



**PLASTİK FİMLERLE VAKUM AMBALAJLANMIŞ
KAŞAR PEYNİRLERİNDE FİTALAT ESTERLERİ
MİGRASYONUNUN BELİRLENMESİ**

Mustafa KILIÇ

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Prof. Dr. Elif DAĞDEMİR

Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

2020

(Her hakkı saklıdır.)

T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

**PLASTİK FİMLERLE VAKUM AMBALAJLANMIŞ KAŞAR PEYNİRLERİNDE
FİTALAT ESTERLERİ MİGRASYONUNUN BELİRLENMESİ**

(Determination of Phthalate Esters Migration in Kashar Cheeses Vacuum Packaged with
Plastic Films)

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Mustafa KILIÇ

Danışman: Prof. Dr. Elif DAĞDEMİR

Erzurum
Temmuz, 2020

KABUL VE ONAY TUTANAĞI

Mustafa KILIÇ tarafından hazırlanan “Plastik Filmlerle Vakum Ambalajlanmış Kaşar Peynirlerinde Fitalat Esterleri Migrasyonunun Belirlenmesi” başlıklı çalışması 01/07/2020 tarihinde yapılan tez savunma sınavı sonucunda başarılı bulunarak jürimiz tarafından Gıda Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Gıda Mühendisliği Bilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Başkanı:	Prof. Dr. Songül ÇAKMAKÇI <i>Atatürk Üniversitesi</i>	
Danışman:	Prof. Dr. Elif DAĞDEMİR <i>Atatürk Üniversitesi</i>	
Jüri Üyesi:	Prof. Dr. Ali Adnan HAYALOĞLU <i>İnönü Üniversitesi</i>	

Bu tezin Atatürk Üniversitesi Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği'nin ilgili maddelerinde belirtilen şartları yerine getirdiğini onaylarım.

Prof. Dr. Mehmet KARAKAN
Enstitü Müdürü

Bu çalışma BAP projeleri kapsamında desteklenmiştir.
Proje No: 2019/7287

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

ETİK BİLDİRİM VE İNTİHAL BEYAN FORMU

Yüksek Lisans Tezi olarak Prof. Dr. Elif DAĞDEMİR danışmanlığında sunulan “Plastik Filmlerle Vakum Ambalajlanmış Kaşar Peynirlerinde Fitalat Esterleri Migrasyonunun Belirlenmesi” başlıklı çalışmanın tarafımızdan bilimsel etik ilkelere uyularak yazıldığını, yararlanılan eserlerin kaynakçada gösterildiğini, Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından belirlenmiş olan Turnitin Programı benzerlik oranlarının aşılmadığını ve aşağıdaki oranlarda olduğunu beyan ederiz.

Tez Bölümleri	Tezin Benzerlik Oranı (%)	Maksimum Oran (%)
Giriş	18	30
Kuramsal Temeller	5	30
Materyal ve Yöntem	7	35
Araştırma Bulguları ve Tartışma	4	20
Tezin Geneli	10	25

Not: Yedi kelimeye kadar benzerlikler ile Başlık, Kaynakça, İçindekiler, Teşekkür, Dizin ve Ekler kısımları tarama dışı bırakılabilir. Yukarıdaki azami benzerlik oranları yanında tek bir kaynaktan olan benzerlik oranlarının %5’den büyük olmaması gerekir.

Beyan edilen bilgilerin doğru olduğunu, aksi halde doğacak hukuki sorumlulukları kabul ve beyan ederiz.

Tez Yazarı (Öğrenci)	Tez Danışmanı
Mustafa KILIÇ	Prof. Dr. Elif DAĞDEMİR
14.7.2020	14.7.2020
İmza:	İmza:

* Tez ile ilgili YÖKTEZ’de yayınlamasına ilişkin bir engelleme var ise aşağıdaki alanı doldurunuz.

☐ Tezle ilgili patent başvurusu yapılması / patent alma sürecinin devam etmesi sebebiyle Enstitü Yönetim Kurulunun/....../.... tarih ve sayılı kararı ile teze erişim 2 (iki) yıl süreyle engellenmiştir.

☐ Enstitü Yönetim Kurulunun/....../.... tarih ve sayılı kararı ile teze erişim 6 (altı) ay süreyle engellenmiştir.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmamın planlanmasından yazımına kadar her aşamasında büyük emeği geçen, tecrübelerini ve bilgilerini paylaşarak bana yol gösteren, desteğini esirgemeyen değerli hocam Sayın Prof. Dr. Elif DAĞDEMİR'e,

Çalışmalarım esnasında İnönü Üniversitesi Gıda Mühendisliği Bölümüne ait tüm laboratuvar imkanları ve deneyimleri ile her türlü desteğini sunan değerli hocam Sayın Prof. Dr. Ali Adnan HAYALOĞLU' na, FTIR analizlerinin yorumlanmasındaki yardımlarından dolayı Sayın Prof. Dr. Tuba ÖZNÜLÜER ÖZER'e

Çalışmalarım esnasında laboratuvar imkanlarından yararlandığım Atatürk Üniversitesi Doğu Anadolu Yüksek Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi (DAYTAM)'ne, analizlerim sırasında yardımlarından dolayı Doktora Öğrencisi Zeynep GÜRBÜZ KAÇAN'a ve Yüksek Lisans Öğrencisi Esra SAYAR'a

Tez çalışmalarına maddi açıdan desteklerini sunan Atatürk Üniversitesi Rektörlüğü Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi (BAP)'ne (Proje No: 2019/7287),

Bugüne gelmemde maddi ve manevi açıdan bana desteklerinin hiçbir zaman eksik etmeyen biricik aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Mustafa KILIÇ

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

PLASTİK FİMLERLE VAKUM AMBALAJLANMIŞ KAŞAR PEYNİRLERİNDE FİTALAT ESTERLERİ MİGRASYONUNUN BELİRLENMESİ

Mustafa KILIÇ

Amaç: Bu çalışmada Erzurum’da satışa sunulan yöresel ve ulusal firmalara ait 15 adet vakum ambalajlanmış Kaşar peynirinde gıdalarda yaygın olarak bulunabilen ve mevzuatta kullanımı sınırlandırılan fitalat esterlerinin (DEHP, DBP, BBP, DINP, DIDP) varlığının belirlenmesi amaçlanmıştır. Böylece insan sağlığı açısından mevcut durumun ortaya konulması ve kodekte yer alan yasal düzenlemelerle uygunluğunun belirlenmesine çalışılmıştır.

Yöntem: Kaşar peynirleri ile bu peynirlerin vakum ambalajlanmasında kullanılan plastik filmlerde fitalat esterlerinin varlığı GC-MS cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Aynı zamanda fitalat esterlerinin migrasyonu üzerinde peynirin kimyasal bileşiminin etkisinin belirlenmesi amacıyla peynirler bazı fizikokimyasal özellikler açısından analiz edilmiştir. Plastik filmlerin yapıları ise FTIR spektroskopi tekniği kullanılarak belirlenmiştir.

Bulgular: Analiz edilen tüm Kaşar peyniri örneklerinde fitalat esterleri konsantrasyonlarının tespit edilebilir seviyenin altında olduğu belirlenmiştir. Benzer şekilde vakum ambalajlamada kullanılan plastik filmlerde de söz konusu bileşikler belirlenememiştir. Kaşar peynir örneklerinin genel olarak yüksek yağ içeriğine sahip olduğu, buna rağmen fitalatların migrasyonu üzerinde önemli bir etkisinin olmadığı tespit edilmiştir. Plastik filmlerin kalınlıklarının 0,060 mm ile 0,110 mm arasında değiştiği belirlenmiş, film kalınlığı ile fitalatların geçişi arasında herhangi bir ilişki kurulamamıştır. FTIR analizi sonucunda elde edilen spektrumlar değerlendirildiğinde; genel olarak plastik filmlerin ambalaj üzerinde belirtilen polimerler ile uyumlu olduğu, türü belirtilmemiş plastik filmlerin ise bazı farklı pikler bulunmakla birlikte büyük olasılıkla polietilenden ve polipropilenden üretildiği belirlenmiştir.

Sonuç: Kaşar peynirlerine, vakum ambalajlamada kullanılan plastik filmlerden tespit edilebilir düzeyde bir geçişin olmadığı, aynı zamanda peynirlerin üretim aşamasında plastik malzemelerle önemli bir temasının bulunmadığı sonucuna varılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Fitalat esterleri, migrasyon, Kaşar peyniri, vakum ambalajlama

Temmuz 2020, 58 sayfa

ABSTRACT

MASTER'S THESIS

DETERMINATION OF PHTHALATE ESTERS MIGRATION IN KASHAR CHEESES VACUUM PACKAGED WITH PLASTIC FILMS

Mustafa KILIÇ

Purpose: In this study, it is aimed to determine the presence of phthalate esters (DEHP, DBP, BBP, DINP, DIDP), which are restricted in the legislation and can be found widely in foods, in 15 vacuum-packed Kashar cheeses sold in Erzurum. Thus, it has been tried to reveal the current situation in terms of human health and to determine its compliance with the legal regulations in the codex.

Method: The presence of phthalate esters in plastic films used in the vacuum packaging of Kashar cheeses and these cheeses was determined by using the GC-MS device. Also, cheeses were analyzed for some physicochemical properties in order to determine the effect of the chemical composition of cheese on the migration of phthalate esters. The structures of plastic films were determined using FTIR spectroscopy technique.

Findings: Phthalate esters concentrations were determined in below detectable levels in all analysed Kashar cheese samples. Similarly, these compounds in plastic films used in vacuum packaging could not be determined. It was determined that Kashar cheese samples had high fat content, but there was no significant effect on the migration of phthalates. The thickness of plastic films varied between 0.060 mm and 0.110 mm and the any relation between the thickness of the film and the passage of phthalates did not establish. When the spectra obtained as a result of FTIR analysis were evaluated; it was found generally that plastic films were compatible with the polymer indicated on the packaging, and unspecified plastic films type were most likely made of polyethylene and polypropylene, although there were some different peaks.

Results: It was concluded that there was not a detectable level of transition from plastic films used in vacuum packaging of Kashar cheeses, and at the same time, there was no significant contact with plastic materials during the production of cheeses.

Keywords: Phthalates esters, migration, Kashar cheese, vacuum packaging

July 2020, 58 pages

İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY TUTANAĞI.....	i
ETİK BİLDİRİM VE İNTİHAL BEYAN FORMU	ii
TEŞEKKÜR	iii
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
TABLolar DİZİNİ.....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	ix
GİRİŞ.....	1
KURAMSAL TEMELLER.....	11
MATERYAL ve METOT	17
Materyal	17
Metot	18
Kaşar peyniri örneklerinde yapılan bazı fizikokimyasal analizler	18
Fitalat esterlerinin belirlenmesi.....	18
Plastik filmlerde kalınlık ölçümü.	22
Plastik filmlerde fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektroskopi (FTIR) analizleri.	22
ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA	23
Kaşar Peyniri Örneklerinin Bazı Fizikokimyasal Analiz Sonuçları	23
Kaşar Peyniri Örneklerinde Belirlenen Fitalat Esterleri Konsantrasyonları	25
Kaşar Peynirlerinin Vakum Ambalajlanmasında Kullanılan Plastik Filmlerde Belirlenen Fitalat Esterleri Konsantrasyonları.....	27
Kaşar Peynirlerinin Vakum Ambalajlanmasında Kullanılan Plastik Filmlerin Kalınlıkları	28
Kaşar Peynirlerinin Vakum Ambalajlamasında Kullanılan Plastik Filmlerin FTIR Spektroskopisi Analiz Sonuçları	29
SONUÇ ve ÖNERİLER	33
KAYNAKLAR.....	35
EKLER.....	40
ÖZGEÇMİŞ	46

TABLÖLAR DİZİNİ

Tablo 1. Türk Gıda Kodeksi Gıda ile Temas Eden Plastik Madde ve Malzemeler Tebliğ’inde (Tebliğ No: 2019/44) fitalatlar için belirlenen spesifik migrasyon limitleri.....	7
Tablo 2. Plastik madde ve malzemelerin uygunluğunun tespit edilmesi için kullanılan gıda benzerleri listesi (Tebliğ No: 2019/44)	8
Tablo 3. Peynir çeşitleri için kullanılabilecek gıda benzerlerinin listesi (Tebliğ No: 2019/44)	8
Tablo 4. Araştırmada kullanılan Kaşar peynirlerine ait örnek kodları ve bazı tanımlayıcı özellikleri	17
Tablo 5. Kaşar peyniri örneklerinin bazı fizikokimyasal analiz sonuçları	23
Tablo 6. Kaşar peynir örneklerinde belirlenen fitalat esterleri konsantrasyonları.....	26
Tablo 7. Vakum ambalajlamada kullanılan plastik filmlerin kalınlığı	29

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1. Gıdalarda yaygın olarak bulunan fitalat esterlerinin kimyasal yapısı.....	5
Şekil 2. DEHP standardına ait kalibrasyon eğrisi ve korelasyon katsayısı.	18
Şekil 3. BBP standardına ait kalibrasyon eğrisi ve korelasyon katsayısı.	19
Şekil 4. DBP standardına ait kalibrasyon eğrisi ve korelasyon katsayısı.....	19
Şekil 5. DIDP standardına ait kalibrasyon eğrisi ve korelasyon katsayısı.	20
Şekil 6. DINP standardına ait kalibrasyon eğrisi ve korelasyon katsayısı	20
Şekil 7. İnternal standart ve fitalat esterleri standartlarına ait GC-MS kromatogramı.....	22
Şekil 8. 4 numaralı örneğe ait FTIR spektrumu.	31
Şekil 9. 6 numaralı örneğe ait FTIR spektrumu	31
Şekil 10. 10 numaralı örneğe ait FTIR spektrumu.....	32
Şekil 11. 15 numaralı örneğe ait FTIR spektrumu.....	32

KISALTMALAR ve SİMGELER DİZİNİ

AB	: Avrupa Birliği
BBP	: Benzil Bütil Fitalat
DBP	: Di-n-Bütil Fitalat
DBEP	: Bis (2-n-Bütoksi Etil) Fitalat
DCHP	: Disiklo Hekzil Fitalat
DEHA	: Di-2-Etilhekzilalil Adipat
DEHP	: Bis (2-Etilhekzil) Fitalat
DEP	: Dietil Fitalat
DHP	: Dihekzil Fitalat
DIBP	: Di-İsobütil Fitalat
DIDP	: Di-İsodesil Fitalat
DINP	: Di-İsononil Fitalat
DMP	: Dimetil Fitalat
DNHP	: Di-n-Hekzil Fitalat
DNOP	: Di-n-Oktil Fitalat
DOP	: Dioktil Fitalat
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
EU	: Avrupa Birliği
EVOH	: Etilen Vinil Alkol
FTIR	: Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektrometresi
GC	: Gaz Kromatografisi
LC	: Sıvı Kromatografisi
HDPE	: Yüksek Yoğunluklu Polietilen
LDPE	: Düşük Yoğunluklu Polietilen
LOQ	: Tayin Limiti
MS	: Kütle Spektrometresi
PA	: Poliamid
PC	: Polikarbonat
PE	: Polietilen
PET	: Polietilen Tereftalat
PP	: Polipropilen
PS	: Polistiren
PVC	: Polivinil Klorür

TGK	: Türk Gıda Kodeksi
USEPA	: Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı
UV	: Ultraviyole
%	: Yüzde
µg	: Mikrogram
°C	: Santigrat Derece
µL	: Mikrolitre
cm	: Santimetre
cm²	: Santimetrekare
dm²	: Desimetrekare
g	: Gram
kg	: Kilogram
L	: Litre
mm	: Milimetre
m	: Metre
mg	: Miligram
mL	: Mililitre
N	: Normalite
ng	: Nanogram
ppb	: Milyarda bir

GİRİŞ

Ambalaj, içine konulan gıdaları dış etkenlerden koruyan, taze tutan, gıdanın tüketiciye sağlıklı ve güvenilir bir şekilde ulaşmasını sağlayan bir materyal olarak tanımlanmaktadır. Ambalaj terimi yeni bir terim olmamakla birlikte, 15.000 yıl önce eski paleolitik yerleşimciler tarafından üretilen çömlekler için kullanılmıştır (Mumani and Stone 2017). Gıdaların bir yerden bir yere taşınması ve korunması söz konusu olduğundan beri ambalajlamanın var olduğu, çeşitli aşamalardan geçerek bugün sanayii dünyasının en yüksek üretim hızına sahip dallarından biri haline geldiği bilinmektedir (Keleş 2011). Geleneksel olarak gıda ambalajlama, gıdaların tüketiciye mümkün olan en iyi durumda ve güvenli bir şekilde teslim edilmesini sağlamak için toplumda faaliyet gösteren sosyo-bilimsel bir disiplin olarak tanımlanmakta, gıda ambalajı ise muhafaza ettiği gıdayı son kullanıcıya bozulmadan güvenilir ve en düşük maliyetle ulaşmasını, depolanmasını ve tanınmasını sağlayan bir iletişim aracı olarak kabul edilmektedir (Karagöz ve Demirdöven 2017). Aynı zamanda gıda ambalajı, gıdaları kimyasal, biyolojik ve fiziksel bozulmalardan koruyan, raf ömrünü uzatan, sürdüren ve artırabilen, ürün güvenliğini ve kalitesini sağlayan malzemeler olarak da tanımlanmaktadır. Gaz, nem ve ışık gibi kimyasal faktörler gıdayı olumsuz yönde etkileyebilmekte, ambalajlama; bu kimyasal faktörlere, mikroorganizmalara, böceklerle, kemirgenlere karşı biyolojik olarak koruma sağlamakta, aynı zamanda gıda ürünlerini mekanik zarara, şok etkiye, taşıma ve dağıtım boyunca sarsılmalara karşı da fiziksel olarak korumaktadır (Trinetta 2016). Günümüzde ambalajların bir gıdanın satılmasında etkin rol oynayan ve tüketiciye ürünü satın aldirmaya teşvik eden önemli bir işlevi de bulunmaktadır.

Ambalaj olarak kullanılan ilk malzemelerin ağaç oyukları, yaprakları, kabukları ile toprak kaplar ve kamış sepetlerden oluştuğu, daha sonraları özel ihtiyaçları karşılamak için daha karmaşık kapların geliştirildiği bilinmektedir (Raheem 2012). Günümüzde ambalaj sektöründeki teknolojik gelişmelere paralel olarak plastik, cam, alüminyum, metal, kâğıt gibi malzemelerden çeşitli türlerde ve özelliklerde üretilen ambalajlar gıda sanayisinde yaygın olarak kullanılmaktadır. 19. yüzyıldan itibaren keşfedildiği bilenen plastikler diğer ambalaj malzemelerine kıyasla nispeten daha yeni bir malzeme grubu olma özelliğini taşımaktadır (Raheem 2012). Plastikler sahip oldukları düşük ağırlık, esneklik, dayanıklılık, ısıyla kapanabilirlik, geri dönüşümünün mümkün olması, sınırsız tasarım imkânı sağlaması ve tekrar kullanılabilirlik gibi özellikleri nedeniyle sıklıkla tercih edilen ambalaj malzemeleri arasında yer almaktadır (Çelik ve Tümer 2016). Bununla birlikte gaz, nem ve ışık bariyer özellikleri ile

sıcaklığa karşı dayanıklılıklarının zayıf olması plastiklerin dezavantajları arasında yer almakta, bu durum plastiklerin üretiminde çok sayıda katkı maddesinin kullanılmasına sebebiyet vermektedir. Küresel yıllık plastik tüketiminin 2018 yılında yaklaşık 359 milyon tona ulaştığı ve özellikle Çin'in en büyük plastik üreticisi olduğu bilinmektedir (Anonim 2019). Aynı zamanda dünya petrol üretiminin yaklaşık %8'inin plastik üretiminde kullanıldığı, bu plastiğin %30 ile %40'lık bölümünün ise ambalaj üretiminde değerlendirildiği belirtilmiştir (Robertson 2012). Ülkemizde ise plastik mamül üretiminin 2019 yılı itibarıyla 9,46 milyon tona ulaştığı bildirilmiştir (PAGEV 2019).

Yunanca 'da döküme uygun anlamındaki "plastikos" kelimesinden gelen plastik terimi; doğal ya da yapay malzeme grubuna dahil ısı ve basınçla kalıplanabilen, molekül ağırlığı 5000 ile 100.000 arasında değişen malzeme grubu olarak tanımlanmakta, ısıya karşı gösterdikleri davranış şekline göre termoset ve termoplastikler olmak üzere iki gruba ayrılmaktadır. Termoplastikler; ısı ve basınç altında kolaylıkla yumuşayan ve sertleşen böylelikle çok kolay ve hızlı şekil alabilme özelliği gösteren plastik grubu olarak tanımlanmaktadır. Termoset plastiklerde ise ısı ve basınç uygulandığında yan yana olan polimer zincirleri birbirine çapraz biçimde bağlanmakta, böylece yeniden biçimlendirilmesi olanaksız, katı bir ağ oluşturmakta ve bu tür plastikler daha çok sert ambalaj yapımında kullanılmaktadır.

Ambalajlamada kullanılan plastik malzemeler kimyasal yapıları bakımından çok çeşitli olup, kullanılan katkı maddelerine ve diğer polimerlerle olan kombinasyonlarına bağlı olarak çeşitli özelliklerde üretilebilirler (Guerreiro *et al.* 2018). Gıda sanayiinde yaygın olarak kullanılan plastik ambalajlar polietilen (PE), düşük yoğunluklu polietilen (LDPE), yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE), polipropilen (PP), polietilen tereftalat (PET), polistiren (PS) polikarbonatlar (PC) gibi farklı özellikteki malzemelerden yapılabilir. Plastikler daha önce belirtildiği üzere petrol esaslı ürünler olup, monomer adı verilen çok sayıdaki basit birimlerin polimerleşmesiyle üretilirler. Bununla birlikte; plastikler kimyasal anlamda saf polimerler olmayıp, ambalajın kalite ve özelliklerini geliştirmek/iyileştirmek amacıyla plastik malzemelerin üretiminde plastikleştiriciler, stabilizatörler, ultraviyole (UV) emiciler, antioksidanlar, antistatik ajanlar, renklendiriciler, optik parlaticılar gibi katkı maddeleri kullanılabilir (Keleş 2011; Ibarra *et al.* 2018). Bu katkı maddeleri ve kimyasallar uygun ortam şartlarında ambalaj maddelerinden gıdalara geçebilmektedir. Polimer malzemelerden gıdaya geçebilecek kalıntılardan bazılarının PC malzemelerden ve teneke kutuların iç yüzeylerinin kaplanmasında kullanılan laklardan geçen **bisfenol türevleri**, naylon mutfak gereçlerinden geçen **primer aromatik aminler**, başta poli vinil klorür (PVC) malzemeler olmak üzere plastik malzemelerin işlenebilme özelliklerini arttırmak amacıyla kullanılan **fitalat esterleri**, esnek ambalajların baskı mürekkeplerinden geçen **fotobaşlatıcılar**, silikon malzemelerin yapısından

ayrılan **siloksanlar**, polimer malzemelerin üretimlerinde kullanılan **katalizörler**, dolgu maddesi gibi katkıların bileşiminden gelebilecek **metaller** ve melamin kapların üretiminde kullanılan **melamin** ve **formaldehit** olduğu bildirilmiştir (Dağdelen 2016; Korkmaz 2018).

Aynı zamanda, tamamlanmamış polimerizasyon işleminin bir sonucu olarak; monomerler, oligomerler ve diğer polimer bozunma ürünleri gibi düşük moleküler ağırlıklı bileşikler ambalaj malzemesinde kalabilmekte, bahsedilen tüm bu bileşiklerin gıdalara geçişleri söz konusu olabilmektedir. Migrasyon olarak adlandırılan bu geçişler bir difüzyon süreci olarak tanımlanmaktadır (Arvanitoyannis and Bosnea 2004). Tehlikeli kimyasal maddelerin ambalaj malzemelerinden migrasyonu olgusu, 1980'lerin başında bilimsel olarak gözlemlenmeye başlanmış, o andan itibaren dünyanın dört bir yanındaki birçok araştırma merkezi maddelerin taşınım mekanizmasının ve bu transfer sürecinin artışına önemli katkıda bulunan faktörlerin daha iyi anlaşılmasına yönelik çalışmalarını yoğunlaştırmıştır (Szczepanska *et al.* 2018).

Migrasyon kavramı genellikle toplam ve spesifik migrasyon olarak sınıflandırılmakta, toplam migrasyon ambalaj maddelerinden gıdaya geçen tüm maddelerin toplam miktarını, spesifik migrasyon ise ambalaj maddesinden gıdaya geçen tek bir maddenin miktarını ifade etmek için kullanılmaktadır. Söz konusu geçişler ambalaj materyalinden gıdaya doğru olabileceği gibi gıdadan da ambalaj materyaline doğru olabilmektedir (Maghsoud *et al.* 2017). Migrasyon sonucunda geçiş yapan bileşikler migrant olarak adlandırılmakta ve genel olarak üç grup altında toplanmaktadır. Birinci grup migrantlar monomerler ve katkı maddeleri gibi ambalajlama materyalinin üretiminde kullanılan maddeleri, ikinci grup migrantlar baskı mürekkepleri, yapıştırıcılar, çözücüler gibi malzemelerin dönüştürülmesinde kullanılan maddeleri ve üçüncü grup migrantlar ise kullanımına izin verilen moleküllerin bozunma ürünlerini, safsızlıkları ve kötü uygulamalar sonucu oluşan kasıtlı olarak eklenmemiş maddeleri kapsamaktadır (Reinas *et al.* 2012).

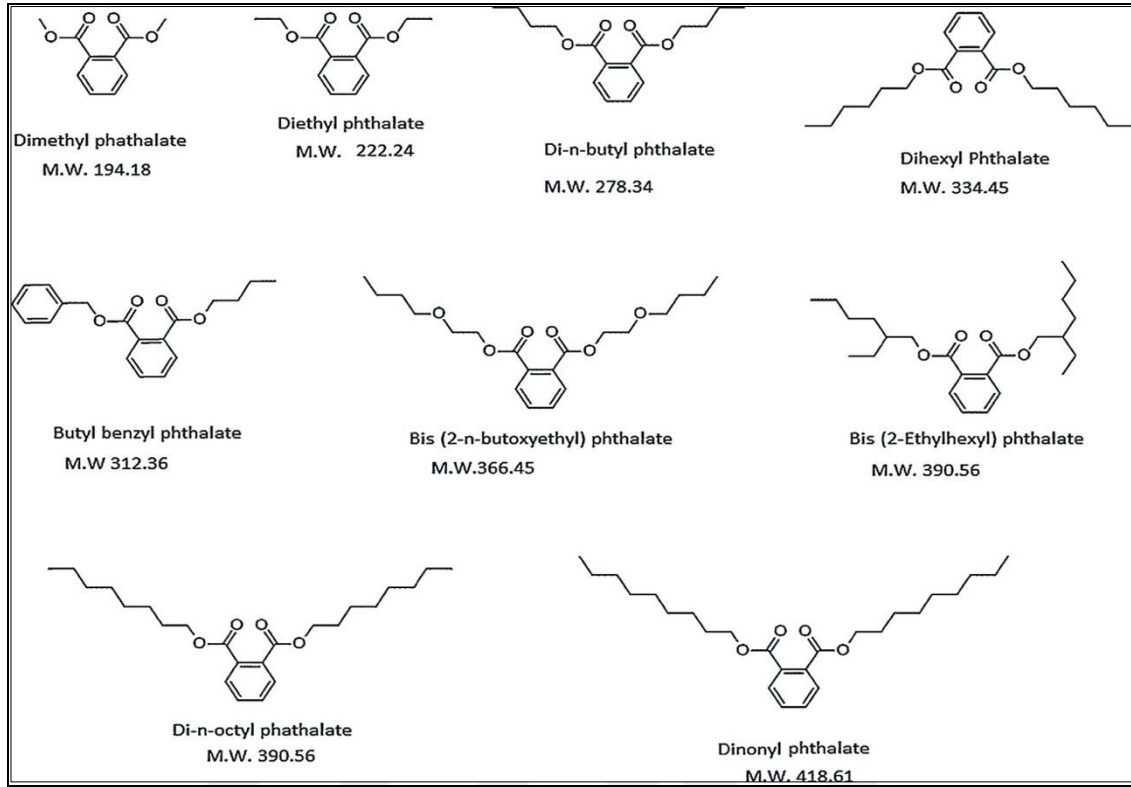
Ambalaj malzemesinin gıda ile doğrudan veya dolaylı olarak temas etmesi, gıda ile temas eden materyalin kalınlık, geçirgenlik gibi özellikleri, geçen maddenin kimyasal yapısı ve konsantrasyonu, ambalaj malzemesinin temas ettiği bileşenler, temas alanı, süresi ve sıcaklığı migrasyonu etkileyen faktörler arasında yer almaktadır (Korkmaz 2018). Ambalaj malzemelerinden gıdaya geçebilecek potansiyel migrantların ve miktarlarının belirlenmesi, bu kimyasal bileşiklerin gıdalardaki muhtemel varlığı ve insan sağlığı üzerindeki olumsuz etkileri nedeniyle oldukça büyük önem arz etmektedir. Aynı zamanda ambalaj üretiminde kullanılan yüksek miktarda katkı maddesi nedeniyle, ambalaj/gıda etkileşimlerinin derinlemesine anlaşılması ve farklı koşullar altında katkı maddesi göçünün belirlenmesi gıda kalitesi ve raf ömrünün garanti altına alınması açısından da önem taşımaktadır.

Özellikle gıdayla temas eden materyallerden gıdaya olan geçişlerin kimyasal kontaminasyonun en büyük kaynağını oluşturduğu ve bu materyallerin kronik olarak çeşitli kimyasal maddelere maruz kalma üzerine önemli bir etkisinin olduğu düşünülmektedir (Geueke and Muncke 2018). Bu nedenle gıda maddelerinin ambalajlanması için tasarlanan ambalaj malzemelerinin tüketici üzerinde toksik etki yaratmadığı ve gıdada organoleptik değişikliklere yol açmadığı belirlendikten sonra kullanımının onaylanması gerektiği bildirilmiştir (Guerreiro *et al.* 2018).

Plastik ambalajlardan gıdalara geçen migrantlardan biri de fitalat esterleridir. 1,2-benzen dikarboksilik asidin dialkil veya alkil aril esterleri olarak bilinen bu bileşikler, PVC başta olmak üzere plastik malzemenin yumuşatılması, esneklik kazandırılması, dayanıklılığının artırılması amacıyla 1920'li yıllardan itibaren plastikleştirici olarak kullanılmaktadır (Ustun *et al.* 2015; Xu *et al.* 2020a). Plastikleştiriciler genellikle oda sıcaklığında kırılğan olan polimerlerin camsı geçiş sıcaklıklarını düşürmekte, böylece plastik polimerler plastik film gibi bazı esneklik ve süneklik gerektiren uygulamalarda da kullanılabilir (Chin 2010). Fitalat esterlerinin hala en güçlü plastikleştiriciler olduğu, yüksek plastikleştirme etkisi ve düşük maliyeti nedeniyle plastikleştirici pazarında önemli bir yer edindiği bilinmektedir (Yuan and Chen 2017). Aynı zamanda fitalatların epoksi yapıştırıcılar, kozmetikler, boyalar ve baskı mürekkeplerinin üretiminde çözücü olarak kullanıldığı bildirilmiştir (Zaater *et al.* 2014).

Fitalat esterleri; dimetil fitalat (DMP), dietil fitalat (DEP), di n bütıl fitalat (DBP), di iso bütıl fitalat (DIBP), benzil bütıl fitalat (BBP), bis (2-etılhekzıl fitalat) (DEHP), di-n-hekzıl fitalat (DNHP), disiklo hekzıl fitalat (DCHP), di-isononıl fitalat (DINP), di-isodesıl fitalat (DIDP) ve di-n-oktıl fitalat (DNOP) bileşiklerini içeren sentetik organik bileşiklerin bir grubu olarak tanımlanmakta, özellikle DEHP en yaygın olarak kullanılan plastikleştirici olarak kabul edilmektedir (Guo and Kannan 2011; Zhu *et al.* 2019). Söz konusu bileşik grubunun alkil zincirini oluşturan alkole bağılı olarak bir çok uygulamada kullanılmasına imkan sağlayan çok çeşitli özelliklere sahip olduğu, DMP, DEP, BBP, DBP ve DIBP gibi kısa zincirli fitalatların genellikle kişisel bakım ürünlerinin, boyaların, yapıştırıcıların üretiminde, buna karşılık DEHP, DINP ve DIDP gibi uzun zincirli fitalatların ise gıda ambalajları başta olmak üzere çocuk oyuncakları, tıbbi alanlar ile mobilya ve inşaat malzemeleri gibi çeşitli endüstri ve tüketici ürünlerinde yaygın bir şekilde kullanıldığı bildirilmiştir (Mu *et al.* 2018; Zhu *et al.* 2019; Paluselli and Kim 2020). İlave olarak fitalatların ilaç endüstrisinde bazı tabletlerin enterik kaplamasında da kullanıldığı bilinmektedir (Otero *et al.* 2015). Dünya genelinde yılda 6-8 milyon ton fitalat esterlerinin kullanıldığı, fitalat tipi plastikleştiricilere yönelik küresel talebin ise 2017-2022 yılları arasında tahminen yıllık ortalama %1,3 oranında artacağı bildirilmiştir

(Net *et al.* 2015; CEH 2018). Gıdalarda yaygın olarak bulunan fitalat esterlerinin kimyasal yapıları Şekil 1’de görülmektedir.



Şekil 1. Gıdalarda yaygın olarak bulunan fitalat esterlerinin kimyasal yapısı (Otero *et al.* 2015)

Fitalatların plastiklerde kovalent bağlar gibi kimyasal bağlar ile bağlı olmadıkları ve bu nedenle plastik materyallere temas eden gıdalara, suya, ilaçlara ve havaya geçiş yapabildikleri bildirilmiştir (Ustun *et al.* 2015; Mu *et al.* 2018). Bu durumun fitalatların en yaygın olarak bulunan kimyasal kontaminantlar arasında yer almasına neden olduğu ifade edilmiştir (Adenuga *et al.* 2020). Sanchis *et al.* (2017) 2011 yılına kadar gıdalardaki fitalat esterlerinin varlığına özel bir ilgi gösterilmediğini, Tayvan’da bir şirketin kar sağlamak amacıyla içeceklerde bulutlanma ajanı olarak DEHP’i yasadışı olarak kullanması ve bu durumun halk sağlığı açısından tehlike oluşturmasının gündeme gelmesiyle önem kazanmaya başladığını bildirmişlerdir.

Son zamanlarda fitalat esterlerinin tespitine yönelik *in vivo* ve *in vitro* düzeylerde yapılan araştırma sonuçlarından elde edilen bulgular; söz konusu bileşik grubunun insan sağlığı açısından endişe kaynağı oluşturmasına neden olmuştur. Yaygın kullanımı nedeniyle insanların farklı kaynaklardan ve yollardan fitalatlara maruz kalabileceği, ağızdan alınma, soluma ve deriyle temas yollarından biriyle geçebildiği, bu yollardan en yaygın olanının ağızdan alınması olduğu bildirilmiştir (Fang *et al.* 2017; Pereira *et al.* 2019). Bazı fitalatların parçalanmasının kolay olmadığı ve vücut dokularında birikebileceği ifade edilmiştir (Xu *et al.* 2020a). Nitekim, yapılan çalışmalarda fitalat esterleri ve metabolitlerinin insan saç, kan veya serum, idrar, anne

sütü ve tükürük gibi vücut doku ve sıvılarında tespit edildiği bildirilmiştir. Gıdaların DBP, DEHP, DINP ve DIDP gibi bazı ftalatlarla maruz kalma açısından ana faktör olduğu, DMP, DEP ve DBP gibi kısa zincirli ftalat esterlerine ise daha çok kişisel bakım ürünlerinin kullanımı, havanın solunması ve tozun yutulmasıyla maruz kalındığı bildirilmiştir. Gıdaların temas ettiği malzemelerin gıda kontaminasyonunun başlıca kaynağını oluşturduğu, aynı zamanda gıdaların işlenmesi, ambalajlanması, depolanması ve transferi sırasında bu maddelerle kontamine olabileceği ifade edilmiştir (Sakhi *et al.* 2014; Bogdanoviccova and Jarosova 2015). Ftalatların; lipofilik doğaları nedeniyle özellikle yağlı gıdalar ile yağ ve sos içerisinde muhafaza edilen ürünlerde sağlık riski oluşturacak boyutlara ulaşabildiği belirtilmektedir (Bogdanoviccova and Jarosova 2015; Yerlikaya 2017).

Ftalatlar; genel olarak hipotalamus-hipofiz-tiroid eksenini ve hipotalamus-hipofiz-üreme ekseninin de değişikliklere yol açan endokrin bozucu olarak kabul edilmekte, endokrin bozucular ise vücuda dışardan alınan endokrin işlevini ve dengeyi olumsuz yönde etkileyen doğal ya da yapay maddeler olarak tanımlanmaktadır (Mu *et al.* 2018). Ftalatlar, 1970'li yıllardan günümüze özellikle insan üreme sağlığıyla ilgili riskler açısından büyük endişe yaratmış, çeşitli araştırmalarda erkek ve kadınlarda üreme sisteminde toksisiteye sebep olduğu bildirilmiştir (Mu *et al.* 2018; Dong *et al.* 2019). Giderek artış gösteren epidemiyolojik çalışmalar ftalatlarla maruz kalmanın birçok olumsuz etkiye neden olabileceğini göstermiş, bu etkilerin bebeklerde nörogelişimi geciktirme (Jurewicz and Hanke 2011; Jones *et al.* 2018), çocuklarda artan solunum yolu hastalıkları ile alerjik reaksiyonlar (Buckley *et al.* 2018), yaşlılarda akciğer fonksiyonlarında azalma ve depresyon (Kim *et al.* 2018) olduğu ifade edilmiştir. İlave olarak düşük doğum ağırlığı, otizm, dikkat eksikliği, hiperaktivite gibi sağlık sorunları ile de ilişkili olduğu bildirilmiştir (Otero *et al.* 2015). Ftalatlarla maruz kalmanın intrauterin (embriyo) gelişim aşamasından başlayarak ömür boyu olabileceği ve bu durumun özellikle bebekler, hamile kadınlar ve yaşlılar gibi savunmasız gruplarda yüksek sağlık riski oluşturabileceği bildirilmiştir (Fang *et al.* 2017). Nitekim yapılan araştırmalarda ftalatların kan plasenta bariyerini geçebildiği ve fetüsü erken gelişim sırasında ftalatlarla maruz bırakabileceği ifade edilmiştir (Xu *et al.* 2020a).

Sağlık üzerindeki olumsuz etkileri, plastikleştirici olarak sıklıkla kullanılmaları ve çevre açısından riskleri nedeniyle belirli ftalatlar Avrupa Birliği (AB), Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı (USEPA 2007) ve diğer uluslararası kuruluşlar tarafından öncelikli tehlikeli maddeler olarak tanımlanmıştır. Bu nedenle hem Avrupa ülkelerinde hem de ülkemizde ftalatlarla ilgili olarak bazı sınırlamalar getirilmiştir. Ülkemizde mevcut kodeks Avrupa Birliği Gıda ile Temas Eden Materyallerde Plastik Kullanımının Düzenlenmesi ile ilgili

(EU No:10/2011) yasal düzenlemeler ile uyum göstermekte olup, fitalat esterleri için belirlenen spesifik limitler Tablo 1’de görülmektedir.

Tablo 1. Türk Gıda Kodeksi Gıda ile Temas Eden Plastik Madde ve Malzemeler Tebliği’nde (Tebliğ No: 2019/44) fitalatlar için belirlenen spesifik migrasyon limitleri

Fitalat esterleri	Kısıtlama ve özellikler	Spesifik limitler
Fitalik asit, benzil bütül ester	Sadece; (a) tekrarlı olarak kullanılan madde ve malzemelerdeki plastikleştiricilerde (b) Türk Gıda Kodeksi Bebek Formülleri ve Devam Formülleri Tebliği (Tebliğ No 2019/14)’nde tanımlanmış olan bebek formülleri ve devam formülleri veya Türk Gıda Kodeksi Bebek ve Küçük Çocuk Ek Gıdaları Tebliği (Tebliğ No: 2007/50)’nde tanımlanmış olan bebek ve küçük çocukların beslenmesinde ek olarak kullanılan işlenmiş tahıl bazlı olan ve tahıl bazlı olmayan ek gıdalar hariç olmak üzere yağsız gıdalarla temas eden tek kullanımlık madde ve malzemelerdeki plastikleştiricilerde, (c) son ürünlerdeki konsantrasyonu %0,1’e kadar teknik yardım maddesi olarak kullanılır.	30 mg/kg
Fitalik asit, bis (2 etil hekzil) ester	Sadece; (a) yağsız gıdalarla temas halinde olan tekrarlı olarak kullanılan madde ve malzemelerde plastikleştirici (b) son ürünlerdeki konsantrasyonu %0,1’e geçmeyecek şekilde teknik yardım maddesi olarak kullanılır.	1,5 mg/kg
Fitalik asit, dibütül ester	Sadece; (a) yağsız gıdalarla temas eden tekrarlı kullanılan madde ve malzemelerdeki plastikleştiricilerde (b) son ürünlerdeki konsantrasyonu %0,05’e kadar olan poliolefinlerde teknik yardım maddesi olarak kullanılır.	0,3 mg/kg
Fitalik asit, diesterleri, birincil Doymuş dallanmış C ₈ -C ₁₀ alkollerle, %60’dan fazla C ₉ ’lu	Sadece (a) tekrarlı olarak kullanılan madde ve malzemelerde plastikleştirici olarak, (b) TGK-Bebek Formülleri ve Devam Formülleri Tebliği (Tebliğ No: 2019/14)’nde tanımlanmış olan bebek formülleri ve devam formülleri veya TGK Bebek ve Küçük Çocuk Ek Gıdaları Tebliği (Tebliğ No: 2007/50)’nde tanımlanan işlenmiş tahıl bazlı olan ve tahıl bazlı olmayan ek gıdalar ile temas edenler hariç olmak üzere, yağsız gıdalarla temas eden tek kullanımlık madde ve malzemelerde plastikleştirici olarak, (c) son üründe konsantrasyonu %0,1’e kadar teknik yardım maddesi olarak kullanılır.	9 mg/kg (Grup kısıtlama no: 26,32)
Fitalik asit, diesterleri, birincil doymuş C ₉ -C ₁₁ alkollerle, %90’dan fazla C ₁₀ ’lu	Sadece; (a) tekrarlı olarak kullanılan madde ve malzemelerde plastikleştirici olarak, (b) TGK-Bebek Formülleri ve Devam Formülleri Tebliği (Tebliğ No: 2019/14)’nde tanımlanmış olan bebek formülleri ve devam formülleri veya TGK Bebek ve Küçük Çocuk Ek Gıdaları Tebliği (Tebliğ No: 2007/50)’nde tanımlanan işlenmiş tahıl bazlı olan ve tahıl bazlı olmayan ek gıdalar ile temas edenler hariç olmak üzere, yağsız gıdalarla temas eden tek kullanımlık madde ve malzemelerde plastikleştirici olarak, (c) son üründe konsantrasyonu %0,1’e kadar teknik yardım maddesi olarak kullanılır	9 mg/kg (Grup kısıtlama no: 26,32)

Ambalaj materyallerinde gıdalara geçen migrantların belirlenmesinde; gerçek gıdanın kompleks yapıda olmasından, kimyasal analizlerin kolaylığından ve yasal düzenlemelerle uygunluğunun belirlenmesi açısından gıdanın özelliklerine bağlı olarak belirlenen çeşitli gıda

benzeri ortamlar (simülant) kullanılmaktadır. Aynı zamanda piyasada çok çeşitli gıda grupları bulunduğundan tüm gıdalar ile gerçek kullanım koşullarında araştırma yapmanın zor olacağı, bu nedenle laboratuvar uygulamalarında tanımlanmış bir yiyecek türünü taklit eden doğru seçilmiş gıda benzerlerinin kullanılabileceği bildirilmiştir (Szczepanka *et al.* 2018). Gıda benzerleri basit ve bilinen bileşime sahip analiz sonuçlarının yorumlanmasını kolaylaştıran sıvı ve katı maddeler olarak tanımlanmakta olup, bu ortamlar Türk Gıda Kodeksi Gıda ile Temas Eden Plastik Madde ve Malzemelerin Bileşenlerinin Migrasyon Testinde Kullanılacak Gıda Benzerleri Listesi Tebliği (Tebliğ No: 2019/43)'nde yer almaktadır. Henüz gıda ile temas etmemiş plastik madde ve malzemelerin uygunluğunun tespit edilmesi için kullanılacak gıda benzerleri Tablo 2'de, peynir çeşitleri yerine kullanılabilecek gıda benzerlerinin listesi ise Tablo 3'te görülmektedir.

Tablo 2. Plastik madde ve malzemelerin uygunluğunun tespit edilmesi için kullanılan gıda benzerleri listesi (Tebliğ No: 2019/43)

Gıda Benzeri	Kısaltma
%10'luk Etil alkol çözeltisi (hacim/hacim)	Gıda Benzeri A
%3'lük Asetik asit çözeltisi (ağırlık/hacim)	Gıda Benzeri B
%20'lik Etil alkol çözeltisi (hacim/hacim)	Gıda Benzeri C
%50'lik Etil alkol çözeltisi (hacim/hacim)	Gıda Benzeri D1
Sabunlaşmayan madde miktarı %1'den az olan bitkisel yağ	Gıda Benzeri D2
Poli (2,6-difenil-p-fenilen oksit) -Tenax	Gıda Benzeri E

Tablo 3. Peynir çeşitleri için kullanılabilecek gıda benzerlerinin listesi (Tebliğ No: 2019/43)

Gıda Grupları	Gıda benzerleri					
	A	B	C	D1	D2	E
Peynirler						
A. Tam yağlı, kabuğu yenilemeyen						X
B, Kabuksuz veya kabuğu yenilebilen (Gouda, Camembert gibi) doğal peynirler ve eritme peynirler					X/3(**)	
C. İşlenmiş peynir (yumuşak peynir, taze peynir ve Çökelek benzerleri)		X(*)		X		
D. Salamura peynir						
I. Yağlı ortamda	X				X	
II. Sulu ortamda (Feta, Mozzarella ve benzerleri)		X(*)		X		

*Gıda benzeri B'ye ait alt sütunda "X" işareti ve sonrasında "("" işareti bulunmuş durumlarda gıda kategorisi için; gıdanın pH değeri 4,5'ten fazla ise gıda benzeri B ile migrasyon testinin yapılması zorunlu değildir.

**Gıda benzeri D2 ve E' ye ait alt sütunda "X" işareti ve sonrasında "/" işareti ve bir rakam bulunduğu durumlardaki gıda kategorisi için; migrasyon test sonuçları, sonucun burada belirtilen rakama bölünmesi ile düzeltilir.

Bununla birlikte; fitalat esterlerinin tespitinde gıda benzerlerinin kullanımının gerçek gıda ortamının simülantlara oranla daha kompleks olması nedeniyle eksik tahminlere neden

olabileceği bildirilmiştir (Cirillo *et al.* 2013). Benzer şekilde Rubio *et al.* (2019) tam yağlı ve kabuğu yenilemeyen peynirlerde de gıda benzeri olarak kullanılan Tenaksın (Tablo 3) maliyetinin yüksek olması, bazı safsızlıkları içermesi nedeniyle kullanılmadan önce ön işlemlerin uygulanmasının gerekliliği gibi birtakım dezavantajlarının bulunduğunu bildirmişlerdir. Makarna, şeker, un, süt tozu, kuru üzüm, pirinç, meyve ve sebzeler gibi gerçek kuru gıdalar ile Tenaks'ın karşılaştırıldığı çeşitli araştırmalarda Tenaks'da migrasyonun daha hızlı gerçekleştiğini ve gerçek gıda ortamlarına göre daha yüksek değerlerin elde edildiğini belirtmişlerdir (Triantafyllou *et al.* 2007; Bradley *et al.* 2014; Bradley *et al.* 2015). Bu nedenle migrasyon testlerinin gıda benzerleri ile yapılmasının yanı sıra, gerçek gıda ortamında da yapılmasının gıda güvenliği açısından önemli olduğu belirtilmiştir.

Gıda endüstrisinde; esnekliği, çok yönlülüğü ve gıdanın raf ömrünü artırması gibi olumlu yönleri nedeniyle plastik filmlerin kullanıldığı ambalajlama teknikleri yaygın olarak kullanılmaktadır. Söz konusu ambalajlama tekniklerinin en bilinen örneği vakum ambalajlamadır. Vakum ambalajlama, gıdanın oksijen geçirgenliği düşük bir ambalaj içine yerleştirilmesi, ambalajdan havanın uzaklaştırılması ve yerine herhangi bir gaz doldurulmadan kapatılması işlemi olarak tanımlanmaktadır (Keleş 2011). Böylece ambalaj içindeki oksijenin uzaklaştırılması ile aerobik mikroorganizma gelişimi ve oksidasyon problemi en aza indirilmektedir (Hecer 2012). Vakum ambalajlama et ürünleri, yarı sert ve sert peynirler ile zeytin, fındık gibi gıdaların ambalajlanmasında sıklıkla kullanılmaktadır. Vakum ambalajlamada poliamid (PA), polietilen tereftalat (PET), polivinil klorür (PVC) ve etilen vinil alkol (EVOH) gibi plastik filmlerin yanı sıra, ayrıca ısıyla kapatılabilme yetenekleri nedeniyle polipropilen (PP), polietilen (PE) ve polietilen kopolimerleri de kullanılabilmektedir (Guerreiro *et al.* 2018). Vakum ambalajlamada kullanılan plastikler ürünün boyutuna göre şekillenmelerini sağlayan termoplastik malzemelerden oluşmakta ve ürünle sıkıca temas halinde bulunmaktadır.

Kaşar peyniri gibi yarı sert peynir çeşitleri ya açıkta muhafaza edilmekte ya da vakum ambalajlanarak satışa sunulmaktadır. Açıkta muhafaza edilen Kaşar peynirleri aşırı su kaybına uğramakta ve sert bir yapı kazanmakta, aynı zamanda yüzeyde küf gelişmesi gözlenmekte ve küfler tarafından oluşturulan mikotoksinlerin de sağlık açısından önemli risk oluşturduğu bilinmektedir. Her ne kadar son yıllarda enzimatik/mikrobiyal bozulmanın geciktirilmesi ve gıda güvenliğinin sağlanması için farklı ambalajlama tekniklerinin geliştirilmesine yönelik araştırmalar yapılmakla birlikte, vakum ambalajlama günümüzde Kaşar peyniri üretiminde hala en yaygın olarak kullanılan ambalajlama tekniği olma özelliğini korumaktadır. Bu tür ambalajlamada plastik filmler gıdayı sıkıca sarmakta, temas alanına ve süresine bağlı olarak polimerlerden gıdaya bazı bileşenlerin geçişi söz konusu olabilmektedir. Plastik filmlere

esneklik kazandırılması amacıyla plastikleştirici olarak kullanılan fitalat esterlerinin de yer aldığı bu bileşikler çoğunlukla sağlık açısından riskli olarak değerlendirilmekte, tüketici sağlığı ve gıda güvenliği açısından önem arz etmektedir. Ülkemizde; kalınlık, geçirgenlik ve kullanılan plastik polimerler bakımından farklı özelliklere sahip filmler Kaşar peynirinin vakum ambalajlanmasında kullanılmakta, ancak bu plastik filmlerden olabilecek muhtemel geçişlerin belirlendiği bir araştırma bulunmamaktadır.

Bu çalışma kapsamında, Erzurum’da satışa sunulan yöresel ve ulusal firmalara ait 15 adet vakum ambalajlanmış Kaşar peyniri toplanmış; hem peynirlerde hem de ambalaj materyallerinde, gıdalarda yaygın olarak bulunabilen ve mevzuatta kullanımı sınırlandırılan fitalat esterlerinin (DEHP, DBP, BBP, DINP, DIDP) varlığı GC-MS cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Böylece insan sağlığı açısından mevcut durumun ortaya konulması ve kodekte yer alan yasal düzenlemelere uygunluğunun belirlenmesine çalışılmıştır. Aynı zamanda peynirlerin bazı fizikokimyasal özellikleri ile vakum ambalajlamada kullanılan plastik filmlerin yapılarının belirlenmesi amacıyla Fourier dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektrometresi (FTIR) analizleri de yapılmıştır.

KURAMSAL TEMELLER

Fitalat esterlerinin insan sağlığı üzerindeki potansiyel olumsuz etkileri nedeniyle son yıllarda hem gıda benzerlerinden ve hem de gerçek gıda ortamından söz konusu bileşikler ve diğerk migrantların (plastik monomerleri, antioksidanlar, bisfenol A ve diğerk plastikleştiriciler) geçişinin belirlenmesine yönelik çok sayıda araştırmaya rastlamak mümkündür. Vakum ambalajlanmış gıdalarda fitalat esterlerinin migrasyonu üzerinde ise sınırlı sayıda araştırmaya rastlanılmış, bu çalışmalar ile süt ve ürünleri başta olmak üzere diğerk gıdalarda ve/veya gıda benzerleri kullanılarak ambalaj materyallerinden geçişlerin belirlendiğı bazı araştırmalara ait sonuçlar aşığıda özetlenmiştir.

Goulas *et al.* (2000), PVC ile ambalajlanmış üç farklı peynir eşidinde (Kefalotryi, Edam ve Feta) plastikleştirici olarak kullanılan di-2-etilhekzilalil adipat (DEHA) varlığını araştırmışlar, DEHA'nın migrasyonu açısından peynir eşitleri arasında farklılıkların bulunduğunu, geçiş oranının PVC film ile temas süresine, peynirin yağ ve nem içeriğine bağılı olarak değışiklik gösterdiğini bildirmişlerdir. Araştırmacılar, buzdolabı sıcaklığında PVC film ile 240 saatlik temas sonunda DEHA'nın geçişini Kefalotryi peynirinde 345,4 mg/kg, Edam peynirinde 222,5 mg/kg ve Feta peynirinde 133,9 mg/kg olarak belirlemişler; Edam peynirinden 3,6 mm derinlikte, Kefalotryi ve Feta peynirlerinden ise 2,4 mm derinlikten alınan örneklerde DEHA'nın tespit edildiğini, daha sonraki katmanlarda ise belirlenemediğini bildirmişlerdir.

Şenlik (2014), beş farklı firmaya ait pastörize süt ve ambalajlarında ultrason destekli-dağıtıcı sıvı-sıvı mikroekstraksiyonu ve ultrasonik banyo ekstraksiyonu yöntemlerini kullanarak fitalat esterlerinin varlığını araştırmışlar, hem pastörize süt örneklerinde hem de paketlerinde DBP ve DEHP en çok rastlanan fitalatlar olduğunu belirlemişlerdir. Süt örneklerinde ve ambalajlarında DBP konsantrasyonunu sırasıyla 3,08-5,03 ng/g ile 1,05-2,03 ng/g olarak, DEHP konsantrasyonlarını ise 0,41-4,00 ng/g ile 3,00-6,26 ng/g olarak tespit etmişler, dioktil fitalat (DOP)'ın hem süt örneklerinde hem de paketlerinde en az rastlanan fitalat olduğunu, süt örneklerinde ölçülebilir miktarda bulunmadığını, sadece bir ambalaj materyalinde (2,42 ng/g) tespit edildiğini bildirmişlerdir.

Lin *et al.* (2015), plastik, cam ve metal ambalajlarda ambalajlanmış süt örneklerinde bireysel ve toplam fitalat esterlerinin miktarlarını belirledikleri çalışmada; tüm örneklerin 2,60 ng/g ile 156,4 ng/g arasında değışen konsantrasyonlarda DEP, DIDP ve DEHP dahil olmak

üzere birçok ftalatı içerdığını bildirmişlerdir. Aynı zamanda cam ve metal kaplarda ambalajlanmış süt örneklerinde ftalat konsantrasyonlarının plastik ambalajlardaki örneklere kıyasla çok daha düşük olduğunu, plastik ambalajların olası ftalat migrasyonunun kaynağı olabileceğini bildirmişlerdir.

Jia *et al.* (2014) tarafından 96 adet ticari süt ve yoğurt örneği ile yapılan çalışmada, DEHP'in neredeyse analiz edilen tüm örneklerde 1-936 µg/kg arasında değişen konsantrasyonlarda belirlendiğini, 96 örneğin 53 tanesinin en az 2 ya da daha fazla ftalat esteri ile kontamine olduğunu bildirmişlerdir.

Ren *et al.* (2016), süt tozu (30 adet), yoğurt (20 adet) ve içme sütü (13 adet) örneklerinde ftalat esterlerinin varlığını araştırmışlar, analiz edilen örneklerde 17 adet ftalat esterinden sadece DMP, DIBP, DBP ve DEHP' nin belirlendiğini bildirmişlerdir. Araştırmacılar, örneklere ait DMP konsantrasyonunun 15,0 µg/kg ile 359,1 µg/kg arasında, DIBP konsantrasyonunun 5,7 µg/kg ile 115,8 µg/kg arasında, DBP konsantrasyonunun 5,0 µg/kg ile 209,4 µg/kg arasında, DEHP konsantrasyonunun ise 5,1 µg/kg ile 183,2 µg/kg arasında değişim gösterdiğini, sonuç olarak analiz edilen süt ürünlerinin ftalat esterleri ile düşük düzeyde kontamine olduğunu ifade etmişlerdir.

Olujimi *et al.* (2018), Nijerya'nın Ogun ve Oyo bölgelerinden temin ettikleri süt ve peynir örneklerini ftalat esterleri ile ağır metallerin varlığı açısından analiz etmişler, peynir örneklerinde bakır, nikel ve çinko'nun süt örneklerine oranla daha yüksek düzeylerde tespit edildiğini bildirmişlerdir. Araştırmacılar, Ogun ve Oyo bölgelerinden toplanan örneklere ait ortalama BBP konsantrasyonunu sırasıyla 1,49-3,55, DCHP konsantrasyonunu 0,27-0,69, DEHP konsantrasyonunu 1,16-0,75, DEP konsantrasyonunu 1,45-1,81, DIBP konsantrasyonunu 3,27-5,75, DMP konsantrasyonu ise 1,06-2,48 olarak belirlemişlerdir. Sonuç olarak analiz edilen süt ve peynir örneklerinin yüksek konsantrasyonlarda ağır metal ve ftalat esterleri ile kontamine olduğunu bildirmişlerdir.

Korkmaz ve Küplülü (2019), Türkiye' de üretim yapan farklı firmalara ait yoğurt ve ayranlarda ftalatların migrasyon düzeylerini araştırdıkları çalışmada; yoğurt ve ayran örneklerinde DBP, DEHP ve BBP esterlerinin belirlendiğini, DINP, DIDP ve DNOP esterlerinin ise tespit edilebilir düzeyin altında (20 µg/kg) bulunduğunu bildirmişlerdir. Araştırmacılar, yoğurt örneklerine ait DBP, DEHP ve BBP konsantrasyonlarını sırasıyla 46 µg/kg ile 229 µg/kg, 24 µg/kg ile 122 µg/kg, 22 µg/kg ile 63 µg/kg arasında değiştiğini, ayran örneklerinde ise DBP konsantrasyonunun 38 µg/kg ile 59 µg/kg arasında, DEHP konsantrasyonunun ise 26 µg/kg ile 81 µg/kg arasında değişim gösterdiğini ifade etmişlerdir. Sonuç olarak analize alınan tüm süt ürünlerinde DEHP ve DBP en yüksek oranda saptanan

temel fitalat esterleri olduğunu, ancak örneklerle ait fitalat değerlerinin yasal değerlerin oldukça altında olduğunu bildirmişlerdir.

Guerreiro *et al.* (2018), vakum ambalajlanmış 15 adet et örneğinde fitalat esterlerinin belirlenmesinde yüksek çözünürlüklü kütle spektroskopisi tekniğini kullanmışlar, vakum ambalaj ile temas eden et örneklerinin tümünde 5 adet fitalata ait sinyallerin belirlendiğini, buna karşılık plastik filmlerle temas etmemiş et örneğine (kontrol grubu) ait spektrumda araştırılan fitalatlara ait herhangi bir sinyalin tespit edilemediğini bildirmişlerdir. Araştırmacılar, etlerin vakum ambalajlamasında kullanılan plastik filmlerde sinyal yoğunluğunun daha fazla olduğunu, sonuç olarak yüksek çözünürlüklü kütle spektroskopisi tekniğinin rutin analizlerde kalite kontrol amacıyla gıdalarda var olan biyoaktif kontaminantların tespitinde kolaylıkla kullanılabilineceğini bildirmişlerdir.

Alp (2019) tarafından yapılan bir çalışmada, Antalya’da yaygın olarak tüketilen 10 adet farklı taze balıkta ve ambalajlanmış su ürünlerinde fitalat esterlerinin varlığı araştırılmış, taze balık örneklerinde fitalat esterlerinin konsantrasyonlarının tespit edilebilir seviyenin altında olduğu belirlenmiştir. Aynı zamanda 4 ay süreyle +4°C’de depolanmış ambalajlı su ürünlerinde en yüksek geçişi yapan fitalat esterinin DEHP olduğu, depolama sonunda PP’den yapılmış materyalle ambalajlanmış torik lakerda örneğinde söz konusu fitalat konsantrasyonunun $830,300 \pm 16,96$ ppb’ye ulaştığı, PVC ile ambalajlanmış ürünlerde fitalat esterleri içeriklerinin PP ile ambalajlanmış ürünlere oranla daha düşük düzeyde olduğu tespit edilmiştir.

Yavuz (2019), piyasadan temin ettiği soğuk presleme yöntemiyle üretilmiş 30 adet bitkisel yağ örneğinde fitalat esterlerinin varlığını araştırmış, 30 örneğin 18’inde DEHP’in, 6’sında DBP’in, 5’inde DNP’nin, 4’ünde BBP’nin ve 2’sinde ise DIDP’nin bulunduğunu bildirmiştir. Özellikle 15 örnekte DEHP konsantrasyonunun Türk Gıda Kodeksi Gıda ile Temas Eden Madde ve Malzemelere ait Tebliği’nde belirtilen yasal limitin (1,5 mg/kg) üzerinde olduğunu ifade etmiştir. Araştırmacı, soğuk preslenmiş yağlarda fitalat esterlerinin varlığının plastik konteynırlarda uzun süre saklanması ve üretimleri sırasında plastik materyaller ile temas etmesinden kaynaklanmış olabileceğini bildirmiştir.

Pereira *et al.* (2019), Avrupa pazarından topladıkları 16 adet zeytinyağı örneğinde ortalama DEHP ve DNP konsantrasyonlarını sırasıyla 1,31 mg/kg ve 1,52 mg/kg olarak, söz konusu fitalatlara ait en yüksek değerleri ise 7,52 mg/kg ve 6,29 mg/kg olarak belirlemişlerdir. Araştırmacılar, 16 örnekten 4’ünde belirlenen DEHP konsantrasyonlarının gıdayla temas eden materyaller mevzuatında belirlenen değerlerin üzerinde olduğunu ifade etmişlerdir.

Bradley *et al.* (2013), İngiltere’de perakende satış noktalarından temin ettikleri farklı gıda gruplarına ait 261 örnekte 15 adet fitalat esterinin varlığını araştırmışlar, 77 örnekte fitalat

esterlerinin bulunduğunu, DEHP'in en fazla rastlanılan fitalat olduğunu, bununla birlikte en yüksek konsantrasyonlarda belirlenen fitalatın izomerik bir karışım olan DINP olduğunu ve balık örneğinde tespit edildiğini bildirmişlerdir.

Holderbeke *et al.* (2014), Belçika'da satışa sunulan çeşitli gıda gruplarına (süt ürünleri, et ürünleri, tahıl ürünleri ve meyve-sebzeler) ait 591 örnek ile 30 adet ambalaj materyalinde fitalat esterlerinin varlığını araştırmışlar, analiz edilen gıdalarda özellikle DEHP, DIBP, DnBP ve BBP'nin en yaygın olarak bulunan fitalat esterleri olduğunu bildirmişlerdir. Araştırmacılar, sıkça tüketilen bir gıda olan ekmekte yüksek oranda DEHP belirlendiğini, bu durumun ekmek üretiminde kontamine olmuş bileşenlerin kullanımıyla ve üretim sırasında kullanılan malzemelerden kaynaklanabileceğini, benzer şekilde elma, salam ve analiz edilen iki peynir çeşidinde belirlenen konsantrasyon profillerinden gıdalardaki fitalat içerikleri üzerine ambalaj materyalinden ziyade üretim koşullarının etkili olduğunu bildirmişlerdir.

Cheng *et al.* (2016), fitalat esterlerinin günlük alınımı ve sağlık üzerindeki olası olumsuz etkilerini değerlendirmek amacıyla Komboçya'nın üç farklı bölgesinden (Kampong Cham, Kratie ve Kandal) toplamış oldukları farklı gıda numunelerinde fitalat esterlerinin varlığını araştırmışlar, Kampong Cham, Kratie ve Kandal bölgelerinde toplam fitalat esteri konsantrasyonlarını sırasıyla 0,05-2,34 µg/g, 0,19-1,65 µg/g, 0,42-3,05 µg/g olarak belirlemişlerdir. Araştırmacılar, tüm gıdalarda DEHP ve DBP'nin en yüksek konsantrasyonlarda belirlenen fitalat esterleri olduğunu, analiz edilen örnekler içerisinde pirincin DEHP'nin günlük olarak alınımına en büyük katkı sağlayan gıda maddesi olduğunu bildirmişlerdir.

Cirillo *et al.* (2013), İtalya'nın Campania bölgesindeki iki hastanedeki hastalara tedarik edilen PET ve alüminyum kaplarda paketlenmiş hazır yiyeceklerde DBP ve DEHP'nin olası geçişlerini araştırmışlar, sıcaklığın, depolama süresinin ve ambalaj tipinin migrasyon süreci üzerindeki etkilerini belirlemek amacıyla ambalajlamadan önce (T₀), ambalajlamadan 60 dakika (T₁) ve 120 dakika sonra (T₂) sonra olmak üzere üç zaman aralığında örnekleri analiz etmişlerdir. Söz konusu araştırmada ambalajlamadan önce analiz edilen yiyeceklerde ortalama DBP ve DEHP konsantrasyonlarının sırasıyla 0,023 µg/g ile 0,069 µg/g aralığında değiştiği, 120 dakika sonunda DBP seviyesinin %230, DEHP seviyesinin ise %208 artış gösterdiği, en yüksek DBP ve DEHP artışlarının yemeklerin sıcak tutulduğu ve en yüksek sıcaklıkların kaydedildiği T₀ ile T₁ aralığında gözlemlendiği belirlenmiştir.

Ustun *et al.* (2015), Türkiye'de satışa sunulan çeşitli içeceklerde (soda, limonata, kola, mineralli su) fitalat esterlerinin varlığını araştırmışlar, fitalat konsantrasyonlarını soda örneklerinde 0,095-0,633 mg/L, limonata örneklerinde 0,018-1,219 mg/L, kola örneklerinde

0,019-1,123 mg/L arasında değiştiğini belirlemişlerdir. Araştırmacılar, DEHP'in tüm içeceklerde en fazla belirlenen fitalat esteri olduğunu bildirmişlerdir.

Oruç (2020), plastik materyallerde ambalajlanmış limonata, aromalı gazlı içecek ve doğal kaynak sularında olası fitalat esterlerinin geçişlerini incelemiş, 6 adet fitalat esterinin (DMP, DEP, BBP, DBP, DEHP, DNOP) varlığını sıvı kromatografisi tantem kütle spektroskopisi (LC-MS/MS) cihazı kullanarak analiz etmiştir. Araştırmacı, yeni üretilmiş, raf ömrünün ortasında ve raf ömrünü tamamlamış numunelerde söz konusu fitalatların konsantrasyonlarının tayin limitinin altında olduğunu bildirmiştir.

Arfaeina *et al.* (2020), PET şişelerde ambalajlanmış yüksek asitli sıvı gıdalara (limon suyu, koruk suyu ve sirke) fitalat esterlerinin migrasyonunu araştırmışlar, DEHP ve DBP konsantrasyonlarının limon suyu, sirke ve koruk suyunda sırasıyla 8,1 $\mu\text{g/L}$ ile 6,8 $\mu\text{g/L}$, 10,5 $\mu\text{g/L}$ ile 7,2 $\mu\text{g/L}$ ve 9,8 $\mu\text{g/L}$ ile 6,7 $\mu\text{g/L}$ arasında olduğunu ve söz konusu fitalatların analiz edilen örneklerdeki ana fitalat esterlerini oluşturduğunu belirtmişlerdir. Araştırmacılar, PET ambalajlarda belirlenen fitalat esterlerinin toplam konsantrasyonunun kontrol grubu olarak kabul edilen cam şişelerde ambalajlanmış örneklerle oranla daha yüksek olduğunu, toplam fitalat konsantrasyonu ile depolama süresi, sıcaklığı, güneş işığına maruziyet gibi faktörler arasında pozitif yönde önemli korelasyon bulunduğunu, buna karşılık pH ile negatif bir korelasyon olduğunu bildirmişlerdir.

Otero *et al.* (2015) tarafından yapılan bir araştırmada, İrlanda'da satışa sunulan üç farklı firmaya ait (A, B ve C) içme suları ile ambalajlarında bazı fitalat esterlerinin (DMP, DEP, DBP, DHP, BBP, DBEP, DEHP, DNOP, DINP) varlığı analiz edilmiş, su örnekleri ve ambalajlarında sadece DBP ve DEHP'in tespit edilebildiği bildirilmiştir. Araştırmacılar, su ve ambalajlara ait örneklerde DBP konsantrasyonunu sırasıyla 0,0629-0,0675 $\mu\text{g/L}$ ile 20,927-71,668 ng/g, DEHP konsantrasyonun ise 1,1962-1,6848 $\mu\text{g/L}$ ile 0,393-1,499 $\mu\text{g/g}$ arasında olduğunu ve bu değerlerin Avrupa'daki mevcut yasal sınırların altında bulunduğunu ifade etmişlerdir.

Moreira *et al.* (2013), yeni ve daha önce kullanılmış plastik kapları farklı süre ve glerde ev tipi mikrodalga fırınında ısıtma işlemine tabii tutmuşlar, ardından gıda benzeri olarak kullanılan ultra saf suya olan fitalat geçişlerini analiz etmişlerdir. Araştırmacılar, analiz edilen örneklerde BBP'nin belirlenemediğini, bununla birlikte < tayin limiti (LOQ) ile 7,5 $\mu\text{g/L}$ arasında değişen konsantrasyonlarda DBP belirlendiğini, genel olarak uzun süreli olarak kullanılan kaplarda artan ısıtma süresiyle ilişkili olarak migrasyonda artış gözlendiğini ifade etmişlerdir.

Fang *et al.* (2017), ticari olarak temin ettikleri PP gıda ambalajlarından farklı ısıtma sürelerinde (0-5 d) farklı pH'lardaki (3,5,7,9) gıda benzeri sulu çözeltilere DEHP ve DBP geçiş seviyelerinin belirlenmesine çalışmışlar, her iki fitalata ait en yüksek geçişin güçlü asidik koşullarda (pH 3) gerçekleştiğini bildirmişlerdir. Aynı zamanda ısıtma süresindeki artışla söz konusu fitalatların geçiş oranlarının arttığı, PP gıda ambalajlarında belirlenen en yüksek DBP migrasyonunun spesifik migrasyon limitini aştığını ifade etmişlerdir.

Korkmaz (2018), Türkiye'de faaliyet gösteren 10 farklı firmadan toplamış olduğu PET ambalajlarını toplam migrasyon, fitalat esterleri, asetaldehit ve metal kalıntılarının varlığı açısından analiz etmiş, tüm örneklerde DEP, DBP, BBP, DEHP, DIDP ve DINP fitalat esterlerinin tayin limiti değerinin altında bulunduğunu bildirmiştir. Aynı zamanda örneklerde PET malzemenin bozulma ürünü olan asetaldehit içeriklerinin 0,51-2,50 µg/g arasında olduğunu, ilgili tebliğde belirtilen limit değerlerin altında bulunduğunu, yapılan FTIR ve Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) analizleri sonucunda elde edilen verilerin PET ile uyumunu belirtmiştir. Sonuç olarak PET gıda ambalajlarından gıda benzerlerine tespit edilebilir düzeyde geçişler olduğunu, fakat bu geçişlerin güncel mevzuatlarda bulunan mevcut limit değerlerini aşmadığını ifade etmiştir.

Xu *et al.* (2020b), Çin'de faaliyet gösteren farklı firmalardan toplanan plastik poşetlerde toplam fitalat konsantrasyonlarının 11,16 µg/g ile 309,70 µg/g arasında değişiklik gösterdiğini, DEHP, DBP, DIBP'in sıklıkla tespit edilen fitalalar olduğunu, FTIR analizi sonucu analiz edilen tüm poşetlerin PE polimerinden üretildiğini, ancak farklı karbonil indeksine sahip olduğunu belirlemişlerdir. Sonuç olarak plastik ambalaj poşetlerinin kritik bir fitalat kaynağı olabileceğini, bu poşetlerin üretimi sırasında geri dönüştürülmüş plastiklerin dahil edilmesinin içindeki fitalatların konsantrasyonunu ve bileşimini etkileyebileceğini, ayrıca fitalatların salınım riskini artırabileceğini ifade etmişlerdir.

MATERYAL ve METOT

Materyal

Erzurum’da satışa sunulan farklı ulusal ve yerel firmalara ait vakum ambalajlanmış taze ve olgunlaştırılmış Kaşar peynirlerinden (dilim ya da bütün halinde) 15 adet toplanmış ve araştırma materyali olarak kullanılmıştır. Laboratuvara getirilen Kaşar peyniri örnekleri ile ilgili tanımlayıcı bilgiler (üretim tarihi, satın alınma zamanı, olgunluk düzeyleri, vakum ambalajlamada kullanılan plastik filmin cinsi vb.) kaydedilmiş ve analiz edilinceye kadar buzdolabı şartlarında muhafaza edilmiştir (Tablo 4). Araştırmada kullanılan ftalat esterleri (DEHP, DBP, BBP, DINP, DIDP)’ne ait analitik standartlar Sigma’dan temin edilmiştir.

Tablo 4. Araştırmada kullanılan Kaşar peynirlerine ait örnek kodları ve bazı tanımlayıcı özellikleri

Örnek No	Plastik filmin cinsi	Etiket üzerinde beyan edilen olgunluk durumu	Firma	Üretim tarihi	Tavsiye edilen son tüketim tarihi
1.	PET	Taze	Ulusal	Belirtilmemiş	14.04.2020
2.	PP	Eski	Ulusal	13.05.2019	07.10.2020
3.	LDPE	Taze	Ulusal	10.12.2019	05.08.2020
4.	Belirtilmemiş	Eski	Ulusal	29.05.2019	Belirtilmemiş
5.	LDPE	Taze	Ulusal	Belirtilmemiş	18.06.2020
6.	PE	Eski	Ulusal	27.10.2018	21.07.2020
7.	PE	Eski	Ulusal	07.01.2019	17.08.2020
8.	Belirtilmemiş	Eski	Yerel	Belirtilmemiş	26.04.2020
9.	Belirtilmemiş	Taze	Ulusal	14.12.2019	14.06.2020
10.	Belirtilmemiş	Eski	Yerel	Belirtilmemiş	13.05.2020
11.	Belirtilmemiş	Eski	Ulusal	05.06.2019	19.06.2020
12.	Belirtilmemiş	Taze	Yerel	02.01.2020	29.06.2020
13.	LDPE	Eski	Ulusal	04.05.2019	06.07.2020
14.	Belirtilmemiş	Taze	Yerel	30.11.2019	28.05.2020
15.	Belirtilmemiş	Eski	Yerel	11.12.2019	09.04.2020

Metot

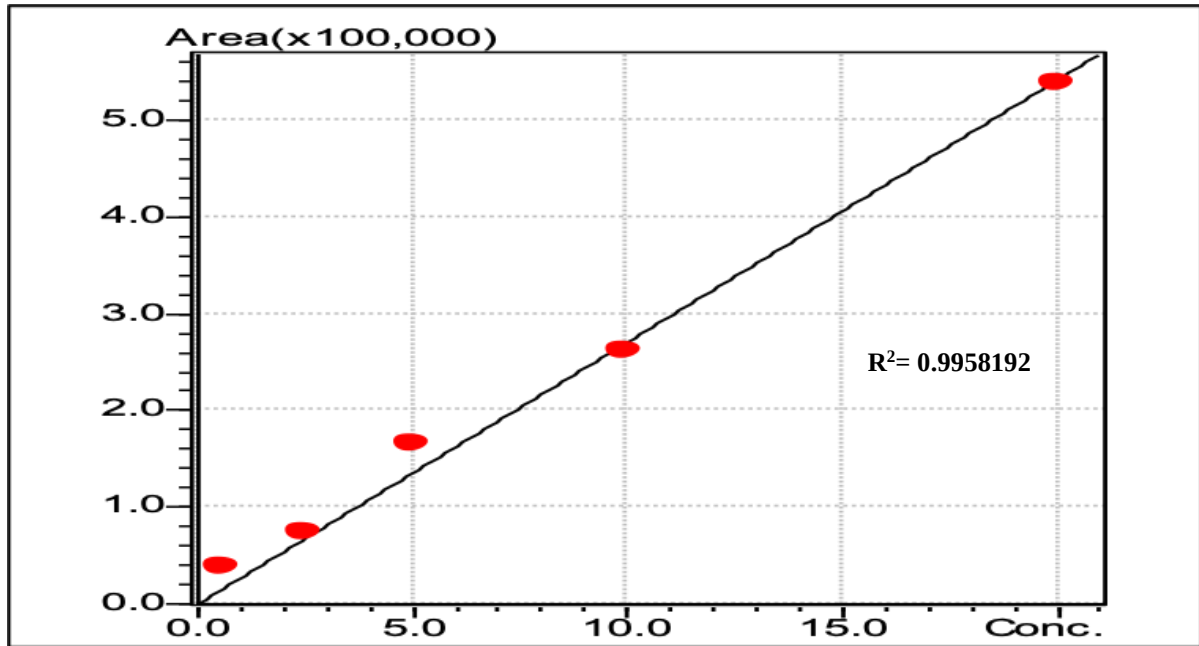
Kaşar peyniri örneklerinde yapılan bazı fizikokimyasal analizler

Rendeden geçirilerek homojen hale getirilen Kaşar peyniri örneklerinde kuru madde miktarı 3,0 g peynir örneğinin $102\pm 1^{\circ}\text{C}$ 'de sabit tartıma gelinceye kadar kurutulması ile gravimetrik olarak (IDF 1982), yağ miktarı Van Gulik bütirometreleri kullanılarak Gerber yöntemiyle (Ardo and Polychroniadou 1999), peynir örneklerinde tuz miktarı örneğin ayarlı 0,1 N AgNO_3 ile, asitlik değeri ise örneğin ayarlı 0,1 N NaOH ile titre edilmesiyle belirlenmiştir (Kurt vd 2007). Peynir örneklerinde pH ölçümü için ise 10 g Kaşar peyniri 15 mL saf su içerisinde iyice homojenize edilmiş ve pH-metre (Mettler Toledo Seven Compact S220) kullanılarak ölçüm yapılmıştır (Hannon *et al.* 2003). Kaşar peynir örneklerinin kuru maddede yağ oranı (%) yağ miktarının kuru madde miktarına bölünmesiyle, kuru maddede tuz oranı (%) ise tuz miktarının kuru madde miktarına bölünmesiyle hesaplanmıştır.

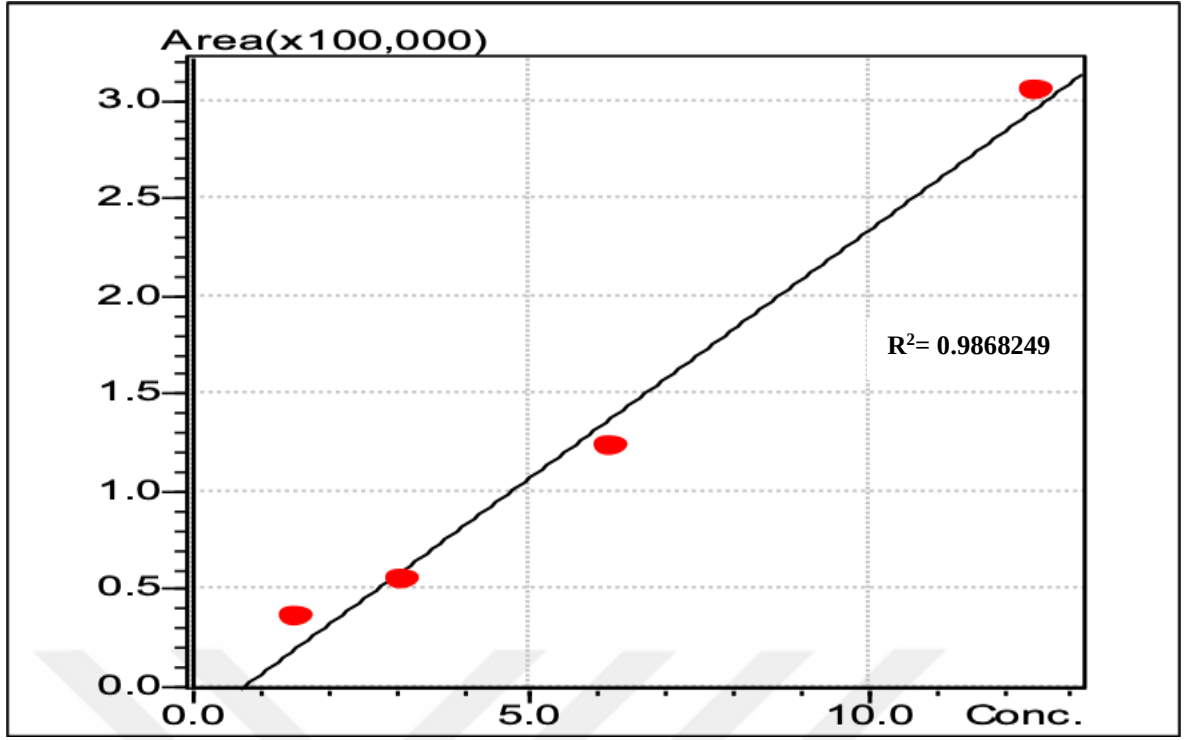
Fitalat esterlerinin belirlenmesi

Fitalat esterleri standartlarına ait kalibrasyon eğrilerinin çizimi

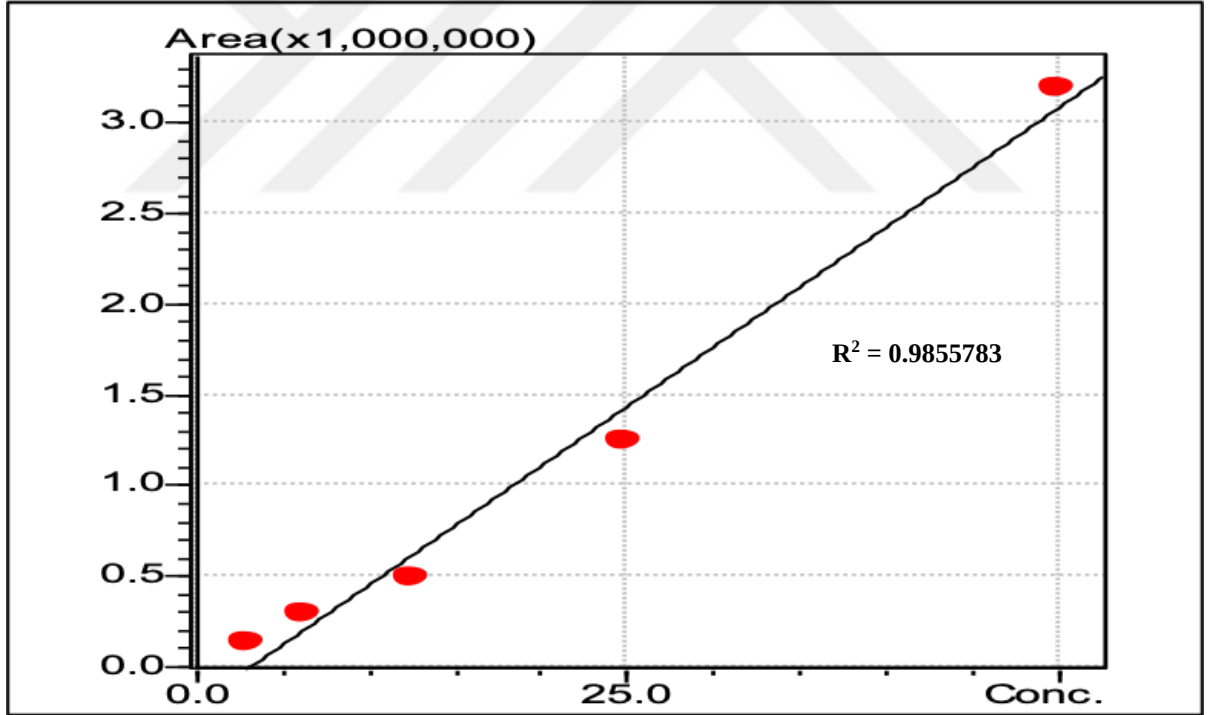
Fitalat esterlerine ait standartların her birinden konsantrasyonu 100 mg/L olacak şekilde ana stok çözeltileri hazırlanmış, ardından hazırlanan stok çözeltileri seri dilüsyonlar kullanılarak en az 4 basamağa kadar seyreltilmiştir. Bu çözeltiler kullanılarak her bir fitalat esterine ait kalibrasyon eğrisi çizilmiştir. DEHP, BBP, DBP, DIDP ve DINP' ye ait kalibrasyon eğrileri sırasıyla Şekil 2-Şekil 6'da verilmiştir.



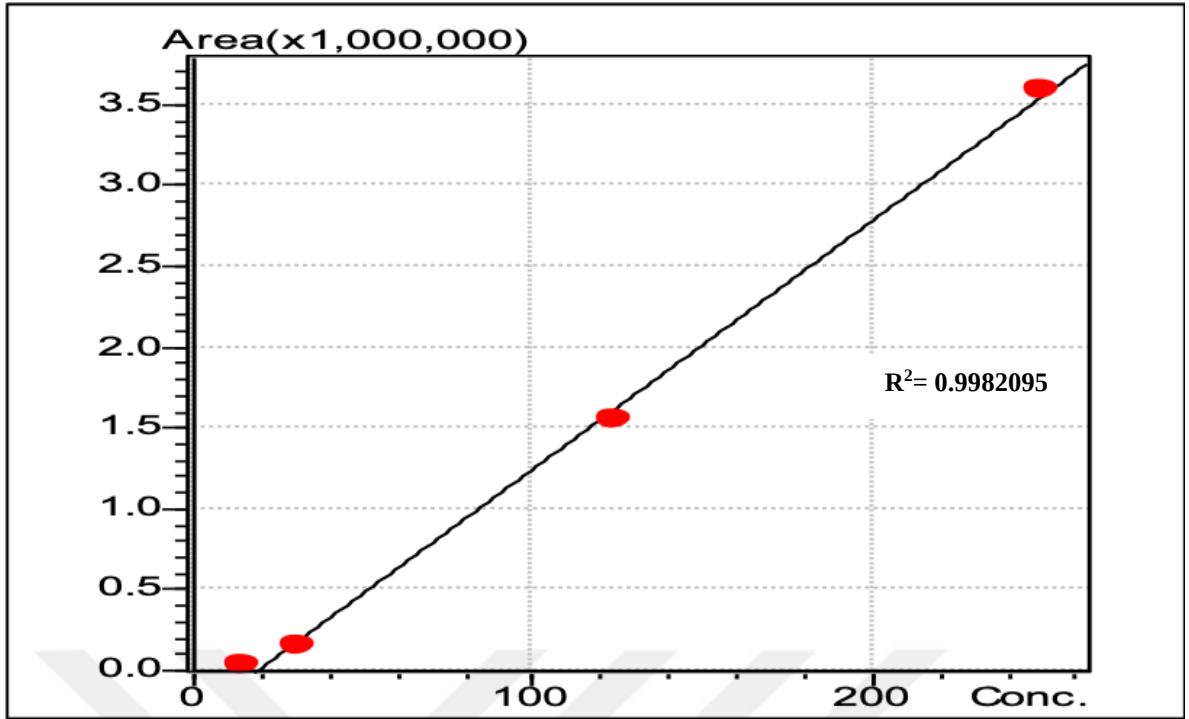
Şekil 2. DEHP standardına ait kalibrasyon eğrisi ve korelasyon katsayısı



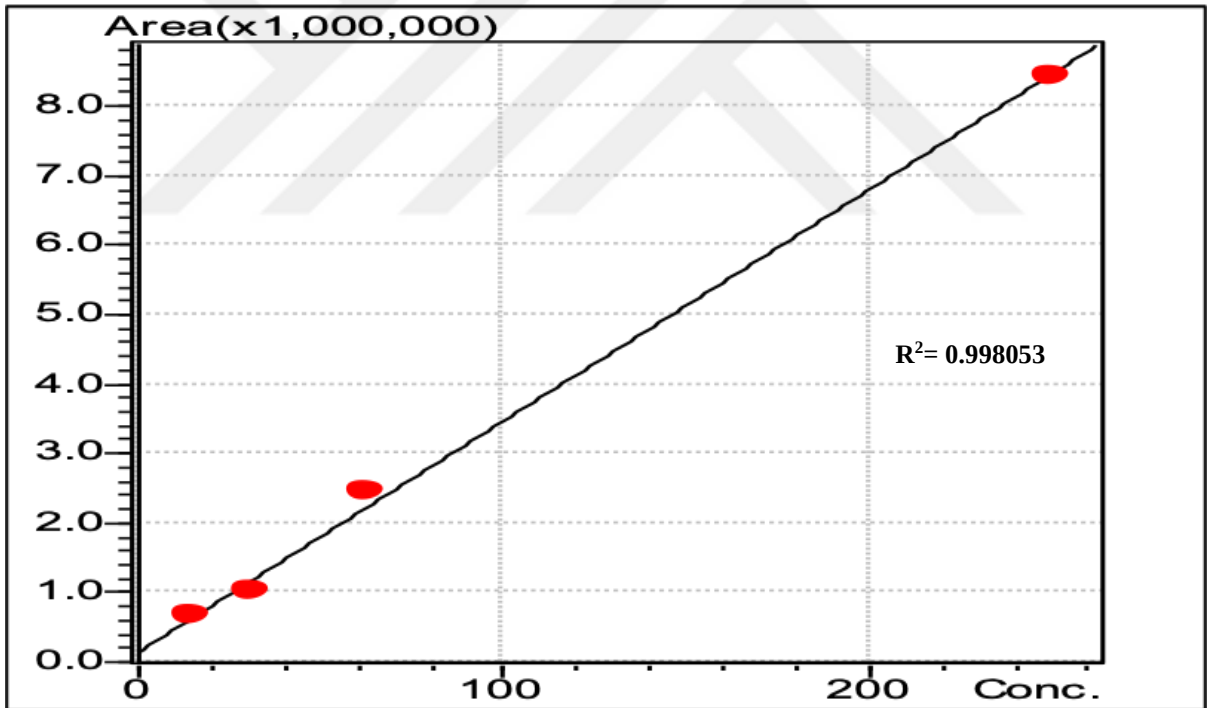
Şekil 3. BBP standardına ait kalibrasyon eğrisi ve korelasyon katsayısı



Şekil 4. DBP standardına ait kalibrasyon eğrisi ve korelasyon katsayısı



Şekil 5. DIDP standardına ait kalibrasyon eğrisi ve korelasyon katsayısı



Şekil 6. DINP standardına ait kalibrasyon eğrisi ve korelasyon katsayısı

Peynir örneklerinden fitalat esterlerinin ekstraksiyonu

Kaşar peynirlerinin yüzeylerindeki farklı noktalardan yaklaşık 1 cm derinliğinde parçalar kesilmiş, bu parçalar rendeden geçirilerek homojen hale getirilmiş, ardından 15'er g cam kavanozlara tartım yapılmıştır. Üzerine internal standart olarak benzil benzoat ilave edilmiş ve söz konusu standardın peyniri infüze olabilmesi için 15 d bekletilmiştir. Daha sonra asetonitril:diklorometan (1:1) karışımından 30 mL ilave edilerek, oda sıcaklığında 4 saat

süreyle orbital çalkalayıcıda çalkalanmıştır. Çalkalama işlemini takiben örnekler 3000 rpm de 5 d santrifüj edilmiş, yağın ayrılması için süpernatant dondurulmuştur. Yağı ayrılan örnekler kuruyana kadar rotary evaporatörde buharlaştırılmıştır. Ardından kalıntı 1 mL asetonitril içerisine çözündürülerek GC-MS analizi için cam vialle alınmıştır (Bradley *et al.* 2013). Tüm örnekler analiz edilinceye kadar buzdolabı koşullarında muhafaza edilmiştir. Çalışmada kullanılan tüm cam malzemeler olası kontaminasyonun önlenmesi amacıyla kullanılmadan önce iyice yıkanmış, aseton ile çalkalanmış ve 200°C’de birkaç saat bekletilmiştir

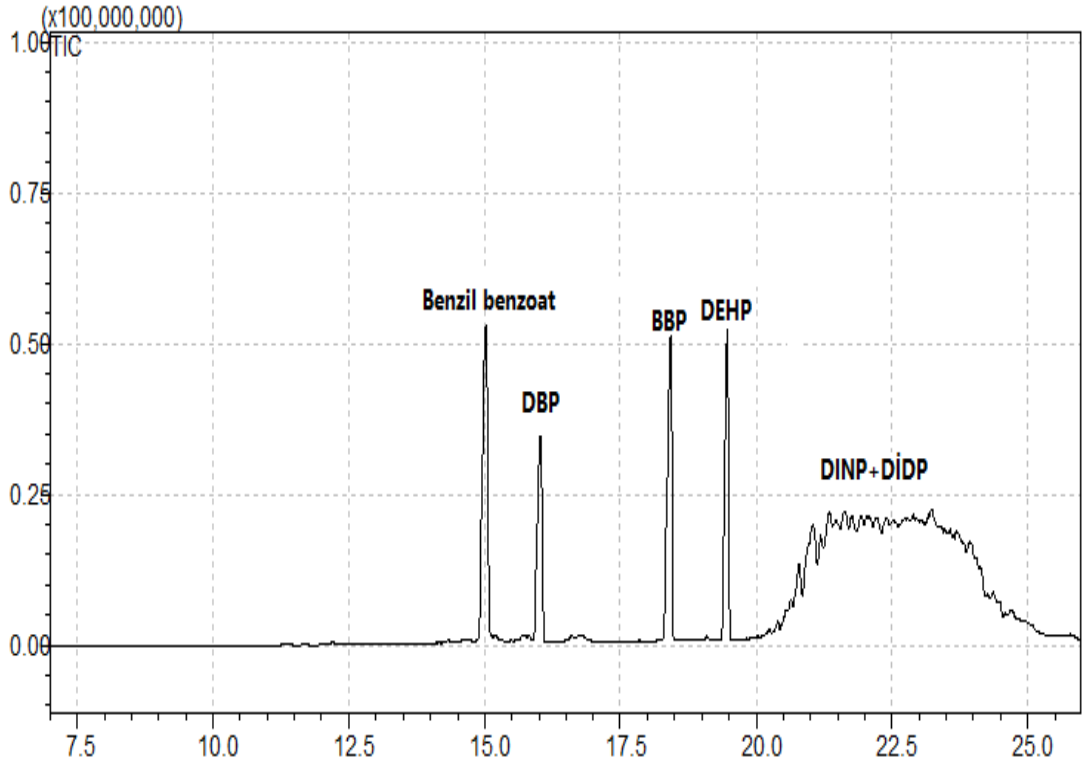
Plastik filmlerden fitalat esterlerinin ekstraksiyonu

Peynir örneklerinin vakum ambalajlanmasında kullanılan her bir plastik filminden 0,5 dm²’lik bir alan kesilmiş, söz konusu alana karşılık gelen ağırlık tartılarak kaydedilmiştir. Ardından ambalaj malzemesi yaklaşık 1 × 1 cm büyüklüğünde küçük parçacıklara kesilmiş ve cam kavanoza aktarılmıştır. Üzerine internal standart olarak benzil benzoat ilave edilmiş, söz konusu standartın paketlenme materyaline infüze olabilmesi için 15 d bekletilmiştir. Daha sonra asetonitril:diklorometan (1:1) karışımından 40 mL ilave edilerek, oda sıcaklığında 4 saat süreyle orbital çalkalayıcıda çalkalanmıştır. Ekstrakt temiz bir cam şişe içine boşaltılmış ve 50°C’ye ayarlanmış bir ısıtma bloğu üzerinde kuruyana kadar buharlaştırılmıştır. Elde edilen kalıntı analiz öncesi 1mL asetonitril içinde çözündürülmüştür (Bradley *et al.* 2013).

GC-MS çalışma koşulları

Vakum ambalajlanmış Kaşar peyniri örnekleri ile plastik filmlerde fitalat esterlerinin belirlenmesinde Shimadzu GC gaz kromatografisi sistemi ve buna bağlı Shimadzu QP-2010 kütle spektrometresi sistemi kullanılmıştır. Taşıyıcı gaz olarak 1 mL/d akış oranına sahip helyum gazı kullanılmış ve fitalat esterlerinin ayrımı HP 5-MS (%5 phenyl, %95 dimethylpolysiloxane) (60 m x 0,25 mm x 0,25 µm) kolon kullanılarak yapılmıştır. Fırın sıcaklığı 80°C’de 2 dakika tutulmuş, dakikada 20°C artışla 320°C’ye çıkarılmış ve bu sıcaklıkta 12 dakika tutulmuştur. Tüm örnekler 2 tekrarlı olarak analiz edilmiştir.

İnternal standart olarak kullanılan benzil benzoat ile fitalik asit esterleri örnek enjeksiyonu yapılmadan önce tek tek cihaza enjekte edilerek alıkonma süreleri tespit edilmiştir. Daha sonra en yüksek konsantrasyondan başlanarak en düşük konsantrasyonlarda hazırlanan standart çözeltileri sisteme verilmiş ve GC-MS yazılım sisteminde kalibrasyon eğrileri çizilmiştir. Benzil benzoat ve fitalik asit esterlerine ait GC-MS kromatogramı Şekil 7’de verilmiştir. Her bir fitalat esterine ait tayin limiti değerleri (LOQ) ise sinyal/gürültü değerlerinden yola çıkılarak hesaplanmıştır (Kafalı 2008).



Şekil 7. İnternal standart ve fitalat esterleri standartlarına ait GC-MS kromatogramı

Plastik filmlerde kalınlık ölçümü

Vakum ambalajlamada kullanılan plastik filmlerin kalınlığı dijital kumpas kullanılarak ölçülmüştür. Her bir plastik filmin farklı noktalarından kesit alınmış ve ölçümler 2 tekrarlı olarak yapılmıştır (Korkmaz 2018).

Plastik filmlerde fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektroskopisi (FTIR) analizleri

Vakum ambalajlamada kullanılan plastik filmlerden FTIR analizi için alınan kesitler (1cm^2) Perkin Elmer FTIR cihazının ATR ünitesindeki okuma haznesine yerleştirilmiş, $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralığındaki absorpsiyon veya transmitans spektrumları alınmıştır. Böylece bağ yapıları değerlendirilerek plastik filmin yapıldığı polimerin türünün belirlenmesine çalışılmıştır. Elde edilen spektrumlar elektronik sertifikalı kütüphane ile karşılaştırılarak polimerin türü belirlenmiştir (Korkmaz 2018).

ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

Kaşar Peyniri Örneklerinin Bazı Fizikokimyasal Analiz Sonuçları

Vakum ambalajlanmış Kaşar peynirlerinde fitalat esterlerinin migrasyonu üzerinde kimyasal bileşimin etkisinin belirlenmesi amacıyla peynirler bazı fizikokimyasal özellikler açısından analiz edilmiştir. Kaşar peyniri örneklerinin bazı fizikokimyasal analiz sonuçları Tablo 5’de verilmiştir.

Tablo 5. Kaşar peyniri örneklerinin bazı fizikokimyasal analiz sonuçları

Örnekler	KM (%)	Yağ (%)	Tuz (%)	KM’de yağ (%)	KM’de tuz (%)	Asitlik (%)	pH
1	53,46±0,02	27,75±1,06	2,22±0,16	51,91±1,95	4,15±0,31	0,468±0,05	5,71±0,01
2	60,99±0,22	35,00±0,00	2,69±0,09	57,39±0,21	4,41±0,15	1,062±0,07	5,28±0,02
3	58,42±0,02	32,00±0,00	1,61±0,19	54,77±0,01	2,76±0,33	0,540±0,00	5,44±0,00
4	63,08±0,40	36,00±1,41	2,22±0,16	57,07±1,87	3,52±0,23	0,648±0,05	5,40±0,02
5	57,56±0,05	33,00±0,70	1,05±0,16	57,33±1,17	1,82±0,28	0,684±0,05	5,52±0,01
6	62,45±0,07	35,75±1,06	3,39±0,16	57,24±1,63	5,43±0,27	0,693±0,01	5,69±0,01
7	60,67±0,02	32,25±0,35	3,68±0,08	53,16±0,60	6,06±0,13	1,359±0,03	5,27±0,00
8	56,70±0,00	31,25±0,35	2,80±0,16	55,11±0,63	4,94±0,29	1,116±0,05	4,98±0,01
9	51,08±0,18	29,75±0,35	1,57±0,08	58,24±0,90	3,07±0,15	0,540±0,05	5,94±0,03
10	59,37±0,12	37,50±0,71	3,10±0,08	63,16±1,32	5,22±0,15	0,689±0,03	5,64±0,03
11	60,03±0,29	39,00±0,00	2,16±0,08	64,97±0,32	3,60±0,15	0,729±0,03	5,50±0,05
12	55,18±0,08	32,75±0,35	2,74±0,08	59,35±0,73	4,96±0,15	0,351±0,01	5,81±0,00
13	61,12±0,04	39,50±0,70	2,22±0,16	64,63±1,11	3,63±0,26	0,585±0,01	5,54±0,01
14	52,44±0,02	26,50±0,70	2,69±0,16	50,53±1,36	5,13±0,31	0,793±0,05	5,59±0,00
15	57,04±0,21	29,25±0,35	3,15±0,16	51,28±0,43	5,52±0,30	0,828±0,05	5,49±0,02
En düşük	51,08	26,50	1,05	50,53	1,82	0,351	4,98
En yüksek	63,08	39,50	3,68	64,97	6,06	1,359	5,94

Kaşar peynir örneklerine ait en düşük kuru madde oranı (%51,08±0,18) 9 numaralı örnekte, en yüksek kuru madde oranı (%63,08±0,40) ise 4 numaralı örnekte belirlenmiştir. Genel olarak kuru madde oranlarının geniş sınırlar arasında değişim gösterdiği, kuru madde oranlarındaki bu farklılıkların üretim koşulları ile olgunlaşma düzeylerindeki farklılıktan kaynaklandığı ve genel olarak taze peynirlerde kuru madde değerlerinin nispeten daha düşük olduğu görülmektedir. Türk Gıda Kodeksi Peynir Tebliği’nde (Tebliğ No: 2015/6) taze Kaşar

peyniri için nem miktarının en çok %45, olgunlaştırılmış Kaşar peyniri için ise en çok %40 olabileceği hükmü yer almaktadır. Analiz edilen tüm örneklerin %50'nin üzerinde kuru madde değerlerine sahip olduğu, ambalaj üzerindeki tanımlayıcı bilgiler (taze ya da olgun Kaşar) dikkate alınarak yapılan değerlendirmede büyük çoğunluğunun tebliğde yer alan değerlerle uygunluk gösterdiği görülmektedir.

Kaşar peyniri örneklerine ait yağ oranlarının %26,50 ile %39,50 arasında değiştiği, analiz edilen örneklerin çoğunun yağ içeriğinin %30'un üzerinde olduğu görülmektedir (Tablo 5). Türk Gıda Kodeksi Peynir Tebliği'nde (Tebliğ No: 2015/6) peynirin kuru maddede yağ oranı en az %45 ise tam yağlı, %25-45 arasında ise yarım yağlı, %10-25 arasında ise az yağlı, %10'dan az ise yağsız peynir olarak sınıflandırıldığı bildirilmiştir. Peynir örneklerinin kuru maddede yağ oranlarının %50,53 ile %64,97 arasında değiştiği, tebliğde belirtilen değerlerle karşılaştırıldığında tüm örneklerin tam yağlı peynir sınıfına girdiği belirlenmiştir (Tablo 5).

Kaşar peyniri örneklerine ait en düşük tuz miktarı ($\%1,05 \pm 0,16$) 5 numaralı örnekte, en yüksek tuz miktarı ($\%3,68 \pm 0,08$) ise 7 numaralı örnekte belirlenmiştir. Peynir örneklerinin kuru maddede tuz oranlarının ise %1,82 ile %6,06 arasında değiştiği görülmektedir (Tablo 5). Türk Gıda Kodeksi Peynir Tebliği'nde (Tebliğ No: 2015/6) kuru maddede tuz oranının taze Kaşar peyniri için en çok %3, olgunlaştırılmış Kaşar peynir için en çok %4 olabileceği hükmü yer almaktadır. Bu açıdan ambalaj üzerindeki tanımlayıcı bilgiler (taze/olgunlaştırılmış) ile karşılaştırıldığında çoğu örneğin kuru maddede tuz oranlarının tebliğde belirtilen değerlerle uygunluk göstermediği görülmektedir.

Kaşar peyniri örneklerine ait en düşük asitlik değeri ($\%0,351 \pm 0,01$) 12 numaralı örnekte, en yüksek değer ($\%1,359 \pm 0,03$) ise 7 numaralı örnekte belirlenmiştir. Peynir örneklerinin pH değerlerinin ise 4,98 ile 5,94 arasında değişim gösterdiği tespit edilmiştir. Genel olarak taze olarak satışa sunulan peynirlerde asitlik değerlerinin daha düşük, pH değerlerinin ise daha yüksek olduğu gözlenmiştir.

Peynirin nem içeriği fitalat esterlerinin migrasyonu üzerinde etkili olabilecek bir faktör olarak değerlendirilmektedir. Aynı zamanda fitalatların yağda çözünbilme özellikleri nedeniyle özellikle yağlı gıdalara geçişlerin daha fazla olabileceği bilinmekte, bu nedenle peynirlerin yağ içerikleri fitalat esterlerinin migrasyonu açısından da önem arz etmektedir. Gıdanın asitlik ve pH değerlerinin de fitalat esterlerinin geçişi üzerinde etkili parametreler arasında yer aldığı, yüksek asitli ortamlarda geçişlerin daha fazla olabileceği düşünülmektedir. Tüm bu faktörlerin fitalat esterlerinin migrasyonu üzerindeki etkileri ilgili bölümlerde tartışılmıştır.

Kaşar Peyniri Örneklerinde Belirlenen Fitalat Esterleri Konsantrasyonları

Vakum ambalajlama tekniğinde plastik filmler gıdayı sıkıca sarmakta, temas alanına ve süresine bağlı olarak polimerlerden gıdaya bazı bileşenlerin geçişi söz konusu olabilmektedir. Ülkemizde kalınlık, geçirgenlik ve kullanılan plastik polimerler bakımından farklı özelliklere sahip filmler Kaşar peynirinin vakum ambalajlanmasında kullanılmaktadır. Aynı zamanda peynirin sadece ambalajlama sırasında değil, tüm üretim aşamaları sırasında plastik malzemelerle temasının söz konusu olabileceği ve fitalat esterleri vb. migrantlara maruz kalabileceği de bilinmektedir. Bu çalışma kapsamında Kaşar peynirinin hem üretimi sırasında hem de ambalajlanması sırasında plastik filmlerle teması sonucu özellikle fitalat esterlerinin muhtemel geçişlerinin olabileceği düşünülmüş, bu açıdan peynir örnekleri değerlendirilmiştir.

Plastik filmlerle vakum ambalajlanmış Kaşar peyniri örneklerinin fitalat esterleri (DEHP, BBP, DBP, DINP, DIDP) konsantrasyonlarına ait analiz sonuçları Tablo 6'da verilmiştir. Analiz edilen örneklerde tüm fitalat esterleri konsantrasyonlarının tespit edilebilir seviyenin (LOQ) altında olduğu görülmüştür. Bu durumda vakum ambalajlamada kullanılan plastik filmlerden tespit edilebilir düzeyde bir geçişin olmadığı, aynı zamanda peynirlerin üretim aşamasında plastik malzemelerle önemli bir temasının bulunmadığını belirtmek mümkündür. Analiz edilen örneklerin hiçbirinde fitalat esterlerinin belirlenememiş olması gıda güvenliği, dolayısıyla tüketici sağlığının korunması açısından olumlu bir durum olarak değerlendirilmektedir.

Oruç (2020) plastik materyallerle ambalajlanmış aromalı gazlı içecek, limonata ve içme suyuna ait numunelerde yapılan analiz sonucunda fitalat esteri bileşenlerinin tayin limitinin altında bulunduğunu bildirmiştir. Korkmaz ve Küplülü (2019) Türkiye'de üretim yapan firmalardan temin ettikleri yoğurt ve ayran örneklerinde DBP, DEHP ve BBP'nin belirlendiğini, buna karşılık DINP, DIDP ve DNOP'ın ise tespit edilebilir düzeyin altında bulunduğunu bildirmişlerdir. Ren *et al.* (2016) yoğurt, süt ve süttozu örneklerinde 17 adet fitalat esterinden sadece DMP, DIBP, DBP ve DEHP' in belirlendiğini ve genel olarak analiz edilen örneklerde fitalat kontaminasyonunun düşük düzeylerde gerçekleştiğini bildirmişlerdir. Alp (2019) tarafından yapılan bir çalışmada, taze balık örneklerinde fitalat esterleri konsantrasyonlarının tespit edilebilir seviyenin altında olduğu, 4 ay süreyle +4 °C'de depolamış ve PP ile ambalajlanmış torik lakerda ve zeytinyağlı somun örneklerinde DEHP dışında fitalat esterlerinin belirlenemediği, marine hamside DBP'nin sadece depolamanın sonunda belirlendiği, DEHP ve DINP konsantrasyonlarının ise depolama boyunca artış gösterdiği belirlenmiştir.

Tablo 6. Kaşar peynir örneklerinde belirlenen fitalat esterleri konsantrasyonları

Örnek No	DEHP	BBP	DBP	DINP	DIDP
1	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
2	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
3	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
4	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
5	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
6	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
7	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
8	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
9	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
10	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
11	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
12	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
13	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
14	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
15	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ

LOQ: tayin limiti, LOQ_{DEHP}: 0,273 µg/mL, LOQ_{BBP}: 0,619 µg/mL, LOQ_{DBP}: 0,351 µg/mL, LOQ_{DINP}: 0,197 µg/mL, LOQ_{DIDP}: 0,478 µg/mL

Fitalat esterlerinin migrasyonu üzerinde gıdanın kimyasal bileşimi, gıda ile temas eden materyalin özelliği (plastik malzemenin cinsi, kalınlığı, geçirgenliği vb.), ortam sıcaklığı, temas alanı ve süresi gibi faktörlerin etkili olduğu bilinmektedir. Elde edilen verilen bu faktörler üzerinden değerlendirildiğinde; fitalat esterlerinin yağda çözünabilmeleri nedeniyle özellikle yağ içeriği yüksek gıdalarda daha fazla birikebileceği bildirilmiştir (Bogdanoviccova and Jarosovaa 2015). Bununla birlikte analiz edilen Kaşar peynirlerinin hem yağ hem de kuru maddede yağ oranları oldukça yüksek olmasına rağmen tespit edilebilir düzeyde bir geçişin olmadığı belirlenmiştir (Tablo 5).

Benzer şekilde analiz edilen peynirlerin nem içeriklerinin migrasyon üzerinde etkili olabileceği belirtilmiştir. Tablo 5'te görüldüğü üzere peynir örneklerinin nem içeriklerinin düşük olduğu, bu durumunda konsistens artışına sebep olarak fitalatların olası geçişini bir ölçüde engellediği düşünülebilir. Nitekim Goulas *et al.* (2000) peynirdeki nem içeriğinin plastikleştirici olarak kullanılan malzemelerin migrasyonu üzerinde etkili olabileceğini, yüksek nem içeriğinin konsistensi azaltacağını ve DEHA gibi plastikleştiricilerin difüzyon oranını arttırabileceğini bildirmişlerdir. Migrasyon üzerinde pH ve asitlik de etkili parametreler olup, Kaşar peynirlerinde belirlenen pH değerlerinin 4,98 ile 5,94 arasında değişim gösterdiği (Tablo 5) ve söz konusu pH değerlerinin fitalat esterlerinin geçişi üzerinde önemli bir etkisinin

olmadığı görülmektedir. Nitekim Fang *et al.* (2017) ticari olarak temin ettikleri PP gıda ambalajlarından farklı ısıtma sürelerinde (0-5 d) farklı pH'lardaki (3,5,7,9) gıda benzeri sulu çözeltilere DEHP ve DBP geçiş seviyelerinin araştırdıkları çalışmada; zayıf asitlik (pH= 5) ve nötral (pH= 7) koşullarda söz konusu ftalatların geçişinin minimum düzeyde olduğunu, buna karşılık asidik koşullarda geçişlerin daha yüksek düzeyde gerçekleştiğini bildirmişlerdir.

Migrasyon üzerinde bir diğer faktör ise plastik malzemenin özellikleri olup, özellikle ambalaj materyalinin yapıldığı plastik malzemenin cinsi önem arz etmektedir. Ambalaj materyalleri üzerinde yapılan analizler sonucunda plastik filmlerden kullanılan çözücülere ftalat esterlerinin geçişinin tespit edilebilir seviyesinin altında olduğu belirlenmiştir. Plastik filmlerde ftalat esterlerinin belirlenememesi peynir örneklerinde de söz konusu bileşiklerin tespit edilememesini doğrular niteliktedir.

Migrasyon üzerinde temas süresi de önemli bir faktör olup, peynirlerin plastik filmlerle temas süresi net olarak bilinmemektedir. Özellikle peynirlerin plastik filmlerle temas süresine bağlı olarak geçişlerin olabileceği göz önüne alındığında, analiz edilen örnekler açısından uzun süreli bir temasın olmadığı söylenebilir. İlaveten geçişler üzerinde ortam sıcaklığının da önemli bir etken olduğu, yüksek sıcaklıklarda ftalat esterlerinin migrasyonunun daha yüksek düzeyde gerçekleştiği bilinmektedir. Vakum ambalajlanmış Kaşar peynirlerinin genel olarak buzdolabı sıcaklığında muhafaza edilmiş olması ftalat esterlerinin olası geçişlerini engellemiş olabilir. Nitekim Yang *et al.* (2017) 4°C ve -18°C' deki sıcaklıklarda PE plastik filmlerden farklı gıda benzerlerine ftalat esterlerinin önemli düzeyde bir salınım göstermediğini, yüksek sıcaklıklardaki geçişlerle kıyaslandığında geçiş oranlarının çok daha düşük olduğunu bildirmişlerdir.

Kaşar Peynirlerinin Vakum Ambalajlanmasında Kullanılan Plastik Filmlerde Belirlenen Ftalat Esterleri Konsantrasyonları

Kaşar peynirlerinin vakum ambalajlanmasında kullanılan plastik filmlerde ftalat esterlerinin migrasyonu analiz edilmiş, tüm örneklerde 5 ftalat esterinin konsantrasyonunun da tespit edilebilir seviyenin altında olduğu belirlenmiştir. Bu durumun vakum ambalajlamada kullanılan plastik filmlerin türü ile alakalı olduğu, ambalaj üzerindeki tanımlayıcı bilgilerden 5 örneğin PE/LDPE, 1 örneğin PET, 1 örneğin PP polimerinden yapıldığı, bazı örneklerde ise ambalajlamada kullanılan plastik malzemenin cinsinin belirtilmediği görülmektedir (Tablo 4). Nitekim plastikleştiricilerin daha çok PVC gibi sert malzemelerin yumuşatılması ve esneklik kazandırılmasında kullanıldığı ve teorik olarak PP'nin polipropilen molekülünün yapısından gelen yumuşaklık ve esneklik nedeniyle PVC'den daha az plastikleştirici katkı maddesi içerdiği bildirilmiştir (Fang *et al.* 2017). Aynı zamanda kendi kütlesinin yaklaşık %60'ına kadar

plastikleştirici içerebilen PVC dışındaki diğer plastik malzemelerde ftalatların yaygın olarak kullanılmadığı ifade edilmiştir (Giam *et al.* 1984; Xu *et al.* 2020b). Benzer şekilde PE'nin doğal olarak esnek bir polimer olduğu ve bu tür malzemelerin üretiminde daha az plastikleştiriciye ihtiyaç duyulduğu belirtilmiştir (Cao *et al.* 2010).

Analiz edilen ambalaj materyallerinin önemli bir bölümünün PE/LDPE ve PP polimerlerinden üretilmiş olması ftalat esterlerinin tespit edilebilir düzeyin altında bulunmasının nedeni olarak düşünülebilir. Benzer şekilde Korkmaz (2018) piyasadan temin ettiği 10 adet PET 'den yapılmış plastik ambalajlardan gıda benzeri ortamlara olan geçişleri analiz etmiş, ftalat esterlerine ait geçişlerin tespit edilebilir seviyenin altında olduğunu bildirmiştir. Bradley *et al.* (2013) piyasada satışa sunulan çeşitli gıda maddelerine ait 29 adet ambalaj materyalinde bulunması muhtemel ftalat esterlerini çözücü olarak diklorometan kullanarak ekstrakte etmişler, bu ekstraktların 9'unda ftalatların tespit edildiğini bildirmişlerdir.

Otero *et al.* (2015) İrlanda'da satışa sunulan üç farklı firmaya ait içme suları ile ambalajlarında bazı ftalat esterlerinin (DMP, DEP, DBP, DHP, BBP, DBEP, DEHP, DNOP, DINP) varlığını araştırmışlar, su örnekleri ve ambalajlarında sadece DBP ve DEHP'in tespit edilebildiğini bildirmişlerdir. Xu *et al.* (2020b) Çin'de faaliyet gösteren farklı firmalardan toplanan PE'den üretilmiş plastik poşetlerde toplam ftalat konsantrasyonlarının 11,16 µg/g ile 309,70 µg/g arasında değişiklik gösterdiğini, bazı örneklerde ftalatların düşük konsantrasyonlarda bulunduğunu, buna karşılık yüksek konsantrasyonlarda ftalatların tespit edildiği örneklerin sağlık açısından tehdit oluşturabileceğini belirtmişlerdir.

Kaşar Peynirlerinin Vakum Ambalajlanmasında Kullanılan Plastik Filmlerin Kalınlıkları

Farklı firmalardan temin edilen Kaşar peynirlerinin vakum ambalajlanmasında kullanılan plastik filmlerin kalınlığı dijital kumpas kullanılarak ölçülmüş, elde edilen sonuçlar Tablo 7'de verilmiştir.

Kaşar peynirlerinin vakum ambalajlanmasında kullanılan plastik filmlere ait en düşük kalınlık ($0,060 \pm 0,00$ mm) 6 ve 7 numaralı örneklerde, en yüksek kalınlık ($0,110 \pm 0,00$ mm) ise 9 numaralı örnekte belirlenmiştir. Genel olarak 9 numaralı örnek dışında plastik filmlerin kalınlıkları arasında çok büyük bir farklılığın bulunmadığı, benzer kalınlıktaki filmlerin vakum ambalajlama amacıyla kullanıldığı görülmektedir (Tablo 7).

Tablo 7. Vakum ambalajlamada kullanılan plastik filmlerin kalınlığı

Örnek No	Plastik filmin cinsi	Plastik filmin kalınlığı (mm)
1	PET	0,070±0,01
2	PP	0,070±0,00
3	LDPE	0,080±0,00
4	Belirtilmemiş	0,080±0,01
5	LDPE	0,070±0,01
6	PE	0,060±0,00
7	PE	0,060±0,00
8	Belirtilmemiş	0,070±0,00
9	Belirtilmemiş	0,110±0,00
10	Belirtilmemiş	0,080±0,02
11	Belirtilmemiş	0,085±0,01
12	Belirtilmemiş	0,065±0,00
13	LDPE	0,075±0,00
14	Belirtilmemiş	0,085±0,00
15	Belirtilmemiş	0,090±0,02

Gıda ambalajlamada kullanılan plastik filmlerin özellikleri (plastik malzemenin cinsi, kalınlığı, geçirgenliği vb.) de migrasyon üzerinde etkili bir faktör olarak düşünülmektedir. Bununla birlikte analiz edilen hem peynir hem de ambalaj materyallerinde fitalat esterlerinin belirlenememiş olması nedeniyle film kalınlığı ile söz konusu bileşiklerin geçişi arasında bir ilişki kurulamamıştır. Benzer şekilde Korkmaz (2018) PET’den yapılan ambalajların kalınlıkları ile hem toplam migrasyon hem de fitalat esterlerinin migrasyonu arasında anlamlı bir ilişkinin bulunmadığını, migrasyonun gıda ile temas eden madde ve malzemenin kalınlığından bağımsız olarak özellikle temas etmekte olduğu iç yüzeyden gerçekleştiğinin düşünüldüğünü ifade etmiştir.

Kaşar Peynirlerinin Vakum Ambalajlamasında Kullanılan Plastik Filmlerin FTIR Spektroskopisi Analiz Sonuçları

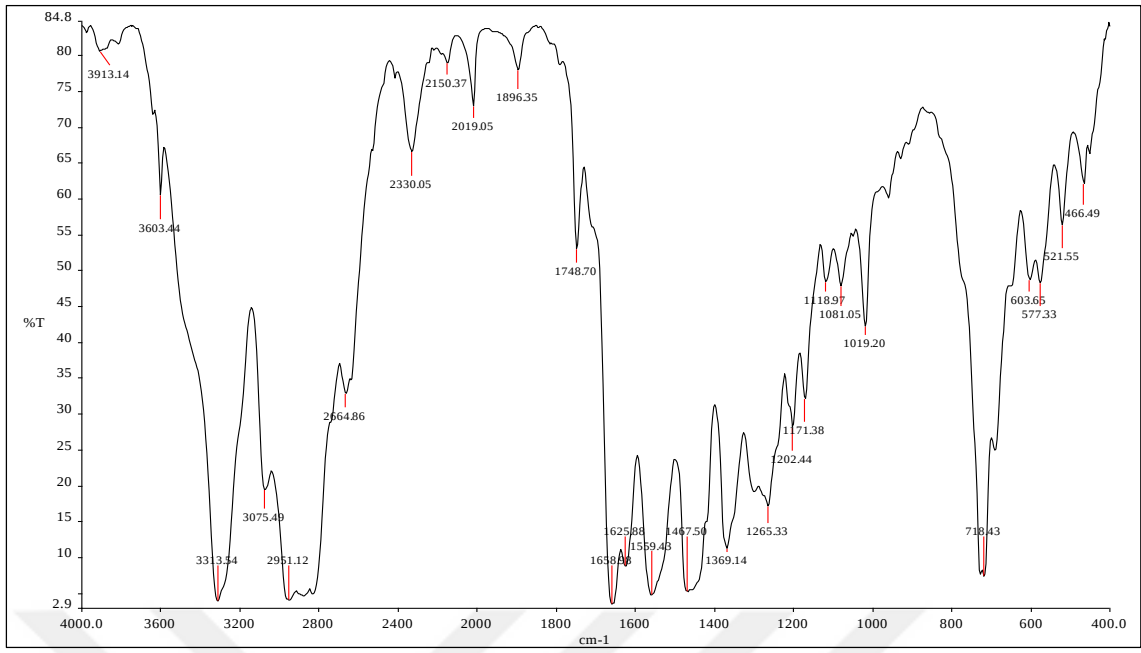
FTIR spektroskopisinin, organik polimerik bileşiklerin bileşimlerini ve moleküler yapılarını aydınlatmak için kullanılan en önemli enstrümental analiz yöntemlerinden biri olduğu, birçok plastik polimerin tanımlanması, ayırt edilmesinde basit ve etkili bir teknik olduğu bildirilmiştir (Amalia *et al.* 2016). FTIR tekniğinin temel prensibi; herhangi bir

molekül/polimer içindeki atomların veya atom gruplarının 0,78 µm ile 1000 µm dalga boyu aralığındaki IR ışınlarını absorplayarak, kendi fonksiyonel gruplarına özgü titreşim vermesi ve bunun sonucu olarak da belirli frekans değerlerinde karakteristik sinyallerin (bantların) oluşması esasına dayanmaktadır.

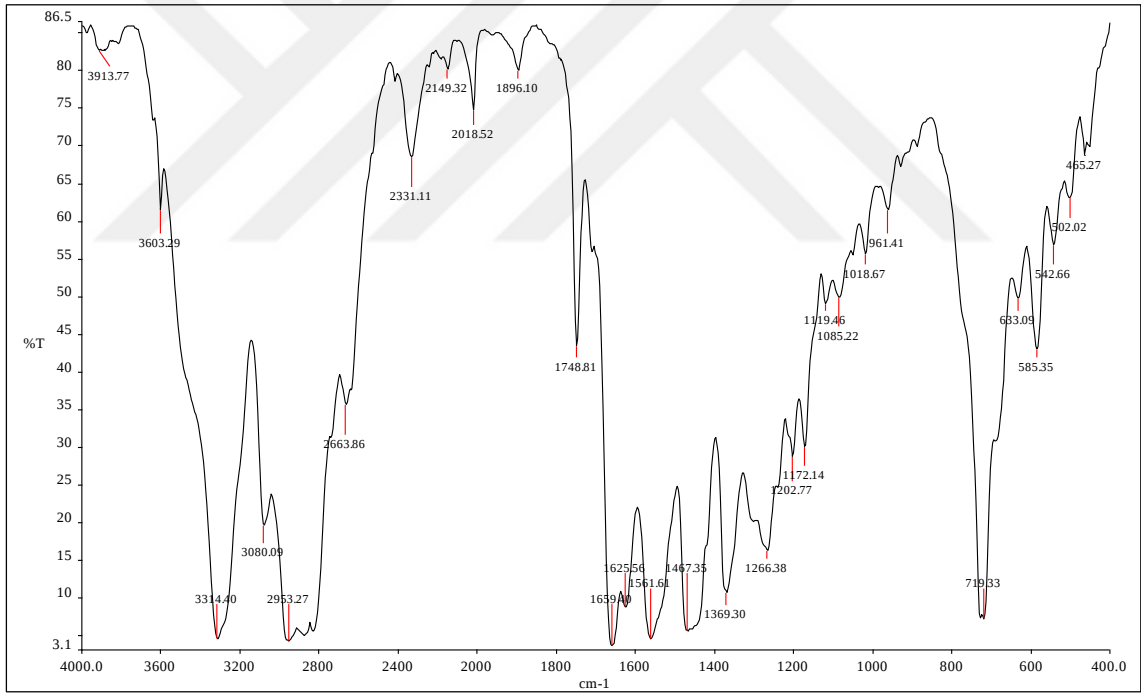
Vakum ambalajlamada kullanılan plastik filmlerin FTIR spektrumları sertifikalı elektronik kütüphane ve literatür bilgileri ile karşılaştırılmış ve yapıları belirlenmeye çalışılmıştır. Farklı firmalara ait Kaşar peynirlerinin vakum ambalajlanmasında kullanılan plastik filmlere ait bazı FTIR spektrumları Şekil 8-Şekil 11’de verilmiştir. Tüm örnekler için ait FTIR spektrumları ise ekler bölümünde sunulmuştur.

Örneklere ait spektrumlar referans kütüphanedeki spektrumlar ile karşılaştırıldığında 2 numaralı örneğin PP, 3, 5, 6, 7, 13 numaralı örneklerin ise PE/LDPE polimerleri ile uyumlu olduğu ve ambalajın üzerinde belirtilen bilgilerle örtüştüğü görülmektedir (Tablo 4). Bununla birlikte ambalaj üzerindeki tanımlayıcı bilgilerden 1 numaralı örneğin PET polimerinden üretildiği belirtilmiş, ancak söz konusu örneğe ait FTIR spektrumları incelendiğinde PP ile daha fazla uyumlu olduğu görülmüştür. Analiz edilen filmlerin 8’inde (4, 8, 9, 10, 11, 12, 14 ve 15 numaralı örnekler) ise ambalaj üzerinde hangi tür plastik filmin kullanıldığı belirtilmemiştir. Bazı örnekler için (4, 8, 11, 12, 14 ve 15 numaralı) ait spektrumlar incelendiğinde; farklı bantlar olmakla birlikte, PE polimeri için 2914 cm^{-1} (C-H gerilimi), 2847 cm^{-1} (C-H gerilimi), 1470 cm^{-1} (CH_2 bükülmesi), 718 cm^{-1} (CH_2 titreşimi)’deki spesifik absorbans pikleri dikkate alındığında söz konusu örneklerin PE ile büyük ölçüde eşleştiği görülmüştür. Bu nedenle bu plastik filmlerin yüksek ihtimalle PE polimerinden üretilmiş olabileceği düşünülmektedir. İki örneğin (9 ve 10 numaralı) ise PP için spesifik pikler dikkate alındığında büyük olasılıkla PP polimerinden üretilmiş olabileceği kanaatine varılmıştır.

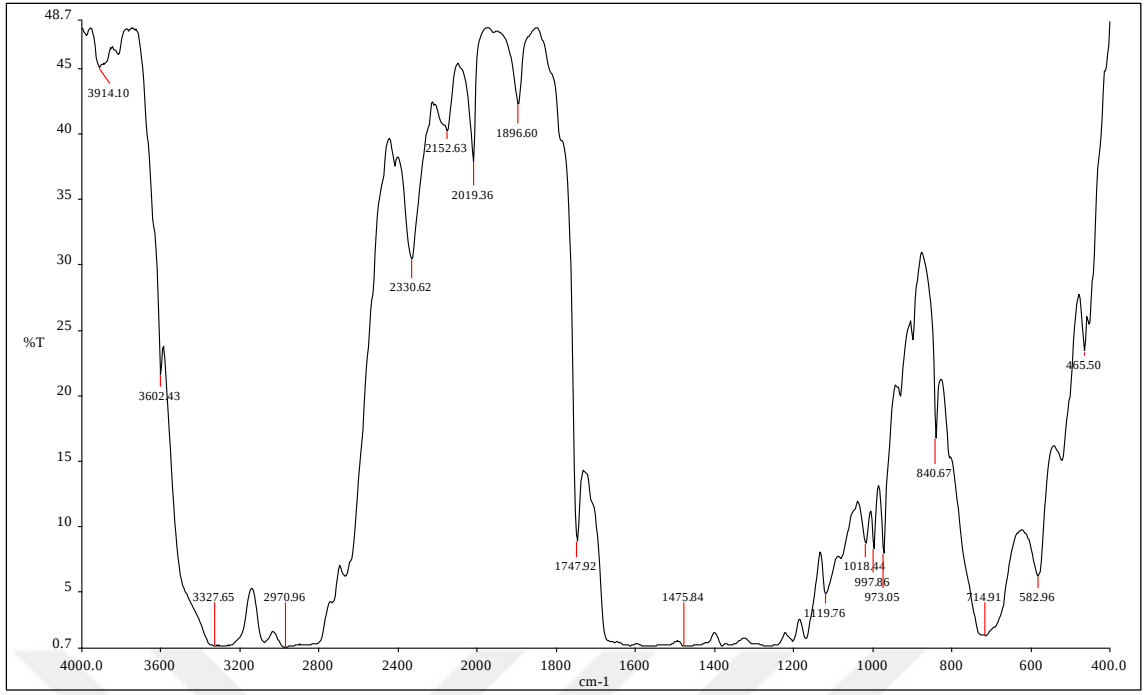
Benzer şekilde Bakşı (2015) polistirenden yapılmış tek kullanımlık plastik tabaklarda toplam migrasyon düzeylerini belirlediği çalışmada tüm örnekler için ait FTIR spektrumlarının %80 ve üzerinde polistiren polimeriyle uyuştüğünü bildirmiştir. Plastik kaynaklı mutfak gereçlerinden gıda benzerlerine olan toplam geçişlerin araştırıldığı başka çalışmada analiz edilen tüm örneklerin FTIR analizi sonucu PP ile uyumlu olduğu belirlenmiştir (Dağdelen 2016).



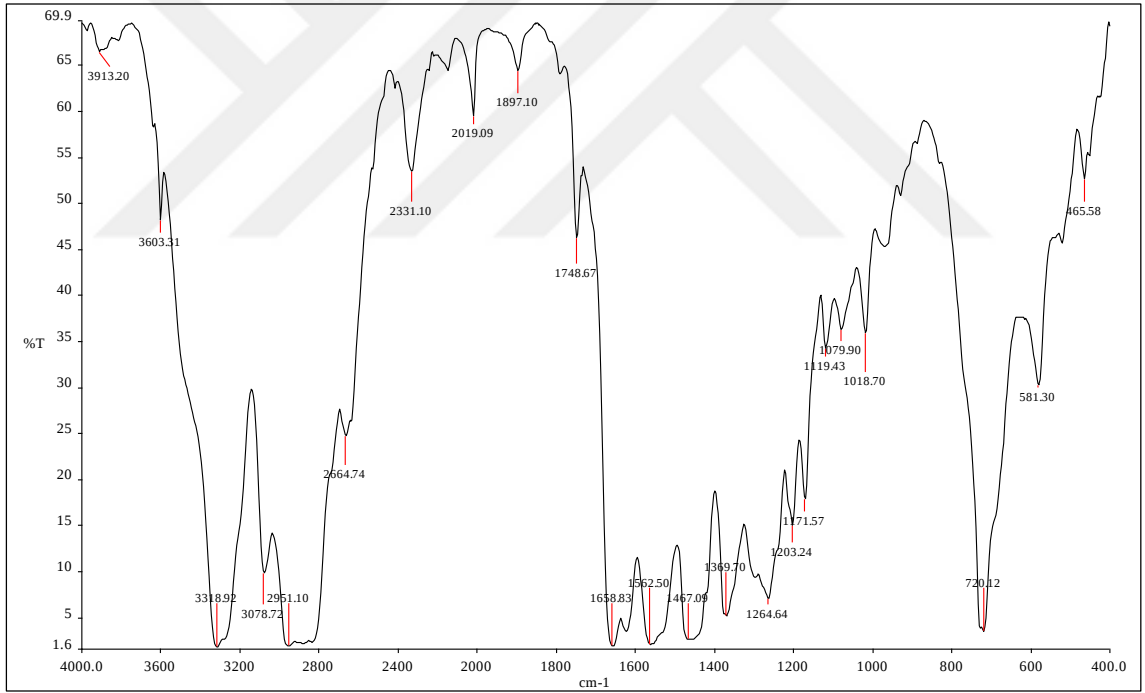
Şekil 8. 4 numaralı örneğe ait FTIR spektrumu



Şekil 9. 6 numaralı örneğe ait FTIR spektrumu



Şekil 10. 10 numaralı örneğe ait FTIR spektrumu



Şekil 11. 15 numaralı örneğe ait FTIR spektrumu

FTIR spektrumlarında belirlenen farklı absorbands piklerinin plastik polimerlerin üretimi sırasında plastik malzemenin özelliklerini iyileştirmek/artırmak amacıyla yapıya ilave edilen çeşitli katkı maddelerinin kullanımına bağlı olarak oluşmuş olabileceği düşünülmektedir. Nitekim Xu *et al.* (2020b) IR spektrumlarının örneklerin tekstürel özelliklerine ve üretimde kullanılan katkı maddelerine bağlı olarak değişiklik gösterebileceğini bildirmişlerdir.

SONUÇ ve ÖNERİLER

Bu çalışma kapsamında Erzurum'da satışa sunulan yöresel ve ulusal firmalara ait 15 adet vakum ambalajlanmış Kaşar peyniri toplanmış ve hem peynirlerde hem de ambalaj materyallerinde gıdalarda yaygın olarak bulunabilen ve mevzuatta kullanımı sınırlandırılan fitalat esterlerinin (DEHP, DBP, BBP, DINP, DIDP) varlığı GC-MS cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Böylece insan sağlığı açısından mevcut durumun ortaya konulması ve kodekste yer alan yasal düzenlemelerle uygunluğunun belirlenmesine çalışılmıştır. Ayrıca peynirlerin bazı fizikokimyasal özellikleri ile vakum ambalajlamada kullanılan plastik filmlerin yapı tayini analizleri de yapılmış ve fitalat esterlerinin migrasyonu ile ilişkisi analiz edilmiştir. Bu araştırma sonucunda aşağıda belirtilen bulgular elde edilmiş ve öneriler yapılmıştır.

1. Vakum ambalajlanmış Kaşar peynirlerinde fitalat esterlerinin geçişleri üzerinde bileşimin etkisinin belirlenmesi amacıyla peynirler bazı fizikokimyasal özellikler açısından analiz edilmiştir. Bu analizler sonucunda kuru madde oranlarının %51,08 ile %63,08 arasında, yağ oranlarının %26,50 ile %39,50 arasında, tuz oranlarının %1,05 ile %3,68 arasında, kuru maddede yağ oranlarının %50,53 ile %64,97 arasında, kuru maddede tuz oranlarının ise %1,82 ile %6,06 arasında değiştiği belirlenmiştir. Kaşar peynir örneklerine ait asitlik değerlerinin %0,351 ile %1,359 arasında, pH değerlerinin ise 4,98 ile 5,94 arasında değişim gösterdiği tespit edilmiştir.

Gıda ile temas eden materyallerden gıdaya migrasyon hızını ve oranını etkileyen faktörlerden birinin gıdanın bileşimi olduğu, bu açıdan değerlendirildiğinde Kaşar peynir örneklerinin yüksek yağ oranlarına sahip olduğu, ancak bu durumun tespit edilebilir düzeyde bir geçişe neden olmadığı belirlenmiştir. Aynı zamanda kuru madde oranlarının yüksek, dolayısıyla nem oranlarının düşük olmasının peynirde konsistens artışına sebep olduğu, bu durumunda fitalat esterlerinin difüzyonunu azaltmada etkili olabileceği kanaatine varılmıştır. Kaşar peynirlerinde belirlenen asitlik ve pH değerlerinin de fitalat esterlerinin geçişi üzerinde önemli bir etkisinin olmadığı belirlenmiştir.

2. Analiz edilen örneklerin tümünde fitalat esterleri konsantrasyonları tespit edilebilir seviyenin (LOQ) altında belirlenmiştir. Bu durumda vakum ambalajlamada kullanılan plastik filmlerden tespit edilebilir düzeyde bir geçişin olmadığı, aynı zamanda peynirlerin üretim aşamasında plastik malzemelerle önemli bir temasının bulunmadığı sonucuna varılmıştır.

Analiz edilen örneklerin hiçbirinde fitalat esterinin belirlenmemiş olması gıda güvenliği, dolayısıyla tüketici sağlığının korunması açısından olumlu bir durum olarak göze çarpmaktadır.

3. Kaşar peynirlerinin vakum ambalajlanmasında kullanılan plastik filmlerde fitalat esteri konsantrasyonlarının tespit edilebilir seviyenin altında olduğu belirlenmiştir. Bu durumun vakum ambalajlamada kullanılan plastik filmlerin türü ile alakalı olduğu, analiz edilen ambalaj materyallerinin çoğunluğunun PE/LDPE ve PP'den üretildiği, özellikle PP ve PE'nin doğal olarak esnek polimerler olması nedeniyle daha az plastikleştirici kullanılmasıyla ilgili olabileceği kanaatine varılmıştır.

4. Kaşar peynirlerinin vakum ambalajlanmasında kullanılan plastik filmlerin kalınlıklarının 0,060 mm ile 0,110 mm arasında değiştiği, bazı örnekler dışında film kalınlıklarının genel olarak benzer olduğu görülmüştür. Fitalat esterlerinin geçişi üzerine film kalınlığının etkisi değerlendirildiğinde; analiz edilen peynir örnekleri ile ambalaj materyallerinde fitalat esterlerinin belirlenmemiş olması nedeniyle film kalınlığı ile söz konusu bileşiklerin geçişi arasında herhangi bir ilişki kurulamamıştır.

5. Kaşar peynirlerinin vakum ambalajlanmasında kullanılan plastik filmlerin yapılarının aydınlatılması amacıyla FTIR analiz yapılmış, elde edilen spektrumlar incelendiğinde 2 numaralı örneğin PP, 3, 5, 6, 7,13 numaralı örneklerin ise PE/LDPE polimerleri ile uyumlu olduğu ve ambalajın üzerinde belirtilen bilgilerle örtüştüğü görülmüştür. Bununla birlikte 1 numaralı örneğin PP polimeri ile daha fazla eşleştiği belirlenmiştir. Ambalaj üzerinde türü belirtilmeyen örneklerin ise referans polimerlere karşılaştırıldığında farklı absorpsiyon pikleri bulunmakla birlikte PE (4, 8, 11, 12, 14 ve 15 numaralı örnekler) ve PP (9 ve 10 numaralı örnekler) ile uyumlu olduğu, yüksek olasılıkla söz konusu filmlerin PE ve PP polimerlerinden üretilmiş olabileceği sonucuna varılmıştır.

Elde edilen veriler genel olarak değerlendirildiğinde; Kaşar peynirinin vakum ambalajlanmasında kullanılan plastik filmlerden peynire tespit edilebilir düzeyde herhangi bir geçişin olmadığı, bu bileşiklerin sağlık açısından riskleri düşünüldüğünde bu sonucun toplum sağlığı açısından sevindirici olduğu söylenebilir. Bununla birlikte her ne kadar gıdalarda düşük konsantrasyonlarda bulunmalarına rağmen gıda ile temas eden plastik malzemelerin fitalatlara maruziyetin ana kaynağını oluşturduğu, söz konusu maruziyetin ömür boyu olabileceği dikkate alındığında insan sağlığı üzerinde uzun vadeli olumsuz etkilere sahip olabileceği unutulmamalıdır. Bu nedenle vakum ambalajlamada kullanılan plastik filmlerde dahil olmak üzere ambalajlamada kullanılan plastik malzemelerin en kötü koşullar dikkate alınarak fitalat esterlerinin geçişlerinin belirlenmesine yönelik daha detaylı araştırmaların yapılmasının faydalı olacağı düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- Adenuga, A.A., Ayinuola, O., Adejuyigbe, E.A. and Ogunfowokan, A.O., 2020. Biomonitoring of phthalate esters in breast-milk and urine samples as biomarkers for neonates' exposure, using modified quechers method with agricultural biochar as dispersive solid-phase extraction absorbent. *Microchemical Journal*, 152, 104-277.
- Alp, A.C., 2019. Su Ürünleri Tüketiminde Fitalat Esterlerine Maruz Kalınma Düzeyi. Yüksek Lisans Tezi, Akdeniz Üniversitesi, Fen Bilimleri. Enstitüsü, Antalya.
- Amelia, R. P., Gentile, S., Nirode, W. F., Huang, L. 2016. Quantitative analysis of copolymers and blends of polyvinyl acetate (PVAC) using fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and elemental analysis (EA). *World Journal of Chemical Education*, 4 (2), 25-31.
- Anonim, 2019. <https://www.statista.com/statistics/282732/global-production-of-plastics-since-1950/> (06.02.2020).
- Anonim, 2015. Türk Gıda Kodeksi Peynir Tebliği. Tebliğ No: 2015/6 (12.02.2020).
- Ardo, Y. and Polychroniadou, A., 1999. Laboratory Manual for Chemical Analysis of Cheese. Luxembourg. COST 95.
- Arfaenia, L., Dobaradaran, S., Nasrzadeh, F., Shamsi S., Poureshgh, Y., Arfaenia, H., 2020. Phthalate acid esters (PAES) in highly acidic juice packaged in polyethylene terephthalate (PET) container: occurrence, migration and estrogenic activity-associated risk assessment. *Microchemical Journal*, 155.
- Arvanitoyannis, I. S. and Bosnea, L., 2004. Migration of substances from food packaging materials to foods. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 44 (2), 63–76.
- Bakşı, M.A., 2015. Polistiren Tabaklardan Gıdaya Geçen Toplam Migrasyon Değerlerinin Belirlenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa.
- Bogdanovicova, S. and Jarosova, A., 2015. Detection of phthalates in packages and monitoring their migration into products. *Acta Universitatis Agriculturae Et Silviculturae Mendelianae Brunensis*, 63 (5), 1459-1464.
- Bradley, E.L., Burden, R.A., Leon, I., Mortimer, D.N., Speck, D.R. and Castle, L., 2013. Determination of phthalate diesters in foods. *Food Additives and Contaminants: Part A*, 30 (4), 722–734.
- Bradley, E.L., Castle, L. and Speck, D.R., 2014. Model studies of migration from paper and board in to fruits and vegetables and in to tenax. *Food Additives and Contaminants: Part A*, 9, 1301-1309.
- Bradley, E. L., Castle, L. and Speck, D.R., 2015. A Comparison of the migration of “spiked and intrinsic” substances from paper and board into raisins and into tenax as a food simulant. *Packaging Technology Science*, 28, 509-517.
- Buckley, J.P., Quiros-Alcala, L., Teitelbaum, S.L., Calafat, A.M., Wolff, M.S. and Engel, S.M., 2018. Association of prenatal environmental phenol and phthalate biomarkers with respiratory and allergic diseases among children aged 6 and 7 years. *Environment International*, 115, 79-88.
- Cao, L., 2010. Phthalate esters in foods: Sources, occurrence, and analytical methods *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 9, 21-43.
- CEH, 2018. Chemical Economics Handbook. Plasticizers. Accessible at. <https://ihsmarkit.com/products/plasticizers-chemical-economics-handbook.html>.
- Cheng, Z., Li, H.H., Wang, H.S., Zhu, X.M., Sthiannopkao, S., Kim, K.W., Salleh, M., Yasin, M., Hashim, J.H. and Wong, M.H., 2016. Dietary exposure and human risk assessment of phthalate esters based on total diet study in Cambodia. *Environmental Research* 150, 423–430.
- Chin, A.W., 2010. Polymers for Innovative Food Packaging an Interactive Qualifying Project Report, Faculty of Worcester Polytechnic Institute. New York, 655-690.

- Cirillo, T., Fasano, E., Esposito, F., Ernesto Del Prete A. and Cocchieri, R., 2013. Study on the influence of temperature, storage time and packaging type on di-n-butylphthalate and di(2-ethylhexyl) phthalate release into packed meals. *Food Additives and Contaminants Part A*, 30, 2, 403-411.
- Çelik, İ. ve Tümer, G., 2016. Gıda ambalajlamada son gelişmeler. *Akademik Gıda* 14 (2), 180-188.
- Dağdelen, A.F., 2016. Silikon ve Plastik Esaslı Mutfak Gereçlerinden Gıdaya Geçen Toplam Kalıntı ve Metal Konsantrasyonlarının Araştırılması. Doktora Tezi, Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa.
- Dong, W., Guo, R., Sun, X., Li, H., Zhao, M., Zheng, F., Sun, J., Huang, M. and Wu, J., 2019. Assessment of phthalate ester residues and distribution patterns in Baijiu raw materials and Baijiu. *Food Chemistry*, 283, 508-516.
- Fang H., Wang J. and Lynch R.A., 2017. Migration of di (2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) and di-nbutylphthalate (DBP) from polypropylene food containers, *Food Control*, 73, 1298-1302.
- Geueke, B. and Muncke, J., 2018. Substances of very high concern in food contact materials: migration and regulatory background. *Packaging Technology and Science*, 31, 757-769.
- Giam, C.S., Atlas, A., Powers, J.M.A. and Leonard, J.E., 1984. Phthalic Acid Esters. In: Hutzinger, O. (Ed.), *Handbook of Environmental Chemistry*, Vol. 3. Springer Verlag, 67-140 p, New York, USA.
- Goulas, A.E., Anifantaki, K.I., Kolioulis, D.G. and Kontominas, M.G., 2000. Migration of di-(2-ethylhexylexyl) adipate plasticizer from food-grade polyvinyl chloride film into hard and soft cheeses. *Journal Dairy Science*, 83, 1712-1718.
- Guerreiro, T., Oliveira, D., Melo, C., Lima, E. and Catharino, R., 2018. Migration from plastic packaging into meat. *Food Research International* 109, 320-324.
- Guo, Y. and Kannan, K., 2011. Comparative assessment of human exposure to phthalate esters from house dust in China and the United States. *Environmental Science and Technology*, 45 (8), 3788-3794.
- Hannon, J.A., Wilkinson, M.G., Delahunty, C.M., Wallace, J.M., Morrissey, P.A. and Beresford T.P., 2003. Use of autolytic starter systems to accelerate the ripening of Cheddar cheese. *International Dairy Journal*, 13, 313-323.
- Holderbeke, M.V., Geerts, L., Vanermen, G., Servaes, K., Sionen, I., Henauw, S.D., Fierens, T., 2014. Determination of contamination pathways of phthalates in food products sold on the Belgian market. *Environmental Research* 134, 345-352.
- Hecer, C., 2012. Et teknolojisinde ambalajlama yöntemleri. *Uludağ Üniversitesi Veteriner Fakültesi Dergisi*, 31 (1), 57-61.
- Ibarra, V.G., Quirós, A.R.B., Losada, P.P. and Sendon, R., 2018. Identification of intentionally and non-intentionally added substances in plastic packaging materials and their migration into food products. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 410, 3789-3803.
- IDF (International Dairy Federation), 1982. Determination of The Total Solid Content (cheese and processed cheese). *IDF Standard 4A*, Brussels, Belgium: International Dairy Federation.
- Jia, W., Chu, X., Ling, Y., Huang, J. and Chang, J., 2014. Analysis of phthalates in milk and milk products by liquid chromatography coupled to quadrupole orbitrap high-resolution mass spectrometry. *Journal Chromatography A*, 1362, 110-118.
- Jones, B., Han, T.L., Delplancke, T., McKenzie, E.J., de Seymour, J.V., Chua, M.C., Tan, K.H. and Baker, P.N., 2018. Association Between Maternal Exposure to Phthalates and Lower Language Ability in Offspring Derived from Hair Metabolome Analysis. *Scientific Reports* 8, 6745.
- Jurewicz, J. and Hanke, W., 2011. Exposure to phthalates reproductive outcome and children health. *International Journal of Occupational Medicine and Environmental Health*. 24 (2), 115-141.

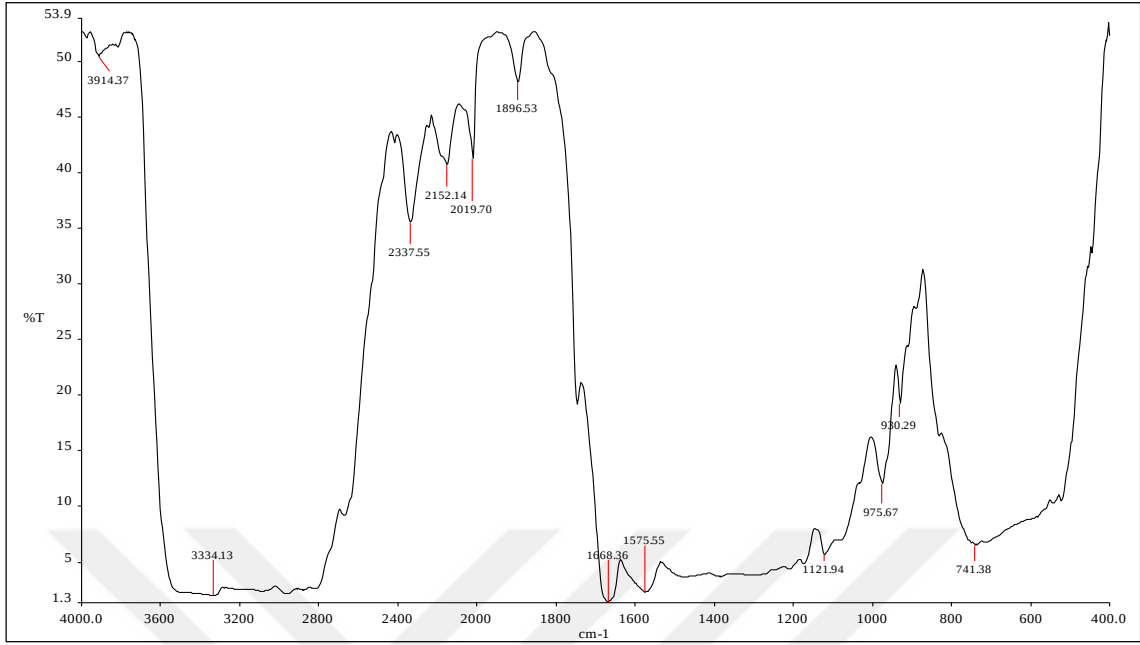
- Kafalı, H., 2008. Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC) Kolon Sonrası Türevlendirme ile 7 Adet Sulfonamid Tespitinin Metot Validasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.
- Karagöz, Ş. ve Demirdöven, A., 2017. Gıda ambalajlamada güncel uygulamalar: Modifiye atmosfer, aktif, akıllı ve nanoteknolojik ambalajlama uygulamaları. *Gaziosmanpaşa Bilimsel Araştırma Dergisi* 6 (1), 9-21.
- Keleş, F., 2011. Gıda Ambalajlama İlkeleri. Atatürk Üniversitesi, Ziraat Fakültesi Ofset Tesisi. Erzurum.
- Kim, K.N., Lee, M.R., Choi, Y.H., Lee, B.E. and Hong, Y.C., 2018. Association between phthalate exposure and lower lung function in an urban elderly population: A repeated-measures longitudinal study. *Environment International*, 113, 177-183.
- Korkmaz, E., 2018 Gıda ile Temas Eden PET Ambalajların Migrasyon Durumlarının Araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Bursa Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Bursa.
- Korkmaz, D. S, Küplülü, Ö., 2019. Determination of phthalates in some milk products by liquid chromatography/tandem mass spectrometry. *Ankara Üniversitesi Veterinerlik Fakültesi Dergisi*, 66, 231-236.
- Kurt, A., Çakmakçı, S. ve Çağlar, A., 2007. Süt ve Mamulleri Muayene Analiz Metotları Rehberi. Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayınları No: 257, 398, Erzurum.
- Lin, J., Chen, W., Zhu, H. and Wang, C., 2015. Determination of free and total phthalates in commercial whole milk products in different packaging materials by gas chromatography-mass spectrometry. *Journal Dairy Science*, 98, 8278–8284.
- Maghsoud, Z., Rafiei, M. and Famili, M.H.N., 2017. Effect of processing method on migration of antioxidant from HDPE packaging into a fatty food simulant in terms of crystallinity. *Packaging Technology Science*, 31, 141–149.
- Moreira, M., Andre L C., Cardeal, Z.L., 2013. Analysis of phthalate migration to food simulants in plastic containers during microwave operations. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 11 (1), 507-526.
- Mu, X., Huang, Y., Li, J., Yang, K., Yang, W., Shen, G., Li, X., Lei, Y., Pang, S., Wang, C., Li, X. and Li.Y., 2018. New insights into the mechanism of phthalate-induced developmental effects. *Environmental Pollution*, 241, 674-683.
- Mumani, A. and Stone, R., 2017. State of the art of user packaging interaction. *Packaging Technology Science*, 31, 401–419.
- Net, S., Sempéré, R., Delmont, A., Paluselli, A. and Ouddane, B., 2015. Occurrence, fate, behavior and ecotoxicological state of phthalates in different environmental matrices. *Environmental Science Technology*, 49 (7), 4019–4035.
- Olujimi, O.O., Abubakar, R., Fabusoro, E., Sodiya, C.I., Ojo, O.E. and Towolawi, A.T., 2018. Levels of heavy metals in local milk and cheese, and phthalate esters in cheese by settled fulani pastoralists in Ogun and Oyo states, Nigeria. *Nigerian Food Journal*, 36 (1), 12-20.
- Oruç, Y., 2020. Bazı Paketlenmiş İçecek Türlerinde ve Doğal Kaynak Suyunda Raf Ömrü Boyunca Olası Fitalat Esteri Migrasyonu Tespitinde LC-MS/MS Kullanımı. Yüksek Lisans Tezi, Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa.
- Otero, P., Saha, S.K., Moane.S., Barron, J., Clancy, G. and Murray, P., 2015. Improved method for rapid detection of phthalates in bottled water by gas chromatography–mass spectrometry. *Journal of Chromatography B*, 997, 229–235.
- PAGEV, 2019. Türkiye Plastik Sektör İzleme Raporu.
- Paluselli, A. and Kim, S.K., 2020. Horizontal and vertical distribution of phthalates acid ester (PAES) in seawater and sediment of east china sea and Korean South sea: Traces of plastic debris? *Marine Pollution Bulletin*, 151, 110-831.
- Pereira, J., Selbourne, M. C. and Poças, F., 2019. Determination of phthalates in olive oil from european market. *Food Control*, 98, 54–60.

- Raheem, E., 2012. Application of plastics and paper as food packaging materials – an overview dele. *Journal Food Agriculture*, 25 (3), 177-188.
- Reinas, I., Oliveira, J., Pereira, J.J., Machado, F. and Poças, M.F., 2012. Migration of two antioxidants from packaging into a solid food and into tenax. *Food Control*, 28, 333-337.
- Ren, R., Jin, Q., He, H.L., Bian, T.B., Wang, S.T. and Fan, J.C., 2016. Determination of 17 phthalate esters in infant milk powder and dairy products by GC–MS with 16 internal standards. *Chromatographia*, 79, 903–910.
- Robertson, G. 2012. *Food Packaging: Principles and Practise*. Third Edition. Taylor and Freancis Group, CRC Press.
- Rubio, L. Varobertlverde-Soma, L. Sarabia L.A. and Ortiz M.C., 2019. The behaviour of tenax as food simulant in the migration of polymer additives from food contact materials by means of gas chromatography/mass spectrometry and /mass spectrometry and parafac. *Journal of Chromatography A*, 1589, 18–29.
- Sakhi, A.K., Lillegaard, I.T., Voorspoels, S., Carlsen, M.H., Loken, E.B., Brantsaeter, A.L., Haugen, M., Meltzer, H.M. and Thomsen, C., 2014. Concentrations of phthalates and bisphenol a in norwegian foods and beverages and estimated dietary exposure in adults. *Environmental International*, 73, 259–269.
- Sanchis, Y., Yusa, V. and Coscolla, C., 2017. Analytical strategies for organic food packaging contaminants. *Journal of Chromatography A*, 1490, 22–46.
- Szczepanska, N., Kudlak, B. and Namiesnik, J., 2018. Recent advances in assessing xenobiotics migrating from packaging material a review. *Analytica Chimica Acta*, 1023, 1-21.
- Şenlik, D., 2014. Evaluation of Phthalate Esters in Pasteurized Milk Samples and Their Packages by Gas Chromatography-Mass Spectroscopy (GC-MS). The Graduate School of Natural and Applied Sciences. Master Thesis, Science Institute, Ankara.
- Triantafyllou, V.I., Akrida-Demertzi, K. and Demertzis, P.G., 2017. A Study on the migration of organic pollutants from recycled paperboard packaging materials to solid food matrices. *Food Chemistry*, 101, 1759-1768.
- Trinetta, V., 2016. Definition and function of food packaging. *Reference Module in Food Sciences*, 1-2.
- Ustun, I., Sungur, S., Okur, R., Sumbul, A., Oktar, S., Yilmaz, N. and Gokce, C., 2015. Determination of phthalates migrating from plastic containers into beverages. *Food Analytical Methods*, 8, 222–228.
- Xu, S., Zhang, H., Pao, P.C., Lee, A., Wang, J., Chan, Y.S., Manno, F.A.M., Chan., S.W., Cheng, S.H. and Chen, X., 2020a. Exposure to phthalates impaired neurodevelopment through estrogenic effects and induced dna damage in neurons. *Aquatic Toxicology*, 222-105469.
- Xu, Z., Xiong, X., Zhao, Y., Xiang, W., and Wu, C., 2020b. Pollutants delivered every day: Phthalates in plastic express packaging bags and their leaching potential. *Journal of Hazardous Materials*, 384, 121-282.
- Yavuz, M., 2019. Soğuk Pres Yağlarda Fitalat Esterlerinin Belirlenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Abant İzzet Baysal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bolu.
- Yang, J., Li, Y., Wu, X., Ren, L., Zhang, J., Wang, Y., Zhang, Y. and Sun, C., 2017. Gas chromatography-triple quadrupole tandem mass spectrometry for successive single-surface migration study of phthalate esters from polythene film. *Food Control*, 73, 1134-1143.
- Yerlikaya, P., 2017. Fitalat esterleri ve su ürünleri tüketimindeki yeri. *Journal of Food and Health Science*, 3 (2), 59-66.
- Yuan, J. and Cheng, B., 2017. A Strategy For Nonmigrating Highly Plasticized PVC. *Scientific Reports*. 7 (9277), 1-5.

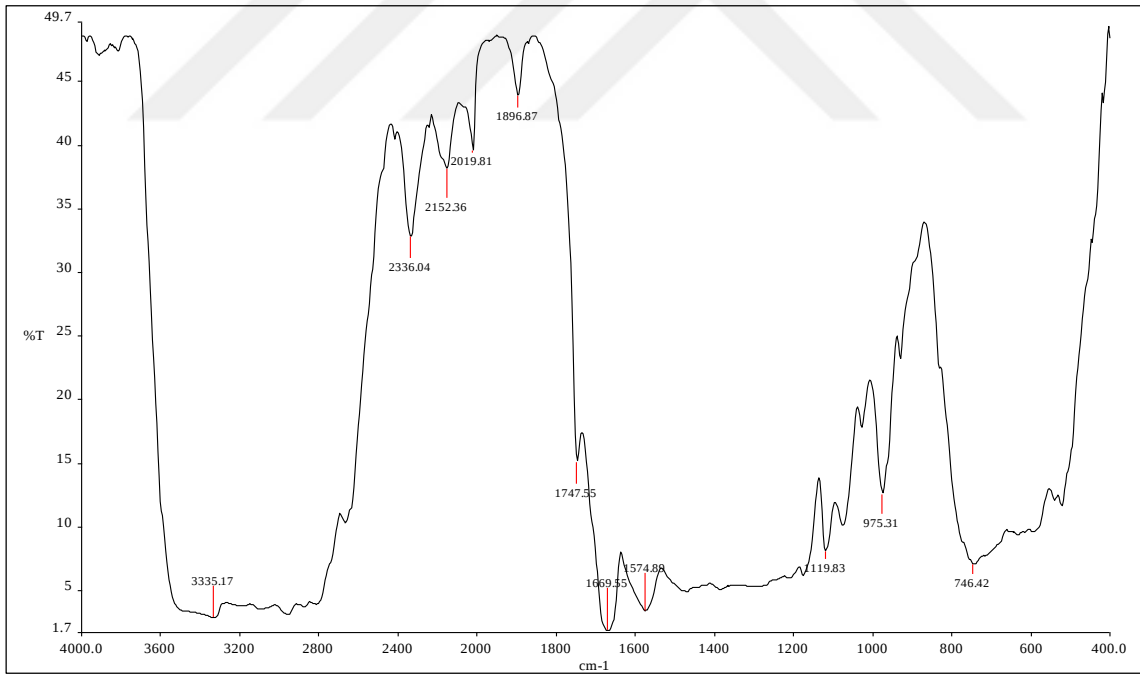
- Zaater, M.F., Tahboub, Y.R. and Al Sayyed, A.N., 2014. Determination of phthalates in Jordanian bottled water using GC–MS and HPLC–UV: Environmental Study Journal of Chromatographic Science, 52,447–452.
- Zhu, Q Jiabao, J., Kegang, Z., He. Z., Chunyang, L. and Guibin, J., 2019. Phthalate esters in indoor dust from several regions, china and their implications for human exposure. Science of The Total Environment, 652, 1187–1194.



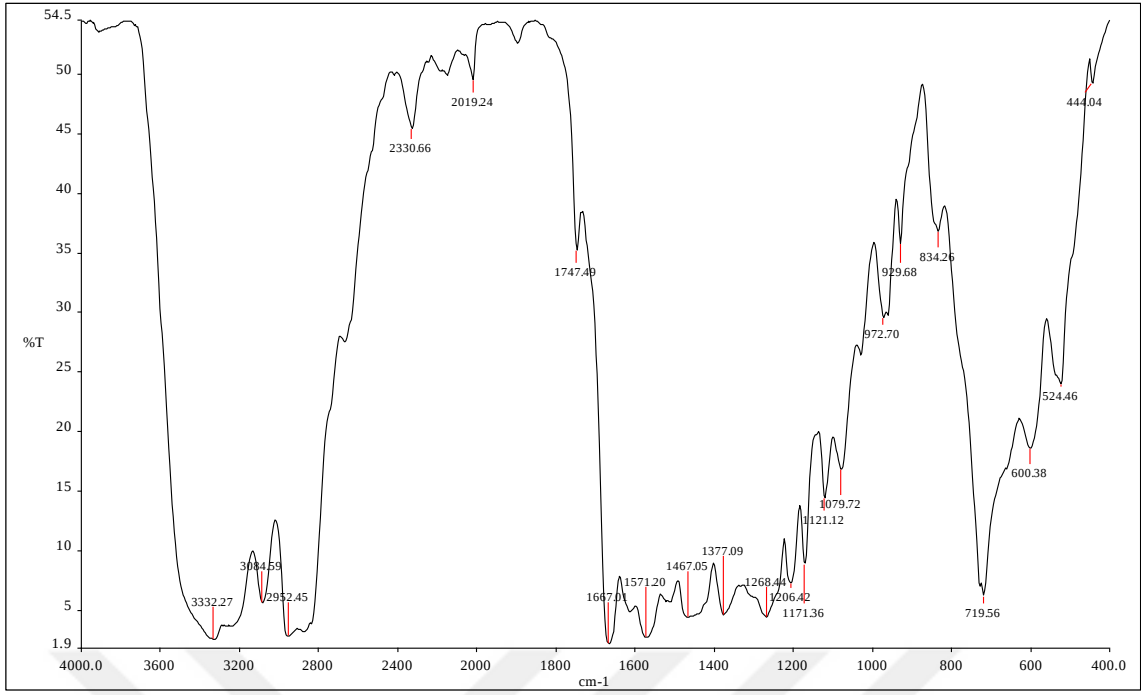
EKLER



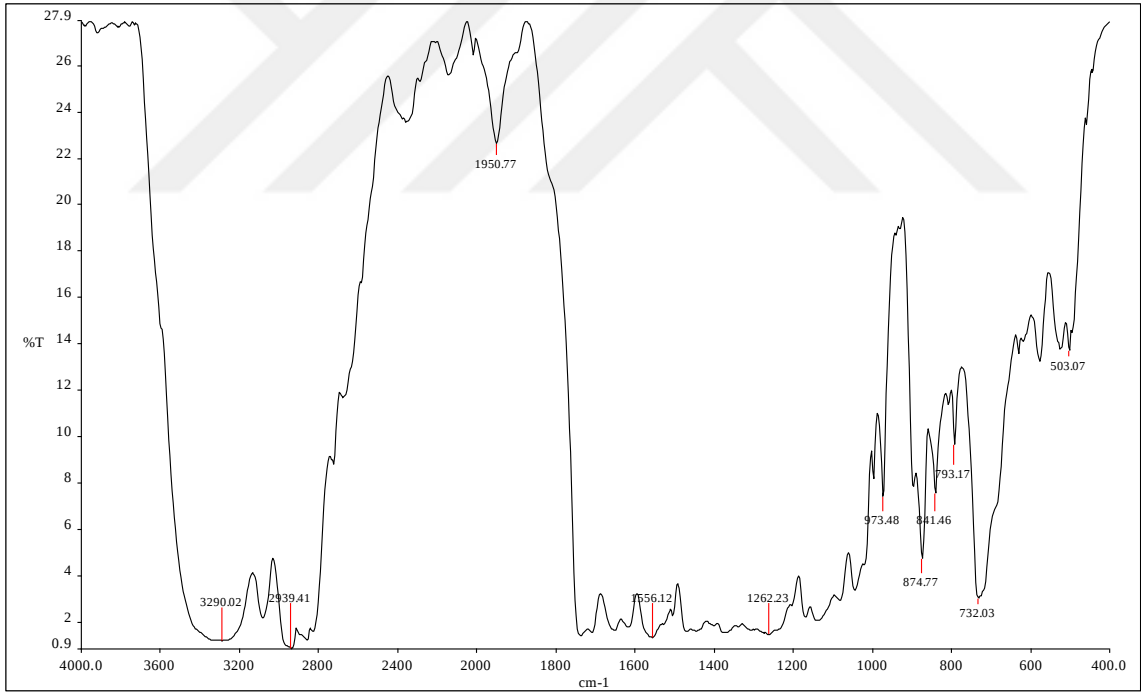
Şekil A 1. 1 numaralı örneğe ait FTIR spektrumu



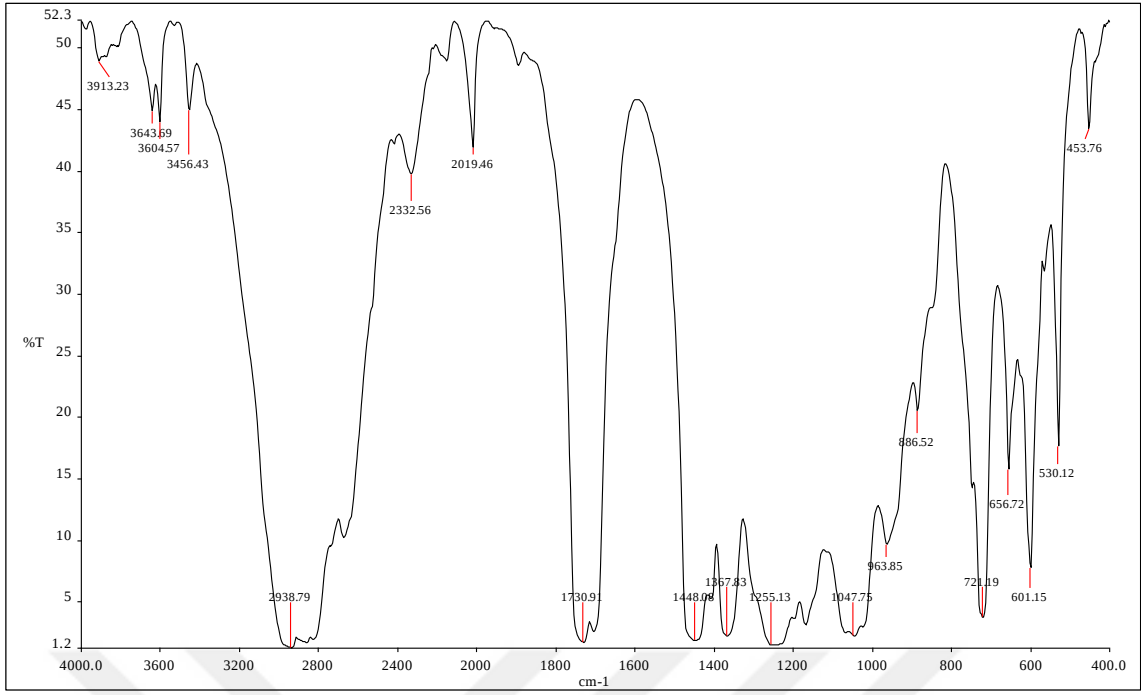
Şekil A 2. 2 numaralı örneğe ait FTIR spektrumu



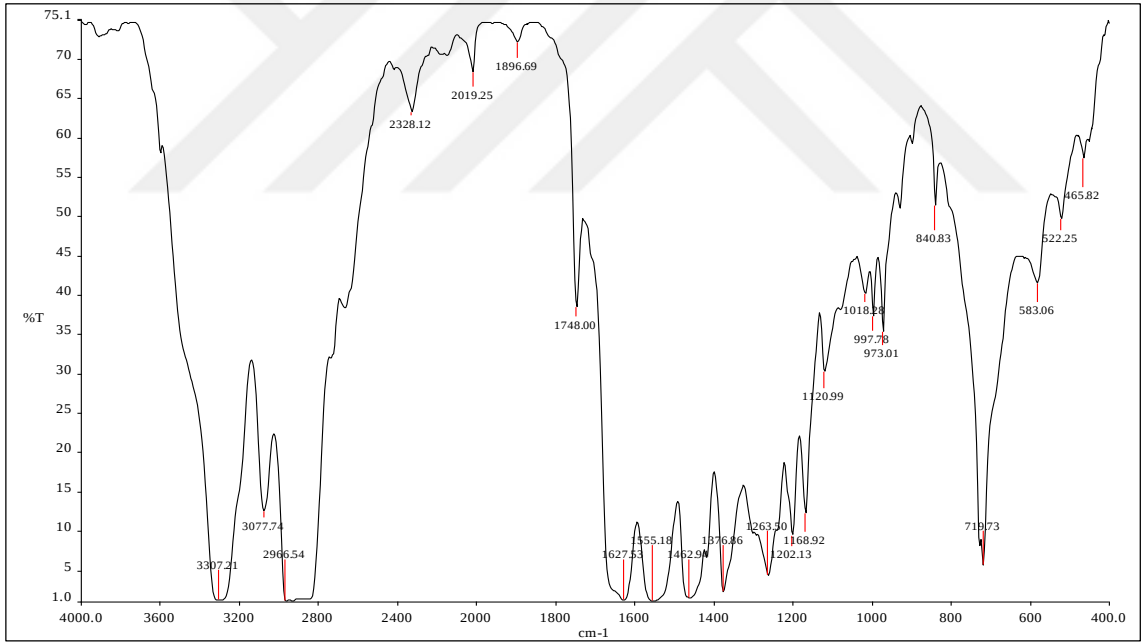
Şekil A 3. 3 numaralı örneğe ait FTIR spektrumu



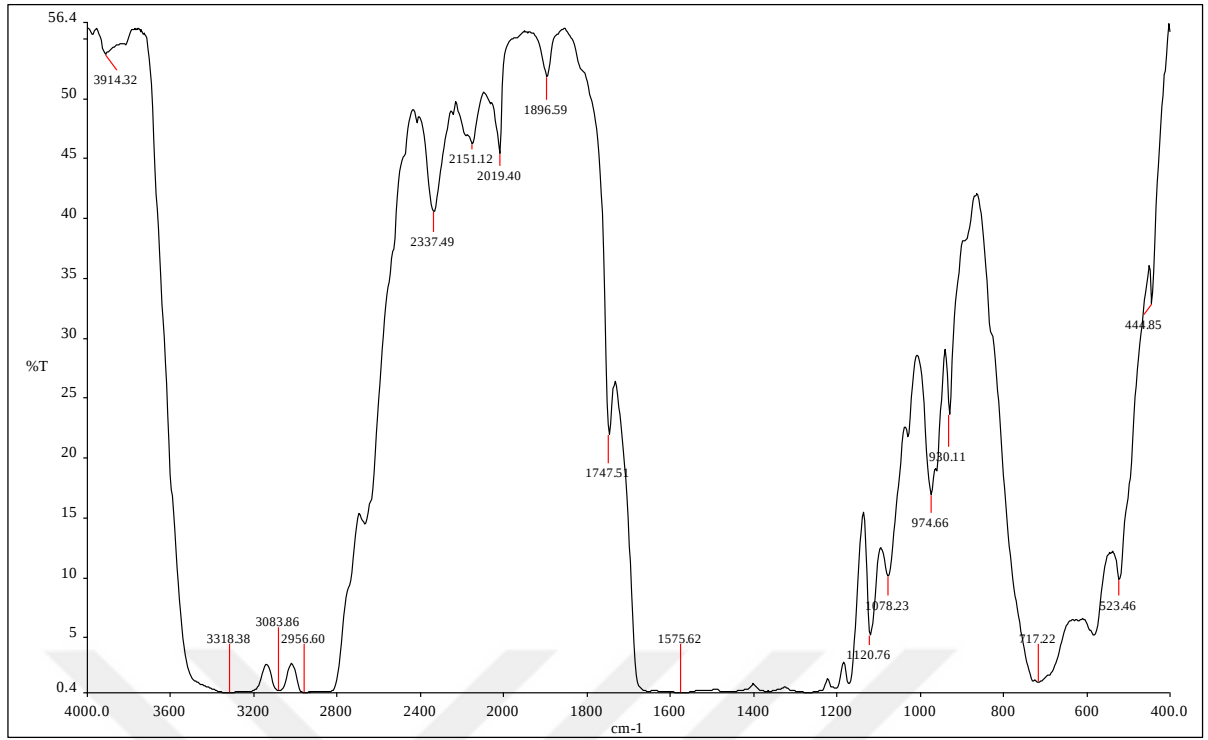
Şekil A 4. 5 numaralı örneğe ait FTIR spektrumu



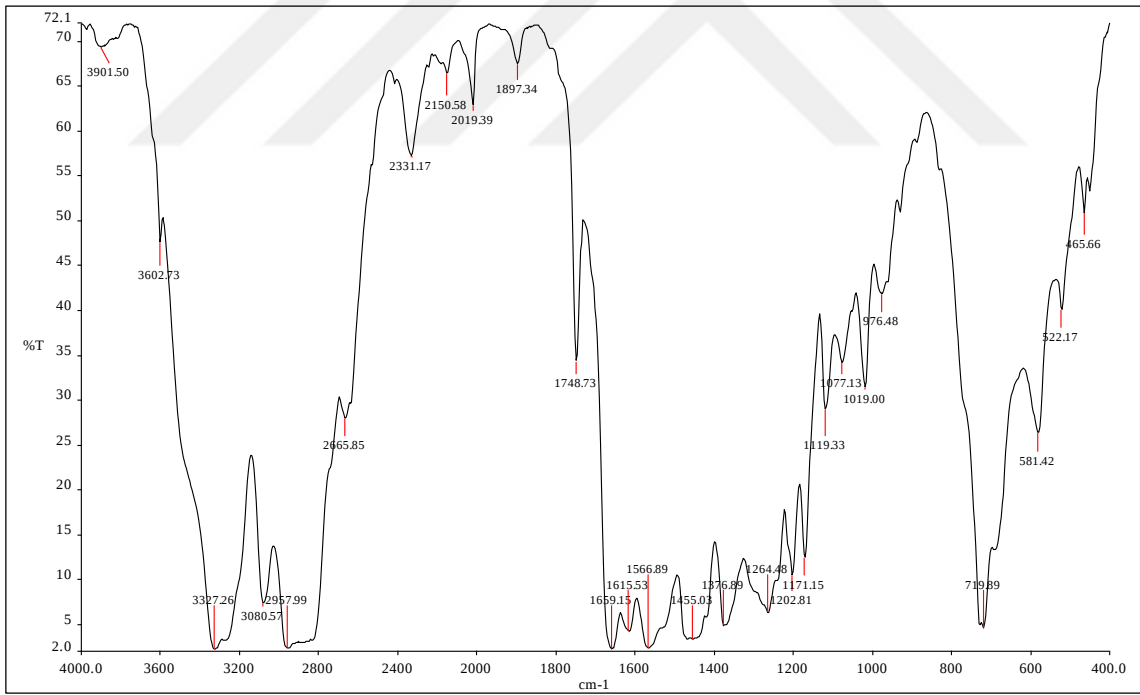
Şekil A 5. 7 numaralı örneğe ait FTIR spektrumu



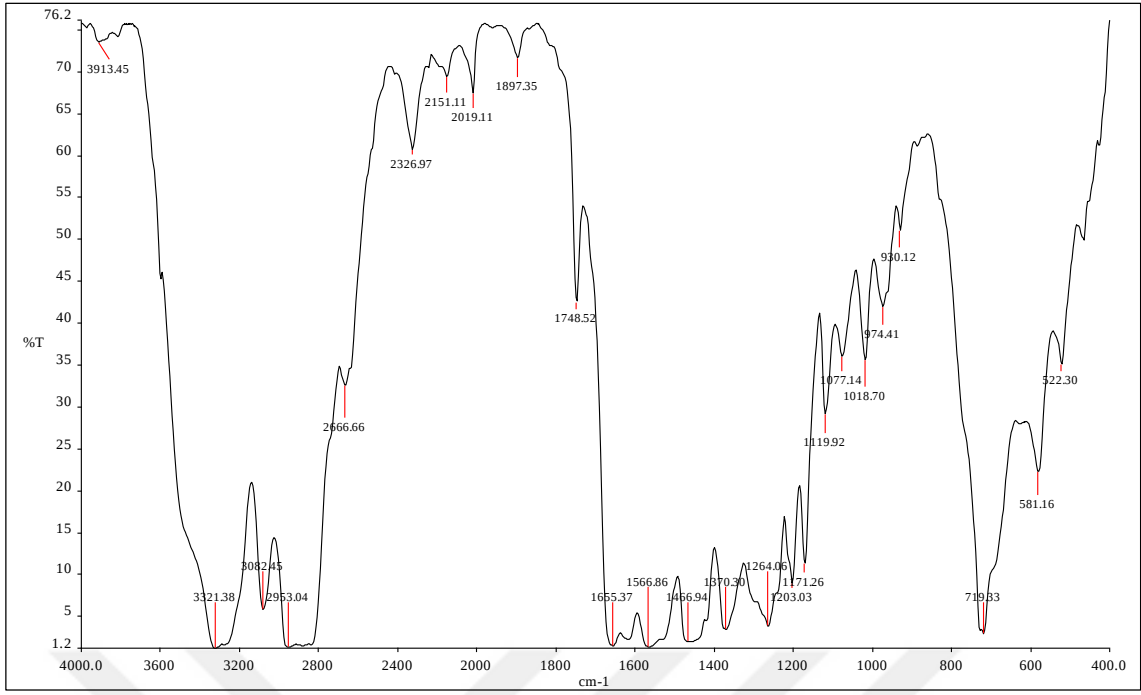
Şekil A 6. 8 numaralı örneğe ait FTIR spektrumu



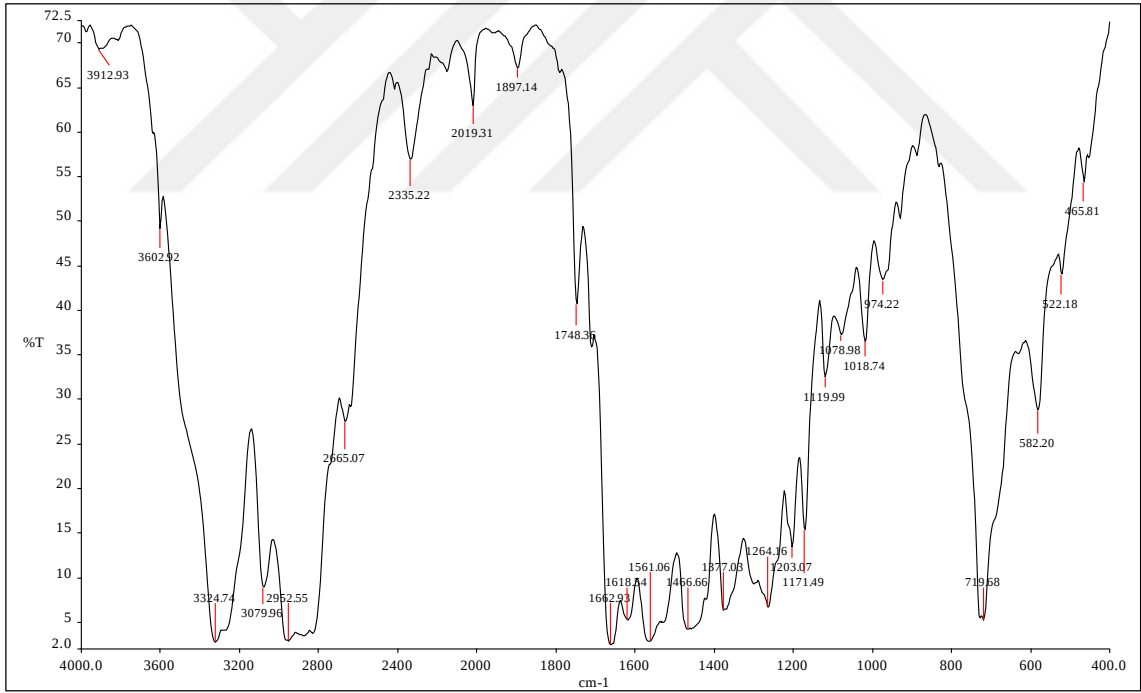
Şekil A 7. 9 numaralı örneğe ait FTIR spektrumu



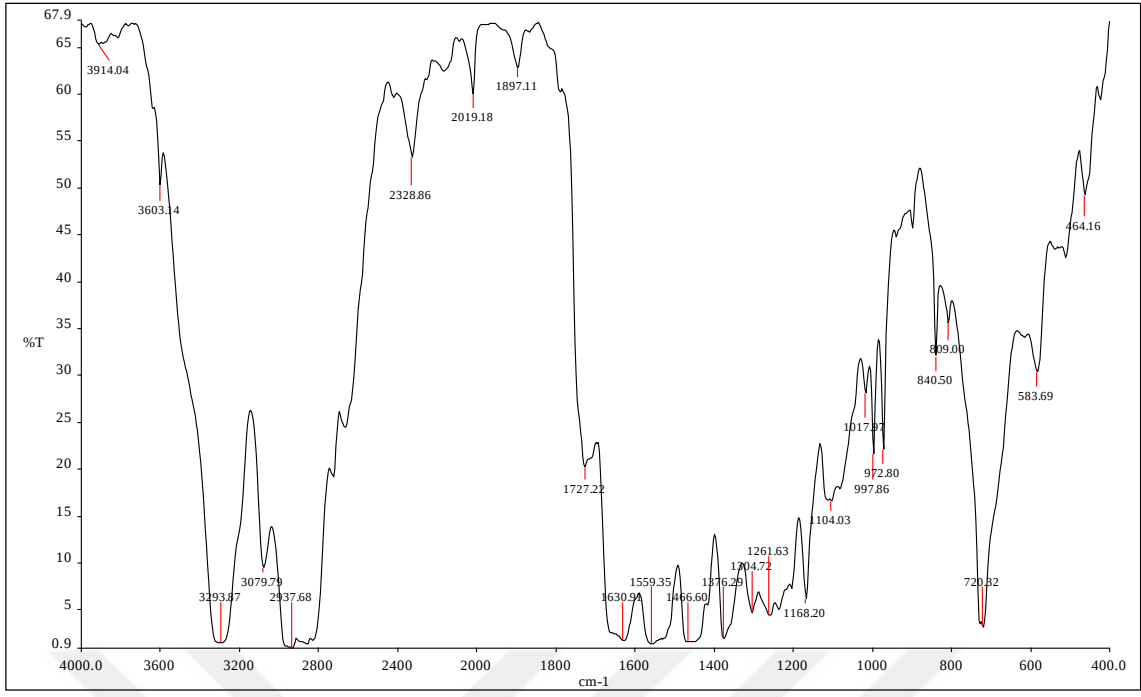
Şekil A 8. 11 numaralı örneğe ait FTIR spektrumu



Şekil A 9. 12 numaralı örneğe ait FTIR spektrumu



Şekil A 10. 13 numaralı örneğe ait FTIR spektrumu



Şekil A 11. 14 numaralı örneğe ait FTIR spektrumu

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı:	Mustafa KILIÇ
Doğum Tarihi:	1 Ağustos 1994
Doğum Yeri:	Çayırılı/Erzincan
Uyruğu:	T.C.
Adres:	Atatürk Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü
Tel:	0534 213 38 25
E-mail:	verimli.2434@gmail.com
Eğitim	
Lise:	Gül-Toraman Mesleki ve Teknik Anadolu Lisesi
Lisans:	Erciyes Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü
Yüksek lisans:	Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı (2017-2020)
Doktora:	
Yabancı Dil Bilgisi	
İngilizce:	İyi
Üye Olunan Mesleki Kuruluşlar	
Tezden Üretilmiş Yayınlar	