

Atf İçin: Kilic, M. (2023). Hızlı Yiyecek Olarak Tüketilen Ürünlerin Ambalaj Malzemelerinde Ağır Metal Tayini ve Metot Validasyonu. *İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 13(3), 1851-1864.

To Cite: Kilic, M. (2023). Validation Methods and Analysis Heavy Metals in Packaging Materials of Fast Food Products. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 13(3), 1851-1864.

Hızlı Yiyecek Olarak Tüketilen Ürünlerin Ambalaj Malzemelerinde Ağır Metal Tayini ve Metot Validasyonu

Murat KILIÇ^{1*}

Öne Çıkanlar:

- Element analizi
- ICPMS
- Metot doğrulama

Anahtar Kelimeler:

- Hızlı tüketilen yiyecek
- Metot validasyonu
- ICP-MS
- Gıda ambalajı

ÖZET:

Antalya ilinde hızlı yiyecek olarak tüketilen gıdaların paketlenmesi için kullanılan renkli ve renksiz plastik ile renkli kâğıt kökenli 20 adet ambalaj malzemelerinde bulunmasından şüphe duyulan ağır metallerin konsantrasyonlarının belirlenmesi için bir Perkin Elmer ICP Kütle Dedektörlü Elan DRC-e (ICP-MS) model sistem kullanılarak analiz edilmiştir. Uygulanan ön hazırlık ve cihaz metotlarının güvenilirlik çalışmaları ile analiz sırasında karşılaşılan sorunlar ve çözümleri ele alınarak literatüre katkı sunması hedeflenmiştir. Gıda ambalajı olarak kullanılan bu materyallerin bünyelerinde barındırdıklarından şüphe duyulan As, Pb, Cd, Cr, Cu ve Ni elementlerinin konsantrasyon tayin çalışmalarında kullanılmak üzere matrikse spike yöntemi ile geri kazanım çalışmaları yapılmıştır. Ayrıca yöntem performansı doğruluk açısından değerlendirilmiştir. Algılama ve niceleme sınırı, doğruluk, geri kazanım kesinlik verilerinin elde edilmesi ve yöntemi doğrulamak için (Enviro Mat Drinking Water) Sertifikalı Referans Maddenin (SRM) konsantrasyonu için elde edilen geri kazanım sonuçları kullanılmıştır. Şeffaf olarak kullanılan plastik ambalaj ürünlerinde boyalı olan ürünlerde göre daha düşük konsantrasyonlar tespit edilmiştir. İzlenen tüm izotoplar için kalibrasyon grafikleri 0,9996'dan daha iyi bir korelasyon katsayısına sahip olduğu tespit edilmiştir. Araştırılan tüm elementler için yöntem saptama limitleri 0.08 ve 0.15 µg/L aralığında bulunmuştur. Toplanan numuneler üç gruba ayrılarak Anova testi uygulanmıştır. Elde edilen veriler değerlendirildiğinde çalışılan numunelerin renkli olmasından çok ambalaj materyalinin daha önemli olduğu sonucuna varılmıştır. Numune konsantrasyonları incelendiğinde ise As ve Ni elementlerine rastlanılmamıştır. Renkli polipropilen numunelerde Cr ve Pb konsantrasyonları, renksiz numunelere göre daha yüksek konsantrasyonlarda olduğu tespit edilmiştir. Çalışılan numunelerde Cd, Cr ve Pb konsantrasyonlarının kirlilik kaynağının ürünlerde kullanılan pigmentlerin önemli bileşenler olarak eklenmesi ile ilgili olabileceği sonucuna varılmıştır.

Validation Methods and Analysis Heavy Metals in Packaging Materials of Fast Food Products

Highlights:

- Element analysis
- ICP-MS
- Method validation

Keywords:

- Fast food
- Method validation
- ICP-MS
- Food packaging

ABSTRACT:

It was analyzed using a Perkin Elmer ICP Elan with Mass Detector Elan DRC-e (ICP-MS) model system to determine the concentrations of heavy metals suspected to be present in 20 packaging materials of colored and colorless plastic and colored paper origin used for the packaging of fast food consumed in Antalya province. It is aimed to contribute to the literature by addressing the problems and solutions encountered during the analysis with the reliability studies of the applied preparation and device methods. Recovery studies were carried out with matrix spike method to be used in concentration determination studies of As, Pb, Cd, Cr, Cu and Ni elements, which are suspected to be contained in products used as food packaging. In addition, method performance was evaluated in terms of linearity. The recovery results obtained for the (Enviro Mat Drinking Water) Certified Reference Substance (SRM) concentration were used to obtain detection and quantification limit, accuracy, recovery precision data and validate the method. Lower concentrations were determined in the plastic packaging products used as transparent compared to the dyed products. Calibration plots for all monitored isotopes were found to have a correlation coefficient better than 0.9996. Method detection limits for all investigated elements were found in the range of 0.08 and 0.15 µg/L. The collected samples were divided into three groups and the Anova test was applied. When the data obtained were evaluated, it was concluded that the packaging material was more important than the color of the studied samples. When the sample concentrations were examined, As and Ni elements were not found. Cr and Pb concentrations in colored polypropylene samples were found to be higher than in colorless samples. It was concluded that the concentrations of Cd, Cr and Pb in the studied samples may be related to the addition of the source of pollution as important components in the pigments used in the products.

¹Murat KILIÇ ([Orcid ID: 0000-0003-1174-0197](https://orcid.org/0000-0003-1174-0197)), Isparta Uygulamalı Bilimler Üniversitesi, Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezi, Isparta, Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Murat KILIÇ, e-mail: muratkilic@isparta.edu.tr

GİRİŞ

Gıda ambalajlarında polimer bazlı ürünler gıda pazarında bulunan yüksek tüketime sahip en önemli gıda ambalaj malzemeleridir. Gıda ambalajı ve paketlenme ürünü olarak kullanılan plastik kökenli malzemelerde gıdalara geçen toksik bileşenlerin konsantrasyonlarının belirlenmesi, gıda mevzuatlarına uygunluğunun kontrol edilmesi, gıda güvenliği açısından içeriğinin belirlenmesi ve kalitesinin test edilmesi insan sağlığı açısından da büyük önem arz etmektedir. İçecek ve gıda içeren ambalaj ürünü olarak kullanılan plastik ürünlerin kimyasal içeriğinin geliştirilen proses çalışmalarından kaynaklanan ve çok farklı işlevleri olan kimyasal katkıların gıda emniyeti ile insan sağlığına ve çevreye karşı büyük bir risk oluşturabilir. Toksikolojik etkiye neden olan bileşimlerden önemli bir bileşen grubu da ağır metallerdir (Conti, 1997). Gıda kontaminasyonu süreçlerine dahil olan kaynaklar arasında en önemli olanları sırası ile şu şekilde sıralanmıştır. Çevresel kontaminasyona bağlı olarak harici çığ gıda kontaminasyonu, Hammaddelerin işlenecekleri fabrikaya taşınması, depolanması, ön ısıtma, dezenfeksiyon, temizleme ve sterilizasyon adımlarını içeren gıda şartlandırma işlemleri, Fırında veya reaktörde yüksek sıcaklıkta kaynatma, pişirme, fırınlama, kızartma veya diğer bileşenlerle birleştirme yoluyla ısıtma aşamaları, Gıda ambalajının kendisi, Ambalajlı gıdaların taşınması ve Ambalajlı gıdaların depolanması ve dağıtımı ile ilgili parametreler her adımla ilgili problemler ve gıda için ortaya çıkan kirleticiler olarak gösterilmektedir, konu ile ilgili literatür çalışmaları incelendiğinde, Petrol bazlı polimerlerin yaygın kullanımı ile ilgili bir çalışmada çevre kirliliğine nedenleri araştırılmıştır (Madhavan-Nampoothiri ve ark., 2010; Saleem ve ark., 2018). Ana içeriği hidratlı magnezyum silikat ($Mg_3[Si_4O_{10}](OH)_2$) olan Talk (Magnezyum silikat) üzerine yapılan araştırmalarda kurşun, kadmiyum, krom, arsenik, antimon, bakır, çinko, manganez, nikel, molibden, kobalt ve lityum içerdiğini bildirmişlerdir (Jin-Feng ve ark., 2019).

Gıda endüstrisi, gıda ambalajlarının üretimi için büyük miktarda selülozik elyaf kullanmaktadır. Gıda ambalajı olarak veya tek kullanımlık plastik ürünlerde gıdaya göç eden kimyasallara etki eden faktörler arasında ambalajlanan gıdanın özelliklerinin büyük etkisi bulunmaktadır. Ambalajdan gıdaya kimyasal olarak ayrılma işlemine göç denir. Göç, daha küçük boyutlu moleküller ve iyonlar için geçerlidir (<1000 Da). Bir maddenin göç etme derecesi ambalaj malzemesinin ve gıdanın (örneğin yağ içeriği) fizikokimyasal özelliklerine ve ayrıca depolama sıcaklığına ve süresine bağlıdır. Yağ içeriği yüksek gıdalar, sulu gıdalara göre lipofilik maddelerle daha fazla kontamine olma eğiliminde olacaktır. Gıda miktarıyla orantılı olarak ambalaj boyutu da önemlidir, çünkü daha küçük boyutlu ambalajlar daha büyük bir yüzey/hacim oranına sahiptir, bu da gıdanın orantılı olarak daha yüksek kontaminasyonu anlamına gelir (Muncke ve ark., 2017). Ayrıca dünya genelinde online ticaretin gelişmesi ile COVID-19 pandemi süresince hastalar, sağlık personeli ve dünyanın dört bir yanındaki insanlar evde yaşam süreci uzadığı için günlük olarak büyük miktarlarda paket yemek tüketmişlerdir (Zhao ve ark., 2020). Paket yemek siparişi ve teslimatı hızla artış göstermiştir ve gıda ambalajlarında kullanılan kimyasallar potansiyel bir insan maruziyeti kaynağı haline gelmiştir (Tong ve ark., 2020). Genellikle kullanılan plastik gıda kapları için, hammaddeler polietilen tereftalat (PET), yüksek yoğunluklu polietilen, polivinil klorür, düşük yoğunluklu polietilen, polipropilen, polistiren ve poliolefindir. Özellikle polipropilen sıcak dolum için daha uygun olduğundan dolayı yaygın kullanılmaktadır (Lau ve Wong, 2000; Pilevar ve ark., 2019). Plastikler petrol hammaddelerinden türetilmiştir ve karmaşık üretim süreci sırasında ürünlere bazı kimyasallar eklenmiş olabileme ihtimali bulunmaktadır (Marsh ve Bugusu, 2007; Geueke ve ark., 2018). Ambalajlarda toksik element olarak değerlendirilen Kobalt (Co), Kadmiyum (Cd) ve Krom (Cr) genellikle pigment olarak kullanılmaktadır. Ayrıca, Cr ve Antimon trioksit (Sb_2O_3) genellikle polivinil klorür (PVC), polietilen

(PE), polipropilen (PP) ve diğer belirtilmemiş plastikler gibi plastiklerin üretiminde katalizör olarak kullanılmaktadır. Geri dönüştürülmüş plastikler ve geri dönüştürülmüş kâğıt dahil üzere geri dönüştürülmüş malzemeler, gıda kaplarının imalatında yaygın olarak kullanılmaktadır (Linzner ve Salhofer, 2014). Örneğin, bazı metal tuzları genellikle ısı stabilizatörleri olarak kullanılmaktadır. Kobalt bileşikler, korozyona ve yüksek sıcaklığa karşı direnci arttırdığı için tercih edilebilir (Kovochich ve ark., 2021). Ayrıca Mangan (Mn) ve Nikel (Ni) gibi elementler plastiklerde biyosit olarak kullanılabilir (Prunier ve ark., 2019). Kurşun (Pb) ve Cd bileşikler ise stabilizatör ve antioksidan olarak kullanılan ana maddelerdir. Antimon (Sb) ve Cr gibi elementler ise genellikle plastik sentez işleminde katalizör olarak kullanılır (Bach ve ark., 2012; Prunier ve ark., 2019). Ek olarak, geri dönüştürülmüş malzemeler daha önce imalat ve kullanım sırasında metallerle kirlenmiş olabilir (Cooper ve ark., 2011; Gu ve ark., 2017).

Bu konuda yine yapılan bazı araştırmalar incelendiğinde gıda ambalajlarında çok sınıflı metallerin yaygın olduğu bildirilmiştir (Romao ve ark., 2010; Bach ve ark., 2012; Eriksen ve ark., 2018). PET kaplarda Cr, Co ve Mn 0.1-27 µg/g arasında tespit edildiğini rapor etmişlerdir (Westerhoff ve ark., 2008). Pet kaplarda yüksek konsantrasyonlarda (170–300 µg/g) Sb bulunduğunu belirtmiştir (Bach ve ark., 2012). Hızlı yiyecek sektöründe hizmet veren firmaların kaplarının boyalı kaplamasında yüksek seviyelerde Cd tespit edildiği bildirilmiştir (Negev ve ark., 2018). Bu veriler doğrultusunda metaller belirli koşullar altında ambalajlardan ve kaplardan salınabilir. Daha da önemlisi, kaplar genellikle gıda ile doğrudan temas ettiğinden, metallerin kaplardan ayrılması ambalajdan daha kolay hale gelebilir. Tipik olarak, Cd hızlı yiyecek kaplarının boyalı kaplamasında bulunduğunu ve ürüne geçebileceği belirtilmiştir (Negev ve ark., 2018). PET şişedeki Sb'nin bir kısmı suya salınabilir olduğu konusunda bildirim bulunmaktadır (Welle ve ark., 2011). Literatür çalışmaları incelendiğinde yine gıda ile temas eden malzemelerden metal geçişi ve ilgili sağlık riskleri artan bir endişe kaynağı olmuştur. Özellikle düşük gelirli ülkelerde ise kontrolsüz depolama olumsuz sorunlara yol açmaktadır. Bu metalik ambalajların neden olabileceği sızıntı suyu nedeniyle yüzey ve yeraltı suyu kirliliği gibi çevresel sorunlara sebep olabilmektedir. Sızıntı suyu, ağır metaller gibi kirleticileri en yakın nehre ve dolayısıyla su ekosistemine taşıyabilir (Periathamby ve ark., 2020). Bu sebeplerden dolayı özellikle son yıllarda ülkemizde ve Avrupa ülkelerinde plastik kullanımının sağlık açısından zararları tartışma konusu olmaktadır. Avrupa devletleri plastik şişeleri ve diğer atıklarının %93'ünü ayrıştırdığını, ayrıca geri dönüştürülemeyen plastik üretiminin durdurulmasını istediklerini ve geri dönüşüm konularında alternatif arayışlarda olduklarını bildirmişlerdir (European Commission, 2014).

Bu çalışmada Antalya ilinde tüketilen hızlı yiyecek olarak adlandırılan gıda ürünlerinin paketlenmesi için kullanılan plastik kökenli boyalı ve boyasız ambalaj ürünleri ile boyalı kâğıt ambalajların özellikle turizm kökenli yaz aylarında artan nüfus ile orantılı olarak yüksek miktarda tüketildiği öngörülmektedir. Yapılan bu çalışma ile insan sağlığını yakından ilgilendiren gıda ambalajlarının içerisinde bulunmasından şüphe duyulan ağır metallerin tayini için güvenilir ve doğru sonuçlara ulaşılması hedeflenmiştir. Bu sebeple geri dönüştürülmüş malzemelerden elde edilen ve genellikle işlenmemiş malzemelere göre daha yüksek konsantrasyonlarda metal içerdiği düşünülen gıda ambalajlarının kullanılmadan önce element içeriğinin metot validasyon çalışmaları ile belirlenebilmesi hedeflenmiştir. Uygulanan metot ile örneklerde çözünmüş ağır metalleri (As, Pb, Cd, Cr, Cu ve Ni) ICP-MS cihazı ile (µg/L) düzeyinde spektroskopik metodu ile tespit etmektir.

MATERYAL VE METOT

Numune ve geri kazanım çalışmaları sırasında kullanılan yüksek saflıkta kimyasallar ve kullanılan analitik cihazlar Çizelge 1'de verilmiştir. Yüksek saflıkta asitlerin tercih edilmesi özellikle

suprapur saflıkta olmaları kontaminasyon etkisinin tespit edilecek element konsantrasyonlarına çok düşük değerlerde sahip oldukları için tercih edilmiştir.

Çizelge 1. Kullanılan kimyasallar ve cihazlar

Kimyasal/Sarf adı	Formülü/Kimyasal Bilgisi	Markası
Nitrik asit	%65 HNO ₃ (v/v) Suprapur	Merck (Darmstadt, Almanya)
Hidroklorik asit	%40 HCl (v/v) Suprapur	Merck (Darmstadt, Almanya)
Hidroflorik asit	%40 HF(v/v) Suprapur	Merck (Darmstadt, Almanya)
Mix-3 Element standartı (10mg/L)	⁷⁵ As, ²⁰⁸ Pb, ¹¹¹ Cd, ⁶³ Cu, ⁵² Cr ve ⁶⁰ Ni	Perkin Elmer, ABD
Multi Element Internal Standart (10 g/mL)	Bi, In, Li, Sc, Tb, Y	Perkin Elmer, ABD
Sertifikalı Referans Madde (SRM)	EnviroMAT-Drinking Water-Low SRM	(SCP SCIENCE, Quebec, Kanada)
Cihaz Adı	Kullanıldığı Analiz	Markası
ICP-MS	Elementel bileşen tayininde kullanılmıştır.	Perkin Elmer Elan DRC-e, ABD
Mikrodalga Yakma Sistemi	Örneklerin yakılma işleminde kullanılmıştır.	Milestone ETHOS One, İtalya
Etüv	Kurutma işleminde kullanılmıştır	Nüve NC500 (Ankara, Türkiye)
Hassas Terazı	Örnek tartımları için kullanılmıştır.	Mettler Toledo

Kalibrasyon Prosedürleri

ICP-MS cihaz üreticisinin talimatlarına göre performans testleri ve tune parametreleri yapılandırılmıştır. ICP-MS cihazı boş halde çalışırken %2 HNO₃ ile aspire edilmiştir. Plazmanın ısınması için çalışmaya başlanmadan önce 10 dakika boyunca bırakılmış ve sistemin %2 HNO₃ ile yıkanması sağlanmıştır. Cihazın stabilitesi, spesifik ayar çözümü çalıştırılarak ve tüm analitler için mutlak sinyallerin görelî standart sapmasının %5'ten fazla olmadığı doğrulanarak yapılması gereken tune ve doğrulama çalışmaları kontrol edilmiştir. Kalibrasyon noktaları (ICP-MS multi-element kalibrasyon standart mix-3) ve ara çözeltilerinden hazırlanmıştır. Kalibrasyon standart çözeltileri +4°C'de tutulmuştur. Tüm kalibrasyon parametreleri ve performans testleri için tekrarlanan analizlerden elde edilen kütle konsantrasyonları, bilinen referans değerlerine göre ±%10 içinde elde edilmiştir (Assessment C 2017).

Kalibrasyon ve Yıkama Körü

Kalibrasyon eğrisi oluştururken kullanılmıştır. Kalibrasyon çözeltilerinin son hacmindeki aynı cins asitler kullanılarak hazırlanmıştır (HNO₃, HCl, HF, Deiyonize Su). Yıkama körü ise örnek ve geri kazanım çalışmalarında sürekli olarak, cihazda girişimlerin olmaması ve bir sonraki numune çalışması için temizlik açısından %5'lik yıkama asidi (HNO₃) olarak hazırlanmıştır.

Matriks Hazırlanması

Üç farklı gıda ambalaj paketi örneklerinden küçük parçacıklar halinde teflon makas kullanılarak kesilmiş ve matriks elde edilmiştir. Bu matriks geri kazanım çalışmalarında kullanılmıştır.

Numunelerin Analize Hazırlanması

20 farklı örnekleme olarak toplanan 7 adet renksiz ve 5 adet renkli plastik ambalaj ile 8 adet boyalı plastik kâğıt analiz edilmiştir. Her bir örnek 0.5 g olarak tartılmıştır. Üzerine 6 mL derişik HNO₃, 2 mL HCl ve 0.2 mL HF ilave edilmiştir. Tüm örneklere uygulanacak belirli bir sıcaklık-basınç kombinasyonuna dayanan 15 dakika içinde oda sıcaklığından 170 °C'ye doğrusal olarak, ikinci adımda ise sıcaklık 30 dakikada lineer olarak 210 °C'ye yükseltilecek ve 20 dakikada 70 °C'ye set edilen bir mikro dalga cihazı kullanılarak yakma işlemi uygulanmıştır. Tamamen yanması sağlanan örnekler 25 mL'lik balon jöjelere alınmış, üzeri deiyonize su (18.2 MΩ/cm) ile tamamlanmıştır. 50 kat seyreltme oranı, cihaz okuması ile elde edilen konsantrasyon değerlerine ilave edilerek numune sonuçları değerlendirilmiştir. Cam ve polipropilen malzemeler ikinci kez kullanılmadan önce %5'lik

nitrik asit ile bir gece yıkamaya bırakılmıştır. Daha sonra saf su ile durularak kurutulmuş ve yeniden kullanılmıştır. Örnek konsantrasyon sonuçları “Eşitlik 1.”de gösterilen formül kullanılarak hesaplanmıştır. Elde edilen veriler Çizelge 6’da gösterilmiştir.

$$C_{kons.} = C \times (V / M) \quad (1)$$

C konsantrasyon değeri; Örnek içerisinde bulunan gerçek konsantrasyon değerini,
 C değeri; Cihaz okuması ile elde edilen $\mu\text{g/L}$ cinsinden konsantrasyon değerini,
 V değeri; örneğin yakma sonucu tamamlandığı son hacmi (mL),
 M değeri ise örneğin ilk tartım miktarını (g) cinsinden ifade etmektedir.

Metot Validasyonu

Matrikse spike yöntemi ile geri kazanım çalışmaları

Geri kazanım çalışmaları için hazırlanan matriks örneğinden 0.5 g tartılarak, üzerine 6 mL derişik HNO_3 , 2 mL HCl ve 0.2 mL HF ilave edilmiştir. Daha sonra aranan analitleri içeren mix-3 standart (10 $\mu\text{g/mL}$) ve elde edilen ara stoktan (1 $\mu\text{g/mL}$) son hacim konsantrasyon değerleri 2-25 ve 50 $\mu\text{g/L}$ olacak şekilde her bir konsantrasyon için on tekrarlı olacak şekilde çalışılmıştır (Skrzydowska ve Balcerzak, 2004). Bu karışımların hazırlandığı mikrodalga kapları 6 saat boyunca karıştırıcı üzerinde bekletilmiş ve $+4^\circ\text{C}$ ’ de buzdolabına alınmıştır. Uygulanan bu yöntemle matriks üzerine uygulanan standart ve asit çözeltilerinin tamamen birbiri ile karışması sağlanmıştır. Daha sonra uygulanacak belirli bir sıcaklık- basınç kombinasyonuna dayanan 15 dakika içinde oda sıcaklığından 170°C ’ye doğrusal olarak, ikinci adımda ise sıcaklık 30 dakikada lineer olarak 210°C ’ye yükseltilen ve 20 dakikada 70°C ’ye set edilen bir mikrodalga yakma programı belirlenmiştir. Tamamen yanması sağlanan örnekler 25 mL’lik balon jodelere alınmış, üzeri deiyonize su (18.2 $\text{M}\Omega/\text{cm}$) ile tamamlanmıştır. Her bir analitik çalışma için ön hazırlık metoduna bağlı kalarak en az üç örnek körü hazırlanmıştır. Hazırlanan geri kazanım örnekleri ICP-MS cihazında üç tekrarlı olarak ölçülmüştür. Elde edilen sonuçlardan LOD, LOQ ve %RSD değerleri belirlendi ve sonuçlar Çizelge 2 ve 3’te gösterilmiştir (Kılıç ve Kılıç, 2019). Geri kazanım ve numune çalışmalarında kullanılan asitlerin (HNO_3 , HCl , HF) içerisinde hedeflenen element konsantrasyonlarının varlığının tespiti için mikro dalga cihaz metoduna bağlı kalarak yakılmış ve blank olarak hazırlanmıştır. Aynı mikro dalga yakma metodu kullanılarak 0.5 g matriks tartılmış üzerine 6 mL derişik HNO_3 , 2 mL HCl ve 0.2 mL HF ilave edilmiş matriks içerisinde bulunan element konsantrasyonları belirlenmesi için matriks+blank körü hazırlanmıştır. Mix-3 element standardı (10 $\mu\text{g/mL}$) ve ara stok standardı kullanılarak 2-5-10-25- 50-100- 200 $\mu\text{g/L}$ olacak şekilde kalibrasyon standartları hazırlanmış ve her bir element için kalibrasyon grafikleri elde edilmiştir. Konsantrasyon tespit çalışmaları ilk olarak blank daha sonra matriks+blank analiz edilerek başlanmıştır. Ardından en düşük konsantrasyon değerinden başlanarak kalibrasyon standartları, son olarak hazırlanan geri kazanım çalışmaları uygulanmıştır. Boş sinyaller ve matriks’ den gelen sinyaller kalibrasyon standartları sinyallerinden çıkarılmış ve her bir elementin pikine doğru şekilde atandığından emin olmak için kütle spektrumları kontrol edilmiştir. Geri kazanım çalışmaları sonucu elde edilen veriler değerlendirilerek örnek analizine geçilmiş ve tüm çalışmalar aynı gün içerisinde tekrar edilmiştir (Kilic ve Kilic., 2019). Ertesi gün planlanan çalışmalar için öncesinde cihaza ait tune parametreleri, kalibrasyon grafiği ve geri kazanım çalışmaları tekrar edilmiştir. Daha sonra örnek çalışmasına başlanmıştır. Her beş örnek değerlendirilmesinden sonra kalite kontrol (QC) noktaları (5-25 $\mu\text{g/mL}$) ve SRM çalışmaları tekrar edilmiş cihaz performansı analiz boyunca kontrol altında tutulmuştur. Takip edilen konsantrasyon ve performans parametrelerinde kayıp olduğu görüldüğünde tüm test ve kalibrasyon çalışmaları tekrar edilmiştir. Nebulizer ve tubing tıkanıklığı, torch, spray chamber ve şırınga kirliliği numune sonuçlarına olumsuz etki ettiği görülmüş bu yüzden

kullanılan tubinglerin yıpranması ve tıkanması, oto analizör cihazına ait şırınga ve tubinglerin tıkanıklığı veya kirliliği konsantrasyon sonuçlarına olumsuz etkilere sebep olduğu için temin edilen sarf malzemeler ilk kez bu çalışma için kullanılmıştır. Ayrıca plazma gazının stabilitesi önemli olduğu için yüksek saflıkta (%99.999) argon gazı tercih edilmiştir. Plazma gazındaki salınımın örnekler üzerinde konsantrasyon değişikliğine sebep verebildiği tespit edilmiştir. Böyle olumsuzluklar göz önünde bulundurulduğunda ve örneklerde çoklu element takibi yapıldığında karşılaşılabilecek sorunların tespit edilebilmesi için her beş numuneden sonra sertifikalı referans madde ve internal standart takibi yapılmıştır. Bu işlemlerin analiz esnasında karşılaşılan sorun veya sorunların habercisi olarak görev yaptıkları tespit edilmiştir (Kılıç ve ark., 2022).

Metot validasyonu parametreleri

Metot validasyonu kısaca bir analitik gereksinimi tanımlama ve incelenen metodun uygulamanın gerektirdiği ile uyumlu olup olmadığını teyit etme süreci olarak tanımlanabilir. Metot validasyonu sırasında genellikle değerlendirilen performans parametreleri şunlardır:

Seçicilik, tespit limiti (LOD; Belirli bir güven düzeyinde metot tarafından tespit edilebilen en düşük analitin konsantrasyonu), tayin limiti (LOQ; Yöntem performansının test edildiği ve veri kalitesinin amaçlanan kullanımı için kabul edilebilir olduğu tespit edilen en düşük konsantrasyonu), analitik hassasiyet, doğruluk, kesinlik ve ölçüm belirsizliği parametreleri bu kapsamda belirlenmektedir (Yenisoy-Karakaş, 2012). Ölçüm aralığı numunelere uygulanan aralığın belirlenmesi için, kalibrasyon eğrisinde ölçülen analitin konsantrasyonu ve dedektör yanıtının doğru orantılı olarak görüldüğü aralık olarak belirlenmiştir. Standart eğri, metoda ve matrikse bağlı belirli sayıda ölçüm noktası ile belirlenmiştir. Eğrinin oluşturulması, miktarı bilinen referans örnekle veya kör örnek içine eklenmiş analitin bilinen konsantrasyonu ile yapılmıştır. Her bir ölçüm noktasında en az üç ölçüm çalışılmıştır (Kılıç ve ark., 2022). Seçicilik ise benzer davranışa sahip diğer bileşenlerin müdahalesi olmaksızın karışımlarda veya matrikslerde belirli analitleri belirlemek için yöntemin ne ölçüde kullanılabileceği anlamına gelir (Kilic ve ark., 2015). Bu bağlamda metot validasyonu, yapılması planlanan çalışmalar, analiz metodunun doğru olarak uygulanabilirliğini sağlamak, doğru olarak kullanıldığını göstermek ve ölçüm sonuçlarının doğruluk ve kesinlik değerlerini ortaya koymak amacıyla çalışılmıştır. Bu çalışmaların sonunda bir belirsizlik veya hata tespit edildiğinde sırası ile cihaz tune parametre testleri, kalibrasyon noktaları ve geri kazanım çalışmaları ile uygunluk testleri cihaz üzerinde bulunan ve analiz esnasında kullanılan tubing ve nebulizer gibi tıkanıklıklar kontrol edilmiş ve gerekli önlemler alınmıştır. Geri kazanım çalışmalarında istenilen konsantrasyon değerlerinin tespit edilememesi durumunda ise performans testleri, kalibrasyon noktaları ve tune parametreleri yenilenmiş, tüm karşılaşılabilen sorunlar çözümlendikten sonra kalibrasyon grafiği, geri kazanım çalışmaları tekrar edilmiştir. Uygun sonuçların tespit edilmesi ile kalibrasyon standartları, geri kazanım çalışmaları ve numune çalışmaları aynı gün içerisinde gerçekleştirilmiştir (Kilic ve ark., 2022).

LOD ve LOQ

LOD veya yöntem algılama limiti (MDL), "en düşük belirli bir güven düzeyinde metotla tespit edilebilen analitin konsantrasyonu" olarak tarif edilir. LOQ veya Quantitation Limit, "yöntem performansının test edildiği ve veri kalitesinin amaçlanan kullanımı için kabul edilebilir olduğu en düşük konsantrasyon" anlamına gelir. LOD, test numuneleriyle aynı denklemle hesaplanan sonuçlar kullanılarak tüm ölçüm prosedürü boyunca alınan numunelerin analizine dayanmalıdır. Yöntem tespit limiti (LOD), en düşük kalibrasyon seviyesi standardının ($2 \mu\text{g L}^{-1}$) on analizinden elde edilen standart sapmanın 3 katı olarak tahmin edilmiştir. Ölçüm limiti (LOQ), en düşük kalibrasyon seviyesi

standartının ($2 \mu\text{g L}^{-1}$) on analizinin standart sapmasının 10 katı Eşitlik 2.” ve “Eşitlik 3.” kullanılarak hesaplanmıştır. (Karakaş 2012).

$$LOD = 3 \times \sigma / S \quad (2)$$

$$LOQ = 10 \times \sigma / S \quad (3)$$

LOD = Tespit limiti ($\mu\text{g/L}$), LOQ = Miktar tayini limiti ($\mu\text{g/L}$), σ = standart sapma, S = eğim ($\mu\text{g/L}$)

Doğrusallık, çalışma aralığı ve hassasiyet

Kalibrasyon eğrisi, 10 mg/L stok standart solüsyonundan 2-5-10-25-50-100 ve 200 $\mu\text{g/L}$ konsantrasyonları hazırlanarak oluşturulmuştur. İzlenen izotopların tümü için kalibrasyon çizgileri, en az 0.9996 veya daha iyi bir korelasyon katsayısına sahip olduğu tespit edilmiş ve elde edilen sonuçlar Çizelge 2’de verilmiştir. Yöntemin özgüllüğü/seçiciliği, kesinlik ve tanımlanan kalibrasyon aralığında standartların geri kazanımları hesaplanmıştır (Kilic ve ark., 2015). Spike yapılan üç güçlendirme seviyesinin Enviro MAT drinking water sertifikalı referans madde (SRM) ve kalibrasyon standartları kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Elde edilen çalışmalar ile kalibrasyon çalışmaları aynı gün içinde analiz edilmiştir. Ortalama geri kazanım ve kesinlik (ortalama yüzde nispi standart sapma (RSD %) verileri hesaplanarak Çizelge 3’de verilmiştir.

Çizelge 2. Çalışılan elementlerin yöntem performans parametreleri

Element	Regrasyon denklemi	R ² değerleri	LOD ($\mu\text{g/L}$)	LOQ ($\mu\text{g/L}$)
As	$y = 1360.3x + 250.04$	0.9997	0.08	0.25
Cr	$y = 8119.3x - 1140.4$	0.9997	0.15	0.49
Pb	$y = 11178x + 15983$	0.9998	0.13	0.44
Cd	$y = 2119.5x + 1297.8$	0.9997	0.05	0.18
Cu	$y = 8070x - 2585.6$	0.9999	0.12	0.40
Ni	$y = 258.4x + 4898.5$	0.9996	0.09	0.31

Çizelge 3. Eklenmiş numunelerdeki elementlerin geri kazanım değerleri (%) ve ortalama kesinlik değerleri (% RSD)

Element	Kalite Kontrol			SRM (EnviroMAT Drinking Water) G.K.± Standart Sapma (N=10)	%RSD
	2 $\mu\text{g/L}$ G.K.± Standart Sapma (N=10)	25 $\mu\text{g/L}$ G.K.± Standart Sapma (N=10)	50 $\mu\text{g/L}$ G.K.± Standart Sapma (N=10)		
As	101.94±0.03	100.09±0.16	100.20±0.23	101.94± 0.03	0.10
Cr	103.56±0.05	100.96±0.64	98.42±0.12	100.60±0.44	0.27
Pb	103.22±0.04	101.04±0.63	101.83±0.58	99.94±0.08	0.41
Cd	96.18±0.02	97.87±0.18	100.91±0.48	99.40±0.26	0.24
Cu	104.93±0.04	102.61±0.61	100.84±0.05	99.34±3.76	0.32
Ni	97.63±0.03	100.29±0.39	100.46±1.01	100.53±0.97	0.48

ICP-MS Cihaz Metodu

Örnek ve geri kazanım analizlerine başlanmadan önce ICP-MS cihaz yazılımında bulunan kalibrasyon testleri (Detektör Voltage, Mass Calibration, Dual Dedector, Lens Voltage, Auto Lens, Nebulizer Gas Flow, ICP RF Power, X-Y kalibrasyonu ve Daily performance) üretici firmanın belirttiği solüsyonlar kullanılarak örnek çalışması öncesinde gerçekleştirilmiştir (ELAN 6100 Setup solution Perkin Elmer Pure Plus, Auto lens, Dedektör voltage solüsyonları, Mass calibration mix-standart, Dual dedektör). Uygulanan performans test sonuçları yazılımda istenilen aralıklarda tespit edilerek başarılı bir şekilde sonuçlandırılmıştır. Cihazın stabilitesi, spesifik ayar çözümü çalıştırılarak ve tüm analitler için mutlak sinyallerinin görece standart sapmasının %5’ten fazla olmadığı doğrulanarak yapılması gereken tune ve doğrulama çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Tune değerlerinden elde edilen veriler Çizelge 3’de verilmiştir. Performans testleri sonuçlandırıldıktan sonra çalışılan

metot, cihaz parametreleri ile kalibrasyon standartlarının uygulanması işlemleri ile en iyi pik alanı verilerini elde etmek için cihaz parametreleri ile değişiklik yapılarak tespit edilmiştir. ICP-MS cihazına ait metot parametreleri Çizelge 4’de verilmiştir. Numunelerin konsantrasyonlarının belirleneceği cihaz metodu sertifikalı referans madde ve QC standartlarının takibi ile matrikse spike yöntemi ile hazırlanan geri kazanım çalışmalarından elde edilen veriler değerlendirilerek kullanımına karar verilmiştir. Kalibrasyon noktaları üç tekrarlı çalışılmış tekrarlanabilirlik ve cihaz performansı takip edilmiştir. Nebulizer seçimi düşük konsantrasyonlarda daha hassas sonuçlar alınabilen 0.5 mL püskürtmeli hacme sahip olan tercih edilmiştir. Numune çalışmaları sırasında konsantrasyonları tespit edilmesi istenen elementler gibi davranan kontaminasyonlar ile karşılaşılabilir. Özellikle matrikse bağlı olarak As girişimleri gözlenebilir ($^{40}\text{Ar} + ^{35}\text{Cl} \rightarrow ^{75}\text{As}$) bu da numunelerimizde olduğundan daha fazla konsantrasyon sonucu tespit edilmesini yol açar. Özellikle klor tabanlı müdahaleler olduğunda HCl ile hazırlanan veya klor barındıran numunelerde daha sık karşılaşılan ciddi bir sorundur ve $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}$, $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}$ ve $^{40}\text{Ar}^{37}\text{Cl}$ gibi girişimler gösterebilir. Böyle girişimler analit sinyalinin baskılanması veya artırılmasıyla sonuçlanan spektroskopik olmayan müdahaleler veya matris etkileri olarak da görülebilir, numune girişi sırasında plazmada, arayüzde ve kütle spektrometresinde türetilir. Bu durum örnek konsantrasyonlarına etki edecektir. Metot validasyonu çalışmaları ile bu olumsuzluklar takip edilmiştir. Sertifikalı referans madde ve konsantrasyonu belirli standartların (QC; Kalite kontrol testi) takibinin yapılması sorunların tespit edilmesi için gerekli parametrelerdir.

Çizelge 3. Performans test sonuçları

Analit	^{12}C	^{24}Mg	$^{78}\text{Ar}_2$	^{115}In	^{140}Ce	^{208}Pb	^{238}U
Mass (AMU)	12.00	23.985	75.93	114.904	139.905	207.997	238.050
Measured(AMU)	12.025	24.025	75.975	114.875	139.925	207.975	238.025
Oxides and Doubly Charged Ions	Parameter		Specification		Result		
	CeO/Ce		<3%		%2		
	Ba ⁺⁺ /Ba		<3%		%2.4		
Sensitivity and Background	Parameter			Result			
^{24}Mg	>50.000 cps/10 ppb			64.512			
^{115}In	>250.000 cps/10 ppb			298.518			
^{238}U	>200.000 cps/10 ppb			400.345			

Çizelge 4. ICP-MS cihaz parametreleri

Spektrometre	Elan DRC-e (Perkin Elmer SCIEX, Norwalk, CT, USA)	
Örnek girişi	ScottSprayChamber	
RF gücü	1100	
Skimmercone	Nikel	
Samplercone	Nikel	
Gaz akış oranı (L min ⁻¹)	Nebulizer gaz akışı: 0.89-Auxiliary gaz akışı:1.20- Plazma gaz akışı:16	
Nebulizer	Meinhard TQ plusQuartz 0.5 ml	
Tarama modu	Pik sekmesi	
Analitik kütleler	Standart mod ^{75}As ^{208}Pb ^{111}Cd ^{52}Cr ^{63}Cu ^{60}Ni	
Tarama okuma sayısı	20	
Okuma tekrar sayısı	3	
Tekrar sayısı	3	
Oto örnekleyici	CETAX ASX-520	
Bekleme süresi	50	
Örnek yıkama	Zaman (50) hız (+/- rpm)-48	
Erteleme	Zaman (15) hız (+/- rpm)-20	

Numunedeki toplam çözülmüş katıların yüksek konsantrasyonları, verimli koni delik çapını ve dolayısıyla iyon iletimini azaltan ekstraksiyon veya konilerin her ikisi üzerinde tuz birikintilerine yol

açar ve numunenin tamamının detektöre gitmesi engellenebilir. Na, K, Li, Ca ve Mg gibi elementler çoklu element analizi için kullanılan plazma bölgesindeki uyarılmış iyon ve atom türlerinin normal dağılımını bozar. Girişim etkileri, ICP ile kütle spektrometresinin örnekleme konileri arasındaki arayüz bölgesinde de meydana gelir. Yüksek tuzun varlığı, deliğin tıkanmasına neden olarak değişken bir hassasiyet değişikliğine neden olabilir. Organik çözücüler aerosol üretimi ve taşıma sistemlerine müdahale eder, plazma soğutması nedeniyle plazma dayanıklılığını azaltır, plazma iyonlaşmasını değiştirir ve kullanılan torch ile MS arayüzünde karbon biriktirir (Brenner, 2010). Önceki bir numunedeki temel izotoplar, yeni bir numunede ölçülen sinyallere katkıda bulunabilir. Numune alıcıda, konilerde numune birikmesinden veya torch ve püskürtme odasında numune birikmesinden kaynaklı kontaminasyonlar olabilir. Nebulizer tıkanıklığı, torch, sisleştirici ve şırınga kirliliği numune sonuçlarına olumsuz etki edebilir, kullanılan tubinglerin yıpranması, tıkanması veya kirliliği olumsuz etkilere sebep verebilir. Plazma gazındaki salınım örnekler üzerinde konsantrasyon değişikliğine sebep verebilir. Böyle olumsuzluklar göz önünde bulundurulduğunda ve örneklerde çoklu element takibi yapıldığında karşılaşılabilecek sorunların takibi için her beş numuneden sonra sertifikalı referans madde takibi ve internal standart takibi çok önem arz etmektedir (Kılıç ve ark., 2022). Çalışma esnasında karşılaşılan konsantrasyon değerlerinde düşüş veya farklı bir sorun tespit edildiğinde, tubingler kontrol edilmiştir. Kaçak veya tıkanma olabileme ihtimaline karşı testleri yapılmıştır. Tubingler takılı oldukları nebulizer ve internal standart aparatından çıkarılarak bağımsız olarak peristaltik pompa yardımı ile yıkama çözeltisi çektirilmiş ve akış hızları kontrol edilmiştir. Tubing kontrolünden sonra nebulizer tıkanıklığı araştırılmış, taşıma gazı olarak kullanılan argon gazının akışı ve hızı, nebulizer akışı için sistemin yazılımı üzerinden kontrol edilmiştir. Daha sonra örnekleyici konilerin tıkanıklık ve delik çapları kontrol edilerek değişiklikleri yapılmıştır. Kullanılan sarf malzemelerde sorun tespit edilerek değişim yapıldı ise kullanılan cihaza ait performans tune parametreleri tekrar edilmiştir. Cihaz yazılımında istenilen tune değerlerinin elde edilmesi sağlanmıştır. Daha sonra kalibrasyon ve metot validasyon çalışmaları tekrar edilmiştir. Performans parametreleri ile ilgili bir sorun tespit edildiğinde ise gerekli olan dedektör sarf malzemeleri değiştirilmiştir (Auto lens, Shadow stop vb.).

İstatistik Analizi

Örnekler renksiz, renkli plastik ambalaj ve renkli ambalaj kâğıdı olmak üzere 3 gruba ayrılmıştır.

Çizelge 5. İstatistik analiz sonuçları

Element	Ambalaj Cinsi	N	Ortalama	Standart Sapma
Pb*	Renksiz plastik ambalaj	7	36.3	±18.0 ^a
	Renkli plastik ambalaj	5	75.6	±18.5 ^a
	Renkli ambalaj kâğıdı	8	176.1	±128.8 ^b
Cd*	Renksiz plastik ambalaj	7	23.9	±12.1 ^a
	Renkli plastik ambalaj	5	55.1	±20.2 ^a
	Renkli ambalaj kâğıdı	8	114.1	±75.4 ^b
Cr	Renksiz plastik ambalaj	7	17.9	±11.4
	Renkli plastik ambalaj	5	29.9	±11.1
	Renkli ambalaj kâğıdı	8	42.7	±28.6
Cu	Renksiz plastik ambalaj	7	1.2	±1.6
	Renkli plastik ambalaj	5	9.3	±3.7
	Renkli ambalaj kâğıdı	8	17.6	±19.7

* p<0.05

Anova testi (varyans analizi) sonucu örnekler arasında farkın Pb ve Cd için önemli olduğu ($p<0.05$), Cr ve Cu için ise önemli olmadığı sonucuna varılmıştır. Elde edilen veriler değerlendirildiğinde çalışılan numunelerin renkli olmasından çok ambalaj materyalinin daha önemli olduğu sonucuna varılmıştır. Tespit edilen ortalama ve standart sapma değerleri Çizelge 5’de verilmiştir. Tespit edilen elementlerin kirlilik kaynakları aşağıdaki bölümlerde tartışılmıştır.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada elde edilen veriler gıda ürünlerinde kullanılan renkli plastik ve renkli kâğıt ambalajlarında metallerin yaygın olduğu bilgisini doğrulamıştır. Boyasız ve şeffaf görümlü plastik kökenli ambalaj ürünlerinde ^{75}As , ^{208}Pb , ^{111}Cd , ^{52}Cr , ^{63}Cu , ^{60}Ni konsantrasyonları kabul edilebilir yönetmelik limitlerin altında tespit edilmiştir. Kurşun ve krom konsantrasyonlarına boyalı ambalaj kâğıt kökenli etiketleri olan ve boyalı plastik ambalaj ürünlerinde rastlanılmıştır (Çizelge 6). Fiyat aralığı ve renk farklılığına göre seçilen numune kapları ve ambalajlamada kullanılan ürünlerde metal konsantrasyonları incelendiğinde As, Pb, Cd, Cr, Cu ve Ni elementlerinin farklı malzemeler kullanılarak yapılmış numuneler arasında önemli ölçüde farklılık gösterdiği tespit edilmiştir ($p<0.05$). Numune sonuçlarına uygulanan anova testi (varyans analizi) sonuçlarına göre en yüksek bu oran renkli ambalaj kağıtlarında Cd ve Pb konsantrasyonları için söylenebilir. As ve Ni element konsantrasyon değerleri $< \text{LOD}$ olarak tespit edilmiştir (Çizelge 6). Bu yapılan çalışmada renkli polipropilen numunelerde Cr ve Pb konsantrasyonları renksiz numunelere göre daha yüksek konsantrasyonlarda olduğu tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlar literatür çalışmaları ile karşılaştırıldığında Cd, Cr ve Pb gibi ağır metallerin genellikle pigmentlerde önemli bileşenler olarak eklenmesi ile ilgili olabilir (Eriksen ve ark., 2018; Prunier ve ark., 2019). Normal olarak polistiren kaplar, yüksek konsantrasyonlarda metal içeren geri dönüştürülmüş plastik artıklarından elde edilmiş olmalarında ötürü polistiren numuneler bu farklılıkları ortaya çıkarabilir (Dicastillo ve ark., 2020). Bazı metaller kaplar için hammaddelerin yenilenmesi sırasında muhtemelen kasıtlı veya kasıtsız olarak eklenmiş olabilir (Bentayeb ve ark., 2007; Cao ve ark., 2019). Literatür çalışmaları incelendiğinde Çin'den gelen popüler gıda kaplarında Cd, Cr, Pb, Sb, Mn, Ni ve Co elementlerinin araştırıldığı bir çalışmada bu metallerin konsantrasyonlarının, gıda ile temas eden diğer malzemelerde bildirilen konsantrasyonlara kıyasla orta düzeyde olduğunu gördüklerini. Örneklenen kaplardaki metal konsantrasyonlarının malzeme türüne göre önemli ölçüde farklılık gösterdiğini ve genişmiş polistiren ürünlerde daha yüksek Cd, Pb, Sb, Mn ve Co konsantrasyonları gözlemlendiğini metal konsantrasyonları malzeme tipine, fiyatına ve kapların rengine göre değişiklik gösterdiğini, metallerin potansiyel salınımı belirlenmiş ve geliştirilmiş polistiren ve polipropilen kaplara göre bazı kâğıt numunelerinde Cd, Pb, Sb, Ni ve Co'nun daha yüksek salınım oranları gözlemlediklerini bildirmişlerdir. Hızlı gıda kaplarında bu beş metale maruziyetten kaynaklanan toplam kanserojen olmayan riskler düşük oranda bulunurken, metal alımından kaynaklanan toplam kanserojen riskler, belirli maruz kalma sıklığı ve salım senaryosu altında kabul edilemez seviyede olduklarını bildirmişlerdir (Yu ve ark.,2022). Farklı bir bakış açısı ile gıda ambalajlarının çevresel yönleri hakkındaki insanların bilgilerinin yetersiz olduğunu, tüketici eğitimi ve bilgilendirmesi kolaylaştırılarak geliştirilmeli ve çocuklara şimdiden çevre ile ilgili bu konuların öğretmek gerektiğini, ambalaj malzemelerinin çeşitliliği, farklı muamele görmeleri ve çevre üzerindeki etkileri hakkında bilgi ve farkındalığı artırılması hakkında rapor sunmuşlardır (Otto ve ark.,2021). Bir başka çalışmada ise polilaktik asit (PLA) yemek tabağında alüminyum, baryum, kalsiyum, demir, magnezyum, titanyum ve çinko metal elementlerinin tespit edildiğini bildirmişlerdir (Jin-Feng ve ark.,2019).

Çizelge 6.Plastik kap örneklerinde konsantrasyon sonuçları ($\mu\text{g/L}$) (n=3)

Örnek	As	Pb	Cd	Cr	Cu	Ni
Renksiz plastik ambalaj	<LOD	48.6	26.2	32.3	<LOD	< LOD
Renksiz plastik ambalaj	<LOD	56.4	38.7	28.7	<LOD	<LOD
Renksiz plastik ambalaj	<LOD	27.3	14.6	9.2	2.5	<LOD
Renksiz plastik ambalaj	<LOD	32.1	27.3	13.4	1.9	<LOD
Renksiz plastik ambalaj	<LOD	24.7	19.5	11.7	3.8	<LOD
Renksiz plastik ambalaj	<LOD	56.3	36.3	27.4	<LOD	<LOD
Renksiz plastik ambalaj	<LOD	8.7	4.4	2.7	<LOD	<LOD
Renkli ambalaj kâğıdı	<LOD	450.3	287.5	107.6	49	<LOD
Renkli plastik ambalaj	<LOD	68.8	45.4	32.8	11.7	<LOD
Renkli plastik ambalaj	<LOD	96.5	53.8	23.4	8.5	<LOD
Renkli ambalaj kâğıdı	<LOD	104.3	88.6	30.9	6.3	<LOD
Renkli ambalaj kâğıdı	<LOD	127.2	79.4	26.7	<LOD	<LOD
Renkli ambalaj kâğıdı	<LOD	59.6	32.1	19.8	<LOD	<LOD
Renkli plastik ambalaj	<LOD	48.8	27.8	14.2	5.7	<LOD
Renkli ambalaj kâğıdı	<LOD	112.4	94.6	21.5	3.8	<LOD
Renkli ambalaj kâğıdı	<LOD	109.3	89.7	36.3	12.4	<LOD
Renkli ambalaj kâğıdı	<LOD	281.7	113.5	48.2	43.8	<LOD
Renkli ambalaj kâğıdı	<LOD	163.9	127.3	50.6	25.8	<LOD
Renkli plastik ambalaj	<LOD	88.6	79.9	36.8	14.3	<LOD
Renkli plastik ambalaj	<LOD	75.4	68.4	42.1	6.3	<LOD

SONUÇ

Bu bağlamda gıda ambalajı olarak kullanılan ürünlerde şüphe edilen elementlerin konsantrasyonlarının belirlenmesi için yapılan ön hazırlık çalışması için uygulanan yöntem başarılı olmuştur. Doğrusallık çalışmaları sonuçlarına göre tüm element izotoplarının beklenen sonuçları %99.34 ile %101.94 aralığında tespit edilmiştir. Geri kazanım yüzdesinin kabul kriterleri %80 ile %120 arasında olmalıdır, ancak kabul edilebilir geri kazanım, konsantrasyonun ve analizin amacının bir fonksiyonu olduğundan, geri kazanım deneyleri sırasında kullanılan konsantrasyona bağlı olarak daha az katı geri kazanım sınırlarına izin verir. Örneğin, $\geq 1 \mu\text{g/kg}$ ve $<10 \mu\text{g/kg}$ konsantrasyonlar için %60-120 arasında ve $\geq 100 \mu\text{g/kg}$ konsantrasyonlar için %80-110 arasında kabul edilebilir bir geri kazanım sınırı önerilmektedir (Commission JFWCA, Organization WH (1992)). Bu çalışmada 20 farklı örneklerde farklı kimyasal yapıya sahip olan (Polyethleneterephtlate (PET), Polystyrene (PS), Polypropylene (PP), Polyvinilchloride (PVC), Polyethylene (PE)) numunelerde As, Pb, Cd, Cr, Cu ve Ni elementlerinin konsantrasyonlarının belirlenmesi için gerçekleştirilmiştir. Bulgular gıda ile temas eden malzemelerdeki ağır metaller hakkındaki kaygılarımızı geliştirmekte ve sağlık risk yönetimi önlemlerinin planlanmasında faydalı olacak bilgiler sağlamaktadır. Renkli plastik ambalaj ve kâğıt ürünlerine sarılı gıdaları tüketilmesinde kullanılan bu malzemelerin insan sağlığı açısından metallere maruz kalma dozları nispeten düşük seviyede kalmaktadır. Metal konsantrasyonları malzeme tipine, fiyatına ve kapların rengine göre değişim göstermiştir. En yüksek kurşun ve kadmiyum oranı yazılı ve baskı boyalı plastik kökenli gıda ambalaj malzemesinde tespit edilmiştir. Bu elementlerin diğer örnekler arasında yüksek konsantrasyon değerine sahip olması kullanılan pigmentlerden kaynaklanabilir. Hızlı yiyecek ürünlerini paketlemek için kullanılan malzeme türleri, diğer gıda ürünlerini paketlemek için kullanılanlarla benzer özellik gösterse de gıda ile temas etme durumları oldukça farklılık gösterebilir. Atıştırmalık yiyecekler, yüksek bir ambalaj kullanımıyla (ambalajın geniş yüzey alanı / gıda kütlesi oranı) karakterize edilebilir. Hızlı tüketilen gıdaların paketlendiği ambalajları ile temas süreleri genellikle kısa olmasına rağmen, bu yiyeceklerin çoğu sıcak olarak

tüketildiğinden migrasyon (göç) olayı daha hızlı gerçekleşmektedir. Ayrıca tüketicilerin yeme alışkanlıkları hazır gıdalara yöneldiği için hem atıştırmalık hem de paket gıda tüketimi artmaktadır. Sıklıkla kullanılan gıda ambalaj malzemelerinin çevreye olan katkısı, tüketim sıklığı ve geri dönüştürebilir olması konularında toplumun daha fazla bilinçlendirilmesi gerektiği düşünülmektedir.

Teşekkür

Akdeniz Üniversitesi Gıda Güvenliği ve Tarımsal Araştırmalar Merkezi Müdürlüğü'ne desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

Çıkar Çatışması

Yazara ait herhangi bir çıkar çatışması bulunmamaktadır.

KAYNAKLAR

- Assessment C (2017). General requirements for the competence of testing and calibration laboratories. ISO/IEC 17025.
- Bach, C., Dauchy, X., Chagnon, M.C., & Etienne, S. (2012). Chemical compounds and toxicological assessments of drinking water stored in polyethylene terephthalate (PET) bottles: a source of controversy reviewed. *Water Research*, 46, 571–583.
- Bentayeb, K., Batlle, R., Romero, J., & Nerín, C. (2007). UPLC-MS as a powerful technique for screening the nonvolatile contaminants in recycled PET. *Analitical Bioanalytical Chemistry*, 388, 1031–1038.
- Brenner, I. (2010). ICPMS Applications Environmental Analytical Services, Jerusalem, Israel
- Cao, Z., Chen, Q., Li, X., Zhang, Y., Ren, M., Sun, L., Wang, M., Liu, X., & Yu, G. (2019). The non-negligible environmental risk of recycling halogenated flame retardants associated with plastic regeneration in China. *Science of Total Environmental*, 646, 1090–1096.
- Conti, M. E. ve BotreÁ, F. (1997) The content of heavy metals in food packaging paper: an atomic absorption spectroscopy investigation. *Food Control*, 8(3), 131-136.
- Cooper, J.E., Kendig, E.L., & Belcher, S.M. (2011). Assessment of bisphenol A released from reusable plastic, aluminium and stainless-steel water bottles. *Chemosphere*, 85, 943–947.
- Commission JFWCA, Organization WH (1992). Codex Alimentarius. volume 3, residues of veterinary drugs in foods. In: Codex Alimentarius. volume 3, Residues of veterinary drugs in foods
- Dicastillo., L., C., Vel´asquez, E., Rojas, A., Guarda, A., & Galotto, M.J. (2020). The use of nanoadditives within recycled polymers for food packaging: properties, recyclability, and safety. *Comporition Reveaver Food Science Food Safety*, 19, 1760–1776.
- Eriksen, M.K., Pivnenko, K., Olsson, M.E., & Astrup, T.F. (2018). Contamination in plastic recycling: influence of metals on the quality of reprocessed plastic. *Waste Management*, 79, 595–606.
- European Commission, (2014). Flash Eurobarometer 388 Attitudes of Europeans towards Waste Management and Resource Efficiency. Retrieved from. http://ec.europa.eu/commfrontoffice/publicopinion/flash/fl_388_en.pdf. Accessed 25 June 2019.
- Geueke, B., Groh, K., Muncke, J. (2018). Food packaging in the circular economy: overview of chemical safety aspects for commonly used materials. *Journal Clean Production*, 193, 491–505.
- Gu, F., Guo, J., Zhang, W., Summers, P.A., & Hall, P. (2017). From waste plastics to industrial raw materials: a life cycle assessment of mechanical plastic recycling practice based on a real-world case study. *Science of Total Environmental*, 601–602, 1192–1207.

- Jin-Feng, H., Xin-Guang, L., Qin-Bao, L., Zhong, L., Jia, L., Cai-Yun, X., & Wen-Jun, Z. (2019). Migration of metal elements from polylactic acid dinner plate into acidic food simulant and its safety evaluation, *Food Packaging and Shelf Life*, 22, 100381.
- Kilic, S., Yenisoy-Karakaş, S., & Kilic, M. (2015). Metal contamination in fruit juices in Turkey: Method validation and uncertainty budget. *Food Analytical Methods*, 8, 2487–2495.
- Kilic, S., ve Kilic, M. (2019). Determination of trace elements and human health risk assessment in bottled spring water method validation. *Atomic Spectroscopy*, 40, 5, 161–166.
- Kilic, M., Kilic, S., & Yenisoy-Karakaş, S. (2022). The method development for elimination of matrix interferences in seawater monitoring to determine elements by ICP-MS. *Environmental Monitoring and Assessment*, [tps://doi.org/10.1007/s10661-022-10748-8](https://doi.org/10.1007/s10661-022-10748-8)
- Kovochich, M., Monnot, A., Kougiyas, D.G., More, S.L., Wilsey, J.T., Qiu, Q.Q., Perkins, L. E.L., Hasgall, P., Taneja, M., Reverdy, E.E., Sague, J., Marcello, S., Connor, K., Scutti, J., Christian, W.V., Coplan, P., Katz, L.B., Vreeke, M., Calistri-Yeh, M., Faiola, B., Unice, K., & Eichenbaum, G. (2021). Carcinogenic hazard assessment of cobalt-containing alloys in medical devices: review of in vivo studies. *Regular Toxicology and Pharmacology*, 122, 104910.
- Lau, O.W., ve Wong, S.K. (2000). Contamination in food from packaging material. *Journal of Chromatography A*, 882, 255–270.
- Linzner, R., & Salhofer, S. (2014). Municipal solid waste recycling and the significance of informal sector in urban China. *Waste Management Research*, 32, 896–907.
- Madhavan Nampoothiri, K., Nair, N. R., & John, R. P. (2010). An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research. *Bioresource Technology*, 101(22), 8493–8501.
- Marsh, K., ve Bugusu, B. (2007). Food packaging-roles, materials, and environmental issues. *Journal of Food Science*, 72, 39–55.
- Muncke, J., Backhaus, T., Geueke, B., Maffini, M.V., Martin, O.V., Myers, J.P., Soto, A.M., Trasande, L., Trier, X., & Scheringer, M. (2017). Scientific challenges in the risk assessment of food contact materials. *Environmental Health Perspect*, 125, 1–9.
- Negev, M., Berman, T., Reicher, S., Sadeh, M., Ardi, R., & Shammai, Y. (2018). Concentrations of trace metals, phthalates, bisphenol A and flame-retardants in toys and other children's products in Israel. *Chemosphere*, 192, 217–224.
- Otto, S., Strenger, M., Maier-Nöth, A., & Schmid, A. (2021). Food packaging and sustainability e Consumer perception vs correlated scientific facts: A review. *Journal of Cleaner Production*, 298, 126733.
- Periathamby, A., ve Law, H.J. (2020). Do we need landfills? *Waste Management Research*, 38, 10.
- Pilevar, Z., Bahrami, A., Beikzadeh, S., Hosseini, H., & Jafari, S.M. (2019). Migration of styrene monomer from polystyrene packaging materials into foods: characterization and safety evaluation. *Trends Food Science Technology*, 91, 248–261.
- Plastics Europe, (2018). Plastics- the facts. Retrieved from Brussels, Belgium: https://www.plasticseurope.org/application/files/6315/4510/9658/Plastics_the_facts_2018_AF_web.pdf. Accessed 11 May 2019.
- Prunier, J., Maurice, L., Perez, E., Gigault, J., Pierson Wickmann, A.C., Davranche, M., & Halle, A. (2019). Trace metals in polyethylene debris from the North Atlantic subtropical gyre. *Environmental Pollution*, 245, 371–379.
- Romao, W., Franco, M.F., Bueno, M., Eberlin, M.N., & Paoli, M. (2010). Analysing metals in bottle-grade poly (ethylene terephthalate) by X-ray fluorescence spectrometry. *Journal of Applied Polymer Science*, 117, 2993–3000.

- Saleem, J., Adil Riaz, M., & Gordon, M. (2018). Oil sorbents from plastic wastes and polymers: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 341, 424–437.
- Skrzydłowska, E., ve Balcerzak, M. (2004). Multi-elemental analysis of non-food packaging materials by inductively coupled plasma-time of flight-mass spectrometry. *Talanta*, 62, 937–944.
- Tong, T., Dai, H., Xiao, Q., & Yan, N. (2020). Will dynamic pricing outperform? Theoretical analysis and empirical evidence from O2O on-demand food service market. *International Journal Production Economy*, 219, 375–385.
- Welle, F., ve Franz, R. (2011). Migration of antimony from PET bottles into beverages: determination of the activation energy of diffusion and migration modelling compared with literature data. *Food Addition Contamination*, 28, 115–126.
- Westerhoff, P., Prapaipong, P., Shock, E., & Hillaireau, A. (2008). Antimony leaching from polyethylene terephthalate (PET) plastic used for bottled drinking water. *Water Research*, 42, 551–556.
- Yenisoy-Karakas, S. (2012). Estimation of uncertainties of the method to determine the concentrations of Cd, Cu, Fe, Pb, Sn and Zn in tomato paste samples analysed by high resolution ICP-MS. *Food Chemistry*, 132 (2012) 1555–1561,
- Yu, H., Jiali, C., Di, A., Ying, H., & Zhenwu, T. (2022). Occurrence, potential release and health risks of heavy metals in popular take-out food containers from China. *Environmental Research*, 206, 112265.
- Zhao, A., Li, Z., Ke, Y., Huo, S., Ma, Y., Zhang, Y., Zhang, J., & Ren, Z. (2020). Dietary diversity among Chinese residents during the COVID-19 outbreak and its associated factors. *Nutrients*, 12, 1–13.