

# Gıda Maddelerini Paketlemede Kullanılan Plastikler

**Dr. Suntay H. EDİZ**

**As. Ali Rasim ÇAKMAK**

Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Kimya  
Mühendisliği Bölümü - ANKARA

## PLASTİK MADDELERİNİN TARİHÇESİ :

Plastik üzerinde ilk çalışmalar, maliyeti çok yüksek olan fildişi bilardo toplarının daha ucuz yolla yapılabilmesi için, 1845 yılında selüloz nitratin incelenmesi ile başlamıştır. 1870 yılında Hyatt (1) selüloz nitrat ve kafur karışımı olan seluloid'in patentini almıştır. Bu madde insanoğlunun yaptığı ilk plastiktir (1).

Seluloid ve diğer selüloz nitrat ürünleri yanıcı oldukları için, araştırmacılar yanıcı olmayan maddeler bulma çabasına girişmişlerdir. Viskoz ya da selüloz zanteyt (xstante) yöntemi olarak bilinen selüloz filimlerin yapılması, 1892 yılına rastlar. Selofan filimler A.B.D.'de ilk defa 1924 yılında kullanılmaya başlandı. Bu filimler, kapladıkları yüzeyi ısıya ve neme dayanıklı hale getiriyorlardı.

Bugün bile kullanılan kazein plastikleri ilk kez 1899 yılında yapılmışlardır. Formaldehitin polimerleşmesi ile meydana getirilen fenol-formaldehit, üre-formaldehit, ve melamin-formaldehit gibi plâstik maddeler 19. yüzyılın sonlarında sentez edilmişlerdir. 1930-1940 yılları arasında melamin-formaldehit reçineleri su geçirmez kâğıt yapımında kullanılmışlardır.

1831 yılında balsam ağacından elde edilen stayren 1866 yılında ticarî olarak üretilmeye başlandı. Polimerleşme özelliğine sahip olan bu madde kolayca kırıldığı için sentetik kauçuk ile karıştırıldı. 1960-70 yıllarında stayren, akrilonitril ve butadienin ortak polimerleşmesi ile ABS plâstikleri yapılmıştır.

Vinil klorür monomeri 1835 yılında hazırlandı. Bu maddenin polimerizasyon ürünü olan polivinilklorür (PVC) ise 1872'de yapıldı. Polivinilalkol, 1924 yılında hidrolize polivinilasetattan elde edildi. Asetatin çok yumuşak, klorürün çok sert olması vinilasetat ve vinil klorür ortak polimerinin hazırlanmasına neden ol-

du. Polivinilidinklorür (PVDC) 1838 yılında bulundu, fakat ergime sıcaklık aralığının az olması ve kırılma özelliği göstermesi, bu maddenin beğenilmeyen yönleriydi.

İlk poliester 1847 yılında sentez edildi. Akrilat esteri 1873, metil akrilat ise 1880 yılında polimerize edildi. Polietilen-glikol-tereftalat plâstik filim olarak 1950'lerde kullanılmaya başlandı.

Plâstik maddelerin paketleme sanayiine girmesindeki büyük aşama 1933 yılında Fawcett ve Gibson tarafından polietilen sentezi ile başladı. Yüksek yoğunluklu polietilenlerin ticarî olarak kullanılması 1956 yılına rastlar (1).

Paketlemede kullanılan en önemli maddelerden biri de 1937 yılında sentez edilmiş olan poliamidler yani naylonlardır.

Zaman geçtikçe birçok değişik plâstik çeşidi bulunacaktır, çünkü sonsuz sayıda ürün elde etme olanakları bulunmaktadır.

## PAKETLEME FİLİMLERİ :

Filimler 0.254 mm. ya da daha az kalınlıkta esnek plâstik yüzeylerdir.

Ticarî olarak üretilen ilk plâstik filim selofandır. Selofan, çok aşırı derecede saflaştırılmış selülozdan elde edilir. Selüloz, sodyum hidroksit çözeltisi ve karbon disülfid ile muamele edilerek zanteyte dönüştürülür. Zanteyt, sodyum hidroksit içinde dağıtıldığı zaman viskoza dönüşür. Viskoz, bir yarıktan asit banyolarına püskürtüldüğü zaman selüloz filimi oluşur. Daha sonraki basamakta ürünü yıkama, kükürtten arıma, yumuşatma, kurutma işlemleri tatbik edilir. Çeşitli tekniklerin uygulanması ile elde edilen, yüzden fazla selofan filim çeşidi meydana getirilmiştir. Nitroselüloz ile kaplanmış selofan, neme ve buhara karşı dayanıklılık gösterir. Vinil klorür ve vinilidin

klorür ortak polimeri (SARAN) ile kaplanmış selofan, oksijen geçirgenliğine karşı dayanıklılık gösterir. Selofan filimler; pişirilmiş yiyecekleri, sebzeleri, şekerlemeleri, etleri paketlemede önemli ölçüde kullanılmaktadır. Yağlı yiyecekler genellikle SARAN kaplı selofan filimlerde muhafaza edilirler. A.B.D.'de 1970 yılında 200 milyon Kg.'ın üstünde selofan üretimi yapılmıştır (2).

**Selüloz Asetatlar** : Asetik asit anhidriti ile muamele edilmiş selülozdan yapılırlar. Selüloz triasetat kısmen hidrolize olur. Katkı olarak plâstikleşme ve UV-soğurma maddeleri kullanılır. Toz çekici özelliği çok azdır.

**Poliyeten** : Paketleme sanayiinde çok kullanılan bir maddedir. Etilenin bir polimeri olup, iki değişik yöntemle elde edilir. Yüksek basınç yönteminde; etilen 150-200°C sıcaklık derecesi ve 1200 atmosfer basınç altında, ortamda çok az miktarda oksijen bulundurulmuş polimerize olur. Bu şekilde elde edilen polietilene, düşük yoğunluklu polietilen adı verilir.

Düşük basınç yöntemi, ya da yüksek yoğunluklu polietilen 60-160°C arasında ve 40 atmosfer basınç altında alkil-metal katalizörlerin bulunduğu ortamda yapılır.

Düşük yoğunluklu polietilen, maliyeti düşük olup, nem geçirmeme özelliği vardır. Oksijeni geçirir, genellikle mineral ve yağlardan etkilenmez. Yüksek yoğunluklu polietilen neme ve ısıya karşı çok dayanıklıdır.

**Polipropilen** : Propilenin polimerleşme ürünüdür. Polietilenden daha sert, daha dayanıklı ve daha hafiftir. Su buharını geçirgenliği az olup, ısıya ve yağlara karşı dayanıklıdır. Tek yönlü ya da çift yönlü gerdirme, filme dayanıklılık kazandırır.

**Poliamidler** : w-amino asitlerin ya da diaminlerin diasetitlerle yoğunlaşmaları neticesinde elde edilir. Naylon-6 gibi aşınmaya dayanıklı, kullanışlı; Naylon-11, Naylon-12 gibi oksijeni ve suyu geçirmeyen fakat ısıya az dayanıklı; Naylon-66 gibi ısıya çok dayanıklı çeşitleri vardır.

**Poliester** : Polialkollerin diasetit veya diasetit anhidritleri ile yoğunlaştırma ürünleridir. Gerilmeye ve yırtılmaya karşı çok dayanıklıdır.

Maliyetinin çok yüksek olması, kullanma alanını kısıtlamaktadır.

**Polivinilklorür** : Vinilklorürün katalizör etkisi altında polimerleşmesi ile elde edilir. Plâstikleştirme maddelerinin ilâvesi, filme esneklik kazandırır. Süt, et, şekerleme ve içecek sanayi ürünlerinin paketlenmesinde geniş kullanıma alanları vardır.

**Polivinilidinklorür** : Genellikle % 13-20 oranında vinil klorür ile birlikte polimerleşme ürünü olarak üretilir. Az miktarda plâstikleştirme ve dayanıklılaştırma maddesi ilâve edilir. SARAN filimleri dış etkenlere karşı çok dayanıklı olup, su buharı ve gaz geçirgenliği oldukça azdır. Peynir, et, sosis ve kuru meyveleri paketlenmede kullanılır.

**Kauçuk Hidroklorür** : Diğer adı ile PİLİOFİLİM, tabii kauçuğa hidroklorik asit ilâvesi ile elde edilir. Çekilebilme özelliği olup, sağlık yönünden hiçbir zehirli etkisi yoktur. Yağlara karşı dayanıklıdır; asit ve bazlardan etkilenmez, yanıcılığı çok azdır. Uzun süre depoda bekletilmesi, renginin değişmesine, kırılma özelliği göstermesine sebep olur. Isıyı az geçirir. Et ve peynir paketlenmesinde kullanılır. İç yüzü piliofilim ile kaplı kâğıtlar, kahve ve baharatların paketlenmesinde kullanılır.

**Polivinilasetat** : Vinil asetatın benzoil veya asetilperoksit ile blok polimerleşmesi ya da potasyum persulfat veya hidrojen peroksit ile sıvı asıltı (emülsiyon) polimerleşmesi ile meydana getirilir. Asıl kullanıma yeri kâğıt üzerine kaplamadır, ayrıca peynir ile ve et maddeleri ile doğrudan doğruya temas halinde de paketlenmede kullanılır.

**Polivinilalkoller** : Polivinilasetatın hidrolize olması ile üretilir. Suda çözülüp, birçok organik maddelerde çözülmez. Genellikle yağlı maddelerin paketlenmesinde kullanılır.

#### YENİ FİLİMLER :

**Amilaz filmi** : Mısır nişastasından yapılarak, paketleme sanayiinde oldukça kullanılmaktadır. En önemli özelliği yenilebilir olmasıdır. Amilaz filimleri çok yumuşak olup, uzama ve suda erime özelliği gösterirler. Nemi pek fazla tutmadığı halde gazlara çok iyi engel olur.

Yağı tutuculuğu ise mükemmeldir. Amilaz filimler, donmuş yiyecekleri paketlemede kullanılır. Buzun çözülmesi sırasında filim eriyebilir.

**iyonomerler** : Paketleme sanayiinde kullanılan polimerler genellikle karbon, hidrojen ve oksijen atomları arasında kovalen bağların oluşturulması esasına dayanır. Bağların yapısı iyonik olursa, bağ kuvveti artar ve özellikleri değişir. Düşük yoğunluklu polietilen esas alınarak, iyonomerlerdeki iyonik bağlar bağ kuvvetini artırıp, yağa ve çözücülere karşı dayanıklılık kazandırır. SURLYN A adı altında E. I. Du Pont de Nemours Şirketi tarafından yapılan termoplastik madde ile iyonomer olarak bilinir.

Normal sıcaklıkta, SURLYN A, polietilenden daha sert olup, suya karşı daha hassastır.

SURLYN A, yapısındaki karmaşık bağlar nedeni ile çok pahalıya üretilmektedir. Polietilen ile rekabet halindedir, fakat bazı özellikleri nedeniyle, örneğin gresi ve yağı tutuculuğunun mükemmel olması, yağ ve yağlı maddeleri paketlemede tercih edilir.

**Etilen - Vinil Asetat Ortak Polimerleri** : Ortak polimerler, arzu edilen nitelikte maddeleri üretebilmek için idealdir. Etilen-Vinil asetat ortak polimeri, yüksek basınç yöntemi ile elde edilmiş, düşük yoğunluklu polietilen ve vinil asetatın polimerleşme ürünüdür. EVA, polietilenden esnek olmasına rağmen, suyu ve gazları geçirgenliği daha fazladır. Polietilene nazaran daha sağlam olup, daha berraktır.

EVA'nın en sakıncalı yönü yüzeyindeki sürtünme etkisinin ya da bioklaşmanın çok fazla olmasıdır. Ortak polimerdeki yan gurupların kutupsal niteliği, polimere bu özelliği kazandırır. Bioklaşmayı azaltan maddelerin kimyasal yapıya ilâvesi, sürtünme etkisini azaltır. Sürtünmenin fazla olmasının istendiği uygulamalarda EVA aranan bir maddedir. Gelecekteki uygulamada uzayıp kısalabilen filimlerin de yapılmasına çalışılmaktadır.

Ergime noktası 246°C olması nedeniyle sıcak ya da pişmiş maddelerin de rahatlıkla içine konabileceği 4 - metilpenten - 1'in polimerleşme ürünü olan TPX, polikarbonat, fenoksifilim, akrilik filim, poliüretan filimler

1970'den sonra bulunmuş ve halen de gıda paketlemesinde kullanılan filimlerdir.

Yukarıda adı geçen paketleme polimerlerinin elde edilmesi uzun yılların çalışma ürünüdür. Bu konuda daha birçok araştırmanın yapılacağı da muhakkaktır. Fakat yapılan bütün ilerlemeler bilim adamları tarafından çözüm bekleyen bazı sorunları da beraberinde getirmektedir.

### PLASTİK MADDELERİN, TABİAT TARAFINDAN PARÇALANABİLİRLİĞİ :

Gün geçtikçe daha da çok kullanılan plâstik kaplar, plâstik gıda paketleme maddeleri işi biter bitmez atıldığı için neredeyse yeryüzünün her tarafını kaplayacak hale gelmiştir. Bunun da tek sebebi bugüne dek bilinen tabiattaki bakterilerin bu polimerleri parçalayacak nitelikte olmayışlarıdır (3). Diğer bir sorun ise, polimerler içine ilâve edilen katkı maddelerinin bazılarının paket içindeki gıda maddelerine geçerek sağlığa zararlı hale dönüşmelerine sebep olmalarıdır.

Polietilen, polistayren ve poliesterler gibi bilinen plâstiklerin parçalanabilirliği üzerindeki araştırmalar Potts ve arkadaşları tarafından 1971 yılında dört değişik çeşit mantar kullanılarak yapılmıştır. Biyolojik parçalanma, karbon kaynağı olarak kullanılan deney maddesinin üzerindeki bakteriyolojik büyümenin yoğunluğu ile ölçülür. Gömülen bazı plâstiklerin biyolojik parçalanma hızı bir müddet sonra ağırlıkta görülen azalma ile ölçülür.

Hynes ve Pateman'ın (4) 1970 yılında yaptıkları araştırmalara dayanarak açıkladıklarına göre, düşük molekül ağırlıklı amidler, Aspergillus nidulans tarafından azot kaynağı olarak kullanılmaktadır.

Hong ve Barker 1972'de foseptik suyundan elde ettikleri Brevibakterium'un dl-eritro-3,5-diamino-hekzanoat'ı parçaladığını gözlemişlerdir. Belirttiklerine göre bu mikroorganizmayı topraktan elde edememişlerdir. Fakat sonradan Brevibakterium'un, bir naylon tuzu olan hekzametilen diamin adipat'ı parçalayabilen başka çeşidini, içinde organik maddeleri bol miktarda bulunduran humuslu topraktan arıtmak mümkün olmuştur (4).

Poliamidlerin biyolojik parçalanması üzerinde araştırmalar 1973 yılında başlamış ve laboratuvarında, oksijen bulunan ortamda karbon-dioksit gazı çıkışı ile parçalanabildiği saptanmıştır (4).

Amerika Birleşik Devletlerinde Rutgers Üniversitesi ve Oregon Üniversitesi Gıda Bilimi Bölümleri öğretim üyelerinin yaptığı ortak araştırmada teknik adı Barex 210 olan Akriilonitril ortak polimerinin, bünyesinde % 17 azot bulundurması nedeniyle, bitkiler için azot kaynağı olarak gübre yerine ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ 'e benzer şekilde) kullanılabilceği gözlenmiş ve yulaf üzerinde yapılan incelemeler çok olumlu sonuçlar vermiştir. Fakat tabii olmayan molekül yapısı nedeniyle bakteriler tarafından parçalanamayan, ki bütün sentetik polimerler için aynı durum söz konusudur, bu maddede bazı kimyasal değişikliklerin yapılması zorunludur. Asit hidrolizi ile Barex 210'u % 47-50 verim alınacak şekilde akrilonitril monomerine ve dolayısıyla ile akrilamid şekline dönüştürmek, bu maddenin bakteriler tarafından parçalanmasına yardımcı olmaktadır (5).

Yapılan bütün bu araştırmalar deney basamağında olup, sanayide geniş ölçüde uygulamaya henüz başlanmamıştır (4).

#### YARARLANILAN KAYNAKLAR

- 1 — Griffin, Roger C. G., Jr., ve Stanley Sacharow, **Food Packaging**, AVI Publishing Company, Inc., London (1970), s. 6-10.
- 2 — Adı Geçen Kaynak, s. 38-46.
- 3 — Patterson, W. Alexander, «Pros and Cons of Biodegradation», **Technical Advances in Packaging with Flexible Barrier Materials**, ASTM STP 548, American Society of Testing and Materials, 1973, s. 41-48.
- 4 — Ennis, Daniel M. E., ve Amlhud Kramer, **A Rapid Micro Technique for Testing Biodegradability of Nylons and Related Polyamides**, *J. of Food Science*, 40 (1): 181 (1975).

#### SAĞLIKLA İLGİLİ SORUNLAR :

Yukarıda da söz edildiği gibi plâstiklerin tabii olarak parçalanabilmesinin yanısıra diğer bir sorun da plâstik katkı maddelerinin bazılarının paket içinde bulunan gıdaya geçmesidir.

Bir PVC katkı maddesi olan  $\beta$  - amino krotonik asit diol esteri ile yapılan deneylerde, bu maddenin yiyecek içinde % 0.2-0.3 oranından fazla bulunması halinde, haraciğer ve adrenallerde büyümeye ve karaciğer, böbrek ve adrenal protein seviyelerinde değişikliklere sebep olduğu gözlenmiştir (6).

Japonya'da yapılan bir araştırmada PVC filimli paketler içine konan gıda maddeleri incelenmiş ve incelenen 135 örnekten 22'sinin Japon Sağlık Bakanlığı tarafından hazırlanan tüzüğe aykırı nitelikte olduğu saptanmıştır. Gaz kromatografi ile yapılan analizde incelenen 36 gıda maddesinin 16'sında vinil klorür tespit edilmiştir. 16 gıda maddesinin 6'sında ise vinil klorür miktarı 10 ppm'in üstündedir.

Her alanda olduğu gibi gıda maddelerinin polimer paketler içinde saklanabilmesi alanında da sağlığa zarar vermeyen, çevre kirliliğine katkıda bulunmayacak ürünlerin yapılması ile ilgili daha birçok sorun bilim adamları tarafından çözüm beklemektedir.

- 5 — Van Gordon, Todd D.V.G., ve S.G. Gilbert, **Bioconversion of Barex 210 (an acrylonitrile copolymer) nitrogen for plant utilization**, *J. of Agricultural and Food Chemistry*, 24 (4): 823 (1976).
- 6 — Tverskaya, M. Ya., **Hygienic Regulations on the Use of Certain Stabilizers in the Food Trademarks of PVC Compounds**, *Gig. Sanit.*, (8): 26-8 (1975).
- 7 — Watanabe, Yuji, ve Sats, **Hygienic Chemical Studies on PVC Containers and Packages**, Tokyo Toritsu Eisei Kenkyusho Konkyu Nempo, 26-1, 230-5 (1975).