



## GIDA İLE TEMAS EDEN MADDE VE MALZEMELERDEN GIDAYA GEÇEBİLECEK ALÜMİNYUM MİKTARI VE BUNUN RİSKLERİ

Gülnur F. BİRİCİK\*

Nazan ÇÖPLÜ\*\*

Annan Fatih DAĞDELEN\*\*\*

### ÖZET

Gıda ile temas eden madde ve malzemelerden gıdaya geçebilecek alüminyum miktarı ve bunun risklerinin belirlenmesi amacıyla, Bursa ilinde üretim yapan işletmelerin üretim bantlarından, alüminyum esaslı materyal ile ambalajlanmış gıda maddeleri (kutu içecekler, fırın sütlaç, çikolata, dondurma, eritme peynir, kestane şekeri) numune olarak alınmıştır. Numuneler raf koşullarında muhafaza edilmiştir. Mikrodalga yaş yakma sistemi ile örnekler ekstrakte edilerek raf ömrü sürecince belirli periyotlarla ICP-MS cihazında Alüminyum miktarları belirlenmiştir. Buna göre; Al geçişi çikolata-1’de 1.73, çikolata-2’de 1.36, gazozda 0.64, kolada 0.30, şeftali suyunda 1.39, eritme peynirinde 0.93 ve dondurmada 0.68 mg/kg olarak saptanmıştır. Kestane şekeri ve fırın sütlaç numunelerinde ise tespit edilebilir düzeyde Alüminyum bulunamamıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Gıda, Ambalaj, Alüminyum, Migrasyon, ICP-MS

## THE QUANTITY OF ALUMINUM MIGRATION INTO FOODS FROM FOOD CONTACT MATERIALS AND POSSIBLE RISKS

### ABSTRACT

To determine possible risks and migrated aluminum content of foodstuffs; aluminum-based packaging materials and packaged foodstuffs (canned drinks, baked rice pudding, chocolate, ice cream, cream cheese, and candied chestnut) were collected from the manufacturers founded in Bursa. Samples were have been stored at their own storage condition in our laboratory. Aluminium content of samples have been determined periodically for their shelf life by using ICP-MS after microwave digestion procedures were applied. According to these analysis; aluminium migration values were determined for chocolate-1 (1.73 mg/kg), chocolate-2 (1.36 mg/kg), soft drink (0.64 mg/kg), cola (0.30 mg/kg), peach juice (1.39 mg/kg), cheese (0.93 mg/kg), and ice cream (0.68 mg/kg) at the end of their shelf life. Also; aluminium migration was not determined for candied chesnutt and baked rice pudding.

**Key Words:** Foodstuff, Package, Aluminum, Migration, ICP-MS

\* Dr. Gıda ve Yem Kontrol Merkez Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü-BURSA,

E-mail: gulnurfehmiye.biricik@gthb.gov.tr

\*\* Dr. Gıda ve Yem Kontrol Merkez Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü-BURSA

\*\*\* Gıda Yük. Mühendisi, Gıda ve Yem Kontrol Merkez Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü-BURSA

Bu çalışma Gıda, Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı Tarımsal Araştırmalar ve Politikalar Genel Müdürlüğü'nün TAGEM/GY/11/03/01/180 nolu projesi ile desteklenmiştir.

## 1.GİRİŞ

Tarlardan çatala gıda güvenilirliği zincirindeki son halka olan gıda ile temas eden malzemelerin güvenilirliğinin sağlanması, gıda kalitesi ve güvenliği üzerine etkisinin belirlenmesi ayrıca bu malzemelerden kaynaklanan sağlık risklerinin tanımlanması, tüketici haklarının korunması açısından zorunludur.

Türk Gıda Kodeksi (TGK) Gıda İle Temas Eden Madde ve Malzemeler Yönetmeliğinde(GTEM) ‘Bu malzemelerden insan sağlığını tehlikeye sokacak, gıdanın bileşiminde istenmeyen değişimlere veya duyuşsal özelliklerinde değişikliğe neden olacak miktarda geçiş olamaz’ cümlesi ile tanımlanmıştır (Anon., 2011).

Gıda ile temasta bulunan metal esaslı madde ve malzemelere ait Avrupa Birliği’nde ortak bir mevzuat bulunmamaktadır. Ancak, ülkemizin de üyesi olduğu Avrupa Komisyonu (AK) ve Avrupa Gıda Güvenlik Otoritesi (EFSA) tarafından yayımlanan kılavuzlarda gıda ambalaj materyali olarak kullanımına izin verilen Alüminyum (Al) ile ilgili kapsamlı bilgiler mevcuttur. Bu kılavuzlara göre, Al yeryüzünde en bol bulunan element olup doğada sıklıkla alüminyum silikat, hidroksit, fosfat, sülfat ve kryolit formda bulunmaktadır (Anon., 2002, 2008).

Alüminyumun çözünürlüğü pH<4.5 olduğunda ve % 3.5’den fazla tuzlu ortamlarda Al migrasyonu artmaktadır. Bundan dolayı yüksek asitli ve tuzlu gıda maddelerinin muhafazası ve pişirilmesinde kaplamasız alüminyum kaplar kullanılmamalıdır (Anon., 2002, 2008).

Alüminyum kapların yapılarında yer alan ve/veya üretimleri sırasında ilave edilen kimyasal maddeler gıdalara geçebilmekte ve insan sağlığına zarar verecek boyutlara ulaşabilmektedir. Üretim sırasında ve tüketime sunulmadan önce temas ettiği ortamlardan, ambalaj, mutfak materyalleri, kesiciler ve pişirme kapları gibi daha birçok malzeme Al geçişinin kaynaklarıdır. Üretim ve paketleme cihazları ile temas süresi az olmasına rağmen; gıdalar ambalajlarında raf ömürleri boyunca uzun süreler kalabilmektedirler. Bu nedenle gıdalar için bulaşma riskinin (kimyasal, fiziksel ve mikrobiyolojik) en yüksek olduğu materyal ambalajlardır. İyi bir ambalaj hem güvenilir ve görevini tamamıyla yerine getiren, hem de temasta bulunduğu gıda maddesine hiçbir bileşenini geçirmeyen yapıda olması beklenmektedir (Çinibulak 2010, Üçüncü 2007).

Gıda ile temas sonrası meydana gelen madde geçişi **migrasyon** olarak tanımlanmaktadır. Bu doğrultuda her bir ambalaj malzeme grubu için bazı uluslararası ülkelerde **toplam ve spesifik migrasyon** değerlerinde sınırlamalar getirilmek için çalışmalar yapılmaktadır. Ancak, metal, silikon, kağıt vb malzemelere ilişkin olarak hala ülkemizde ve AB’de ortak bir mevzuat bulunmamaktadır. Bu durum insan sağlığı üzerinde risk oluşturmaktadır (Anon., 2004, 2011, Üçüncü, 2007).

Ülkemizin de üyesi olduğu ve Gıda ve Kontrol Genel Müdürlüğü(GKGM) tarafından takip edilen, gıda ile temas eden metal malzemelerle ilgili devam eden çalışmalar sırasında, Avrupa Komisyonu tarafından ülkesel bir veri talep edilmiştir. Bu doğrultuda; GKGM’ nün 15.03.2010 tarih B.12.0.KKG.0.13/102-02/04.22B-2165 sayılı Tarımsal Araştırmalar ve Politikalar Genel Müdürlüğü’ne (TAGEM) yazılan, “Gıda İle Temas Eden Madde ve Malzemelerden Gıdaya Geçebilecek Alüminyum Miktarı ve Bunun Riskleri” ile ilgili bir araştırma yapılarak sonuçlarının paylaşılması isteği üzerine TAGEM’ nünde 23.03.2010 tarih B.12.0.TAG.02-406-03/1-307 sayılı Enstitümüze gelen yazıya istinaden bu proje güdümlü araştırma çalışması olarak başlatılmıştır.

Bu proje ile gıda ile temas eden alüminyum esaslı malzemelerden gıdaya geçebilecek alüminyum miktarları ile ilgili ilk verilerin elde edilmesi ve belirlenen numuneler üzerinden konu ile ilgili bir ön çalışmanın yapılması amaçlanmıştır.

## 2. MATERYAL VE METOT

### 2.1. Materyal:

Çalışma da kullanılacak numuneler belirlenirken öncelikle Al geçişinin asitli ve/veya tuzlu ortamlarda daha fazla olduğu göz önüne alınarak, Bursa ilinde, Al ambalaja dolum yapan gıda firmaları seçilmiştir. Bu firmalardan numuneler üretim sırasında, pakete girmeden ve paketlenildikten sonra alınarak raf ömrü süresince 6 periyotta analize alınıncaya kadar muhafaza edilmiştir. Çizelge 1 ve 2’de seçilen numunelerin özellikleri, raf ömrü ve analiz periyotları verilmiştir.

**Çizelge 1.** Numunelere ait ürün ve ambalaj zellikleri

Numuneler	rn özelliği	pH	Ambalaj zellikleri
<b>Çikolata-1</b>	Yağlı, Őekerli, fıstıklı sütlü ĉikolata	5.58	Alüminyum folyo sargı
<b>Çikolata-2</b>	YaĐlı, Őekerli, dolgulu sütlü ĉikolata	5.62	Alüminyum folyo sargı
<b>Gazoz</b>	Asitli, Őekerli, sade	3.05	330 mL alüminyum kutu
<b>Kola</b>	Asitli, Őekerli	2.42	330 mL alüminyum kutu
<b>Şeftali Suyu</b>	Asitli, Őekerli	3.69	330 mL alüminyum kutu
<b>Eritme peynir</b>	YaĐlı, tuzlu	5.61	Alüminyum folyo sargı
<b>Dondurma</b>	Yağlı, Őekerli, ĉikolata kaplı sade	6.16	Alüminyum folyo sargı
<b>Kestane Şekeri</b>	Őekerli	5.75	Alüminyum folyo sargı
<b>Fırın sütlaç</b>	YaĐlı, Őekerli	6.55	Alüminyum folyo kase

**Çizelge 2.** Numunelerin raf ömrü ve analiz periyotlarının gün karŐılıĐı

Numuneler	Raf mr (gün)	Paketleme Sonrası Analiz Periyotları (Gün)					
		1.	2.	3.	4.	5.	6.
<b>Çikolata-1</b>	367	0	72	144	216	288	367
<b>Çikolata-2</b>	367	0	72	144	216	288	367
<b>Gazoz</b>	273	0	54	108	162	216	273
<b>Kola</b>	365	0	72	144	216	288	365
<b>Şeftali Suyu</b>	365	0	72	144	216	288	365
<b>Eritme peynir</b>	365	0	72	144	216	288	365
<b>Dondurma</b>	731	0	144	288	432	576	731
<b>Kestane Şekeri</b>	61	0	12	24	36	48	61
<b>Fırın sütlaç</b>	7	0	1	3	4	5	7

**2.2. Metot:**

PaketlenmemiŐ numuneler laboratuvara ulaŐtıĐında hemen, paketlenmiŐ numuneler ise raf ömrü boyunca periyodik olarak 6 kez mikrodalga yakma sisteminde parçalandıktan sonra ICP-MS ile analize alınarak mg/kg olarak Al düzeylerindeki deĐiŐiklikler belirlenmiştir.

Analiz aŐamaları Anon. 2007'ye göre sırasıyla aŐaĐıda verilmiştir.

1. Numunelerin Blender da homojen hale getirilmesi,
2. 0.2 ile 0.5 g arası olacak Şekilde numunelerin paralelli olarak 1 mg hassasiyetle tartılması,
3. Numunenin mikrodalga yakma kabına aktarılıp üzerine ultra saflıkta 4 mL Nitrik Asit (%65) ve 1 mL Hidrojen Peroksit (%30) kimyasallarının ilave edilmesi,
4. Kr numunenin hazırlanması,
5. BeŐ dakika bekletildikten sonra yakma kaplarının ağızlarının kapatılarak mikrodalga cihazına yerleŐtirilmesi,
6. Numunelerin ve krn Çizelge 3'deki yakma programında yüksek sıcaklık ve basınçta parçalanması.

**Çizelge 3.** Mikrodalga cihazının özellikleri ve yakma programı

Cihaz marka ve modeli	Berghof MWS 3+		
	1	2	3
Yakma basamağı	1	2	3
Basınç (bar)	30	30	30
Sıcaklık(°C)	150	180	200
Çıkış süresi (min.)	5	5	5
Bekleme süresi (min.)	5	15	15
Mikrodalga uygulama gücü (%)	60	75	80

7. Mikrodalga programı sonrasında kaplar soğutulularak açılması ve içeriğinin ultra saf su ile 50 mL'lik ölçü balonuna aktarılması,

8.Ölçü balonundaki numunenin 0.45 µm gözenek çaplı membran PVDF filtreden geçirilerek tek kullanımlık plastik tüplere süzülmesi,

9.Çizelge 4'deki metot koşullarına göre ICP-MS cihazında numunelerdeki Al element düzeylerinin belirlenmesi,

10.Aşağıdaki formüle göre numunedeki Al miktarı hesaplanır.

$$\text{Sonuç (mg/kg)} = \frac{(\text{numune okuması} - \text{kör okuması}) \times (\text{seyreltme hacmi} / \text{numune tartımı})}{1000}$$

**Çizelge 4.** ICP-MS cihazı metot koşulları

Cihaz marka ve modeli	Agilent 7500cx	
Al elementi için seçilen izotop numarası	27	
Kalibrasyon noktaları (µg/L)	0-20-40-60-80-100	
Doğrusallık (R <sup>2</sup> )	>0.99	
Tespit limiti - LOQ (mg/kg)	Kola	0.014
	Gazoz	0.014
	Şeftali Suyu	0.014
	Çikolata-1	0.020
	Çikolata-2	0.020
	Fırın sütlaç	0.013
	Eritme peynir	0.013
	Kestane şekeri	0.020
	Dondurma	0.014

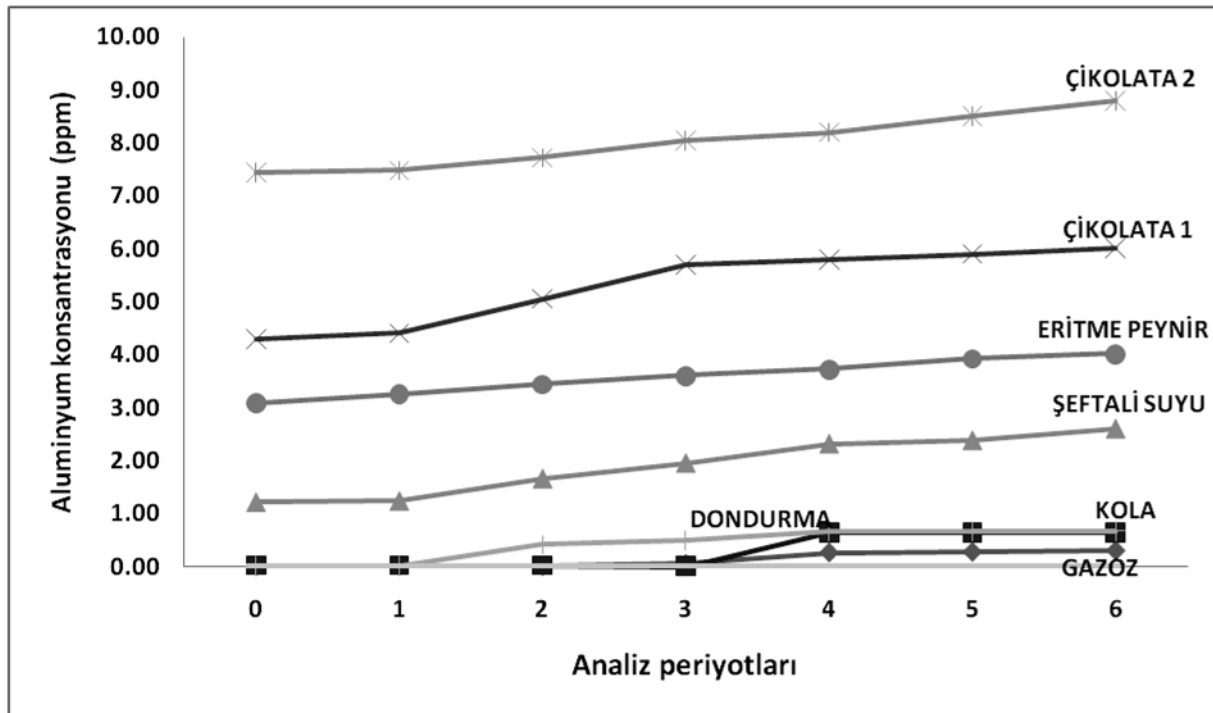
### 3. BULGULAR VE TARTIŐMA

Yapılan araştırma sonucunda numunelere ait alüminyum içeriğinin raf ömrü boyunca periyodik olarak deĐiŐimi izelge 5’de, bu deĐiŐim grafiksel olarak Őekil 1’de görülmektedir.

**Çizelge 5.** Numunelerin paketlenme öncesi ve sonrası alüminyum içeriğinin raf ömrü boyunca periyodik analiz sonuçları (mg/kg)

Numuneler	Paketlenmeden nce	Paketlenmeden sonraki periyotlar					
		1.	2.	3.	4.	5.	6.
Çikolata-1	4.29±0.37	4.40±0.40	5.05±0.36	5.70±0.51	5.80±0.52	5.90±0.53	6.02±0.54
Çikolata-2	7.43±0.67	7.47±0.67	7.71±0.69	8.04±0.72	8.19±0.74	8.50±0.77	8.79±0.79
Gazoz	< 0,014	< 0,014	< 0,014	< 0,014	0.63±0.06	0.64±0.06	0.64±0.06
Kola	< 0,014	< 0,014	< 0,014	0.05±0.005	0.26±0.02	0.28±0.03	0.30±0.03
Şeftali suyu	1.22±0.11	1.24±0.11	1.67±0.15	1.96±0.18	2.33±0.21	2.39±0.22	2.61±0.23
Eritme peynir	3.10±0.28	3.25±0.29	3.45±0.31	3.59±0.32	3.72±0.33	3.94±0.35	4.03±0.36
Dondurma	< 0,014	< 0,014	0.42±0.04	0.50±0.07	0.67±0.07	0.67±0.07	0.68±0.07
Kestane Şekeri	< 0,020	< 0,020	< 0,020	< 0,020	< 0,020	< 0,020	< 0,020
Fırın sütlaç	< 0,013	< 0,013	< 0,013	< 0,013	< 0,013	< 0,013	< 0,013

\*Periyotların gün karŐılıĐı izelge 2’de belirtilmiŐtir.



**Őekil 1.** Numunelerin paketlenme öncesi ve sonrası alüminyum düzeylerinin raf ömrü boyunca periyodik analiz sonuçları (kestane Şekeri ve fırın stlata Al geçişi tespit edilebilir düzeyde bulunamamıştır).

Araştırma sonucunda, alüminyum esaslı ambalajla kaplanmış 9 farklı gıda numunelerinin paketlenme öncesi yapılan analizlerde bazı ürünlerin alüminyum içeriğine sahip olduğu görülmüştür. Bu durumun, Al tuzlarının gıda sanayinde gıda katkı maddesi olarak kullanılan katkılardan, hammaddelerin bileşiminden ya da ürün işleme basamaklarından kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Buna göre Çizelge 6'da görüldüğü gibi sırasıyla çikolata 2'de 7.43 mg/kg, çikolata 1'de 4.29 mg/kg, eritme peynirde 3.10 mg/kg ve şeftali suyunda 1.22 mg/kg düzeyinde alüminyum saptanmıştır. Diğer numunelerde ise üründen gelen bir alüminyum miktarı tespit edilebilir düzeyde saptanamamıştır.

Çizelge 6'da görüldüğü gibi numunelerin raf ömrü süresince toplam Al geçişi; çikolata 1 ve 2'de sırasıyla 1.73 ve 1.36 mg/kg ile en yüksek geçişi göstermiştir. Bunu, 1.39 ile şeftali suyu, 0.93 ile eritme peynir, 0.68 ile dondurma, 0.64 ile gazoz ve 0.30 mg/kg ile kola izlemiştir. Kestane şekeri ve fırın sütlaç numunelerinde ise raf ömrü süresince Al geçişi tespit edilebilir düzeyde bulunamamıştır. Raf ömrü kısa olan numunelerin ambalajdan kaynaklanan önemli bir geçişin olmadığı düşünülmektedir.

**Çizelge 6.** Numunelerin özelliği ve alüminyum geçiş düzeyleri

Numuneler	Raf ömrü (gün)	pH	Paketlenmeden önce (mg/kg)	Raf ömrü sonunda (mg/kg)	Geçiş miktarı (mg/kg)
<b>Çikolata-1</b>	367	5.58	4.29	6.02	1.73
<b>Çikolata-2</b>	367	5.62	7.43	8.79	1.36
<b>Gazoz</b>	273	3.05	< 0,014	0.64	0.64
<b>Kola</b>	365	2.42	< 0,014	0.30	0.30
<b>Şeftali suyu</b>	365	3.69	1.22	2.61	1.39
<b>Eritme peyn.</b>	365	5.61	3.10	4.03	0.93
<b>Dondurma</b>	731	6.16	< 0,014	0.68	0.68
<b>Kestane şekeri</b>	61	5.75	< 0,020	< 0,020	0
<b>Fırın sütlaç</b>	7	6.55	< 0,013	< 0,013	0



Alüminyum geçiş sonuçlarının istatistiksel olarak önemliliği, SPSS v.16.0 programı ile değerlendirilmiştir. Bu programda analiz periyotları arasındaki farklılığın önemi %1 düzeyinde LSD testine göre incelenmiştir. Çizelge 8'de görüldüğü üzere Çikolata-1, Çikolata-2, Gazoz, Kola, Şeftali suyu, Eritme peyniri, Dondurma, Kestane şekeri, Fırın sütlaç numunelerinde alüminyum geçiş düzeyinin istatistiksel anlamda önemli olduğu saptanmıştır.

Gazoz numunelerinde 1., 2.ve 3. periyotlarda, kolada ise 1., ve 2. periyotlarda tespit edilebilir düzeyde saptanamayan alüminyum geçişi, gazozda 4. periyot (162. gün) analizlerinde kolada ise 3. periyot (144. gün) analizlerinden (Çizelge 5) itibaren tespit edilmiştir.

Yapılan istatistiksel değerlendirmelerde; Çikolata 1, gazoz ve dondurma numunelerinde 4. periyottan itibaren, eritme peynirinde ise 5. periyottan itibaren Alüminyum geçişi önemli düzeyde bulunmamıştır.

Diğer numunelerde ise periyotlar arası farklılıklar, istatistiksel olarak önemli düzeyde bulunmuştur.

#### 4. SONUÇ

*Yapılan çalışma sonucuna göre;*

- *Bu araştırmada kullanılan numuneler Bursa bölgesinde üretim yapan gıda firmalarından temin edilmiştir. Ülkesel bir veri elde edilebilmesi için numune çeşitliliğinin tüm bölgeleri kapsayacak şekilde yapılmasının yararlı olacağı düşünülmektedir.*
- *Yapılacak kapsamlı araştırmalar ile daha fazla numuneye ve ambalaj çeşitliliğine ulaşılması sağlanmalıdır.*
- *Konu ile ilgili olarak yapılacak çalışmalarda raf ömrü uzun olan numuneler üzerinde çalışılması ve Al geçişlerinin başladığı zamanın daha net tespiti için gerekli olan analiz periyot sıklığının artırılması sonucuna varılmıştır.*
- *FAO/WHO Gıda Katkıları Uzman Komitesine(JECFA) göre alüminyum için haftalık tolere edilebilir alım miktarı(TWI) 0.2-1.5 mg/kg/vücut ağırlığı aralığındadır. Bu limite göre çalışma sonuçları değerlendirildiğinde ambalajdan gıdaya geçen alüminyum miktarlarının insan sağlığı açısından risk oluşturmadığı düşünülmektedir.*
- *Çalışma sonucunda konu ile ilgili ulusal ve uluslararası literatürlerin yetersiz olduğu görülmüş, yapılan çalışmanın bu alanda önemli bir kaynak oluşturacağı düşünülmektedir*

#### 5. KAYNAKLAR

- Anonymous, (2002). Concerning Metals And Alloys, Technical Document: Guidelines On Metals And Alloys Used As Food Contact Materials, Council Of Europe's Policy Statements Concerning Materials And Articles Intended To Come Into Contact With Foodstuffs
- Anonymous, (2004). On Materials And Articles Intended To Come Into Contact With Food, No:1935/2004, European Union.
- Anonymous, (2007). As, Cd, Hg, Pb And Other Elements Determination by ICP-MS After Pressure Digestion, No:186, Nordic Committee On Food Analysis(NMKL).
- Anonymous, (2008). Safety Of Aluminium From Dietary Intake, Scientific Opinion of the Panel on Food Additives,
- Flavourings, Processing Aids and Food Contact Materials, European Food Safety Authority(EFSA) Journal, 754, 1- 34
- Anonymous, (2011). Türk Gıda Kodeksi Gıda İle Temas Eden Madde Ve Malzemeler Yönetmeliği, R.G. 29.12.2011-28157.
- Çinibulak P., (2010). Gıda Ambalajlarında Migrasyon(Yüksek Lisans Tezi), Namık Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı.
- Üçüncü M., (2007). Gıda Ambalajlama Teknolojisi, İzmir.