

## **Türkiye'de Kullanılan Plastik Besin Kaplarının Toksikoloji Açısından Değerlendirilmesi**

Toxicological Assessment of Plastic Food Containers Used in Turkey

**Nevin VURAL\***

Polimer bilimi ve teknolojisinin 1902 de ilk tam sentetik plastik madde olan Novolak'ın (1) yapımından sonra büyük bir hızla gelişimi, bu insan yapısı bileşiklerin geniş ölçüde kullanılmasına yol açmıştır. Bu gün plastik maddeler günlük yaşantımızın, endüstrinin ve tıbbın her alanında yer almıştır. Geçmişte bu dev moleküllü bileşikler, araştırmacıları daha çok kullanma yerlerine göre kimyasal, fiziksel ve mekanik özelliklerini geliştirme açısından ilgilendiriyordu. Ancak bunların gittikçe artan miktar ve alanda kullanılmaları insan sağlığı bakımından bazı sorunlara ve bu nedenle de plastik maddelerin toksikolojik araştırmalarına daha çok önem verilmesi zorunluluğunu ortaya çıkarmıştır (2,3).

Plastik maddelerin doğrudan doğruya insan ve hayvan organizması ile temasta olması sonucu ortaya çıkan toksik etkiler (4,5), farmasötik preparatların plastik maddelerle olan etkileşmeleri (6,7), plastiklerin ısı ve ışık etkisi ile parçalanmaları (fotodegradasyon, termodegradasyon) ve yanmaları sonucu oluşan toksik maddeler (8, 9,10), besin maddeleri ile temaslarından ortaya çıkan toksikolojik ve hijyenik sorunlar (3,11) ve plastik yapımında çalışan kimselerin çeşitli plastik ana ve yardımcı maddelerine maruz kalmaları ile ilgili akut ve kronik meslek zehirlenmeleri (12, 13) bu toksikolojik sorunların başlıcalarını oluşturmaktadır. Yine son yıllarda plastik fabrikaları ve kullanılmış plastik artık maddelerinin okyanus, deniz,

Redaksiyona verildiği tarih: 20 Aralık 1977.

\* Toksikoloji Kürsüsü, Eczacılık Fakültesi, Ankara Üniversitesi.

su ve havayı kirletmeleri (14, 15), çevre kirlenmesi ve ekoloji bakımından büyük önem taşımaktadır.

Plastik maddelerin uzun veya kısa süreli olarak besin maddelerinin ambalajında ve mutfak eşyası olarak yaygın bir şekilde kullanılmaları toplum sağlığını yakından ilgilendiren bir konudur. Bu nedenle plastik içinde kalabilen monomer ve plastik madde yapımında çeşitli amaçlarla kullanılan plastik katkı maddelerinin besin maddelerine geçip geçmediklerini araştırmak ve bunların miktarlarını saptamak, plastik kapların toksisitesi için önemli bir gösterge olmaktadır (16, 17). Bu amaçla dış ülkelerde yapılan bir çok araştırmalara raslanmaktadır (18-22).

Bu araştırmada Türkiye'de besin ambalajı ve kabı olarak kullanılan plastiklerin başlıca hangi polimerlerden oluştuğu ve şekillendirilmiş plastiklerde ağır metaller (kurşun ve kadmiyum), monomer maddeler (stiren ve formaldehit), total ekstraksiyon maddeleri araştırılarak bulguların toksikolojik açıdan değerlendirilmesi amaç edinilmiştir.

#### DENEL BÖLÜM

##### MATERYAL

Çalışmamızda, besin maddelerinin ambalajı ve konulmasında kullanılan hazır plastik maddeler üzerinde durulmuştur. Bu amaçla materyal toplamada şu yöntem uygulanmıştır:

a) Kullanılmamış yeni plastik kaplar Ankara'nın çeşitli pazar ve dükkânlarından satın alınmıştır. Katı, sıvı, yağlı, asitli veya nötral besin maddelerinin konulmasında kullanılan eşyayı (bidon, kavanoz, kâse, yağlık, tabak, tencere, bardak) kapsayacak şekilde örnek toplanmıştır. Diğer taraftan alınan plastik kapların polimer cinsleri hemen laboratuvarımızda saptandığından çeşitli polimerleri içeren numunelerin elde edilmesi sağlanmıştır.

b) Besin maddelerinin içinde uzun süre saklandığı (sıvı yağlar, katı yağlar, tahin, turşu) veya kısa süre bulundurulduğu (yoğurt, meyve suları, hazır yemekler) plastik madde işleyen imalâthanelerden sağlanmıştır.

Bu amaçla 13 polivinil klorür (PVC), 30 polietilen (10 tanesi alçak yoğunluklu polietilen: ADPE, 13 tanesi yüksek yoğunluklu polietilen: YDPE ve 7 tanesi polietilen enjeksiyon olmak üzere: PE-İ),

23 polistiren (PS), 18 melamin plastik kap örneği materyal olarak toplanmıştır.

Plastik kapların varsa ticari damgası, imalâthane yeri ve standard numaraları da kaydedilmiştir.

#### YÖNTEM

##### 1. Plastik kapların polimer cinslerinin saptanması:

Araştırmada kullanılan plastik besin kaplarının polimer cinsinin saptanmasında, FRANCK ve MÜHLSCHLEGEL'in (17) genel standard yöntemleri uygulanmıştır. Bu amaçla örneklerde şekil alabilme, kırılabilirlik, sertlik, sıcaklığa dayanıklılık gibi fizik özelliklerle, çözünürlük, yanma ürünleri, alev alma şekli ve elementel analiz gibi kimyasal özellikleri araştırılmıştır. Klor, BEILSTEIN deneyi (17) ile, azot ise LASSAIGNE deneyi (23) ile aranmıştır. Bu şekilde polimer sınıfı saptanan plastik örnekleri Petro Kimya Gebze Araştırma laboratuvarına gönderilmiş ve böylece bulgularımızın desteklenmesi sağlanmıştır.

##### 2. Plastiklerde metalik zehirlerin tayini:

Metalik zehirlerden kurşun (Pb) ve kadmiyum (Cd); a) doğrudan doğruya plastik kaptan, b) asit ortamda plastik kaptan ekstrakte olan çözeltide atomik absorpsiyon spektrofotometresi yöntemi ile tayin edilmiştir.

a) Plastik maddede Pb ve Cd tayini için önce kuru külleştirme yapılmıştır. Bunun için DRUCHMAN'ın (24) poliolefin ve polistiren polimerlerinde atomik absorpsiyon yöntemi ile metal aranması için uyguladığı kuru külleştirme işlemi bazı ayrılıklarla uygulanmıştır. Şöyle ki:  $(2-5 \pm 0.001 \text{ g})$  numune kvartz krozede Bunzen beki alevinde dikkatle yavaş yavaş kül edilmiş ve % 1 lik  $\text{HNO}_3$  içinde çözülerek, yine % 1 lik  $\text{HNO}_3$  ile 10 ml ye tamamlanmıştır. Yöntem kontrolü (recovery) için 2 ve 5 mikrogram ( $\mu\text{g}$ ) kurşun ; 0,5 ve 1  $\mu\text{g}$  kadmiyum katılmış saf polimerlerle aynı külleştirme işlemi uygulanmıştır. Çözeltideki Pb ve Cd'un absorpsiyonları atomik absorpsiyon spektrofotometresinde okunmuş ve değerlendirme standard numunelerle (0-5  $\mu\text{g}$  Pb/ml ve 0-0,5  $\mu\text{g}$  Cd/ml) çizilen grafikten yapılmıştır.

b) Plastik kaptan asit ortamda ekstrakte edilen Pb ve Cd'un saptanması için, % 4 lük asetik asit çözeltisi kullanılmıştır. Asit

konsantrasyonu seçiminde İsviçre gıda maddeleri tüzüğü (25) uygun görülmüştür. Plastik besin kabı numuneleri asetik asit çözeltisi ile doldurularak oda sıcaklığında 24 saat bekletilmiştir. Bu çözeltilerden 100 ml örnekler bir kaç ml ye kadar deriştirildikten sonra % 1 HNO<sub>3</sub> ile 10 ml ye tamamlanmıştır. Atomik absorbsiyon spektrofotometresinde Pb ve Cd miktarları tayin edilmiştir. Bu amaçla kullandığımız cihaz ve çalışma koşulları aşağıda belirtilmiştir:

Aparey: Atomik Absorbsiyon Spektrofotometresi	
Varian Techtron, Model 1200	
Pb için çalışma koşulları:	Slit 1.0 nm (nanometre)
	Dalga boyu: 217.0 nm
	Yakıt: hava-asetilen
	Alev stökiyometresi: oksitleyici
	Lamba akımı: 6 mA
Cd için çalışma koşulları:	Slit 0.5 nm
	Dalga boyu: 228.8 nm
	Yakıt: hava-asetilen
	Alev stökiyometresi: oksitleyici
	Lamba akımı: 3 mA

Standard Pb ve Cd çözeltileri, 1 mg/ml (BDH firması) metal içeren stok standard çözeltinin deiyonize su ile seyreltilmesinden hazırlanmıştır.

### 3. Plastiklerde monomerlerin tayini:

Bu amaçla polistiren örneklerinde stiren, melamin plastiklerinde formaldehit aranmıştır.

a) Polistiren plastik kaplarında stiren aranması ve tayini için gaz kromatografisi yöntemi uygulanmıştır (16). Çözücü olarak kloroform kullanılmıştır (26). Çalışma koşulları:

Gaz kromatografisi	: Packard Gas Chromatograph, Model 7300/7400
Detektör	: Alev iyonlaşma detektörü (FID)
Kolon	: 5.5 mm iç çap ve 2 m uzunlukta cam kolon
Kolon maddesi	: % 20 Carbowax 20 M (stasyoner faz) Alkali ile muamele görmüş Chromosorb 101 (adsorban)
Sıcaklık	: 100°C (kolon, enjeksiyon ve detektör) izotermal koşulda
Taşıyıcı gaz	: Azot, 82 ml/dak
Alev gazları	: Hidrojen (40 ml/dk), hava 400 ml/dk.
Range Ampere	: 10 <sup>-10</sup> ; Electrometer Attenuation: 2
Kâğıt hızı	: 0.5 inch/dk.
Enjekte edilen örnek	: 1 µl

Standard stiren çözeltisi, kloroform içinde % 0.05 ve % 0.1 konsantrasyonda hazırlanmıştır. Stiren numunesi Petro Kimya (Pet. Kim.) Gebze Araştırma Md. den sağlanmıştır.

b) Melamin plastiklerinde formaldehit miktarının tayini için, formaldehitin kromotropik asitle verdiği özel renkreaksiyonuna dayanan spektrofotometrik yöntem uygulanmıştır (17). Melamin plastiklerinden nötral ortamda, asit ortamda (% 3 asetik asit) ve % 10 etil alkollü ortamda ekstrakte edilen formaldehit tayin edilmiştir. Maksimum absorpsiyon 570 nm (nanometre) (27) de okunmuştur. Değerlendirme formaldehit standard çözeltisi ile hazırlanan grafiklerle yapılmıştır. Stok çözelti olarak kullanılan formaldehitin (Merck) miktar tayini Türk Kodeksine göre (28) yapılmış ve standard çözeltiler (0-15 µg/ml su) formaldehit içerecek şekilde bu derişik formaldehitten uygun seyreltme ile hazırlanmıştır.

Spektrofotometre olarak Beckmann DU-GBT spectrophotometer kullanılmıştır.

#### 4. Plastiklerde total katkı maddelerinin araştırılması:

Polivinil, polistiren ve polietilen plastik besin kapları örneklerinde, etere geçen total katkı maddeleri (plastifiyan, emülsifiyan, stabilizatör gibi) gravimetrik yöntemle tayin edilmiştir. FRANCK ve MÜH-SCHLEGEL'den (17) farklı olarak ekstraksiyon oda sıcaklığında yapılmıştır. Ekstraktta ayrıca fenol ve türevleri p-nitroanilin ile (29) aranmıştır.

### BULGULAR

1. Araştırmada örnek olarak toplanan 84 adet plastik besin kabının polimer cinsine ve temasta olduğu besin maddesine göre sınıflandırılması Tablo I de gösterilmiştir.

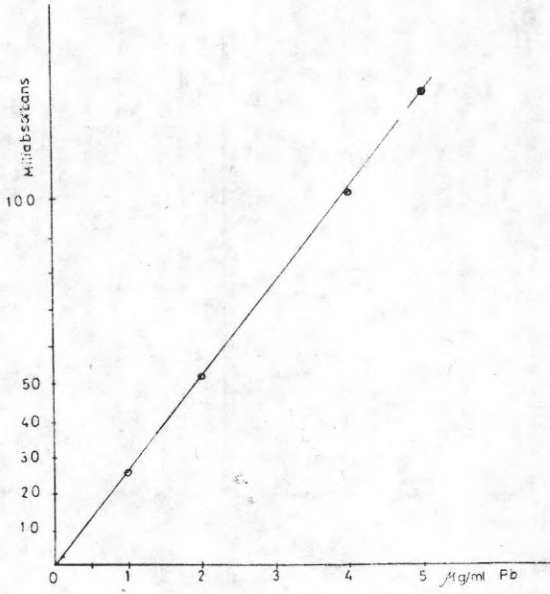
2. Plastik kaplarda kurşun ve kadmiyum tayini için kullandığımız atomik absorpsiyon yönteminde duyarlık Pb için 0.01 µg/ml ve çalışma aralığı 0.00-5.00 µg/ml, Cd için ise 0.01 µg/ml duyarlık ve 0.00-0.50 µg/ml çalışma aralığı ile sonuçlar alınabilmiştir. Bu çalışma koşullarına uygun olarak Pb ve Cd standartları ile hazırlanan kalibrasyon eğrileri şekil 1 ve şekil 2 de görülmektedir. Polimere ilâve edilmiş Pb ve Cd standartları ile verim sıra ile % 96 ve % 98 olarak saptanmıştır.

Tablo I. Besin kabı olarak kullanılan plastiklerin polimer cinsi ve kullanma yerlerine göre sınıflandırılması

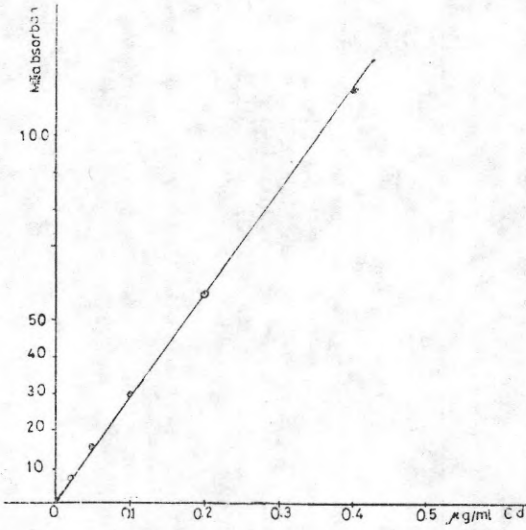
Polimer cinsine göre	Örnek sayısı (N)	Kullanma yerine göre	N	Ticari damgası olanlar (N)	
Poliyeten (Total) (PE)	30	İçinde uzun süre besin saklanan (bidon, şişe, kavanoz, tencere)	11	4	
	YDPE	13			
	ADPE	10	Kısa süre için besin konanlar tabak, bardak gibi		15
	PE-Enj.	7	Diğer	4	
Polistiren (Total) (PS)	23	Uzun süre besinle edenler (sürahi, tencere, kavanoz, yoğurt k.)	11	1	
	Polimer	17	Kısa süre için besin konanlar tabak gibi		11
	Antişok	6	Diğer		1
Polivinil klorür (Total) (PVC)	13	Uzun süre için besin konanlar (şişe: sıvı yağ için)	10	3	
		Diğer	3		
Melamin (Total)	18	Uzun süre besinle temas edenler (kavanoz, yağlık, baharat için)	4	18 (12 ayrı imalâthane)	
		Kısa süre besinle temas edenler	14		

Asıl plastik kapta ve asetik asitli çözeltiye geçen metalik zehirlerin miktarları Tablo II de gösterilmiştir. Tabloda ortalama değerler, bulunan maksimum ve minimum değerleri ile standard sapma da görülmektedir.

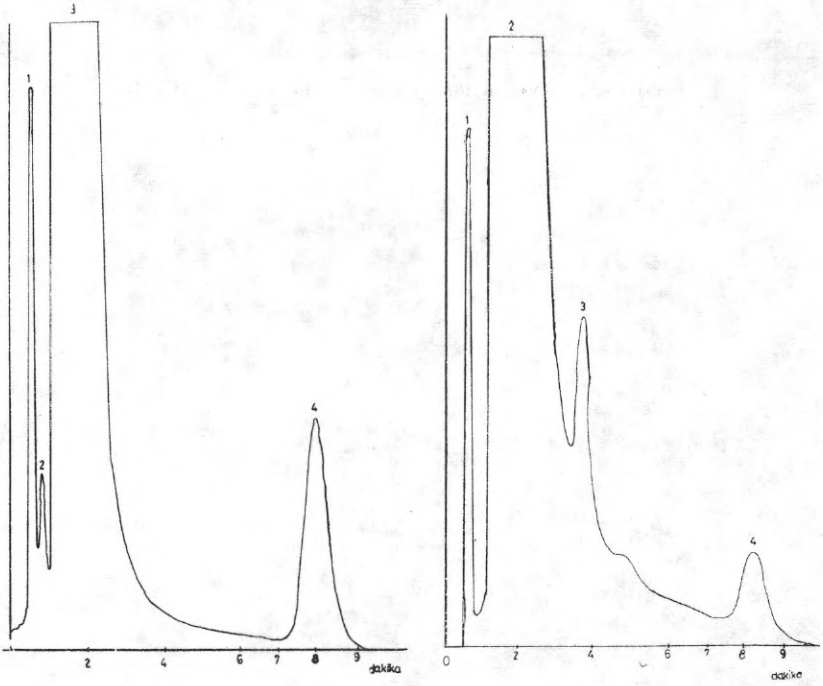
3. Polistiren plastik kaplarda gaz kromatografisi ile stiren tayini yapılmıştır. Şekil 3-a, 3-b ve 3-c de standard stiren, plastik numune kabının kloroform ekstraktının ve (standard stiren + numune ekstraktı) karışımı ile elde edilen kromatogramlar görülmektedir.



Şek. 1. 0.00-5.00 µg/ml aralığı için Pb kalibrasyon eğrisi (Atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile)

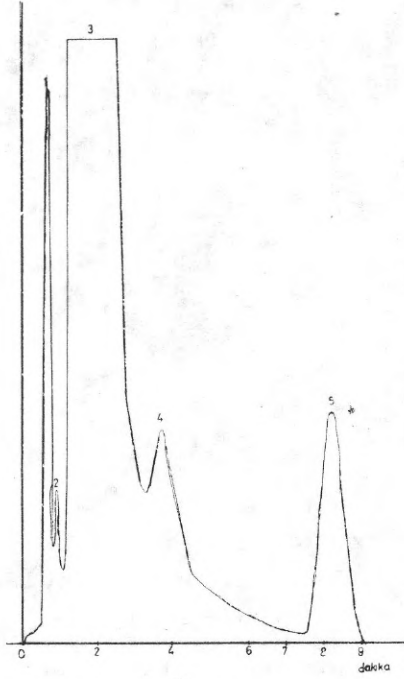


Şek. 2. 0.00-0.50 µg/ml aralığı için Cd kalibrasyon eğrisi (Atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile)



a

b



c

Şek. 3. Carbowax M üzerinde stirenin gaz kromatografisiyle elde edilen kromatogramı: a) Standard stiren (% 0.05 mg); b) Numune polistirenin  $CHCl_3$  daki çözeltisi; c) (Standard + numune) karışımı.



Tablo II. Plastik kaplarda ve plastik kaptan asitli çözeltiliye geçen Pb ve Cd miktarları

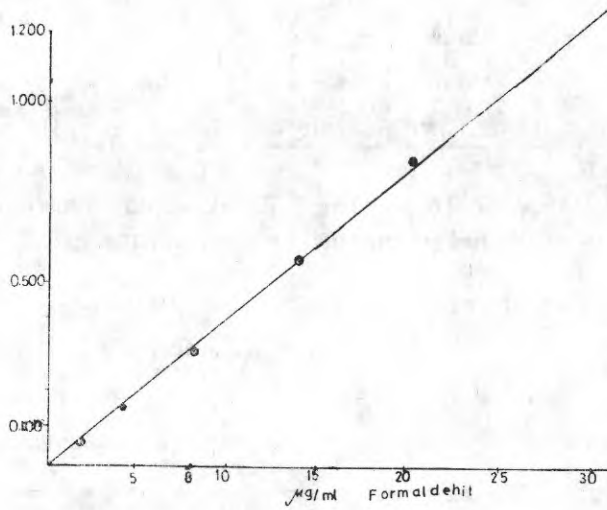
Plastik cinsi ve örnek sayısı (N)	Pb miktarı		Cd miktarı	
	Plastik kaptan % $\mu\text{g}$	% 4 asetik asite geçen $\mu\text{g/ml}$	Plastik kaptan % $\mu\text{g}$	% 4 asetik asite geçen $\mu\text{g/ml}$
PE (N:14)				
Ortalama	270.2	0.31	26.9	0.06
Minimum	2.5	0.05	1.8	0.03
Maksimum	2600.0	0.40	222.0	0.40
Standard sapma (Sd)	$\pm 697.49$	$\pm 0.31$	$\pm 64.86$	$\pm 0.04$
PS (N:12)				
Ortalama	218.89	0.99	31.48	1.1
Minimum	2.0	0.10	3.8	0.1
Maksimum	1550.0	5.0	104.0	2.5
Standard sapma (Sd)	$\pm 453.73$	$\pm 1.57$	$\pm 33.09$	$\pm 0.1$

Tablo III de ise 16 polistiren plastik kaptan tayin edilen stiren bulguları, istatistik değerlendirme ile sunulmuştur.

Tablo III. PS kaplarda stiren miktarı ( $\text{CHCl}_3$ 'a geçen)

Numune cinsi ve No.	Stiren miktarı % mg
1 } 2 } sürahi 3 }	850 600 ortalama: $488.3 \pm 428.55$ 15
4 5 kavanoz 6 (yoğurt baharat 7 v.s. için) 8 9 10	650 110 90 ortalama: $311.43 \pm 253.73$ 400 320 10 600
11 12 tabak tipi 13 14	160 90 ortalama: $72.5 \pm 67.14$ 25 15
15 hazır besin maddeleri 16 için (tabak v.s.)	160 110 ortalama: $135 \pm 35.36$
Ortalama (N: 16) Sd	262.81 $\pm 272.65$

4. Melamin plastiklerinde formaldehitin nötr ortamda, asit ortamda (% 3 asetik asit çözeltisinde) ve alkollü (% 10 alkol çözeltisi) ortamda geçen miktarları tayin edilmiştir. Şekil 4 de standard formaldehit çözeltisi ile elde edilen kalibrasyon eğrisi görülmektedir. Kromotropik asitle formaldehitin verdiği renk reaksiyonuna dayanan yöntemin duyarlılığı  $0.5 \mu\text{g/ml}$  olarak saptanmıştır.



Şekil, 4. Spektrofotometrik yöntemle formaldehit kalibrasyon eğrisi (Mak.  $\lambda$  570 nm)

Tablo IV de çeşitli melamin plastik besin kaplarında ekstraksiyon çözeltisine geçen formaldehit değerleri gösterilmiştir.

5. Total ekstraksiyon maddeleri özellikle polietilen ve polivinil klorür plastik kaplarında tayin edilmiştir. Bu cins besin kaplarından özellikle yağlı besinle temas edenlerde, total eter ekstraktı saptanmış ve plastifiyan madde olarak fenol ve türevleri aranmıştır. Hepsinde olumlu sonuç alınmıştır. Sonuçlar Tablo V de gösterilmiştir.

Tablo IV. Nötr, asit ve alkollü ortamda melamin kaplardan geçen formaldehit (CH<sub>2</sub>O) miktarları\* (µg/ml)

Plastik cinsi ve örnek sayısı (N)	Suya geçen CH <sub>2</sub> O µg/ml		% 3 asetik asite geçen CH <sub>2</sub> O µg/ml		% 10 etil alkolü geçen CH <sub>2</sub> O µg/ml	
	Oda sıcaklığı	80°C	Oda sıcaklığı	80°C	Oda sıcaklığı	80°C
İçinde	—**	58	≈ 1.0	42.4	≈ 1.0	58
kısa	—	1.0	0	2.6	—	—
süre	—	27.2	≈ 1.0	230.4	12.2	64
besin saklanan	—	1.0	≈ 1.0	9.8	—	—
(N=11)	—	1.0	3.6	27.0	1.0	—
	—	12.0	≈ 1.0	108.0	1.0	31.6
	—	2.6	1.0	8.8	1.1	1.4
	5.4	34.6	3.0	115.2	1.0	42.4
	2.6	64.8	30.0	96.8	42.5	96.0
	—	15.0	1.0	59.2	1.0	16.5
	2.6	32.6	4.0	86.8	8.7	60.4
Sınır	0-5.4	1.0-64.8	0-30.0	2.6-230.4	1.0-42.5	0-96.0
Ortalama		22.71	4.24	71.55	6.30	47.16
Sd		±22.95	9.72	±66.95	±28.56	±31.76
İçinde uzun süre besin saklananlar (N=4)	—	2.0	—	3.6	—	1.0
	—	10.2	1.0	48.4	1.0	5.0
	2.6	72.0	1.0	140.4	1.0	85.0
	1.0	19.8	2.0	48.4	1.0	36.0
Sınır	0-2.6	2.0-72.0	0-2.0	3.6-140.4	0-1.0	1.0-85.0
Ortalama	0.9	26	1.0	60.2		31.7
Sd		±31.52		±49.78		±38.79

\* Süre1/2 saat

\*\* miktar 0.5 µg/ml altında

Tablo V. Polietilen, Polistiren polivinilklorür plastiklerinde total eter ekstraktı

No	Eter ekstraktı % g		
	PE	PVC	PS
1	0.59	1.05	4.20
2	10.30	0.96	4.42
3	0.10	1.37	5.63
4	0.88	1.00	6.77
5	0.62	0.01	
Ortalama	2.498	0.878	5.255
Sd	± 4.371	± 0.511	± 1.189

#### TARTIŞMA

1. Bu araştırmada, Türkiye'de besin ambalajı ve besin maddelerinin konulmasında kullanılan plastik kapların, başlıca PE, PS PVC ve melamin polimerlerinden oluştuğu saptanmıştır. Bunlar arasında PE tipi gerek kullanma yeri ve gerekse miktarı bakımından ön sıradadır. Pet. Kim. A.Ş. den elde edilen bilgilere göre poliolefin (PE ve polipropilen), PVC ve 1975 yılındanberi de PS polimer kompaundları (ana maddeleri) yalnızca Pet. Kim. A.Ş. Yarımca kompleksinde üretilmektedir\*.1976 üretiminde çeşitli amaçlar için üretilen plastik polimerlerinden PE miktarı 86000 ton ile (13000 ton YDPE ve 63000 ton ADPE şekli), PVC (53000 ton) ve PS'den (11000 ton) daha fazladır. Bu polimerlerin çeşitli amaçlara yönelik olarak işlenmesi ise plastik fabrika ve imalâthanelerinde gerçekleştirilmektedir. 1968 yılı plastik Sanayi Kataloğunda (30), tam olmadığı bildirilen, belgeli plastik işyerlerinin 750 tane olduğu, yine tam olmayan bilgilere göre besin ambalajı ve besin kabı olarak plastik işleyen, imalâthanelerin sayısı ise Türkiye'de 30 adet olarak bildirilmiştir\*\*.

Melamin plastikleri ise ilk maddesinden itibaren plastik fabrikalarında yapılmaktadır. Katalogda belirtilen bir adrese karşın topladığımız melamin kapların taşıdığı ticari damgaya göre en az 12 tane imalâthane vardır.

Tablo I'in incelenmesinden anlaşılacağı üzere melamin plastikleri dışında incelenen 66 plastik kabın (PE, PS ve PVC) ancak 7 tanesi kalite veya imalâthane damgasını taşımaktadır.

\* Pet. Kim. A.Ş. den elde edilen yazılı bilgi ve görüşmeler

\*\* Türkiye Ticaret Odaları, Sanayi Odaları ve Ticaret Borsaları Birliğinden elde edilen bilgilere göre.

Örnek olarak toplanan plastik maddeler polimer cinsi bakımından –belirli standartlara uymak koşulu ile– dış ülkelerde (16,17) besin maddesi olarak müsaade edilenler arasındadır. Türkiye’de ise PE, PS ve melamin ve geçici olarak da PVC plastik kaplarının besin maddesi olarak kullanılmasına izin verilmiştir\*.

2. Plastik kaplarda toksik metallere Pb ve Cd tayini sonuçları ilginçtir (Tablo II). 14 adet PE besin kabında ortalama kurşun miktarı  $\% 270 \pm 697.5 \mu\text{g}$  ( $2.7 \pm 6.98$  ppm) saptanmıştır. Aynı ayrı plastiklerde Pb miktarı ortalama değerden büyük farklılık göstermektedir. Örneğin yeşil renkli PE-İ. bidonda  $\% 2600 \mu\text{g}$  gibi en yüksek değer yanında, ADPE tipinde yarı şeffaf plastik PE bardakta  $\% 2.5 \mu\text{g}$  gibi küçük bir değer saptanmıştır. Kurşun tuzları, plastiklerin zaman ve ışık etkisiyle bozunmasına engel olmak için stabilizatör (1) olarak kullanılması ve boyar maddeler nedeni ile plastik kaplarda bulunabilir. Türkiye’de üretilen PE ve PS polimerlerinde Standard arama yöntemleri ile ağır metaller (Pb) saptanmamıştır (7). Bu bilgilere göre, plastik kaplarda saptanan kurşun daha çok plastik madde işlenmesi sırasında kullanılan katkı maddeleriyle ilgili görülmektedir.

Besin kabından asitli ortamda geçen ( $\% 4$  asetik asit) Pb miktarı toksisite bakımından daha önemlidir. PE plastik kaplarda asitli çözeltilere geçen Pb miktarı ortalama  $0.31 \pm 0.306 \mu\text{g/ml}$  ( $0.31 \pm 0.306$  ppm) bulunmuştur. 1970 yılında Dünya Sağlık Örgütü (31) içme suları için müsaade edilen maksimum kurşun miktarını  $0.1 \text{ mg/1}$  ( $0.1$  ppm), Türk Standardları Enstitüsü (TSE) tarafından ise bu değer 1972 yılında  $0.05 \text{ mg/1}$  ( $0.05$  ppm) olarak saptanmıştır (32).

Polistiren plastik kaplarda saptanan ortalama kurşun miktarı ( $\% 218.89 \pm 453.73 \mu\text{g}$ ), PE eşya için bulunan değerden biraz daha düşük olmakla beraber asetik asitli suya geçen miktar çok daha yüksek ( $0.99 \pm 1.57 \mu\text{g/ml}$ ) saptanmıştır. Bu durum Pb kationunun PS plastiğinden daha kolay elüe olduğunu göstermektedir. Gerek PE ve gerekse PS plastik besin kaplarının asit özellikle sıvı besin maddeleri ile teması, organizmaya oral yol ile giren Pb miktarı için önemsenmeyecek bir kaynak olarak kabul edilebilir. Ancak  $400\text{--}500 \mu\text{g/gün}$  kurşunun tolere edilebileceği bildirilmektedir (33).

\* S.S.Y.B. dan elde edilen bilgilere göre.

Cd tuzları da stabilizatör olarak plastik yapımında kullanıldığı gibi (1), boyalar nedeni ile de plastik kaplarda bulunabilir (34). Gerek PE (ortalama Cd miktarı  $\% 26.9 \pm 64.86 \mu\text{g}$ ) ve gerekse PS kaplarda (ortalama Cd miktarı  $\% 31.48 \pm 33.09 \mu\text{g}$ ) saptanan Cd miktarının ortalama değerden fazla farklılık göstermesi, katkı maddesi olarak plastikte kalan bu metalin imalâthane koşullarına bağlı olduğunu göstermektedir. Asetik asitli çözeltiye geçen Cd miktarı PE plastik kaplarında ortalama  $0.06 \pm 0.04 \mu\text{g/ml}$  (0.06 ppm) ve PS de ise  $1.1 \pm 0.1 \mu\text{g/ml}$  (1.1 ppm) saptanmıştır. Pb gibi Cd da PS plastiklerinden daha kolay elüe olmaktadır. Her iki tip plastik örneklerinde saptanan bu değer içme suları için kabul edilen maksimum limiti (0.05 ppm) aşmaktadır (31). Son yıllarda Cd çevreden organizmaya giren kümülâtif ve ciddi toksik etkileri ile önemli bir metal olarak dikkati çekmektedir (35,36). Dışarıdan alınmasına müsaade edilen günlük Cd miktarı 20–50  $\mu\text{g}$  (37) olarak ön görülmektedir. Sonuçlara göre plastik besin kaplarından alınabilecek Cd miktarını bu kümülâtif zehirin organizmaya girmesinde önemli bir kaynak olabileceği aşktır.

3. Polistiren plastik kabında kloroforma geçen stiren monomer miktarı ortalama değerler bakımından ( $\% 262.81 \pm 272.65 \text{ mg}$ ) gerek besin maddeleri ile gerekse diğer besin maddeleri ile temas eden PS plastik kaplarda müsaade edilen stiren miktarının ( $\% 0.5$  ve  $\% 1 \text{ g}$ ) altındadır (16). En yüksek stiren miktarı 1 no'lu PS sürahide ( $\% 850 \text{ mg}$ : 8500 ppm) saptanmıştır. Bu bulgu, Japon araştırmacı TATSUNO ve KUROKI (38) nin plastik kaplarda tayin ettiği maksimum değer (13000 ppm) çok altındadır.

Melamin plastiklerinden  $80^\circ\text{C}$  de nötral, asitli ve  $\% 10$  alkollü çözeltiye geçen formaldehit miktarları kabul edilen sınırın çok üstünde saptanmıştır. Alman standartlarına göre (17) bu sınır 1 ppm dir. Formaldehit asitli ortamda (ortalama  $71.55 \pm 66.95 \text{ ppm}$ ) nötr ( $22.71 \pm 22.95 \text{ ppm}$ ) ve alkollü çözeltiye (ortalama  $47.16 \pm 31.76 \text{ ppm}$ ) göre daha çok geçmektedir. Yalnız 2 ve 12 No'lu örnekler hemen hemen standartlara uymaktadır. Oda ısısında ise, hemen çoğunda ekstrakte olan formaldehit miktarı müsaade sınırının altında veya biraz aşmakla beraber, standartlara göre ekstraksiyonun  $80^\circ\text{C}$  de yapılması önerilmektedir. İçinde, besinlerin uzun süre veya kısa süre bulundurulduğu kaplar için sonuç fazla fark göstermemektedir.

(Tablo IV). Formaldehit gerek inhalasyon ve gerekse deri ve oral yolla organizmaya girdiğinde önemli toksik belirtiler gösteren iritan bir maddedir (27,39).

4. PE, PS ve PVC plastiklerinde eter ekstraktı kabul edilen limit değerler (% 0.3) üstünde saptanmıştır. Eter ekstraktı plastifiyan, yumuşatıcı, emülsifiyan gibi katkı maddelerini içermektedir (17). Bu miktarın yüksek olması çeşitli toksik katkı maddelerinin -ftalatlar (40, 41), fenol ve türevleri gibi, fotosensitizan maddeler (42) toksik düzeyde olabileceğini göstermesi açısından önemlidir.

#### SONUÇ

Besin maddelerinin ambalajı ve konulmasında kullanılan plastik kaplar polimer cinsi bakımından Türkiye ve dış ülkelerce kullanılması kabul edilenler arasındadır. Ancak:

1- Bu maddelerin polimerleri belli bir standarda göre çalışmayan, imalâthanelerde işlenmektedir. Besin maddesi ile temasta olan plastik kapların besin çeşitlerine göre polimer yapısı, katkı maddelerinin cinsi ve miktarı bakımından özelliklerinin saptanması gerekir. İmalâthaneler bu standarda uygun olarak plastik maddeyi işlemelidir. Kaldı ki ülkemizde bir çok imalâthaneler ayrı yerde çeşitli amaçlara yönelik plastikleri fark gözetmeksizin işlemektedir. Diğer taraftan saptanan özelliklerin standard yöntemlerle araştırılması gerekmektedir. TSE'nün çeşitli plastikler için bazı standard yöntemleri varsa da (43) bu yeterli değildir.

2- Metalik zehirlerden Pb ve Cd incelediğimiz PE ve PS plastiklerinde, özellikle asit besin maddelere geçebilecek miktar, içme sularında müsaade edilen limiti aşmaktadır.

3- Melamin plastiklerinin çoğunda nötr, asitli veya alkollü ortamda geçen formaldehit miktarı yine müsaade sınırının çok üstünde olması, polimerizasyonun iyi olmadığını göstermekte ve sağlık için de kronik toksite açısından önemli düzeye ulaşmaktadır.

4- Nihayet eter ekstraktının PS, PE ve PVC plastiklerinde yüksek olması yağlı besinler için zararlı olabilir. Bu konudaki çalışmaların yeterli olmadığı ve devam etmesi gerektiği kanısındayız.

## ÖZET

Bu çalışmada Türkiye'de besin ambalajı ve konulmasında kullanılan plastiklerin polimer cinslerinin başlıca PE, PS, PVC ve melamin olduğu saptanmıştır. Polietilen besin kapları gerek çeşit ve gerekse miktar bakımından başta gelmektedir. Bunlardan PE (YDPE, ADPE ve PE-İ), PS ve PVC polimer ana maddeleri yalnız Pet. Kim. A.Ş. Yarımca tesislerinde imal edilmektedir. Bu polimerlerin besin ambalaj ve kabı olarak işlenmesi, melamin plastiklerinin yapımı ise Türkiye'nin çeşitli yerlerindeki plastik fabrika ve imalâthanelerinde işlenmektedir.

PE ve PS plastik kaplarda ve bu kaplardan asite (% 4 asetik asite) geçen çözeltilerde Pb ve Cd miktarı atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile tayin edilmiştir. PE (ortalama: % 270.2 ± 697.5 µg Pb, % 26.9 ± 64.86 µg Cd) ve PS'de (ortalama: % 218.89 ± 453.73 µg Pb, % 31.48 ± 33.09 µg Cd) saptanan Pb ve Cd un ortalama değerden büyük fark göstermesi, polimerlerin işlendiği imalâthane çalışma koşullarına bağlıdır. Asitli ortama geçen Pb (0.31 ± 0.306 ppm PE de, 0.99 ± 1.58 ppm PS de) ve Cd (0.06 ± 0.04 ppm PE de, 1.1 ± 0.1 ppm PS'de) miktarları içme suları için kabul edilen limiti (0.1 ppm Pb, 0.05 ppm Cd) aşmaktadır. Özellikle PS plastikleri ile elüe olan Pb ve Cd miktarları daha yüksek bulunmuştur.

16 PS plastik besin kabında gaz kromatografisi yöntemi ile tayin edilen stiren monomer miktarı ortalama 2620.8 ± 2726.5 ppm saptanmış olup, gerek ortalama ve gerekse maksimum değer (8500 ppm) müsaade edilen limitin altındadır.

Melamin plastiklerinde spektrofotometrik yöntemle tayin edilen nötr, asitli ve % 10 alkollü ortama geçen formaldehit miktarları (22.71 ± 22.95 ppm nötr, 71.55 ± 66.95 ppm asitli, 47.16 ± 31.76 ppm alkollü ortamda) müsaade edilen limiti (1 ppm) çok aşmaktadır.

PE, PS ve PVC plastiklerinde eter ekstraktı (Tablo V) da standard değerlerin üstünde saptanmıştır.

Bu bulgularımız, Türkiye'de besin kabı ve ambalajı olarak çeşitli küçük plastik fabrika ve iş yerlerinde işlenen PE, PS ve PVC polimerlerinin ve melamin plastiklerinin belirli standartlara göre yapılması



gerektiğini göstermektedir. Sağlık Bakanlığı tarafından hazırlanmakta olan plastik besin kapları için belirtilen özelliklere göre bu iş yerlerinin kontrolü ve değerlendirilmesinin büyük yararı olacağı kamsındayız.

#### SUMMARY

Plastic utensils used as food packages and containers in Turkey, are principally made of polyethylene (PE), polystyrene (PS), polyvinyl chloride (PVC) and melamine plastics. PE wares take the first place both in amount and both in variety. PE, PS and PVC polymer compounds are manufactured by Pet. Kim. Yarımca factory. The moulding and processing of these plastics are made in small plastic factories or manufactories which their total numbers are at least 50.

Pb and Cd amounts are determined by atomic absorption spectrophotometry in 14 (PE) and 11 (PS) plastic wares, as well as in acid solution (4 % acetic acid) migrated from the container into the acid. The mean results are ( $2.7 \pm 6.98$  ppm as lead and  $0.26 \pm 0.65$  ppm as cadmium) in PE plastics and ( $2.18 \pm 4.54$  ppm as lead and  $0.31 \pm 0.33$  ppm as cadmium) in PS plastics. Pb and Cd levels, migrated from container into acid solution found (Pb:  $0.31 \pm 0.306$  ppm from PE,  $0.99 \pm 1.58$  ppm from PS), (Cd:  $0.06 \pm 0.04$  ppm from PE,  $1.1 \pm 0.1$  ppm from PS) are higher than the maximum allowable concentration (MAC) for lead (0.1 ppm) and for Cd (0.05 ppm) in drinking water.

Styrene monomer determined by gas chromatograph in 16 PS plastic wares (mean  $2620.8 \pm 2726.5$  ppm) is below the MAC set by USA regulations.

Formaldehyde amounts migrated from 18 melamine plastic utensils into neutral, acid and % 10 alcoholic solutions are determined by spectrophotometric method based on the colour reaction with chromotropic acid. The results are significantly higher than the MAC proposed by German (FDR) standards (1 ppm) all in these three conditions (in neutral solution:  $22.71 \pm 22.95$  ppm, in acid solution:  $71.55 \pm 31.76$  ppm).

The total ether extracts of PE, PS and PVC plastic wares are also higher than MAC (Table V).

These results show that, manufacture of plastic food utensils should be strictly controlled according to the standards set by Health and Social Welfare Ministry and other associated organizations.

#### TEŞEKKÜR

Çalışmamda gerekli teknik bilgi, polimer ve stireni sağlayan Pet. Kim. A.Ş. Genel Md. ne; Atomik Absorbsiyon spektrofotometrelerinden yararlandığım Nükleer Araştırma ve Eğitim Merkezine; gaz kromatograflarından yararlandığım A.Ü. Fen F. Sınai ve Tatbiki Kimya Kürsüsü ilgililerine teşekkürü bir borç bilirim.

#### LİTERATÜR

1. **Malten, K. E., Zielhuis, R.L.**, Industrial Toxicology and dermatology in the production and processing of plastics. Elsevier, Amsterdam (1964).
2. **Casarett, L.J., Doull, J.**, Toxicology The Basic Science of Poisons MacMillan Publishing Comp. Inc. New York (1975).
3. **Vural, N.**, *A.Ü.Tıp F.Mec.* **XVI**, 310-318 (1963).
4. **Jaeger, R.J., Rubin, R.J.**, *Science*, N.V., **170**, 460 (1970).
5. **Hıncal, F.**, Türk Hij. Den. Biyol. Derg. **36** (1), 108-21 (1976).
6. **Cooper, J.**, Plastic Containers for pharmaceuticals Testing and Control. WHO, Geneva (1974).
7. **İzgü, E., Canefe, K.**, *Doğa* **1**, 82-88 (1977).
8. **Crouzet, C., Merchal, J.**, *Makromol. Chem.* **177**, 2819-2832 (1976).
9. **Hagen, E.**, *Analyt. Abst.* **18**, No: 1054 (1970).  
Ref: *Plastic Kautsch.* **15** (10), 711-713 (1968).
10. **Caprino, L., Togna, G., Mazzei, M.**, *European J. Toxicol. Environ. Hyg.* **9** (2), 99-105 (1976).
11. **Petrovskil et al**, *Gig. Sanit* **34**, 80-83 (1969 Oct.).
12. **Mac Farland et al**, *Bull. Env. Cont. Toxicol.* (U.S.A.) **6**, 509 (1971).
13. **Cavigneau, V., Cabasson, G.B.**, *Fd Cosmet. Toxicol.* **11** (1), 2462 (1973) Ref: *Archs. Mal. Prof. Med. trav.* **33**, 115 (1972).
14. **Mayer, L.F., Stalling, J., Johnson, I.**, *Nature*, **138**, 411-413 (1972).
15. **Mori, S.**, *J. Chromatog.* **129**, 53-60 (1976).
16. The Office of the Federal Register National Archives and Records Service; Code of federal regulations, Food and Drugs, Parts 120-129 U.S. Government Printing Office Washington (1972).
17. **Franck, R., Mühlshlegel, H.**, *Kunststoffe im Lebensmittel Verkehr Empfehlungen der Kunststoff-Kommission des Bundesgesundheitsamtes Textausgabe* **18**. Lieferung Stand 1. April 1974. Carl Heymanns Verlag K.G. Berlin (1974).

18. **Woggon, H., Uhde, J., Zydek, G.**, *Z. Lebensmittelunters. u.-Forsch.* **138** (3), 169-176 (1968).
19. **Uhde, W.J. et al.**, *Nahrung* **20** (2); 185-94 (1976).
20. **Wildbrett, G., Evers, K., Kiermeier, F.**, *Z. Lebensmittelunters. u. Forsch.*, **137** (6), 356-362 (1968).
21. **Figge, K.**, *Fd. Cosmet. Toxicol.* **10**, No: 6, 815-828 (1972).
22. **Sokolowska, R.**, *Roczn. Panstw Żaki Hig* **20**, 383-389 (1969).
23. **Stokes, B.J.**, *Organic Chemistry S: 22-23*, Edward Arnold Third Edition (1972).
24. **Druchman, D.**, *Atomic Absorption News Letter* **6** (5) (1967).
25. **FAO: Current Food Additives Legislation, CFAL, No: 76 Abstract No: 1113, (31, VII, 1964).**
26. **Chojnicka, B.**, *Roczn. Panst W. Żaki Hig.* **20**, 585-594 (1969).
27. **Kaye, S.**, *Handbook of Emergency Toxicology II. Edition Charles C. Thomas Publisher, USA* (1961).
28. **Türk Farmakopesi 1974 S. 238, Sağlık ve Sosyal Yardım Bakanlığı, Sayı: 435, Milli Eğitim Basımevi, İstanbul** (1974).
29. **Sokolowska, R.**, *Roczn. Panstw Żaki Hig.* **20**, 281-290 (1969).
30. **Türkiye Ticaret Odaları, Sanayi Odaları ve Ticaret Borsaları Birliği: Türkiye Plastik Sanayi Kataloğu** (1968).
31. **WHO; European Standards for Drinking Water Second Edition, WHO, Geneva** (1970).
32. **Türk Standardları Enstitüsü: İçme Suları TS 266 UDK 663-6: 543, Üçüncü Baskı, TSE, Ankara** (1972).
33. **Blokker, P.C.**; *Atmospheric Environ*, **6**, 1-18 (1972).
34. **Friberg, L., Piscator, M., Nordberg, G., Kjellström, T.**, *Cadmium in the environment. 2 nd ed. CRC Press, Cleveland Ohio* (1974).
35. **Roels, H., Lau Werys, R., Bucket, J.P.**, *Study on Cadmium Proteinuria-International Symposium: Environmental and Health No: 64, CEC-EPA-WHO Paris* (June 1974).
36. **Watanabe, H., Murayama, H.**, *A study on health effect indices concerning population in cadmium polluted area CEC-EPA-WHO Paris* (June 1974).
37. **Webb, M.**, *British Medical Bulletin*, **31** (3), 246-250 (1973).
38. **Tatsuno, T., Kuroki, T.**, *Bull Natl. Ins. Hyg. Sci. (Tokyo)*, **89**, 122-124 (1974).
39. **Dubreuil, A., Bouley, G., Godin, J., Boudene, U.**, *European J. Toxicol. Environ. Hyg.* **9** (4), 245-250 (1976).
40. **Abst no 2410: Softening the PVC blow Fd. Cosmet. Toxicol.** **10** (5), 1972).
41. **Srivastava, S.P., Agarwal, D.K., Kseth, P.**, *Toxicology*, **7**, 163-168 (1977).
42. **Caprino, L., Togna, G., Mazzei, M.**, *Europ. J. Toxicolog. Environ. Hyg.* **9** (2), 99-105 (1976).
43. **TSE: Türk Standardları Kataloğu, TSE, Necatibey cad. 112, Bakanlıklar ANKARA** (1973).