

## GIDA MADDELERİ İLE PLASTİK AMBALAJLARIN ETKİLEŞİMİ

### INTERACTIONS BETWEEN FOOD AND PACKAGING MATERIAL

Gökhan GÖKMENOĞLU, Alev BAYINDIRLI, Levent BAYINDIRLI  
Gıda Mühendisliği Bölümü, O.D.T.Ü., ANKARA

**ÖZET:** Gıdaların uzun süreli ve değişik koşullarda paketlerde saklanması sonucunda, gıda ve paketleme malzemeleri arasında bazı etkileşimlerin olduğu bilinmektedir. Bu tür etkileşimlerinde en fazla plastik malzemelerde olduğu gözlenmiştir. Bu çalışmada plastik malzemelerdeki plastikleştiricilerin gıdalara geçişi, gıdaya ve insanlara verebileceği olası zararlar hakkındaki bazı araştırmalar derlenmiştir.

Sonuç olarak, gıda paketlenmesinde kullanılan plastik paketleme malzemelerinin plastikleştirici içermesi kaçınılmazdır. Ayrıca plastikleştiricilerin gıdaya geçişini azaltmak için öngörülen metodlarda ekonomik ve etkin değildir. Bundan dolayı yakın gelecekte aynı plastikleştiricilerin kullanımı ve bunların olumsuz etkilerinin devamı söz konusudur.

**SUMMARY:** It's known that there are interactions between food and packaging materials during the storage of foods in different conditions and in different packaging materials and these interactions occur mostly in plastic materials.

As a result, usage of plastic packaging materials used in food packaging is certainly inevitable. On the other hand methods to reduce migration of plasticizers into foods are not economic and effective. Thus it appears that use of the common plasticizers in plastic packaging materials may continue in the near future.

#### NEDEN PLASTİK

Plastik paketleme malzemesi kullanımında son yıllarda küçümsenmeyecek bir artış olmuştur. Bu artışta plastiklerin özellikleri büyük rol oynamıştır;

- Diğer paketleme malzemelerine oranla maliyetinin azlığı
- Düşük enerji içermesi
- Dayanıklı ve hafif olması
- Kolay dağıtılabilir olması
- Çok çeşitli malzeme özelliği göstermesi ve
- Çok değişik şekillere girebilmesi.

#### PLASTİKLEŞTİRİCİ NEDİR

Plastikleştiriciler, plastiklerin esnekliğini, şekillendirebilirliğini artıran önemli bir plastik katkı maddesi grubudur. Yaygın olarak gıda paketlenmesinde kullanılan filmler yüksek oranda (ağırlıkça % 20) plastikleştirici içerirler. Plastikleştiricilerin belli koşullar altında gıdaya kolaylıkla geçtikleri bilinmektedir. Özellikle bazı plastikleştiriciler, örneğin di-(2-etilhegzil), adipat (DEHA), di(2-etilhegzil), ftaleit (DEHP), ve diizooktilftaleit (DIOP), yüksek yağ/su oranına sahip olan gıdalara, özellikle geniş temas alanı varsa kolayca geçerler. Ticari açıdan önemli plastikleştiriciler arasında ftalik asit esterleri (PAEs) veya ftaleitler geniş bir yer tutmaktadır. 1979'da ABD'de üretilen plastikleştiricilerin % 60'ını bunlar oluşturmaktadır.

PAEs'ler, çok miktarda üretilmesinden, geniş alanlarda kullanılmasından ve kimyasal ve fiziksel özelliklerinden dolayı çevrede belirli bir yoğunlukta bulunurlar.

PAEs'lerin gıdalar üzerindeki olası fizyolojik etkileri ve bunların insanlar üzerindeki toksik şiddetleri çeşitli şekillerde ele alınmıştır. PAEs'lerin toksik etkileri üzerine de birçok araştırma vardır. Özellikle bis (2-etilhegzil ftaleit) (daha yaygın olarak bilinen adıyla di-2-etilhegzil ftaleit veya kısaca DEHP) üzerinde durulmuştur. Ayrıca diğer plastik katkı maddelerinin, paketleme malzemelerinden gıdaya geçişini inceleyen araştırmalar da vardır (BAKER, 1978; GANNING ve ark., 1984; GRIFFITHS ve ark., 1985; LAWRENCE, 1979).

Geçiş olayını inceleyen çok sayıda çalışmalar olmasına rağmen, yapılan bireysel çalışmalarda elde edilen verilerin derlenerek belirli sonuçlara varılması ancak günümüzde mümkün olabilmektedir (CASTLE

ve ark., 1987; CASTLE, 1988). İtalya'da yapılan bir çalışmada (COCCHIERI, 1986) DEHP'nin ve di-n-bütülfaleit'in çeşitli gıdalara geçişi incelenmiştir. Sonuç olarak bu iki plastikleştiricinin gıdalarda normal miktarda (20 mg/kg) olduğu gözlenmiştir. Bu da paket içindeki gıdanın yağ oranı ne olursa olsun, bunun geçişi artırmadığı anlamına gelmektedir. Buna karşın İngiltere'de yapılan bir çalışmada ise (CASTLE ve ark., 1987) 83 gıda örneği ayrı ayrı PVC kaplara konmuş ve sonuçta DEHA'nın geçişinin gıdaların yağ oranlarıyla korelasyon içinde olduğu gözlenmiştir.

Bugünkü çalışmalarda plastik paketlenmiş gıdalardaki plastikleştirici kontaminasyonunun ölçümü çok hızlı bir şekilde yapılmaya başlanmıştır. Örnek olarak Avustralya'da geliştirilen hızlı gaz-sıvı kromatografisi prosedürü verilebilir.

## YAYGIN PLASTİKLEŞTİRİCİLER

Günümüzde ticari önemi olan 100 çeşit plastikleştirici vardır. Bunlar içinde PAEs en önemli sınıftır. Ftaleitler için üretim, kullanım ve kimyasal ve fiziksel özelliklerini belirten sınıflandırmalar yapılmıştır. Ftaleitlerden altı tanesi (DMP, DEP, DBP, DEHP, DOH ve BBP) ABD'deki Çevre Koruma Komitesi tarafından içme suyu kirliliğine neden olan maddeler içerisinde kabul edilmektedir.

Bununla birlikte üç plastikleştirici; DEHA, BBP ve DEHP "Monography of International Agency" tarafından kanser araştırmalarına dahil edilmiştir.

## DEHA GEÇİŞİ

Yapılan bir deneyde (KOZYROD ve ZIAZARIS, 1989) gıda örnekleri, esnek PVC (örneklerin % 53'ü), sert PVC (% 10), polietilen (% 11), poli (vinil asetat) copolimerler (% 10), poliamidler (% 7) ve poli (viniliden klorat) kopolimerleri (% 4) içeren değişik tür plastiklerde ve yağda çözünür DEHA, DEHP ve DIOP gibi plastikleştiricilerin varlığında incelenmiştir. Sadece bir plastisayzır (DEHA), esnek PVC filmi içinde tutulan örneklerin % 45'i içinde bulunmuştur. Diğer tip plastiklerle paketlenmiş gıdalarda plastikleştiricilerin geçişi çok net değildir. Gıdaların ticari amaçla paketlenmesinde genellikle PVC dışında plastikler kullanılmıştır (Bazı tavuk çeşitleri esnek PVC ile ve yenilebilir yağlar ve bazı meyve suları eğilmez sert PVC ile paketlenmiştir.) Buna karşın özellikle süpermarketlerde satılan peynirler ve etlerde sıkıca sarılmış PVC filmlerinin yaygın olarak kullanıldığı görülmüştür. PVC filmlerinin daha kısıtlı kullanım alanları ise sandviç ve mezelerdir.

DEHA'nın gıdalardaki tehlike sınırı tam olarak belirlenememektedir. Çünkü elimizde yeterli toksik etki verisi mevcut değildir. Ancak yeni bilgiler göstermektedir ki şimdiki metodlarla ölçülebilen minimum DEHA seviyesinin aşağısı en az toksik seviyedir. Fakat yinede gıda kontaminasyonunun açıkça belirlenebilmesi için ölçümlerin kabul edilebilir kontrollerden geçmesi gerekmektedir. Yukarıda bahsedilen araştırmada devamlı olarak peynirlerin büyük bir kısmında yüksek miktarlarda DEHA tesbit edilmiştir. Buda plastikleştirilmiş PVC'lerin peynir paketlemesinde kullanımının uygun olmadığını göstermektedir.

Etler için plastikleştirilmiş PVC paketlemesi başlangıçta ürün kalitesi için yararlı görülebilir, ancak yukarıdaki çalışmada, etlerde tesbit edilen yüksek seviyedeki plastikleştirici geçişi birkez daha vurgulamıştır ki plastikleştiricilerin et ürünlerine geçişini minimize edecek yeni işleme tarzı ve depolama prosedürleri geliştirilmelidir.

## POİ (ETİLEN TERAFİTALAT) (PET) OLİGOMERLERİNİN GIDALARA GEÇİŞİ

Yapılan bir araştırmada (CASTLE ve GİLBERT, 1988), yağlı gıdalarda yüksek seviyede oligomer geçişi gözlenmesine rağmen bazı sulu gıdalarda da geçiş gözlenmiştir. Buna zaman ve sıcaklık faktörlerinin PET oligomerlerini geçişe zorlamaları neden olmaktadır. Alışılmalı fırınlarda 204°C'de 30-90 dakikada en yüksek geçiş ölçülmüştür. Buna karşın mikrodalga fırınlardaki PET kaplardaki geçiş daha azdır. Örnek vermek gerekirse; lazanya için mikrodalga fırınlarda pişirmede, alışılmış fırınlarda pişirmeye oranla çok daha az PET oligomer geçişi görülmüştür.

Ayrıca bu deneyde, oligomer geçişinin PET'le şişelenmiş alkollü ve karbonatlı içeceklerde çok düşük seviyelerde gerçekleştiği saptanmıştır.

## PLASTİKLEŞTİRİCİ GEÇİŞİNİ AZALTMAK İÇİN ÖNGÖRÜLEN YÖNTEMLER

Birçok çalışmanın sonucunda plastikleştiricilerin (özellikle ftaleitler) memeliler üzerinde biyolojik etkilere sahip olduğu ortaya çıkmıştır. Ancak ftaleitlerin insanlar üzerindeki toksik etkilerini gösteren sonuçlar hala tartışılmaktadır. Son zamanlardaki çalışmalar, plastikleri geliştirmek ve böylece plastikleştiricilerin gıda maddelerine geçişini azaltmak konularında yoğunlaşmıştır. DEHP'de üzerinde en çok durulan plastikleştirici olmuştur.

Son halini almış plastik malzemelerdeki plastikleştirici geçişini azaltıcı çalışmalar üç değişik alana ayrılabilir;

- a) Geçişe dayanıklı yeni plastikleştiricilerin kullanımı,
- b) Geliştirilmiş plastik malzeme formülleriyle geçişin azaltılması,
- c) Son halini almış plastik malzemelerin (özellikle ince filmler) yüzeyleri üzerinde yapılacak çalışmalarla plastikleştirici geçişinin azaltılması.

Buluşların çoğunun patentleri olmasına rağmen bu alanda az da olsa inceleme yazıları ve raporları vardır.

Yeni bulunan plastikleştiricilerin PVC'deki DEHP'ye kıyasla daha az geçiş gösterdiği bilinmektedir. Az geçişi olan Hatkol-200, bis (siklohegziletimetil) ftaleitler, modifiye edilmiş polyesterler, poliadipat ve adipat ester, trimetillitik asit ve lineer alkollerden hazırlanmış esterler ve poliüretan örnek olarak verilebilir.

Plastikleştiricilerin geçişini azaltıcı ikinci çalışma yöntemide, plastik malzemelerin formüllerinde yapılacak iyileştirme çalışmalarıdır. Bundan yola çıkarak yapılan çalışmada plastik malzemelerin formüllerine eklenen silikon yağıyla epoksida soya fasulyesi yağı ve diğer minor bileşenler- le, metil siloksan ve epoksida edilmiş soya fasulyesi yağıyla bazı polyesterlerle ve poli(etilen glikol) diakrilatla daha düşük olduğu ortaya çıkmıştır. Elde edilen yeni plastik malzemedeki DEHP'nin geçiş oranının yeni katkıları olmadan ölçülen geçiş oranından çok daha düşük olduğu saptanmıştır. Bunlara ek olarak lamine edilmiş tabakalarda, plastikleştirici geçişini azaltıcı etki yapan bir yöntemdir.

Plastikleştirici geçişini azaltacak üçüncü bir yolda son halini almış plastik malzemelerde yüzey işleme metodudur. Yüzey işleme yöntemi, plastiklerdeki çapraz bağları artırır. Bu da, plastikleştiricilerin başkamaddelerce ekstraksiyonunu zorlaştırır. Yüzey işleme yöntemi, son halini almış plastik malzemelerin ultraviyole (UV) ışınla irradyasyonunu UV aralığında titrek lazer radyasyonunu ve inorganik gazların ve bazı organik bileşiklerle kızgın salıverilen plazmalarının kullanımını da içine alır.

Plastikleştiricilerin plastiklerden geçişini azaltmaya yarayan birçok patentli metod olmasına rağmen, bu metodların ticari kullanımının nasıl olacağını gösteren raporlar fazla değildir.

Yaygın olarak kullanılan plastikleştiricilerin yerine yenilerinin kullanılması, yada geliştirilmiş formüllere konulan diğer bileşiklerin, dikkatle yapılmış toksik testleri ve diğer karakteristik özellikleri gerekmektedir. Ancak yeni plastikleştiriciler yada kullanılan ek katkı maddeleri, son halini almış plastik malzemenin maliyetini öyle arttırmaktadır ki, bunların sağlayabileceği yararların göz ardı edilmesine neden olmaktadır. Buna ilave olarak, yüzey işleme metodunda maliyeti oldukça artıracağı açıktır.

Sonuçta görünen odur ki yaygın olarak kullanılan plastikleştiriciler, özellikle DEHP, yakın gelecekte de plastik paketleme malzemelerinde kullanılmaya devam edecektir.

## SONUÇ

Plastikleştiriciler, özellikle gıda paketlemesinde kullanılan plastiklere kazandırdıkları özellikler nedeniyle vazgeçilmez plastik katkı maddeleridir. Plastikleştiricilerin yerine aynı özellikleri gösteren değişik maddelerin kullanımı mümkündür ancak bunların neden olabileceği toksik etkilerin kıyaslaması şu an için söz konusu değildir. Çünkü yeterli miktarda araştırma ve analiz yapılması gereklidir. Ayrıca bu ve buna benzer daha önce bahsedilen iyileştirme yöntemleri çok etkin ve ticari açıdan ekonomik değildir.

Yağlı gıdaların paketlenmesinde kullanılan plastik malzemelerden plastikleştirici geçişinin fazla olduğu açıktır. Dolayısıyla getirilecek yasal düzenlemelerle bunların yerine çok cazip olmasa da alternatif paketlenme malzemelerine yönelinebilir.

Depolama koşullarının geçişe olumsuz etkileri düşünülerek, özellikle etlerde, ön işleme metodları geliştirilir ve uygun depolama koşulları sağlanırsa, geçiş önemli ölçüde azaltılabilir.

Ayrıca, pişirme yöntemlerinin de geçiş seviyesini etkilediği yapılan araştırmalarda görülmüştür. Mikrodalga fırınlar, alışılmış fırınlara oranla, plastik içindeki gıdaların pişirilmesinde kullanıldığında çok daha az geçişe neden olduğundan, mikrodalga fırınların kullanımını önerilebilir.

Bütün bu olumsuzluklara rağmen, alkollü ve karbonatlı içeceklerin paketlenmesinde yaygın olarak kullanılan PET malzemedeki bu içeceklere PET oligomerinin geçişi zararsız seviyededir.

## KAYNAKLAR

- BAKER, R.W.R. 1978. Diethyl hexyl phthalate as a factor in blood transfusion and hemodialysis. *Toxicology* 9: 319-329.
- CASTLE, L., A. MECER, J.R. STARLIN. 1987. Migration from plasticized films into food. 2. Migration of di-(2-ethylhexyl adipate from PVC films used for retail foodpacking. *Food Addit. Contam.* 4: 399-406.
- CASTLE, L. 1988. Migration from plasticized films into food 3. Migration of Phthalate Sebacate Citrate and Phosphate Esters From Films used for Food Packing. *Food Addit. Contam* 5: 9-20.
- CASTLE, L., GILBERT, J. 1988. Migration of PET Oligomers from PET plastics into foods during microwave and conventional cooking and into bottled Beverages. *J. Food Prot.* 52: 337-342.
- CASTLE, L., S.M. JICKELLS, M. SHARMAN, J. W. GIAMSHAW and J. GILBERT. 1988. Migration of The Plasticizers Acetyltributyl Citrate from Plastic Film into Foods during Microwave Cooking and Other Domestic Use. *J. Food Prot.* 51: 915-919.
- COCCHIERI, R.A. 1986. Occurance of Phthalate esters in Italian packaged food. *J. Food. Prot.* 49: 265-266.
- GANNING, A.E., U.BRUNK and G.DALLNER. 1984. Phthalate esters and their effect on the liver. *Hepatology (Baltimore)* 4: 541-447.
- GIAM, C.S. and M.K.WONG. 1986. Plasticizers in Food. *J. Food Protection* 50: 768-782.
- GRIFFITHS, W.C., P.CAMARA and K.S. LERNER. 1985. Bis (2-Ethylhexil) phthalates, an ubiquitous environmental contaminant. *Am. Clin. Lab. Sci.* 15: 140-151.
- LAWRENCE, W.H. 1979. Phthalates Esters: The question of safety. *Toxicol. Annu.* 3: 89-139.
- KOZYROD, R.P. and ZIAZLARIS, J. 1989. A survey of Plasticizer Migration into Foods. *J. Food. Prot.* 52: 578-580.