

Pet (Polietilen Tereftalat) Şişe Üretimi Sırasında Asetaldehit Oluşumu ve Gıdalara Asetaldehit Migrasyonunun Önemi

Özlem KIZILIRMAK ESMER

Ege Üniversitesi , Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü

ÖZET

Asetaldehit, PET'in işlenmesi sırasında oluşan ısıl bir bozunma ürünüdür ve PET şişe üretimi sırasında asetaldehit oluşumu kaçınılmazdır. Ancak, üretim aşamalarındaki parametrelerin kontrol altında tutulmasıyla bu oluşumu düşük düzeylerde tutmak mümkündür. Bu çalışmada; PET şişe üretimi sırasında asetaldehit oluşum mekanizmaları ve bu oluşumu etkileyen faktörlerden söz edilmiş ve ayrıca asetaldehitin bu tür şişelere ambalajlanmış içeceklerle migrasyonuna ilişkin bilgiler verilmiştir.

Anahtar kelimeler: PET, migrasyon, asetaldehit

ABSTRACT

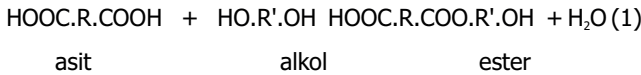
Acetaldehyde Formation During PET Bottle Production and The Importance of Acetaldehyde Migration in to the Foods

The formation of acetaldehyde which is a thermal degradation product formed during processing of PET is inevitable during PET production. But it is possible to keep this formation in low levels by controlling the parameters in process. In this survey, acetaldehyde formation mechanisms during PET bottle production and the factors affecting this formation were discussed and also some knowledge about acetaldehyde migration in to the drinks packaged by these kind of bottles was given.

1. PET Şişe Üretimi

1.1. PET Üretimi

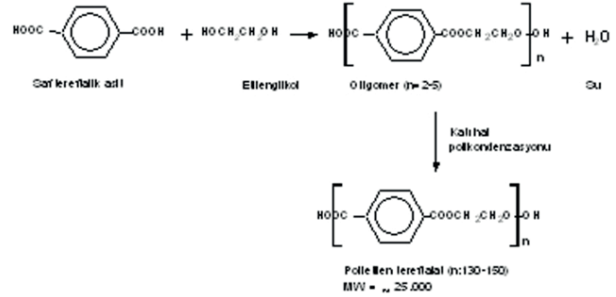
PET, polyester grubuna ait olan uzun zincirli bir polimerdir. Polyesterler, bifonksiyonel asitlerin ve alkollerin, metal katalizörü varlığında kondensasyon reaksiyonuyla üretilirler [16]. Kondensasyon reaksiyonunda; iki asit grubu (-COOH) içeren bir bileşikle, iki alkol grubu (-OH) içeren bir bileşik reaksiyona girer ve bu reaksiyon sonucunda ester oluşur ve su açığa çıkar [8].



PET ise saf tereftalik asit veya dimetil tereftalat ile etilen glikolün kondensasyon polimerizasyonu sonucu oluşan bir polyesterdir. Şekil 1'de saf tereftalik asit ile etilen glikolün reaksiyonu sonucunda polietilen tereftalat oluşum reaksiyonları görülmektedir [16]. PET'in ticari olarak üretiminde, tereftalik asitin dimetil tereftalata göre veriminin daha yüksek olması, poli kondensasyon prosesinde daha az etilen glikole ihtiyaç duyulması gibi maliyet düşmesine neden olan avantajlarından dolayı genellikle tereftalik asit tercih edilmektedir [24].

Polimer oluştuktan sonra saflaştırmak oldukça zor olduğundan, özellikle gıda ambalajı olarak kullanılacak yüksek kalitedeki polimeri elde edebilmek için kullanılan başlangıç maddelerinin saflığı en önemli noktadır. Bu nedenle etilen glikol vakum distilasyon prosesiyle saflaştırılırken, tereftalik asit tekrarlanan kristalizasyon prosesiyle saflaştırılır ve saf

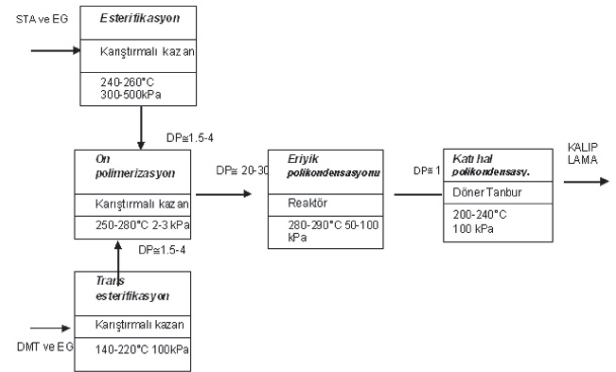
tereftalik asit olarak kullanılır [16].



Şekil 1. Saf tereftalik asit ile etilen glikolün reaksiyonu sonucunda kimyasal olarak PET oluşumu [16]

PET üretimi genel olarak 4 basamakta gerçekleşmektedir; (Şekil 2)

- 1- Direk esterifikasyon ya da trans esterifikasyon basamağı
- 2- Ön polimerizasyon
- 3- Eriyik polikondensasyonu
- 4- Katı hal polikondensasyonu



Şekil 2. PET üretim aşamaları [26]

Direk esterifikasyon prosesinde; saflaştırılmış tereftalik asit (STA) etilen glikolle (EG) reaksiyona girer ve bis-(2-hidroksietil tereftalat) monomeri oluşurken, 1 nolu reaksiyonda olduğu gibi yan ürün olarak su açığa çıkar. Eğer üretimde dimetil tereftalat (DMT) kullanılıyorsa, bu durumda trans esterifikasyon prosesi gerçekleşir. Yani dimetil tereftalatın etilen glikolle reaksiyonu sonucunda yine bis-(2-hidroksietil tereftalat) oluşur, ancak yan ürün olarak metanol ortaya çıkar [26, 8,20].

İkinci basamakta, bis-(2-hidroksietil tereftalat) monomeri, düşük basınç altında ısı ve katalizör uygulamasıyla 30 polimerizasyon derecesine (DP) kadar polimerize edilir.

Sonraki aşama olan eriyik polikondensasyonu basamağında polimer, amorf PET üretmek için sıvı halde polimerize edilir. Bu basamakta polimerizasyon derecesi 100 civarındadır ve eriyiğin vizkozitesi oldukça yüksektir. Buradan elde edilen polimer elyaf ve film üretimine uygundur. Daha sonra ise; eriyik polikondensasyon basamağından elde edilen PET granülleri katı hal polikondensasyon prosesine maruz bırakılırlar. Katı hal polikondensasyonu prosesinde ise polimerizasyon derecesi 150'nin üzerinde olan ve kalıplamaya uygun olan beyaz opak granüller halinde PET elde edilir. [26, 8, 36].

PET genelde eriyik polikondensasyonu prosesiyle üretilen bir malzeme olmasına rağmen, şişe yapımında kullanılacak olan PET'i eriyik polikondensasyonu prosesiyle üretmek mümkün değildir. Bu proses düşük intrinsik vizkozite (seyreltilmiş çözeltilerin vizkozitelerini ifade eden bir vizkozite birimi-azaltılmış vizkozite) gerektiren uygulamalarda başarıyla kullanılmaktadır. Şöyle ki, elyaf ve film uygulamalarında kullanılacak olan PET için gerekli intrinsik vizkozite 0.5-0.6 dL/g iken tek yönlü gerdirilmiş şişe üretiminde kullanılacak olan PET için gereken intrinsik vizkozite daha yüksek olup, 0.7-0.8 dL/g civarındadır. Ancak, yüksek intrinsik vizkoziteli PET'i eriyik fazında polimerize etmek gerçekleşen ısıl bozunma reaksiyonlarından dolayı ve bunun yanı sıra yüksek vizkoziteli eriyikten etilen glikolün vakum sistemiyle uzaklaştırılmasının zor olması gibi nedenlerden dolayı bir hayli güçtür. Bu nedenle katı haldeki PET'i yüksek polimerizasyon derecelerine polimerize etmek mümkün iken, proses sıcaklıklarının katı hal polimerizasyonundan 50-80°C daha fazla olduğu eriyik hal polikondensasyonu ile bunu sağlamak oldukça zordur [18]. Bu nedenle şişe yapımında kullanılacak olan PET, daha hafif reaksiyon koşullarının uygulandığı (T < 220°C) ve böylelikle bozunma reaksiyonlarının baskılandığı katı hal polikondensasyonu prosesiyle üretilir [1].

Katı hal polikondensasyonu prosesinde; polikondensasyon aşamasındaki PET katılaştırılır ve granüller halinde elde edilir. Katı hal polikondensasyonu, polimerin camsi geçiş sıcaklığının üzerinde, ancak erime noktasının altında bir sıcaklıkta ısıtılmasıyla gerçekleştirilir. Genellikle 200-240°C arasında bir sıcaklık uygulanır. Sonra polimer yoğunlaştırılır ve molekül ağırlığı artar. Burada uygulanan reaksiyon sıcaklığı eriyik polimerizasyonu prosesinden oldukça düşüktür ve bu nedenle ısıl bozunma büyük ölçüde azaltılmıştır [4,12].

Katı hal polikondensasyonu ile; moleküler yapı değişir, vizkozite artar ve asetaldehit ve etilen glikol gibi maddeler ve fazla su uzaklaştırılır [26, 16]. Bunun yanı sıra, asetaldehit gibi bozunma ürünlerinin konsantrasyonu, uygulanan difüzyon işlemiyle de azaltılabilmektedir [18]. Ayrıca etilen glikol ve su gibi oluşan ikincil ürünler de katı hal polikondensasyonu prosesindeki vakum uygulaması ya da inert gaz püskürtülmesiyle uzaklaştırılabilirler [4].

Jabarin ve Lofgren de yaptıkları çalışmada, katı hal polikondensasyonu prosesinin, uygulanan daha düşük sıcaklıklardan dolayı daha az asetaldehit oluşumuna neden olarak, PET materyaldeki asetaldehit oranının düşürülmesinde çok etkili olduğunu göstermişlerdir [17].

Ayrıca, katı hal polikondensasyonu daha yüksek polimerizasyon derecesi sağlayarak ambalajdan istenen özellikleri

sağlayacak yüksek molekül ağırlıklarına ulaşabilmeyi mümkün kılar [28].

1.2. PET'in Şişeye İşlenmesi

Kondensasyon polimerizasyonu prosesinden granüller halinde elde edilen PET materyali, şişeye işlenmesi sırasında genelde aşağıdaki işlemlere maruz kalmaktadır:

PET'in kurutulması

PET higroskopik bir materyal olduğundan, şeffaflık ve fiziksel performans ve bunun yanı sıra kalıplama etkinliği açısından iyi bir preform elde edebilmek için işlenmeden önce

mutlaka kurutulması gerekmektedir.

PET'in yumuşatılması

Kurutulmuş PET granülleri ekstrüderde kompreslenir ve eritilirler.

PET preformunun üretilmesi (Püskürtme döküm)

Eritilmiş olan PET kalıba püskürtülür ve kalıbın şeklini almak için hızla soğutulur ve böylelikle püskürtme döküm yöntemiyle test tüpü şeklinde preform üretilmiş olur.

PET preformunun ısıtılması

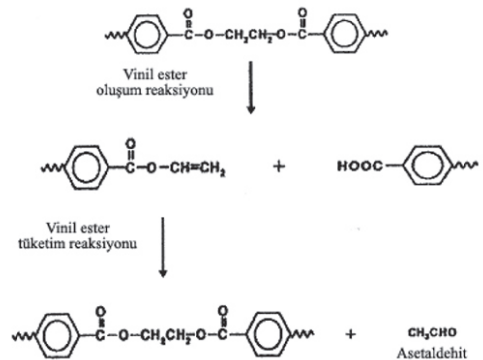
Preformun sıcaklığı şişirme için uygun bir değere ayarlanır.

PET şişenin şekillenmesi (Üfleme döküm)

Sıcak preform, kalıbın şeklini alması için yönlendirme işlemi de uygulanarak şişirilir. Üfleme döküm yönteminde ısıtılmış olan plastik, kalıbın içine verilen basınçlı havanın etkisiyle kalıbın çeperlerine yayılır ve soğuyup katılaştıkça bu şeklini korur ve kalıptan çıkartılır [35].

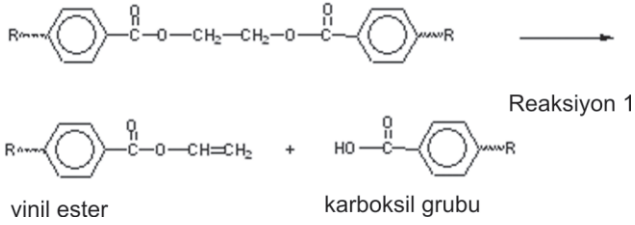
2. PET Şişe Üretimi Sırasında Bozunma Reaksiyonları

PET'in bozunma mekanizmaları; hidrolitik bozunma, ısıl bozunma ve ısıl oksidatif bozunma olmak üzere birkaç gruba ayrılabilir. Bu bozunma mekanizmaları eriyik polikondensasyonu prosesinde, işleme sırasındaki proseslerde ve genelde kalıplamada uygulanan sıcaklıklar olan 270-300°C arasında gerçekleşmektedir [18]. PET'in bozunma mekanizması pek çok araştırmacı tarafından çalışılmıştır. Yapılan bu çalışmalar sonucunda çoğunlukla ısıl bozunmanın ester bağlarındaki rastgele zincir kopmalarıyla başladığı kabul edilmektedir. Ester bağlarındaki zincir kopmaları karboksil ve vinil ester gruplarının oluşmasına neden olmakta ve bu ürünlerin dekarboksilasyon, hidrojen transferi, transesterifikasyon gibi ikincil proseslere maruz kalması sonucunda karbon oksitler, aldehitler, hidrokarbonlar, aromatik asitler ve esterleri oluşmaktadır [6]. Şekil 3'de ester bağlarındaki kopmalardan oluşan ürünlerden biri olan vinil ester gruplarından asetaldehit oluşumu görülmektedir.

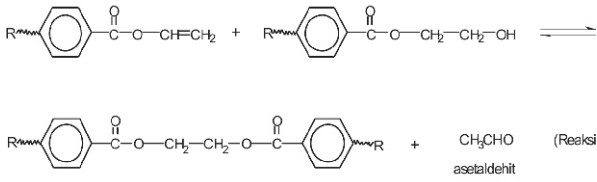
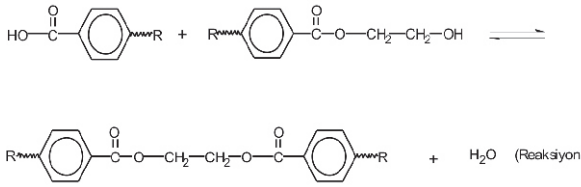


Şekil 3. PET ısıl bozunma mekanizmasında asetaldehit oluşumu [18].

PET üretimi sırasında asetaldehit oluşumuna neden olabilecek reaksiyonlarla ilgili olarak; 1968 yılında Buxbaum, 1981 yılında Bednes vd., PET üretimindeki diğer önemli bir yan reaksiyonun da, ester bağlarındaki rastgele zincir kopmalarıyla tekrarlayan birimlerin bozunması olduğunu belirtmişlerdir. Isısal olarak zayıf bağlar arasında, C=O bağlarından pozisyonuna yerleşmiş olanlar asit ve vinil gruplarını oluşturan ısısal bölünmeye maruz kalabilmesi muhtemel olanlardır (Reaksiyon 1) [26].



Asit ve vinil uç grupları PET'in hidroksil grupları ile reaksiyona girebilir ve asetaldehit ve su oluşumuna neden olarak tekrarlayan birimlerin oluşmasına yardımcı olur (Reaksiyon 2 ve 3).



Bozunma reaksiyonları PET üretiminin tüm aşamalarında ve PET'in şişeye işlenmesi sırasında gerçekleşir. Ancak oluşan yan ürünler, üretim aşamalarına göre değişiklik gösterir. Bununla beraber kritik ölçütlerde ürün kalitesini kontrol eden önemli yan ürünler; asetaldehit, etilen glikol, asit ve vinil gruplarıdır. Bozunma ürünlerinin oluşum hızı işleme koşullarına ve kullanılan katalizörlerin türüne ve miktarına bağlıdır [26, 20].

3. Asetaldehit Oluşumu Etkileyen Faktörler

PET ısısal stabilitesi yüksek bir materyal olmasına rağmen, üretimde ve işlemede uygulanan 200-300°C'lik sıcaklık aralığı buharlaşabilen toksik bileşenlerin oluşmasına neden olmaktadır. Asetaldehit, bu sıcaklıklarda oluşan en önemli bozunma ürünü olarak bilinmektedir [6].

Asetaldehit; PET'in polikondensasyon reaksiyonları sırasında oluşan ısısal bir bozunma ürünüdür [22]. PET'in ısısal bozunması, erime sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklar için önemli bir sorundur ve proseste polimerin eritilmesi sırasında kaçınılmaz olarak gerçekleşir [27].

Preform üretiminde de belli bir miktar asetaldehit ortaya çıkmakta ve şişe çeperlerinde oluşan bu asetaldehit kalıntısına engel olunamamaktadır. Bununla birlikte şişe çeperlerinde oluşacak asetaldehit miktarını minimum seviyede tutmak için PET'in proses sırasındaki ergime sıcaklıklarına dikkat edilmelidir. Şöyle ki; katı hal polikondensasyonu basamağı polimerin erime sıcaklığının altında bir sıcaklıkta gerçekleştirilir. Bu aşamada genellikle 200-240°C arasında bir sıcaklık uygulanır. Bu şekildeki bir sıcaklık uygulaması da ısı

bozunma reaksiyonlarını önemli ölçüde baskılamakta ve asetaldehit oluşumunu azaltmaktadır.

Bazı kaynaklarda PET üretimi sırasında, malzemenin nemini uzaklaştırmak için uygulanan kurutma işlemindeki sıcaklık parametreleriyle asetaldehit oluşumu arasında direkt bir ilişki olduğu belirtilmektedir [35, 20].

Özellikle malzemenin işlenmesi sırasında uygulanan yüksek sıcaklıklar da asetaldehit oluşumunun artmasına neden olmaktadır. Erime sıcaklığını ve kalıpta kalış süresini mümkün olduğunca düşük tutarak kalıplama koşullarının optimizasyonu ile asetaldehit oluşumu azaltılabilir. 1985 yılında Lorusso, eritme, kalıplama, şişirme işlemleri gibi proseslerde uygulanan yüksek sıcaklığın asetaldehit oluşumunda önemli rol oynadığını belirtmiştir [20].

Bunun yanı sıra prosesle ilgili enjeksiyon hızı ve erime süresi gibi diğer parametrelerin de, asetaldehit oluşumu üzerine direkt ya da indirekt etkili olan ve kontrol edilmesi gereken parametreler olduğu belirlenmiştir [20].

Ayrıca transesterifikasyon ve polikondensasyon katalizörlerinin türünün ve miktarının bozunma reaksiyonlarını da katalizlediği ve asetaldehit oluşumunu arttırdığı belirtilmektedir [27, 26, 20]. Zimmermann ve ark. ısısal bozunma üzerine çeşitli metal katalizörlerinin etkisini araştırmışlar, en aktif katalizörlerin Zn, Co, Cd ve Ni olduğunu ve metal iyonlarını bloke eden triarilfosfit ve triarilfosfatların ısısal bozunmayı azalttığını belirtmişlerdir [27].

Ayrıca, Villain ve ark. 1994 yılında yaptıkları çalışmada, molekül ağırlığının artmasıyla asetaldehit oluşum hızının azaldığını göstermişler [31].

4. Asetaldehit migrasyonunun önemi

Asetaldehit meyve, sebze gibi gıdalarda doğal olarak bulunabilen, peynir, yoğurt gibi gıdalarda laktik asit fermentasyonu, şarapta ise alkol fermentasyonu sonucu oluşan bir bileşiktir. Ancak PET şişelerde oluşan asetaldehitin şişenin içinde bulunan içeceklere migrasyonu oldukça önemlidir. Çünkü;

Asetaldehit çok karakteristik bir tat ve kokuya sahiptir ve algılama eşiği değerleri çok düşüktür. Bu sebepten dolayı, asetaldehit migrasyonu PET şişeye konulan içeceklere tat ve koku değişikliğine neden olabilmektedir.

Literatürde asetaldehit koku eşiği değerleri değişiklik göstermekle beraber genelde 4-65 ppb arasında belirtilmektedir [13].

Asetaldehit özellikle maden sularında maskeleyici tat bileşiklerinin olmaması sebebiyle, çok düşük seviyelerde bile algılanabilir. Maden suyu sanayiinde, sudaki asetaldehitin koku eşiği 20-40ppb olarak kabul edilmektedir [22].

Lorusso, asetaldehit eşik konsantrasyonlarını, kola gibi alkolsüz içecekler için 60-100ppb ve karbondioksitlendirilmiş maden suyu içinse 10-20ppb olarak belirtmiştir [20].

Almanya'da son yıllarda gerçekleştirilen organoleptik çalışmalarda, PET şişelere doldurulan maden sularındaki asetaldehitin 10 ppb'lik konsantrasyonlarının insanlar tarafından algılanabileceği belirlenmiştir [2].

Haack ve Ewender, PET şişeye konulan maden sularındaki asetaldehitin duyuşal eşiğinin belirlenmesiyle ilgili olarak 2000 yılında yaptıkları çalışmada, asetaldehitin tat eşiğinin koku eşiğinden daha düşük olduğunu belirlemişler ve 2 farklı maden suyu örneği için, tat eşiği olarak 13-16ppb., koku eşiği olarak ta 18-24 ppb değerlerine ulaşmışlardır [14].

Eser miktardaki asetaldehitin bile içeceklerin tadını ve kokusunu değiştirmesi, asetaldehit migrasyonunu karbondioksitli içecek sanayinde kullanılan PET şişeler için en önemli özelliklerden biri haline getirmektedir.

Asetaldehit su çözünürlüğü yüksek olan bir maddedir. Bu nedenle su oranı yüksek olan gıdalara kolaylıkla geçebileceği düşünülmektedir. Bu durum da, içecek ambalajı olarak kullanılan PET şişelerin asetaldehit migrasyonu açısından önemini arttırmaktadır.

Sağlık açısından asetaldehit migrasyonunun önemini araştırdığımızda ise; Amerika Ulusal Toksikoloji Programının, kanserojen maddelerle ilgili olarak yayımladığı 10.yıllık raporunda hayvanlar üzerinde yapılan deneme çalışmalarından yeterli sonuçlar alınmasına, ancak insanlar üzerinde yapılan çalışma sonuçlarının henüz yeterli olmamasına rağmen, asetaldehitin insan sağlığı için kanserojen etki göstermesi muhtemel olan bileşikler arasında yer aldığı görülmektedir [23]. Bunun yanı sıra, Amerika Çevre Koruma Ajansının Entegre Risk Bilgi Sistemi (IRIS) Departmanının asetaldehit ile ilgili hazırladığı raporda, asetaldehit, olası kanserojen madde olarak sınıflandırılmıştır. Hayvanlar için kanserojenite verilerinin yeterli olduğu, ancak insanlar için yeterli olmadığı belirtilmiştir [9].

Dünya Sağlık Örgütü (WHO)'nün bir birimi olan Uluslararası Kanser Araştırma Merkezi (IARC) de hayvanlarda asetaldehitin kanserojenitesiyle ilgili yeterli delil olduğunu, insanlara olan etkisinde ise; merkezi sinir sistemi depresanı olduğunu ve böylelikle insanlar için de potansiyel bir kanserojen madde olduğunu belirtmiştir [15].

PET'in yapısında bulunan asetaldehitin, şişenin içindeki ürünün duyuşal özelliklerini olumsuz yönde etkileyebileceği pek çok araştırmacı ve kuruluş tarafından belirtilmektedir [30, 31, 32, 27, 20, 16, 13, 19, 5, 29].

Ancak PET şişeden içindeki ürüne geçen asetaldehit miktarlarıyla ilgili olarak yapılan çalışma sayısı çok fazla değildir.

Lorusso ve ark. 1985 yılında yaptıkları çalışmada, özellikle yüksek sıcaklıkta depolanmanın PET şişeden içindeki ürüne asetaldehit migrasyonunu arttırdığını belirlemişler ve özellikle maden suları için kullanılacak PET şişelerin üretiminde gerekli kontrollerin yapılmasını vurgulamışlardır [21].

Eberhartinger ve ark. ise 1990 yılında yaptıkları bir çalışmada, PET şişenin yapısında bulunan asetaldehitin, normal maden suyu ve karbondioksitlendirilmiş maden suyunun duyuşal özelliklerini, özellikle 40°C ve üzerindeki bir sıcaklıkta uzun süreli depolandıkları zaman olumsuz yönde etkileyebilecek seviyelere ulaşabileceği sonucuna varmışlardır[7].

1995 yılında Linsen ve ark. PET şişeye konulmuş olan maden suları ve limonlu içeceklerdeki asetaldehit miktarlarının belirlenmesiyle ilgili yaptıkları çalışmada, PET şişelerden limonlu içeceklerle geçen asetaldehit miktarının, içeceğin tadını ve kokusunu etkileyebilecek düzeyde olmadığını, ancak maden suyu için elde edilen asetaldehit migrasyonu değerlerinin bu açıdan kritik olduğunu belirtmişlerdir [19].

Aynı yıl Porretta ve Minuti, PET şişeye konulmuş olan maden suları ve alkolsüz içeceklerle PET'den geçen asetaldehit miktarlarını ortam sıcaklığında ve 42°C sıcaklıkta 9 ay depolayarak ve 1 aylık periyotlarla örnek olarak tespit etmişlerdir. Çalışmanın sonucunda PET şişelerden içindeki ürünlere yüksek oranda asetaldehit migrasyonunun gerçekleştiğini ve potansiyel toksik bir bileşen olan asetaldehit için mutlaka bir yönetmelik çıkartılması gerektiğinin önemini vurgulamışlardır[25].

Chang ve ark. ise, PET şişeye konulmuş olan normal maden suyu ve karbondioksitlendirilmiş maden suyuna PET'den geçen asetaldehit miktarlarını belirlemek için 2002 yılında bir çalışma yapmışlar ve karbondioksitlendirilmiş maden suyu için elde ettikleri değerlerin (770-850ppb.) ürünün duyuşal özelliklerini etkileyebilecek düzeyde olduğunu belirlemişlerdir [3].

Asetaldehit ile ilgili mevcut yönetmelikleri incelediğimizde ise; gıda ambalajı olarak kullanılan PET şişelerle içindeki gıdanın etkileşimi sonucu gıdaya geçebilecek asetaldehit miktarlarını kontrol altına almak için AB'nin gıdayla temas halinde olan plastik materyallerle ilgili 2002/72 nolu yönetmeliğinde asetaldehite ait spesifik migrasyon sınırı 6 ppm olarak belirtilmiştir [33].

Ayrıca 89/109/AB yönetmeliğinin 2. maddesindeki; "gıdayla temas halinde olan materyaller normal ya da olası kullanım koşulları altında, insan sağlığına zararlı olmayacak ya da gıdada kabul edilemeyen değişikliklere ve duyuşal özelliklerinde bozulmaya yol açmayacak miktarlarda gıdaya transferine müsaade edilebilir" ifadesi ile de asetaldehit gibi gıdaya migrasyonu sonucunda gıda maddesinde duyuşal açıdan sorun yaratacak maddelerin migrasyonlarının kontrol altına alınması amaçlanmıştır [34].

Amerika'da ambalaj materyali olarak kullanılan plastiklerden içindeki gıdalara geçebilecek asetaldehit ile ilgili özel bir düzenleme bulunmamaktadır. FDA'nın Federal Yönetmeliklerinin 21. Bölümü Gıda ve İlaçlarla ilgilidir. Bu bölümün alt bölümü olan 177.1630 gıda ile temas halinde kullanılan polietilen fitalat polimerleriyle ilgili olup, burada polietilen fitalat üretimi sırasında kullanılacak başlangıç maddeleri ve katkı maddeleri ve bunlarla ilgili sınırlamalar mevcuttur [10]. Ancak "Gıdayla temas halinde olan maddelerin yönetmelik eşikdeğerleri" başlıklı 170.39 nolu bölümde ise, gıdayla temas halinde olan (gıda ambalajı ya da gıda işleme ekipmanı) sağlık açısından sorun yaratabilecek maddelerle ilgili olarak, önerilen kullanım koşulları altında halk sağlığı açısından risk oluşturabilecek istisnai bir durum olduğunda FDA'nın reddetme ve kısıtlama hakkının olduğu belirtilmektedir [11].

Ülkemizde ise asetaldehit ile ilgili olarak kontrolünü sağlayacak bir düzenleme ya da bir spesifik migrasyon sınırı bulunmamaktadır.

5. Sonuç

PET şişenin yapısında bulunan asetaldehitin, şişenin içindeki gıdaya geçebildiği ve duyuşal özelliklerini değiştirebilecek nitelikte olduğu düşünüldüğünde PET şişelerden içindeki ürünlere asetaldehit migrasyonu oldukça önem kazanmaktadır. Bu nedenle PET şişe üretimi sırasında kaçınılmaz olarak gerçekleşen asetaldehit miktarlarını düşük seviyelerde tutmak için, üretim proseslerinde uygulanan sıcaklık parametrelerine dikkat edilmesi ve asetaldehit oluşumuyla ilgili gerekli kontrollerinin yapılması gerekmektedir.

Kaynaklar

- [1] Al Ghatta, H., Cobror, S. and Severini, T., 1997, New Technology for Solid-state Polymerization of Polymers: Polyethylene terephthalate- Solid-state Polyaddition, Polymer for Advanced Technologies, Vol: 8, 161-168.
- [2] APME, 2003, Acetaldehyde in PET Packaged Commercial Mineral Waters, Association of Plastic Manufacturers in Europe, Brussels, 3 p.
- [3] Chang, L., Marques, E., Rodriguez, J.L., Bolumen, S., Ledea, O. and Hernandez, U., 2002, Determination of Acetaldehyde in Natural and Carbonated Spring Water, Alimentaria, No: 330, 129-131.
- [4] Chang, S., Sheu, M. and Chen, S., 1983, Solid State Polymerization of Poly(ethylene terephthalate), Journal of Applied Polymer Science, Vol:28, 3289-3300.
- [5] Dong, M., DiEdwardo, H. and Zitomer, F., 1980, Determination of Residual Acetaldehyde in Polyethylene Terephthalate Bottles, Preforms and Resins by Automated Headspace Gas Chromatography, Journal of Chromatographic Science, 18, 242-246.

- [6] Dzieciol, M. and Trzeczynski, J., 1998, Studies of Temperature Influence on Volatile Thermal Degradation Products of Poly(ethylene terephthalate), *Journal of Applied Polymer Science*, Vol:69, 2377-2381.
- [7] Eberhartinger, S., Steiner, I., Washüttl, J. and Kroyer, G., 1990, Study of the Migration of Acetaldehyde from PET Bottles in to Soft Drinks Containing Carbonic Acid, *Z. Lebenm. Unter. Forsch.*, 191: 286-289.
- [8] ECPE, 2002, Eco-Profiles of the European Plastics Industry- Polyethylene Terephthalate, The European Centre for Plastics in the Environment, Brussels, 71p.
- [9] EPA-IRIS, 2003, United States Environmental Protection Agency, Integrated Risk Information System, Acetaldehyde (CASRN 75-07-0), 13 p.
- [10] FDA, 2003, U.S. Food and Drug Administration, Code of Federal Regulations, Title 1: Food and Drugs, Chapter 1. Food and Drug Administration Department of Health and Human Services, Part 177. Indirect Food Additives: Polymers, Subpart B. Substances for Use as Basic Components of Single and Repeated Use Food Contact Surfaces, Sec. 177.1630. Polyethylene phtalate polymers.
- [11] FDA, 2001, U.S. Food and Drug Administration, Code of Federal Regulations, Title 1: Food and Drugs, Chapter 1. Food and Drug Administration Department of Health and Human Services, Part 170. Food Additives, Subpart B. Food Additive Safety, Sec. 170.39. Threshold of regulation fro substances used in food-contact articles.
- [12] Gao, Q., Nan-Xun, H., Zhi-Lian, T. and Gerking, L., 1997, Modelling of Solid State Polycondensation of Poly(ethylene terephthalate), *Chemical Engineering Science*, Vol.52, No.3, 371-376.
- [13] Gramiccioni, L., Milana, M.R., Di Marzio, S. and Lorusso, S., 1986, GC Determination of Traces of Acetaldehyde in Aqueous Matrix: A Rapid Headspace Method, *Chromatographia*, Vol. 21, No:1, 9-11.
- [14] Haack, G. and Ewender, J., 2000, Sensory Thresholds and Analytical Determination of Acetaldehyde in Mineral Water from the Quality Control of PET Bottles, *Symposium on Food Packaging*, Vienna, 08-10th, Nov., poster session.
- [15] IARC, 1999, International Agency for Research on Cancer, Acetaldehyde-Summary of Data Reported and Evaluation.
- [16] ILSI Europe, 2000, 1. Polyethylene Terephthalate (PET) for food Packaging Applications, 16p.
- [17] Jabarin, S.A. and Lofgren, E.A., 1986, Solid State polymerization of Poly(ethylene): Kinetic and Property Parametres, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol:32, 5315-5335.
- [18] Kim, T.Y. and Jabarin, S.A., 2002, Solid-State Polymerization of Poly(ethylene terephthalate).III. Thermal Stabilities in Terms of the Vinyl Ester End Group and Acetaldehyde, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol: 89, 228-237.
- [19] Linnsen, J., Reitsma, H. and Cozijnsen, J., 1995, Static Headspace Gas Chromatography of Acetaldehyde in Aqueous Foods and Polyethylene Terephthalate, *Z. Lebensmittel Unters. Forsch.*, 201, 253-255.
- [20] Lorusso, S., 1985, Formalising an Approach to Acetaldehyde, *Food Processing*, Vol:54, No: 11, 43-44.
- [21] Lorusso, S., Gramiccioni, L., Di Marzio, S., Milana, M.R., Di Prospero, P., and Papetta, A., 1985, Acetaldehyde Migration from Polyethylene Terephthalate (PET) Containers. GC Determination and Toxicological Assessment, *Annali di Chimica*, 75,403-414.
- [22] Nijssen, B., Kamperman, T. And Jetten, J., 1996, Acetaldehyde in mineral Water Stored in Polyethylene Terephthalate (PET) Bottles: Odour Threshold and Quantification, *Packaging Technology and Science*, Vol.9, 175-185.
- [23] NTP, 2003, National Toxicology Programme, Tenth Report on Carcinogens-Acetaldehyde Cas No: 75-07-0.
- [24] Ongun, B., 1992, PTA Saf Terfitalik Asit (Pure Terphthalic Acid), Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Yayınları.
- [25] Porretta, S. and Minuti, E., 1995, Acetaldehyde in PET-Packaged Commercial Mineral Waters and Soft Drinks: Determination of Its Content and Evaluation of Its Taste Threshold, *Industria-Conserve*, 70 (3), 266-274.
- [26] Ravindranath, K. and Mashelkar, R.A., 1986, Polyethylene Terephthalate-I. Chemistry, Thermodynamics and Transport Properties, *Chemical Engineering Science*, Vol:41, No:9, 2197-2214.
- [27] Rieckman, T. and Völker, S.; in press (2003), *Modern Polyester*, John Wiley Sons, Chapter 2: PET Polymerization- Catalysis, Reaction Mechanisms, Kinetics, Mass Transport and Reactor Design,
- [28] Schiavone, R.J., 2002, Solid State Polymerization (SSP) of Low Molecular Weight Poly(ethylene terephthalate) (PET) Copolyesters Compared to Conventional SSP of PET, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol:36, 230-238.
- [29] Wyatt, D., 1983, Semi-automation of Headspace GC as Applied to Determination of Acetaldehyde in Polyethylene Terephthalate Beverage Bottles, *Journal of Chromatographic Science*, Vol.21, 508-511.
- [30] Villain, F., Coudane, J. and Vert, M., 1995, Thermal Degradation of Polyethylene Terephthalate: Study of Polymer Stabilization, *Polymer Degradation and Stability*, 49, 393-397.
- [31] Villain, F., Coudane, J. and Vert, M., 1994 a, Thermal Degradation of Polyethylene Terephthalate and Estimation of Volatile Degradation Products, *Polymer Degradation and Stability*, 43, 431-440.
- [32] Villain, F., Coudane, J. and Vert, M., 1994 b, Titration of Aldehydes Present in Poly(Ethylene Terephthalate), *Journal of Applied Polymer Science*, Vol:52, 55-60.
- [33] 2002/72/EC, Official Journal of European Union, Commission Directive of 6 August 2002 relating to plastic materials and articles intended to come in to contact with foodstuffs.
- [34] 89/109/EEC, Official Journal of the European Communities, Council Directive of 21 December 1988 on the approximation of the laws of the member states relating to materials and articles intended to come in to contact with foodstuffs.
- [35] Web 1, <http://www.kenplas.com/project/pet/>.
- [36] US EPA, 2000, US Environmental Protection Agency, Technology Transfer Network, *Compilation of Air Pollutant Emission Factors*, AP-42, 5. Edition, Vol. 1, Chapter 6, Section 6.6.2., Polyethylene Terephthalate.

TURŞU TEKNOLOJİSİ

Nihat AKTAN - Hatice KALKAN - Ufuk YÜCEL

Yayın Yılı : 1999 - 148 Sayfa

İletişim Adresleri: 0 232 483 31 92
info@akademikgida.com