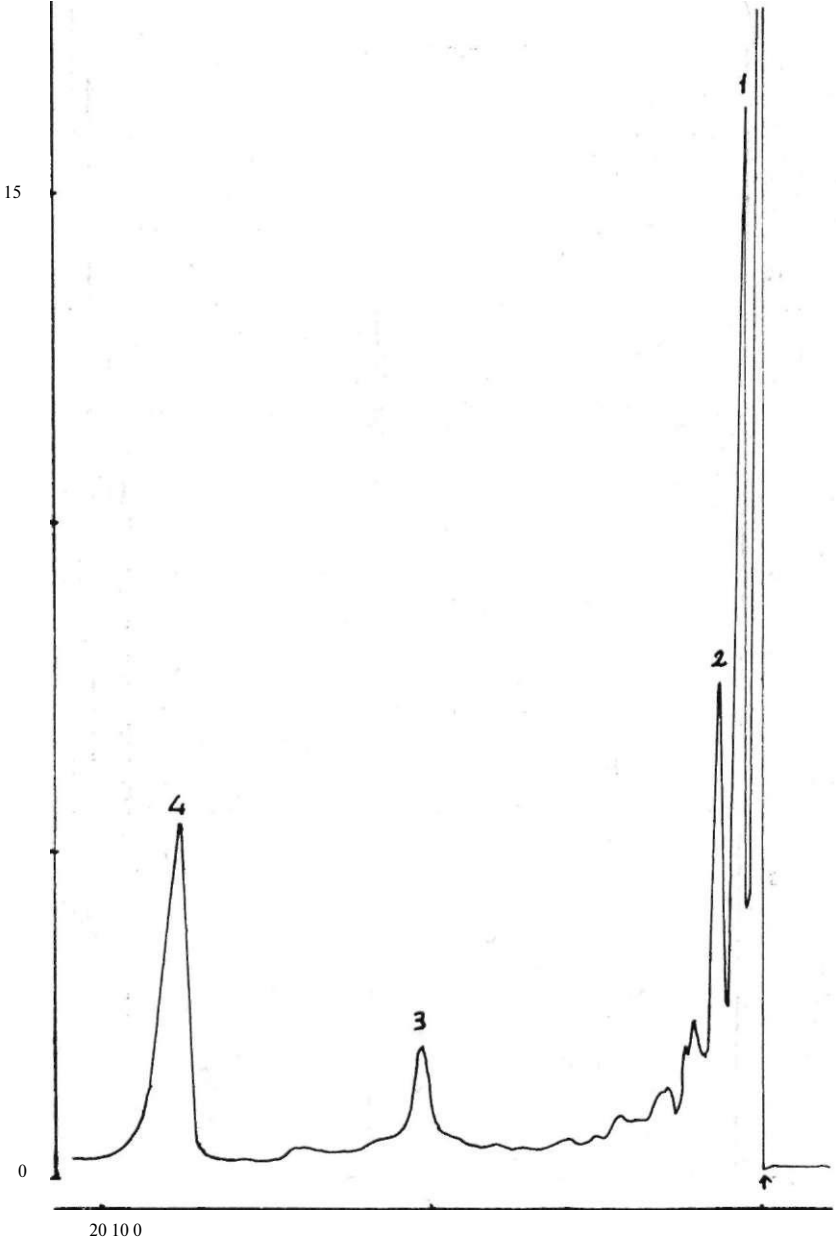
Sağlık ve Sosyal Yardım Bakanlığı "Gıda Maddeleri ile Temasta Bulunan veya Bulunmak Üzere İmal Edilen Plastikler Hakkında Yö-

Sabit faz: % 3 SE-30  
Dedektör: ECD  
Azot akış hızı: 40 ml/dak  
Hidrojen akış hızı: 30 ml/dak  
Hava akış hızı: 300 ml/dak  
Fırın sıcaklığı: 215°C  
Enjeksiyon sıcaklığı: 260°C  
Dedektör sıcaklığı: 280°C  
Att: 16  
Kaydedici hızı: 0.5 cm/dak



Şekil 1. Ftalat standartlarının gaz sıvı kromatografisi-ECD'deki kromatogramı 1- DEP (0.3 µg) 2- DİBP (0.3 µg) 3- DBP (0.3 µg) 4- DEHP (0.3 µg) 5- Internal standart (0.3 µg)

Sabit faz: % 3 SE-30  
Dedektör: ECD  
Azot akış hızı: 40 ml/dak  
Hidrojen akış hızı: 30 ml/dak  
Hava akış hızı: 300 ml/dak  
Fırın sıcaklığı: 215°C  
Enjeksiyon sıcaklığı: 260°C  
Dedektör sıcaklığı: 280°C  
Att:16  
Kaydedici hızı: 0.5 cm/dak



Şekil 2. Bir PVC film örneğinden elde edilen ekstraktın gaz sıvı kromatografisi-ECD'deki kromatogramı 1- DEP 2- DİBP 3- DEHP 4- İnternal standart

netmelik"te (24) PCV'lerin gıda ambalajında kullanılmasını Bakanlığın müsaadesine bağlamıştır. Gıda maddeleriyle temasta bulunabilecek diğer plastik malzemelerde ftalatların çeşitli amaçlarla kullanımı sınırlanmıştır ve en fazla toplam % 8 oranında katılabilmektedir. İncelediğimiz PVC örneklerindeki ftalat oranları konulan bu sınırın altında bulunmuştur.

Sonuç olarak günümüzde PVC plastik malzemelerin gıda ambalajı olarak kullanımının, kısıtlı da olsa devam etmesi, bu plastiklere katılan ftalatların toksik etkilerine maruz kalmayı kaçınılmaz hale getirmektedir. Her ne kadar önlem olarak bazı sınırlamalar getirilmiş ise de devamlı kontroller ile bu ve bunun gibi katkı maddelerinin katılış oranları, gıdaya geçişleri ve getirebilecekleri sonuçlar sürekli gözlenmelidir.

#### LİTERATÜR

- 1- Eckardt, R.E., Hindin, R., "Health hazards of plastics" J.Occup. Med., **15**, 808 (1973).
- 2- Eckardt, R.E., Hindin, R., "Occupational and environmental health hazards in the plastic industry": Env. Hlth. Persp., **17**, 103 (1976).
- 3- Karstadt, M., "PCV: Health implications and production trends" Env. Hlth. Persp., **17**, 107 (1976).
- 4- IARC, "Vinyl chloride, polyvinyl chloride and vinyl chloride-vinylacetate copolymers. In: IARC Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans. Vol. 19. Some monomers, Plastics and Synthetic Elastomers and Acrolein" International Agency for Research on Cancer, Lyon (1979).
- 5- Fishbein, L., "Toxicity of the components of poly (vinylchloride) polymers I. Additives" International Symposium on Occupational Hazards Related to Plastics and Synthetic Elastomers, November 22-27, Espoo, Finland (1982).
- 6- Nielsen, J., Akesson, B., Skerfving, S., "Phthalate ester exposure-air levels and health of workers processing Polyvinylchloride" Am. Ind. Hyg. Assoc. J., **46**, 643 (1985).
- 7- Vural, N., "Türkiye'de kullanılan plastik besin kaplarının toksikoloji açısından değerlendirilmesi" Ankara Ecz. Fak. Mec, **7**, 163 (1977).
- 8- Yiğit, V., Evranos, Ö., "Gıda ambalajlanmasında kullanılan plastikler üzerinde araştırmalar" TÜBİTAK Marmara Bilimsel ve Endüstriyel Araştırma Enstitüsü Beslenme ve Gıda Teknolojisi Ünitesi, Yayın No 29 (1978).
- 9- Mori, S., "Contamination of water and organic solvents stored in plastic bottles with phthalate ester plasticizers" Anal. Chim. Acta, **108**, 325 (1979).
- 10- Yiğit, V., "Plastik Ambalaj maddelerinde gıdaya geçen bazı katkı maddeleri üzerinde araştırmalar" TÜBİTAK Marmara Bilimsel ve Endüstriyel Araştırma Enstitüsü Beslenme ve Gıda Teknolojisi Ünitesi, Yayın No 41 (1980).
- 11- Figge, K., "Migration of components from plastic packaging materials into packed goods-test methods and diffusion models" Prog. Polym. Sci., **6**, 187 (1980).



- 12- **IARC**, "Di (2-Ethylhexyl) phthalate. In: IARC Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans. Vol. 29. Some Industrial Chemicals and Dyestuffs" International Agency for Research on Cancer, Lyon (1982).
- 13- **Gray, T.J.B., Butterworth, K.R., Gaunt, I.F., Grasso, P., Gangolli, S.D.**, "Short-term toxicity study of di (2-ethylhexyl) phthalate in rats" *Food Cosmet. Toxicol.*, **15**, 389 (1977).
- 14- **Singh, A.R., Laurence, W.H., Autian, J.**, "Maternal-fetal transfer of 1,4-di-2-ethylhexyl phthalate and 1,4-diethyl phthalate in rats" *J. Pharm. Sci.*, **64**, 1347 (1975).
- 15- **Nakamura, Y., Yagi, Y., Tomita, I., Tsuchikawa, K.**, "Teratogenicity of di (2-ethylhexyl) phthalate in mice" *Toxicol. Lett.*, **4**, 113 (1979).
- 16- **Oishi, S., Hiraga, K.**, "Testicular atrophy induced by phthalic acid esters: Effect on testosterone and zinc concentrations" *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, **53**, 35 (1980).
- 17- **Annual book of ASTM Standards**, Part-35, D 3421-75, p. 876 (1982).
- 18- **Campbell, G.B., Foxton, A.A., Worsdall, R.L.**, "Identification of plasticizers in PVC compounds by thin layer chromatography" *Lab. Pract.*, **19**, 369 (1970).
- 19- **Urbanski, J., Czerwinski, W., Janicka, K., Majewska, F., Zowall, H.**, *Handbook of Analysis of Synthetic Polymers and Plastics*, p. 357, Ellis Horwood Ltd. England (1977).
- 20- **Vessman, J., Rietz, G.**, "Determination of di (ethylhexyl) phthalate in human plasma and plasma proteins by electron capture gas chromatography" *J. Chrom.*, **100**, 153 (1974).
- 21- **Giam, C.S., Chan, H.S., Neff, G.S.**, "Sensitive method for determination of phthalate ester plasticizers in open-ocean biota samples" *Anal. Chem.*, **47**, 2225 (1975).
- 22- **Burns, T., Hayes, W.P., Steele, P.**, "Identification and determination of primary plasticizers in polyvinyl chloride calendared formulations" *J. Chrom.*, **103**, 241 (1975).
- 23- **Mori, S.**, "Identification and determination of phthalate esters in river water by high-performance liquid chromatography" *J. Chrom.*, **129**, 53 (1976).
- 24- **S.S.Y.B.**, Gıda Maddeleri ile Temasta Bulunan veya Bulunmak Üzere İmal Edilen Plastikler Hakkında Yönetmelik, Başbakanlık Basımevi, Ankara (1980).