



**T.C.
MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**POLİETİLEN AMBALAJLARDAN BAKLİYATLARA GEÇEN
IRGANOX 1010, IRGANOX 1076 VE ERÜKAMİT KATKI
MADDELERİNİN MİKTARLARININ TAYİNİ**

ÇETİN TUNUR

KİMYA ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

**HATAY
MAYIS-2018**



**T.C.
MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**POLİETİLEN AMBALAJLARDAN BAKLİYATLARA GEÇEN
IRGANOX 1010, IRGANOX 1076 VE ERÜKAMİT KATKI
MADDELERİNİN MİKTARLARININ TAYİNİ**

ÇETİN TUNUR

KİMYA ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

**HATAY
MAYIS-2018**

T.C.
MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**POLİETİLEN AMBALAJLARDAN BAKLİYATLARA GEÇEN
IRGANOX 1010, IRGANOX 1076 VE ERÜKAMİT KATKI
MADDELERİNİN MİKTARLARININ TAYİNİ**

ÇETİN TUNUR

KİMYA ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

Prof. Dr. Şana SUNGUR danışmanlığında hazırlanan bu tez **07/05/2018** tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından **OYBİRLİĞİ** ile kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Şana SUNGUR
Başkan

Prof. Dr. Muhsin EZER
Üye

Prof. Dr. Abdullah ÖKSÜZ
Üye

Doç. Dr. Mustafa Kemal SANGÜN
Üye

Doç. Dr. Yasin YÜCEL
Üye

Kod No:

Prof. Dr. Erdal SERTKAYA
Enstitü Müdürü

Bu çalışma MKÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu tarafından desteklenmiştir.
Proje No:14301

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

07.05.2018

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını ve tez üzerinde Yükseköğretim Kurulu tarafından hiçbir değişiklik yapılamayacağı için tezin bilgisayar ekranında görüntülendiğinde asıl nüsha ile aynı olması sorumluluğunun tarafıma ait olduğunu beyan ederim.

Çetin TUNUR

ÖZET

POLİETİLEN AMBALAJLARDAN BAKLİYATLARA GEÇEN IRGANOX 1010, IRGANOX 1076 VE ERÜKAMİT KATKI MADDELERİNİN MİKTARLARININ TAYİNİ

Polietilen ambalajlar ekmek, bakliyat, et ürünleri gibi gıdaların oldukça geniş bir alanında yaygın biçimde kullanılan ambalaj malzemeleridir. Hammaddesi küçük granüller şeklinde üretilen bu malzemeler, kullanım alanlarına bağlı olarak farklı tekniklerle üretilmektedirler. Şekil verme (ekstrüzyon), şişirme ve kalıplama gibi metotlar bu üretim şekillerinin en sık kullanılanlarıdır. Yapılan bazı çalışmalar sonucunda, üretim sırasında kullanılan ve masterbatch olarak isimlendirilen bazı katkı maddelerinin temas ettiği gıdalara göç ettiği (migre olduğu) ve bu yolla yiyecek ve içeceklere geçtikleri tespit edilmiştir. Bu çalışmada, katkı maddeleri içerisinde en sık kullanılan ve antioksidan görevi gören Irganox 1010 (Pentaeritritoltetrakis(3-(3,5-di-terciyer-bütil-4-hidroksifenil) propiyonat), Irganox 1076 (Oktadesil 3-(3,5-di-terciyer-bütil-4-hidroksifenil) propiyonat) ve kaydırıcı görevi gören Erükamit ((Z)-Dokos-13-enamit)'den önce 1000 ppm, 3000 ppm ve 5000 ppm içeren polietilen numuneleri hazırlanarak 9 farklı bakliyat ürünüyle (kırmızı mercimek, kuru fasulye, barbunya, mısır, nohut, pirinç, bulgur, yeşil mercimek ve bunların ağırlıkça eşit miktarlarından oluşan bakliyat karışımı) 25 °C'de 10 günlük temas süreleri boyunca gerçekleşen migrasyon miktarları GC-MS kullanılarak tespit edilmiş ardından yine aynı katkı maddelerinin 1000 ppm ve 3000 ppm içeren polietilen numuneleri kullanılarak 5 farklı bakliyat ürünüde (kuru fasulye, mısır, nohut, pirinç, bulgur) +4 °C'de ve 25 °C'de 10 gün, 20 gün ve 30 günlük temas süreleri boyunca gerçekleşen migrasyon miktarları yine GC-MS kullanılarak tespit edilmiş ve karşılaştırmalı olarak değerlendirmeleri yapılmıştır.

2018, 71 sayfa

Anahtar kelimeler: Polietilen ambalaj, Irganox 1010, Irganox 1076, Erükamit, Migrasyon, Bakliyat

ABSTRACT

DETERMINATION OF MIGRATION LEVELS OF IRGANOX 1010, IRGANOX 1076 AND ERUCAMIDE ADDITIVES FROM POLYETHYLENE PACKAGING INTO LEGUMES

Polyethylene packaging is a widely used packaging material in a wide range of foods such as bread, pulses, and meat products. These materials, which are produced in the form of small granules, are produced with different techniques depending on their usage area. Methods such as extrusion, blow molding and molding are the most frequently used of these production forms. As a result of some studies, it has been determined that some additives used during the production and called as masterbatch have a contact with food and they pass through food and beverages in this way. In this study, polyethylene samples containing 1000 ppm, 3000 ppm and 5000 ppm of Irganox 1010 (pentaerythritoltetrakis(3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate), Irganox 1076 (Octadecyl 3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate) and Erucamide ((Z)-Docos-13-enamide) were prepared and the amounts of migration, which occurred during contact periods of 10 days at 25 °C with 9 different legumes (rice, cracked wheat, corn, white beans, red lentil, green lentil, kidney bean, chickpea, and legume mixture) were determined using GC-MS. Then, five different legume samples (rice, cracked wheat, corn, white beans, and chickpea) were sandwiched between two circular pieces of polyethylene films, with the contact layer facing the sample. Samples were stored at two different temperatures (+4 °C and 25 °C) for 30 days. Migration quantities were determined using GC-MS and comparative evaluations were made.

2018, 71 pages

Anahtar kelimeler: Polyethylene packaging, Irganox 1010, Irganox 1076, Erucamide, Migration, Legume

TEŞEKKÜR

Öncelikle doktora tez konumun belirlenmesinde büyük katkısı olan, çalışmam boyunca her türlü maddi ve manevi yardımlarını içtenlikle esirgemeyen, bana faydalı olabilmek için elinden fazlasını sunan, her zaman bilgi ve birikimleriyle bana yol gösteren danışman hocam Sayın Prof. Dr. Şana SUNGUR'a teşekkürü bir borç bilirim.

Konu ile ilgili çalışmalarında benden manevi desteğini esirgemeyen Sayın Prof. Dr. Hayrettin Ocakverdi'ye teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışmanın gerçekleşmesinde bana yol gösteren Sayın Prof. Dr. Abdullah ÖKSÜZ'e ve Sayın Doç. Dr. Yasin YÜCEL'e içten teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarımın deney aşamalarında yardımlarını esirgemeyen Namık Kemal Üniversitesi Merkez Laboratuvarı çalışanlarına içtenlikle teşekkür ederim.

Bu çalışmanın gerçekleşmesindeki maddi katkılarından dolayı M.K.Ü. Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonuna teşekkür ederim.

Çalışmalarımda ve her konuda sabırla bana yardımcı olan, çok sevdiğim eşim Gül TUNUR'a teşekkür ederim.

Son olarak hayatım boyunca hep yanımda olan ve beni destekleyen annem, babam ve ağabeyime teşekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	I
ABSTRACT.....	II
TEŞEKKÜR.....	III
İÇİNDEKİLER.....	IV
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	VI
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	VIII
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	IX
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Gıda Ambalajlamada Yeni Teknolojiler.....	2
1.2. Gıda Ambalajlarında Migrasyon.....	3
1.3. Migrasyonu Etkileyen Faktörler.....	3
1.3.1. Ambalaj Malzemesinin Cinsi	3
1.3.2. Gıdanın Özelliği.....	4
1.3.3. Gıdayla Temas Süresi.....	4
1.3.4. Gıdayla Temas Yüzeyi.....	5
1.4. Migrasyonun Matematiksel Modellemesi.....	6
1.4.1. Difüzyon Katsayısı.....	8
1.4.2. Migrasyonda Denge Durumu.....	8
1.5. Polietilen Malzemeler.....	9
1.6. Polietilen Film Ambalajlar.....	10
1.7. Gıda ile Temasta Bulunan Materyallerin Yasal Limitleri.....	11
1.8. Çalışmada Kullanılan Polimer Katkı Maddeleri ve Özellikleri.....	12
1.8.1. Erükamit.....	12
1.8.2. Irganox 1076.....	13
1.8.3. Irganox 1010.....	14
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	15
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	19
3.1. Materyal.....	19
3.1.1. Kullanılan Kimyasallar.....	19
3.1.2. Kullanılan Cihazlar.....	19
3.2. Yöntem.....	20
3.2.1. Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması.....	20
3.2.2. Örneklerin Alınması.....	20
3.2.2.1. Gıda Örneklerinin Alınması.....	20
3.2.2.2. Ambalaj Malzemeleri İçin Gerekli Katkı Formlarının Hazırlanması.....	20
3.2.2.2.1. Erükamit Katkı Formunun Hazırlanması.....	20
3.2.2.2.2. Irganox 1010 Katkı Formunun Hazırlanması.....	22
3.2.2.2.3. Irganox 1076 Katkı Formunun Hazırlanması.....	22

3.2.2.3. Katkı Formlarının ve PE Granüllerinin Film Haline Getirilmesi.....	22
3.2.2.4. Gıda-AYPE Etkileşimi için Gerekli Migrasyon Hücrelerinin Hazırlan- ması.....	23
3.2.3. Kalibrasyon Doğrularının Oluşturulması.....	24
3.2.4 Gözlenebilme ve Belirlenebilme Sınırının Belirlenmesi.....	24
3.2.5 Erükamit, Irganox 1010 ve Irganox 1076 Analizi.....	25
3.2.6 GC-MS Analizi.....	25
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	26
4.1. GC-MS Cihazına Ait Kalibrasyon Verileri.....	26
4.2 Gözlenebilme Sınırı, Belirlenebilme Sınırı, Erükamit, Irganox 1010 ve Irganox Piklerinin Belirlenmesi.....	27
4.3. Bakliyalara Geçen Erükamit, Irganox 1010 ve Irganox 1076 Miktarları ile İlgili Tartışmalar.....	29
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	51
KAYNAKLAR.....	54
ÖZGEÇMİŞ.....	58

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Ambalaj Filminden Gıdaya Geçen Migrantın Zamana Bağlı Konsantrasyon Değişimi ve Denge Durumu.....	8
Şekil 1.2. Tek Vidalı Bir Ekstruder.....	10
Şekil 1.3. Erükamitin Molekül Yapısı.....	13
Şekil 1.4. Irganox 1076'nın Molekül Yapısı.....	13
Şekil 1.5. Irganox 1010'un Molekül Yapısı.....	14
Şekil 3.1. Erükamit ve Saf Granüle Polietilen.....	21
Şekil 3.2. Masterbatch Üretim Makinesi.....	21
Şekil 3.3. % 10 Erükamit + % 90 Polietilen (w/w) İçerikli Katkı Formu.....	22
Şekil 3.4. Migrasyon Temas Hücresi.....	23
Şekil 3.5. GC-MS Sıcaklık Programı.....	25
Şekil 4.1. Erükamit'e Ait 250-1250 ng ml ⁻¹ Aralığındaki Kalibrasyon Doğrusu.....	26
Şekil 4.2. Irganox 1010'a Ait 250-1250 ng ml ⁻¹ Aralığındaki Kalibrasyon Doğrusu.....	26
Şekil 4.3. Irganox 1076'ya Ait 250-1250 ng ml ⁻¹ Aralığındaki Kalibrasyon Doğrusu.....	27
Şekil 4.4. Erükamit'e Ait GC-MS Pikleri	28
Şekil 4.5. Irganox 1076'ya Ait GC-MS Pikleri.....	28
Şekil 4.6. Irganox 1010'a Ait GC-MS Pikleri.....	28
Şekil 4.7. 25 °C'de 10 Gün Süre ile Irganox 1076'dan PE Numunelerine Geçen Migrant Miktarları.....	30
Şekil 4.8. 25 °C'de 10 Gün Süre ile Irganox 1010'dan PE Numunelerine Geçen Migrant Miktarları.....	30
Şekil 4.9. 25 °C'de 10 Gün Süre ile Erükamit'ten PE Numunelerine Geçen Migrant Miktarları.....	31
Şekil 4.10. Irganox 1076-AYPE Numuneleri ile 25 °C'de 10 Gün, 20 Gün ve 30 Günlük Sürelerde Gerçekleşen Migrasyon Miktarları.....	33
Şekil 4.11. Irganox 1076-AYPE Numuneleri ile +4 °C'de 10 Gün, 20 Gün ve 30 Günlük Sürelerde Gerçekleşen Migrasyon Miktarları.....	35
Şekil 4.12. Irganox 1010-AYPE Numuneleri ile 25 °C'de 10 Gün, 20 Gün ve 30 Günlük Sürelerde Gerçekleşen Migrasyon Miktarları.....	36
Şekil 4.13. Irganox 1010-AYPE Numuneleri ile +4 °C'de 10 Gün, 20 Gün ve 30 Günlük Sürelerde Gerçekleşen Migrasyon Miktarları.....	38
Şekil 4.14. Erükamit-AYPE Numuneleri ile 25 °C'de 10 Gün, 20 Gün ve 30 Günlük Sürelerde Gerçekleşen Migrasyon Miktarları.....	39
Şekil 4.15. Erükamit-AYPE Numuneleri ile +4 °C'de 10 Gün, 20 Gün ve 30 Günlük Sürelerde Gerçekleşen Migrasyon Miktarları.....	41
Şekil 4.16. Irganox 1076'nın Pirinç Numunelerine Olan Geçişleri.....	42
Şekil 4.17. Irganox 1076'nın Bulgur Numunelerine Olan Geçişleri.....	42
Şekil 4.18. Irganox 1076'nın Mısır Numunelerine Olan Geçişleri.....	43

Şekil 4.19. Irganox 1076'nın Kuru Fasulye Numunelerine Olan Geçişleri.....	43
Şekil 4.20. Irganox 1076'nın Nohut Numunelerine Olan Geçişleri.....	44
Şekil 4.21. Irganox 1010'un Pirinç Numunelerine Olan Geçişleri.....	44
Şekil 4.22. Irganox 1010'un Bulgur Numunelerine Olan Geçişleri.....	45
Şekil 4.23. Irganox 1010'un Mısır Numunelerine Olan Geçişleri.....	45
Şekil 4.24. Irganox 1010'un Kuru Fasulye Numunelerine Olan Geçişleri.....	46
Şekil 4.25. Irganox 1010'un Nohut Numunelerine Olan Geçişleri.....	46
Şekil 4.26. Erükamit'in Pirinç Numunelerine Olan Geçişleri.....	47
Şekil 4.27. Erükamit'in Bulgur Numunelerine Olan Geçişleri.....	47
Şekil 4.28. Erükamit'in Mısır Numunelerine Olan Geçişleri.....	48
Şekil 4.29. Erükamit'in Kuru Fasulye Numunelerine Olan Geçişleri.....	48
Şekil 4.30. Erükamit'in Nohut Numunelerine Olan Geçişleri.....	49



ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. Ambalajların Kullanım Alanları.....	1
Çizelge 1.2. Düşük Yoğunluklu Polietilen ile Yüksek Yoğunluklu Polietilenin Bazı Fiziksel Özelliklerinin Karşılaştırılması.....	9
Çizelge 1.3. Polietilen Ambalaj Filmlerinin Kullanıldığı Yerler.....	10
Çizelge 1.4. Düşük Yoğunluklu Polietilen Malzemelerde Yaygın Olarak Kullanılan Materyaller ve İlgili Spesifik Migrasyon Limitleri.....	11
Çizelge 1.5. Düşük Yoğunluklu Polietilen Malzemelerde Yaygın Olarak Kullanılan Materyallerle İlgili Türk Gıda Kodeksi Spesifik Migrasyon Limitleri.....	12
Çizelge 3.1. Üretilen Polietilen Numuneleri ve İçerikleri.....	23
Çizelge 4.1. Erükamit, Irganox 1010 ve Irganox 1076 İçin Lod, Loq, R ² Değerleri.....	27
Çizelge 4.2. AYPE Numunelerinden 10 Gün Süre ile Ortam Sıcaklığında (25 °C) Temas Ettirilen Bakliyalara Geçen Migrant Miktarları.....	29
Çizelge 4.3. Irganox 1076-AYPE Numunelerinden 10 Gün, 20 Gün ve 30 Gün Süre ile 25 °C’de Temas Ettirilen Bakliyalara Geçen Migrant Miktarları.....	33
Çizelge 4.4. Irganox 1076-AYPE Numuneleri ile 10 Gün, 20 Gün ve 30 Gün Süre ile +4 °C’de Temas Ettirilen Bakliyalara Geçen Migrant Miktarları.....	34
Çizelge 4.5. Irganox 1010-AYPE Numuneleri ile 10 Gün, 20 Gün ve 30 Gün Süre ile 25 °C’de Temas Ettirilen Bakliyalara Geçen Migrant Miktarları.....	36
Çizelge 4.6. Irganox 1010-AYPE Numuneleri ile 10 Gün, 20 Gün ve 30 Gün Süre ile +4 °C’de Temas Ettirilen Bakliyalara Geçen Migrant Miktarlar.....	37
Çizelge 4.7. Erükamit-AYPE Numunelerinden 10 Gün, 20 Gün ve 30 Gün Süre ile 25 °C’de Temas Ettirilen Bakliyalara Geçen Migrant Miktarları.....	39
Çizelge 4.8. Erükamit-AYPE Numunelerinden 10 Gün, 20 Gün ve 30 Gün Süre ile +4 °C’de Temas Ettirilen Bakliyalara Geçen Migrant Miktarları.....	40

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

AO 2240	: 2240 kodlu antioksidan
AO 425	: 425 kodlu antioksidan
AYPE-LDPE	: Düşük Yoğunluklu Polietilen-Low Density Polyethylene
BHA	: Bütil Hidroksi Anisol
BHT	: Bütil Hidroksi Toluen
DPBD	: 1,4-difenil-1,3-butadienin
EU	: Avrupa Birliği
FDA	: İlaç ve Gıda Dairesi
GC-MS	: Gaz Kromatografi-Kütle Spektrometri
HG-AFS	: Hidrit Atomik Floresans Spektrometri
HPLC	: Yüksek Performans Sıvı Kromatografi
HPLC-ICP-MS	: Yüksek Performans Sıvı Kromatografi – İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometri
IUPAC	: Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği
LAYPE-LLDPE	: Lineer Alçak Yoğunluklu Polietilen- Lineer Low Density Polyethylene
OYPE-MDPE	: Orta Yoğunluklu Polietilen-Medium Density Polyethylene
PE	: Polietilen
PET	: Polietilen Tereftalat
UV	: Ultraviyole
YYPE-HDPE	: Yüksek Yoğunluklu Polietilen-High Density Polyethylene

1. GİRİŞ

Ambalaj, ürünün dışa yönelik bir elemanı olarak tanımlanabilir. (Acar, 2013) İçerisine konulduğu ürünü dış fiziksel etkilere karşı koruyan, daha temiz ve hijyenik koşullarda sunulmasını amaçlayan, aynı zamanda ürünün tanıtımını yapan bir malzemedir.

Daha geniş bir tanımlama yapılacaksa ürünü dış etkilere karşı korumanın yanı sıra ürünün bir arada sunulmasına katkı sağlayan, taşıma, uygun koşullarda stoklama, dağıtım gibi işlemlerde çeşitli kolaylıklar sağlayan plastik, seramik, cam, ahşap veya metal gibi materyallerdir (Anonim, 2015a; Anonim, 2015b).

Çizelge 1.1 Ambalajların Kullanım Alanları (Acar, 2013)

HAMMADDE	AMBALAJ MALZEMESİ	AMBALAJ
Monomer-polimer	Plastik film, Plastik kap, Yardımcı malzeme	Esnek Ambalaj, Sert plastik ambalaj
Selüloz	Kağıt, Karton	Oluklu mukavva, karton kutu
Silikatlar	Cam	Şişe, kavanoz
Al, Fe, Sn	Teneke, Alüminyum Folyo	Kutu, kapak
Ahşap		Palet, sandık

Gıda maddeleri, üretildikleri yerlerden farklı yer ve zamanlarda tüketilecekleri zaman, uygun ambalajlarda saklanma zorunluluğu doğmaktadır. Bu nedenle gıda üretim basamaklarının biri de gıda ambalajlamasıdır. Gıdalar uygun ambalaj malzemesi ile ambalajlandıklarında hem fiziksel, hem kimyasal, hem de mikrobiyolojik olarak korunabilmekte ve tüketiciye sunulabilmektedir (Anonim, 2015c).

Gıda maddelerinin ambalajlanmasında kullanılan hiçbir ambalajın aslında inert olmadığı bilinmektedir. Bu da her ürünün her ambalajla sunulamayacağı ve bu konuda seçici davranmak ve uygun ambalaj malzemesinin belirlenmesi gerekliliğini doğurmaktadır. Örneğin hijyen koşullarına uyulmadan üretilen bir siyah poşetin içerisine konulan gıda ürünlerinin malzemedeki safsızlık ve mikrobiyolojik zararlılardan etkilenmemesi düşünülemez. Benzer şekilde malzemenin üretildiği makine aksamlarından kaynaklanan ve sürtünme nedeniyle ambalaj malzemesine doğrudan

bulaşan bazı metal tozlarının gıdalara taşınabildiği yapılan bazı çalışmalarda gösterilmiştir.

Bu durum insanları uygun ambalajların üretilmesi gerekliliğine götürmüş ve bu nedenle ambalajı bir sektör olarak son yıllarda üretimi gittikçe artan bir ürün haline getirmiştir.

Gıda ambalajlarında kullanılan cam, metal, kauçuk, plastik gibi materyallerden gıdaya migrant geçişi belirli koşullarda ve belirli gıda maddeleri ile temas halinde mümkün olabileceğinden migrasyonu etkileyen unsurlar içerisinde ambalaj malzemesinin cinsi, temas yüzeyleri gibi değişkenler sayılabilmektedir.

Gıda ambalajlamada dikkat edilmesi gereken unsurlardan en önemlileri;

- i) Gıda maddesi ile gıda ambalajının etkileşime girmemesi
- ii) Gıdanın ışığa olan hassasiyetine göre ambalajın ışık geçirgenliğinin uygun olması
- iii) Modifiye atmosfer ile paketlenmişse ambalajın gaz geçirgenliğinin düşük olması sayılabilir (Doğan, 2010).

1.1. Gıda Ambalajlamada Yeni Teknolojiler

Gıda ambalajlamada ürün geçirgenliği ve kalite sorunlarının çözümlenebilmesi için bazı yeni teknikler geliştirilmektedir. Bu tekniklerden en önemlileri şunlardır:

i) **Aktif / Akıllı Ambalajlama:** Çeşitli özelliklere sahip bileşenler ambalaj malzemesine dahil edilmekte ve istenen özellikte ürünler elde edilmektedir. En bilinen uygulaması plastik ambalajlara fiziksel ve kimyasal özelliklerinde değişiklik imkanı veren katkı maddeleri (masterbach) ilavesi şeklindedir.

ii) **Modifiye Atmosfer Ambalajlama:** Gıda ve ambalaj malzemesinin özellikleri göz önünde bulundurularak havanın yerine belirli gaz ya da gaz karışımlarının ambalaja doldurulmasıdır. Bu amaçla en çok N₂, CO₂, CO gibi gazlar kullanılmaktadır.

iii) **Yenebilir / Biyobazlı Film ve Ambalajlar:** Protein bazlı, polisakkarit bazlı, lipit bazlı ve kompozitler gibi türleri olan yeni bir ambalajlama teknolojisidir (Anonim, 2018).

1.2. Gıda Ambalajlarında Migrasyon

Ambalajlı gıdalarda migrasyon, tanım olarak belirli koşullarda ambalaj

malzemesinden gıda maddesine doğru olan bir kütle transferidir (Çinibulak, 2010).

Migrasyon kavramı çoğunlukla ambalajdan ürüne bir kütle transferi olarak belirtilse de aslında iki farklı migrasyondan söz etmek gereklidir. Bunların ilki toplam migrasyondur ki toplam migrasyonda kütle transferine uğrayan bileşenlerin tamamının kütlelerinin hesabına dayanan bir deneysel yöntemle belirlenir. Kütle transferine uğrayan bileşen migrant olarak adlandırılır.

Bununla birlikte spesifik migrasyon olarak da tanımlanan diğer bir migrasyon türü ise ya toksikolojik bir öneme sahip olan bileşenlerin tayini ya da migrasyon mekanizmasını ve miktarını belirlemek amacıyla hazırlanmış düzenekler vasıtasıyla miktar belirleme çalışmalarıdır.

Tek bir kimyasal tür için yapılan migrasyon ölçümleri spesifik migrasyon olarak tanımlanabilir (Koton 1996).

1.3. Migrasyonu Etkileyen Faktörler

1.3.1. Ambalaj Malzemesinin Cinsi:

Kimyasal migrasyonda ambalaj malzemesinden ürüne doğru transfer söz konusu olduğundan ambalaj malzemesinin kimyasal içeriği migrasyonu doğrudan etkileyen en önemli faktördür.

Hem transfer olacak olan migrant, hem de migrantın söz konusu etkileşimde hangi oranda transfer olacağı ambalajın kimyasal içeriğiyle yakından ilgilidir. Ambalaj malzemelerinde her bileşen migrasyona uğrayabilir. Ancak daha çok ambalaj malzemesinin kullanıma uygun olması açısından bir takım fiziksel özellikler kazandıran katkı maddeleri migrasyona uğramaktadır.(Anonim, 2015d)

Bununla birlikte yapılan çalışmalar migrantın konsantrasyonunun migrasyon miktarıyla doğru orantılı olduğunu göstermektedir. (Lau ve ark., 2000)

Tüm bunların yanında ambalaj malzemesinde migrasyonu engelleyecek bir bariyer varsa (özellikle çok katlı lamine edilmiş ambalajlar) o da migrasyonu engelleyebilir veya azaltabilir. Bu bariyer tabaka ambalaj malzemesine sonradan da laminasyon işlemi ile kazandırılmış olabilir.

Bahsedilen bu laminasyon işlemi ambalaj üretimi esnasında iki türlü olmaktadır. Bunların ilki sıcak laminasyondur ve çok katlı ambalaj filminin aynı anda farklı

katmanlar olarak üretilmesi anlamına gelmektedir. Diğer bir laminasyon işlemi ise soğuk laminasyondur ve bu işlemde farklı özellikteki iki farklı filmin tutkal vasıtasıyla birleştirilmesi olarak tanımlanabilir.

Her iki laminasyon türü de iki, üç veya dört katlı yapılabilmektedir. En bilinen uygulamaları aseptik ambalajlardır. Aseptik ambalajlarda gıdanın hava ve ışıkla temasını engelleyen bariyer katman olarak alüminyum folyo kullanılmaktadır. 1961 yılında geliştirilen ve 1981 yılında FDA tarafından tescil edilen aseptik ambalajlama sistemleriyle bugün süt, meyve suyu, bebek mamaları, sütlü tatlılar, çorbalar, dondurma karışımları, mineral katkılı içecekler ve daha birçok hazır gıda ürünleri ambalajlanır. (Anonim, 2015e)

1.3.2. Gıdanın Özelliği

Gıdanın fiziksel hali, ışık ve hava ile etkileşim özellikleri, taşınabilme, sağlamlık ve benzeri özellikleri ambalaj malzemesinin türünü belirlediği için her gıdanın her tür ambalajla sunulması uygun olmamaktadır. Örneğin karton ambalajlarda sunulan sütler hava ve ışığa karşı bariyer özellik taşıyan alüminyum film ile ardından sütle etkileşime girmemesi için de polietilen bir filmle kaplanarak kullanıma sunulmaktadır. Böylelikle süt doğrudan alüminyum ile etkileşmemekte ve oradaki bariyer sayesinde metalden sıvıya doğru olabilecek kütle transferinin önüne geçilmiş olmaktadır. Aynı zamanda karton kutunun ısı yapışma işlemi ile yapıştırılması da polietilen sayesinde gerçekleşmektedir. Benzer şekilde asitliği yüksek içeceklerin metal kutularda sunulduğu ürünlerde metal ile içeceğin etkileşmemesi için arada son derece ince olan bariyer bir film tabakasının olması örnek verilebilecek bir başka uygulamadır.

1.3.3. Gıdayla Temas Süresi

Gıdaların ambalaj ile temas süreleri ambalaj seçimi için önemli özelliklerden biridir. Kısa süreli veya uzun süreli saklanabilecek olan gıdaların uygun bir ambalajla sunulması ürünün tüketiciye sağlıklı bir şekilde ulaşması bakımından önemlidir. Gıdayla temas süresi migrasyona uğrayan bileşenler açısından da önem arz eder. Uzun temas süreleri özellikle spesifik migrasyonda göz önünde tutulan bir özelliktir.

1.3.4. Gıdayla Temas Yüzeyi

Gıdaların ambalaj ile temas yüzeyleri de ambalaj seçimi için önemli özelliklerden biridir. Genel olarak katı gıdalar ambalajın belirli bir kısmıyla temas ettiği için daha düşük migrasyona uğrayacağı söylenebilir. Bunun yanında sıvı gıdalar ambalajın tamamına yakını ile temas etmektedir. Bu da migrasyon miktarını arttıracaktır.

Özetlemek gerekirse migrasyonu arttıran ve azaltan etkenler aşağıda sıralanmıştır.

- Temas süresinin artması
- Temas sıcaklığının artması
- Ambalaj malzemesinde göç edebilecek kimyasalların varlığı
- Temas yüzeyinin artması migrasyonu arttırmaktadır.
- Gıda ile arada bariyer bir katmanın varlığı
- İnert özellikteki ambalaj malzemesi durumlarında ise migrasyonun azaldığı

gözlemlenmiştir. (Anonymous, 2015f)

Ambalajlamada kullanılan ürün materyallerinin gıda ile bazen tek yönlü, bazen çift yönlü olarak etkileştiği bilinmektedir. Yani kütle transferi hem ambalajdan gıdaya hem de gıdadan ambalaja doğru olabilmektedir. Bu durum ambalajlanan ürünün kullanımı ile ilgili bazı endişeleri ortaya çıkarmaktadır. Gıda ile kimyasal etkileşim, oksidasyon, bozulma gibi sonuçlanabilen bu tür etkileşimler ürünün kabul edilebilirliği ve kalitesi açısından olumsuz etkiler doğurabilmektedir. (Anonim, 2016)

Gıda ile ambalaj malzemesi arası etkileşimler genelde üç türlü tanımlanmıştır.

1. Migrasyon: Bileşenlerin gıda ambalajından gıdaya olan geçişleridir.
2. Sorpsiyon: Migrasyonun tersi yönündeki kütle transferidir.
3. Permasyon: Bileşenlerin gıdadan ambalaj dışına ya da ambalaj dışından gıdaya geçişi şeklinde tanımlanır.

Migrasyon olayının temel mekanizması difüzyon mekanizmasıdır. Difüzyon farklı konsantrasyonlardaki iki ortamın etkileşimi sonucu yüksek konsantrasyondan düşük konsantrasyona doğru olan madde geçişidir.

Difüzyon katsayılarına göre migrasyon üç türde incelenir:

- i) Difüzyon katsayısı $\cong 0$
- ii) Difüzyon katsayısının sabit bir değerde olması (rastgele migrasyon)
- iii) Difüzyon katsayısının değişmesi (kontrollü migrasyon=katıdan özütleme)

1.4. Migrasyonun Matematiksel Modellemesi

Ambalaj malzemesinden gıdalara olan migrasyon fizikokimyasal olarak hem kinetik hem de termodinamiksel bir difüzyon işlemidir. Bu nedenle difüzyon matematiği ile Fick Kanunundan yola çıkılarak açıklanabilmektedir. Buna göre sıcaklık, temas süresi, materyalin kalınlığı ve kimyasalların ve kimyasalların difüzyon katsayıları bir fonksiyon olarak matematiksel olarak ifade edilir.

Migrasyon miktarının tahmininde kullanılan modeller difüzyon teorisi ve dağılım etkilerini baz alan modellerdir. Bu nedenle eşitliklerde kullanılan parametreler de difüzyon katsayısı ve partisyon katsayısıdır. Bu katsayılar migrant, polimer ve gıda benzeri sistemi ve sıcaklık için farklı değerler almaktadır.

Polimer malzemelerden üretilen ambalajlarda migrasyon ölçümleri için yapılan modelleme çalışmalarında daha çok 2. Fick Kanunundan türetilen eşitliklerin çözümlemelerine yer verilir ve genellikle özel yazılım programları kullanılarak elde edilen tahmini değerler gerçek migrasyon ölçümleriyle kıyaslanarak model uygunluğu test edilmektedir. Bu çalışmalarda literatürdeki tahmini ve deneysel verileri kıyaslamak suretiyle difüzyon ve partisyon katsayılarında revizeler yapılmıştır. Poliolefin malzemelerin amorf yapıda olmaları ve difüze olmaya oldukça elverişli olmaları literatür çalışmalarının genelinde poliolefin malzemelerde yapılmasına sebep olmuştur (Anonim, 2017a).

Literatür çalışmalarında özellikle ambalaj-gıda migrasyonlarının modelleme çalışmalarının daha çok alçak yoğunluklu polietilen, yüksek yoğunluklu polietilen, lineer alçak yoğunluklu polietilen, polipropilen gibi gıda ambalaj sistemlerinde sık kullanılan sistemler üzerine yoğunlaştığı görülmektedir (Anonim, 2017b).

Gıda güvenliği açısından da değerlendirilmesi gereken modelleme çalışmalarında en çok kullanılan model “En Kötü Durum Tahmini” ismiyle geliştirilen eşitliğe dayanmaktadır. Bu eşitlikte A_p adı verilen ve polimer için karakteristik bir matris parametresi olan bir değerden söz edilmektedir. Bu parametre ile üst limit difüzyon katsayısı ve olası en yüksek migrasyon değeri tahmin edilebilmektedir. Başlangıçtaki migrant konsantrasyonu veya spesifik migrasyon limitinin bilinmesiyle 2. Fick Kanunundan migrant miktarını belirleyecek şekilde çözümleme yapılarak elde edilen Crank eşitliği ile polimerde mümkün olabilecek maksimum başlangıç derişimi hesaplanabilmektedir. (Henandez ve ark., 1997)

Migratest Lite programı yukarda bahsedildiği gibi 2. Fick Kanunundan Piringer tarafından türetilmiş olan en kötü durum tahmini modeli ve yine 2. Fick Kanunundan migrantın migrasyon miktarını verecek biçimde çözülen Crank eşitliği temel alınarak geliştirilen bir yazılımdır. Program Avrupa Birliği tarafından yasal hale getirilmiş olan migrantlar için difüzyon ve partiyon katsayıları ve spesifik migrasyon değerlerini içeren bir veri tabanına sahiptir (Aulera ve ark., 2001).

AKTS-SML isimli program ise daha çok katmanlı ürünlerde kullanılmaktadır. Difüzyonda yine 2. Fick Kanunundan çözümler yapabilen bu program Arrhenius denkliği ve en kötü durum tahmini denklemleri vasıtasıyla partiyon ve difüzyon katsayılarını hesaplamaktadır (Anderson ve ark., 2003).

Reynier ve arkadaşları tarafından incelenen en kötü durum tahmini eşitliği şu şekildedir.

$$D_p^* = 10^4 \exp \left[A_p - 0,01 M_W - \frac{10450}{T} \right] \left(\frac{cm^2}{s} \right)$$

Bu eşitlikte A_p : karakteristik polimer matriks parametresi; D_p^* : Difüzyon katsayısının üst limiti; M_W : migrantın molekül kütlesi ; T: sıcaklıktır.

2. Fick Kanunundan çıkılarak elde edilen ve migrant migrasyonunu veren Crank eşitliği ise şu şekildedir.

$$\frac{Mt}{A} = C p_0 \rho_p d_p \left(\frac{\alpha}{1+\alpha} \right) \times \left[1 - \sum_{n=1}^{\infty} \left(2\alpha(1+\alpha) \times (1+\alpha + \alpha^2 q_n^2) \times \exp \left(-D_p t \frac{q_n^2}{d_p^2} \right) \right) \right]$$

Gıda ambalaj filmlerinden katkı maddelerinin ve kontaminantların FDA modeli adı verilen bir modelle migrasyonu değerlendirilirken kullanılan diğer bir kullanışlı eşitlik ise aşağıdaki gibidir (Reynier ve ark., 1999).

$$\frac{M_{f,t}}{M_{f,\infty}} = \frac{2}{l} \times \sqrt{\left(\frac{D_p \times t}{\pi} \right)}$$

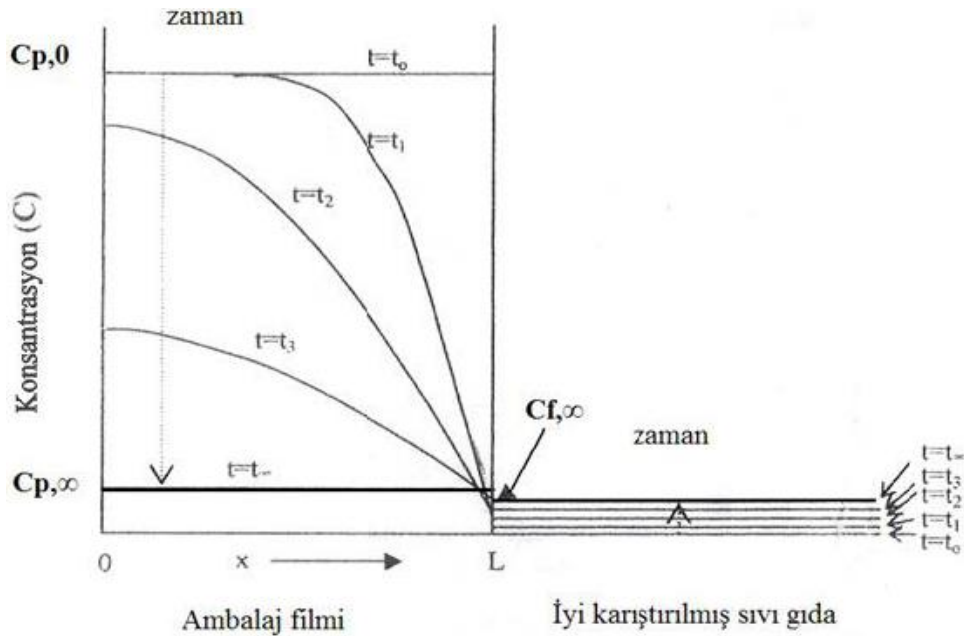
Bu eşitlikte kullanılan $M_{f,t}$: t süresinde gıdaya migre olan migrant miktarı, $M_{f,\infty}$: denge durumunda migrant miktarı, l: ambalajın kalınlığı, D_p : difüzyon katsayısıdır (Reynier ve ark., 2002).

1.4.1. Difüzyon Katsayısı

Difüzyon katsayısı bir molekülün birim zamanda bulunduğu ortamdan farklı bir ortama geçebilme yeteneğinin bir göstergesidir. Bu katsayı sıcaklığa ve bulunduğu ortamın özelliklerine bağlıdır. Basınç koşulları 1 atm civarında sabit tutulduğu sürece basınçtan etkilenmediği kabul edilmektedir. Fakat difüzyona uğradığı ortamdan etkilendiği için bir sabit olarak değil bir katsayı olarak belirtilmektedir.

1.4.2. Migrasyonda Denge Durumu

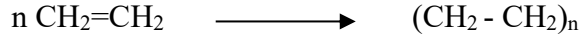
Ambalaj malzemesi ile gıda ya da gıda benzeri bir araya geldiğinde konsantrasyon farkına bağlı olarak bir süre sonra ambalaj malzemesindeki migrant konsantrasyonu düşmeye ve temas ettiği maddede migrant konsantrasyonu artmaya başlar. Bir süre daha geçtikten sonra ise konsantrasyonlar eşitlenmese de migrasyonun durduğu görülür. Yani gıda/ambalaj arasındaki temas yüzeyinde konsantrasyon değişimi sıfır olur. Migrasyon hızının eşitlendiği bu duruma denge hali adı verilir. Bu durumda $dC/dt=0$ dır (Helmroth ve ark., 2002).



Şekil 1.1 Ambalaj filminden gıdaya geçen migrantın zamana bağlı konsantrasyon değişimi ve denge durumu (Lee ve ark., 2008)

1.5. Polietilen Malzemeler

Hafif beyazımsı, dayanıklı, ısı ile yumuşatılabilen ve yarı geçirgen özellikte olan polietilen, etilenin polimerleşmeyi başlatan bir katalizör polimerleşmesi sonucu oluşur.



Piyasada yoğunluklarına göre üretilmiş polietilen türleri düşük yoğunluklu polietilen (AYPE=LDPE), lineer düşük yoğunluklu polietilen (LAYPE=LLDPE), orta yoğunluklu polietilen (OYPE=MDPE), ve yüksek yoğunluklu polietilen (YYPE=HDPE) şeklindedir. Bu türlerin hepsinde başlatıcı monomer etilendir. Ancak zincir şeklinde birbirlerine bağlanan etken monomerler farklı dallanma durumlarına göre farklı yoğunlukta polietilenlere dönüşebilmektedir. Dallanmanın en fazla olduğu tür düşük yoğunluklu polietilen olup ardından orta yoğunluklu polietilen sonra da yüksek yoğunluklu polietilen gelmektedir. Dallanmanın hemen hemen hiç olmadığı tür ise lineer özellikli polietilendir.

Makro moleküllerdeki dallanmanın uzun veya kısa oluşları polimerin fiziksel özelliklerini belirleyen en önemli etmendir. Dallanmanın azalması yoğunluğu, sertliği, mukavemeti ve erime yumuşama sıcaklığını arttırmaktadır. Aslında moleküllerdeki dallanma kristalinite ile ilişkili bir özelliktir. Dallanmanın az olduğu yapılarda daha fazla kristalinite gözlemlenmektedir. Kristalinite lineer özellikli polietilen ve yüksek yoğunluklu polietilende yüksektir.

Çizelge1.2 Düşük yoğunluklu polietilen ile yüksek yoğunluklu polietilenin bazı fiziksel özelliklerinin karşılaştırılması (Anonim, 2017c)

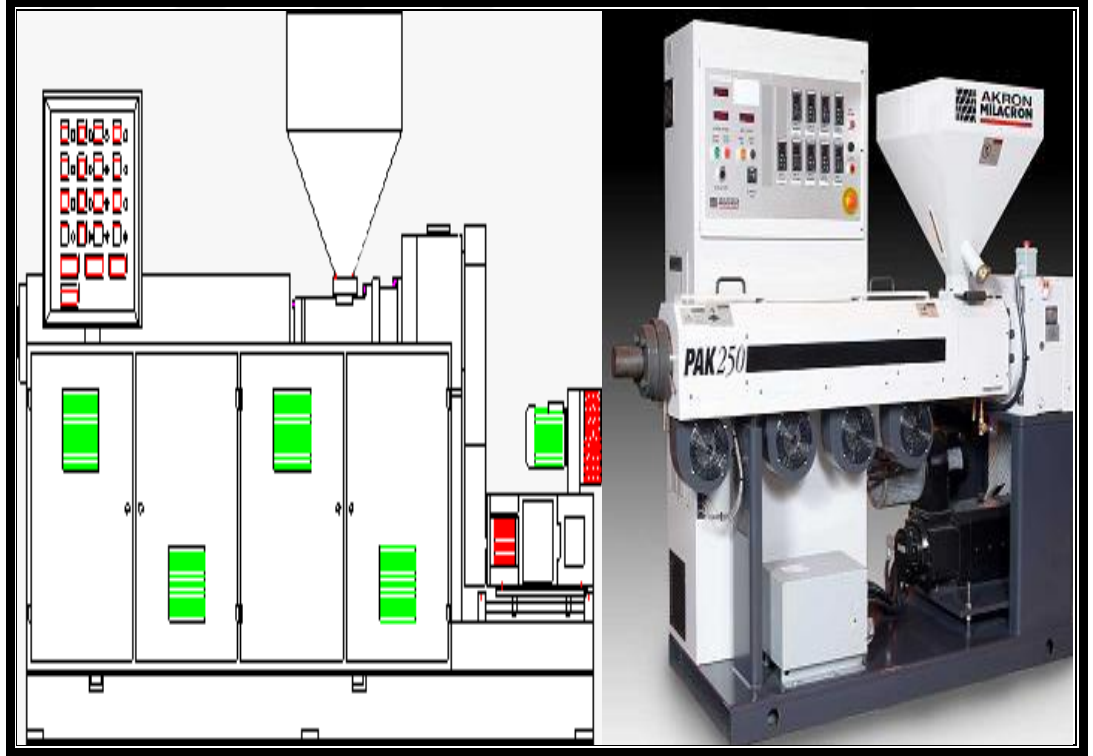
	LDPE	HDPE
Dallanma	Çok	Az
Kristalinite oranı	Düşük	Yüksek
Yoğunluk (g/cm ³)	0,92-0,93	0,94-0,96
Camsılaşma sıcaklığı (°C)	-120	-105
Ortalama molekül ağırlığı (kg/mol)	20-100	50-250

Kimyasal çalışmalarda polietilenle ilgili kullanılan en karakteristik özellik ortalama molekül ağırlığıdır. Ortalama molekül ağırlığı polimerlerde genellikle erime akış indeksi ile belirlenir. Erime akış indeksi ortalama molekül ağırlığıyla ters orantılı bir büyüklüktür. Yani yüksek molekül ağırlığı düşük bir erime akış indeksine eşdeğerdir.

Molekül ağırlığının artması malzemeye daha yüksek mukavemet, daha yüksek uzama değeri ve tokluk sağlar. Ancak bu durum yüksek viskoziteye sebep olacağından akışkanlığı arttırmak amaçlı olarak processing aid denilen bir yumuşatıcı katkı kullanılır.

1.6. Polietilen Film Ambalajlar

Tüm plastik film üretimleri gibi polietilen malzemelerin de film haline getirilebilmesi için ekstrüzyon işlemine tabi tutulması gerekir. Ekstrüzyon kabaca şekil vermek demektir ve ekstruder adı verilen makinelerde yapılmaktadır. Her polimer için ayrı üretim metotları mevcuttur.



Şekil 1.2 Tek vidalı bir ekstruder (Anonim, 2018f)

Ekstrüzyon işleminde granüller halindeki polimerler gerekli erime sıcaklığına getirilerek istenilen kalınlıkta şekillendirilebilmektedir. Üretilen film önce balon biçiminde dikey biçimde yukarı doğru yönlendirilmekte ve istenilen genişlik ve kalınlık ayarlandıktan sonra bobinlere sarılarak kullanıma hazır hale getirilmektedir (Anonim, 2017d).

Çizelge 1.3 Polietilen ambalaj filmlerinin kullanıldığı yerler

ÜRÜN	KALINLIK(μm)	İÇERİK
Laminasyonlu-laminasyonsuz bakliyat	20-200	AYPE-HDPE
Laminasyonlu-laminasyonsuz deterjan	20-200	AYPE-HDPE
Peçete-Kağıt havlu	20-150	AYPE-HDPE
Ekmek	30-40	AYPE
Tavuk Torbası	30-50	AYPE
Market poşetleri	20-150	AYPE-HDPE
Baharat	20-40	AYPE
Hijyenik ürünler	30-80	AYPE-HDPE
Karton,meyve suyu,süt kutu ambalajları	30-60	AYPE
Bisküvi-şekerleme	20-40	AYPE
Shrink	40-150	AYPE-HDPE-MDPE

Yukarıdaki tablodan da görüleceği üzere polietilen film ambalajları çoğunlukla gıda ürünlerinde kullanılmaktadır. Bu da polietilen ambalajlara olan ilgiyi arttırmakta ve konuyla ilgili teknolojik gelişmeler günden güne daha da ilerlemektedir.

1.7. Gıda ile Temasta Bulunan Materyallerin Yasal Limitleri

Avrupa Birliği düzenlemelerinde belirlenen yasal limitlere ilişkin taslak metne göre

- i) Gıda ile temasta bulunan materyaller insan sağlığını tehdit etmemelidir.
- ii) Gıda ile temasta bulunan materyaller gıdanın içeriğinde kimyasal bozulmalara yol açmamalıdır.
- iii) Gıda ile temasta bulunan materyaller gıdanın duyuşal özelliklerini bozmamalıdır.

İyi üretim uygulamalarına uygun olarak üretilmek zorunda olan gıda ile etkileşen materyaller (kağıt, karton, ahşap, tahta, cam, katkı maddeleri, mürekkep, tutkal ve

laklar...) Avrupa Birliği 1935/2004 düzenlemesinde listelenmiştir ancak hala spesifik limitlerin çoğu belirlenmemiştir.

Düşük yoğunluklu polietilen malzemelerde yaygın olarak kullanılan materyaller ve ilgili spesifik migrasyon limitleri tabloda verilmiştir (Barnes ve ark.,2007a).

Çizelge 1.4 Düşük yoğunluklu polietilen malzemelerde yaygın olarak kullanılan materyaller ve ilgili spesifik migrasyon limitleri (Barnes ve ark., 2007b)

Madde	Fonksiyonu	Spesifik Migrasyon Limitleri
4-metilpenten	Komonomer	0,05 mg/kg
1-büten	Komonomer	3 mg/kg
1-okten	Komonomer	15 mg/kg
Pentaeritritol tetrakis[3-(3,5-di- tersiyerbütül-4- hidroksifenil)propionat]	Antioksidan	6 mg/kg
Oktadesil-3-(3,5-di-tersiyer-bütül- 4-hidroksifenil)propionat	Antioksidan	
Erükamit, oleamit, stearamit	Slip (kaydırıcı)	1,2 mg/kg
N,N-bis(2-hidroksietil) alkil (C8- C18) amin	Antistatik	

Çizelge 1.5. Düşük yoğunluklu polietilen malzemelerde yaygın olarak kullanılan materyallerle ilgili Türk Gıda Kodeksi spesifik migrasyon limitleri

Madde No	Referans No	CAS No	İsim	Katkı Olarak Kullanım	Monomer Olarak kullanım	SML (mg/kg)
125	16950	0000074-85-1	Etilen	Hayır	Evet	
135	24010	0000075-56-9	Propilen oksit	Hayır	Evet	
222	13870	0000106-98-9	1-Büten	Hayır	Evet	
496	71680	0006683-19-8	Pentaeritritol tetrakis[3-(3,5-di- tersiyerbütül-4- hidroksifenil)propionat]	Evet	Hayır	
587	68400	0010094-45-8	Oktadesil Erükamit	Hayır	Evet	
433	68320	0002082-79-3	Oktadesil-3-(3,5-di- tersiyer-bütül-4- hidroksifenil)propionat	Evet	Hayır	6 mg/kg

1.8. Çalışmada Kullanılan Polimer Katkı Maddeleri ve Özellikleri

1.8.1. Erükamit

Kimyasal adları: Erükamit; Erucylamide; (Z)-Docos-13-enamide; Cis-13-Docosenamide

Moleküler Formülü: $C_{22}H_{43}NO$

Molekül Kütlesi : 337.592 g/mol

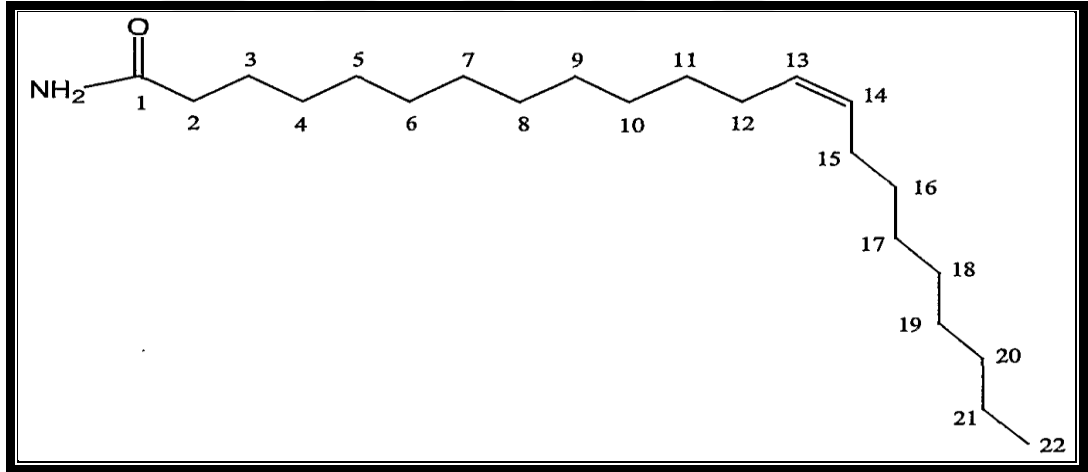
IUPAC adı : (Z)-Docos-13-enamide

CAS : 112-84-5

Erime noktası : 75-80 °C

Çözünürlük : İsoopropanol, aseton

İki Boyutlu yapı:



Şekil 1.3 Erükamitin molekül yapısı (Anonim, 2018e)

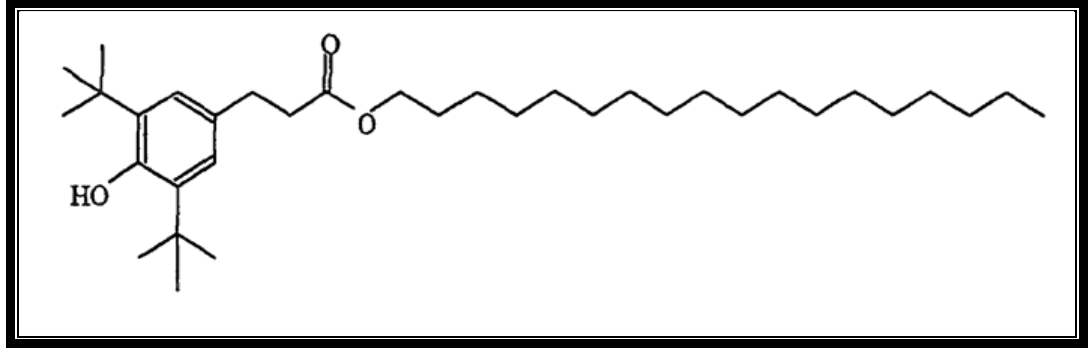
1.8.2. Irganox 1076

Kimyasal adları: Octadecyl 3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate; Octadecyl 3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propanoate; Irganox 1076; Antioxidant 1076

Moleküler Formülü: $C_{35}H_{62}O_3$

Molekül Kütlesi : 530.878 g/mol

İki boyutlu yapı :



Şekil 1.4 Irganox 1076'nın molekül yapısı

IUPAC adı : Octadecyl 3-(3,5-ditert-butyl-4-hydroxyphenyl)propanoate

CAS : 2082-79-3

Erime noktası : 50-55 °C

Çözünürlük : İsoopropanol (Anonim, 2018c)

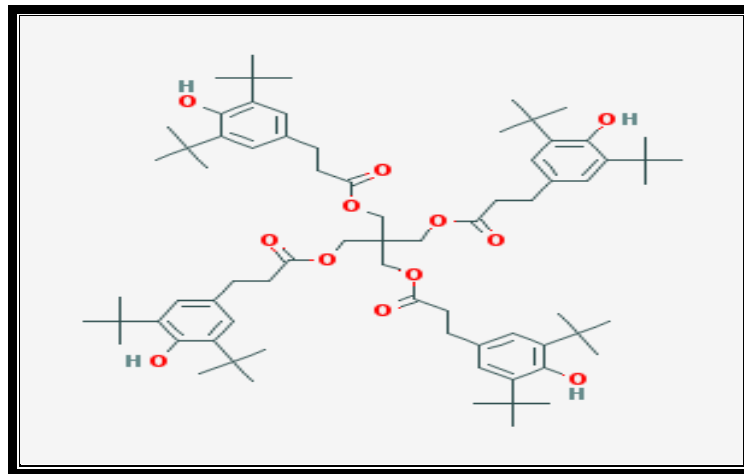
1.8.3. Irganox 1010

Kimyasal adları: 6683-19-8; Irganox 1010; Tetraalkofen BPE; Pentaerythritol tetrakis(3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate); Phenosane 23; Dovernox 10

Moleküler Formül: $C_{73}H_{108}O_{12}$

Molekül Kütlesi : 1177.655 g/mol

İki boyutlu yapı :



Şekil 1.5 Irganox 1010'un molekül yapısı

IUPAC adı : [3-[3-(3,5-ditert-butyl-4-hydroxyphenyl)propanoyloxy]-2,2-bis[3-(3,5-ditert-butyl-4-hydroxyphenyl)propanoyloxymethyl]propyl]3-(3,5-ditert-butyl-4-hydroxyphenyl)propanoate

CAS : 6683-19-8

Erime noktası : 110-125 °C

Çözünürlük : İzooktan, CCl₄ (Anonim, 2018d)



2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Dopico-Garcia ve ark. (2003) tarafından fenolik antioksidanların alçak yoğunluklu polietilenden gıda benzerlerine doğru olan spesifik migrasyonlarının seviyelerinin belirlenmesi amacıyla bir analitik çalışma yapılmıştır. Bu antioksidanların sıvı-sıvı ekstraksiyonu ile görüntülenme performansları arttırılmaya çalışılmıştır ve çalışma ters faz HPLC ile bağlı UV diyot dizinli dedektör kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Geliştirilen yöntem farklı ticari alçak yoğunluklu polietilen filmlerde spesifik migrasyon testleri için uygulanmıştır. Etanox 330 ve Irgafos 168 çok düşük miktarlarda belirlenmiştir ve çalışılan antioksidanlar (Etanox 330, BHA, BHT, Irganox 1010, Irganox 1076 ve Irgafos 168) mevzuattaki limit değerlerin altında bulunmuştur (Dopico ve ark., 2003).

Garde ve ark. (2010) polipropilende kullanılan Irganox 1076 ve Irgafos 168 antioksidanlarının farklı sıcaklık ve farklı kalınlıklarda farklı gıda benzerleriyle olan etkileşimlerini incelemişlerdir. Gıda benzeri olarak n-heptan ve % 95'lik etanol kullanmışlardır. Sıcaklık olarak 20-37 ve 60 °C, kalınlık olarak da 50-100 ve 200 µm polipropilenler kullanılmıştır. Çalışmada migrasyon dengeleri incelenmiş ve sonuçların Fick Kanununa tam olarak uyum sağladığı gözlenmiştir (Garde ve ark., 2010).

Dopico-Garcia ve ark. (2007) gıda ambalajı olarak yaygınca kullanılan polietilen, polipropilen ve polivinil klorürün antioksidan içeriklerini ve migrasyonlarını incelemişlerdir. Çalışmada, fenolik antioksidanlardan BHA, BHT, AO2240, AO425, Etanox 330, Irganox 1010 ve Irganox 1076 ile fosfit içerikli bir antioksidan olan Irgafos 168 ile iki ayrı bozunma ürünü olan fosfatlı bileşenleri incelenmiştir. Antioksidanlar poliolefinlerden mikrodalga enerjisi kullanılarak ekstrakte edilmiş ve içerikleri HPLC aracılığıyla saptanmıştır. İncelenen örneklerin genelinde Irganox 1010, Irganox 1076 ve Irgafos 168 tespit edilmiştir. Tespit edilen miktarlar mevzuatta izin verilen seviyelerden çok daha düşük bulunmuştur (Dopico ve ark., 2007).

Sanches ve ark. (2008) yaptıkları bir çalışmada, düşük yoğunluklu polietilen filminden (LDPE) 1,4-difenil-1,3-butadienin (DPBD) portakal suyu ve ketçap örneklerine migrasyonunu AB resmi gıda simülantlarıyla karşılaştırmışlardır. Portakal suyu ve ketçap örnekleri, migrasyon hücrelerine konularak katkılı plastik ile temas etmeleri sağlanmıştır. Örnekler farklı sıcaklık-zaman koşullarında bekletilmişlerdir. Elde edilen

sonuçlar DPBD'in portakal suyuna geçtiğini, ketçap ve sıvı gıda simlantları olarak kullanılan su ve % 3'lk asetik asite geçmediğini göstermiştir. Böylece, asetik asit ve suyun ketçap için uygun simlant olabileceği, fakat portakal suyu için uygun simulant olamayacağı ortaya konmuştur (Sanches ve ark., 2008).

Lu ve ark. yaptıkları bir araştırmada (2009), in'de sıkça kullanılan plastik kaplardan gıdalara geçen melamin miktarı incelenmiştir. Bu amaçla çeşitli marketlerden 37 adet örnek toplanmış ve HPLC aracılığıyla içerdikleri melamin miktarları saptanmıştır. Araştırmada simülasyon çözeltileri olarak AB migrasyon test koşullarının öngördüğü distile su, % 3'lk asetik asit, n-heksan ve % 15'lik etanol kullanılmıştır. 15 adet süt ürünü kabında ve 16 adet polipropilen kapta melamin tespit edilememiştir. Sadece incelenen 6 adet melamin reçine kabının cnde düşük seviyelerde melamin saptanmıştır (Lu ve ark., 2009).

Polat ve ark. (2017) eriyik çekme yöntemi ile hazırladıkları düşük yoğunluklu polietilen filmlerin morfolojik, mekanik ve bariyer özellikleri ile, migrasyon davranışları zerine Ag ve ZnO nanopartikül ilavesinin etkilerini incelemişlerdir. Nanopartikül konsantrasyonuna bağlı olarak filmlerin renklerinde değişme ve ışık geçirgenliklerinde azalma meydana geldiğini saptamışlardır. Nanopartiküllerin eklenmesi ile mekanik özellikler (yüzey gerilimi, gerilme mukavemeti gibi) kadar, oksijen ve su buharı iletim hızlarında da düşme saptanmıştır. ZnO nanopartiküller, Ag içeren nanopartiküllere kıyasla nanokompozit filmlerin yüzey gerilimini daha fazla azaltmıştır. İzooktan, etanol ve asetik asitle yapılan migrasyon testlerinde ise filmlerin çoğunda toplam migrasyon sınırı olan 10 mg dm⁻² değerinin aşılmadığı grlmştir. Ancak % 3 ve % 5 ZnO içeren polietilen filmlerin, asitli gıdaları temsil eden % 3'lk asetik asit içerisindeki migrasyon değerleri 15,93 ve 23,29 mg dm⁻² olarak bulunmuştur (Polat ve ark., 2017).

Al-Otoum ve ark. (2017) ise, özellikle Katar gibi sıcak iklim bölgelerinde marketlerde satışa sunulan PET şişelerden suya geçen antimon seviyelerinin farklı sıcaklıklardaki migrasyonu ile ilgili bir çalışma yürütmüşlerdir. Bu amaçla 66 farklı ithal ve yerli marka su incelemişlerdir. 24 C'de sulardaki Sb konsantrasyonları 0,168 - 2,263 g L⁻¹, 50 C'de ise 0,240 - 6,110 g L⁻¹ aralığında tespit edilmiştir. Elde ettikleri sonuçlar neticesinde, PET şişelerden suya antimon geçişinde sıcaklığın etkili olduğunu ileri sürmüşlerdir. 24 C'de suya geçen antimon miktarının WHO ve Katar standartlarına

uygun olduğunu, ancak 50 °C’de standart değerlerin (5 mg/L) üzerinde bir geçişin söz konusu olduğunu belirtmişlerdir (Al-Otoum ve ark., 2017).

Zhang ve ark. (2014) tarafından yapılan bir çalışmada, alçak yoğunluklu filmlerden sıvı gıda benzerlerine geçen flavonoid miktarları 16 hafta boyunca farklı sıcaklıklarda (0, 15, 30 °C) incelenmiştir. Flavonoidlerin migrasyon miktarları HPLC ile belirlenmiştir. Difüzyon ve partision katsayıları aktivasyon enerjisi ile birlikte 2. Fick kanunundan yararlanılarak hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar, flavonoid migrasyonlarında sıcaklık, zaman ve gıda benzerinin etkili olduğunu göstermiştir. Distile su, % 4’lük asetik asit ve % 30’luk etanol içindeki flavonoid difüzyonu için aktivasyon enerjisi değerleri sırasıyla 49,2 kJ mol⁻¹, 55.9 kJ mol⁻¹ ve 25,8 kJ mol⁻¹ olarak bulunmuştur. Bu çalışma, alçak yoğunluklu polietilen filmlerden gıda benzerlerine olan migrasyonun kolayca gerçekleşebileceğini göstermiştir (Zhang ve ark., 2014).

Carneado ve ark. (2015), polietilen teraftalat (PET) şişelerden maden sularına geçen antimon miktarının sıcaklık ve zamana bağlı değişimini 15 günlük kısa ve 220 günlük uzun süreli periyotlarda incelemişlerdir. Şeffaf, açık mavi ve koyu mavi renkli şişelerde bulunan maden sularının antimon içeriği HG-AFS ve HPLC-ICP-MS sistemleri aracılığıyla belirlenmiştir. 4 °C ve 20 °C’de antimon migrasyonunun etkin olmadığı ancak 40 °C’de antimon konsantrasyonlarında önemli bir artış olduğu ancak Avrupa Birliği tarafından yayımlanan maksimum limitin aşılmadığı (5,0 µg L⁻¹), 60 °C’de ise 30 günlük bir depolama süresinden sonra önemsenecek bir artışın olduğu belirlenmiştir (Carneado ve ark., 2015).

Garrido-Lopez ve ark. (2006), alev iyonlaşma dedektörlü gaz kromatografisi aracılığıyla polietilen filmlerde oleamid ve erükamid miktarlarını belirlemişlerdir. Tayin üzerine sıcaklığın, statik sürenin, siklohekzan konsantrasyonunun ve ekstraksiyon sayısının etkilerini incelemişlerdir. Optimum şartların 105 °C’de 16 dakika boyunca saf izopropanol ile ekstraksiyon (2 kez) neticesinde elde edildiğini belirtmişlerdir. Geri kazanım yüzdelерinin hem Oleamit hem de Erükamit için % 100 olduğunu ileri sürmüşlerdir (Garrido ve ark., 2006).

Galotto ve ark. (2011), yaygınca kullanılan bir antioksidan olan Irganox 1076’nın düşük yoğunluklu polietilen ambalajlardan farklı kalınlık ve farklı konsantrasyonlardaki migrasyonunu incelemişlerdir. Öncelikle, farklı kalınlıklarda (50-190 µm) polietilen filmler hazırlanmış ve içlerine farklı konsantrasyonlarda Irganox 1076 (1000-6000 mg

kg⁻¹) eklenmiştir. Daha sonra hazırlanan filmler 20 gün boyunca 40 °C’de yağlı (% 95’lik etil alkol) ve sulu (% 10’luk etil alkol) gıda benzerleri ile temas ettirilmiştir. En kalın filmler için difüzyon katsayısı $1.95 \cdot 10^{-13}$ ile $2.0 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ arasında, en ince filmlerde ise $1.0 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ olarak saptanmıştır (Galotto ve ark., 2011).

Beldi ve ark. (2012), plastiklerden çeşitli gıda (portakal suyu, süt, krema, tavuk göğsü, domuz eti, peynir, margarin, mayonez, çikolata, somon) ve gıda benzerlerine (% 95’lik etil alkol, izooktan, rektifiye yağ) geçen Irganox 1076 migrasyonunun süre ve sıcaklığa bağlılığını incelemişlerdir. Elde edilen sonuçlar yağ içeriği ve depolama süresi artışına bağlı olarak migrasyonun arttığını ortaya koymuştur. Ayrıca, çalışılan tüm sıcaklıklarda Irganox 1076 migrasyonu gıda benzerlerinde gıda maddelerine kıyasla çok daha yüksek bulunmuştur. Bu çalışma, migrasyon çalışmalarında gıda benzerleri ile çalışmanın çok daha sağlıklı olduğunu göstermiştir (Beldi ve ark., 2012).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan Kimyasallar

Deneyisel çalışmalar sırasında aşağıda isimleri verilen kimyasal maddeler kullanılmıştır. Analizlerin yapılması sırasında herhangi bir saflaştırma işlemi yapılmamıştır. Kimyasal maddelerin adı, molekül formülleri, satın alındıkları firma ve katalog numaraları aşağıda gösterilmiştir. Ayrıca analizlerde kullanılan tüm sarf malzemeler cam olarak temin edilmiştir.

<u>Kimyasal madde adı</u>	<u>Firma adı ve katalog numarası</u>
Erükamid $C_{22}H_{43}NO$	ALDRICH 28057-7
Octadecyl 3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate	ALDRICH 36707-9
Pentaerythritol tetrakis(3-(3,5-di-tert-butyl-4hydroxyphenyl)propionate)	ALDRICH 44178-3
İzooktan 2,2,4-trimetil pentan C_8H_{18}	ALDRICH 41478-6

3.2.1. Kullanılan Cihazlar

Analizlerde kullanılan cihazların isimleri ve özellikleri aşağıda verilmiştir.

<u>Cihazın adı</u>	<u>Özellikleri (Marka/Model)</u>
GC-MS	Shimadzu QP2010-Ultra model
Analitik terazi	Sartorius BL210S
Ultra saf su cihazı	New Human Power I model
Etüv	Nuve EC 160 E 02
Buzdolabı	CDE-M1102 W

3.2.Yöntem

3.2.1.Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması

- a) Irganox 1010 (Pentaeritritol tetrakis (3-(3,5-di-terciyer-bütül-4-hidroksifenil) propiyonat): 250 ppb, 500 ppb, 750 ppb, 1000 ppb ve 1250 ppb standart çözeltileri izooktanda hazırlandı.
- b) Irganox 1076 (Oktadesil 3-(3,5-di-terciyer-bütül-4-hidroksifenil)propiyonat): 250 ppb, 500 ppb, 750 ppb, 1000 ppb ve 1250 ppb standart çözeltileri izooktanda hazırlandı.
- c) Erükamit: 250 ppb, 500 ppb, 750 ppb, 1000 ppb ve 1250 ppb standart çözeltileri izooktanda hazırlandı.

3.2.2. Örneklerin Alınması

3.2.2.1. Gıda Örneklerinin Alınması

Hatay'daki farklı kuru bakliyat fabrikalarından kırmızı mercimek, kuru fasulye, barbunya, mısır, nohut, pirinç, bulgur ve yeşil mercimek olmak üzere 8 farklı bakliyat numuneleri henüz polimer ambalaja girmeden, bez çuvallar içerisinde, dolum öncesi aşamadayken alınmıştır.

3.2.2.2. Ambalaj Malzemeleri İçin Gerekli Katkı Formlarının Hazırlanması

İçerisinde belirlenen konsantrasyonda katkı bulunan filmlerin üretiminden önce granül halinde katkı formlarının hazırlanması gerekmektedir.

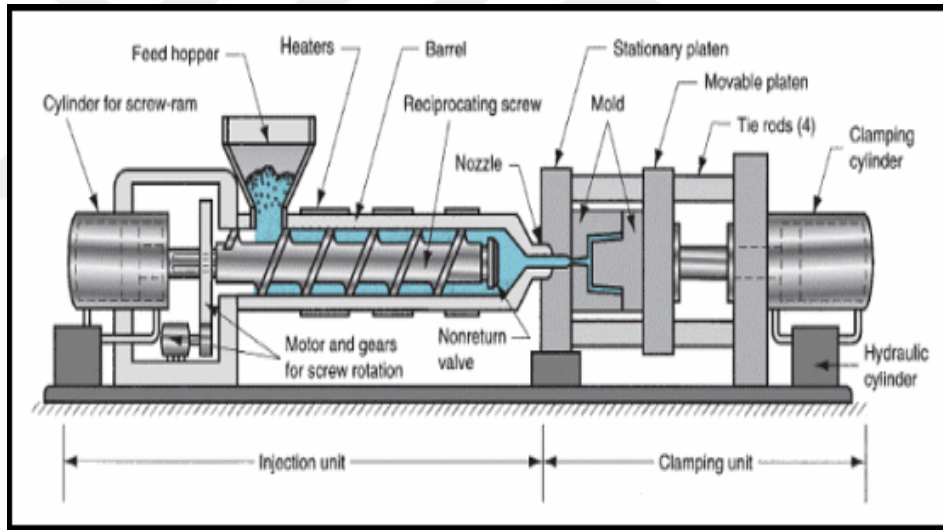
3.2.2.2.1. Erükamit Katkı formunun hazırlanması

Polietilen filmde istenen Erükamit konsantrasyonunu ayarlayabilmek için öncelikle ince toz halindeki Erükamit'in saf granule alçak yoğunluklu polietilenle homojen bir şekilde karıştırılıp eritilerek yeniden granule edilmesi gerekmektedir. Bunun için masterbatch üretim makinesi kullanılmıştır.

Deneyde kullanılmak üzere hazırlanacak Erükamit içerikli polietilen filmde uygun konsantrasyonlarda Erükamit katkıları % 10 Erükamit + % 90 polietilen (w/w) şeklinde hazırlanmıştır. Şekilde Erükamit, saf polietilen ve Erükamit içerikli katkı formları görülmektedir.



Şekil 3.1 Erükamit ve saf granüle polietilen (Anonim, 2018g)



Şekil 3.2 Masterbatch üretim makinesi (Anonim, 2018h)



Şekil 3.3 % 10 Erükamit + % 90 Polietilen (w/w) içerikli katkı formu (Anonim, 2018i)

3.2.2.2.2. Irganox 1010 Katkı Formunun Hazırlanması

Polietilen filmde istenen Irganox 1010 konsantrasyonunu ayarlayabilmek için öncelikle ince toz halindeki Irganox 1010'un saf granule alçak yoğunluklu polietilenle homojen bir şekilde karıştırılıp eritilerek yeniden granule edilmesi gerekmektedir. Bunun için masterbatch üretim makinesi kullanılmıştır.

Deneyde kullanılmak üzere hazırlanacak Irganox 1010 içerikli polietilen filmde uygun konsantrasyonlarda Irganox 1010 katkı formları % 10 Irganox 1010 + % 90 polietilen (w/w) şeklinde hazırlanmıştır.

3.2.2.2.3. Irganox 1076 Katkı Formunun Hazırlanması

Polietilen filmde istenen Irganox 1076 konsantrasyonunu ayarlayabilmek için öncelikle ince toz halindeki Irganox 1076'nın saf granule alçak yoğunluklu polietilenle homojen bir şekilde karıştırılıp eritilerek yeniden granule edilmesi gerekmektedir. Bunun için masterbatch üretim makinesi kullanılmıştır.

Deneyde kullanılmak üzere hazırlanacak Irganox 1076 içerikli polietilen filmde uygun konsantrasyonlarda Irganox 1076 katkı formları % 10 Irganox 1076 + % 90 polietilen (w/w) şeklinde hazırlanmıştır.

3.2.2.3. Katkı Formlarının ve Polietilen Granüllerin Film Haline Getirilmesi

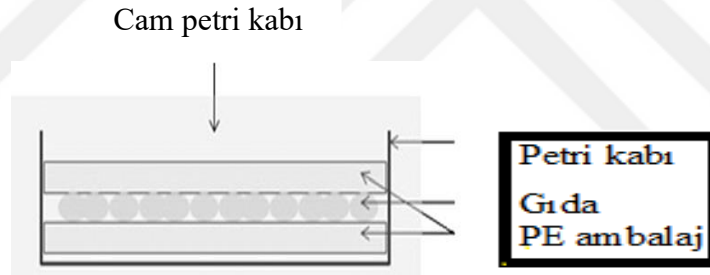
Granül biçiminde üretilen Katkı formları ve PETKİM'den alınan saf düşük yoğunluklu polietilen (H2-8 kodlu ürün) hammaddeleri ekstrüzyon makinesinde 60 ± 3 µm kalınlığında ve 30 cm eninde tek katlı boru olacak şekilde film haline getirilmiştir. Kalınlık ölçümü Mitutoyo marka mikronmetre ile ölçülmüştür. Gerekli görülmediği için ürüne korona işlemi uygulanmamıştır. Üretilen filmler 3 farklı konsantrasyonda hazırlanmıştır.

Çizelge 3.1 Üretilen polietilen numuneleri ve içerikleri

Erükamit İçerikli	PE Film	Irganox 1010 İçerikli PE Film	Irganox 1076 İçerikli PE Film
1000 ppm		1000 ppm	1000 ppm
3000 ppm		3000 ppm	3000 ppm
5000 ppm		5000 ppm	5000 ppm

3.2.2.4. Gıda-AYPE Etkileşimi İçin Gerekli Migrasyon Hücrelerinin Hazırlanması

Çalışmada kullanılacak olan 9 farklı kuru bakliyat ürününün (kırmızı mercimek, kuru fasulye, barbunya, mısır, nohut, pirinç, bulgur, yeşil mercimek ve bunların ağırlıkça eşit miktarlarından oluşan bakliyat karışımı) migrasyon etkileşimi için üretilen 9 farklı konsantrasyondaki PE film ile temas etmesi amacıyla aşağıdaki şekilde gösterilen migrasyon hücreleri kullanılmıştır.



Şekil 3.4 Migrasyon Temas hücresi

Petri kabının çapı 5 cm'dir. Petri kabının tabanını tamamen kaplayacak şekilde yerleştirilen polietilen numune kesitlerinin üzerine katı gıdalar yüzeyi mümkün olduğunca kaplayacak şekilde yerleştirilmiş ve üzerine yine aynı polietilen film numunesi kesiti konularak gıdaların temas ettiği yüzey artırılmıştır.

1000 ppm, 3000 ppm ve 5000 ppm olacak şekilde hazırlanan Irganox 1010, Irganox 1076 ve Erükamit- PE numuneleri 9 çeşit bakliyatla (kırmızı mercimek, kuru fasulye, barbunya, mısır, nohut, pirinç, bulgur, yeşil mercimek ve bunların ağırlıkça eşit miktarlarından oluşan bakliyat karışımı) önce 10 gün süre ile ortam sıcaklığında (25 °C de) bekletilmiştir. Ardından içlerinden seçilen 5 farklı bakliyat ürünü (mısır, nohut,

pirinç, bulgur, kuru fasulye), 1000 ppm ve 3000 ppm Irganox 1010, Irganox 1076 ve Erükamit- PE numuneleri ile +4 °C’de 10, 20 ve 30 gün bekletilmek suretiyle ayrı ayrı ekstrakte edilmiştir. Son olarak da seçilen 5 farklı bakliyat ürünü (mısır, nohut, pirinç, bulgur, kuru fasulye), 1000 ppm ve 3000 ppm Irganox 1010, Irganox 1076 ve Erükamit- PE numuneleri ile 25 °C da 20 gün ve 30 gün bekletilerek ayrı ayrı ekstrakte edilmiştir. Yapılan ekstraksiyon işlemi 20 ml izooktan ile katı-sıvı ekstraksiyonu şeklinde gerçekleştirilmiştir.

3.2.3. Kalibrasyon Doğrularının Oluşturulması

Erükamit, Irganox 1010 ve Irganox 1076’nın izooktandaki 250 ppb, 500 ppb, 750 ppb, 1000 ppb ve 1250 ppb konsantrasyonlarında standart çözeltileri hazırlanmıştır. Bu çözeltilerden yararlanılarak kalibrasyon doğruları oluşturulmuştur.

3.2.4. Gözlenebilme Sınırı ve Belirlenebilme Sınırının Belirlenmesi

Erükamit, Irganox 1010 ve Irganox 1076’nın 20’şer adet şahit numunelerine ait ölçümlerin standart sapmaları hesaplanarak LOD ve LOQ değerleri belirlenmiştir.

Gözlenebilme sınırı, analit sinyalinin geri plan görüntüden ayrılabilmesi için gereken en az analit miktarıdır. Bir dizi kör ölçümünün ortalamasının üç standart sapma fazlasıdır (Güngör, 2008). Diğer bir deyişle LOD, makul bir kararlılıkla ölçülebilen en düşük içeriktir. Tipik olarak S/N (sinyal/gürültü)’nün 3 katıdır. Gürültünün standart sapmasına dayanır (Anonim, 2015). Değişik şekillerde hesaplanabilmektedir.

- 1) Kör ölçümlerinin ortalaması ile kör ölçümlerinin standart sapmasının 3 katının toplamına eşittir.

$$LOD = X_{k\ddot{o}r} + 3 S_{k\ddot{o}r}$$

$X_{k\ddot{o}r}$ = ‘kör’ ölçümlerinin ortalaması

$S_{k\ddot{o}r}$ = ‘kör’ ölçümlerinin standart sapması

- 2) Kör ölçümlerinin standart sapmasının kalibrasyon doğrusunun eğimine oranının 3 katına eşittir.

$$LOD = \frac{k.S_{\text{şahit}}}{m} \quad k = \sim 3$$

$S_{\text{şahit}}$ = kör standart sapma

m = doğrunun eğimi

Belirlenebilme sınırı, analitin güvenilir bir şekilde doğru ölçümünün yapılabilmesi için gerekli en düşük miktardır. Uygun bir standart kullanılarak bulunabilir. Kalibrasyon eğrisinin en alt noktasıdır. Bir görüşe göre bir dizi kör ölçümünün ortalamasının on standart sapma fazlasıdır (Güngör, 2008).

$X_{\text{kör}} = \text{'kör' ölçümlerinin ortalaması}$

$S_{\text{kör}} = \text{'kör' ölçümlerinin standart sapması}$

$LOQ = X_{\text{kör}} + 10 S_{\text{kör}}$

$LOQ = \frac{k \cdot S_{\text{şahit}}}{m} \quad k = \sim 10$

3.2.5. Erükamit, Irganox 1010 ve Irganox 1076 Analizi

Petri kaplarında uygun süre ve sıcaklıklarda bekletilen bakliyat örneklerinin her biri 20 ml izooktan ile 5'er dakika süreyle etkin biçimde karıştırılarak katkı maddelerinin izooktana geçmesi sağlanmıştır. Ardından porselen filtre vasıtasıyla süzüntü bakliyat numunelerinden ayrılmış ve viallere aktarılmıştır. Daha sonra vialler analiz edilmek üzere GC-MS cihazına gönderilmiştir.

3.2.6. GC-MS Analizi

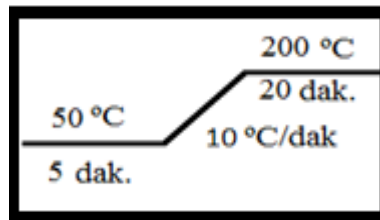
Viallerde bulunan örnekler aşağıdaki çalışma koşullarında GC-MS cihazına verilmiş ve Erükamit, Irganox 1010 ve Irganox 1076 konsantrasyonları belirlenmiştir.

Kolon: Carbowax 20M (30 m x 0.25 mm; 0.25 µm)

Akış hızı: 1.2 ml dak⁻¹

Basınç: 0.8 psi

Sıcaklık programı:

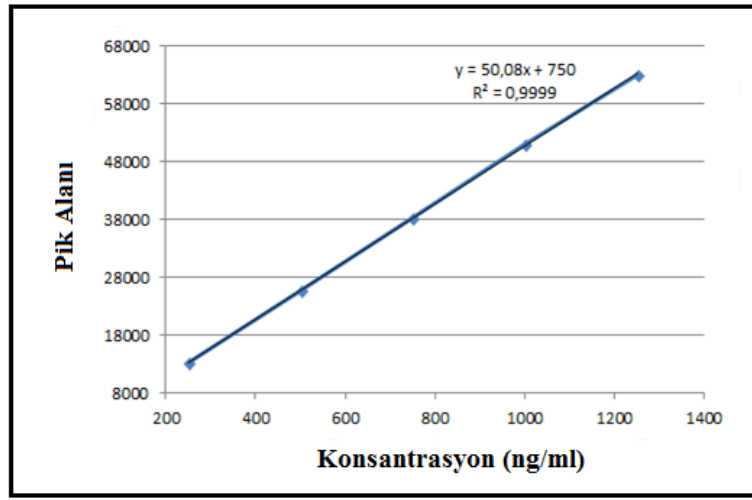


Şekil 3.5 GC-MS sıcaklık programı

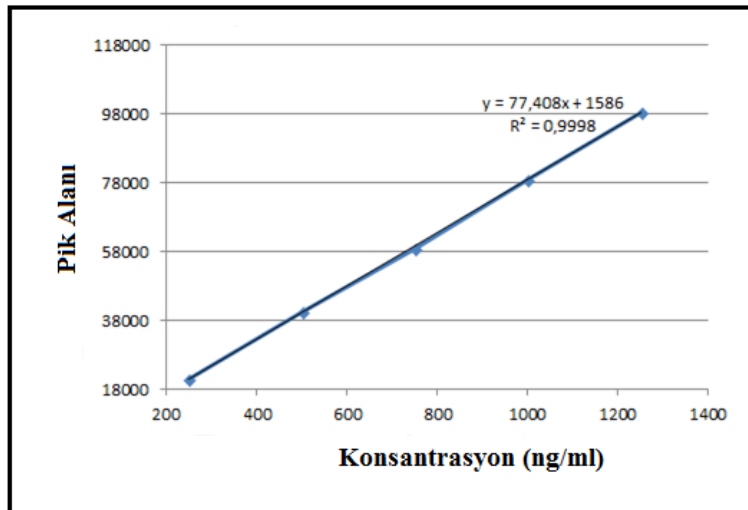
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1. GC-MS Cihazına ait Kalibrasyon Verileri

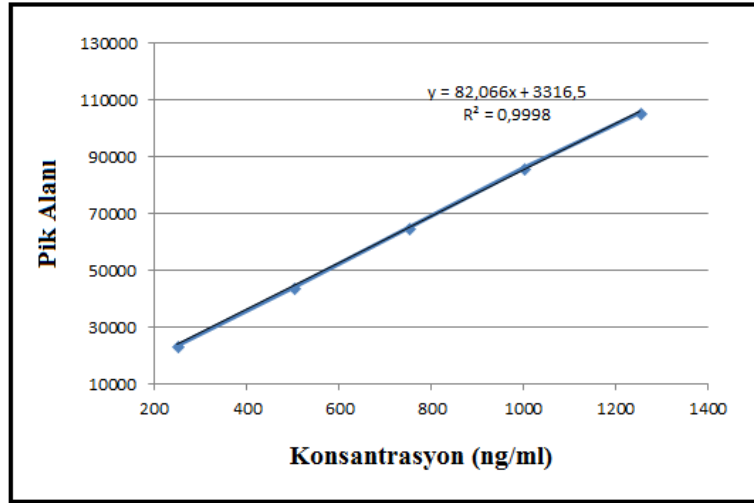
Erükamit, Irganox 1010 ve Irganox 1076 için elde edilen kalibrasyon doğruları Şekil 4.1 -4.3’de gösterilmiştir.



Şekil 4.1. Erükamit’e ait 250-1250 ng ml⁻¹ aralığındaki kalibrasyon doğrusu



Şekil 4.2. Irganox 1010’a ait 250-1250 ng ml⁻¹ aralığındaki kalibrasyon doğrusu



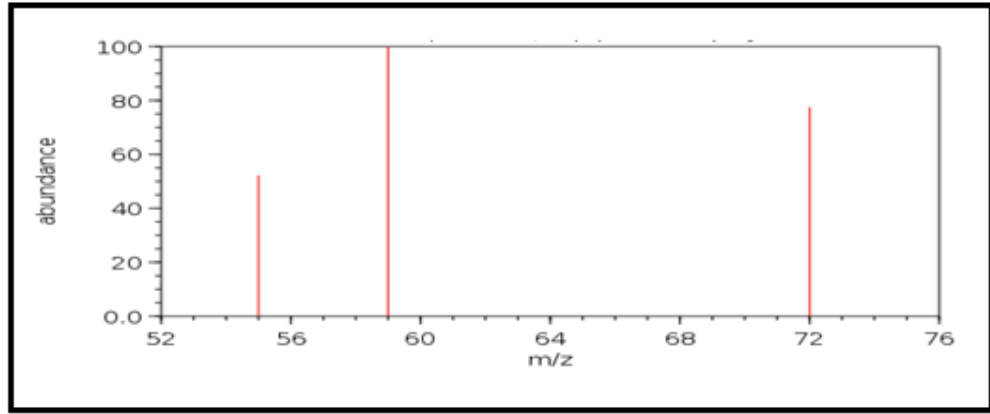
Şekil 4.3. Irganox 1076'ya ait 250-1250 ng ml⁻¹ aralığındaki kalibrasyon doğrusu

4.2.Gözlenebilme Sınırı, Belirlenebilme Sınırı, Erükamid, Irganox 1010 ve Irganox 1076 Piklerinin Belirlenmesi

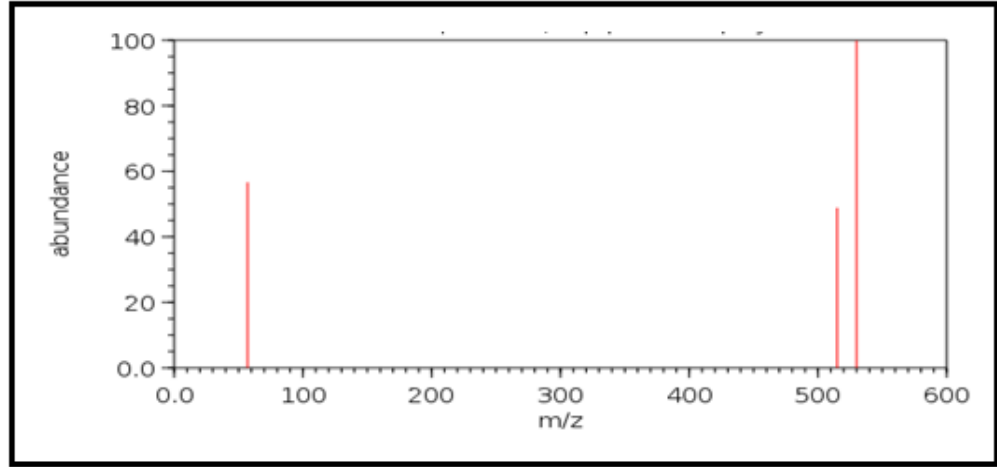
Erükamid, Irganox 1010 ve Irganox 1076 için hesaplanan LOD, LOQ değerleri, korelasyon katsayıları Çizelge 4.1'de gösterilmiştir. Her 3 bileşik için de hazırlanan standart çözeltiler GC-MS cihazına verilmiş ve materyal ve metot kısmında belirtilen şartlarda elde edilen sonuçlar Şekil 4.4'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Erükamid, Irganox 1010 ve Irganox 1076 için LOD, LOQ, R² ve Geri Kazanım Değerleri

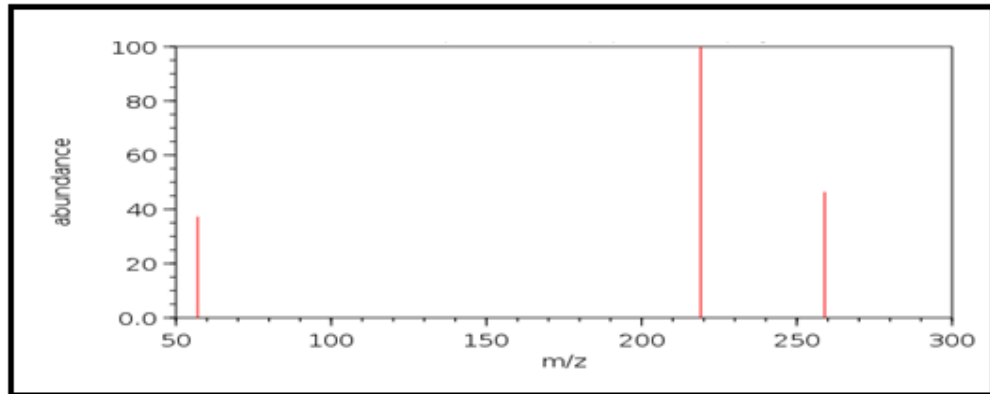
Bileşik Adı	Kor. Katsayısı (R ²)	LOD (ng/mL)	LOQ (ng/mL)	Geri Kazanım (%)
Erükamid	0.9999	15	49.5	97.3-102.6
Irganox 1010	0.9998	20	66	96.7-102.2
Irganox 1076	0.9998	40	132	98.7-105.4



Şekil 4.4. Erükamit'e ait GC-MS pikleri



Şekil 4.5. Irganox 1076'ya ait GC-MS pikleri



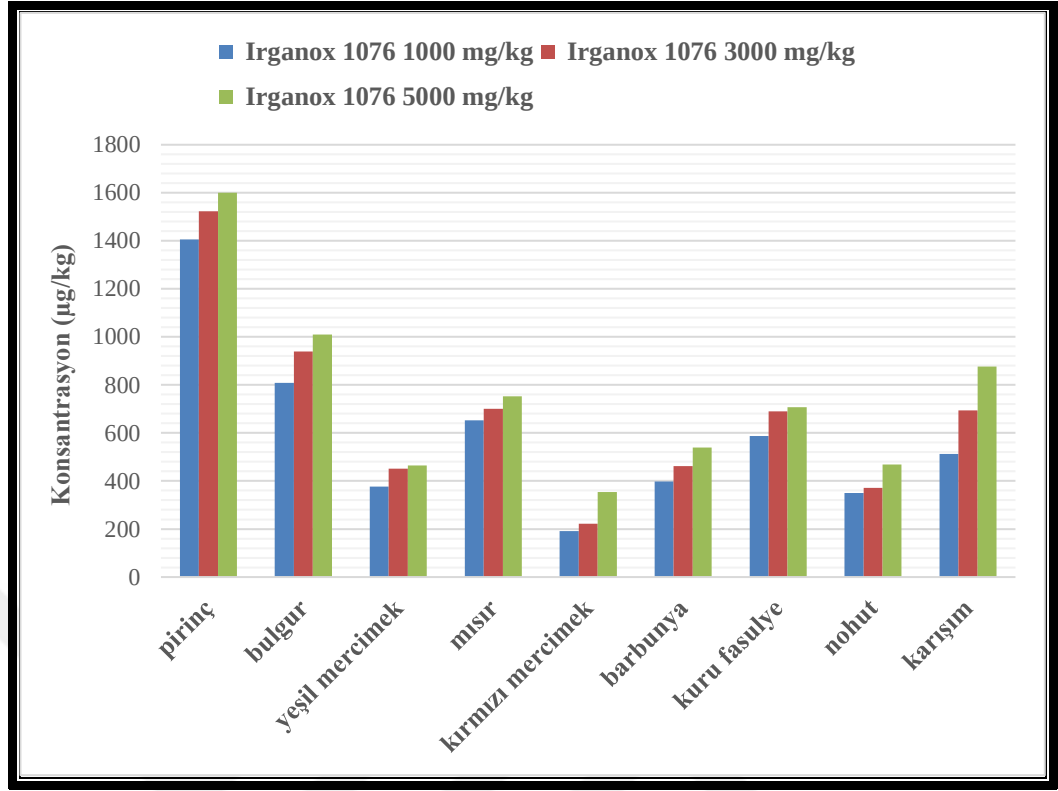
Şekil 4.6. Irganox 1010'a ait GC-MS pikleri

4.3. Bakliyalara Geçen Erükamit, Irganox 1010 ve Irganox 1076 Miktarları ile İlgili Tartışmalar

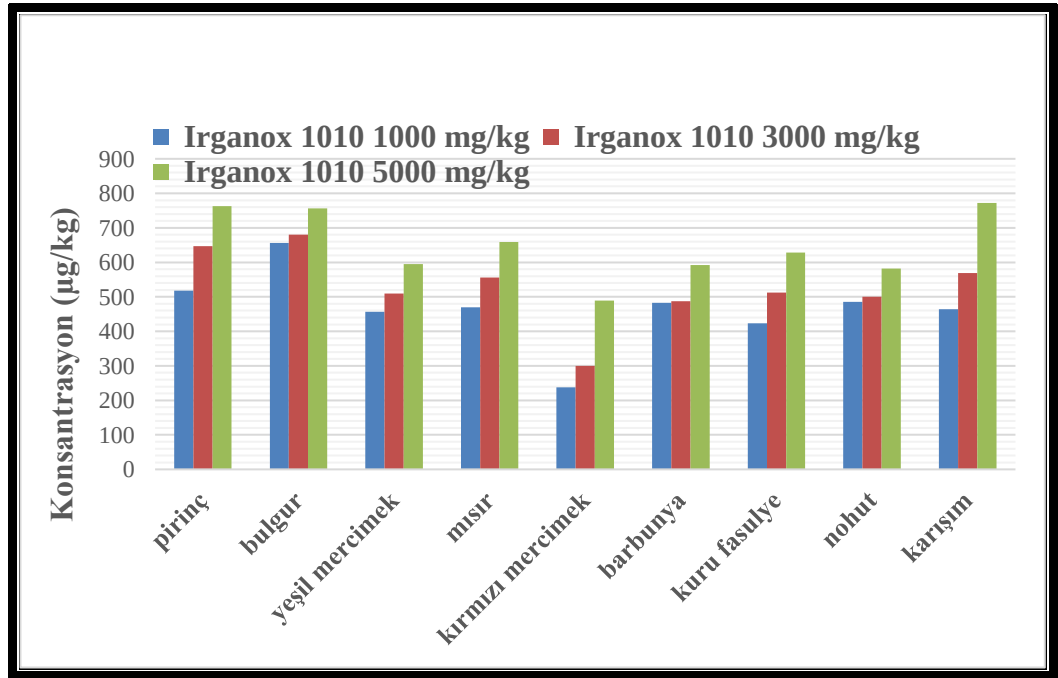
Irganox 1010, Irganox 1076 ve Erükamit'ten 1000 ppm, 3000 ppm ve 5000 ppm içerecek şekilde hazırlanan PE numuneleri ile 10 gün süre ile ortam sıcaklığında (25 °C) temas ettirilen bakliyalara geçen migrantların miktarları Çizelge 4.2'de verilmiştir.

Çizelge 4.2 AYPE numunelerinden 10 gün süre ile ortam sıcaklığında (25 °C) temas ettirilen bakliyalara geçen migrantların miktarları (n=3)

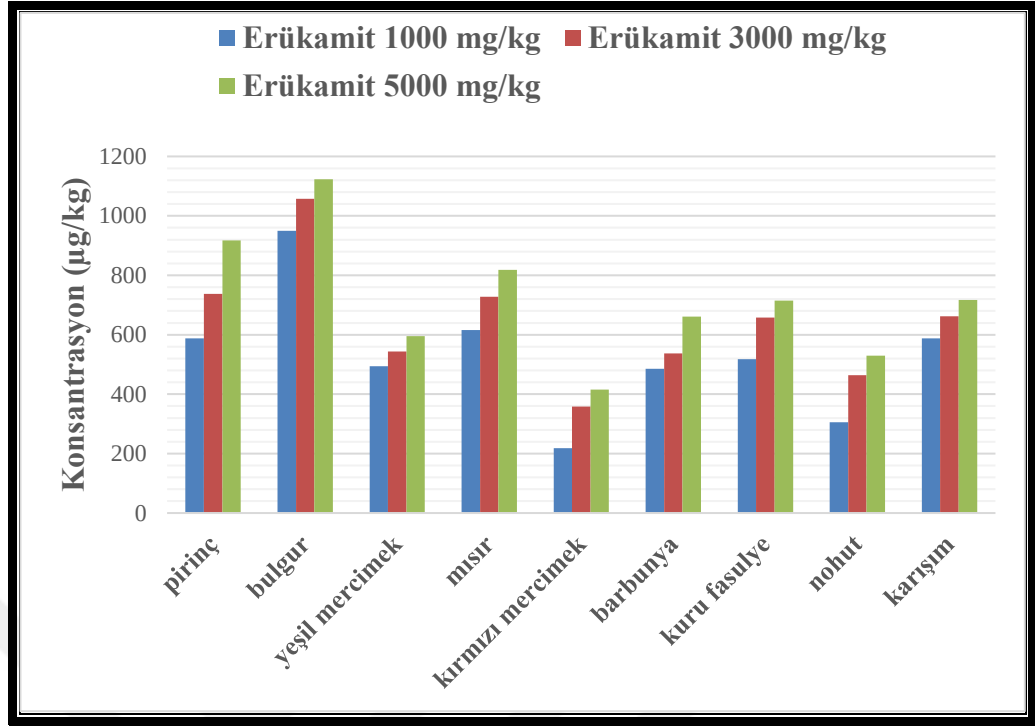
Örnek	Katkı Maddesi (mg/kg)	Irganox 1076 (µg/kg)	Irganox 1010 (µg/kg)	Erükamid (µg/kg)
Pirinç	1000	1405.52 ± 1.41	518.70 ± 0.54	588.47 ± 0.61
Pirinç	3000	1523.80 ± 1.12	647.64 ± 0.63	738.92 ± 0.69
Pirinç	5000	1600.70 ± 1.33	763.18 ± 0.57	917.60 ± 0.89
Bulgur	1000	808.26 ± 0.74	656.14 ± 0.62	950.26 ± 0.82
Bulgur	3000	939.09 ± 0.91	680.11 ± 0.77	1058.06 ± 1.31
Bulgur	5000	1010.02 ± 1.24	756.66 ± 0.61	1123.39 ± 1.05
Yeşil mercimek	1000	376.63 ± 0.51	457.25 ± 0.58	494.42 ± 0.63
Yeşil mercimek	3000	451.60 ± 0.54	510.79 ± 0.51	544.85 ± 0.54
Yeşil mercimek	5000	464.65 ± 0.49	595.70 ± 0.41	595.63 ± 0.59
Mısır	1000	652.75 ± 0.62	470.49 ± 0.69	616.86 ± 0.66
Mısır	3000	701.56 ± 0.61	556.32 ± 0.59	728.51 ± 0.56
Mısır	5000	752.20 ± 0.64	659.95 ± 0.46	818.40 ± 0.84
Kırmızı mercimek	1000	191.86 ± 0.28	238.22 ± 0.34	218.28 ± 0.31
Kırmızı mercimek	3000	222.00 ± 0.31	300.29 ± 0.41	358.72 ± 0.58
Kırmızı mercimek	5000	354.21 ± 0.54	489.70 ± 0.59	415.04 ± 0.51
Barbunya	1000	398.00 ± 0.48	483.69 ± 0.52	485.97 ± 0.45
Barbunya	3000	462.64 ± 0.51	487.49 ± 0.57	537.11 ± 0.37
Barbunya	5000	539.32 ± 0.64	592.79 ± 0.61	661.42 ± 0.67
Kuru fasulye	1000	587.16 ± 0.58	423.67 ± 0.48	518.28 ± 0.52
Kuru fasulye	3000	690.30 ± 0.60	512.20 ± 0.55	658.72 ± 0.60
Kuru fasulye	5000	707.93 ± 0.64	628.31 ± 0.67	715.04 ± 0.69
Nohut	1000	350.83 ± 0.46	485.37 ± 0.52	306.38 ± 0.81
Nohut	3000	371.72 ± 0.54	500.82 ± 0.47	464.83 ± 0.70
Nohut	5000	469.29 ± 0.52	582.36 ± 0.78	530.38 ± 0.79
Karışım	1000	512.00 ± 0.53	464.70 ± 0.56	588.19 ± 0.86
Karışım	3000	694.09 ± 0.58	569.65 ± 0.74	662.71 ± 0.60
Karışım	5000	876.68 ± 0.78	772.58 ± 0.69	717.03 ± 0.69



Şekil 4.7. 25 °C'de 10 gün süre ile Irganox 1076'dan Polietilen Numunelerine Geçen Migrant Miktarları



Şekil 4.8. 25 °C'de 10 gün süre ile Irganox 1010'dan Polietilen Numunelerine Geçen Migrant Miktarları



Şekil 4.9. 25 °C'de 10 gün süre ile Erükamit'ten Polietilen Numunelerine Geçen Migrant Miktarları

Çizelge 4.2'de verilen sonuçlara göre oda sıcaklığında 10 gün süre boyunca bakliyat numunelerine migre olan katkı maddelerinin miktarları, temas ettiği ilgili polietilen numunelerde bulunan katkı maddelerinin konsantrasyonlarıyla uyumlu biçimde artmaktadır. Katkı maddeleri polietilen numunelerine yalnızca 1000 ppm, 3000 ppm ve 5000 ppm miktarlarında katıldığından bakliyat örneklerinde yalnızca bu üç farklı konsantrasyondaki polietilen numunesinden migre olan katkı maddesi miktarları ölçülmüştür.

Sonuçlara bakıldığında bakliyatlara migre olan katkı maddelerinin miktarlarının bazı bakliyat ürünlerinde giderek azalan bir ivme ile arttığı görülmektedir. Irganox 1076 için pirinç, bulgur, yeşil mercimek ve kuru fasulyede; Irganox 1010 için yalnızca pirinçte; erükamit içinse bulgur, mısır, kuru fasulye, nohut ve karışım ürünlerinde azalan artışlar gözlenmiş, kalan diğer ürünlerde ise bunun aksine giderek artan bir geçiş söz konusu olmuştur. Bu açıdan değerlendirildiğinde kendi içinde en tutarlı sonuçlar Irganox 1010 ölçümlerinde gözlenmiş, pirinç dışındaki tüm bakliyalarda polietilen numunelerindeki katkı maddelerinin konsantrasyonlarının düzenli artışının yanında migre olan katkı maddelerinin artışı düzensiz olarak artan bir biçimde ortaya çıkmıştır. Bu da Irganox

1010 katkı maddesinin polietilen ürünlerin üretimi esnasında daha dikkatli ve kontrollü eklenmesi gerektiği biçiminde yorumlanabilir.

Bununla birlikte tabloya genel olarak bakıldığında, ortam koşullarında en yüksek migrasyonun pirince (Irganox 1076) ve bulgura (Irganox 1076 ve Erükamit) olduğu; en düşük migrasyonun ise kırmızı mercimek numunelerine (Irganox 1010, Irganox 1076 ve Erükamit) olduğu gözlenmektedir.

Katkı maddelerinin migrasyon miktarları kendi aralarında incelendiğinde ise, Irganox 1076'da en yüksek migrasyonun pirinçte, en düşük migrasyonun ise kırmızı mercimekte; Irganox 1010'da en yüksek migrasyonun bulgurda, en düşük migrasyonun ise yine kırmızı mercimekte; erükamidde en yüksek migrasyonun bulgurda, en düşük migrasyonun ise yine kırmızı mercimekte olduğu görülmektedir. Bu durum bakliyatların polietilenlerle temas ettikleri yüzey arttıkça migrasyonlarının da arttığını göstermektedir. Küçük taneli olduğu için daha fazla temas yüzeyine sahip olan pirinç ve bulgur tüm katkı maddeleri için yüksek migrasyonlara sahipken daha az temas yüzeyine sahip olan kırmızı mercimekte daha düşük seviyede migrasyon görülmesinin bundan kaynaklandığı düşünülmektedir.

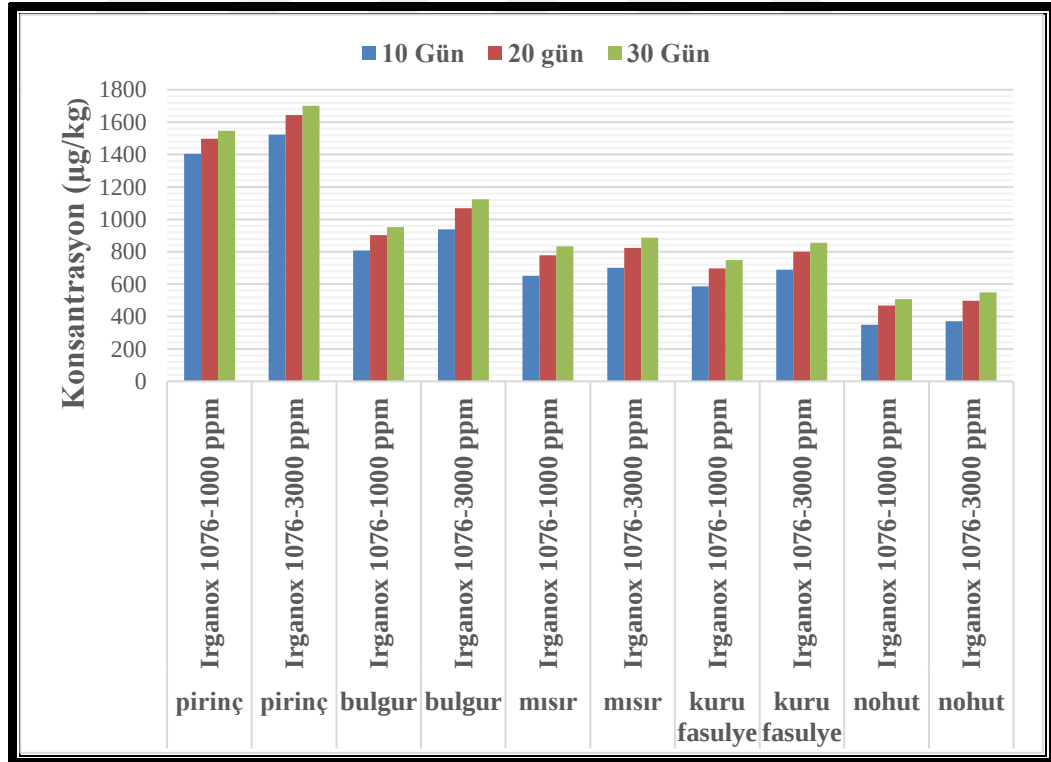
Ayrıca polietilen numunelerinde bulunan katkı maddelerinin konsantrasyonları arttıkça her bir ürün için migrasyon miktarları da artmıştır. Örneğin, Irganox 1076'nın en yüksek migrasyonunun görüldüğü pirinçte 5000 ppm'lik polietilen numunesinden 1600,70 ppb'lik bir geçiş söz konusu iken 1000 ppm'lik polietilen numunesinden 1405,52 ppb'lik bir geçiş söz konusu olmuştur. Polietilendeki katkı maddesi konsantrasyonu arttıkça bakliyata geçen migrant konsantrasyonları uyumlu bir şekilde artmıştır. Bu uyumluluk tüm bakliyat numuneleri için geçerlidir.

Çalışmanın bundan sonraki aşamalarında, en fazla migrant geçişinin olduğu pirinç, bulgur, mısır, kuru fasulye ve nohut örnekleri ile çalışılmış olup, farklı sıcaklık ve farklı sürelerin migrasyon üzerine etkileri incelenmiştir. Polietilen numuneler ile temas eden baklagillere geçen katkı maddesi miktarları karşılaştırıldığında, 1000 ppm ile 3000 ppm katkı maddesi içeren polietilen ambalajlarla temas eden baklagillere yüksek miktarlarda geçişlerin olduğu, ancak 3000 ppm ile 5000 ppm katkı maddesi içeren polietilen ambalajlar karşılaştırıldığında o kadar da büyük bir farkın olmadığı gözlenmiştir. Bu nedenle, çalışmanın bundan sonraki aşamalarında 5000 ppm katkı maddesi içeren polietilen ambalajlar incelenmemiştir.

Irganox 1076'dan 1000 ppm ve 3000 ppm içerecek şekilde hazırlanan PE numuneleri ile 10 gün, 20 gün ve 30 gün süre ile ortam sıcaklığında (25 °C) temas ettirilen bakliyatlara geçen migrantların miktarları Çizelge 4.3'de verilmiştir.

Çizelge 4.3. Irganox 1076-AYPE numuneleri ile 10 gün, 20 gün ve 30 gün süre ile ortam sıcaklığında (25 °C) temas ettirilen bakliyatlara geçen migrantların miktarları (n=3)

Örnek	Katkı Mad (mg/kg)	10. gün (µg/kg)	20. gün (µg/kg)	30. gün (µg/kg)
Pirinç	1000	1405.52 ± 1.19	1498.32 ± 1.10	1548.16 ± 1.10
Pirinç	3000	1523.80 ± 1.47	1644.83 ± 1.05	1702.20 ± 0.98
Bulgur	1000	808.26 ± 0.79	902.12 ± 0.77	953.30 ± 0.88
Bulgur	3000	939.09 ± 0.91	1068.20 ± 1.41	1125.60 ± 1.04
Mısır	1000	652.75 ± 0.66	778.52 ± 0.63	833.14 ± 0.78
Mısır	3000	701.56 ± 0.60	824.16 ± 0.78	886.98 ± 0.71
Kuru fasulye	1000	587.16 ± 0.51	698.16 ± 0.60	748.32 ± 0.62
Kuru fasulye	3000	690.30 ± 0.68	801.24 ± 0.71	856.13 ± 0.78
Nohut	1000	350.83 ± 0.55	467.63 ± 0.56	507.51 ± 0.53
Nohut	3000	371.72 ± 0.56	498.32 ± 0.46	549.85 ± 0.57



Şekil 4.10. Irganox 1076-AYPE Numuneleri ile 25 °C'de 10 Gün, 20 Gün ve 30 Günlük Sürelerde Gerçekleşen Migrasyon Miktarları

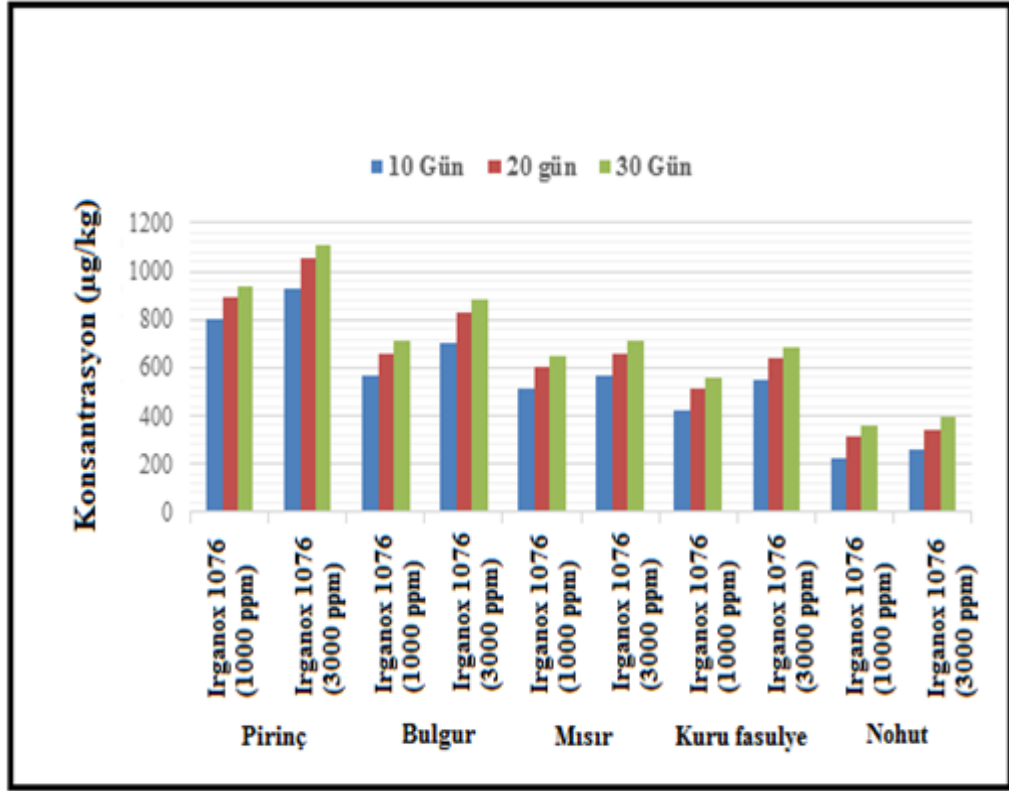
Çizelgede verilen sonuçlara göre aynı koşullarda 20 gün ve 30 gün bekletilen numunelerde temas süresinin artışıyla paralel olarak migrasyon miktarlarının arttığı görülmektedir. Ancak sonuçların detaylarına inilecek olursa 20. gün sonundaki migrasyonlar ile 10. gün sonundaki migrasyonlar arasında 93-129 ppb aralığında bir artış varken, 20. gün sonundaki migrasyonlar ile 30. gün sonundaki migrasyonlar arasında 40-62 ppb aralığında migrasyon artışları olmuştur. Bu da, migrasyonun temas süresi arttıkça migrasyon değerinin bir denge değerine doğru yaklaştığının bir göstergesidir.

Aynı çizelgeye göre en yüksek migrasyonların 30. gün sonunda 3000 ppm'lik Irganox 1076 numunesinden pirince doğru olduğu, en düşük geçişin ise 1000 ppm'lik Irganox 1076 numunesinden nohuta doğru gerçekleştiği gözlenmektedir. Bu sonuçlar, temas süresi, migrantın polietilendeki konsantrasyonu ve bakliyatlarla olan temas yüzeyinin büyüklüğü ile uyumluluk göstermektedir.

Irganox 1076'dan 1000 ppm ve 3000 ppm içerecek şekilde hazırlanan PE numuneleri ile 10 gün, 20 gün ve 30 gün süre ile +4 °C'de temas ettirilen bakliyalara geçen migrantların miktarları Çizelge 4.4'de verilmiştir.

Çizelge 4.4 Irganox 1076-AYPE numuneleri ile 10 gün, 20 gün ve 30 gün süre ile +4 °C'de temas ettirilen bakliyalara geçen migrantların miktarları (n=3)

Örnek	Katkı Madde-si (mg/kg)	10. gün (µg/kg)	20. gün (µg/kg)	30. gün (µg/kg)
Pirinç	1000	802.50 ± 0.78	890.48 ± 0.70	942.26 ± 0.81
Pirinç	3000	933.00 ± 0.83	1052.24 ± 1.05	1108.48 ± 1.05
Bulgur	1000	569.18 ± 0.66	659.54 ± 0.61	710.44 ± 0.65
Bulgur	3000	700.98 ± 0.82	826.52 ± 0.79	888.32 ± 0.79
Mısır	1000	514.36 ± 0.43	603.56 ± 0.60	652.16 ± 0.61
Mısır	3000	568.44 ± 0.31	658.80 ± 0.40	710.50 ± 0.69
Kuru fasulye	1000	426.19 ± 0.51	513.46 ± 0.56	561.85 ± 0.57
Kuru fasulye	3000	548.25 ± 0.67	638.66 ± 0.77	689.60 ± 0.81
Nohut	1000	222.34 ± 0.31	312.52 ± 0.51	363.48 ± 0.50
Nohut	3000	256.48 ± 0.37	344.15 ± 0.39	395.72 ± 0.44



Şekil 4.11. Irganox 1076-AYPE Numuneleri ile +4 °C'de 10 Gün, 20 Gün ve 30 Günlük Sürelerde Gerçekleşen Migrasyon Miktarları

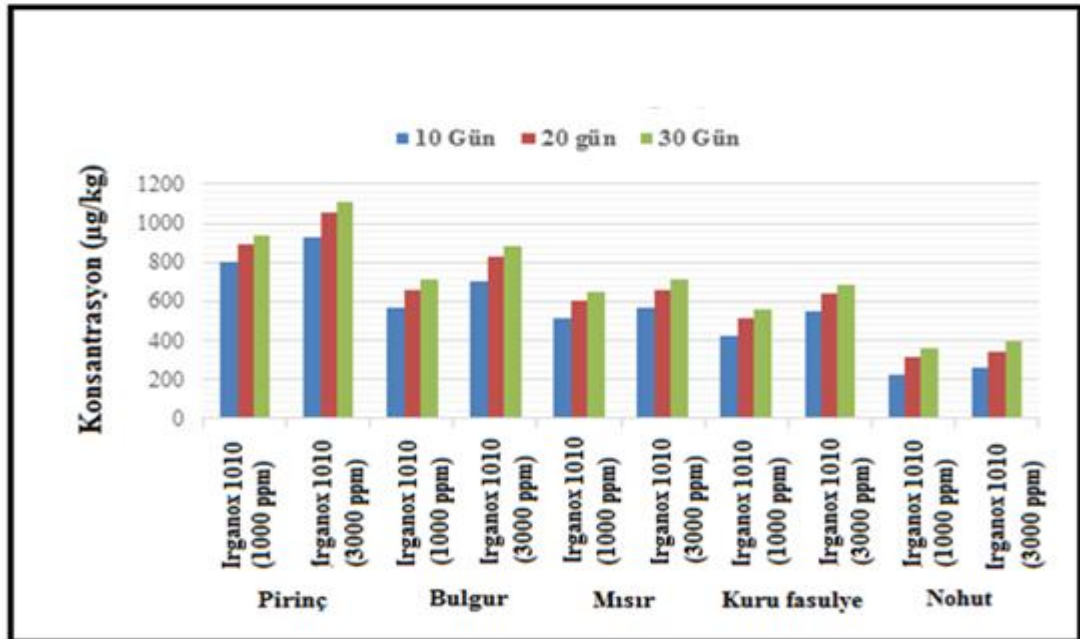
Çizelgede verilen sonuçlara göre, aynı koşullarda 10 gün, 20 gün ve 30 gün bekletilen numunelerde bekletilme süresinin artmasına paralel olarak migre olan katkı konsantrasyonlarının da arttığı gözlenmiştir. 10. gün ve 20. gün arasında 87-126 ppb'lik migrasyon artışı olurken, 20. gün ve 30. gün arasında da yine ortam koşullarında olduğu gibi yaklaşık 48-66 ppb'lik artışlar olmuştur. Bu durum sıcaklık azalışının Irganox 1076 için denge migrasyon değerine ulaşma süresi bakımından anlamlı bir değişikliğe neden olmadığı biçiminde yorumlanabilir. Bununla birlikte, +4 °C'de bekletilen bütün bakliyalarda migrasyonun, 25 °C'de bekletilenlere kıyasla daha düşük olduğu görülmektedir.

Aynı çizelgeye göre en yüksek migrasyonların 30. gün sonunda 3000 ppm'lik Irganox 1076 numunesinden pirince doğru olduğu, en düşük migrasyon değerinin ise 1000 ppm'lik Irganox 1076 numunesinden nohuta doğru gerçekleştiği gözlenmektedir. Bu sonuçlar temas süresi, migrantın polietilendeki konsantrasyonu ve bakliyatlarla olan temas yüzeyinin büyüklüğü ile uyumluluk göstermektedir.

Irganox 1010'dan 1000 ppm ve 3000 ppm içerecek şekilde hazırlanan PE numuneleri ile 10 gün, 20 gün ve 30 gün süre ile 25 °C'de temas ettirilen bakliyatlarla geçen migrantların miktarları Çizelge 4.5'de verilmiştir.

Çizelge 4.5 Irganox 1010-AYPE numuneleri ile 10 gün, 20 gün ve 30 gün süre ile 25 °C'de temas ettirilen bakliyatlarla geçen migrantların miktarları (n=3)

Örnek	Katkı Mad (mg/kg)	10. gün (µg/kg)	20. gün (µg/kg)	30. gün (µg/kg)
Pirinç	1000	518.70 ± 0.51	642.62 ± 0.61	693.44 ± 0.68
Pirinç	3000	647.64 ± 0.64	758.22 ± 0.69	800.50 ± 0.79
Bulgur	1000	656.14 ± 0.61	782.15 ± 0.57	827.58 ± 0.71
Bulgur	3000	680.11 ± 0.76	800.30 ± 0.78	848.12 ± 0.69
Mısır	1000	470.49 ± 0.54	590.35 ± 0.66	632.14 ± 0.59
Mısır	3000	556.32 ± 0.32	670.20 ± 0.24	710.22 ± 0.64
Kuru fasulye	1000	423.67 ± 0.21	544.20 ± 0.57	608.12 ± 0.57
Kuru fasulye	3000	512.20 ± 0.29	640.12 ± 0.44	700.26 ± 0.63
Nohut	1000	485.37 ± 0.82	600.18 ± 0.82	642.30 ± 0.21
Nohut	3000	560.82 ± 0.54	668.42 ± 0.61	712.10 ± 0.29



Şekil 4.12. Irganox 1010-AYPE Numuneleri ile 25 °C'de 10 Gün, 20 Gün ve 30 Günlük Sürelerde Gerçekleşen Migrasyon Miktarları

Çizelgede verilen sonuçlara göre aynı koşullarda 20 gün ve 30 gün bekletilen numunelerde temas süresinin artışına paralel olarak Irganox 1010 miktarlarının da arttığı gözlenmiştir.

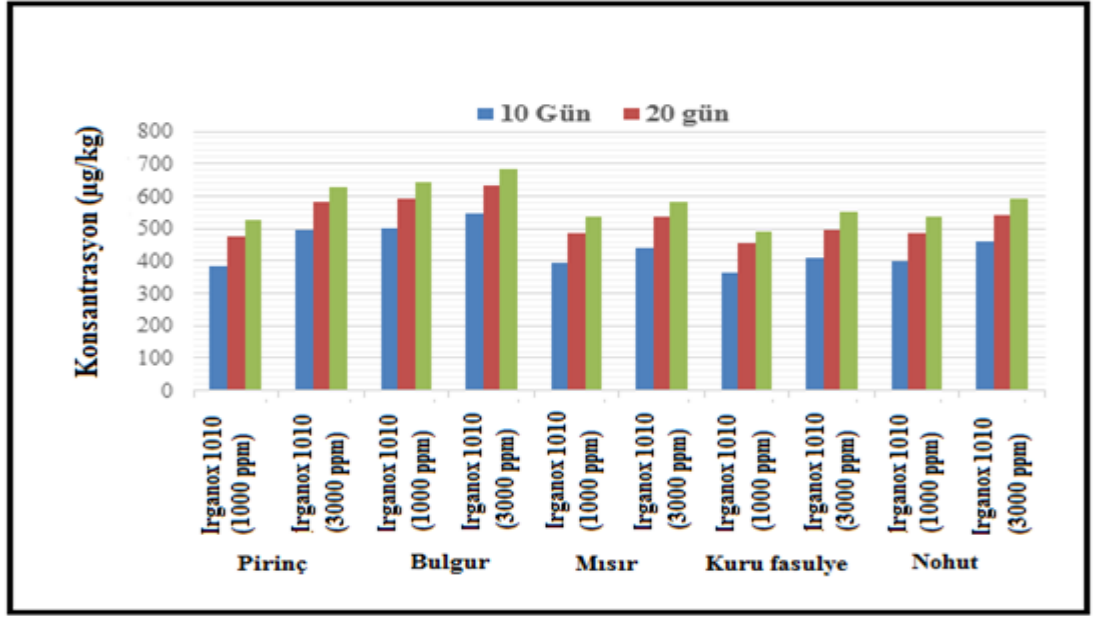
20. gün migrasyonları ile 10. gün migrasyonları arasında 108-126 ppb'lik migrasyon artışları gözlenirken, 30. gün migrasyonları ile 20. gün migrasyonları arasında 42-64 ppb'lik migrasyon artışları gözlenmiştir. Bu da Irganox 1010 için migrasyon temas süresinin artması ile migrasyon değerlerinin bir denge değerine yaklaştığını göstermektedir.

Aynı çizelgeye göre, en yüksek migrasyonların 30. gün sonunda 3000 ppm'lik Irganox 1010 numunesinden bulgura doğru olduğu, en düşük migrasyonun ise 1000 ppm'lik Irganox 1010 numunesinden kuru fasulyeye doğru gerçekleştiği gözlenmektedir. Bu sonuçlar da, Irganox 1076'daki sonuçlara benzer şekilde, temas süresi, migrantın polietilendeki konsantrasyonu ve bakliyatlarla olan temas yüzeyinin büyüklüğü ile uyumluluk göstermektedir.

Irganox 1010'dan 1000 ppm ve 3000 ppm içerecek şekilde hazırlanan PE numuneleri ile 10 gün, 20 gün ve 30 gün süre ile 0 °C'de temas ettirilen bakliyatlara geçen migrantların miktarları Çizelge 4.6'da verilmiştir.

Çizelge 4.6 Irganox 1010-AYPE numuneleri ile 10 gün, 20 gün ve 30 gün süre ile +4 °C'de temas ettirilen bakliyatlara geçen migrantların miktarları (n=3)

Örnek	Katkı Mad-desi (mg/kg)	10. gün (µg/kg)	20. gün (µg/kg)	30. gün (µg/kg)
Pirinç	1000	386.12 ± 0.71	477.22 ± 0.82	526.44 ± 0.64
Pirinç	3000	494.36 ± 0.52	582.14 ± 0.51	630.25 ± 0.69
Bulgur	1000	502.18 ± 0.66	592.46 ± 0.66	642.50 ± 0.40
Bulgur	3000	544.80 ± 0.49	634.35 ± 0.60	682.20 ± 0.43
Mısır	1000	395.42 ± 0.32	485.50 ± 0.72	535.62 ± 0.82
Mısır	3000	442.15 ± 0.47	535.17 ± 0.43	583.28 ± 0.76
Kuru fasulye	1000	364.58 ± 0.81	454.42 ± 0.54	491.96 ± 0.53
Kuru fasulye	3000	407.18 ± 0.53	498.30 ± 0.67	549.27 ± 0.59
Nohut	1000	398.22 ± 0.41	487.85 ± 0.59	536.40 ± 0.71
Nohut	3000	461.46 ± 0.61	542.13 ± 0.51	593.58 ± 0.78



Şekil 4.13. Irganox 1010-AYPE Numuneleri ile +4  C'de 10 Gün, 20 Gün ve 30 Günlük Sürelerde Gerçekleşen Migrasyon Miktarları

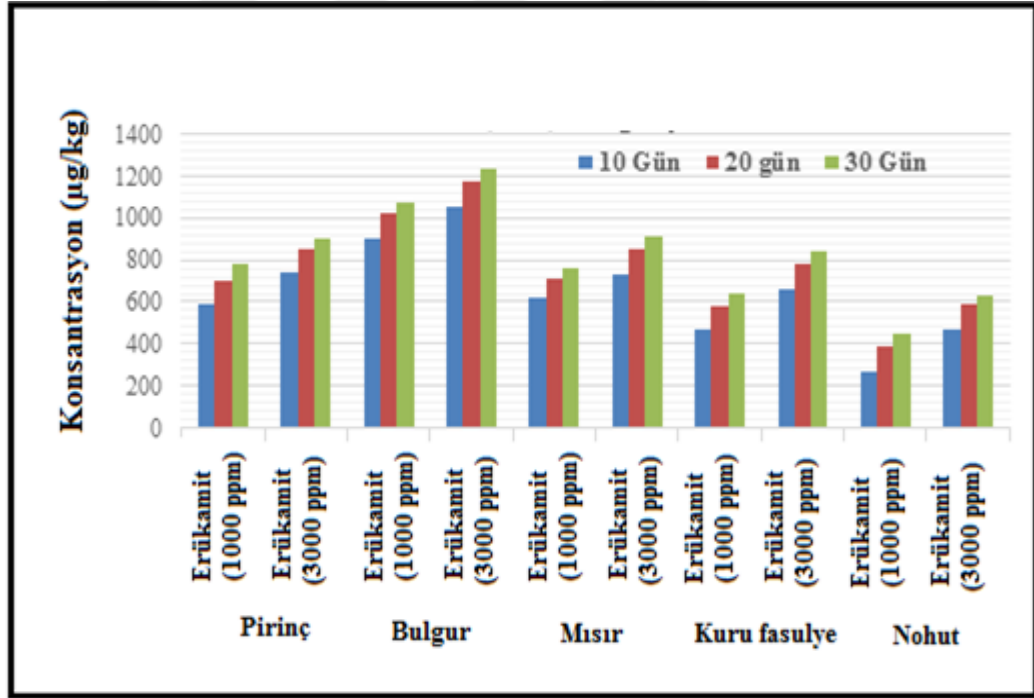
Çizelgede verilen sonuçlara göre aynı koşullarda 10 gün, 20 gün ve 30 gün bekletilen numunelerde bekletilme süresinin artmasına paralel olarak migre olan katkı maddesi konsantrasyonlarının da arttığı gözlenmiştir. Ancak, bu sıcaklıktaki tüm migrasyonlarda Irganox 1076'nın aksine Irganox 1010 için daha sınırlı denilebilecek bir azalma gözlenmiştir. 10. gün ve 20. gün arasında 81-93 ppb'lik migrasyon artışı olmuş, 20. gün ve 30. gün arasında da yine ortam koşullarında olduğu gibi yaklaşık 37-51 ppb'lik artışlar olmuştur. Bu durum sıcaklık azalışının Irganox 1010 için denge migrasyon değerine ulaşma süresi bakımından anlamlı denilebilecek bir değişikliğe neden olmadığı biçiminde yorumlanabilir.

Aynı  izelgeye göre en yüksek migrasyonların 30. gün sonunda 3000 ppm'lik Irganox 1010 numunesinden bulgura doğru olan migrasyonda ger ekleştđđi, en düşük migrasyonun ise 10.gün sonunda 1000 ppm'lik Irganox 1010 numunesinden kuru fasulyeye doğru olan migrasyonda ger ekleştđđi gözlenmektedir. Bu sonuçlar temas süresi, migrantın polietilendeki konsantrasyonu ve bakliyatlarla olan temas yüzeyinin büyüklüğü ile uyumluluk göstermektedir.

Erükamit'ten 1000 ppm ve 3000 ppm içerecek şekilde hazırlanan PE numuneleri ile 10 gün, 20 gün ve 30 gün süre ile 25  C'de temas ettirilen bakliyalara geçen migrantların miktarları  izelge 4.7'de verilmiştir.

Çizelge 4.7 Erükamit-AYPE numunelerinden 10 gün, 20 gün ve 30 gün süre ile 25 °C’de temas ettirilen bakliyatlarla geçen migrantların miktarları (n=3)

Örnek	Katkı Maddesi (mg/kg)	10. gün (µg/kg)	20. gün (µg/kg)	30. gün (µg/kg)
Pirinç	1000	588.47 ± 0.61	702.25 ± 0.63	778.48 ± 0.65
Pirinç	3000	738.92 ± 0.68	850.62 ± 0.71	900.60 ± 0.76
Bulgur	1000	906.48 ± 0.81	1025.20 ± 1.04	1074.28 ± 1.04
Bulgur	3000	1058.06 ± 1.01	1172.16 ± 1.07	1234.45 ± 1.01
Mısır	1000	616.86 ± 0.67	708.05 ± 0.67	762.30 ± 0.77
Mısır	3000	728.51 ± 0.47	852.10 ± 0.76	917.48 ± 0.72
Kuru fasulye	1000	468.20 ± 0.63	578.44 ± 0.64	637.86 ± 0.69
Kuru fasulye	3000	658.72 ± 0.74	780.52 ± 0.41	846.52 ± 0.74
Nohut	1000	272.50 ± 0.45	390.58 ± 0.50	452.25 ± 0.53
Nohut	3000	464.83 ± 0.50	588.80 ± 0.66	626.58 ± 0.61



Şekil 4.14. Erükamit-AYPE Numuneleri ile 25 °C'de 10 Gün, 20 Gün ve 30 Günlük Sürelerde Gerçekleşen Migrasyon Miktarları

Çizelgede verilen sonuçlara göre aynı koşullarda 10 gün, 20 gün ve 30 gün bekletilen numunelerde tıpkı Irganox 1076 ve Irganox 1010’da olduğu gibi bekletilme süresinin artmasına paralel olarak migre olan Erükamit konsantrasyonlarının arttığı

gözlenmiştir.

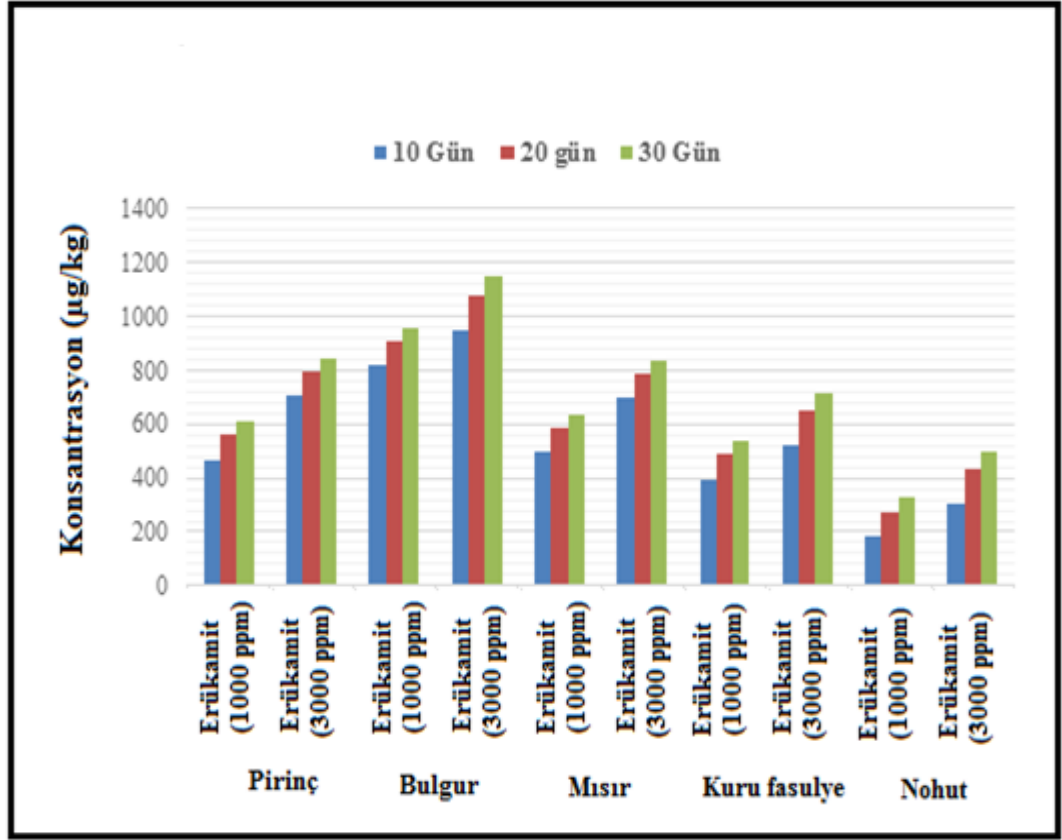
Detaylı incelenecek olursa 10.gün migrasyonları ile 20.gün migrasyonları arasında 92-124 ppb'lik migrasyon artışları varken 20.gün migrasyonları ile 30.gün migrasyonları arasında 38-76 ppb'lik migrasyon artışları mevcuttur. Bu sonuçlar, migrasyon temas süresinin artması ile migrasyon değerlerinin bir denge değerine yaklaştığını göstermektedir.

Aynı çizelgeye göre en yüksek migrasyonların 30. gün sonunda 3000 ppm'lik Erükamit numunesinden bulgura doğru gerçekleştiği, en düşük migrasyonun ise 10.gün sonunda 1000 ppm'lik Erükamit numunesinden nohuta doğru gerçekleştiği gözlenmektedir. Bu sonuçlar tıpkı Irganox 1010 ve Irganox 1076'da olduğu gibi temas süresi, migrantın polietilendeki konsantrasyonu ve bakliyatlarla olan temas yüzeyinin büyüklüğü ile uyumludur.

Erükamit'ten 1000 ppm ve 3000 ppm içerecek şekilde hazırlanan PE numuneleri ile 10 gün, 20 gün ve 30 gün süre ile +4 °C'de temas ettirilen bakliyalara geçen migrantların miktarları Çizelge 4.8'de verilmiştir.

Çizelge 4.8 Erükamit-AYPE numunelerinden 10 gün, 20 gün ve 30 gün süre ile +4 °C'de temas ettirilen bakliyalara geçen migrantların miktarları (n=3)

Örnek	Katkı Maddesi (mg/kg)	10.gün (µg/kg)	20. gün (µg/kg)	30. gün (µg/kg)
Pirinç	1000	469.22 ± 0.56	560.05 ± 0.61	612.10 ± 0.68
Pirinç	3000	706.42 ± 0.64	795.28 ± 0.66	845.00 ± 0.75
Bulgur	1000	818.60 ± 0.77	908.57 ± 0.81	958.50 ± 0.87
Bulgur	3000	950.26 ± 0.86	1080.28 ± 1.05	1148.12 ± 1.09
Mısır	1000	498.44 ± 0.51	587.48 ± 0.63	638.12 ± 0.61
Mısır	3000	698.45 ± 0.63	785.76 ± 0.69	839.42 ± 0.76
Kuru fasulye	1000	397.58 ± 0.55	487.88 ± 0.59	536.90 ± 0.54
Kuru fasulye	3000	518.28 ± 0.45	650.30 ± 0.61	714.32 ± 0.66
Nohut	1000	185.45 ± 0.36	275.05 ± 0.35	325.00 ± 0.41
Nohut	3000	306.38 ± 0.41	436.40 ± 0.54	498.15 ± 0.59



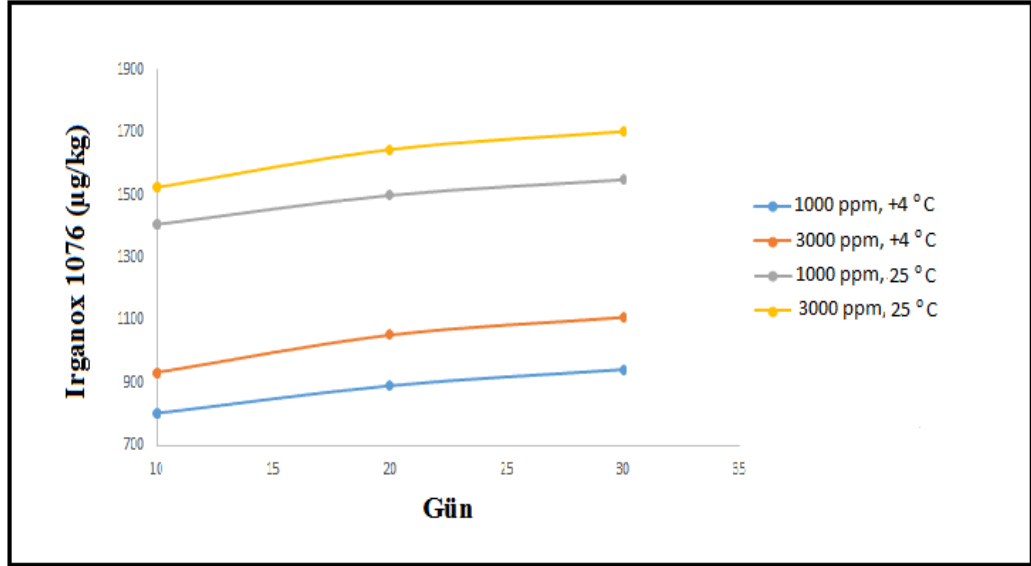
Şekil 4.15. Erükamit-AYPE Numuneleri ile +4 °C'de 10 Gün, 20 Gün ve 30 Günlük Sürelerde Gerçekleşen Migrasyon Miktarları

Çizelgede verilen sonuçlara göre aynı koşullarda 10 gün, 20 gün ve 30 gün bekletilen numunelerde bekletilme süresinin artmasına paralel olarak migre olan katkı konsantrasyonlarının arttığı gözlenmiştir. Bu sıcaklıktaki tüm migrasyonlarda Irganox 1076'nın aksine Erükamit için daha sınırlı denilebilecek bir azalma gözlenmiştir. 10. gün ve 20. gün arasında 80-132 ppb'lik migrasyon artışı olmuş, 20. gün ve 30. gün arasında da yaklaşık 49-68 ppb'lik artışlar olmuştur. Bu durum sıcaklık azalışının Erükamit için denge migrasyon değerine ulaşma süresi bakımından anlamlı denilebilecek bir değişikliğe neden olmadığı biçiminde yorumlanmıştır.

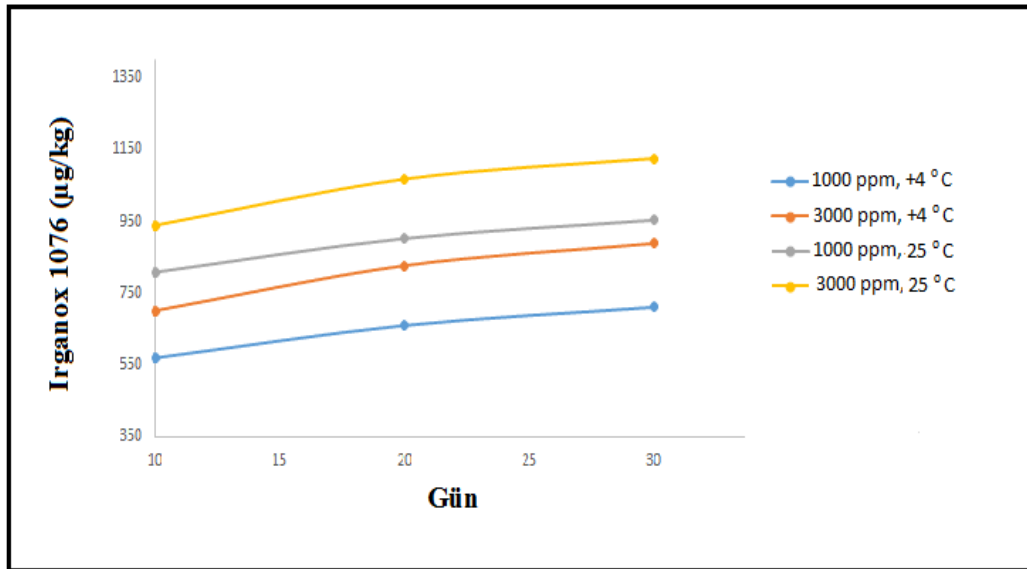
Aynı çizelgeye göre en yüksek migrasyonların 30. gün sonunda 3000 ppm'lik Erükamit numunesinden bulgura doğru gerçekleştiği, en düşük migrasyonun ise 10.gün sonunda 1000 ppm'lik Erükamit numunesinden nohuta doğru gerçekleştiği gözlenmektedir. Bu sonuçlar temas süresi, migrantın polietilendeki konsantrasyonu ve bakliyatlarla olan temas yüzeyinin büyüklüğü ile uyumluluk göstermektedir.

Çalışmada incelenen bakliyatların farklı sıcaklık ve sürelerde farklı katkı

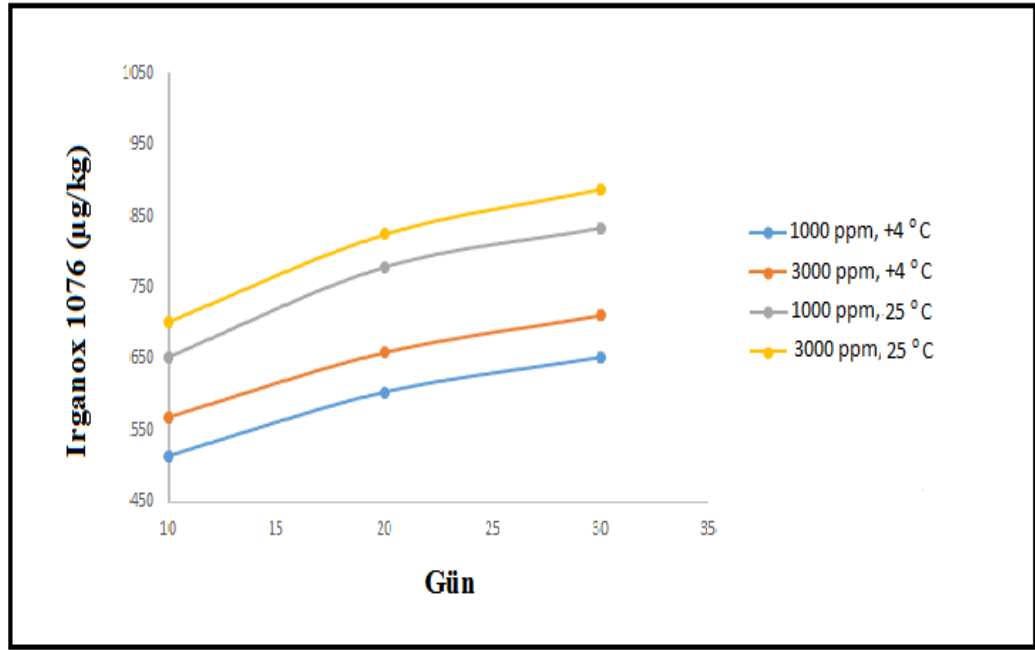
maddelerinin farklı konsantrasyonlarını daha net görebilmek amacıyla aşağıda bulunan grafikler çizilmiştir.



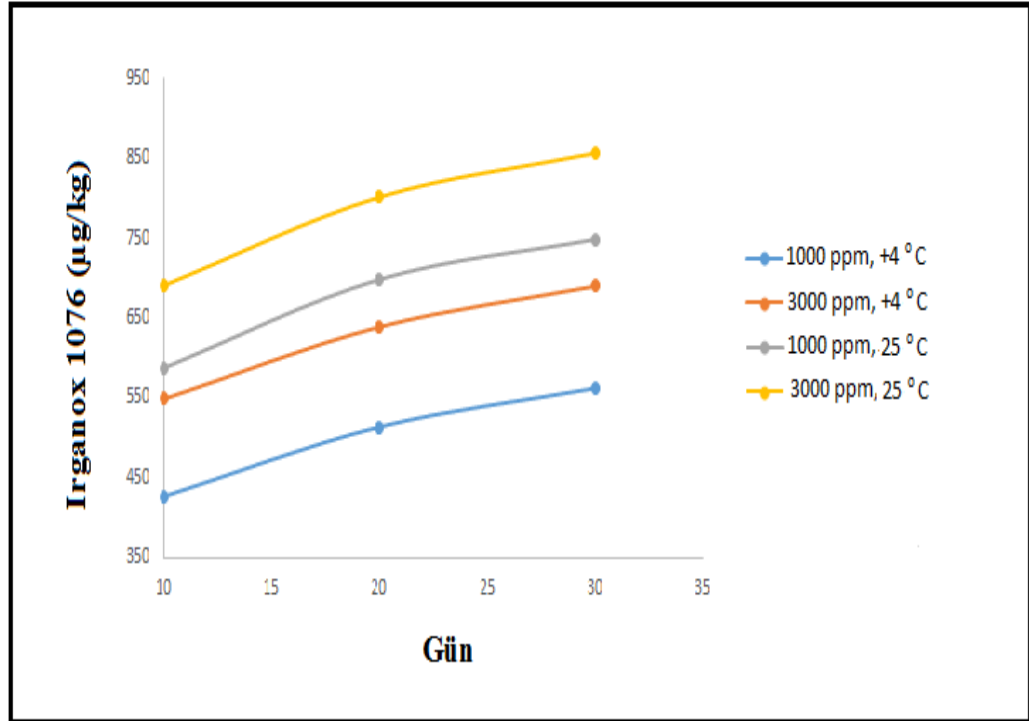
Şekil 4.16. Irganox 1076'nın Pirinç Numunelerine Olan Geçişleri



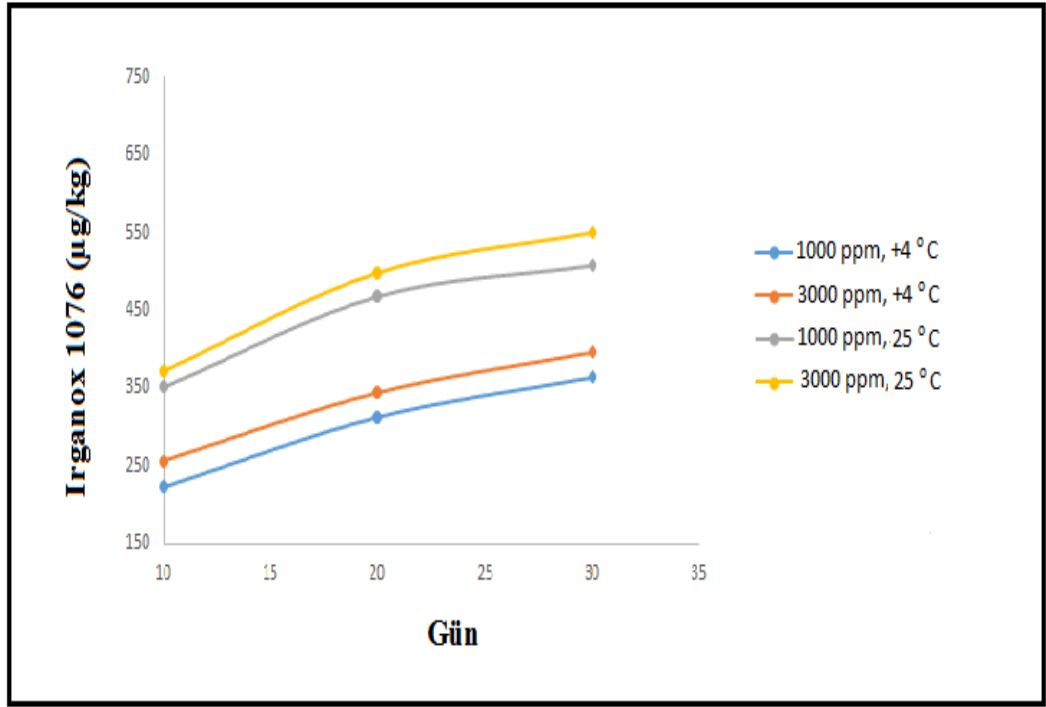
Şekil 4.17. Irganox 1076'nın Bulgur Numunelerine Olan Geçişleri



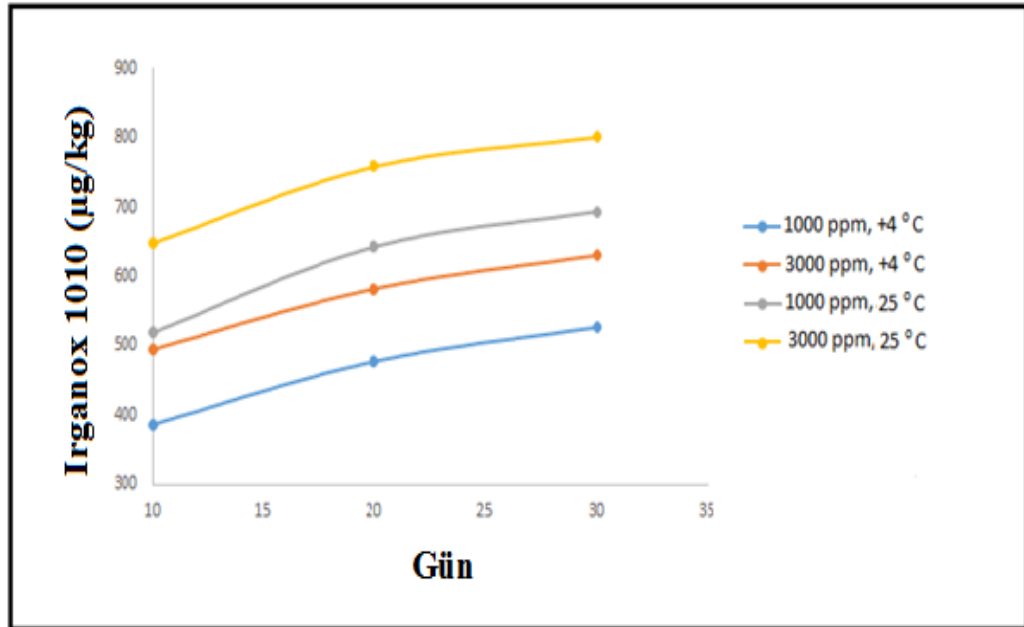
Şekil 4.18. Irganox 1076'nın Mısır Numunelerine Olan Geçişleri



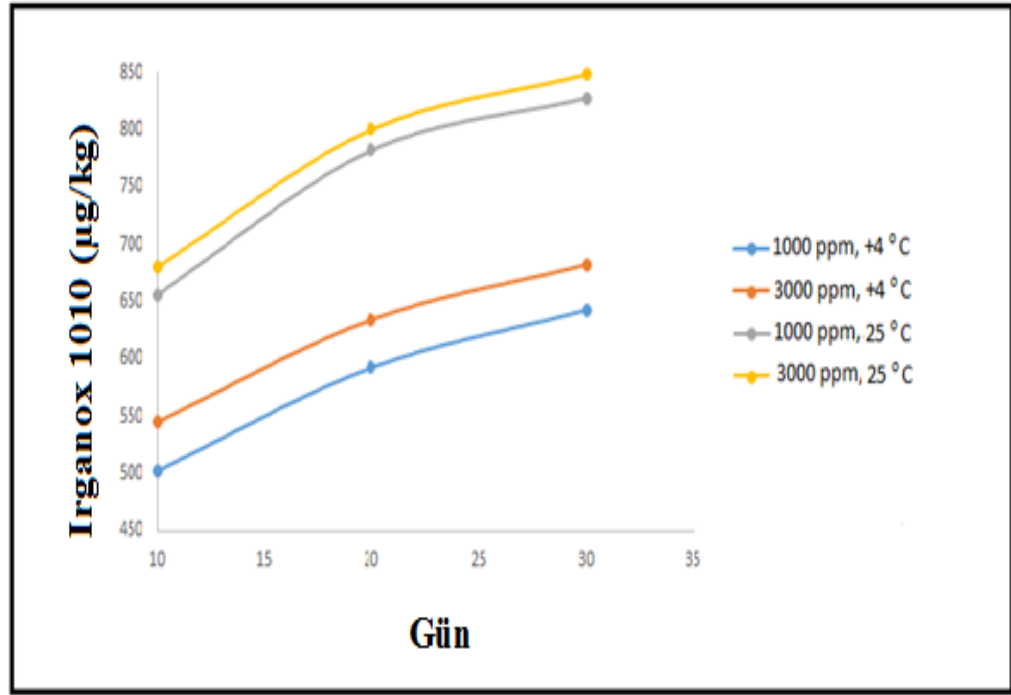
Şekil 4.19. Irganox 1076'nın Kuru Fasulye Numunelerine Olan Geçişleri



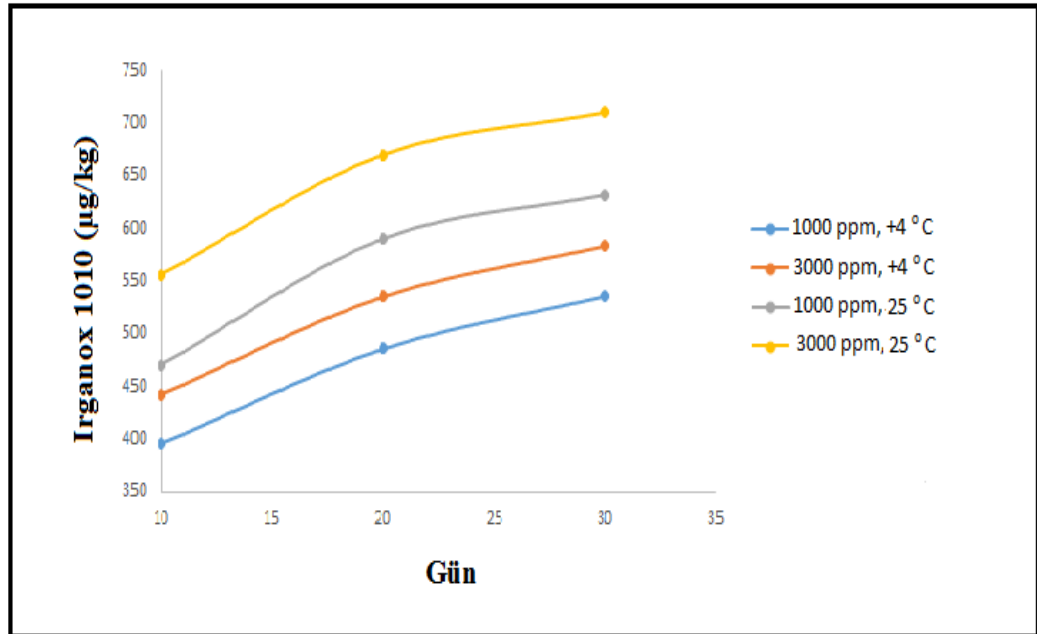
Şekil 4.20. Irganox 1076'nın Nohut Numunelerine Olan Geçişleri



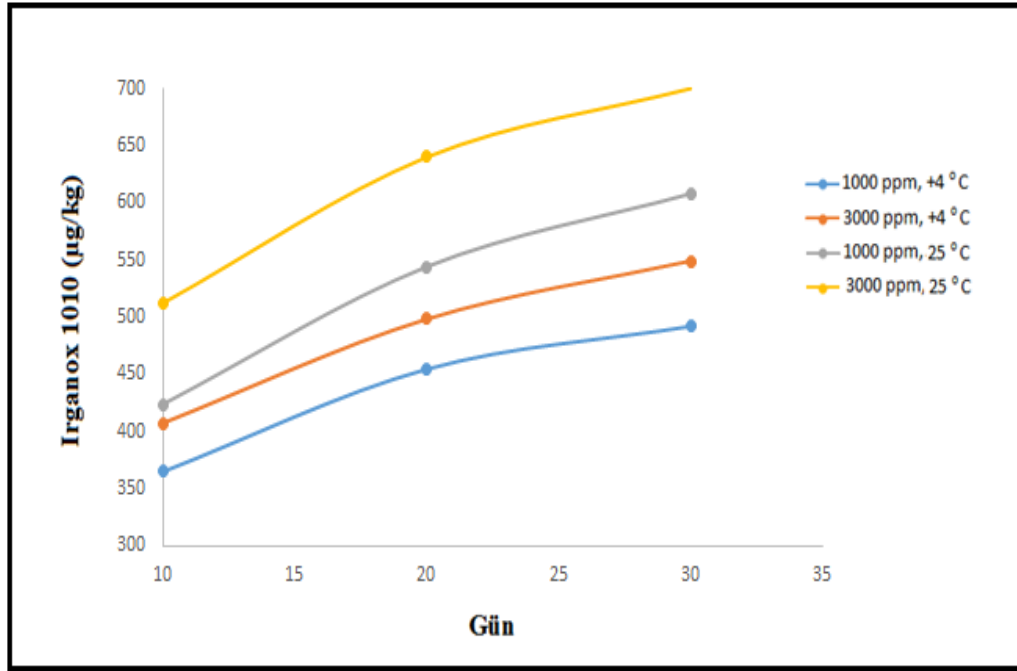
Şekil 4.21. Irganox 1010'un Pirinç Numunelerine Olan Geçişleri



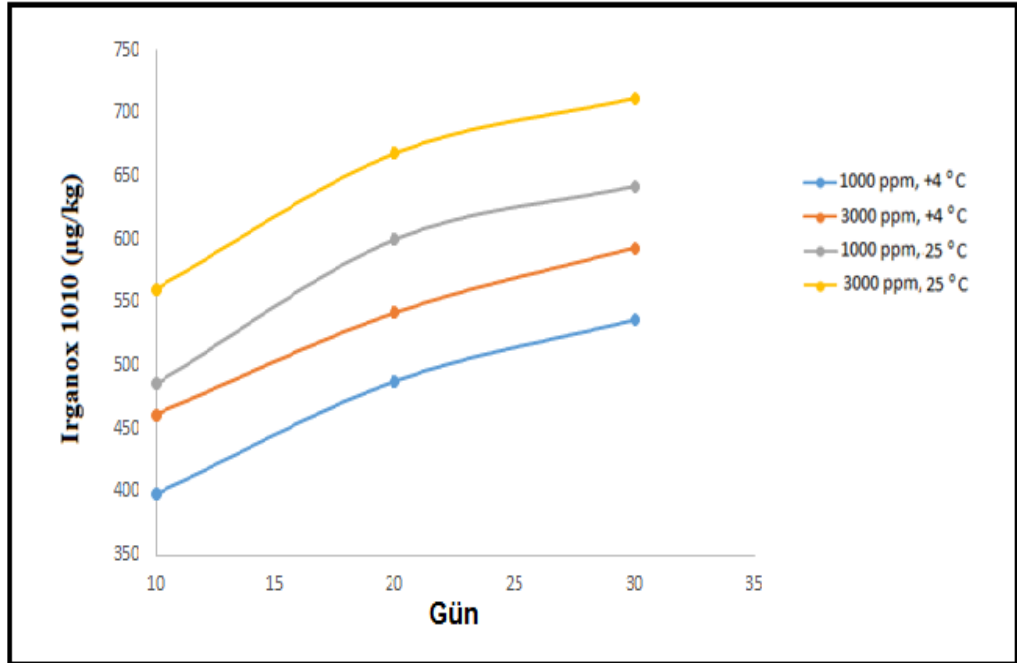
Şekil 4.22. Irganox 1010'un Bulgur Numunelerine Olan Geçişleri



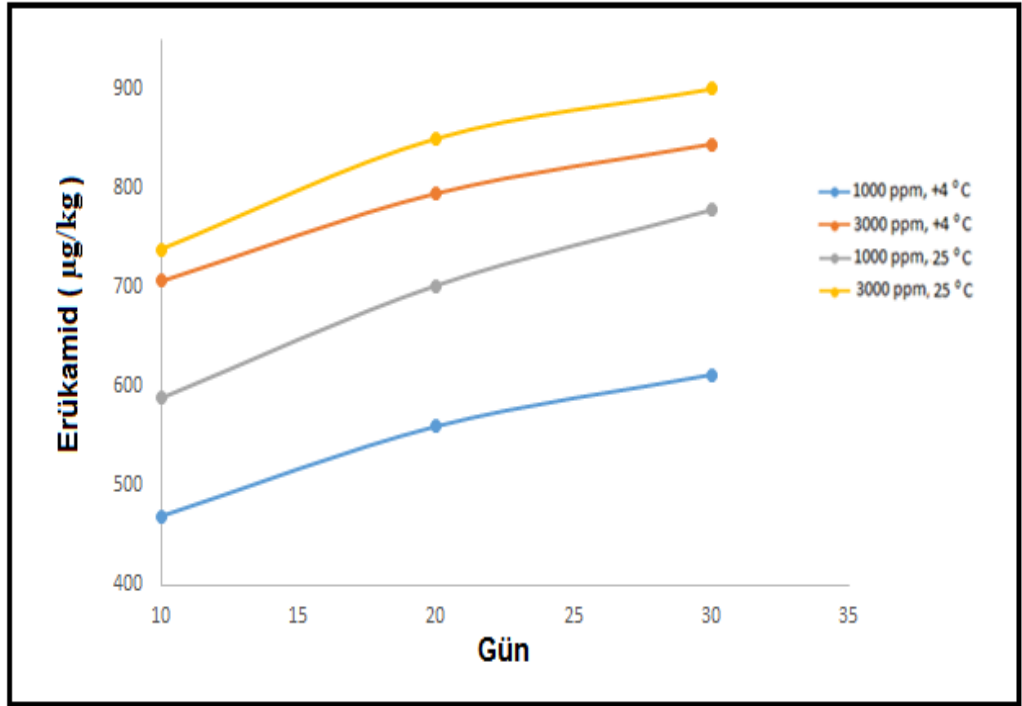
Şekil 4.23. Irganox 1010'un Mısır Numunelerine Olan Geçişleri



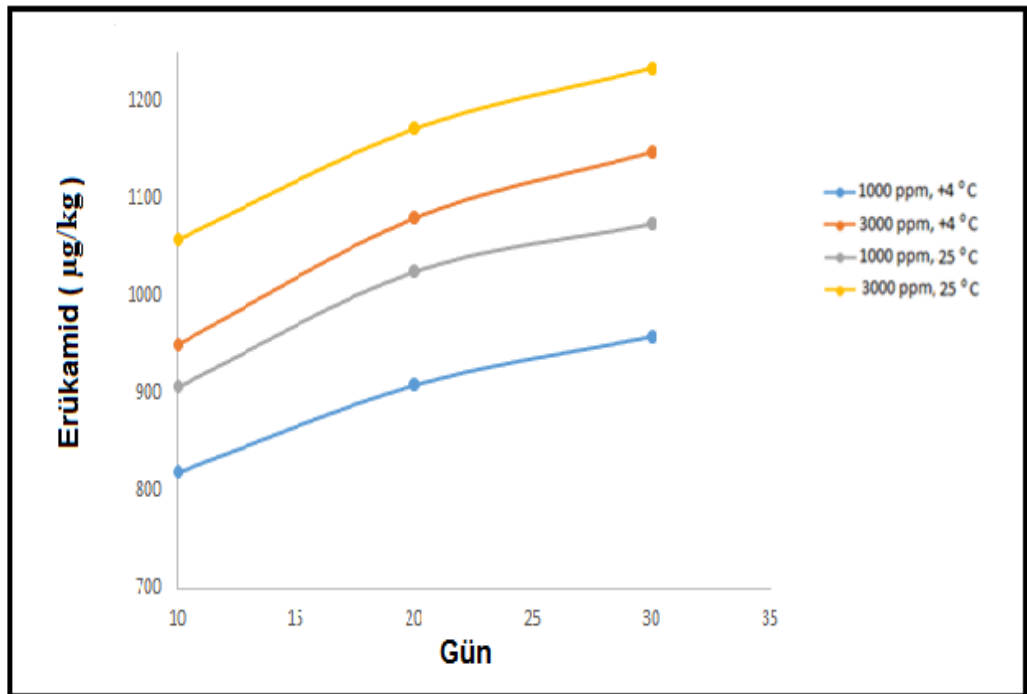
Şekil 4.24. Irganox 1010'un Kuru Fasulye Numunelerine Olan Geçişleri



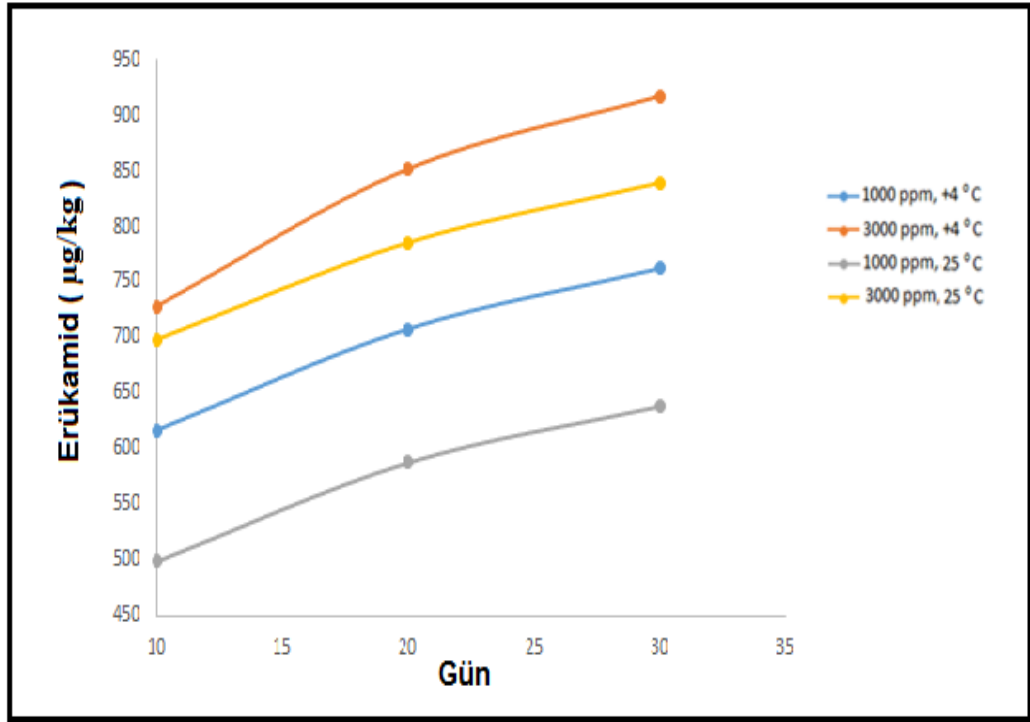
Şekil 4.25. Irganox 1010'un Nohut Numunelerine Olan Geçişleri



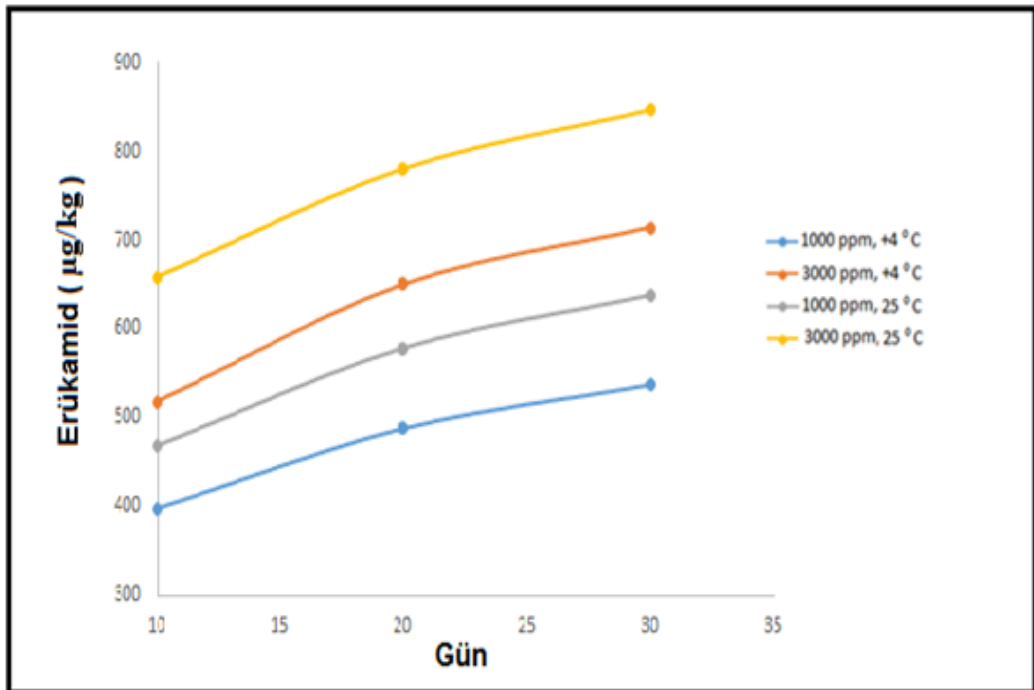
Şekil 4.26. Erükamit'in Pirinç Numunelerine Olan Geçişleri



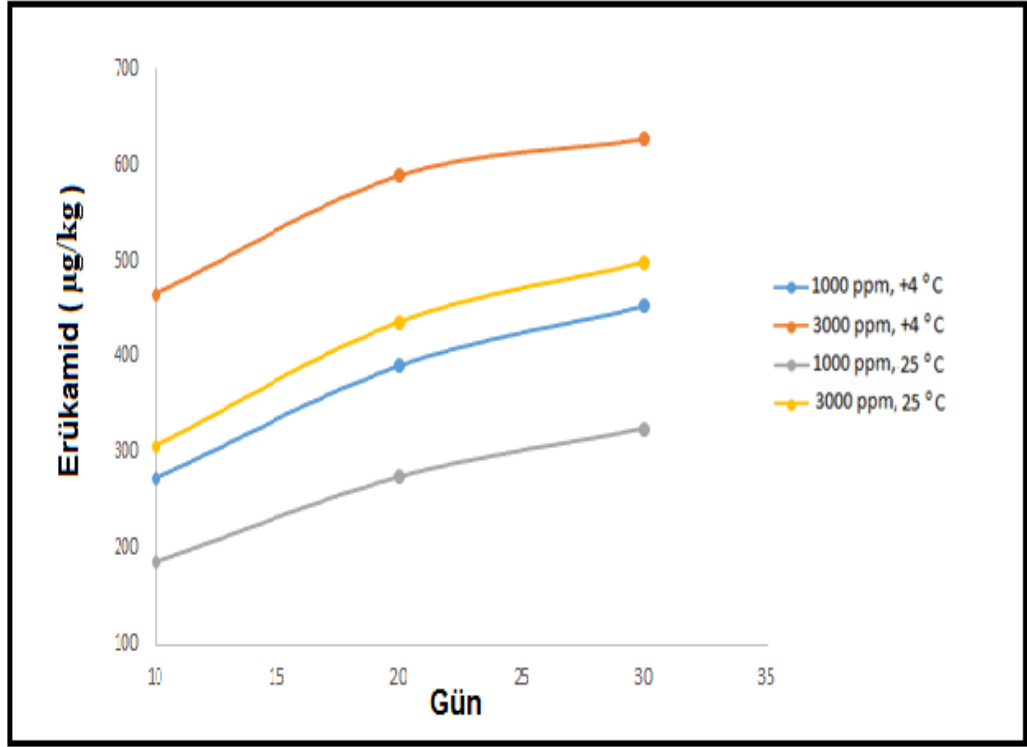
Şekil 4.27. Erükamit'in Bulgur Numunelerine Olan Geçişleri



Şekil 4.28. Erükamit'in Mısır Numunelerine Olan Geçişleri



Şekil 4.29. Erükamit'in Kuru Fasulye Numunelerine Olan Geçişleri



Şekil 4.30. Erükamid'in Nohut Numunelerine Olan Geçişleri

Grafikler detaylı incelendiğinde, Irganox 1010 ve Irganox 1076'nın hem +4 °C'deki hem de 25 °C'deki migrasyon grafiklerinde geçişlerin kendi aralarında birbirine yakın eğriler oluşturduğu görülmektedir. 1000 ppm katkı maddesi içeren ambalajlardan bakliyalara geçiş miktarlarını gösteren eğrilerin hemen üstünde yine aynı sıcaklıkta 3000 ppm katkı maddesi içeren ambalajlardan bakliyalara geçiş miktarlarını gösteren eğriler bulunmaktadır.

Ancak Erükamid'te geçişlere ait grafiklerde bir farklılık bulunmaktadır. Irganox 1010 ve Irganox 1076'nın geçişlerinden farklı olarak, 1000 ppm Erükamid içeren ambalajlardan +4 °C'de bakliyalara geçiş miktarlarını gösteren eğrilerin hemen üstünde yine 1000 ppm Erükamid içeren ambalajlardan 25 °C'de bakliyalara geçiş miktarlarını gösteren eğriler bulunmaktadır. 3000 ppm Erükamid içeren numunelerde de durum aynı şekildedir. Bu durum iki açıdan değerlendirilmiştir. İlk değerlendirme erükamidde sıcaklık faktörünün polietilendeki başlangıç konsantrasyonu faktöründen daha az etkin olduğu şeklindedir. Yani polietilende kullanılacak olan erükamid miktarı belirlenirken ambalajın saklanacağı sıcaklık koşullarından önce temas ettiği gıdaya olan migrasyon

miktarına göre ayarlama yapılmalıdır. İkinci değerlendirme ise, moleküler yapıdaki yakınlıkla alakalıdır. Irganox 1010 ve 1076 karbonil grupları içeren organik moleküller iken Erükamit ise bir amit bileşiğidir. Dolayısıyla, Irganox 1010 ve 1076 benzer fonksiyonel gruplar içerdiğinden migrasyon eğrileri de kendi aralarında uyumludur. Erükamit ise farklı bir fonksiyonel grup içermesi sebebiyle Irganox 1010 ve 1076'dan farklı migrasyon seviyeleri gösteren eğriler vermektedir.



5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Toplumun tüketici yönlü davranışlarında son yıllarda meydana gelen hızlı artışların bir sonucu olarak, özellikle gıdaların tüketiciye sağlıklı bir şekilde ulaştırılabilmesi için birçok etkenin kontrolü gerekmektedir. Bu etkenler gıdanın üretim sürecinden başlayıp ambalajlanması ve satışa sunulması ile devam eden bir zincir içerisinde. Şüphesiz bu etkenlerin en önemlilerinden biri ambalajlamadır. Her ne kadar ambalaj malzemelerinin gıdayla uyumlu olması ve gıdayla herhangi bir etkileşime girmemesi istense de pratikte tam anlamıyla inert bir ambalajın olmadığı da bilinmektedir. Bu durumda hangi gıdanın hangi tür ambalaj malzemesiyle sunulacağı belirlenirken dikkate alınan en önemli kriter gıdalar ile ambalaj malzemesi arasındaki fiziksel temas ve kimyasal etkileşimlerdir.

Polietilen gıdalara karşı tam anlamıyla inert olmasa da, kimyasal etkinliği oldukça zayıf olan bir polimer malzemesi olmasına rağmen, ambalaj olarak kullanılacağı zaman içerisine konulan bazı katkı maddeleri nedeniyle gıdalarla kimyasal etkileşimlere girebilmekte ve bunun sonucunda da gıdalara geçebilmektedir. Bu da insan sağlığı açısından risk oluşturabilmektedir. Literatürde bu katkı maddelerinin migrasyonlarına ilişkin bazı çalışmalar olsa da kontrollü katkı miktarları içeren polietilen ambalajlardan gıdalara olan geçişlere ait bir çalışma bulunmamaktadır.

Erükamit, Irganox 1010 ve Irganox 1076 özellikle polietilen ambalajlarda en çok kullanılan katkı maddelerindendir. Çalışmamızda Erükamit, Irganox 1010 ve Irganox 1076'nın 1000 ppm, 3000 ppm ve 5000 ppm'lik kontrollü polietilen numuneleri üretilmiş, önce her bir numune 9 farklı bakliyat ürünü ile 25 °C'de 10 gün süre ile temas ettirilmiş, daha sonra aralarından en çok migre olanların seçildiği 5 farklı bakliyat ürünü ile bu sefer 1000 ppm ve 3000 ppm'lik numunelerle hem +4 °C hem de 25 °C'de 10 gün, 20 gün ve 30 gün süre ile ayrı ayrı temas ettirilmek suretiyle gerçekleşen migrasyonlar ölçülmüştür.

25 °C'de 10 gün bekletilen 9 farklı bakliyat ürünüde Irganox 1010, 238-756 ppb; Irganox 1076, 191-1600 ppb; Erükamit ise 218-1123 ppb'lik geçişler göstermiştir. Bu koşullarda en yüksek geçiş 1600.70 ppb ile Irganox 1076'nın 5000 ppm'lik numunesinden pirince doğru gerçekleşirken, en düşük geçiş ise 191.86 ppb ile yine Irganox 1076'nın 1000 ppm'lik polietilen numunesinden kırmızı mercimeğe doğru

gerçekleşmiştir.

Ardından 9 bakliyat içerisinde seçilen 5 ürün 1000 ppm ve 3000 ppm'lik polietilen numuneleri ile +4 °C ve 25 °C'de 10 gün, 20 gün ve 30 gün olacak şekilde bekletilerek yeniden ölçümler yapılmıştır.

Elde edilen sonuçlara göre Irganox 1010'un +4 °C'de 1000 ppm'lik polietilen numunelerinden gerçekleşen migrasyon miktarları 364-642 ppb, 3000 ppm'lik polietilen numunelerinde gerçekleşen migrasyon miktarları ise 407-682 ppb şeklindedir. Bu koşullarda en yüksek migrasyon 682 ppb ile 30 günlük sürede 3000 ppm'lik polietilenden bulgura doğru iken, en düşük migrasyon ise 364 ppb ile 10 günlük sürede 1000 ppm'lik polietilenden kuru fasulyeye doğru olan migrasyondur. Irganox 1010'un 25 °C'de 1000 ppm'lik polietilen numunelerinden gerçekleşen geçişler ise 423-827 ppb aralığında olup, 3000 ppm'lik polietilen numunelerinden gerçekleşen migrasyon miktarları ise 512-848 ppb aralığındadır. Bu koşullarda en yüksek migrasyon 848 ppb ile 30 günlük sürede 3000 ppm'lik polietilenden bulgura doğru olan migrasyon iken, en düşük migrasyon ise 423 ppb ile 10 günlük sürede 1000 ppm'lik polietilenden kuru fasulyeye doğru olan migrasyondur.

Irganox 1076'un +4 °C'de 1000 ppm'lik polietilen numunelerinden gerçekleşen migrasyon miktarları 222-942 ppb, 3000 ppm'lik polietilen numunelerinde gerçekleşen migrasyon miktarları ise 256-1108 ppb şeklindedir. Bu koşullarda en yüksek migrasyon 1108 ppb ile 30 günlük sürede 3000 ppm'lik polietilenden pirince doğru olan migrasyon iken, en düşük migrasyon ise 222 ppb ile 10 günlük sürede 1000 ppm'lik polietilenden nohuta doğru olan migrasyondur. Irganox 1076'un 25 °C'de 1000 ppm'lik polietilen numunelerinden gerçekleşen geçişler ise 350-1548 ppb aralığında olup, 3000 ppm'lik polietilen numunelerinden gerçekleşen migrasyon miktarları ise 371-1702 ppb aralığındadır. Bu koşullarda en yüksek migrasyon 1702 ppb ile 30 günlük sürede 3000 ppm'lik polietilenden pirince doğru olan migrasyon iken, en düşük migrasyon ise 350 ppb ile 10 günlük sürede 1000 ppm'lik polietilenden nohuta doğru olan migrasyondur.

Erükamit'in +4 °C'de 1000 ppm'lik polietilen numunelerinden gerçekleşen migrasyon miktarları 185-958 ppb, 3000 ppm'lik polietilen numunelerinde gerçekleşen migrasyon miktarları ise 306-1148 ppb şeklindedir. Bu koşullarda en yüksek migrasyon 1148 ppb ile 30 günlük sürede 3000 ppm'lik polietilenden bulgura doğru olan migrasyon iken, en düşük migrasyon ise 185 ppb ile 10 günlük sürede 1000 ppm'lik

polietilenden nohuta doğru olan migrasyondur. Yine Erükamit'in 25 °C'de 1000 ppm'lik polietilen numunelerinden gerçekleşen geçişler ise 272-1074 ppb aralığında olup, 3000 ppm'lik polietilen numunelerinden gerçekleşen migrasyon miktarları ise 464-1234 ppb aralığındadır. Bu koşullarda en yüksek migrasyon 1234 ppb ile 30 günlük sürede 3000 ppm'lik polietilenden bulgura doğru olan migrasyon iken, en düşük migrasyon ise 272 ppb ile 10 günlük sürede 1000 ppm'lik polietilenden nohuta doğru olan migrasyondur.

Sonuç olarak günümüz dünyasında önemi giderek artan gıdaların ambalajlanması konusu beraberinde birtakım soru işaretlerini de getirmektedir. Özellikle gıdalarla temas sırasında gıdalara bulaşan bileşenler ve onların insan sağlığına olan etkileri hala bilim insanlarını çeşitli araştırmalara sevk etmektedir. Bu çalışmamızda ambalaj malzemelerinde sıkça kullanılan bazı katkı maddelerinin davranışlarını açıklayabilmek için bu katkı maddelerinin içinde bulunduğu polietilen ambalajların kontrollü ve içerikleri bilinen formları üretilerek katı bakliyatlarla farklı sıcaklık ve sürelerde temas ettirilmiş ve migrasyon miktarları ölçülmüştür. Sonuçlarımız özellikle ambalaj üreticilerinin bu katkıları daha bilinçli kullanmalarında onlara ışık tutacak niteliktedir. Benzer şekilde tüketici davranışlarının daha bilinçli hale gelmesi ve bu konuda yapılacak diğer çalışmalara yol göstermesi bakımından da önemli bir rol üstlenecektir.

KAYNAKLAR

- Acar H.S., 2013. Ambalaj Gıda Etkileşimi: Migrasyon Sunumu. 11-12 Kasım 2013 **İstanbul Fleksibil Ambalaj Sanayicileri Derneği**.
- Al-Otoun F., Al Ghauti, M.A., Khrarshed M., 2017 İmpact of Temperature and Storage Time On The Migration Of Antimony From Polyethylene Terephthalate Containers Into Bottled Water In Qatar. **Environ Monit Assess** 189:631
- Anderson, W.A.C., Castle L., 2003. Benzophenone In Cartonboard Packaging Materials And The Factors That Influence Its Migration Into Food. **Food Additives & Contaminants Part A**, 20:6 p.607-618
- Aulera B., 2001. Migration Of Substances From Paper And Board Food Packaging Materials.(Academic Dissertation) Retrieved From <http://ethesis.helsinki.fi/julkaisut/mat/kemia/vk/aulera/migration/pdf>
- Anonim,2015a.<http://www.gidabilimi.com/forum/30-ambalaj/337-ambalaj-ve-kimyasal-migrasyon>. Erişim tarihi 03.04.2015
- Anonim 2015b. <http://foodcontactmaterials.com>. Erişim tarihi 05.02.2014
- Anonim 2015c. <http://kkgm.gov.tr/TGK/yonetmelik.html>. Erişim tarihi 06.04.2015
- Anonim 2015d. <http://safetechnopack.org>. Erişim tarihi 03.07.2016
- Anonim 2015e. <http://speciation.net/public/Links/DB/Links/detail.html>. Erişim tarihi 03.04.2015
- Anonymous 2015. Foodmigrosure (Migration From Plastics Into Foodstuff As A Novel Efficient Tool For Estimation Of Consumer For Exposure From Food Contact Materials.
- Anonymous 2016.https://ec.europa.eu/food/safety/chemical_safety/Food_Contact_materials/en. Erişim tarihi 03.07.2016
- Anonim 2017a .acikarsiv.ankara.edu.tr/browse/31708/acik%20ders%20erisimiGıda%20AMBALAJLAMA.pdf. Erişim tarihi 19.04.2017
- Anonim 2017b. acikarsiv.ankara.edu.tr/course/index.php?categoryid:284. Erişim tarihi 19.04.2017
- Anonim 2017c.megep.meb.gov.tr/mte-program-modul/moduller_pdf. Erişim tarihi 19.04.2017
- Anonim 2018c. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/16386>. Erişim tarihi 09.01.2018
- Anonim 2018d. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/64819>. Erişim tarihi 03.01.2018
- Anonim 2018e. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/erucylamide>. Erişim tarihi 03.01.2018
- Anonim 2018f. <http://limaextrusion.com/tr/projects/boru-ekstruzyon-tek-vidali-ekstruder>. Erişim tarihi 07.05.2017
- Anonim 2018g.<https://leveling.en.made-in-china/product/VBeJEZNRHTYH/China-Slip-Agent-Antiblock-Agent-Erucamide-Erucic-acid-amide-.html>. Erişim tarihi 06.05.2017
- Anonim 2018h. <http://www.chinamasterbatches.com/machine.html>. Erişim tarihi 06.05.2017
- Anonim 2018i. <https://www.made-in-china.com/showroom/product-erucamide.html>. Erişim tarihi 07.05.2017
- Barnes A. K., Sinclair R.C., Watson D.H., 2007a. **Chemical Migration And Food Contact Materials** 10:228-249

- Barnes A. K., Sinclair R.C., Watson D.H., 2007b. Chemical Migration And Food Contact Materials 8:180-201
- Beldi G., Pastorelli S., Franchini F., Simoneau C., 2012. Time And Temperature Dependant Migration Studies Of Irganox 1076 From Plastics Into Foods And Food Simulants. **Food Additives And Contaminants** Vol.29 No.5 p.836-845
- Carneado S., Hernandez-Nataren E., Lopez-Sanches J.F., Sahuquillo A., 2015. Migration Of Antimony From Polyethylene Terephthalate Used İn Mineral Water Bottles, **Food Chemistry** 166 2015 p.544-550
- Çinibulak P. 2010. Gıda Ambalajlarında Migrasyon, Yüksek Lisans Tezi, sayfa 40.
- Doğan C. 2010. Gıda ile Temas Eden Madde ve Malzemeler Migrasyon Testleri ve İlgili Yönetmelikler, 3 Mayıs 2010 İstanbul.
- Dopico-Garcia, M. S., Lopez-Vilarino J.M., Gonzales-Rodriguez M.V., 2003 Determination of Antioksidant Migrations Levels From Low Density Polyethylene Films Into Food Simulants, **Journal of Chromatography A**, Volume 1018, Issue 1, p.53-62
- Dopico-Garcia, M. S., Lopez-Vilarino J.M., Gonzales-Rodriguez M.V., 2007 Antioxidant Content of and Migration From Commercial Polyethylene, Polypropylene and Polyvinyl Chloride Packages, **Journal of Agricultural and Food Chemistry** 55 (8) p. 3225-3231
- Galotto M.J., Torres A., Guarda A., Moraga N., Romero J., 2011. Experimental and Theoretical Study of LDPE Versus Different Concentrations of Irganox 1076 and Different Thickness, **Food Research International**, 44, p.566-574
- Garde J.A., Catala R., Gavare R., Hernandez J.R., 2010. The Migration of Antioksidants From polypropylene Into Fatty Food Simulants, **Food Additives & Contaminants**, p. 750-762
- Gorrdo-Lopez A., Esquiú V., 2006 Determination of Oleamide and Erucamide in Polyethylene Film By Pressured Fluid Extraction And Gas Chromatography, **Journal of Chromatography A** 1124 p.51-56
- Hernandez. R.J. Grajin, 1997. Factors Affecting Permeation, Sorption, Migration. Processes in Package-Product Systems, **Food Storage Stability**.
- Helmroth. I. E., Rijk R., Dekker M., 2002. Predictive Modelling of Migration From Packaging Materials Into Food Products For Regulatory Purposes, **Trends in Food Science and Technology**, 13 p.102-109
- Koton L. L., 1996 Migration From Food Contact Materials, Published by Blackie Academic & Professional On Imprint of Chapman & Hall, London
- Lau O. W., Wong S.K., 2000. Contamination in Food From Packaging Materials, **Journal of Chromatography A**, 882 1-2 p.255-270
- Lee S.D., Vam K.L., Piergiovanni L., 2008. Food Science and Packaging Technology, p. 112-137
- Lu Jie, Jing Xiao, Da-Jin Yang, Zhu-Tian Wang, Ding-Guo Jiang, Cong-Rong Fang, And Jie Yang 2009. Study on Migration of Melamine from Food Packaging Materials on Markets, **Biomedical And Environmental Sciences** 22 p.104-108.
- Polat S., Fenercioğlu H., Güçlü M., 2017. Effects of Metal Nanoparticles on the Physical and Migrations Properties of Low Density Polyethylene Films, **Journal of Food Engineering**, p.1-11
- Reynier S.A., Dole P., Feigenbaum A., 1999 Prediction of Worst Case Migration: Presentation of a Rigorous Methodology, **Food Additives and Contaminants**,

16 (4) 137-152

- Reynier S.A., Dole P., Feigenbaum A., 2002. Migration From Additives From Polymers into food Simulant: Numerical Solution of a Mathematical Model Taking Into Account Food and Polymer Interactions. **Food Additives and Contaminants** 19 1 p.89-102
- Sanches Silva, J.M. Cruz Freire, R. Franz, P. Paseiro Losada 2008. Time-temperature study of the kinetics of migration of diphenylbutadiene from polyethylene films into aqueous foodstuffs. **Food Research International** 41 p.138–144
- Zhang S., Zhao H., 2014. Study Flovonoid Migration From Active Low Density Polyethylene Film into Aqueous Food Simulants, **Food Chemistry** 157 2014 p.45-50



ÖZGEÇMİŞ

Yazar 1981 yılında Antakya’da doğdu. İlkokul öğrenimini İskenderun’da, Ortaokul ve Lise öğrenimini Antakya’da tamamladı. Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü’nden 2004 yılında mezun oldu. 2009 yılında Mustafa Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Programı’nı tamamladı. 2011 yılında Mustafa Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Analitik Kimya Bölümü Doktora programına yerleşti. 2006 yılından beri özel bir firmada Kalite Kontrol Sorumlusu olarak görev yapmaktadır. Evli ve bir çocuk babasıdır.

