

# Karbondiyoksitli İçeceklerin Konulduğu Pet (polietilen Tereftalat)Şişelerin Bazı Migrasyon Özelliklerinin Belirlenmesi: Etilen Glikol Migrasyonu Ve Toplam Migrasyon

Özlem KIZILIRMAK ESMER

Ege Üniversitesi Gıda Mühendisliği Bölümü Gıdaların Ambalajlanması Bilim Dalı  
ozlemkizilirmak@food.ege.edu.tr

## ÖZET

Bu çalışmada karbondiyoksitli içecek ambalajı olarak kullanılan PET şişelerin migrasyon özellikleri etilen glikol migrasyonu ve toplam migrasyon açısından belirlenmeye çalışılmıştır. Bu amaçla dört farklı firmadan hiç dolmuş yapılmamış- boş- PET şişeler temin edilmiştir. Analizlerde simulant olarak %3'lük asetik asit kullanılmış ve 40°C/10 gün depolama yapılmıştır. Etilen glikol analizi gaz kromatografisi cihazında gerçekleştirilmiştir. Standart toplam migrasyon analizi CEN standart yöntemlerine göre yapılmıştır. Ayrıca uçucu bileşenlerin toplam migrasyona etkisini belirlemek amacıyla modifiye edilmiş bir yöntemle de toplam migrasyon analizi gerçekleştirilmiştir. Analizler sonucunda, PET şişelerden etilen glikol migrasyonu tespit edilemezken, örneklerin toplam migrasyon açısından uygun oldukları, modifiye edilmiş yöntemle toplam migrasyon analizinden ise uçucu bileşenlerin de toplam migrasyona etki ettikleri belirlenmiştir.

Anahtar kelimeler: PET, etilen glikol, migrasyon,

## 1.GİRİŞ

Günümüzde PET malzeme özellikle içme suları, maden suları, karbondiyoksitli içecekler ve hafif alkollü içeceklerin ambalajlanmasında en çok tercih edilen malzeme olarak bilinmektedir. PET'in içecek sektöründe bu kadar çok kullanılmasında elbette ki sahip olduğu özellikler etkilidir. PET malzemelerin çekme, gerilme, kopma direnci çok yüksektir ve karbondiyoksit iç basıncına dayanıklı bir malzemedir. Kolay kolay aşınmaz, kimyasallara karşı dayanıklıdır. Son derece şeffaftır. Su buharı, oksijen, aroma ve yağ geçirmezlik özellikleri iyidir. Bunun yanı sıra PET'in üretiminde kullanılan katkı maddelerinin çok fazla olmaması da kullanım alanları benzer olan diğer plastik malzemelere göre tercih sebebi olmasını sağlamaktadır.

PET malzemeler belirtilen özelliklere sahip olmalarının yanı sıra, diğer plastiklerde olduğu gibi kullanımlarında bazı sorunlarla karşılaşmaktadır. Şöyle ki; herhangi bir gıdanın plastik maddeyle ambalajlanması sonucunda, gıda-plastik ve çevreden oluşan bir model ortaya çıkmakta ve zaman sürecinde birbirleriyle etkileşim halinde bulunan ilişkiler ve geçişler meydana gelmeye başlamaktadır 1. Bunlar arasında en önemlisi, içindeki gıdanın migrasyonu olarak bilinen plastik bileşenlerinin difüzyonu sonucu kontamine olması durumudur. Migrasyon; geçen maddenin niteliğine ve niceliğine bağlı olarak hem insan sağlığı açısından hem de gıdanın duyu özellikleri açısından bazı sorunlar ortaya çıkmasına neden olabilmektedir. Bu nedenle gıdaların içine konulduğu plastik ambalajların migrasyon

özelliklerinin çok iyi bilinmesi ve bunlarla ilgili kontrollerin de çok dikkatli bir şekilde yapılması gerekmektedir 2.

Plastiklerin sağlık açısından güvenilir olması için her ülkede bazı kanuni düzenlemeler bulunmaktadır. Yeni çıkmış ya da mevcut bir ambalaj materyalinin kullanıma uygun olup olmadığını belirlemek için dikkate alınması gereken hususlardan birisi, ambalajdan ürüne geçen madde miktarlarının tespitidir. Ambalajdan ürüne geçen madde miktarları migrasyon testleri ile belirlenebilir. Migrasyon testlerinde, ya plastikten gıdaya geçen tüm kimyasal maddelerin toplamı olan toplam migrasyon testleri ya da monomer veya stabilizatör gibi çeşitli katkı maddelerinden ya da bozunma ürünlerinden birinin geçme oranını belirleyen spesifik migrasyon testleri uygulanmaktadır 3.

Toplam migrasyon testleri, gıda ambalajı olarak kullanılan materyallerin rutin kontrollerinde öncelikle uygulanan testlerdendir. Ayrıca, toplam migrasyon testleri yeni bir ambalaj materyalinin kullanıma uygunluğunun belirlenmesinde tek başına yeterli olmamakla beraber, bu amaç doğrultusunda yapılması zorunlu olan testlerden biridir 4. Avrupa Birliği (AB) yönetmeliklerinde ve Türk Gıda Kodeksi Yönetmeliği'nde toplam migrasyon sınırı 60 ppm olarak belirlenmiştir 5,6. Plastik materyalin yapısında bulunan maddelerden birinin geçme oranını belirleyen spesifik migrasyon için sınır değerler de AB'nin plastik yönetmeliğinde, plastik malzeme ve materyallerin üretiminde kullanılacak başlangıç maddeleri ve katkı maddeleri listelerinde ppm olarak belirtilmiştir 5.

Belirli koşullar altında plastikten gıdaya bir kütle transferi olarak tanımlanan migrasyon olayında plastikten gıdaya geçen bileşenler arasında; plastiğin işlenmesi sırasında özellikle tekniğine uygun yöntemlerle işlenmediklerinde plastiklerin yapılarında kalan serbest monomerler, üretimi kolaylaştırması ve ürüne istenen özellikleri kazandırması amacıyla eklenen katkı maddeleri ve bunların bozunma ürünleri bulunabilir. PET malzemelerin migrasyon kontrolleri yapılırken, önemli olan bileşiklerden birisi PET'in başlangıç monomeri olan etilen glikoldür. Etilen glikol PET'in erime noktasının ve ısıl stabilitesinin düşmesine neden olmaktadır 7. Ayrıca, AB'nin gıdayla temas halinde olan plastik materyallerle ilgili 2002/72 nolu yönetmeliğinde etilen glikol için spesifik migrasyon sınırı 30 ppm olarak belirtilmiştir 5. . Bu nedenle bu çalışmada monomer kalıntısı olarak etilen glikol kalıntısı olup olmadığının analiz edilebilmesi için gaz kromatografisinde bir çalışma yapılmış ve dört farklı firmadan temin edilen PET şişe örneklerinden içindeki

ürünlere etilen glikol migrasyon miktarları tespit edilmiştir. Ayrıca, örneklerde standart toplam migrasyon analizleri ve uçucu bileşenlerin kaybının engellenebilmesi için modifiye edilmiş bir yöntemle toplam migrasyon analizleri gerçekleştirilmiştir.

## 2. MATERYAL VE METOD

### 2.1. Materyal

Bu çalışmada materyal olarak; Etilen glikol analizlerinde ve standart toplam migrasyon ve modifiye toplam migrasyon analizlerinde kullanılmak üzere, dört farklı firmadan hiç dolun yapılmamış-boş- PET şişeler alınmıştır.

### 2.2. Etilen Glikol Analizi

**Yöntem:** Morelli-Cardoso ve ark. (1997)'nin yayınladıkları gaz kromatografisi yönteminden yararlanılarak gerçekleştirilmiştir 8.

**Depolama koşulları:** Boş PET şişeler 85/572/EEC nolu AB yönetmeliğine göre, asitli gıdalar için test simulantı olan %3'lük asetik asit ile doldurulduktan sonra, 82/711/EEC nolu AB yönetmeliğine göre standart migrasyon test koşullarından olan 40°C/10 gün süreyle depolanmıştır 9,10.

#### Gaz kromatografisi çalışma koşulları:

Gaz kromatografi : Hewlett Packard 5890 Series II model

Kolon : Carbowax 20 M fused silica kolon 25mx 0.32 mmx 0.3 m  
Splitless mode (1 dak.)

Dedektör : Alev İyonizasyon Dedektörü (FID)

Sıcaklıklar :

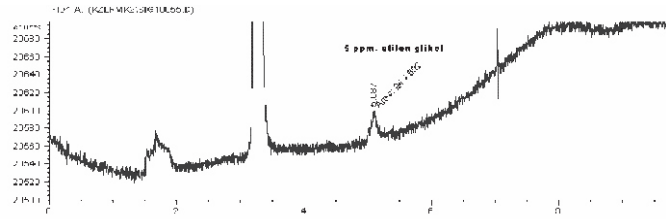
Enjeksiyon bloğu : 150°C

Dedektör : 200°C

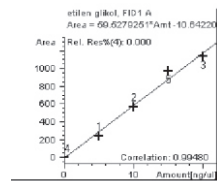
Kolonda sıcaklık programı yapılarak çalışılmıştır. Kolonda uygulanan sıcaklık programı: 100°C/ 2dk. tutulmuş, 10°C/ dk. da artırılarak 150°C yükseltilmiş ve 150°C'de 4 dk. tutulmuştur.

**Stok çözelti:** Etilen glikol standardı ile %3'lük asetik asit çözeltisi kullanılarak 1000 ppm'lik stok çözelti hazırlanmıştır.

**Standartlar:** Stok çözelti %3'lük asetik asit çözeltisi ile seyreltilerek 0, 5, 10, 15, 20 ppm konsantrasyonlarında standart çözeltiler hazırlanmış ve kalibrasyon grafiği cihaza ait olan HP Chem Station yazılımında çizilmiştir. Örnek çözelti kromatogramı ve kalibrasyon grafiği Şekil 3. ve 4.'de görülmektedir.



Şekil 3. 5 ppm.'lik etilen glikol kromatogramı



Şekil 4. 0,5,10,15,20 ppm.'lik etilen glikol standartlarıyla çizilen kalibrasyon grafiği

### 2.2. Standart Toplam Migrasyon ve Modifiye Toplam Migrasyon Analizi

**Analiz yöntemi:** Avrupa Standardizasyon Birliği (CEN)'nin TC194 N19 nolu standart yöntemine göre gerçekleştirilmiştir 11. Analiz yönteminde kullanılan simulant belirlenirken, 85/572/EEC nolu AB yönetmeliğinin simulant listesinden yararlanılmış ve karbondioksitli içecekler için %3'lük asetik asit simulant olarak kullanılmıştır 9.

**Depolama koşulları:** %3'lük asetik asit ile doldurulmuş olan şişeler 82/711/EEC nolu AB yönetmeliğinde belirtilen test koşullarından olan 40°C'lik sıcaklıkta 10 gün süreyle depolanmıştır 10.

**Standart toplam migrasyon analizi:** %3'lük asetik asit ile doldurulan 3 adet test örneği ve 2 adet kör örnek 40°C sıcaklıkta 10 gün süreyle tutulduktan sonra, simulantlar sıcak plaka üzerinde ve çeker ocak altında önceden daraları belirlenmiş 5 adet cam beherde buharlaştırılmıştır. Simulantın tamamı uzaklaştırıldıktan sonra beherlerde kalan kalıntı miktarı 105 °C sıcaklıktaki etüvde sabit tartıma getirildikten sonra gravimetrik olarak belirlenmiştir. Toplam migrasyon kalıntısı aşağıdaki formülden hesaplanmıştır.

$$M = \frac{(m_a - m_b) \times 1000}{V} \text{ mg/l, (1)}$$

M: Simulanta geçen toplam madde miktarı (mg/l)

$m_a$ : Test örneğinden gelen kalıntı miktarı (g)

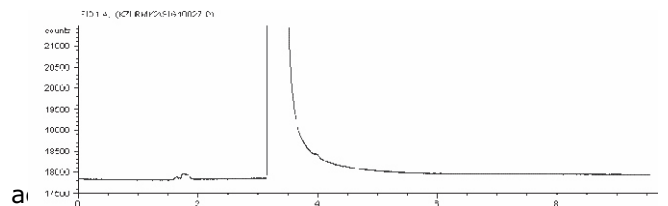
$m_b$ : Kör örnekten gelen kalıntı miktarı (g)

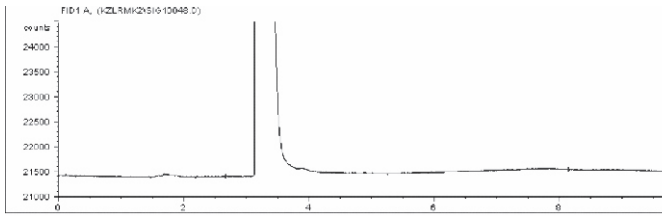
V: Test örneğinin hacmi (l)

**Modifiye toplam migrasyon analizi:** Monarca ve ark. (1994)'nin uyguladıkları yöntemden yararlanılarak gerçekleştirilmiştir 12. Bu analiz yönteminde CEN Standart yönteminde uygulanan buharlaştırma işlemi, dondurarak kurutucuda yapılmış ve böylelikle uçucu bileşenlerin kaybının engellenmesi amaçlanmıştır. Simulant olarak %3'lük asetik asitle doldurulmuş olan test örnekleri, 40°C/10 gün süreyle depolandıktan sonra önceden daraları belirlenmiş beherlere konulup dondurarak kurutucuda kurutulmuş ve kalıntı miktarı sabit tartıma getirildikten sonra gravimetrik olarak 1 nolu formül kullanılarak belirlenmiştir.

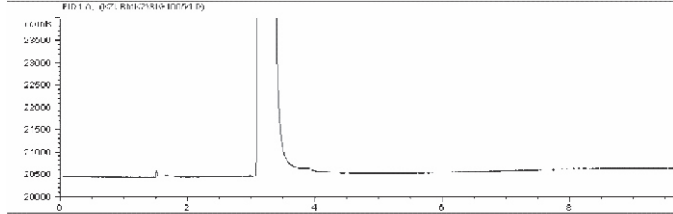
### 3. ARAŞTIRMA BULGULARI

Yapılan analizler sonucunda 4 örnekte de etilen glikol kalıntısı belirlenememiştir. Örneklerin kromatogramları Şekil 6,7,8,9'da görülmektedir. Bu nedenle etilen glikol migrasyonu açısından PET şişelerin üretimlerinde bir sorun olmadığını ve AB tarafından 30 ppm olarak belirlenen etilen glikol spesifik migrasyon sınırı dikkate alındığında, etilen glikol migrasyonları





Şekil 8. 3 nolu örneğe ait etilen glikol kromatogramı



Şekil 9. 4 nolu örneğe ait etilen glikol kromatogramı

### 3.2. Standart toplam migrasyon ve modifiye toplam migrasyon analizi

İçerisinde %3'lük asetik asit simulantının bulunduğu 4 adet PET şişe örneği 40°C/10 gün depolandıktan sonra, örnek simulantının ısıtılarak uzaklaştırıldığı standart yöntemle toplam migrasyon analizine ve uçucu örnek bileşenlerinin de tutulabilmesi için örnek simulantının dondurarak kurutucuda uzaklaştırıldığı modifiye yöntemle toplam migrasyon analizine tabii tutulmuştur. Her iki toplam migrasyon analiz yönteminden elde edilen bulgular Tablo 2'de görülmektedir.

Tablo 2. Standart ve modifiye toplam migrasyon analizi sonuçları

Örnek kodu	Standart toplam migrasyon (ppm)	Modifiye toplam migrasyon (ppm)
1	1.00	2.2
2	0.77	26.4
3	0.80	74.12
4	1.40	208

Standart toplam migrasyon analizinden elde edilen sonuçların 0.77-1.40ppm. arasında olduğu belirlenmiştir. Bu değerler gerek ilgili mevzuatımızda, gerekse AB yönetmeliklerinde belirlenen toplam migrasyon sınırı olan 60 ppm'in çok altındadır. Bu nedenle standart yöntemle yapılan toplam migrasyon açısından tüm örneklerin uygun olduğu söylenebilir.

Modifiye edilmiş toplam migrasyon yönteminde ise, 2.2.-208 ppm arasında değerler elde edilmiştir. 1 nolu örnekte standart toplam migrasyon analiz sonucuna göre önemli bir farklılık tespit edilmezken, 2,3 ve özellikle 4 nolu örneklerde toplam migrasyon değerlerinde önemli düzeyde artışlar olduğu belirlenmiştir.

Bu sonuçları toplam migrasyon sınır değeri olan 60ppm. ile karşılaştırdığımızda, 1 nolu örneğin standart yöntemde olduğu gibi modifiye edilmiş yöntemle de oldukça uygun sonuçlar verdiğini ve tespit edilen toplam migrasyon değerinin, sınır değerin oldukça altında olduğunu görmekteyiz. 2nolu örneğin ise, standart yöntemle elde edilen değerden yüksek bir değer elde edilmesine rağmen toplam migrasyon açısından uygun olduğu belirlenmiştir. 3 nolu ve 4 nolu örnekler için elde edilen toplam migrasyon değerlerinin ise standart yöntemle elde edilen toplam migrasyon değerlerinden oldukça yüksek olduğu ve özellikle 4 nolu

örnek için tespit edilen miktarın, toplam migrasyon sınır değerinin bir hayli üzerinde olduğu belirlenmiştir.

Bu sonuçlar doğrultusunda, PET şişe örneklerinden içindeki ürüne geçen bileşenler arasında uçucu örnek bileşenlerinin de bulunabileceği ve bu uçucu örnek bileşenlerinin toplam bileşenler arasında önemli bir oran oluşturabileceği düşünülmektedir.

### KAYNAKLAR

1. Yiğit, V., 1980, Plastik Ambalaj Maddelerinden Gıdaya Geçen Bazı Katkı Maddeleri Üzerinde Araştırmalar, Tübitak, Marmara Bilimsel ve Endüstriyel Araştırma Enstitüsü Beslenme ve Gıda Tekn. Ünitesi, Yayın No: 41.
2. Kızılırmak, Ö., 1996, Çeşitli Plastik Ambalajlardan Gıdalara geçen Toplam Madde (Toplam Migrasyon) Miktarlarının Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, 71 s.
3. Crosby, N.T., 1981, Migration Experimental Determination, Food Packaging Materials, 123-149.
4. Figge, K., 1980, Migration of Components from Plastic Packaging Materials in to Packed Goods, Test Methods and Diffusion Models, Progress in Polymer Science, 6, 187-252.
5. 2002/72/EC, Commission Directive of 6 August 2002 Relating to Plastic Materials and Articles Intended to Come in to Contact with Foodstuffs.
6. Türk Gıda Kodeksi Yönetmeliği, 1997, 9.Bölüm- Ambalajlama, İşaretleme ve Etiketleme-Plastik Esaslı Ambalaj Materyalleri.
7. Ravindranath, K. and Mashelkar, R.A., 1986, Polyethylene Terephthalate-I. Chemistry, Thermodynamics and Transport Properties, Chemical Engineering Science, Vol:41, No:9, 2197-2214.
8. Morelli-Cardoso, M.H.W., Tabak, D., Cardoso, J.N. and Pereira, A.S., 1997, Application of Capillary Gas Chromatography to the Determination of Ethylene Glycol Migration from PET Bottles in Brazil, Journal of High Resolution Chromatography, Vol.20, 183-185.
9. 85/572/EEC, Council Directive of 19 December 1985 Laying Down The List of Simulants to be Used for Testing Migration of The Constituents of Plastic Materials and Articles Intended to Come in to Contact with Foodstuffs.
10. 82/711/EEC, Council Directive of 18 October 1982 Laying Down The Basic Rules Necessary for Testing Migration of The Constituents of Plastic Materials and Articles Intended to Come in to Contact with Foodstuffs.
11. CEN TC194 N19, 1991, European Committee of Standardization, Methods of Tests for Materials and Articles in Contact with Foodstuffs Part 9. Method of test for overall migration from plastics in to aqueous food simulants by single surface testing by filling articles, 9p.
12. Monarca, S., De Fusco, R., Biscardi, D., De Feo, V., Pasquini, R., Fatigon, C., Morretti, M. and Zanardini, A., 1994, Studies of Migration of Potentially Genotoxic Compounds in to Water Stored in PET Bottles, Food Chem. Toxic. , Vol.32, No.9, 783-788.