

## MADEN SULARININ AMBALAJLANMASINDA KULLANILAN CAM VE POLYETHYLENE TEREPHTHALATE (PET) ŞİŞELERİN SAĞLIK VE TÜKETİM AÇISINDAN DEĞERLENDİRİLMESİ

Prof. Dr. Perihan ARSLAN\*, Yard. Doç. Dr. Gülhan SAMUR\*

### ÖZET

Gıdaların ambalajlanmasında plastiklerin kullanımı şanayileşmiş ve gelişmiş ülkelerde hızla artmaktadır. Bugün birçok ülkede maden sularının ve alkolsüz içeceklerin ambalajlanmasında polyethylene terephthalate (PET) kopolimerlerinden ibaret olan plastik şişelerin kullanımı ve tercihi oldukça fazla yaygınlaşmıştır. Ancak plastiklerin ve bileşenlerinin, gıdalara veya içeceklere diffüzyon yolu ile kontamine olduğu bilinen bir gerçektir. Gıdalara ve içeceklere kontamine olan bu kimyasalların yapıları ve sağlık üzerine etkileri henüz tam olarak bilinmemektedir ve özellikle PET ambalajlardan muhtemel mutojenik/ karsinojenik maddelerin geçişleri, zararlı düzeyleri ve sağlık üzerine kısa ve uzun süreli etkileri ile ilgili çalışmalara fazlası ile ihtiyaç duyulmaktadır. Bu çalışmada, maden suları/sodasının ambalajında kullanılan PET ve cam şişelerin; suların kalitesine, niteliğine, raf ömrüne ve tüketici sağlığı üzerindeki muhtemel etkilerine ilişkin araştırmalara yer verilmiştir.

**Anahtar Sözcükler:** Maden suları/sodası, PET (polyethylene terephthalate), plastikler, cam şişeler, sağlık

**ABSTRACT:** *Evaluation of Natural Mineral Waters Bottled in Polyethylene Terephthalated (PET) and Glass Regarding to Health and Consumption*

The use of plastics in food packaging is widespread in industrialized countries. Plastic containers composed of the copolymer polyethylene terephthalate are increasingly being used in the food and beverage industry. However, it is well known that food may become contaminated with components of plastics by the diffusion process known as migration. The information about the nature of chemicals released into foodstuffs and their health effects is still not complete and more research is needed, in particular for the migration of potential mutagenic/carcinogenic substances. In this paper, the use of PET and glass bottles in naturel mineral waters packaging, potential effects of these containers on health are reviewed.

**Key Words:** *Naturel mineral waters, PET (polyethylene terephthalate), plastics-glass bottles, health*

### GİRİŞ

Maden suyu; jeolojik koşullara uygun, toprak derinliklerinde toplanan, çıkış noktasından sürekli olarak kendiliğinden akan ve kendine ait nitelikler taşıyan sudur. Kaynaklardan çıkarılan maden suları tesislerde karbondioksitlendirme ile son haline getirilmektedir. Ayrıca içimi kolaylaştırmak için doğal meyve aromaları ile zenginleştirilebilmektedir (1). Maden suları çözünmüş halde, başta sodyum, kalsiyum, magnezyum, demir ve alüminyum olmak üzere çok sayıda mineral ve doğal gaz içeren kaynak sularıdır (2). Bugün birçok Avrupa ülkesinde naturel mineral sular ve karbondioksitlenmiş (CO<sub>2</sub> gazlı) maden suları su yerine tüketilmektedir. Ülkemiz kaynak suları açısından çok zengin olmasına karşın, şişelenmiş maden sularını daha farklı bir içecek olarak değerlendirmekte, maden sularını bir su kaynağı olarak değil de daha çok hastalıklara iyi gelen veya bazı hastalıklarda oluşan sorunların hafifletilmesi (hazımsızlık, şişkinlik, barsak şikayetleri vb.) gibi durumlar düşünülerek, sağlıkla ilişkilendirilerek tüketilmektedir (1-3).

Gıda sanayi ve buna bağlı olarak ambalaj sanayi geliştikçe kullanılan ürünler sürekli çeşitlendirilmektedir. Özellikle ürün ve ambalaj arasındaki etkileşimler ürünün seçimini ve tüketimi etkilemektedir. Bugün besin ambalaj sanayisinde plastikler oldukça fazla yer almaktadır. Birçok ülkede maden sularının ve alkolsüz içeceklerin paketlenmesinde plastik şişeler özellikle polyethylene terephthalate (PET) oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır (4). Ancak plastik taşıyıcılar ile gıda maddesi arasındaki kontaminasyon bilinen bir gerçektir. Bu kontaminasyon maddelerinin çok iyi tanımlanması ve sağlık üzerine muhtemel etkilerinin çok iyi belirlenmesi gerekmektedir. Bugün bir çok ülkede ve ülkemizde maden sularının şişelenmesinde kullanılacak ambalaj materyali için bir çok yasal düzenlemeler yapılmıştır (5,6). Ancak ma-

\* Hacettepe Üniversitesi STYO Beslenme ve Diyetetik Bölümü, Ankara

den sularının şişelenmesinde kullanılan ambalaj materyalinin gerek ürün üzerindeki gerekse ürünü kullanan tüketici üzerindeki etkilerini gösteren çalışmaların sayısı yetersizdir. Pet şişelerden sulara geçen (migrasyon) kimyasal maddelerin yapısı, mutajenik/karsinojenik maddelerin migrasyonu ve sağlık üzerine etkileri henüz tam olarak açıklığa kavuşmamıştır (4).

Bu yazıda; gıda ve içecek sanayinde önemli yeri olan ve son yıllarda oldukça fazla kullanılan plastik kaplardan PET şişeler; maden sularının tüketimi, tercihi, üründe oluşturduğu muhtemel değişiklikler ve sağlık açısından cam şişelerle karşılaştırılmış ve konu ile ilgili çalışmalar sunulmuştur.

### **Maden Sularının Doldurum Şekilleri ve Ambalajlama**

Maden sularının ambalajlanmasında PET şişelerin kullanımı bütün dünyada giderek artmaktadır. Ambalaj sanayinde, PET şişelerin üretim işlemleri yoğun olarak iyileştirme çalışmaları yapılmaktadır. Daha çok bu tür şişelerde sorun olan geçirgenlik, uzun süre dayanıklılık ve daha fazla ısı stabilitesi yönünde çalışmalar üzerinde yoğunlaşmıştır. PET şişelerde daha yüksek ısı stabilitesi ve daha az geçirgenliğin sağlanması, maden sularına kontaminasyon riskini azaltacaktır. Bu yöndeki iyileştirmelerle bir ısısal yıkım ürünü olan asetaldehit miktarı da azaltılabilecektir (7).

Plastik şişelerde bulunan içeceğe geçiş (migrasyon) olayı içeceğin kalitesini de etkilemektedir. Özellikle başta Hollanda olmak üzere birçok Avrupa ülkesinde ve Amerika'da maden suları daha çok PET şişelerde ambalajlanıp tüketildiği için bu tür plastik kapların yapısını, içeceklerin bu plastik monomerlerden etkilene düzeyini ve muhtelif zararlı etkilerini minimuma indirecek düzenlemeler ve tüzükler oluşturulmaktadır. Dünya Sağlık Örgütü (WHO) ve Gıda Tarım Örgütü (FAO)'nün ortak komisyonu olan Codex Alimentarius'un maden suları ile ilgili yönetmeliğinde ambalaj maddesinin; toksik öğelere, kokuyu ve tadı geçirmeyen, paslanmayan, çokca temizlenmeye ve dezenfeksiyona dayanıklı olması gerektiği bildirilmiştir (7,8). Bu tür düzenlemeler Amerika Birleşik Devletleri'nde (USA), Gıda-İlaç Kurulu (FDA) tarafından yapılmıştır. FDA tarafından 1970'lerde yapılan düzenlemelerle (21CFR 177-1630) PET ambalajların kullanımını kabul görmüştür. Daha sonraki yıllarda 90'dan fazla ülke bu düzenlemeleri benimsemiştir. Maden sularının ambalajında kullanılacak PET şişelerin üretiminde kullanılan monomerler ve katkı maddeleri ve bu maddelerin su içine geçiş

(migrasyon) düzeyleri limitlerle belirlenmiştir (5). Bundan başka PET yapımında kullanılan bütün monomerler European Economic Directive 90/128/EEC ile de belirlenmiştir (5,9). Ülkemizde ise Türk Standartları Enstitüsü (TSE) maden sularının dolumunda kullanılacak kapları; suyun niteliğini değiştirmeyecek ve su ile etkilenmeyecek maddeden yapılması gerektiğini bildirmektedir. Bunun için en uygun madde geri dönüşümlü cam şişelerdir. Cam dışında kullanılacak kaplar geri dönüşümsüz PET veya PVC kaplardır. Bu kapların mutlaka otomatik makinalarda işlenip, basınçlı su ve hava ile temizlendikten sonra su ile doldurulması gerektiği bildirilmektedir (6). PET ambalajın yapısından dolayı taşıdığı ürünlerde birtakım sorunlar oluşturmaktadır. Bunlardan en önemlisi PET şişelerden ürüne geçen Asetaldehit (AA)'dir (7).

### **Pet Şişelerdeki Maden Sularına Geçen Kontaminantlar**

#### **Asetaldehit (AA) Migrasyonu**

Maden sularının ambalajlanmasında kullanılan PET şişelerde en önemli sorun, yapısından dolayı maden sularının tadı ve kokusunda oluşturduğu değişikliklerdir. PET şişelerde saklanan sularda, şişe duvarında biriken Asetaldehit (AA)'in bu değişikliklerden sorumlu olduğu, ancak bu fiziksel değişiklikleri nasıl oluşturduğu henüz tam olarak bilinmemektedir (7). PET kapların kalitesine göre, maden sularının tat ve kokusunda birtakım değişiklikler olabilir. PET kaplarının kalitesini gösteren en önemli kriter, suyun depolanması süresince suya geçen AA miktarıdır. AA; PET üretimi ve ısıl işlemleri sırasında oluşan bir yıkım ürünüdür ve havaya maruz kaldığında hemen okside ve polimerize olmaktadır. AA; tatlı/plastik bir tat ve koku olarak tanımlanan belirgin bir tat ve kokuya sahiptir. PET şişelerdeki maden sularının kokusu ve tadı, alkolsüz diğer içeceklerle karşılaştırıldığında, maden sularında tadı maskeleyecek bileşenlerin olmaması nedeni ile çok az düzeylerde olsa bile hissedilebilmektedir (5,7). Mineral su endüstrisinde, koku oluşumunun başlangıcı; AA'in bu sulardaki miktarının 20-40mcg/lit ulaştığı düzey olarak kabul edilmektedir. PET şişelerdeki mineral sularda AA birikimi, daha çok karbonik asitin yoğunluğuna göre değişmektedir ve AA miktarı arttıkça tatda bozulma oranı da artmaktadır. Bu nedenle maden sularının şişelenmesinde kullanılan PET şişelerin, ısı stabilitesinin yükseltilmesi, daha az geçirgenlik ve dayanıklılığının artırılması yönünde daha iyi kalitede üretilmesi ile sulara geçen AA miktarı azaltılabilmektedir. PET şişelerinin kalitesini belirleyen testlere göre, maden sularına geçen AA miktarı eğer 1 mcg/lit'in

üzerinde ise bu oran çok yüksektir ve her zaman için sulardaki kontaminasyonun da yüksek olacağını göstermektedir (7).

Eberhartinger ve arkadaşları (10); PET şişelerdeki maden sularında AA migrasyonunu ölçtükleri çalışmalarında, AA miktarını 200 mcg/lt olarak saptamışlardır. Bu miktarın, maden suları şişelendikten 4 gün sonra 40°C'de sabit düzeyde kaldığı ancak ısı yükseldikçe AA miktarının %50 arttığı gösterilmiştir. AA 'in tatda oluşturduğu negatif etki, 40°C ve daha fazla ısıya maruz kalan maden sularında daha iyi gözlenmiştir.

Deney hayvanlarında yapılan çalışmalarda AA'in kanserojenik etkisi olduğu gösterilmiştir. Ratlarda solunumla alınan AA 'in kanser hücrelerinin insidansını artırdığı, özellikle nazal ve larengial adenokarsinoma insidansını yükselttiği gösterilmiştir. AA'in karsinojenik etkisini insanlarda gösteren çalışmalar yok denecek kadar azdır (11).

AA'in maden sularında oluşturduğu tat ve kokudaki negatif etkiler ve sağlık üzerinde oluşturacağı muhtemel hasarlar, cam şişelerde tüketilen maden suları için geçerli değildir. Bu yüzden maden sularının ambalajında kullanılacak PET şişelerin kalitesinin iyileştirilmesi konusunda çalışmalar artırılmalı ve gerekli düzenlemeler getirilmelidir. Bu çalışmalar yapılıncaya değin maden suları için en uygun ambalaj şekli suyun kalitesini ve içeriğini etkilemeyen cam şişelerdir.

### **Diğer Mutajenik/Kanserojenik Kontaminatların Migrasyonu**

Feron ve arkadaşları (5); yeniden doldurulabilir PET şişeler (PRBs)'in kullanımının mineral suların bileşimine etkilerini ve halk sağlığı açısından muhtelif risklerini araştırdıkları çalışmalarında; PET şişe duvarı ve içeceklerde, içerisinde pestisitlerinde bulunduğu toplam 62 kimyasal kontaminanta rastladıklarını bildirmektedirler. Kontaminantlar üzerindeki toksikolojik değerlendirmeler sonucunda, halk sağlığı açısından çok önemli negatif bir etki bulunmadığı gösterilmiştir. Ancak PET şişelerin ürün üzerindeki muhtemel etkilerini (tat ve koku değişiklikleri vb.) önlemek için görsel ve elektronik yoklama sistemlerini kapsayan fabrikasyon yöntemlerinin geliştirilmesine ihtiyaç olduğu sonucuna varılmıştır.

Geri dönüşümlü, yüksek dansiteli polyethylene veya polycarbonate içeren PET şişelerde yapılan diğer çalışmalarda (12-13); birçok kimyasalın birikimi (retansiyon) ve migrasyonu gözlenmiştir. Çok iyi yıkama işlemlerine rağmen başta pestisitler olmak üzere

birçok kimyasal madde taşıyıcıdan ayrılmakta ve migrasyona uğramaktadır. Bu çalışmanın sonuçlarına göre, geri dönüşümlü PET şişelerdeki kimyasal migrasyonun çok iyi değerlendirilmesi gerekmektedir.

PET şişelerdeki kimyasal migrasyonu ve etkilerini araştıran bir başka çalışmada (14); çoğunluğunu dehidratasyon ve transesterifikasyon ürünlerinin artık monomerleri ve ara reaksiyon ürünlerinin oluşturduğu toplam 19 migrant madde tanımlanmıştır. Bu ürünlerin kokusuz, tatsız ve nontoksik olduğu ancak ürünün hassasiyetini etkileyerek ve toksikolojik hasarlar vererek ürünün kalitesini etkileyebileceği bildirilmektedir.

Uzun süre PET şişelerde depolanan maden sularında yapılan total organik karbon (TOC) ve mutajenite migrasyon çalışmasında (4); PET şişelerdeki total migrasyon sonuçları US-FDA (Food and Drug Administration) ve EEC (Economic European Community) limitlerine uygun bulunmuştur.

Depolama süresi ve ışığın, PET şişelerde saklanan maden sularındaki mutajenik kontaminasyona etkisini araştıran bir başka çalışmada (15); depolama süresi arttıkça ve gün ışığına maruz kaldıkça PET şişelerdeki maden sularında mutajenik aktivitenin arttığı gösterilmiştir. Ancak birçok çalışmada olduğu gibi bu çalışmada da saptanan muhtemel mutajenik /kanserojenik bileşiklerin sağlık üzerine etkileri konusunda yeterli bilgi verilmemektedir. Yine de bu muhtemel etkilerin dikkate alınarak kullanılan PET şişelerin yönetmelik ve düzenlemelere uygun olması önerilmektedir. Komolprasett ve arkadaşları (16); bu konuda PET şişelerden besin veya içeceklere geçen kontaminatların gıda katkı maddesi olarak değerlendirilip dikkate alınmasını ve güvenilir düzeylerinin çok iyi belirlenmesi gerektiğini savunmaktadırlar.

### **Bakteriyel Kontaminasyon**

Plastik kaplardaki önemli sorunlardan birisi de bakteriyolojik değişikliklerdir. PET ve cam şişelerdeki maden sularında bakteriyel üremeyi karşılaştıran DeFusco ve arkadaşları (17); aynı şartlarda yıkanan ve sterilize edilen şişelerdeki maden sularında bakteri sayımının başlangıçta arttığı daha sonra azaldığını göstermişlerdir. Gerek PET gerekse cam şişelerde depolanan maden sularında bakteriyolojik değişiklikler açısından bir fark bulunmadığını bildirmektedirler.

Geri dönüşümlü cam ve plastik şişelerde 9-12 ay boyunca, oda ısısında depolanan maden sularında heterotrophic bakteri popülasyonunun ölçüldüğü bir başka çalışmada (18); her iki şişe türünde de başlangıç-

ta oda sıcaklığında artan bakteri sayısının, bir yıllık depolama süresi sonunda azaldığı gösterilmiştir. En çok üreyen bakteri türü olarak *Pseudomonas* grubu bakteriler saptanmıştır.

Bischofberger ve arkadaşları (19); plastik şişelerdeki bakteri koloni sayısını cam şişelerdekine oranla daha yüksek buldukları çalışmalarında, PVC şişelerin yapısı nedeni ile bakteri kolonizasyon ve yapışkanlığının (adherence) yüksek olduğu ve böylece bakteriyal kontaminasyonuna daha açık olduğunu bildirmektedirler. Mekanik olarak temizlenmiş plastik ve cam şişelerdeki maden sularında bakteri koloni sayımı arasındaki farklılıklar, cam şişelerdeki temizleyici ajanların artıklarının bakteriostatik etkisinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Plastik materyalden gelen düşük molekül ağırlıklı bileşiklerin çözünmezliği bakteriler için muhtemel besin kaynağı olduğu düşüncesini ortaya çıkarmaktadır.

PVC şişelerdeki maden sularında oluşan kötü kokudan sorumlu bakterilerin araştırıldığı bir çalışmada (20); PET şişelerin yapısında bulunan sodyumpoly-sulfide (renkli boya maddesi) içine bakteri geçişinin yüksek olması ve artan lipolitik aktivite nedeni ile şişe duvarına yapışkanlıklarının artması kötü koku oluşumunun başlıca nedeni olarak gösterilmektedir. Kötü koku oluşumundan sorumlu bakteriler; *Pseudomonas maltophilia*, *P. acidovorans*, *Acinobacter calcoaceticus* olarak saptanmıştır.

## SONUÇLAR ve ÖNERİLER

1. Çevre kirliliğindeki hızlı artış nedeni ile plastik şişeler yerini geri dönüşümlü ve daha sağlıklı olan cam şişelere bırakmalıdır.

2. Gerek plastik gerekse cam şişeler ürünle doldurulmadan önce aynı yıkama işlemleri ve sterilizasyon işlemlerinden geçmesine karşın, plastiklerin yapısı gereği (çözünmeyen organik maddeler) içinde bulunduğu üründe bakteriyolojik üremenin daha fazla olması, cam şişelerin tercihini arttıracaktır.

3. PET kaplarda mutajenik/kanserojenik kimyasalların kaçınılmaz migrasyonu ve kontaminantların ürüne geçişi bilinen bir gerçek olmasına karşın, bunların sağlık üzerindeki muhtemel etkileri henüz tam olarak gösterilememiştir. Halk sağlığı açısından bu olasılıkların göz önünde bulundurulması, konu ile ilgili daha kapsamlı araştırmalar yapılması ve bu kapların üretiminde iyileştirme çalışmaları üzerinde yoğunlaşılması gerekmektedir. Cam şişeler için bu tür bir kontaminasyon olmaması, kimyasal migrasyon görülme olasılığının, camın yapısı nedeni ile çok düşük olması cam şişelerin tercihini arttıracaktır.

4. AA'in maden sularında oluşturduğu tat ve kokudaki negatif etkiler ve sağlık üzerinde oluşturacağı muhtemel hasarlar, cam şişelerde tüketilen maden suları için geçerli değildir. Bu yüzden maden sularının ambalajında kullanılacak PET şişelerin kalitesinin iyileştirilmesi konusunda çalışmalar artırılmalı ve gerekli düzenlemeler getirilmelidir. Bu çalışmalar yapıncaya değin maden suları için en uygun ambalaj şekli suyun kalitesini ve içeriğini etkilemeyen cam şişelerdir.

## KAYNAKLAR

1. Ak N. Hayat Kaynağı Su. Gıda ve Teknoloji Dergisi 67,1997.
2. Yenal O. Türkiye Maden Suları 2. İstanbul Tıp Fakültesi Hidroklimatoloji Kürsüsü. Sermet Matbası İstanbul 1975.
3. Anon. Maden Suları ve Tüketimi. Şişecam/Ambalaj Grubu Pazarlama ve Satış Grubu Raporu, 1997.
4. Monarca S, Fusco RD, Biscardi D et al. Studies of migration of potentially genotoxic compounds into water stored in PET bottles. *Fd. Chem. Toxic* 32(9):783, 1994.
5. Feron VS, Jetten J, Kruijf ND, Vanderberg F. Polyethylene terephthalate bottles (PRBs): A health and safety assesment. *Food Additives and Contaminants* 11(5):571,1994.
6. Türk Standartları Enstitüsü. TS 9130/Aralık, 1995.
7. Nijssen B, Kamperman T, Jetten J. Acetaldehyde in mineral water stored in polyethylene terephthalate (PET) bottles: Odour threshold and quantification. *Packaging Technology and Science* 9:175,1996.
8. Codex Alimentarius Commission. Recommended a International Code of Hygienic Practice for the Collecting Processing and Marketing of Natural Mineral Waters. *Codex Alimentarius Vol.K.CAC/RCP 33*,1985.
9. EEC 1990 Commission Directive 90/128/EEC Related to Plastics Material and Articles Intended to Come into Contact with Foodstuffs. *Official Journal of the European Communities*. L249.13.12..p26,1990.
10. Eberhartinger S, Steiner I, Washüttl J, Kraye G. Study of the migration of acetaldehyde from PET bottles into soft drinks containing carbonic acid. *Z. Lebensm. Unter Forsch* 191:286,1990.
11. Anon; Acetaldehyde Cas No.75-07-0. Sixth Annual Report on Carcinogenesis, Report on Carcinogens, Eighth Edition, 1997.
12. Bodyfelt FW, Morgan M, Scanlon R, Bills D. A critical study of the multiuse polyethylene plastik milk container system. *Journal of Milk Food Technology* 39:481,1976.

13. Landsberg J, Bodyfelt F, Morgan M. Retention of chemical contaminants by glass, polyethylene and polycarbonate in multiuse milk containers. *Journal of Food Protection* 40:772,1977.
14. Kim H, Gilbert SG, Johnson JB. Determination of potential migrants from commercial amber polyethylene terephthalate bottle wall. *Pharmaceutical Research* 7(2):176,1990.
15. Fusco R, Monarca S, Biscardi D, Pasquini R. Leaching of mutagens into mineral water from polyethylene terephthalate bottles. *The Science of the Total Environment* 90:241,1990.
16. Komolprasert V, Lawson R, Begley TH. Migration of residual contaminants from secondary recycled polyethylene terephthalate into food simulating solvents. *Food Additives and Contaminants* 14(5):495,1997.
17. Defusco R, Biscardi D, Mazzacca FR. Bacteriological variations in a medio-mineral water bottled in PET containers. *Ann Ig* 1(5):1255,1989.
18. Morais PV, Costa MS. Alterations in the major heterophilic bacterial populations isolated from a still bottled mineral water. *J Appl Bacteriol* 69(5):750,1990.
19. Bischofberger T, Cha SK, Schmitt R, König B, Schmidt W. The bacterial flora of noncarbonated natural mineral water from the springs to reservoir and glass and plastics bottles. *International Journal of Food and Microbiology* 11:51,1990.
20. Guerzoni ME, Lanciotti R, Sinigaglia M, Gardini F. Analysis of the interaction between autochthonous bacteria and packaging material in PVC-bottled mineral water. *Mikrobiol Res* 149(2):115,1994.