

Plastik Malzemelerin Gıda Ambalajlanmasına Yarayışılığı

Dr. Vural YİĞİT — Özgöl EVRANOZ

TÜBİTAK, Marmara Bilimsel ve
Endüstriyel Araştırma
Enstitüsü - GEBZE

GİRİŐ

Gıda maddeleri, bozulmadan saklamak ve dağıtımını sağlayabilmek amacı ile ambalajlanmaktadır. Günümüzde dağıtım olanaklarının gelişmesi sonucu gıdaların ambalajlanmış olarak tüketimi de artmış bulunmaktadır. Özellikle plastik maddelerin bu alanda geniş olarak kullanılması, ambalajlama yanında gıda işletmelerinde bazı işleme hatlarında yer almasına neden olmuştur.

Böylece gıdalar, ambalaj maddeleri ile uzun saklama ömrü, işletme ve dağıtım kolaylıkları kazanmasına karşın; yağlar ve yağ içeren gıdalar, aroma maddeleri, uçucu bileşimler ve değişik pH sınırında olan sıvı maddeler, etkilenmektedir.

Plastik, gıdaların ambalajlanmasında kullanıldığında, bileşiminde bulunan bazı maddeler gıdaya geçebilmektedir. Migration (geçme) olarak isimlendirilen bu olay geçen maddenin niteliğine ve niceliğine bağlı olarak sorunlar doğurmaktadır. Geçme belirli koşullar altında plastik maddeden, gıdaya bir kütle transferidir.

Plastik maddelerin gıda ambalajında kullanılması son 20 yılda oldukça artmıştır. Genellikle üretilen plastik maddelerin % 30 kadarı paketleme endüstrisi tarafından kullanılmaktadır. Plastik ambalaj maddeleri içinde ana madde olan polimerden başka, o polimerin monomeri ile küçük moleküllü katkı maddeleri bulunur. Katkılar polimerin işlenmesini kolaylaş-

tırır, son ürüne istenen kimyasal ve mekanik özellikleri sağlar. Bu nedenle katkı maddelerinin bileşime girmesi zorunludur. Ancak gıda maddesi ile ambalaj malzemesinin temas ettiği yüzeyde devamlı olarak fiziksel ve kimyasal etkiye vardır.

Plastik malzemelerden Polivinil klorür (PVC)'nin gıda ambalajlanmasında kullanılması son yıllarda hızla artmaktadır. PVC'den özellikle şişirme-kalıplama yöntemi ile yapılan kaplar geniş olarak kullanılmaya başlamıştır. 1967 yılında Fransa'da 10.500, Almanya'da 5.250, A.B.D. de 9.800, Japonya'da 5.000 ton PVC şişe tüketimi tahmin edilmiştir. PVC şişeler gıda sanayiinde özellikle meyve suyu ve konsantreleri, bitkisel sıvı yağ, sirke, sos ve turşularda, içme suyu ambalajında kullanılmaktadır.

Vinil klorür (VC)'nin PVC şekline gelmesi ilk defa 1835 yılında Lebig tarafından gözlenmiştir. Endüstriyel olarak üretimi 1930 yıllarına rastlar. PVC diğer VC kopolimerlerinin gıda ambalajlanmasında kullanılması 1951-1956 yılları arasında A.B.D. de FDA tarafından öngörölmüştü, ancak 1973 yılında PVC ile şişelenmiş alkollü içkilerde görölen organoleptik değişmelerin nedeni olarak VC düşünölmüş ve likörlerde 10-12 ppm VC saptanmıştır. VC'nin kansorejen etkileri 1971-1974 yılları arasında ortaya konunca, FDA, PVC ile ambalajlardan, yağ, gıda benzeri madde ve asitli gıdalara geçen VC'nin saptanması için analitik yöntemler geliştirilmiştir. Araştırmalar sonucu

gıdaya geçen VC'nin 50 ppm ve PVC maizemede ise 1 ppm sınırlarında saptanmıştır.

Havada bulunan VC'nin yüksek konsantrasyonlarının test hayvanlarında tümör yaptığı biliniyordu. Maltoni ve arkadaşlarının, düşük konsantrasyonlarda dahi akciğerlerde angiosarcoma yol açtığı görülünce bu konudaki çalışmalar hızlandırıldı. PVC'den gıdaya geçen VC oranını saptamak için duyarlı yöntemler bulunması ambalajlanmış gıdanın yanında; gıda benzeri çözücüler ile ekstraksiyon denemeleri yapılmıştır.

VC ile bulaşma sorunu plastik şişe yapımcılarının değişik PVC reçineleri kullanması nedeni ile karmaşık bir durum göstermektedir. Değişik kaynaklı reçine, şekil ve formülasyonda, değişik gıdalar için aynı sonuçları verdiği için, hangi çeşidin daha uygun olacağını saptamak da güç olmaktadır.

PVC gibi, gıda ambalajında kullanılan polistiren'in (PS) arzulanmayan etkileri bulunmaktadır. Ticari polistiren'in içerdiği bazı uçucu bileşikler nedeni ile ambalajlanmış gıdalarda temas sonucu stiren monomeri gıdaya geçmektedir. Uzun depolama sürecinde bu geçme malzemenin monomeri ile gıda arasında

bir denge bulununcaya kadar devam eder. DeVies ve arkadaşları, polistiren ile ambalajlanmış, su, krema, yoğurt, çikolata, yağ gibi gıda maddelerine geçen Stiren monomeri (SM) miktarlarını saptamışlardır.

Bir test paneli yardımıyla belirli konsantrasyonlarda SM'nin kötü-koku etkisi organoleptik olarak saptanmış, 1-2 ppm lik miktarının kötü-koku meydana getirdiği görülmüştür.

Plastik ambalaj malzemesinden gıda maddesine geçmesi olanağı bulunan katkı maddelerini; plastik ambalaj içindeki gıda maddesini doğrudan doğruya analiz ederek bulmak en iyi yoldur. Ancak gıda maddelerinin karmaşık organik yapıları analizi güçleştirmekte, çeşitli etkilerle (interference) analizi yapılan katkı maddeleri olduklarından az miktarlarda saptanmaktadır. Katkı maddesini gıda maddesinden ayırmaya çalışmak ise madde kaybına neden olabilir. Bu nedenlerle plastik ambalaj malzemesinden gıda maddesine geçmesi muhtemel katkı maddelerinin miktar analizi gıda maddelerinin benzeri maddeler kullanılarak yapılır. Cetvel 1 de değişik gıda maddeleri için hangi model sistemlerin kullanılabileceği, cetvel 2 de ise bu model sistemler için saptanmış standart zaman ve ısı şartları verilmiştir.

Cetvel 1. Gıda Maddelerinin benzeri model sistemler

Gıda maddesinin tipi	Model Sistem
1. pH 7 civarında olan gıdalar	Distile veya deiyonize su
2. pH <5 olan gıdalar	% 3 lük asetik asit
3. Alkol içeren gıdalar	% 15 lik etil alkol veya gıda maddesinin alkol yüzdesi kadar alkol içeren çözelti
4. Yağlı gıdalar	Zeytinyağı, ayçiçeği yağı, sentetik trigliserid karışımı

Cetvel 2. Gıda benzeri sistemler için standart zaman ve ısı koşulları

Gıda maddesinin kullanıldığı sıcaklık koşulları	Deney Koşulları	
	Zaman	Sıcaklık
5°C Uzun süre saklama	10 gün	5°C
30°C " " " "	10 gün	40°C
30°C Oldukça kısa süre saklama	2 saat	40°C
70°C Sıcak doldurulup oldukça kısa süreli saklama	2 saat	70°C
100°C Ambalajla birlikte pastörizasyon yapılmış	30 dak.	100°C
100°C Ambalajla birlikte pişirilmiş	2 saat	100°C
100°C Ambalajla sterilizasyon	30 dak.	120°C
100°C Ambalajda kızartma	2 saat	150°C

Kantitatif (nitel) analiz :

Plastik maddelerden geçiş yapabilecek maddelerin saptanmasında; öncelikle plastiğin bileşiminin bilinmesi zorunludur. Plastiği meydana getiren polimerlerin tanımlaması için infrared spektrometre yöntemi kullanılmaktadır. Böylece yapıda bulunan monömerler de bilinabilmektedir. Bunun dışında örnek; genellikle kloroform, eter ve metanol gibi çözülerden biri veya birkaçı ile ekstraksiyona tabi tutulur. Çözücü buharlaştırılır ve kalıntı kısmı analizler için kullanılır. Kalıntıdaki bileşiklerin tanımında, önce tabaka kromatografisi, gaz kromatografisi, kolon kromatografisi teknikleri uygulanmaktadır. Bunların yeterli olmaması durumunda kütle spektrometresi ve NMR gibi yardımcı analizlere de başvurulur. Böylece üretim sırasında hangi katkı maddeleri ve yardımcı maddelerin kullanılmış olduğu saptanarak; katılmasına izin verilen bileşiklerin listeleri ile karşılaştırılır.

Kalitativ (Nicel) analiz :

Nicelik analizleri geçme yapan bileşiklerin toplam miktarlarının saptanmasıdır. Toplam geçme (global migration) olarak tanımlanan bu yöntem; ambalaj malzemeleri ve kaplardan gıdaya geçebilen tüm kontaminasyon (bulaşma) için bir ölçüt olmaktadır.

Toplam geçme; 60 mg/kg gıda olarak sınırlanmıştır. Bu oran gelişigüzel seçilmiştir ve toksite hakkında fikir vermemektedir.

Ancak kullanılacak katkı maddesinin düşük sınırlar arasında kalmasını sağlayacak bir uygulama getirmektedir.

Toplam geçme sınırlarının saptanmasında aşağıdaki yararlar bulunmaktadır :

1. Bu yöntem ile toksikolojik çalışmalar azaltılmakta, toksisitesi düşük olarak bilinen bileşiklerin detaylı olarak incelenmesi yerine özel bir sınırlama getirilmektedir (60 mg).
2. Kontrol işlemlerindeki, analitik çalışmalar azalmaktadır. Örneğin bir ambalaj maddesinin toplam geçme oranı 1 mg/dm² olarak gösterilmiş ise, geçiş yapan özel bileşiklerin saptanması, özel

geçiş (specific migration) sınırları bunun altında bulunan bileşikler için gereksiz olmaktadır.

Plastik ambalaj maddeleri ana maddesi olan polimerlerden başka, daha küçük moleküllü; ısı ve ışık stabilizatörleri, antioksidanlar, UV absorbanları, yağlar ve yumuşatıcı maddeler gibi katkı maddeleri bulundurulur. Bu maddelerin ilavesi gerek işleme kolaylığı, gerekse son ürüne istenen kimyasal ve mekanik özellikleri vermesi bakımından zorunludur.

Organik kalay bileşikleri uzun yıllardan beri PVC için stabilizatör olarak kullanılmaktadır. Genellikle son üründeki oranı % 1-2 dolayındadır. A.B.D. de gıda katkı yönetmelikleri iki adet di(n-oktil) kalay bileşiğinin toplam reçinedeki miktarı % 3 ü geçmemek üzere gıda ambalajı için PVC yapımında stabilizatör olarak kullanılmasına izin vermektedir (FDA Food additive Regulation 121.2602).

(1). Di (n-oktyl) tin s.s'-bis (isooctyl mercaptoacetate)

(2). di (n-oktyl) tin maleate polymer.

Bu iki bileşik hemen bütün gıda maddeleri ambalajı için kullanılabilmeyle birlikte, malt içkileri (bira dahil), karbonatlı alkolsüz içkiler ve süt ürünleri bunun dışında bırakılmıştır. Ancak bu bileşiklerin gıda'da bulunabilecek sınırları için kesin yasaklamalar konulmuştur. Örneğin; di-(n-oktyl) kalay ve di-(n-oktyl) kalay diklorit, stabilizatörlerinin gıda'daki oranları 0,5 ppm'den fazla olamaz.

Poli vinil klorit ve vinil klorid kopolimerlerine katılan kalay stabilizatörleri cetvel 3'de verilen gıda tiplerinde yalnız başına resin miktarındaki oranı % 3'ü geçmemek koşuluyla veya karışımlar halinde emniyetle kullanılabilir.

Cetvel 3**Gıda Tipleri**

1. Asitli olmayan (PH 5), sıvı ürünler. Tuz, şeker ve yağ - su emülsiyonu içerebilirler.
- II. Asitli (PH 5), sıvı ürünler, tuz - şeker ve yağ - su emülsiyonu içerirler (yağ miktarı az veya çok olabilir)

- III. Serbest yağ içeren asit veya asitli olmayan sıvılar. Tuz ve yağ - su emülsiyonu içerebilirler.
- IV. Süt ürünleri;
- A) Su - yağ emülsiyonu (az veya yüksek yağ)
- B) Yağ - su emülsiyonu (az veya yüksek yağ)
- V. Düşük nemli yağlar
- VI. İçkiler;
- A) Alkol içeren
- B) Alkollü olmayan
- VII. Hububat ürünleri
- VIII. Kuru madde

Ünitemiz laboratuvarlarında yapılan denemeler sonucu bitkisel yağ doldurulmuş PVC şişelerde geçme yapan kalay stabilizatöre ait bulgular cetvel 4 de verilmiştir.

Cetvel 4. Kalaylı Stabilizatör Oranları

Plastik Örnek No.	Sn-Stabilizatör $\mu\text{g/g}$ yağ	μg Sn-Stabilizatör/ g gıda maddesi
1. Ayçiçek yağı	16.44	3.63
2. " "	8.55	1.89
3. " "	8.55	1.89
4. " "	16.44	3.64
5. Yağ ekstraktı	8.55	1.89
6. Ayçiçek yağı	8.55	1.89
7. " "	6.57	1.45
8. " "	8.55	1.89
9. " "	12.46	2.75

PVC şişelerde ambalajlanmış ayçiçek yağının 6 ay saklanması sonucu yapılan denemelerde en çok 2 ppm kalay geçtiği saptanmıştır. Bu maddenin insanlar için günlük alınabilir miktar 0,0065 mg/kg vücut ağırlığıdır. Plastik malzemeler kullanılan sıvı yağlar için günlük kullanma miktarı 50 g olduğu hallerde bu oran emniyetli bir sınır sayılabilir. Organik kalaylı stabilizatörün PVC içindeki katılma oranı % 2 yi geçmemelidir.

PVC ve PS gibi plastik malzemelerden geçme yapan toplam madde miktarları cetvel 5'de verilmektedir.

Ambalaj malzemesinden gıdaya toplam geçme yapan maddeler için kabul edilen sınır 60 ppm (60 mg/kg. gıda) dir.

Ambalajlanmış gıda ile, ambalaj malzemesi arasındaki temas eden yüzey 5 dm²/kg. olarak düşünülürse, ambalajlanmış gıda yüzeyi için toplam geçme yapabilen maddelerin müsaade edilebilen sınırı 12 mg/dm² olarak kabul edilmiştir. Denemelerimizde elde olunan bulgular bu sınırlar ile karşılaştırıldığında kg/mg. gıda olarak yoğurt ambalajında kullanılan PS malzemenin benzer gıda modeline geçme yapan oranları 60 mg/kg. sınırın çok üzerindedir.

PVC malzeme ise; kabul edilen sınırın altında değerler bulunması yanında, bazı gıdalar için sınırı çok aşan değerler de elde olunmuştur. Buradan Türkiye'de üretilen PVC ambalaj maddelerinin çok farklı bulunduğu sonucu ortaya çıkmaktadır.

PVC ve PS den yapılmış sıvı bitkisel yağ şişeleri ile yoğurt kaplarından geçebilecek VC ve SM monomerlerini saptamak amacı ile işlenmiş ancak gıda maddesi konulmamış malzemeler, konulan gıda maddeleri veya model ekstraksiyon çözeltileri analiz edilmiştir.

Analiz edilen örneklerde SM'ne iz olarak bazen rastlanmasına karşın, PVC örneklerinin sadece üç tanesinde 8, 9 ve 12 ppm VCM'ne rastlanmıştır. Bazılarında da iz olarak mevcuttur.

PVC eşyada bulunan az miktardaki VC nin yiyecek ve içeceklere, oradan da ağız yoluyla insan vücuduna geçip geçmediğini saptamak amacı ile birçok çalışma sürdürülmektedir. Deney hayvanlarının VC li yemlerle beslenmesi sonucu fare'lere 90 gün süre ile yedirilmesi sonucu, 30 mg VC/kg. vücut ağırlığı dozunda hiçbir etkinin görülmediği 100 ve 300 mg. VC/kg. dozunun ise toksik etkilerinin olmadığı belirtilmiştir. Ancak bu deney yiyecek ve içeceklerle alınan VC nin kanser etkisi olasılığını yeterince açıklayamadığından, iki yıl süreli denemelere başlanmıştır. İki yıllık deneme sürecinin daha ilk yılında incelenen hayvanlarda tümörler görülmüştür. Malton 16.5 mg/kg. vücut ağırlığı dozunda 100 fareye uyguladığı 52 haftalık denemelerde karaciğer tümörüne rastladığını, 85 hafta sonunda tümörlü hayvanların sayısının 13'e yükseldiğini bildirmektedir.

Cetvel 5. PVC ve PS Malzemenin Değişik Gıdalar İçin Toplam Geçme Oranları

Örnek No.	Plastik cinsi	% geçme (migasyon)	Geçme mg/dm ²	Geçme mg/kg.	Gıda benzeri madde
1	PS	0,81	31.07	269.33	% 3 Asetik asit
2	PS	0,41	15.41	131.00	» » »
3	PS	0,54	21.72	195.50	» » »
4	PS	1,62	47.91	440.80	» » »
5	PS	1,44	51.17	392.33	» » »
6	PS	0,49	17.77	156.40	» » »
7	PS	0,47	16.05	141.20	» » »
10	PVC	0,0047	1.68	10.0	Deiyonize su
11	PVC	0,0064	2.55	15.5	% 15 etil alkol
12	PVC	0,0078	3.26	18.0	% 3 Asetik asit
13	PVC	—	27.25	164.0	Ayçiçek yağı
14	PVC	0,04	4.07	24.5	» »
15	PVC	0,80	70.55	425.0	% 15 alkol
16	PVC	0,15	13.44	80.9	Deiyonize su
17	PVC	0,39	36.45	219.5	% 3 asetik asit

Federal Almanya'da PVC üreticileri sorunu genelleştirip tüm yiyecek ve içecekler için PVC ambalajından geçebilecek VC miktarını saptamak için çalışmalar yapmışlardır. Denemeler sonucu bileşiminde 60 ppm VC bulunan PVC şişelerdeki sulu çözeltilerde 0,2, ayçiçek yağında ise 1,0 ppm den az VC saptanmıştır.

Buradan görüleceği gibi denemelerimizde saptanan VC oranları analizlerin yapıldığı örneklerde bu yönden sorun olarak görülmemektedir. Ancak denemelerin daha geniş kapsamlı olarak sürdürülmesi zorunludur.

Denemelerimizde yoğurt kabı için kullanılan PS malzemeden geçen SM aranmış ancak gerek kullanılmamış kaplarda gerekse içine konduğu yoğurtlarda bu monomere rastlanmamıştır. PS polimerleri ağırlığının % 1 den az toplam kalıntı monomeri içermelidir. Ancak yağ ve bileşiminde yağ bulunan gıdalar ile asitli gıdalarda bu oran % 0,5 den az olmalıdır.

Bulgulardan anlaşılacağı gibi ambalaj maddelerinde bulunan monomerler ve katkı maddeleri kolaylıkla ambalajlanan gıda maddesine geçebilmektedir. Sağlık yönünden sorunlar yaratan bir durumdur. Bu nedenle gıda ambalajında kullanılan plastik maddelerin çok sıkı kontrolü gerekir.

Gıda ambalajında kullanılan plastiklerin ayrıca atmosferde bulunan gazlardan, su buharı, O₂, CO₂ ve N₂ geçirgenlik oranları, ile ışık geçirgenliği gibi özelliklerinin de çok iyi bilinmesi gerekmektedir.

Ayrıca ambalaj maddesinin paketlenen gıda maddesini etkilememesi gerekir. Plastik bir malzemenin gıda ambalaj maddesi olarak kullanılıp kullanılmayacağına karar vermek için gözönüne alınması gereken hususlar şunlardır:

1. Plastik ambalaj malzemesinin gıdalarda kullanılması için gıda ambalaj maddeleri ile ilgili tüzüklerle belirtilmiş olmalıdır,
2. Kullanılan katkı maddesinin gıda ambalaj maddeleri ile ilgili tüzüklerde belirtilen cins ve miktarlarda olması zorunludur,
3. Uygun işleme teknolojisi yanında boya maddeleri, solvent geçisi gibi sorun yaratacak etkenlerin geçme oranları da saptanmalıdır.

Yurdumuzda da bu konudaki araştırma ve analiz sonuçlarına dayanarak, ilgili yönetmeliklerin öncelikle çıkarılması gerekmektedir.