



**KÂĞIT ESASLI AMBALAJLARDA KALİTE VE AĞIR METAL
KAYNAKLI PROBLEMLERİN İNCELENMESİ**

Bekir KESKİN

**DOKTORA TEZİ
İMALAT MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

KASIM 2020

Bekir KESKİN tarafından hazırlanan “KÂĞIT ESASLI AMBALAJLARDA KALİTE VE AĞIR METAL KAYNAKLI PROBLEMLERİN İNCELENMESİ” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Gazi Üniversitesi İmalat Mühendisliği Ana Bilim Dalında DOKTORA TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Doç. Dr. Abdullah KURT

İmalat Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

Başkan: Prof. Dr. İhsan KORKUT

İmalat Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

Üye: Prof. Dr. Behçet GÜLENÇ

Malzeme ve Metalurji Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

Üye: Prof. Dr. Erdoğan KÖSE

Ambalaj Teknolojileri Ana Bilim Dalı, İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

Üye: Prof. Dr. Candan DEDELİOĞLU

Grafik Tasarımı Ana Bilim Dalı, Yalova Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

Tez Savunma Tarihi: 27.11.2020

Jüri tarafından kabul edilen bu çalışmanın Doktora Tezi olması için gerekli şartları yerine getirdiğini onaylıyorum.

.....

Prof. Dr. Cevriye GENCER

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Bekir KESKİN

27/11/2020

KÂĞIT ESASLI AMBALAJLARDA KALİTE VE AĞIR METAL KAYNAKLI PROBLEMLERİN İNCELENMESİ

(Doktora Tezi)

Bekir KESKİN

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Kasım 2020

ÖZET

Ambalaj, tüketim dünyasında her geçen gün daha köklü bir yer edinmektedir. Kâğıt esaslı ambalajlar sürdürülebilir, çevre dostu, ekonomik ve kaliteli baskı sonuçları verebilmesi sebebiyle artan bir kullanıma sahiptir. Yapılan araştırmalarda kâğıt esaslı ambalajın doğada kendiliğinden bozunur, geri dönüştürülebilir olması gibi sebeplerle tüketiciler tarafından da bilinçli olarak tercih edildiği görülmektedir. Bu çalışmada yaygın kullanım alanı ve sağladığı avantajlardan dolayı artan bir kullanımı olan kâğıt esaslı ambalajlarda yaşanan kalite ve ağır metal kaynaklı sağlık problemleri incelenmiştir. Ambalaj sektöründe yaygın olarak kullanılan; kâğıt, PE kaplı karton ve kuşe karton sınıfında 10 farklı numune seçilmiştir. Kalite testleri olarak baskı işleminin mekanik dayanım özelliklerine etkisi, su buharı bariyer özellikleri ve yüzey özellikleri üzerine testler uygulanmış ve sonuçları irdelenmiştir. Ağır metal kaynaklı sağlık problemlerinin ortaya konması için kâğıt esaslı ambalaj örneklerinin yapısal kaynaklı ağır metal içeriği ve gıda ile temasından kaynaklı ağır metal migrasyon durumları incelenmiştir. Elde edilen ağır metal içeriği ile kâğıt esaslı ambalaj numunelerinin özellikleri arasındaki ilişki irdelenmiştir. Ayrıca hijyen testleri uygulanmıştır. Çalışmada baskı işleminin kâğıt esaslı ambalajların mekanik özelliklerine etki ettiği görülmüştür. Bu etki en fazla çekme direncinde yaşanırken en az etki katlanma direncinde tespit edilmiştir. Su buharı geçirgenliği testlerinde uygulanan farklı iklim koşullarından sıcak ve nemli şartlarda en fazla su buharı geçişi ve ambalaj numunesinde yapısal bozulmalar yaşanmıştır. Ağır metal testlerinde kâğıtların yapısal kaynaklı Hg, Pb, Cd, Zn, Ni, Cr ve Al içerikleri ve bu metallerin migrasyonları incelenmiştir. Yapısal kaynaklı ağır metal analizi ve migrasyon testleri sonucunda en büyük sorunların geri dönüşümlü kâğıt esaslı ambalajlarda yaşandığı tespit edilmiştir.

Bilim Kodu : 120405

Anahtar Kelimeler : Kâğıt, Karton, Ambalaj, Kalite, Ağır Metal, Migrasyon

Sayfa Adedi : 181

Danışman : Doç. Dr. Abdullah KURT

INVESTIGATION OF QUALITY AND HEAVY METAL PROBLEMS IN PAPER BASED PACKAGING

(Ph. D. Thesis)

Bekir KESKİN

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

November 2020

ABSTRACT

The packaging is gaining a more rooted place in the world of consumption day by day. Paper-based packaging has an increasing usage due to sustainability, environmentally friendliness, economic and qualified printing results. The researches conducted so far clearly show that paper-based packaging is deliberately preferred by the consumers for reasons such as its degradability and recyclability. This study is concerned with an examination of the problems due to quality and heavy metals, which are experienced in paper-based packages used increasingly because of the wide field of usage and its advantages. 10 different samples widely used in the packaging industry were selected in the groups of paper, PE coated paperboard, and coated paperboard. As quality tests, the effects of the printing process on the mechanical strength properties, water vapor barrier properties, and surface properties were tested and the results were examined. To reveal health problems related to heavy metals, the heavy metal content of paper-based packaging samples and heavy metal migration conditions due to contact with food were examined. The relationship between the obtained heavy metal content and the properties of paper-based packaging samples was scrutinized and hygiene tests were also applied. In the study, it was observed that the printing process affects the mechanical properties of paper-based packaging in the quality tests. While the most effect was experienced in tensile strength, the least effect was detected in bending-folding resistance. Among the different climatic conditions applied in the water vapor permeability tests, the most water vapor transmission and structural deterioration in the packaging sample were experienced in hot and humid conditions. In the health tests section, Hg, Pb, Cd, Zn, Ni, Cr, and Al contents of packaging samples and chemical migration of these heavy metals were examined. As a result of structurally-sourced heavy metal analysis and migration tests, it has been determined that the biggest problems are experienced in recycled paper-based packaging.

Science Code : 120405

Key Words : Paper, Paperboard, Packaging, Quality, Heavy Metal, Migration

Page Number : 181

Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Abdullah KURT

TEŞEKKÜR

Doktora çalışmalarım boyunca; kıymetli tecrübeleri ve bilimsel birikimleri doğrultusunda beni yönlendiren, desteklerini eksik etmeyen başta danışmanım Doç. Dr. Abdullah KURT olmak üzere, saygıdeğer hocalarım Prof. Dr. İhsan KORKUT ve Prof. Dr. Behçet GÜLENÇ'e teşekkürlerimi sunarım. Çalışmanın ABD'de uygulanan bölümünde, araştırma ve yaşam giderlerimi 2214-A Doktora Sırası Yurtdışı Araştırma Burs Programı kapsamında destekleyen TÜBİTAK ve bütün çalışanlarına teşekkür ederim. ABD'de, araştırma boyunca danışmanlık ve ev sahipliği yaparak tecrübesiyle, bilimsel birikimiyle katkılarını eksik etmeyen "Western Michigan Üniversitesi, Kimya ve Kâğıt Mühendisliği" öğretim üyesi Prof. Dr. Paul Dan FLEMING'e, laboratuvar test çalışmalarımda katkı sunan Dr. Bilge Nazlı ALTAY, Dr. Ruoxi MA ve Dr. Doğan TUTAK'a ağır metal analizi konusunda kıymetli tecrübe ve katkılarını esirgemeyen "İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa, Orman Endüstri Mühendisliği" öğretim üyesi Prof. Dr. Gülnur MERTOĞLU-ELMAS'a, SEM resimlerinin çekilmesinde yardımlarını esirgemeyen "Pamukkale Üniversitesi, Malzeme Mühendisliği" öğretim üyesi Doç. Dr. Sinan AKSÖZ'e, istatistiksel analiz bölümünde katkılarını esirgemeyen Dr. Ayşe İŞİ'ye teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca eğitim hayatım boyunca bana her anlamda katkıda bulunan ve haklarını asla ödeyemeyeceğim saygıdeğer hocalarım, burada ismini sayamadığım bütün arkadaşlarım, meslektaşlarım ve en başından beri her an yanımda olarak çalışmalarımı maddi, manevi olarak destekleyen aileme teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	ix
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xi
RESİMLERİN LİSTESİ	xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xv
1. GİRİŞ.....	1
2. KÂĞIT ESASLI AMBALAJLARDA YAŞANAN KALİTE VE SAĞLIK PROBLEMLERİ	5
2.1. Kâğıt ve Karton Ambalaj	5
2.1.1. Kâğıt ve karton kullanımı.....	5
2.1.2. Kâğıt ve kartonun ambalaj sektöründeki yeri	7
2.2. Kâğıt ve Karton Ambalajın Kalitesine Etki Eden Özellikleri	9
2.2.1. Kâğıdın fiziksel özellikleri	10
2.2.2. Kâğıdın mekanik özellikleri	12
2.2.3. Kâğıdın optik özellikleri	16
2.2.4. Kâğıt ve kartonun basılabilirlik özellikleri	17
2.2.5. Kâğıt ve kartonun bariyer özellikleri	18
2.3. Kâğıt ve Karton Ambalajlarda Sağlık	21
2.3.1. Kâğıt ve karton ambalajda migrasyon.....	23
2.3.2. Ağır metal migrasyonu ve etkileri	26
2.3.3. Kâğıt ve karton ambalajda hijyen	32
3. LİTERATÜR ÖZETİ	35

Sayfa

3.1. Kâğıt ve Karton Ambalajda Kalite Problemleri	35
3.2. Kâğıt ve Karton Ambalajda Sağlık Problemleri	45
3.3. Literatür Araştırmasının Değerlendirilmesi ve Çalışmanın Literatürdeki Yeri	55
3.3.1. Kâğıt ve karton ambalajda kalite ile ilgili literatür değerlendirmesi.....	55
3.3.2. Kâğıt ve karton ambalajda sağlık ile ilgili literatür değerlendirmesi	57
3.3.3. Çalışmanın literatürdeki yerinin değerlendirilmesi.....	57
4. MATERYAL VE METOT	59
4.1. Materyal	59
4.2. Metot	62
4.2.1. Kalite testleri	65
4.2.2. Sağlık testleri.....	78
5. BULGULAR, ANALİZ VE TARTIŞMA	91
5.1. Kalite Testleri.....	92
5.1.1. Baskı ve mürekkebin kâğıt ve karton ambalajların mekanik özelliklerine etkisi.....	92
5.1.2. Kâğıt ve karton ambalajın su buharı bariyer özelliğinin incelenmesi.....	117
5.1.3. Ambalaj örneklerinin SEM görüntülerinin incelenmesi	134
5.2. Sağlık Testleri	141
5.2.1. Yapısal kaynaklı ağır metal analizi	141
5.2.2. Ağır metal migrasyonu.....	146
5.2.3. Hijyen analizi	149
5.2.4. Ağır metal içerikleri ile kâğıt ve karton özelliklerinin ilişkilendirilmesi.....	150
6. SONUÇ VE ÖNERİLER	157
KAYNAKLAR	161
ÖZGEÇMİŞ	179

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Kâğıdın lif yapısının kâğıt özelliklerine etkisi.....	12
Çizelge 2.2. AB çerçeve yönetmeliğinin içerdiği malzeme ve ürünler	22
Çizelge 2.3. Gıda ile temas eden kâğıt ve karton ambalajların bileşiminde bulunabilecek bazı maddelere ilişkin limit ve kısıtlamalar	23
Çizelge 2.4. Potansiyel migrasyon kaynakları	26
Çizelge 2.5. Bazı metallerin eksik veya fazla olduğunda sebep olabileceği hastalıklar	31
Çizelge 4.1. Çalışmada kullanılan ambalaj numunelerinin sınıflandırılması	60
Çizelge 4.2. Çalışmada kullanılan kâğıt esaslı ambalaj numunelerinin özellikleri	61
Çizelge 4.3. Çalışmada kullanılan kâğıt karton ambalaj örneklerinin betimleyici özellikleri.....	62
Çizelge 4.4. Çalışma için uygulanan testler	64
Çizelge 4.5. Mikrodalga numune yakma prosedürü	81
Çizelge 4.6. Standart kalibrasyon çözeltileri	81
Çizelge 4.7. ICP-OES Cihaz ve cihaz sertifika değerleri	82
Çizelge 4.8. ICP-OES Cihazı dalga boyu (nm)ve çözelti sınır değerleri.....	82
Çizelge 4.9. Mikrodalga yakma prosedürleri.....	82
Çizelge 4.10. Kâğıt/karton özellikleri ve ağır metallere ilişkin değişken tanımlamaları	86
Çizelge 4.11. Tanımlayıcı istatistikler ve normallik testi sonuçları.....	88
Çizelge 4.12. Varyans şişme değerleri.....	89
Çizelge 5.1. Kâğıt ve karton ambalaj örneklerinin betimleyici özellikleri	91
Çizelge 5.2. Baskıdan sonra çekme dirençlerinde meydana gelen değişim oranları	98
Çizelge 5.3. Baskıdan sonra uzama dirençlerinde meydana gelen değişim oranları	103
Çizelge 5.4. Baskıdan sonra yırtılma direncinde meydana gelen değişim oranları	108
Çizelge 5.5. Baskıdan sonra patlama dirençlerinde meydana gelen değişim oranları....	113

Çizelge	Sayfa
Çizelge 5.6. Baskıdan sonra katlanma direncinde meydana gelen değişimlerin oranları.....	116
Çizelge 5.7. Ağır metallerin limit değerleri	141
Çizelge 5.8. Kâğıt ve karton ambalaj numunelerinin yapısal kaynaklı ağır metal miktarı	142
Çizelge 5.9. Ağır metal migrasyonu test sonuçları	146
Çizelge 5.10. CIE L* özelliği ile yapısal kaynaklı ağır metal kantil regresyon analizi sonuçları	150
Çizelge 5.11. CIE a* özelliği ile yapısal kaynaklı ağır metal kantil regresyon analizi sonuçları	151
Çizelge 5.12. CIE b* özelliği ile yapısal kaynaklı ağır metal kantil regresyon analizi sonuçları	151
Çizelge 5.13. CIE W özelliği ile yapısal kaynaklı ağır metal kantil regresyon analizi sonuçları	151
Çizelge 5.14. Sarılık özelliği ile yapısal kaynaklı ağır metal kantil regresyon analizi sonuçları	151
Çizelge 5.15. Kül miktarı ile yapısal kaynaklı ağır metal kantil regresyon analizi sonuçları	152
Çizelge 5.16. Parlaklık özelliği ile yapısal kaynaklı ağır metal kantil regresyon analizi sonuçları	152

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Dünyadaki 3 farklı kâğıt türüne talep miktarı.....	6
Şekil 2.2. Ambalaj sektöründe malzemelerin kullanım durumu	7
Şekil 2.3. Kâğıdın su yönü.....	11
Şekil 2 4. Çekme direnci testi	13
Şekil 2.5. Çekme-kopma dayanımı eğrisi	13
Şekil 2.6. Yırtılma testi	14
Şekil 2.7. Patlama testi.....	15
Şekil 2.8. L^* , a^* , b^* değerleri için koordinat sistemi	17
Şekil 2.9. Artan bağıl nem ile kâğıt özelliklerindeki değişim.....	20
Şekil 2.10. Kâğıt ve karton gibi gözenekli malzemelerde geçirgenlik	24
Şekil 2.11. Migrasyon tipleri	24
Şekil 4.1. Çalışmada kullanılan kâğıt ve karton ambalaj örnekleri	61
Şekil 4.2. Patlama testlerinde kullanılan test cihazı.....	70
Şekil 5.1. Fast food ambalaj numunelerinin çekme dirençleri.....	93
Şekil 5.2. PE kaplı karton ambalaj numunelerinin çekme dirençleri.....	94
Şekil 5.3. Kuşe kaplanmış karton ambalaj numunelerinin çekme dirençleri.....	95
Şekil 5.4. Farklı tür ve gramajlarda ambalaj numunelerinin çekme dirençleri.....	97
Şekil 5.5. Fast food ambalaj numunelerinin uzama dirençleri.....	99
Şekil 5.6. PE kaplanmış karton ambalaj numunelerinin uzama dirençleri	100
Şekil 5.7. Kuşe kaplanmış karton ambalaj numunelerinin uzama dirençleri.....	101
Şekil 5.8. Farklı tür ve gramajlarda ambalaj numunelerinin uzama dirençleri.....	102
Şekil 5.9. Fast food ambalaj numunelerinin yırtılma dirençleri	104
Şekil 5.10. PE kaplanmış karton ambalaj numunelerinin yırtılma dirençleri	105
Şekil 5.11. Kuşe kaplanmış karton ambalaj numunelerinin yırtılma dirençleri	106
Şekil 5.12. Farklı tür ve gramajlarda ambalaj numunelerinin yırtılma dirençleri	107

Şekil	Sayfa
Şekil 5.13. Fast food ambalaj numunelerinin patlama direnci.....	109
Şekil 5.14. PE kaplanmış karton ambalaj numunelerinin patlama dirençleri	110
Şekil 5.15. Kuşe kaplanmış karton ambalaj numunelerinin patlama dirençleri	111
Şekil 5.16. Farklı tür ve gramajlarda ambalaj numunelerinin patlama dirençleri	112
Şekil 5.17. PE kaplanmış karton ambalaj numunelerinin katlanma dirençleri	113
Şekil 5.18. Kuşe kaplanmış karton ambalaj numunelerinin katlanma dirençleri	114
Şekil 5.19. Farklı tür ve gramajlarda ambalaj numunelerinin katlanma dirençleri	115
Şekil 5.20. Fast food ambalaj numunelerinin 12°C sıcaklık ve %90 bağıl nem ortamında su buharı geçirgenliği	117
Şekil 5.21. PE kaplanmış numunelerin 12°C sıcaklık ve %90 bağıl nem ortamında su buharı geçirgenliği.....	118
Şekil 5.22. Kuşe kaplanmış numunelerin 12°C sıcaklık ve %90 bağıl nem ortamında su buharı geçirgenliği	118
Şekil 5.23. Farklı tür ve gramajlarda numunelerin 12°C sıcaklık ve %90 bağıl nem ortamında su buharı geçirgenliği	119
Şekil 5.24. Fast food ambalaj numunelerinin 23°C ve %50 bağıl nem ortamında su buharı geçirgenliği.....	121
Şekil 5.25. PE kaplanmış ambalaj numunelerinin 23°C sıcaklık ve %50 bağıl nem ortamında su buharı geçirgenliği	121
Şekil 5.26. Kuşe kaplanmış ambalaj numunelerinin 23°C sıcaklık ve %50 bağıl nem ortamında su buharı geçirgenliği	122
Şekil 5.27. Farklı tür ve gramajlarda ambalaj numunelerinin 23°C sıcaklık ve %50 bağıl nem ortamında su buharı geçirgenliği	124
Şekil 5.28. Fast food ambalaj numunelerinin 40°C sıcaklık ve %90 bağıl nem ortamında su buharı geçirgenliği	125
Şekil 5.29. PE kaplanmış ambalaj numunelerinin 40°C sıcaklık ve %90 bağıl nem ortamında su buharı geçirgenliği	126
Şekil 5.30. Kuşe kaplanmış ambalaj numunelerinin 40°C sıcaklık ve %90 bağıl nem ortamında su buharı geçirgenliği	127
Şekil 5.31. Farklı tür ve gramajlarda ambalaj numunelerin 40°C sıcaklık ve %90 bağıl nem ortamında su buharı geçirgenliği	128

Şekil	Sayfa
Şekil 5.32. 12°C sıcaklık ve %90 bağıl nem ortamında ambalaj numunelerinin su buharı geçirgenliği	129
Şekil 5.33. 23°C sıcaklık ve %50 bağıl nem ortamında ambalaj numunelerinin su buharı geçirgenliği	131
Şekil 5.34. 40°C sıcaklık ve %90 bağıl nem ortamında ambalaj numunelerinin su buharı geçirgenliği	132

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 4.1. Kâğıt özelliklerinin belirlenmesinde kullanılan cihazlar	62
Resim 4.2. Çalışmada kullanılan tek renk baskı makinesi.....	66
Resim 4.3. Çalışmalarda kullanılan çekme-kopma test cihazı	68
Resim 4.4. Yırtılma testlerinde kullanılan Elmendorf test cihazı	69
Resim 4.5. Çalışmada kullanılan Gurley test cihazı	71
Resim 4.6. Çalışmalarda kullanılan hassas dijital terazi.....	74
Resim 4.7. Thwing Albert su buharı test kabı ve hazırlanması	74
Resim 4.8. Testlerde kullanılan Caron 7000-33 iklimlendirme dolabı.....	75
Resim 4.9. SEM için kullanılan kaplama cihazı	76
Resim 4.10. SEM için numunelerin kaplanması ve hazırlanması	77
Resim 4.11. SEM Cihazı.....	77
Resim 4.12. Perkin Elmer Nexion ICP-MS cihazı	84
Resim 5.1. FF1 ağartılmış ambalaj numunesinin baskısız ve baskılı SEM görüntüleri	134
Resim 5.2. FF2 ağartılmamış ambalaj numunesinin baskısız ve baskılı SEM fotoğrafları	135
Resim 5.3. 215 KB ambalaj numunesinin baskısız ve baskılı SEM görüntüleri	136
Resim 5.4. 225 E ambalaj numunesinin baskısız ve baskılı SEM görüntüleri	136
Resim 5.5. 240 P ambalaj numunesinin baskısız ve baskılı SEM görüntüleri	137
Resim 5.6. 240 S ambalaj numunesinin baskısız ve baskılı SEM görüntüleri	138
Resim 5.7. 250 N1 ambalaj numunesinin baskısız ve baskılı SEM görüntüleri.....	138
Resim 5.8. 300 N2 ambalaj numunesinin baskısız ve baskılı SEM görüntüleri.....	139
Resim 5.9. 350 E ambalaj numunesinin baskısız ve baskılı SEM görüntüleri	139
Resim 5.10. 400 L ambalaj numunesinin baskısız ve baskılı SEM görüntüleri	140

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile aşağıda sunulmuştur.

Simgeler

Açıklamalar

cm³	Santimetreküp
dm²	Desimetrekare
mg	Miligram
ppm	Milyonda Bir Birim

Kısaltmalar

Açıklamalar

AB	Avrupa Birliği
ASTM	Amerikan Test ve Malzeme Kurumu
CD	Kâğıdın Su Yönüne Dik Yön
CIELAB	3 Boyutlu <i>Lab</i> Renk Uzayı
CoE	Avrupa Konseyi
EC	Avrupa Komisyonu
FAO	Dünya Tarım Örgütü
FDA	Amerikan Gıda ve İlaç Dairesi
HACCP	Tehlike Analizi ve Kritik Kontrol Noktaları
ISO	Uluslararası Standardizasyon Örgütü
MD	Kâğıdın Su Yönü
PAÜ	Pamukkale Üniversitesi
SEM	Taramalı Elektron Mikroskopi
TAPPI	Kâğıt Hamuru ve Kâğıt Endüstrisi Teknik Birliği
WHO	Dünya Sağlık Örgütü
WMU	Western Michigan Üniversitesi
WVTR	Su Buharı İletim Hızı

1. GİRİŞ

Ambalajlanmadan satılan ürün çok azdır. Ambalaj kullanımı; tüketiciler için olduğu kadar üreticiler, stok yapanlar, tedarikçiler, dağıtım organizasyonu yapan firmalar, satıcılar ve son kullanıcı olan tüketiciler vb. farklı insan toplulukları için de kaçınılmazdır. Ambalaj sektörü; marka sahipleri, ham madde sağlayıcıları, ambalaj tasarımcıları, baskı yapan firmalar, nakliye firmaları, dağıtıcılar, müşteriler gibi birçok bileşenin bir araya gelmesiyle oluşan büyük bir endüstridir. Bu firma ve bileşenlerin, birbirlerinden ve alandaki teknolojik gelişmelerden haberdar çalışmaları durumunda başarılı-optimum ambalaj elde edilecektir. Ambalaj uzmanlarının ve tasarımcılarının; küresel trendlerden, ham madde ve malzeme üretimindeki gelişmelerden, pazardaki müşteri istek, beklentilerinden, üretim konusundaki yönetmelik, gerekliliklerden, ürünün kimyasal, fiziksel özelliklerinden haberdar olması doğru ambalaj tercihi ve üretimi yapılmasında büyük rol oynamaktadır. Doğru ambalaj seçimi ve üretimi, çevre, gelecek bakımından da büyük önem arz etmektedir [1,2].

Bu çalışmada kâğıt esaslı ambalajlar üzerine araştırmalar yapılmıştır. Kâğıt ve karton ambalaj türünün ambalaj sektöründe en yaygın kullanılan tür olması, araştırma konusu olarak seçilmesinin önde gelen sebeplerinden birisidir. Seçilen bu ambalaj türünün, sürdürülebilir olması, doğanın korunmasına katkı sağlaması, elde olan kaynakların verimli olarak kullanılmasının büyük önem arz etmesi de diğer önemli seçim kriterlerindendir. Bu özelliklerine ek olarak; evrimleşerek geleceğe yürümesi, yüksek baskı kalitesi, diğer malzemelerle kolayca birleştirilebilmesi ve gözenekli yapısı gereği problemlere açık olması kâğıt esaslı ambalajların araştırma konusu olarak seçilmesinin sebepleri arasındadır [3].

Kâğıt, karton ambalaj sınıfında kullanılan ve insan sağlığına doğrudan etkisi sebebiyle birebir gıda ile teması olan ambalaj numuneleri üzerine odaklanılmıştır. Numuneler ambalaj sektöründe yaygın olarak kullanılan örnekler arasından seçilmiştir. Bu grupta; fast food ambalajları, PE kaplı karton ambalaj numuneleri ve kuşe kaplı karton ambalaj numuneleri ele alınmıştır. Dünya genelinde özellikle gıda ile temas eden ambalajların üretim koşulları ve uyması gereken kurallar yönetmeliklerle belirlenmiştir. Belirlenen limit, üretim koşulları ve uygulamaların ülkelere göre farklılık göstermesi nedeniyle sadece kâğıt ve karton ambalajları içeren özel, yaygın bir yönetmelik henüz mevcut değildir. Bu durum kâğıt ve karton ambalajın tez konusu olarak çalışılmasında önemli bir rol oynamıştır.

Kâğıt ve karton ambalajın günlük hayatta en yaygın kullanılan ambalajlardan biri olması, sürdürülebilir özelliği sebebiyle gelecekte de sektörde baskın olacağının öngörülmesi, bu ambalaj türünde yaşanan kalite ve sağlık problemlerinin net olarak belirlenmesini, çözülmesini ambalaj sektörünün en önemli hedeflerinden biri olarak öne çıkarmaktadır. Kâğıt ve karton ambalaj sektöründe yaşanan en temel kalite, sağlık problemleri aşağıda belirtilmiştir [4]:

- Potansiyel kirleticilerin belirlenmesi ve ortadan kaldırılması (kimyasal göç-migrasyon),
- Spesifik olmayan veya uyumlu olmayan malzemeler, mürekkepler veya yapışkan formülasyonlarla ikame etme gibi kalite sorunları,
- Birincil ambalaj dayanıklılığı, bütünlük ve işlevsellik hataları,
- Estetik kalite problemleri, birincil ambalaj baskısı ve yapışma sorunları,
- Sevk sorunları,
- Belirtilen iklim koşullarına dayanamama problemi.

Bu çalışmada kâğıt esaslı ambalajlar; kalite ve sağlık olarak iki farklı bölümde incelenmiş ve yapılan testler bu ana başlıklar altında planlanmıştır. Çalışma süresince hem kalite testleri hem de sağlık testleri için aynı kâğıt ve karton ambalaj numuneleri kullanılmıştır.

Kâğıt ve karton ambalajın üretiminde ve sonrasında, kullanım alanında yaşanabilecek kalite problemlerinin ortaya konulması amaçlanmıştır. Bu sebeple araştırmanın kalite bölümünde ambalajın dayanım ve raf ömrüne doğrudan etki edeceği düşünülen, üç farklı başlık altında testler yapılmıştır. Bunlardan ilki, kâğıt ambalajların mekanik dayanım özelliklerinin baskı işleminden nasıl etkilendiğidir. İkincisi, sektörde kullanılan farklı tür ve gramajlardaki kâğıt ve karton ambalajların maruz kalacakları farklı sıcaklık ve nem ortamlarında nasıl davrandığının ortaya konmasıdır. Ortam şartlarına bağlı olarak ambalaj numunelerinin davranışlarının ortaya konmasıyla günlük su buharı alışveriş miktarlarının belirlenmesi için su buharı bariyer özelliklerinin tespit edilmesidir. Üçüncü olarak, numunelerin SEM resimleri alınarak baskı öncesi, sonrasındaki yüzey yapıları belirlenmiş, bu yapıların dayanım ve su buharı bariyer özelliklerine etkisi incelenmiştir.

Çalışmada sağlık testleri başlığı altında ambalajlarda en temel sağlık problemleri arasında görülen yapısal kaynaklı ağır metal miktarı, ağır metal migrasyonu ve bakteri, maya-küf

kaynaklı hijyen durumları ele alınmıştır. Çünkü artan müşteri sağlık bilinci, sektörde en önemli küresel trendler arasındadır. Bütün uluslararası kurum ve kuruluşlar bu doğrultuda adımlar atmakta ve uyulması gereken yönetmeliklerle kontrolü sağlamaktadır. Sağlık bölümünde elde edilen yapısal kaynaklı ağır metal içeriği verilerinin kâğıt ve karton özelliklerine etkisinin ortaya konması amacıyla regresyon analizi yapılmıştır.

Araştırmada, kâğıt ve karton ambalajların kalitesini, raf ömrünü önemli ölçüde etkileyen mekanik dayanım özelliklerinin incelenmesi, farklı iklim koşullarına dayanım durumları, ağır metal içerikleri ve yaşanabilecek hijyen problemleri bakımından bu ambalajların insan sağlığına etkilerinin ortaya konması amaçlanmıştır.

Çalışmanın literatürdeki yeri ile ilgili olarak genel bir değerlendirme yapılacak olursa; bu çalışma, kâğıt ve kartonun bir ambalaj malzeme sınıfı olarak performans değerlendirmesine genel bir perspektif oluşturabilecek nitelikte bir araştırmadır. Kâğıt ve karton ambalajın su buharı dayanım özellikleri ve farklı iklim koşullarındaki performansı üzerine yapılan çok fazla yayın olmaması çalışmaya bu alanı içeren ilk tez çalışması olma niteliği kazandırmaktadır. Araştırma, kâğıt ve karton ambalajlarda kalite ve sağlık problemlerinin birlikte ele alınması bakımından mevcut çalışmalardan farklılık göstermektedir. Elde edilen veriler sonucunda Türkiye’de kullanılan kâğıt ve karton ambalajların ağır metal içerikleri, hijyen bakımından sağlığa etkisi ve yönetmeliklere uyum durumu da ortaya konmuş olacaktır. Dolayısıyla elde edilen veriler, sürdürülebilir ambalaj konusunda öne çıkan ve gelecekte de ambalaj sektöründe önemli bir konumda olması beklenen kâğıt ve karton ambalaj sektörüne katkıda bulunacaktır. Belirtilen hususlar nedeniyle bu çalışmanın gelecekte konuya ilişkin yapılacak araştırmalara yön vereceği ve özellikle Türkiye’nin ambalaj ihracatçısı olma konusunda yaptığı atılımlara, mevcut durumu ortaya koyması bakımından katkı sunacağı düşünülmektedir.

2. KÂĞIT ESASLI AMBALAJLARDA YAŞANAN KALİTE VE SAĞLIK PROBLEMLERİ

Bu bölümde araştırma konusunun kuramsal temellerinin ortaya konması amacıyla kâğıt ve kartonun yaygın kullanım alanları, dayanım özellikleri, bu ambalaj türünün sektördeki yeri, kalite ve sağlık durumlarını etkileyen problemler ele alınmıştır.

2.1. Kâğıt ve Karton Ambalaj

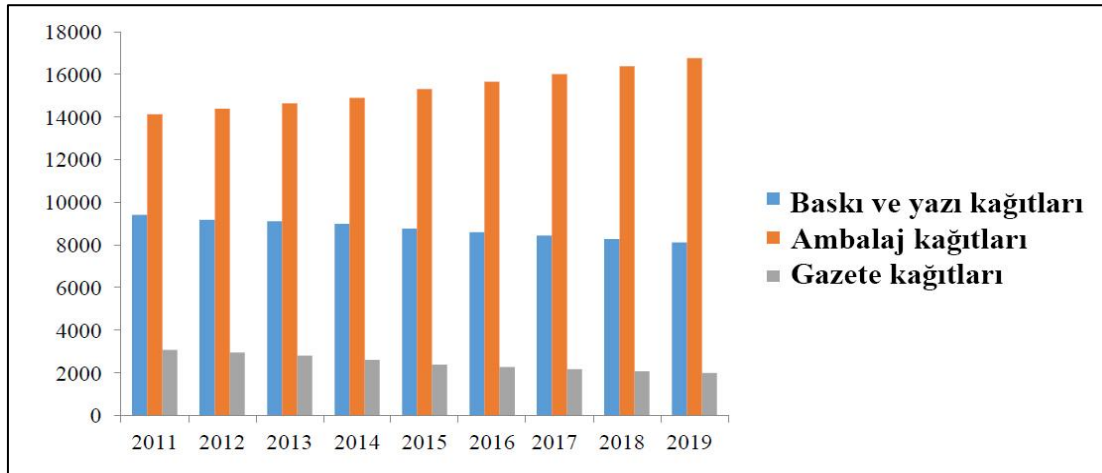
2.1.1. Kâğıt ve karton kullanımı

Kâğıt ve karton ihtiyaç duyulan farklı alanlarda kullanılmak üzere değişik özelliklerde üretilebilir. Bu sebeple; gramajlarına (g/m^2), kalınlıklarına, yapılarına veya kullanım alanlarına göre sınıflandırılmaktadır. Bu sınıflandırmalar ürünlerin tanımlanmasında kolaylık sağlamakla birlikte her zaman ve her yerde aynı olarak kabul edilmeyebilir. Günlük kullanımda ürüne veya kullanıldığı yere göre kâğıt-karton sınıflandırması birbirine karışabilmektedir. Gramaj en temel sınıflandırma biçimidir ve kâğıdın kalınlığı, dayanıklılığı, katlanma direnci ve opazitesi hakkında da fikir verir. Gramaj arttıkça kalınlık, dayanıklılık ve katlanma direnci de artmaktadır. Kalınlığa göre 0,3 mm altındaki kalınlıklar kâğıt olarak isimlendirilirken, 0,3 mm üzerindeki kalınlıklar ise mukavva olarak sınıflandırılmaktadır [5,6]. Gramajlarına göre sınıflandırmada farklı kaynaklardan farklı yorumlar görmek mümkündür. Bunlardan en genel olanlar, 10-150 g/m^2 kâğıt, 150-400 g/m^2 karton, 400-1200 g/m^2 ise mukavva ve 12-30 g/m^2 olanları ise peçete kâğıdı olarak tanımlanabilir. 200 g/m^2 ve 800 g/m^2 veya 300 μm ' un üzerindeki kalınlıklar karton-mukavva olarak tanımlanır [7,8]. Karton, kâğıttan daha kalındır ve bu sebeple birim alan başına daha fazla ağırlığa sahiptir, ancak ikisi arasındaki ayrım net değildir.

Yapısına göre sınıflandırılırken kâğıdı oluşturan kâğıt hamuru ve bileşimi esas alınmaktadır. Buna göre kâğıt alt malzemesinde kimyasal kâğıt hamurundan elde edilmiş, lignini uzaklaştırılmış, çok az lignin içeren veya yüksek miktarda lignin içeren, mekanik kâğıt hamurundan üretilmiş, mekanik kâğıt hamuru içermeyen, kraft, kimyasal kâğıt hamurundan üretilen, kaplanmış veya kaplanmamış (kuşelenmiş veya kuşelenmemiş), çok katmanlı, dubleks gibi kâğıt ve karton türleri sıralanabilir [5-7].

Son olarak kâğıtların kullanım alanlarına göre de sınıflandırmalar yapılmakta olup baskı ve yazı kâğıtları (gazete, kitap ve dergi kâğıtları, yüksek kaliteli mekanik hamur içeren kâğıtlar, kimyasal kâğıt hamuru içeren kâğıtlar, kuşelenmiş kâğıtlar), endüstriyel kâğıtlar (ambalaj, sargılık kâğıtlar, etiketler, duvar kâğıtları, oluklu mukavva ve karton kutu kâğıtları), temizlik kâğıtları (peçete, havlu kâğıtlar, tuvalet kâğıtları, hijyenik kâğıtlar) gibi sınıflandırmalar bulunmaktadır [6].

Kâğıt ve karton çok farklı amaç ve alanlarda kullanılmakla birlikte bunların bazıları ambalaj, gazete kâğıdı, kitaplar, temizlik kâğıtları, kırtasiye, fotoğrafçılık, para, pullar, genel baskı vb. olarak sıralanabilir. İnternetin günümüz modern hayatında daha fazla etkili olması ile kâğıt üretim miktarının düşmesi beklenirken kâğıt üretimi günümüzde 400 milyon tonu aşmıştır ve her geçen gün bu rakamlar büyümektedir [2,9]. 2010 yılı verilerine göre, ambalajlama uygulamaları için üretilen kâğıt ve karton, toplam kâğıt ve karton üretiminin %51'ini oluşturmuştur [2]. Dünyada kâğıt türüne talep ve kullanım alanları Şekil 2.1'de görülmektedir.

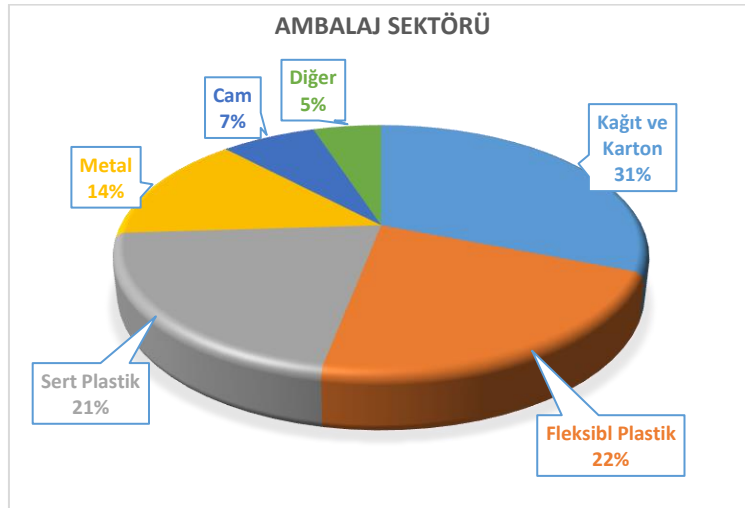


Şekil 2.1. Dünyadaki 3 farklı kâğıt türüne talep miktarı (x 10 000 ton) [2]

Kâğıt ve karton üretim endüstrisinin günümüzdeki en temel problemleri; ham madde ihtiyacının giderilmesi, üretim için kullanılan enerjinin azaltılması, çevrenin korumasını sağlayabilecek bir üretim prosesi ve ürün elde etmektir [4].

2.1.2. Kâğıt ve kartonun ambalaj sektöründeki yeri

AB ve uluslararası kurum kuruluşlar sürdürülebilirlik, enerji verimliliği, geri dönüştürülebilirlik vb. konuları geleceğe dair ajandalarında öne alarak bu alanlarda çalışmalar yapmaktadır. Bu doğrultuda doğaya verilen zararı en aza indirmek amacıyla doğada kendiliğinden kolayca yok olabilecek (biyobozunur), çevreye zararı olmayan, geri dönüştürülmüş/dönüştürülebilir kâğıt vb. malzemelerin olduğu ambalajlara yönelim artmaktadır. Sürdürülebilir malzeme olması, kâğıt esaslı ambalajların sektörde önemli bir tür olarak görülmesini sağlamaktadır. Gelecekte bu ambalajların kullanımının artması ve sektöre hâkim olması beklenmektedir [10]. Şekil 2.2’de malzemelerine göre dünyadaki ambalaj kullanımını gösteren grafik incelendiğinde; kâğıt ve karton ambalajların dünyada en fazla kullanılan grup olduğu görülmektedir.



Şekil 2.2. Ambalaj sektöründe malzemelerin kullanım durumu [10]

Doğrudan ambalajın özelliklerine ve içerisindeki ürüne etki etmesi nedeniyle kâğıdın özelliklerini iyi bilmek gerekir. Doğru bir uygulama ile içerisindeki ürünü optimum seviyede koruyacak ve teşhir edecek kâğıt türünü seçmek ambalaj üretiminde önemli bir aşamadır. Başlıca kâğıt esaslı ambalaj türleri şunlardır:

- Çay ve kahve poşetleri, şeker ve un torbaları ile taşıma torbaları gibi torbalar
- Çok katmanlı kâğıt torbalar
- Katlanır kartonlar ve çok katlı sert kutular
- Oluklu ve sağlam taşıma veya nakliye kutuları

- Kâğıt bazlı tüpler ve kompozit ambalajlar
- Etiketler vb.

Dünya genelinde ambalaj trendleri içerisinde; artan sağlık bilinci, sürdürülebilirlik, geri dönüşüm, yeniden kullanım, kolaylık gibi başlıklar öne çıkmaktadır. AB ile diğer uluslararası kurum ve kuruluşlar küresel ısınma, sürdürülebilirlik, enerji verimliliği vb. başlıklar altında stratejik planlamalar yapmakta; bu alanlara büyük önem göstermektedir. Bu doğrultuda diğer tüm üretim ve tüketim alanlarında olduğu gibi ambalaj sektöründe de çevresel etkiyi en aza indirmek üzere adımlar atılmaktadır [11,12].

Kâğıt ve karton ambalajlar hem üreticiler hem de tüketiciler tarafından geri dönüştürülebilir ve sürdürülebilir bir ambalaj olması sebebiyle tercih edilmektedir. Bu anlamda sürdürülebilir ambalaj tanımı da önem kazanmaktadır. Sürdürülebilir Ambalaj Koalisyonu (SPC) sürdürülebilir ambalajı;

- Yaşam döngüsü boyunca bireyler ve topluluklar için yararlı, güvenli, sağlıklı,
- Performans ve maliyet için piyasa kriterlerini karşılayan,
- Yenilenebilir enerji kullanılarak tedarik edilerek üretilen ve taşınan,
- Yenilenebilir veya geri dönüştürülmüş kaynak malzemelerin kullanımını optimize eden,
- Temiz üretim teknolojileri kullanılarak üretilen,
- Yaşam döngüsü boyunca sağlıklı bileşenlerden yapılan,
- Malzeme ve enerjiyi optimize etmek için fiziksel olarak tasarlanan,
- Etkili bir şekilde geri dönüştürülebilen ve kullanılan ambalaj olarak tanımlamıştır [13,14].

Sürdürülebilirliği sağlamak ve teşvik etmek üzere şu başlıklar ele alınarak hayata geçirilmelidir:

- 1- Geri dönüşüm; geri dönüştürülebilen ve yeni ürünlerin üretiminde kullanılabilen ambalaj malzemelerinin kullanılması.
- 2- Yeniden kullanma; iade, yeniden doldurma vb. yöntemlerle ambalajın birden çok kullanım için tasarlanması.
- 3- Reformasyon; geri dönüştürülemeyen malzemelere alternatif olarak, ambalajı yeniden kullanmak için geri dönüştürülebilir ve sürdürülebilir alternatif malzemeler kullanılması.
- 4- Azaltma; ambalaj israfını azaltmak için malzeme boyutlarını ve miktarını azaltmak.

5- Yenileme; döngüsel bir üretim süreci ve ekonomi için yenilenebilir malzemeler kullanmak [14].

Kâğıt ve karton ambalaj sektöründe; üretim öncesinde/sonrasında malzemenin kendisinden, uygulanan işlemlerden veya üretim koşullarından kaynaklanan birtakım problemlerle karşılaşmaktadır. Bu ambalaj türünde yaşanan en temel kalite ve sağlık problemleri şunlardır:

- Potansiyel kirleticilerin (migrant) belirlenmesi ve ortadan kaldırılması
- Spesifik, uyumlu olmayan malzemeler, mürekkepler veya yapışkan formülasyonlardan kaynaklanan kalite sorunları
- Birincil ambalaj dayanıklılığı, bütünlük ve işlevsellik hataları
- Belirtilen veya kullanılan iklim koşullarına dayanamama problemi
- Estetik kalite problemleri
- Birincil ambalaj baskısı ve yapışma sorunları
- Sevk sorunları, bozulma ve yorulma yetmezliği [4].

2.2. Kâğıt ve Karton Ambalajın Kalitesine Etki Eden Özellikleri

Kâğıt veya karton malzemenin; fiziksel, optik ve mekanik özellikleri üretilen ambalajın dayanım özelliklerine, raf ömrüne doğrudan etki etmektedir. Kâğıt ve kartonun özellikleri kullanılan ham madde, üretim, proses vb. birçok faktöre bağlıdır. Bu özellikler ambalaj endüstrisinin spesifik ihtiyaçlarını karşılamak için değişik şekillerde uyarlanabilir. Temel olarak bu aşamada önemli sayılabilecek faktörler şunlardır:

- Lif kaynağı
- Lif türü
- Lifin kaynaktan nasıl çıkarıldığı
- Kâğıt hamuru hazırlama işlemi sırasında liflerin maruz kaldığı işlem miktarı
- Liflerin nasıl bir araya geldiği, liflerin bağlanma durumu
- Liflerin kartona nasıl dönüştürüldüğü ve kullanılan 'fabrika-makine' tipi
- Bir kâğıt veya mukavva oluşturmak için kullanılan kat sayısı
- Hangi performans geliştirme katkıları ve süreçleri kullanıldığı

- Kâğıt/kartonun ağartılmış, kaplanmış veya başka malzemeyle birleşip birleşmediği [15].

Kâğıt ve karton ambalaj üretiminde yaşanan kalite ve sağlık problemlerinin net olarak ortaya konması için kâğıt ve kartonun karakteristik özelliklerinin bilinmesi, incelenmesi gerekmektedir. Bu sebeple kâğıtların fiziksel, mekanik, optik ve basılabilirlik özellikleri önem taşımaktadır.

2.2.1. Kâğıdın fiziksel özellikleri

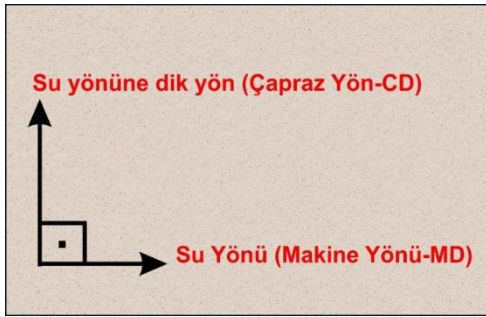
Kâğıdın fiziksel özellikleri üretimde kullanılan malzemelerin bir araya gelerek oluşturduğu yapının tamamını ifade eder. Bu yapı kâğıdın bütün yüzeyinde birebir aynı olmayabilir. Kâğıdın fiziksel özellikleri denince gramaj, kalınlık, gözeneklilik, su yönü, yüzey dokusu ve hava geçirgenliği gibi özellikler anlaşılmaktadır. Bu özelliklerin kısaca tanım ve kâğıdın yapısına olan etkileri aşağıda belirtilmiştir.

Gramaj; kâğıdın bir metre karesine düşen toplam ağırlığının gram cinsinden ifade edilmesidir (g/m^2). Bu özellik kâğıdın üretim öncesi ve sonrasında ağırlığının hesaplanmasında ve buna göre fiyat belirlenmesinde kullanılmaktadır. İhtiyaca göre kâğıt gramajı seçilerek istenen ambalaj üretiminde kullanılır. TAPPI tarafından hazırlanan, TAPPI T 410 standardı gramaj ölçüm prosedürünü gösteren bir standarttır [16].

Kalınlık; kâğıdın belli şartlar altında alt ve üst yüzeyi arasındaki dik uzaklıktır. Bu özellik kâğıdın ne kadar büyük ve yoğun olduğunu ifade eder. Yaygın kullanılan baskı ve yazı kâğıtlarının kalınlığı $100\ \mu\text{m}$ 'dir. TAPPI T 411, TAPPI tarafından hazırlanan kalınlık ölçüm prosedürünü belirleyen standarttır [17]. Kâğıt kalınlığı baskı kalitesi için aranan bir özellik olarak görülmektedir.

Su yönü; kâğıdın bir diğer önemli fiziksel özelliğidir. Kâğıt üretilirken su ve makine ilerleme yönü doğrultusunda liflerin bu yönde uzaması sebebiyle su yönü veya makine yönü (Machine Direction-MD) olarak isimlendirilmiştir. Makine yönüne 90° olan çapraz yöne ise su yönünün tersi denilmektedir. Su yönünün tersinde-dik yönde (Cross direction-CD) çok daha az lif serilir. Şekil 2.3'te görülen kâğıdın su yönü bu malzemenin mekanik özelliklerini etkilemektedir. Su yönü neredeyse bütün testlerde etkilidir [5,18]. Bu sebeple testlere başlamadan önce en başta belirlenmesi gereken özelliklerden birisidir. Kopma direnci ve

gerilme direnci su yönünde daha yüksektir. Liflerin çapraz yönde dizilmesi ve sayısının fazla olması sebebiyle katlanma dayanımı ve yırtılma dayanımı su yönüne dik yönde (CD) en fazladır. Bu sebeple su yönünü belirlemek için katlama ve yırtma yöntemleri kullanılabilir. Parlaklık ve sürtünme katsayısı da su yönüne göre değişir. Özellikleri en iyi şekilde kullanabilmek için kâğıt esaslı ambalajda su yönünün belirtilmesi gerekir [18]. TAPPI T 409, su yönünü belirlemek için kullanılabilecek yöntemleri açıklamaktadır [19]. Şekil 2.3'te kâğıdın su yönü ve su yönüne dik yön gösterilmiştir.



Şekil 2.3. Kâğıdın su yönü

Gözeneklilik (Porosity); liflerden oluşan kâğıt gözenekli bir yapıya sahiptir. TAPPI T 460 (Gurley methodu) gözeneklilik testinde kullanılan bir standarttır [20]. Bu özellik kâğıdın hava geçirgenliğini de etkilemektedir. Kâğıdın bu özelliği ayrıca mürekkep ve diğer sıvılara karşı nasıl davranacağını da ortaya koymaktadır. Gözeneklilik kâğıdın görünümünü, dayanıklılığını, mürekkep ve kuşeleme gibi diğer işlemlere karşı davranışı hakkında da fikir vermektedir.

Yüzey dokusu (Smoothness); kâğıdın yüzey yapısı genelde yumuşak veya sert (pürüzlü) olarak tanımlanır. Kâğıt yüzey kalitesi; yüksek-düşük, iyi-kötü, yumuşak-sert olarak ifade edilebilir. Kâğıdın yumuşaklığı optik, temas alanı ve hava akışı gibi metotlarla tespit edilebilir. Ölçümler için Gurley (TAPPI T 460), Bekk (TAPPI T 479) ve Sheffield (TAPPI T 538) metotları kullanılabilir [21,22]. Kâğıdın yumuşaklığı baskıyı kabul etmesi bakımından oldukça önemlidir. Kâğıdın yüzey yapısına liflerin uzun veya kısa olması, dolgu maddeleri vb. birçok durum etki eder. Nem ve sıkıştırılabilirlik de kâğıt yumuşaklığına etki eden unsurlar arasındadır [5].

2.2.2. Kâğıdın mekanik özellikleri

Kâğıt ve kartonun yapısı, endüstriyel bir malzeme olarak taşıdığı özellikleri ambalaj performansına doğrudan etki etmektedir. Bu durumda ambalaj olarak elde edilecek sonuç; nihai üründe istenilen, kullanılan malzeme kalitesine ve özelliklerine göre değişmektedir. Kâğıt ve karton ambalajın mekanik özellikleri, ambalajın uzun süre kullanımı ve ürünün raf ömrüne doğrudan etkilidir. Kâğıt ve kartonun; katlanma direnci, baskı yüzeyi, emiciliği, patlama dayanımı, çekme-kopma direnci, yırtılma direnci, sıkıştırma dayanımı, bariyer özellikleri ve yağ direnci ambalaj uygulamalarında dikkate alınması gereken ana özelliklerdir [15]. Kâğıdın bütün mekanik özellikleri, kullanılan örneklerin nem durumuna doğrudan bağlı olduğundan bu testler uygulanmadan önce bütün test numunelerinin 23 ± 1 °C ve $\%50 \pm 2$ bağıl nem ortamında en az 24 saat bekletilmesi-şartlanması gerekir [5].

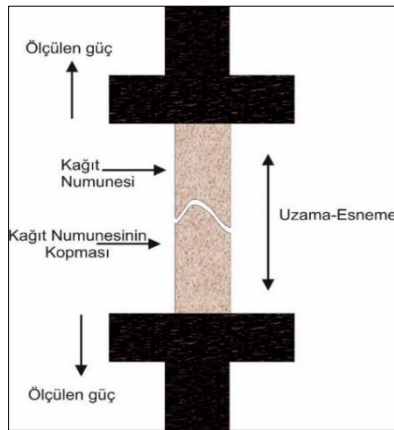
Kâğıt ve kartonun fiziksel ve/veya mekanik özellikleri; liflerin kaynağına, bunların nasıl işlendiğine ve kâğıt yapım işlemine bağlı olarak değişir. Kâğıt lifleri kısa ve pürüzsüz (sert ağaç veya geri dönüştürülmüş kâğıt) veya uzun ve güçlü (yumuşak ağaç) olabilir. Mekanik işlemlerle hazırlanan hamurlar lifleri kısaltırken kimyasal işlemlerle hazırlanan hamurlar lifleri uzun tutar, ligninin çıkarılması nedeniyle şeklini düz ve esnek hale getirir. İçerisinden az lignin çıkarılan kâğıtlar, çok lignin çıkarılan kâğıtlara göre daha serttir. Kâğıtların lif yapısının kâğıt özelliklerine etkisi Çizelge 2.1’de verilmiştir.

Çizelge 2.1. Kâğıdın lif yapısının kâğıt özelliklerine etkisi [23]

	ÖZELLİK	LİF UZADIKÇA	LİF KISALDIKÇA
1	Patlama dayanımı	Artar	Azalır
2	Katlama Sayısı	Artar	Azalır
3	Oluşum-Yapı	Daha sert-kaba	Daha az sert-kaba
4	Baskı Kalitesi	Daha kötüleşir	Daha iyileşir
5	Yüzey Pürüzlülüğü	Azalır	Artar
6	Yüzey Yumuşaklığı	Azalır	Artar
7	Yırtılma Dayanımı	Artar	Azalır
8	Çekme (Uzama- kopma) Dayanımı	Artar	Azalır

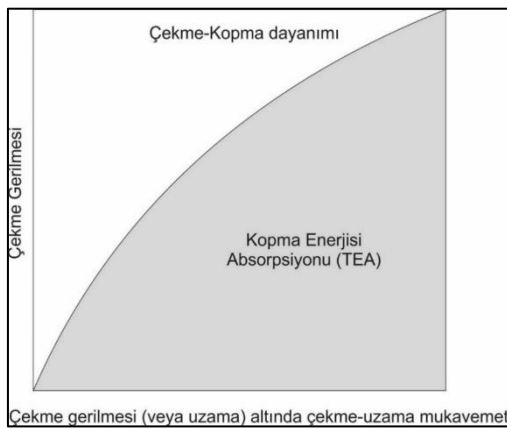
Çekme-kopma dayanımı; lif mukavemeti, lif uzunluğu ve bağlanma gibi faktörlerden elde edilen mukavemeti gösterir ve kâğıdın en temel mekanik özelliklerinin başında geldiği kabul edilir. Kâğıdın kopmadan dayanabileceği maksimum sınırı temsil eder ve hem kâğıt üreticileri hem de baskı uygulayıcıları için önemlidir. Paketleme kâğıtları, çanta vb. çoğu ambalaj uygulamasında bu özellik kâğıtların sağlamlığına ve uzun süre kullanımına etki

etmektedir. Kâğıt veya karton bir çekme etkisine maruz kaldığı zaman uzar ya da esner. Uzama test sırasında kâğıdın kopmadan önce ulaştığı maksimum esneme olarak tanımlanmaktadır. Bütün kâğıtlar su yönünde daha yüksek uzama dayanımı gösterirken, su yönüne ters yönde daha düşük direnç gösterirler [23]. Çekme direnci testi TAPPI T 494 standardı kullanılarak uygulanabilir. Bu test ile kâğıdın çekme mukavemeti, esneme, gerilme enerjisi emilimi gibi özellikleri ölçülür. Çekme testi işleminin şematik hali Şekil 2.4'te verilmiştir. Test, sabit uzatma aparatı kullanılarak uygulanır.



Şekil 2.4. Çekme direnci testi

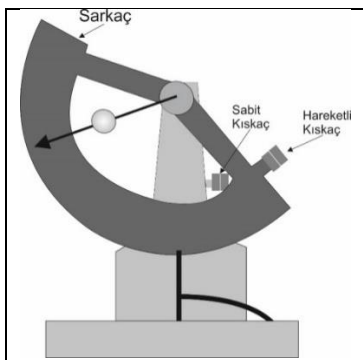
Şekil 2.5'te çekme dayanımı eğrisi görülmektedir. Kopma enerjisi absorpsiyonu; çanta, taşıyıcı, plastik şişe etiketleri, taşıyıcı gibi ambalajlarda kullanılan kâğıtların sağlamlığı için önemli bir indeks olarak görülmektedir.



Şekil 2.5. Çekme-kopma dayanımı eğrisi [23]

Yırtılma direnci, bir yırtılma işlemini bir kâğıt tabakası boyunca ilerletmek için gerekli kuvvettir. Başka bir deyişle, kâğıdın yırtılması için gerekli olan kuvveti ifade etmektedir. Bu test, kâğıt liflerinin genel doğasını ve dövülme miktarını ifade ettiği için uzun süre kâğıt üretim fabrikalarında bir kontrol testi olarak kullanılmıştır. Kâğıt ve kartonun yırtılma özellikleri kullanım ve işleme esnasında sürece büyük oranda etki ettiği için çok önemlidir. Bu test; ambalaj sanayisi, paketlenme işlemlerinin yanı sıra kitap, dergi ve çanta gibi ürünler için ön plana çıkmaktadır [5].

“Elmendorf” yöntemi, en yaygın kullanılan kâğıt yırtılma test yöntemidir. Bu test için en bilinen test aracı ise Elmendorf test cihazıdır. Cihaz bir sarkacın hareketi boyunca kaybettiği potansiyel enerjiyi kullanarak kâğıdın belli bir mesafeden yırtılması için gereken gücü hesaplar. Ortalama yırtılma kuvvetine dönüştürmek için enerji, kuvvetin uygulandığı toplam mesafeye bölünür. Bu bölme işlemi, elektronik olarak dijital okuma cihazlarında gerçekleştirilebilir. Cihaz ölçeği belli numune sayısı girilerek kalibre edildiğinden yırtılma test işlemi birden fazla numune ile gerçekleştirilebilir ve cihaz hareketle azalan potansiyel enerjiyi numune sayısına bölerek tek numunenin yırtılma direncini ortaya koyar. Yırtılma dayanımı kâğıt türü ve özelliklerine göre farklılık göstermektedir. Temizlik kâğıtları çok düşük bir yırtılma direncine sahipken, karton ve mukavvalar çok daha yüksek yırtılma dayanımı sergilemektedir. Bu farklı değerlerin testi ve tespiti TAPPI T 414 Elmendorf (Şekil 2.6) testi ile de yapılmaktadır [24].

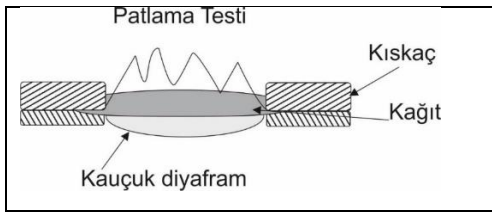


Şekil 2.6. Yırtılma testi (Elmendorf)

Yırtılma direnci testi, esasen kombine çalışmayı, istenen doğrultuda liflerin kırılmasını ölçer. Test sonuçları; lif kalitesi ve lif bağlanma kombinasyonu ile doğrudan ilişkilidir. Lif-bağlanma mukavemeti, genellikle lif-kırılma dayanımından daha düşüktür, bu yüzden birçok durumda, yırtık kenarı boyunca çıkıntı yapan bireysel lifler görülebilir. Yırtılma mukavemeti

esasen lif uzunluğuna bağlıdır. Çünkü uzun lifler daha fazla bağ kuracak ve daha güçlü bir yapı ortaya çıkacaktır. Lif yapısı ise büyük ölçüde kâğıt hamuru tipine ve kullanılan odun türüne bağlıdır [5,25].

Patlama direnci, kâğıdın patlayarak yırtılması için gereken basınç miktarı olarak tanımlanabilir. Kâğıdın ambalaj olarak kullanılmasında önemli olan en temel özelliklerinden birisidir [15]. Patlama testinin uygulanmasında TAPPI T 403 standardı olarak kullanılır. Bu standart, patlama mukavemetini; malzemenin patlayarak kopması için gereken maksimum hidrostatik basınç olarak tanımlar. Patlama noktasına kadar okunan maksimum basınç, patlama gücü olarak kaydedilir [26]. Şekil 2.7’de patlama dayanımı testinin uygulanması görülmektedir.



Şekil 2.7. Patlama testi

Eğilme-katlanma direnci; kâğıt ve karton malzemelerin katlama kuvvetine karşı koyma dayanımı olarak tanımlanabilir. Ambalaj, kitap, afiş, dosya gibi ürünlerin üretimi ve kullanımında katlanma direnci çok önemli bir etkiye sahiptir. Kalınlık ve katlanma direnci büyük oranda birbirleriyle ilişkilidir. Ayrıca nem ve yüzey uygulamaları da bu özellik için önemli bir etkiye sahiptir [5].

Birincil ambalaj olmanın yanında, diğer ambalajların da taşınma, paketlenme ve saklanması için kullanılan kâğıt esaslı ambalajlar olarak; doldurulduktan sonra, istiflenirken, taşınırken, depolanırken veya marketlerde raflarda beklerken deforme olmaması ve üzerine gelecek ağırlığı taşıyabilmesi gereklidir. Ambalaj özellikle taşıma ve depolama işlemlerinde kullanılmayacaksa bazen zayıf katlanma direncine de ihtiyaç duyulmaktadır. Yüzeyi kare, dikdörtgen vb. olmayan ambalajlarda kullanılan etiket gibi ambalajların katlanma direncinin yüksek olmaması istenir. Katlanma direnci Gurley, Taber ve Clark gibi değişik metotlarla belirlenebilmektedir [27]. Kâğıdın eğilme-katlanma özelliklerine etki eden birçok özelliği mevcuttur. Temel faktörler olarak; kalınlık, kâğıt hamurunun Young modülü, nem, yüzey

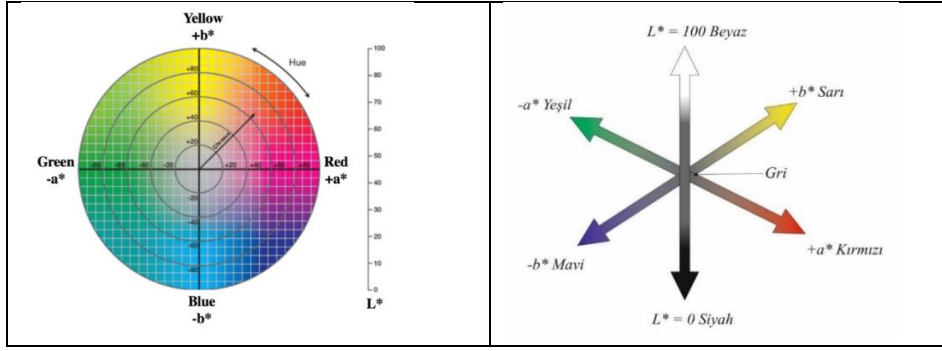
özellikleri, kurutma özellikleri sıralanabilir. İkincil faktörler olarak ise yoğunluk, gramaj, lif bağları ve lif (su) yönü sayılabilir [5,15].

2.2.3. Kâğıdın optik özellikleri

Kâğıdın üzerine yazma ve baskıyı içeren bütün uygulamalarda optik özellikler elde edilecek ürün kalitesine etki etmektedir. Kâğıt esaslı malzemelerin optik özellikleri üretim esnasında uygulanan süreç ve kimyasallar doğrultusunda şekillenmektedir. Malzeme seçimini ve işleme koşullarını optimize etmek için optik parametrelerin bilinmesi, izlenmesi ve elde edilen sonuçların kaydedilmesi gerekir. Kâğıdın optik özelliklerinin test edilmesindeki amaç kâğıdın son kullanımda istenen sonuç için uygun olup olmadığıdır. Kâğıdın optik özellikleri arasında; renk, beyazlık, parlaklık, sarılık, L^* , a^* , b^* değerleri, opazite ve transparanlık gibi özellikler sıralanabilir.

Renk; lifin ağartılmış veya ağartılmamış olmasına bağlı olarak genellikle beyaz veya kahverengidir. Dış yüzey ve bazen de iç yüzey pigment kaplı olabilmektedir. Farklı renkler mümkün olsa da kaplamalar genellikle beyazdır. Kaplanmamış ürünlerde üretim aşamasında ilave edilen boyaların kullanılmasıyla başka renkler de elde edilebilir. Mürekkeplenmemiş geri dönüştürülmüş karışık lifler, gri bir renge sahiptir [2,5].

L^* , a^* , b^* *değerleri*; CIELAB renk skalası 3 boyutlu bir koordinat sisteminde L^* , a^* , b^* değerlerini göstermektedir. L^* değeri; yansıtılan ışık miktarı doğrultusunda, aydınlık veya siyahtan beyaza geçiş durumunu, a^* değeri; pozitif olması durumunda kırmızı, negatif olması durumunda ise yeşil rengin baskın olduğunu, b^* değeri; pozitifken sarı, negatif olduğunda ise mavi rengin ağırlıkta olduğunu göstermektedir. Bu değerlerin ve koordinatların kesişim noktası gri rengi tanımlamaktadır [28]. Şekil 2.8’de L^* , a^* , b^* değerleri için koordinat sistemi ve buna bağlı olarak renk dağılımları verilmiştir.



Şekil 2.8. L^* , a^* , b^* değerleri için koordinat sistemi [29,30]

Kâğıdın beyazlığı; 457 nm dalga boyunda mavi ışık altında yansıttığı ışık miktarıdır. Çoğu beyaz kâğıtların beyazlık oranları %50 ile %90 arasındadır. Beyazlık testi ilk olarak kâğıdın sarılıktan kurtulma oranını anlamak için geliştirilmiştir. Beyazlığa etki eden faktörler olarak üretimde kullanılan boya ve renkli pigmentler, dolgu maddeleri, kâğıt hamuru beyazlığı ve su izleri olarak belirtilmiştir. TAPPI T 452, beyazlık testlerinde kullanılan standartlardan biridir [5,31].

Parlaklık; kâğıt yüzeyinin verilen ışığı aynı şekilde yansıtma özelliği olarak tanımlanabilir. Baskı işlerinde yüksek kalite elde etmek için parlak ve yumuşak kâğıtlar daha çok talep edilir. *Sarılık* ise kâğıt yüzeyinden yansıyan sarı rengin yüzdesi olarak tanımlanmaktadır. TAPPI T 452 parlaklık özelliğinin testi için kullanılabilecek bir standarttır [5,31].

Opaklık veya transparanlık; kâğıdın ışık geçirgenliğidir ve son kullanımı açısından önemlidir. Kâğıdın opazitesine etki eden faktörler ağırlığı, dolgu maddeleri, boyar maddeler, dövme işlemi ve lifler olarak sıralanabilir. TAPPI T 425 opaklık için kullanılan bir standarttır [5,32].

2.2.4. Kâğıt ve kartonun basılabilirlik özellikleri

Basılabilirlik özellikleri, nihai ürünün baskı kalitesine etki eden özellikler olarak tanımlanabilir. Bu özellikler, baskı altı malzemesinin, baskı makinesinde sorunsuz çalışarak baskı sırasında ve sonrasındaki süreçte optimum bir görüntü verebilmesini sağlar. Bu alandaki eksiklikler veya kusurlar, baskı kalitesinde bozulmalar biçiminde ortaya çıkar [33]. Ancak basılabilirlik, baskı görüntüsü üzerine etki eden tek etken değildir. Baskı kalitesi temel olarak kâğıt ve mürekkep ilişkilerine bağlıdır [34].

Basılabilirlik, kâğıdın baskı kalitesiyle ilgili parametredir ve baskı simülasyonu ile baskı analizleri (baskı alanı dışına renk yayılması, nokta kazancı vb.) şeklinde incelenebilir. Görüntüyü oluşturan noktalar net ve keskin olmalı, renkli baskılarda kayma olmamalıdır. Baskıda kullanılan baskı altı malzemesi, mürekkep, katkı maddeleri gibi malzemelerin özelliklerini bilmek, takip etmek kaliteli baskı elde etmek ve sürdürebilmek için gereklidir. Basılabilirlik temel olarak yüzey özellikleri (yüzey kaplama bileşimi) ve kartonu oluşturan liflerin özellikleri ile belirlenir. Her baskı tekniği farklı süreçler içerdiği için farklı yüzey düzgünlüğü, yumuşaklık ve sıvı-malzeme ilişkisi gerektirir [33].

2.2.5. Kâğıt ve kartonun bariyer özellikleri

Kâğıdın bariyer özelliğinden sıvı ve gaz geçirgenliği olup olmadığı anlaşılmalıdır. Kâğıdın dirençli olması bir maddenin geçişini yavaşlatması veya azaltması anlamına gelirken bariyer özelliğinin olması bir maddenin geçişini neredeyse tamamen durdurmasıdır.

Kâğıt ve karton; gözenekli ortamlar ve katı matrisler boyunca dağılmış küçük açık alanlar, boşluklar içerir. Hacimli kâğıtlarda hava geçirgenliği %60 ile %70 iken yoğun kâğıtlarda bu oran %15 ile %35 arasındadır. Sıvıların ve gazların bu gözeneklerden absorpsiyonu ve adsorpsiyonu, bariyer özelliklerine ve tabakanın nihai mukavemetine bağlıdır. Bu gözenekler; boşluk-hava boşlukları, lifler arası boşluklar ve gözenekler veya kanallardan oluşur [35].

Kâğıdın gözenek büyüklüğü temelde önemli bir özellik olmasına rağmen üretim laboratuvarları dışında dikkate alınmamaktadır. Hava geçirgenliği daha fazla dikkate alınır. Ancak hava geçirgenliği de kâğıdın gözeneklerinin; sayısı, büyüklüğü, şekli ve kâğıt yüzeyindeki dağılımına bağlıdır [35]. Gözeneklilik ile hava geçirgenliği birbirinden farklı durumları açıklar. Gözeneklilik kâğıdın yüzeyinin en önemli geometrik özelliği iken geçirgenlik ise gözenekli bir yüzeyin en önemli fiziksel özelliğidir. Aynı gözeneklilik değerine sahip kâğıtlardan küçük gözenekleri olan büyük gözenekleri olan kâğıda göre çok farklı hava geçirgenliği özelliği sergileyebilir [5,35].

Bariyer özelliği, kullanıldıkları alanlar itibarıyla kâğıt ve karton için önemli bir özelliktir. En göze çarpan bariyer özellikleri; nem, yağ, ısı, su, hava, koku ve oksijene direncidir. Fakat bütün bu özelliklerin tek bir kâğıtta bulunması mümkün değildir. İstenen her özellik için

ekstra işlemler uygulanması gerekmektedir [35]. Kâğıdın bariyer özellikleri kullanım amacına ve alanına bağlı olarak değişmektedir. Hava geçirgenliği bir kâğıdın birçok özelliğiyle doğru veya ters orantılıdır. Bu özellik çekme-uzama, patlama, katlanma gibi özelliklerle ters orantılıyken opazite ile doğru orantılıdır. Hava geçirgenliği bir kâğıdın sıvılara karşı nasıl davranacağını da etkiler. Bu sayede kâğıtta kuşeleme işleminde veya baskı esnasında ne kadar mürekkep emilimi olacağı tahmin edilebilir. Kâğıdın bariyer özelliğine de etki eden bu gözenekli yapı kâğıdın dayanım ve yüzey özellikleriyle doğrudan ilişkilidir ve bu özellikleri de etkiler. Ayrıca kâğıdın baskı, doyma ve kuşeleme işlemlerinde ne kadar sıvıyı kabul edeceğini etkilemektedir [5].

Ambalaj malzemesinin paketlenecek malzemeye göre ısk, nem, su buharı ve gaz bariyerleri bakımından farklı ihtiyaçları karşılaması gerekir [36]. Yiyeceklerin çevre, gaz ve buhar değişiminden korunması; paketlerin bütünlüğüne (contaları ve kapakları dâhil) ve paketleme malzemelerinin kendi geçirgenliğine bağlıdır [37]. Paketlenmiş ürünü en iyi şekilde korumak, renk veya tat sapmasını önlemek, mikroorganizma oluşumu, besinlerin zarar görmesi vb. olumsuz durumları engellemek için uygun oksijen ve karbondioksit, paketleme atmosferi ve solunum hızı dikkate alınmalıdır. Özellikle oksijen ve karbondioksit gibi gazların ve buharların (su ve aromalar) geçirgenliği önemli bir ambalajlama problemidir ve üreticiler bunu çözmek için çeşitli teknolojiler kullanmaktadır. Gıda ambalajı uygulamalarında, yüksek oksijen ve su buharı bariyerleri, ürünlerin tüm yaşam döngüleri boyunca kalitesini korumak için ön koşullardır [36,38].

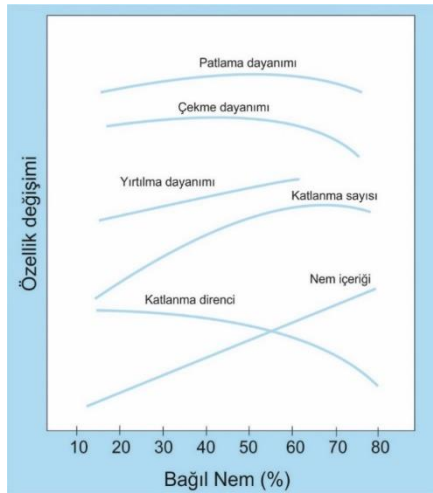
Kuşe kaplanmış kartonlar daha az geçirgendir. Üretim aşamasında kullanılan dolgu maddeleri kâğıt ve kartonları daha az geçirgen yapar. Kâğıdın üretimde fazla dövülmesi, liflerin iyice karışması ve yoğun hale gelmesi gözeneksiz bir kâğıt üretimine destek olacaktır. Geçirgenliği azaltacak diğer işlemler; yüzey tutkallama, kuşe malzemeleri, ıslak baskı ve kalenderleme işlemleridir [23,35].

Su buharı, kâğıdın fiziksel yapısının bozulmasına, mekanik özelliklerinin zayıflamasına ve ambalajlanan ürünün de bozulmasına sebep olabildiğinden ambalaj kalitesi ve halk sağlığı bakımından önemli bir bariyer özelliğidir. Yeryüzündeki farklı iklim koşulları nedeniyle ambalaj içerisindeki ürünlerin farklı nem ve sıcaklık koşulları ile karşılaşmaları kaçınılmazdır. İklim özelliklerine bağlı olarak ambalaj, gittiği ülkede, bölgede nemli ortamlarda bulunur veya saklanırsa dayanıklılık özellikleri zayıflayacak ve içerisindeki

ürünün zarar görmesine mâni olamayacaktır. Bu durumda üretici firma için hem ekonomik hem de saygınlık anlamında kayıplar söz konusu olacaktır. Kâğıdın sıvı emme oranına etki eden faktörler şu şekilde sıralanabilir [5]:

- Kâğıdın gözenekli yapısı
- Kâğıdın sıvılarla temas açısı
- Islatma zamanı
- Lif şişmesi
- Difüzyon.

Kâğıdın nem içeriği, taşıdığı nem miktarını ifade eder ve sahip olduğu lif, mineral yapısına bağlı olarak değişir. Higroskopik (suyu seven yapıda) olan kâğıtların lifleri su moleküllerine güçlü bir reaksiyon gösterir. Lifler su emdiği zaman büyür, su kaybettiği zaman küçülürler. Kâğıt lifleri suyu emerek 15-20 kat uzamaya elverişlidir ve bu durum kâğıdın ebadını da değiştirir. Bu sebeple kâğıt su yönünden ziyade su yönüne ters yönde şişerek uzar. Kâğıt boyutundaki bu değişim kâğıdın tipi, içeriği ve öğütme işleminin uzunluğuna bağlıdır. Baskı kâğıtları bu değişikliği en az gösterecek şekilde hazırlanırlar [5,23]. Kâğıdın su moleküllerini emmesi, liflerin şişmesinden ziyade liflerin esnekliğini ve lifleri arasındaki bağların zayıflamasını etkiler ki bu durum kâğıdın birçok mekanik özelliği için oldukça önemlidir [5]. Bağıl nem, atmosferdeki buhar miktarının verilen sıcaklıkta içerebileceği en büyük miktara oranıdır. Şekil 2.9’da kâğıdın mekanik özelliklerinin ortamda değişen bağıl nem ile nasıl değiştiği gösterilmiştir.



Şekil 2.9. Artan bağıl nem ile kâğıt özelliklerindeki değişim [23]

Şekil 2.9’da nem içeriğinin artmasının; katlanma sayısı ve yırtılma direnci özelliklerine önemli derecede olumlu etki yaptığı gözlenirken, patlama direnci, çekme direnci ve katlanma direncine olumsuz yönde etkidiği açık olarak görülmektedir. Kâğıt girdiği yeni ortamda nem durumuna göre su emmeye devam eder veya su verir. Kâğıdın ne kadar su emdiği ne kadar su verdiği doyum noktası ise belirtilen sıcaklık ve nem değeri için “denge” (equilibrium) noktası olarak tanımlanır [5].

2.3. Kâğıt ve Karton Ambalajlarda Sağlık

Ambalajın insan sağlığına etkisi; raf ömrü, dayanımı, baskı kalitesi gibi özelliklerinden daha önemli ve daha detaylı incelenmesi gereken bir alan olarak gözükmemektedir. Kâğıt ve karton ambalajda sağlık denince akla ilk olarak bu malzemelerin içerdikleri veya taşıdıkları insan sağlığına zararlı kimyasal maddeler ve maya, küf, bakteri gibi mikroorganizmalardan kaynaklanan hijyen problemleri gelmektedir. Bu zararlı madde veya mikroorganizmalar ambalaj tarafından taşınmakta, gıdaya bulaştırılmakta veya dış kaynaklardan ambalaja bulaşarak tüketici sağlığını tehdit etmektedir.

Gıda ile temas eden malzemeler; yiyecek ve içeceklerin üretimi, işlenmesi, paketlenmesi, nakliyesi, depolanması, hazırlanması ve sunumu boyunca rutin olarak yer alan malzemelerdir [39]. Bunlarla gıda arasındaki etkileşimler kalite ve/veya gıda güvenliği açısından zararlı olabilmektedir [40]. Kâğıt ve karton ambalajların özellikle gıdayla teması durumunda yaşanabilecek problemler bu ambalajların üretim süreçlerinin takip edilmesi ve düzenli denetimiyle engellenmelidir. Yapılan araştırmalar ve çıkarılan yönetmeliklerle tüketici sağlığı korunmaya çalışılmaktadır. Fakat özellikle kâğıt ambalajlar için hazırlanmış küresel anlamda geçerli bir yönetmelik henüz mevcut değildir.

Avrupa Konseyinin Aralık 2002’de yayınladığı tavsiye niteliğinde olan bir çalışma (Resolution AP (2002) 1) mevcuttur. Burada kâğıt ve karton ambalajların bileşenlerinin gıdaya, insan sağlığını tehlikeye sokabilecek veya kabul edilemez biçimde tat, koku, renk ve görünüş bakımından bozulmaya neden olabilecek miktarlarda transfer edilmemesi gerektiği belirtilir. Ayrıca mikrobiyolojik kalite güvence altına alınmalı, antimikrobiyal maddeler yayılmamalı ve kadmiyum, kurşun ve cıva ile pentaklorofenol için bulaşma belirlenmiş olan spesifik limitler dahilinde olmalıdır [41].

Avrupa Komisyonu tarafından hazırlanan Çerçeve Yönetmeliği No: 1935/2004 gıda ile temas edecek bütün malzemeler göz önünde bulundurularak hazırlanmıştır. Bu yönetmelik AB ülkelerinde kabul edilmiştir. Avrupa Komisyonu 1935/2004 (EC) sayılı yönetmelikte, plastik, kâğıt ve karton, cam, aynı zamanda ürün bitiminde kullanılan baskı mürekkepleri, kaplamaları ve yapıştırıcıları içeren toplamda 17 adet gıda ile temas eden ürün grubunu listelemektedir. Çizelge 2.2’de bu yönetmeliğin limitler ve sınırlamalar getirdiği gıda ile temas edecek malzeme ve ürünler görülmektedir [42].

Çizelge 2.2. AB çerçeve yönetmeliğinin içerdiği malzeme ve ürünler

Aktif ve akıllı malzemeler	Plastikler	Kâğıt ve karton	Seramik
Rejenere selüloz	Cam	Kauçuklar	Tekstiller
Yapıştırıcılar	Reçineler	Baskı mürekkepleri	Cilalar ve kaplamalar
Mantar-Tıpa	Metaller ve alaşım	Silikonlar	Mumlar
Ahşap			

Çizelge 2.2’de verilen maddelerden sadece 4 tanesi için daha detaylı ve özel bir düzenleme getirilmiştir. Bunlar plastikler, rejenere selülozlar, seramiklerle aktif ve akıllı malzemelerdir. Yönetmelik (EC) 1935/2004’ün uygulanması iki temel prensibe dayandırılmıştır. Bunlardan ilki “İyi Üretim Uygulamaları” (AB Komisyonu Yönetmelik No: 2023/2006)’dır. Bu prensip üretimin tüm yönlerini kapsamaktadır. İkincisi ise kullanılan reklam, ambalaj veya etiketlerin tüketiciyi yanlış yönlendirecek bir biçimde olmamasıdır [43]. Gıda ile temas eden malzemelerin üretimi için birtakım sınırlamalar getirilmiştir. Buna göre;

- Gıda ile temas eden malzemeler insan sağlığını tehlikeye atmamalı,
- Gıdayla temas eden malzemeler, gıda bileşimini kabul edilmeyecek düzeyde değiştirmemeli,
- Gıdayla temas eden malzemeler, gıdanın tadını, kokusunu veya yapısını değiştirmemeli,
- Gıda ile temas eden malzemeler, iyi üretim uygulamalarına uygun olarak üretilmelidir [44].

Türkiye’de uyum yasaları çerçevesinde Türk Gıda Kodeksi tarafından 29.12.2011 (Sayı: 28157) tarihinde resmî gazetede yayınlanan yönetmelikte gıda ile temas edecek ürünlerin özellikleri ve üretim koşulları belirlenmiştir. Bu yönetmelik güncellemelerle değiştirilerek son halini almıştır. Yönetmeliğe göre; geri dönüştürülmüş kâğıtların gıda ile temas etmemesi, boyar madde transferinin olmaması ve ürünlerin üretiminde uyulması gereken

limit ve sınırlılıklar bildirilmiştir. Türkiye’de kâğıt ve karton ambalajlar için getirilen limit ve sınırlamalar Çizelge 2.3’te verilmiştir [45].

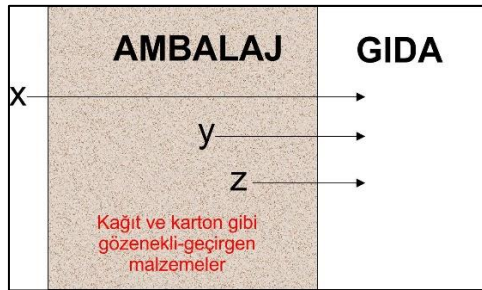
Çizelge 2.3. Gıda ile temas eden kâğıt ve karton ambalajların bileşiminde bulunabilecek bazı maddelere ilişkin limit ve kısıtlamalar [45]

	Madde	Maks. Limit		Madde	Maks. Limit
1	Arsenik	2 mg/kg	5	Kurşun	0,003 mg/dm ²
2	Klorür	%2	6	Kadmiyum	0,003 mg/dm ²
3	Poliklorbifenil	2 mg/kg	7	Cıva	0,003 mg/dm ²
4	Formaldehit	15 mg/kg	8	Pentaklorofenol (Saflık kriteri)	0,15 mg/kg

Geri dönüşümden gelen zararlı maddeler tamamen temizlenemediği için geri dönüştürülen kâğıtlardan üretilen ambalajların gıda ile birebir temas etmesi büyük problemlere yol açabilecek niteliktedir. Migrasyon bakımından geri dönüşümlü kâğıtlar en büyük potansiyel tehlike kaynağı olarak görülmektedir [46]. Gıda ambalajı üreticilerinin migrasyon ile ilgili düzenlemeleri takip etme ve ürettikleri ürünlerin toplam ve spesifik migrasyon sınırlarını aşmadığını ortaya koyma, takip etme sorumluluğu vardır [47]. Bu sebeple geri dönüştürülen kâğıtların izledikleri rota ve kullanım alanları hayat döngüleri boyunca takip edilmelidir.

2.3.1. Kâğıt ve karton ambalajda migrasyon

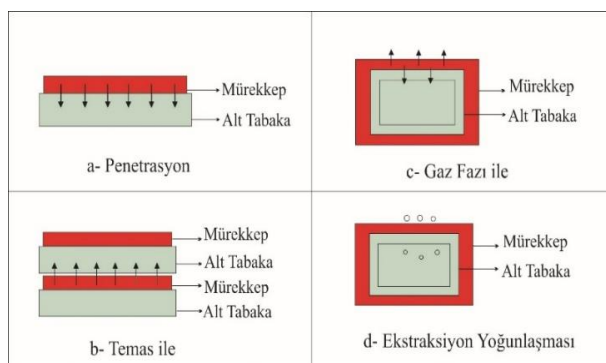
Migrasyon terimi, bir gıda ambalaj malzemesinden ürüne taşınan-göç eden kütle transferini tanımlamak için kullanılmaktadır. Kimyasal migrasyon; ambalaj sektöründe en büyük sağlık problemi olarak görülmektedir [48]. Kimyasal maddelerin göçü hem kinetik hem de termodinamik kontrole tabi tutulan bir difüzyon işlemi olup “Fick” yasasının getirdiği difüzyon matematiği ile açıklanabilir. Migrasyonu tetikleyen en önemli etken, malzemenin kimyasal konsantrasyonudur. Diğer etkenler; temas yüzeyi, süresi ve koşullarıdır. Ambalajın gıda ile etkileşime girmesi durumunda migrasyon daha hızlı ve yoğun bir hale gelir. İnert (kimyasal olarak aktif olmayan) malzemelerde ise bu durum tam tersi olup düşük migrasyon özellikleri gösterir. Kâğıt ve karton gibi gözenekli malzemeler büyük hava boşluklu veya kanallı, heterojen, açık bir lif ağına sahiptir. Bu gibi malzemelerde özellikle düşük moleküler ağırlıklı maddeler bir bariyer olmaması durumunda, Şekil 2.10’da görüldüğü gibi ambalajın yapısından veya dışarıdan gelen herhangi bir madde oldukça hızlı bir şekilde gıdaya göç edebilir [49].



Şekil 2.10. Kâğıt ve karton gibi gözenekli malzemelerde geçirgenlik [48]

Gıda tipine bağlı olarak düşük, uçucu-buharlaştırıcı ve sızma migrasyon tiplerinden söz edilebilir. Büyük molekül yapısı sebebiyle düşük migrasyon tipinde yok denecek kadar az migrasyon gerçekleşir. Daha çok kuru gıdalarda karşılaşılan uçucu migrasyonda; gıda ile temas olmaksızın migrasyon gerçekleşebilir. Temas olması durumu da migrasyona etkileyecektir. Bu tip migrasyon, difüzyon, desorpsiyon (ürün yüzeyinden ayrılma) ve ürün yüzeyine tutunma olarak üç aşamada gerçekleşir. Sızma ile migrasyon daha çok sıvı ve kuru nemli gıdalarda karşılaşılan; migrant difüzyonu, çözünme-dağılma ve gıdaya difüzyon aşamalarıyla gerçekleşir [50].

Migrasyon kaynakları incelendiğinde; ambalaj malzemesi, mürekkep, saklama koşulları ve uygulama hataları gibi birçok sebep görülmektedir. Migrasyon testleri istenmeyen bileşenlerin seviyesini, gıda maddesi ambalajından kontrol ederek gıda güvenliğini sağlamak ve tüketici sağlığını korumak için gerçekleştirilir [51]. Şekil 2.11’de mürekkep örneği ele alınarak diğer materyallerden gerçekleşmesi olası migrasyon tipleri gösterilmiştir.



Şekil 2.11. Migrasyon tipleri [52]

Penetrasyon (Şekil 2.11a), basılı yüzeyden alt tabaka olarak kullanılan materyalin diğer tarafına madde geçişidir. *Temas* (Şekil 2.11b), baskı işleminden sonra kurutma için yapılan

istif aşamasında ambalajın mürekkepli yüzeyinden diğer ambalajın alt tabakasına gerçekleşen madde alışverişidir. *Gaz fazında migrasyon* (Şekil 2.11c), gıda ve ambalaj arasında veya ambalaj tabakaları arasındaki hava boşluklarında bulunan maddelerin göçü olayıdır. *Ekstraksiyon yoğunlaşması* (Şekil 2.11d), sterilizasyon ve pişirme işlemleri sırasında önemli bileşenlerin ekstraksiyonunun yoğunlaşması şeklinde gerçekleşen migrasyondur [52]. Temas süresi, artan temas sıcaklığı, ambalaj malzemesindeki yüksek kimyasal seviyesi, temas yüzey alanı ve temas ettikleri yüzeylerle yüksek etkileşime sahip agresif gıda maddeleri migrasyonu artırır. Ambalaj malzemesinde daha yüksek moleküler ağırlıklı maddeler, sadece kuru veya dolaylı temas, aktif olmayan inert ambalaj malzemeleri, bir bariyer tabakasının varlığı ise migrasyonu azaltmaktadır.

Migrasyon testleri, son kullanıcının gıda ambalajı bileşenlerine maruz kalma miktarını tahmin etmekte kullanılır. Maruz kalma, tahmini günlük alım miktarını belirlemek üzere hesaplanır. Her bir migrant için toksikologlar tarafından kabul edilebilir bir günlük alım miktarı hesaplanmıştır. Maruz kalma miktarı, bu kabul edilebilir günlük alım oranlarıyla karşılaştırılır ve ambalaj içerisindeki gıda ürününe bağlı olarak gıda benzerleri (sulu, asidik, alkolik ve yağlı gıda benzerleri) veya gerçek gıdalarla yapılan testlerle belirlenir [53]. Günlük maruz kalma limitleri; 60 kg ağırlığa sahip bir insanın günlük aldığı besinin 1 kg olduğu varsayılarak hesaplanmıştır. 1 kg gıdanın kaplayacağı alan 6 dm^2 ve günlük toplam migrasyon limiti olarak $60 \text{ mg/kg}=60 \text{ ppm}$ olarak belirlenmiştir (plastik ambalajlar için) bu da 10 dm^2 ye eşittir [54].

Migrasyon testlerinde maddelerin gıdaya göçü toplam migrasyon ve spesifik migrasyon olmak üzere iki farklı şekilde değerlendirilir. Toplam migrasyon; gıda içeriğindeki bütün maddelerden kaynaklı toplam limiti, spesifik migrasyon ise belli bir gıda içeriği madde için belirlenen özel limiti tanımlar [55]. Gıda güvenliği sorunları arasında; doğal toksinler, işleminden geçirilmiş toksinler, gıda alerjenleri, kurşun, arsenik, cıva, kadmiyum gibi ağır metaller, benzen, perklorat gibi endüstriyel kimyasallar, ambalaj malzemelerinden kaynaklanan kirletici maddeler ve gıdalardaki doğal olmayan melamin gibi migrantlar araştırmacılar ve ilgili kuruluşların dikkatini çekmektedir [56].

Basılı kâğıt ve karton, gıda ile temas eden ve plastik olmayan materyallerin büyük bir bölümünü kapsamaktadır. Özellikle gıda paketleme işlemleri için bu malzemeler sıklıkla kullanılmaktadır. Gıda maddelerinin %90'ı basılı ambalajda satılmasına rağmen AB

genelinde mürekkepler için geçerli bir yönetmelik henüz yoktur [57,58]. Basılı materyallerin gelişmiş teknoloji ile yüksek baskı kalitesinde üretilmesi amacıyla kullanılan UV baskı mürekkeplerinde kullanılan foto başlatıcılar (benzophenone vb.) [59,60] mürekkep kaynaklı problemlere örnektir. Geri dönüşümlü kâğıtlarda mürekkep mineral yağlarının gıdalara bulaşması [61] mürekkep ve malzeme kaynaklı sağlık problemleri arasındadır. UV mürekkeplerin konvansiyonel mürekkeplerden daha güvenli olduğu düşünülse de bu mürekkeplerden de migrasyon gerçekleşmektedir [57]. Çizelge 2.4'te muhtemel migrasyon sebepleri ve potansiyel migrasyon kaynakları görülmektedir.

Çizelge 2.4. Potansiyel migrasyon kaynakları [57]

Süreç Kaynaklı	Çevre Kaynaklı	Materyal Kaynaklı	Mürekkep ve Kaplamalar
Operasyonlar	İklim	Ham Kâğıt	Konvansiyonel Mürekkepler
Deterjanlar	Depolama	Kaplanmış Kâğıt	UV Başlatıcılar
Bulaşmalar	İşleme-Aritma	Depolama	Kaplama Maddeleri

2.3.2. Ağır metal migrasyonu ve etkileri

Metaller, doğada en fazla bulunan kimyasal element grubudur ve bütün gıdalarda bulunurlar. Bunların bir grubuna belirli toleranslar içerisinde beslenmede ihtiyaç duyulur. Fakat cıva, kurşun, kadmiyum ve arsenik gibi metaller kirletici-migrant madde olarak gıdalarda ve diğer ürünlerde bulunabilir. Bu maddeler biyoakümülyasyon (organik maddelerde zararlı maddelerin birikmesi) dâhil olmak üzere farklı faktörler nedeniyle insan sağlığı için ciddi riskler oluşturur [62].

Genel olarak 5 g/cm³'ten fazla yoğunluğa sahip olan metaller ağır metaller olarak tanımlanmaktadır. Ağır metallerden kaynaklanan insan sağlığına yönelik en önemli tehditler kurşun, kadmiyum, cıva ve arseniğe maruz kalınmasıyla ilişkilidir. Ağır metallere maruz kalma tanımındaki temel durum bu metallerle temastır. Toksik madde ile hava yoluyla, dokunma veya gıdalar gibi farklı şekillerde temas olmalıdır. Maruz kalma durumu metal konsantrasyonu ve zamanın bir fonksiyonu olarak tanımlanır. Ağır metallerin sağlık açısından birçok olumsuz etkisi olduğu uzun zamandır bilinmektedir [63].

AB komisyonu Direktif 94/62'de ambalaj malzemelerinin içerdikleri Pb, Cd, Hg ve Cr ağır metallerinin toplam miktarlarının ağırlıkça 100 mg/kg'ı geçmemesi gerektiği belirtilmiştir

[64]. Kâğıt esaslı malzemelerin ağır metal içermesine sebep olabilecek durumlar şunlardır [8,65,66]:

- Kâğıt ve karton üretim hattındaki makinelerden kaynaklanan korozyon,
- Kâğıt yüzey özelliklerini geliştirmek üzere kullanılan dolgu ve kaplama maddeleri,
- Ambalaj üretiminde kullanılan pigment, kimyasal ve boyar maddeler,
- Geri dönüştürülmüş kâğıtlardan gelen kirletici maddeler.

Kanserojen, mutajenik, toksik veya çok toksik olarak sınıflandırılan ve antimon, arsenik, kadmiyum, krom, kurşun, cıva ve selenyum gibi ağır metallere dayanan renklendiriciler; baskı mürekkeplerinde kullanım dışı bırakılması gereken ham madde grubundadır [67]. Alüminyum gibi hafif metaller de yoğun olarak alındığında olumsuz etkilere sebep olabilmektedir [68,69].

Kurşun (Pb), doğada bilinen en eski elementlerden biridir. Griye yakın beyaz renkte, yumuşak, kolay işlenebilen, sünek ve yüksek yoğunluklu bir metaldir. Çevre kirliliğine yol açabilecek oldukça toksik bir maddedir. Hava ile teması halinde kararak bileşikler haline gelir [70]. Uzun süre baskı mürekkeplerinde temel pigmentlerden biri olarak kullanılmıştır. Bu durum sağlığa olası zararları sebebiyle hala tartışmalara sebep olmaktadır. İstenen kaliteyi sağlayabilen malzemeler sayesinde mürekkeplerde Pb kullanımı azalmaktadır. Pb'nin bazı memeli türleri için gerekli olduğu iddia edilmekle birlikte [71], insanlar için besinsel faydaları olmadığı bununla birlikte hem kronik hem de akut zehirlenmeye neden olabileceği düşünülmektedir. Hemoglobin sentezinin yapıldığı kemik iliğini ve birçok farklı işlevi etkilediği düşünülmektedir [72]. Akut inorganik Pb zehirlenmesi belirtileri nispeten kolayca tanınır. Genellikle zayıflık ve halsizlik ile birlikte gastrointestinal (sindirim ile ilgili) etkiler olarak kendini gösterir. Ensefalopati (beyinsel etkiler) yetişkinlerde nadirdir, ancak çocuklarda daha sık görülür [73]. Düşük seviyeli kronik Pb zehirlenmesinin etkileri kolay tanınmaz. Yorgunluk ve hafif anemi gibi buna bağlı semptomlar diğer nedenlerden kaynaklanabilir. Çocuklarda nörofizyolojik gelişime müdahale ettiğine dair kanıtlar vardır [74]. Pb'nin organik bileşikleri genel olarak inorganik bileşiklerden daha toksiktir. Esas olarak merkezi sinir sistemini etkilerler. Örneğin tetraetil kurşun, çeşitli dokulara, özellikle beyne hızla dağılır, burada trietil Pb ve inorganik Pb'ye ayrışır ve toksik psikoz ile

sonuçlanır. FAO/WHO'nun gıda katkıları ile ilgili çalışan uzman komitesine göre; vücut ağırlığının her bir kg başına kabul edilebilir haftalık Pb alım miktarı 0,025 mg'dır [75].

Kadmiyum (Cd); özellikle nikel-kadmiyum piller, pigmentler, kimyasal stabilizatörler, metal kaplamalar ve alaşımlar için yılda yaklaşık 13000 ton kadmiyum üretilmektedir. Kadmiyum, sünek ve kolayca işlenen gümüş-beyaz bir metaldir [76]. Korozyona dayanıklı olan kadmiyum, özellikle; pillerde, boya ve plastik pigmentlerinde, kaplamalarda ve plastik stabilizatörlerde kullanılır. Sarı renkteki kadmiyum sülfür, kadmiyum sarısı olarak boyalarda; kadmiyum sülfür ile selenit karışımı, karışım oranının değişmesine göre, sarı ile kırmızı arasında renklerin elde edilmesinde kullanılır [77,78]. Gıdalardaki Cd'nin yaklaşık olarak %6'sı bağırsakta emilir. Cd'nin kanda taşınması albümine bağlıdır. Metallothionein (MT) sentezini indüklediği karaciğer tarafından alınır. Cd-MT kompleksi kana salınır ve hücrelerin MT için sentetik kapasitesi aşıldığında ve Cd serbest bırakıldığında kadar korunduğu böbreklere gider. Daha sonra geri döndürülemeyecek böbrek hasarlarına sebep olabilir [79]. Cd'nin yutulması ilk olarak mide bulantısı, kusma ve karın ağrısına ve bazen de şoka neden olur. Uzun süreli yutma böbrek hasarlarına, anemiye ve aşırı kemik kırılabilirliğine yol açabilecek ciddi kemik mineral kayıplarına sebep olabilir. Protein ve Ca düşük diyet, bu etkileri şiddetlendirebilir [80]. Endüstriyel olarak maruz kalan işçilerde, yüksek bir Cd alımının bazı kanserlerin riskini artırabileceğine dair kanıtlar vardır. Gıdalarda Cd'nin aynı etkiye sahip olduğuna dair ikna edici bir kanıt henüz yoktur. Bununla birlikte, Cd zehirlenmesi mağdurlarda kromozom anormalliklerinin bulunması, gıdalarda Cd'nin teratojenik (anormal bir yapı oluşturacak) etkilere sahip olabileceğini düşündürmektedir [81]. FAO/WHO gıda katkı maddeleri uzmanları komitesi vücut ağırlığının her bir kg için aylık Cd alım limiti olarak 25 µg belirlemiştir [82].

Cıva (Hg), ağır, gümüş-beyaz ve normal sıcaklıklarda sıvı olan tek yaygın metaldir. Birçok kullanım alanı vardır. Yüksek yoğunluğu nedeniyle barometrelerde ve manometrelerde kullanılmaktadır [83]. Basın sektöründe mürekkeplerin parlaklık derecesini arttırmak üzere kullanımları mevcuttur. Özellikle eski yöntemlerle kırmızı rengin daha parlak ve güçlü olması amacıyla kullanılmıştır [84]. Gıda ambalajları ile ilgili çalışmalarda tespit edilen Hg'nin mürekkepten kaynaklandığı belirtilmiştir [85]. Cıvaya maruz kalma, çevre ve insan yaşamı için bir tehdittir. Hemen hemen her organ ve vücut sistemine zarar verme potansiyeline sahiptir [86]. Cıva doğada metalik, inorganik (insanların mesleği yoluyla maruz kalabilecekleri) ve organik (insanların diyetleri yoluyla maruz kalabilecekleri)

metilmercury) şekillerde bulunur. Cıva kümülatif bir zehirdir. Alınan miktar, alınan kimyasal forma bağlıdır. Bu formların her birinin toksisite dereceleri ve sinir, sindirim ve bağışıklık sistemleri ile akciğerler, böbrekler, cilt ve gözler üzerindeki etkileri farklılık gösterir [87]. Metil cıva, en tehlikeli altı çevresel kimyasaldan biri olarak listelenmiştir [88].

Çinko (Zn), tüketilen miktara bağlı olarak Zn tuzları bulantı, kusma ve karın ağrısı ile bağırsakta tahrişe neden olabilir. Bu etkileri üretmek için yaklaşık 1 g Zn tuzu tüketimi gereklidir. 6 hafta boyunca günlük 50 mg Zn takviyesi tüketildikten sonra Cu Zn süperoksit dismutaz enzimi seviyelerinde bir düşüş gözlenmiştir. Kronik yüksek alımın diğer etkileri arasında mikrositik anemi, bağışıklık fonksiyonundaki değişiklikler ve lipoprotein metabolizması bulunur [63].

Krom (Cr), gümüş-beyaz renkli, sert ancak kolay kırılabilen bir metaldir. Doğada katı, sıvı ya da gaz formunda bulunabilir. Paslanmaz çelik alaşımlarında, metallerin kaplanmasında, manyetik bant üretiminde, pigment olarak, kâğıt üretiminde kullanılır. Cr (III) kanda insülin değerlerini ayarlayan bir metal olarak insan beslenmesinde bulunurken, Cr (VI) bileşikleri kanser yapıcı toksik özellikte maddelerdir. Yüksek derişimlerde Cr'nin solunması burunda hasara ve astım gibi soluma problemlerine yol açar [68,75]. Alınan Cr dozuna bağlı olarak solunum yollarının tahriş olması sonucu; solunum güçlüğü, nefes alma yoluyla maruz kalmaya bağlı astım, kronik bronşit, kronik farenjit, kronik rinit, ve ülser olarak ortaya çıkabilir [89]. Cr'nin cilt üzerindeki etkileri genellikle alerjilere bağlı tahriş veya dermatit şeklinde ortaya çıkar. Kromla ilişkili kanser, solunum sisteminde, çoğunlukla akciğer, burun ve sinüs kanserleri olarak görülür [90,91]. Cr için doz eşiği aşıldığında görülecek belirtiler farklılık gösterir ve diğer belirtiler daha şiddetli olabilir: Hafif semptomlar; baş dönmesi, genel halsizlik, göz tahrişi iken şiddetli semptomlar olarak; böbrek, karaciğer, gastrointestinal, kardiyak, hematolojik veya üreme bozuklukları, büyüme sorunları, nasa perforasyonu, kornea yaralanması gibi problemler sayılabilir [90].

Nikel (Ni), sert ve korozyona dayanıklı olması sebebiyle çeşitli sektör ve amaçlarla kullanılmaktadır. Koyucu bir tabaka oluşturmak amacıyla diğer metallerle elektroliz yapılabilmektedir. Bozuk para, batarya, renklendirme (yeşil) vb. amaçlarla kullanılmaktadır [92]. Nikelin olumsuz sağlık etkileri maruz kalma yoluna (inhalasyon, oral veya dermal) bağlıdır ve akut (01 gün), tekrar tekrar maruz kalmanın ardından; sistemik, immünolojik, nörolojik, üreme, gelişimsel veya kanserojen etkilere göre sınıflandırılabilir. İnsanlarda

nikelin en yaygın zararlı sağlık etkisi, nikele duyarlı olanlarda alerjik cilt reaksiyonudur. Nikel işçileri ve laboratuvar hayvanlarına uygulanan çalışmalar doğrultusunda, metalik nikel hariç bütün nikel bileşikleri, Uluslararası Kansere Araştırmaları Ajansı (IARC) ve ABD Sağlık ve İnsan Hizmetleri Departmanı tarafından insan kanserojenleri sınıfında kabul edilmiştir. WHO tarafından nikel risk değerlendirmesi için seçilen beş öncelikli madde vardır. Bunlar nikel tozu, nikel sülfat, nikel klorür, nikel karbonat ve nikel nitrattır. Nikel tozu nikel üzerine çevresel risk değerlendirme raporuna göre kronik toksisite sınıflandırmasında sınıflandırılmıştır. NiSO_4 , NiCl_2 , NiCO_3 ve NiNO_3 , kanserojen sınıf I (inhalasyon yoluyla), üreme toksik maddeleri sınıf II (doğmamış çocuklara zarar verebilir) ve kronik toksik maddeler olarak sınıflandırılır [93].

Alüminyum (Al), yer kabuğunun yaklaşık %8'ini oluşturan çok yaygın bir metaldir. Al, ambalajlama ve inşaat malzemeleri, boya pigmentleri, yalıtım malzemeleri, aşındırıcılar, kozmetikler, gıda katkı maddeleri ve ilaçlar gibi farklı alanlarda kullanılan çok yönlü bir metaldir. Bu da bu metalle günlük hayatta çok fazla temasa ve etkiye sebep olmaktadır [94]. Al bir nörotoksindir. Yüksek miktarda Al alımlarının, Alzheimer hastalığına sebep olduğuna dair uzun yıllardır tartışmalar sürmektedir [95]. Yüksek dozda alımlar böbrek yetmezliği ve kusurlu kemik mineralizasyonu ile de ilişkilendirilmiştir [96]. Günlük alüminyum alımları ülkelere göre farklılık göstermektedir. WHO raporunda yayınlanan verilere göre bu miktar, çocuklar için günde yaklaşık 2 ila 6 mg/gün arasında değişirken yetişkinler için gençler için 14 mg/gün olarak kabul edilmektedir. FAO/WHO ortak gıda uzmanları komitesi tarafından revize edilen kabul edilebilir Al alım miktarı vücut ağırlığı her bir kg başına haftalık 7 mg/kg olarak belirlenmiştir [97].

Ağır metal kalıntıları insan sağlığında çeşitli olumsuz etkilere sebep olurlar. Bunlar insan sağlığı üzerinde etkisi olan 20'den fazla farklı ağır metalden kaynaklanır ve her biri maruz kalacak bireylerde farklı davranışsal, fizyolojik ve bilişsel etkilere sebep olmaktadır. Bir sistem, organ dokusunun veya hücresinin bir ağır metalden etkilenme derecesi, toksik maddenin türüne ve bireylerin maruz kalma derecesine bağlıdır. Ağır metaller, $\text{Hg} > \text{Cd} > \text{Cu} > \text{Zn} > \text{Ni} > \text{Pb} > \text{Cr} > \text{Al} > \text{Co}$ olarak azalan toksisite sırasına göre listelenebilir. Bu sıralama bireylerin metallere karşı hassasiyeti değiştikçe değişebilir. Toksisite ayrıca bu bahsedilen metallerin kimyasal özelliklerini kontrol eden çevresel koşullara göre de değişir [98]. Toksik metallerin verdiği zararlar, insan vücudunda doku hasarına sebep olabilecek kontrolsüz etkenlerin oluşmasından kaynaklanır. Ağır metallerin zararlılık durumları, vücut tarafından atılamayacak kadar birikmeleri sebebiyle meydana gelir. Bu nedenle, zehirlenmenin ortaya

çıkması için yüksek oranda maruziyet gerekli değildir, uzun süreli maruziyet de birikmeye sebep olabilir [99]. Bu sebeple toksisitenin ölçülmesi zordur. Çünkü birikme sonucu etkiler yıllar sonra ortaya çıkabilmektedir.

Ağır metallerin maruz kalma durumu ve alım miktarlarına bağlı olarak farklı etkileri olduğu bildirilmiştir. Bu etkilere bakıldığında, kurşun; baş ağrısı, karın ağrısı, psikolojik etkiler (çocuklar daha hassas), cıva; akciğer hasarı, psikolojik etkiler, egzama, kalp hastalıkları, kadmiyum; böbrek yetmezliği, kemik hasarları, kalp rahatsızlıkları gibi problemlere sebep olabilmektedir. Arsenik; uzun süre maruz kalındığında cilt kanseri, akciğer kanseri, kardiyovasküler ve merkezi sinir sistemlerinin ciddi bozuklukları ve sonunda ölüme, krom; kanserojen etkilere, kalay; mide bağırsak problemi gibi sağlık sorunlarına sebep olduğu belirtilmektedir [63,100]. Ağır metaller genel bir bakış açısıyla gıdalarda 3 ana sebep yüzünden bulunabilir. Bunlar:

- Gıdaların hazırlanmasında kullanılan ham maddelerdeki metal varlığı,
- Son ambalajlamadan önce gıda içeriğinde metal bulunması (bu durum üretimdeki bir veya daha fazla işlemde kaynaklanabilir),
- Muhafaza edilen yiyeceklerin paketleme sırasında ve özellikle depolama aşamalarında ağır metaller yoluyla kirlenmesi olarak sıralanabilir.

Yukarıda bahsedilen durumlar yaşandığında, kirliliğin seviyesine bağlı olarak; ham madde analizleri, üretim adımlarının değerlendirilmesi ve paketleme/dağıtım işlemlerinin incelenmesi de dâhil olmak üzere bazı düzeltici önlemlerin alınması gerekmektedir [62]. Çizelge 2.5'te bazı metallerin eksik veya fazla olması durumunda insan sağlığına potansiyel etkileri verilmiştir.

Çizelge 2.5. Bazı metallerin eksik veya fazla olduğunda sebep olabileceği hastalıklar [62]

METAL	EKSİKLİĞİ	FAZLASI
<i>Kalsiyum</i>	Kemik deformasyonları, osteoporoz	Katarakt
<i>Krom</i>	Glikozun metabolik bozuklukları	Akciğer kanseri
<i>Kobalt</i>	Anemi	Kalp sorunları
<i>Demir</i>	Anemi, Menke saç sendromu	Siroz, nöropatiler, Wilson hastalığı
<i>Bakır</i>	Anemi	Siroz, birincil ve ikincil hemokromatoz,
<i>Selenyum</i>	Karaciğer nekrozu	Sıvı kısıtlaması, yüksek tansiyon
<i>Lityum</i>	Depresyon	
<i>Potasyum</i>	Kas krampları, kas güçsüzlüğü, felç	Addison hastalığı
<i>Magnezyum</i>	Sinir bozuklukları, yetersiz büyüme	Anestezik
<i>Sodyum</i>	Addison hastalığı, iştahsızlık, kas krampları	
<i>Manganez</i>	İskelet şekil bozuklukları	

2.3.3. Kâğıt ve karton ambalajda hijyen

Gıda hijyeni; ham maddenin, yarı mamul ve mamul maddenin, depolama, işleme, muhafaza ve satış aşamalarında fiziksel (cam, metal, ahşap, fare pisliği, böcek vb.), kimyasal (deterjan, haşere ilaçları vb.) ve biyolojik (mikroorganizma, parazit vb.) tehlikelerle temas etmesinin önlenmesi olarak tanımlanabilir [101]. Bahsedilen bu tehlikelere maruz kalmış ürünler hem insan sağlığı hem de üretici firma için büyük problemlere sebep olabilmektedir. Gıda ambalajları, taşıdıkları yiyeceklere doğrudan temas etmeleri nedeniyle en çok dikkat edilen ve hijyen bakımından da üzerinde durulması gereken ambalajlardır. Gıda güvenliği ve gıda ambalajı arasındaki ilişki günümüzde en önemli araştırma alanlarından biridir. Bu alanda yapılan araştırmalar sonucunda Dünya genelinde, Avrupa Birliği ülkeleri ve Türkiye’de gıda ile temas eden ambalajların hazırlanmasında birtakım yönetmelikler belirlenmiş ve uygulanmaktadır [102].

Kâğıt ve kartonun; selüloz hamuru, doğal ve modifiye nişasta ve reçine gibi doğal maddelerden oluşması ve biyobozunur olması bu malzemelerin üretim sürecinde mikrobiyal büyümenin meydana geleceği anlamına gelir. Kâğıt makineleri üstü açık bir ortamdır ve ana tank içerisindeki kâğıt hamurunun su içeriği (kâğıt yapım malzemelerinin tel üzerinde karıştırıldığı ve beslendiği tank), pH (4-10) ve sıcaklık (30–50°C), olarak mikrobiyal büyüme için elverişlidir. Üretim esnasında ortaya çıkan bu mikroorganizmalar kısmen de olsa son kâğıda nüfuz edebilmektedir [103]. Kâğıt fabrikalarındaki en önemli mikrobiyal kirlilik kaynakları olarak; geri dönüştürülmüş su, ham maddeler, makinelerin parçaları ve fabrika ortamı sayılabilir [104]. Tanklardaki aşırı sıcaklıklar, mikrobiyal hücrelerin tamamını olmasa da çoğunu öldürür, fakat burada ısıya dirençli spor bakteriler muhtemelen hayatta kalacak ve makineleri ve üretimi biten kâğıt ürünlerini kirletecektir [105]. Ayrıca geri dönüştürülmüş maddeler içeren kâğıt esaslı gıda maddesi ambalajları, içerdikleri bakteri ve mikroplar nedeniyle mikrobiyal bulaşma ve sağlık güvenliği riski oluşturabilmektedir [106]. Her ne kadar birçok çalışma, suyu mikroorganizma kirliliğinin ana nedeni olarak kabul etse de kâğıt üretiminde lif, nişasta, karbonatlarda kullanılan ham maddeler ve kimyasallarda süreci etkilemektedir [107]. Baskı makinelerinin ıslak uçlarında ve ham maddelerde bulunan bakteriler, sadece makinenin problemsiz çalışması ve kâğıt ürününün teknik kalitesi için değil, aynı zamanda çevresel, mesleki ve mikrobiyolojik güvenlik açısından da değerlendirilmelidir [108].

Gıda ambalaj kâğıdı ve kartonundaki ana kirletici maddelerin çoğunun, gıda bozulmasına bağlı amilaz ve kazeaz gibi enzimler üreten *Bacillus* ve *Paenibacillus* türlerine ait olduğu bilinmektedir. İyi bir ambalaj örneği, içerdiği gıdadan daha az bakteri içermelidir. Fakat bu küçük miktar bile oda sıcaklığında bir gıdaya göç ederek yeterli bir süre kaldığında problemlere sebep olmaktadır. Karton ambalajlı gıdanın hijyenine yönelik paketle ilgili tehditlerden biri yüzey boyutu ve mineral pigment kaplamaları olarak kullanılan mikrop bakımından kirlenmiş nişastalardır. Gıdayı lif katmanından, nişastadan ve pigmentten ayıran PE katmanları, iç kısımlarda hasar görerek ve gözenekler sergileyerek, lipofilik maddelerin penetrasyonuna izin verebilmektedir [109].

Ambalajın işlenmesi aşamasında; baskı makineleri, mürekkepler, kesim, katlama makineleri kullanılmakta ve ambalajlar matbaalarda bazen uygun olmayan koşullarda saklanmaktadır. Kâğıt esaslı ambalaj işlenirken; çevre, çalışanlar ve makinelerle etkileşim halindedir. Ambalaj üretiminde son aşama ise ambalajın dolum aşamasıdır. Bu aşamada tedarik edilen ambalajlar ürün tipine bağlı olarak istenen ürünlerle elle veya makinelerle doldurulmaktadır. Ayrıca bu aşamalardan sonra, ambalajın taşıma ve depolanma süreçleri mevcuttur. Bütün bu aşamalarda ambalajın çevre, çalışan ve makinelerle temas halinde olması -yanlış uygulamalar da göz önüne alındığında- potansiyel olarak biriken aerobik koloniler, maya, küf vb. nedenlerle hijyen açısından ambalajı tehlikeye sokmaktadır. Kötü ambalajlanmış gıdalar mikrobiyolojik kirlenme ve çapraz kirlenmeye karşı savunmasız olabilir. Uygun olmayan ambalaj malzemelerinin kullanılması kimyasal kirlenmeye neden olabilir. Hijyenik olmayan veya ambalaj-ürün için uygun olmayan depolama ve ambalajlama malzemeleri yiyecekleri kirletebilir. Taşıma sırasında yiyecekler, çevreden kaynaklanan mikrobiyolojik, fiziksel tehlikelere veya diğer yiyeceklerden çapraz bulaşmaya maruz kalabilir [110]. Kâğıt ve kartonlarda bulunan bakteri, küf, maya ve mantar gibi mikroorganizmalar, ambalajlardan, büyüme için ideal koşulları buldukları gıdaya geçerek ciddi sağlık sorunlarına neden olabilir [111].

Mikroorganizmaların faydalı olanları mevcut olmakla birlikte sağlığa zararlı olanları da vardır. Gıda kaynaklı hastalık semptomları hafif ile şiddetli gastroenteritlere ve hayatı tehdit eden hastalıklara kadar uzanabilmektedir. Hastalıkların genellikle akut olduğu belirtilen araştırmalara göre, organ yetmezliği, felç, nörolojik bozukluk, körlük, ölü doğum ve ölüm gibi durumlara da sebep olabilmektedir [112]. Gıda ambalajları da tam olarak bu noktada gıda ile doğrudan temas etmelerinden dolayı önemli bir patojen kaynağı olabilmektedir. Bu

nedenle çalışmada sağlık bölümü altında hijyen testlerinin de uygulanması kararı verilmiştir. Ambalajlarda antimikrobiyal etki iki tür mekanizma ile elde edilebilir. Birincisi; yapılarında veya yüzeylerinde koruyucu içeren serbest veya göç eden konseptler, amacı kısmen veya tamamen gıdaya göç ederek veya gıdanın etrafını sararak koruma eylemini uygulayan bir koruyucu içerir. İkincisi ise hedef bir mikroorganizma belirlediğinde veya bu koruyucuya temas ettiğinde antimikrobiyal bileşikler üreten bir gruptur [113].

Kâğıt ve kartonlara yönelik gıda ile temas eden yönetmeliklerin en eskileri ABD tarafından ortaya konmuştur. Bunun dışında Avrupa’da genel olarak bütün AB üyesi ülkelerini bağlayıcı bir yönetmelik olan (EC) No: 1935/2004 kullanılmaktadır. Bu yönetmelikte temel olarak bütün gıda ile temas malzemeleri ele alınmaktadır. Kâğıt ve karton için geliştirilmiş olan özel bir yönetmelik bulunmamakla birlikte üye ülkeler kendilerine özel olarak uygulamalar düzenlemekte ve bir kısmı uygulamaktadır. Avrupa Konseyi (CoE) tarafından yasal olarak bağlayıcı olmayan birtakım düzenleme ve önerilerle (Resolution ResAP (2002) 1) gıda ile temas edecek kâğıt ve karton ambalajların özellikleri belirlenmektedir. Yiyeceklerle temas eden ürünlerde kullanılan, ancak yiyeceklerden fonksiyonel bir bariyer ile ayrılan kâğıt, düzenleme kapsamına girmemektedir [114]. Tehlike analizi ve risk değerlendirme esasları üzerine kurulmuş ve Avrupa’da kullanılan EN 15593’ün gerekliliklerinin listesi; hijyen yönetimi, tehlike analizi ve risk değerlendirmesi, kirlilik kaynakları, fabrika gereksinimleri ve personeli içermektedir. Uygun kontrol noktalarının belirlenmesi ve üretim sürecindeki her aşama için ayrıca ölçüm yapılması gerekmektedir [115]. Gıda ürünlerinin güvenliğini sağlamak için pratik bir araç olarak geliştirilen Kritik Kontrol Noktaları ile Tehlike Analizi (HACCP), Pillsbury şirketi tarafından 1960’larda geliştirilen; üretim sürecinde tehlikelerin tanımlanması, değerlendirilmesi ve kontrolüne yönelik pratik ve sistematik bir yaklaşımdır [116]. Ambalajlar HACCP prosedürü uygulanarak üretildiğinde risk çok daha düşük olacak ve mevcut problemler üretim esnasında tespit edilerek giderilecektir. Hijyen problemlerinin yaşanmaması için yönetimden başlayarak belli bir plan çerçevesinde hijyen uygulama kılavuzlarının uygulanması, risk değerlendirmelerinin yapılması ve ortam ve ürünlerden yapılacak analizler yoluyla üretim esnasında ve sonrasında yaşanan ve yaşanabilecek olası bulaşı ve problemlerin ortadan kaldırılması gereklidir.

3. LİTERATÜR ÖZETİ

Kâğıt ve karton ambalajda sağlık ve kalite problemleri ambalaj üretiminde kullanılan malzemelerin kendisinden, üretim prosesinden veya daha sonraki aşamalar olan saklama, taşıma, baskı, baskı sonrası, işlemler, paketleme problemleri, gün ışığı, nem veya oksijen gibi birçok farklı sebeplerden kaynaklanabilmektedir. Bu bölümde gıdalar ile doğrudan veya dolaylı olarak temas halinde olan kâğıt ve karton ambalaj sektöründe yaşanan problemler kalite problemleri ve sağlık problemleri olmak üzere iki farklı bölüm ve alt başlıklar halinde incelenmiştir.

3.1. Kâğıt ve Karton Ambalajda Kalite Problemleri

Kâğıt ve karton ambalajlarda kalite problemleri denilince ambalajın ürünü taşıma, koruma, tanıtım, depolama ve teşhir etme gibi fonksiyonlarından bir veya birkaçını tam olarak sağlayamadığı durumlar anlaşılabılır. Bu problemler; ürünün fiziksel veya kimyasal olarak bozulması, istenen süre için raf ömrünün elde edilememesi, baskı esnasında veya sonrasında ambalajın kendisinde yaşanan, renk kayması, yanlış kesim, ambalajın dayanıklılık özelliklerinin istenen seviyede olmaması, sızdırma, nemden dolayı çatlak ve bozulma gibi sorunları beraberinde getirir. Gıdalar ile doğrudan veya dolaylı olarak temas halinde olan kâğıt ve karton malzemelerin kendisi ile kâğıt ve karton ambalajın incelendiği çalışmalardan elde edilen kalite problemlerinin incelendiği literatür aşağıda verilmiştir.

Read'e göre ambalajdaki kalite kontrolü, diğer endüstrilerle ortak olarak, finansal sonuçların dikkate alınmasıyla başlar. İstatistiksel kalite kontrolü diğer kalite kontrol metodlarından daha düşük maliyetle daha iyi sonuçlar verecektir. Çalışmaya göre üretim hattından kaynaklanan atıklar ve müşterilerin geri çevirdiği ürünler sebebiyle kayıplar yaşanmaktadır. Bunu engellemek için ise kalite kontrol fonksiyonu kullanılmalıdır. Üretim hattını iyi bilen kalite kontrol uzmanlarının yaptıkları fizibilite ve kalite kontrol çalışmaları kayıpları azaltacaktır. Yazara göre kayıpları azaltacak bir fizibilite çalışması şu üç hayati bilgiyi içermelidir; üretim hattına uygulanabilecek en uygun kalite kontrol metodu, bu metodun sağlayacağı faydaların net bir şekilde ortaya konması ve metodun personel, ekipman vb. toplam maliyetini içermelidir [117].

Gökmen ve Öztan çalışmalarında, gıdaların objektif kalitesini ortaya koyan faktörler olarak, fiziksel ve kimyasal yapı, biyokimyasal ve morfolojik yapı ve mikrobiyolojik bileşim olarak sıralamışlardır. Çalışmaya göre gıdaların bozulmasına sebep olacak birçok kimyasal ve biyokimyasal tepkime sıcaklıkla yakından ilişkilidir. Yazarlar gıdaların raf ömrünü etkileyen çevresel faktörler olarak sıcaklık, bağıl nem, ışık şiddeti ve oksijen basıncını sayarken, bileşim faktörleri olarak ise pH, su aktivitesi, oksidasyon-redüksiyon ve mikrobiyal yük gibi etkenleri sıralamışlardır [118].

Gurav ve arkadaşları kâğıt ambalajın mekanik özelliklerini incelemeye yönelik araştırmalarında bir video kaydedicinin ambalajını kullanarak kâğıt esaslı ambalajın mekanik özelliklerinden olan gerilme ve basma dayanımını incelemişlerdir. Yapılan test sonuçlarına göre sonlu elemanlar yöntemi (FEM) kullanılarak bir model oluşturulmuştur. Yazarlar çalışma sonucunda FEM'in kâğıt ambalajların gerilme ve basma dayanımının tahmin edilmesinde iyi bir yöntem olduğunu belirtmişlerdir. Bununla birlikte hazırlanacak bir model sayesinde farklı tasarımlar gerçekleştirilebileceğini öne sürmüşlerdir [119].

Gliserol konsantrasyonunun ve kaplama ağırlığının biyopolimer kaplı kâğıt özellikleri üzerindeki etkileri araştırmak üzere Alouia ve arkadaşları yüzey metodolojisini kullanarak bir araştırma yapmışlar ve kaplanmış kâğıtlar üzerinde su buharı bariyeri ve mekanik özelliklerini test etmişlerdir. Alouia ve arkadaşlarına göre; kâğıdın higroskopik ve gözenekli bir yapısı olduğundan, su buharı, gazlar ve aromalara karşı bariyer özellikleri zayıftır. Kâğıtların bariyer özelliğinin zayıf olması su buharı, oksijen, ışık vb. dış etkenlerin doğrudan ambalaj içindeki ürüne ve ürünün raf ömrüne etki etmektedir. Yapılan araştırmada kaplama ağırlığı su buharı geçirgenliğini etkileyen en önemli parametre olarak ortaya çıkmıştır. Artan kaplama ağırlığı su buharı geçirgenliğinde bir azalmaya ve sonuçta elde edilen kaplanmış kâğıtların çekme dayanımında bir artışa neden olmuştur [120].

Scott ve Trosset'e göre kâğıdın direnç ve bariyer özellikleri zayıf olduğundan ambalaj sektöründe kullanımı için bu özelliklerinin geliştirilmesi gerekmektedir. Kâğıdın bariyer özelliği denince akla ilk olarak yağ ve nem bariyer özellikleri gelmektedir. Kâğıdın bariyer özelliğinin geliştirilmesi için kullanılabilecek yöntemlerden biri olarak yoğunluğun arttırılmasını saymışlardır. Yoğunluğun arttırılmasının kâğıt yapısındaki gözenek ve boşluk sayısını azaltacağını belirtmişlerdir. Yağlı kâğıt, parşömen kâğıdı gibi kâğıtların yoğun yapıları sebebiyle hem yağ ve nem hem de gaz transferini engelleyecek özellikleri olduğunu

öne sürmüşlerdir. Ayrıca yazarlara göre yağ geçirgenliği kâğıt yüzeyindeki gözenek ve boşlukların kapatılmasını sağlayan filmlerle kaplanması yoluyla da geliştirilebilir [5].

Bordenave ve arkadaşları çalışmalarında kâğıt ve kartonun bariyer özelliklerinin geliştirildiğinde daha yaygın bir kullanım alanı olabileceğini öne sürmüşlerdir. Kitosan kaplı çevre dostu biyoaktif gıda ambalajı hazırlayan yazarlar, bu yeni kâğıtların morfolojisi ve mikroyapılarını kızıl ötesi spektroskopisi ve taramalı elektron mikroskobu ile karakterize etmiştir. Bu gözlemler kitosanın kâğıdın derinliklerine nüfuz ettiğini ve beklendiği gibi bir tabaka oluşturmak yerine selüloz liflerini içine aldığını göstermiştir. Çalışma sonucunda kitosan kaplanması kâğıdın bariyer özelliğini geliştirmiş fakat kâğıdın su emme seviyesi yüksek kalmıştır [121].

Kâğıt ve karton ambalaj üretimi alanında üretim prosesinin yanlış belirlenmesi de işletme açısından önemli bir sorun olarak görülmektedir. Gençoğlu; kâğıt ve karton ambalaj üretiminin optimizasyonu için yaptığı çalışmada; üretim zamanının ve/veya makine maliyetlerinin en düşük seviyeye çekilmesi ile optimizasyon sağlanacağını belirtmiştir. Ambalaj üretim alanında siparişlerin çeşitli ve belirsiz aralıklarla gelmesi sebebiyle kantitatif yöntemden kalitatif yönteme doğru bir geçişin gerekliliğini savunulmuştur [122].

Despond ve arkadaşları çalışmalarında geri dönüşüm ve biyolojik bozunma yeteneklerini korurken, biyoaktif kâğıt temelli güçlü gaz bariyeri olan bir ambalaj malzemesi geliştirmeyi amaçlamıştır. Kâğıtların gaz bariyeri özelliğini geliştirmek üzere çok katmanlı bir malzeme hazırlama yaklaşımıyla hareket etmişlerdir. Bu doğrultuda ilk önce kâğıt yüzeyini kitosanla kaplayan yazarlar bu katmanın ve selülozun kendisinin suyu sevmesi ve geçirgen olması sebebiyle üzerine Brezilya balmumu ile farklı bir katman daha eklemiştir. Bu işlemten sonra 3 katlı bu kâğıtta su buharı ve gaz geçirgenliği büyük oranda azalmıştır [123].

Ham-Pichavant ve arkadaşları çalışmalarında kâğıt ambalajların yağ bariyer özelliklerini geliştirmek amacıyla malzemelerin florokarbon kaplanması yerine kitosan kaplanması üzerine bir araştırma yapmıştır. Uygulama testlerinde kâğıdın ve kitosan kaplı kâğıdın yağ bariyer özellikleri de karşılaştırılmıştır. Kitosan kaplamanın yağ bariyeri olarak kullanılabileceği sonucuna varılmış, ancak işlem maliyeti florlu reçinelerle karşılaştırıldığında yüksek kalmıştır [124].

Delaminasyon, karton ve kaplamalı kâğıt sınıflarında ofset baskı işlemleri sırasında her yerde yaşanan bir problem olarak karşımıza çıkmaktadır. Sıvı mürekkebin alt tabakaya uygulanmasından sonra yağ alt tabaka tarafından emilerek, kalan tabaka mürekkep yapışkanlığının artmasına neden olmaktadır. Bu olay, baskı yüzeyinin çıkışında kâğıt yüzeyi ile blanket arasında mürekkep içinde gelişen yapışkan kuvvet ile gerçekleşir. Hallback ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, farklı kalınlık mukavemeti ve mukavva kat sertliği dağılımlarına göre mukavvadaki delaminasyondaki eğilimi sayısal olarak analiz etmiştir. Sonuçlar kâğıdın, ortasındaki yüzey dayanımı düşük olmasına rağmen, kartonun dış katları arasında ayrıldığını göstermiştir [125].

Schuman ve arkadaşları yaptıkları çalışmalarında yaygın olarak kullanılan iki yüzey işleme tekniğinin (atmosferik basınçta korona ve plazma), dispersiyon kaplı (balmumu içeren) kartonun baskı ve bariyer özellikleri üzerindeki etkisini değerlendirmişlerdir. Bu işlemler baskı yüzeyine mürekkep ve kaplama maddesinin daha iyi tutunmasını sağlayan işlemlerdir. Oldukça yoğun bir korona (elektron bombardımanı) işlemi, su buharı geçiş miktarı (Water Vapor Transmission Rate, WVTR) değerinde istenmeyen bir artışa neden olmuştur. Daha az yoğun bir korona işlemi WVTR değerini büyük ölçüde korumuş, ancak basılabilirlik tatmin edici olmayan bir seviyede kalmıştır. Plazma işleminde, su buharı engeli bozulmamıştır ve plazma ile muamele edilmiş dispersiyon kaplı malzemenin basılabilirliğini iyi olarak değerlendirmişlerdir [126].

Schmid ve arkadaşlarına göre; ambalaj üretiminde kullanılacak malzemenin temel gereksinimleri paketlenen malzeme veya yiyecek türüne göre değişir. Ambalaj üretiminde kullanılan malzemelerin, ambalajlanacak gıdaya göre ışık, nem, su buharı ve gaz bariyerleri bakımından farklı ihtiyaçları karşılaması gerekir [36].

Azanha ve Faria'ya göre nem duyarlılığı, ürünlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini etkileyen en önemli özelliklerden biridir. Araştırmacılar çalışmalarında mısır gevreğinin raf ömrünü doğru tahmin etmek için üç farklı matematiksel modeli (doğrusal, orta nokta ve logaritma aralığı) kullanmışlardır. Mısır gevreğinin raf ömrü için sınırlayıcı faktör, dış ortamdan nem kazanması olarak belirlenmiştir. Çalışmada hem orta nokta hem de logaritma aralığı yöntemlerinin, mısır gevreğinin stabilitesini iyi bir yaklaşımla tahmin etmek için uygun olduğu sonucuna varılmıştır. Ürünün bozulma şekli ve duyuşal kritik nem içeriği

bilgisi, modelleri doğrulamak için sınırları belirleme ve ayarlama konusunda temel olarak alınmıştır [127].

Gastaldi ve ark.'na göre; kâğıt ve karton zayıf fonksiyonel bariyer özellikleri ve yüksek nem duyarlılığı nedeniyle, iyi bariyer özellikleri için genellikle plastik malzemeler ve alüminyum gibi diğer malzemelerle birleştirilir. Çalışmada kullanılan kuşe kaplanmış kâğıtların mikro yapısı taramalı elektron mikroskobu (SEM), optik mikroskopi (OM) ve atomal kuvvet mikroskobu (AFM) ile analiz edilmiştir. Bir kaplama çözeltisinin davranışını kâğıt üzerine bıraktıktan hemen sonra tanımlamak için yüzey temas açısı ölçümleri yapılmıştır. Elde edilen emilim oranları, kaplama maddesinin yapısının bir fonksiyonu ve emdirme yüzdesi için elde edilen doğrulanmış sonuçlar olarak önemli farklılıklar göstermiştir. Kaplama çözeltilerinin davranışlarındaki farklılıkları açıklamak için, nihayetinde, sadece viskozitelerinin değil, aynı zamanda kâğıt ile ilişkilerini ortaya koyan temas açıları ve kâğıt yüzeyinde dağılım durumlarının da göz önünde bulundurulması gerektiği sonucuna varılmıştır [128].

Han ve Scanlon çalışmalarında; geçirgenlik, difüzyon ve absorpsiyon tanımlarını gaz ve çözünen penetrasyon için ayrı ayrı değerlendirmelerle gözden geçirmiştir. Madde alış-verişini incelemek ve tanımlamak üzerine çalışmada bu terimler ele alınmıştır. Gıda ürünlerinin kalitesini etkileyen maddeler olarak; oksijen, karbondioksit, asal gazlar, azot ve su buharı gibi gazlar sıralanmıştır. Bu gazlar, bir gıda ürününün küflülüğünü, olgunlaşmasını ve hidrasyonunu/dehidrasyonunu etkileyerek genellikle bir ürünün raf ömrünü belirler. Bu sebeple oksijen iletim hızı ve su buharı iletim hızının ambalaj sektöründe malzemelerin kaliteli ambalaj olma performansını ölçmek amacıyla yaygın olarak kullanıldığı belirtilmiştir [129].

Petrie'ye göre paketlenmiş bir gıdayı en iyi şekilde korumak, renk veya tat sapmasını önlemek, mikroorganizma oluşumu, besinlerin zarar görmesi vb. olumsuz durumları engellemek için uygun oksijen ve karbondioksit, paketlenme atmosferi ve solunum hızı dikkate alınmalıdır. Özellikle oksijen ve karbondioksit gibi gazların (O_2 , CO_2) ve buharların (su ve aromalar) geçirgenliği önemli bir paketlenme problemidir ve üreticiler bunu çözmek için çeşitli teknolojiler kullanmaktadır. Gıda ambalajı uygulamalarında, yüksek oksijen ve su buharı bariyerlerinin, ürünlerin tüm yaşam döngüleri boyunca kalitesini korumak için ön koşullar olduğu belirtilmiştir [38].

Zou ve arkadaşları çalışmalarında, su buharı iletim direncinin ve sıvı bariyer özelliklerinin iyileştirilmesi için yeniden üretilebilir, ekonomik, geri dönüştürülebilir kâğıt ve karton formülleri oluşturmayı amaçlamış ve çalışmada iki adet PET geri dönüştürülebilir polimer; EvCote® PGLR-30 ve EvCote® PWRH-30 kullanmıştır. Araştırma sonucuna göre; PET geri dönüştürülebilir polimerden yapılan bir üst kaplama, özellikle optimize edilmiş PET ile modifiye edilmiş baz kaplama ile mükemmel gaz bariyer özelliği ve Cobb (kâğıdın su kabul miktarı) özellikleri elde edebilir [130].

Lee'ye göre mikrobiyal büyüme veya bozulma, bozulabilir gıda ürünlerinin raf ömrünün belirlenmesinde gıda bozulma ve güvenliği ile yüksek ilişkisi nedeniyle en önemli kalite kriteri olarak kabul edilmelidir. Gıda tedarik zinciri boyunca sıcaklık değişimlerini göz ardı ederek sabit belirlenmiş bir sıcaklıkta ve zaman periyodu ele alınarak raf ömrü tahmininin geleneksel yaklaşımının yeterli olmadığını öne sürmüştür. Kalan raf ömrünün çevrim içi izlenmesi ve gösterilmesi, gıdaların kalitesi ve güvenliği konusunda daha fazla endişe duyan tüketicilerden, perakendecilerden ve üreticilerden büyük ilgi görmüştür [131].

Imran ve arkadaşları çalışmalarında yenilebilir kaplamalar olan, hidrokispropil metilselüloz, geniş spektrumlu gıda koruyucu nisin (Nisaplin®) ve hidrofilik plastikleştirici gliserol bazlı biyoaktif kompozit kaplamaları incelemiştir. Kaplamalar mekanik, mikrobiyolojik etkinlik, oksijen ve su, bariyer ve şeffaflık özellikleri açısından incelenmiştir. Araştırma sonucuna göre; bu selüloz türevi aktif filmler gıdaların işlem sonrası kontaminasyonunu ortadan kaldırmak için kullanılabilir [132].

Stepiana ve ark.'ı kartonda yüzey ıslanabilirliğini (hidrofilisitesini veya hidrofobikliği) ayarlamak için bir metot öne sürmüşlerdir. Bu çalışmada bahsedilen yöntemle, TiO₂ kaplamalar ile 151°'ye kadar su temas açısına sahip süper hidrofobik (suyu kabul etmeyen) yüzeyler ve SiO₂ kaplamalar ile 21°'ye kadar düşük bir su temas açısına sahip süper hidrofilik (suyu kabul eden) yüzeyler elde edilmiştir [133].

Zeng ve arkadaşlarına göre uzama özelliği, kâğıdın önemli ve fonksiyonel özelliğidir. Bu çalışmanın amacı, kâğıt üretiminde üç mekanik işlem olan defibratör, kompaktör ve mikser işlemlerinin kâğıdın uzama özelliği üzerindeki etkisini araştırmaktır. Çalışma sonucunda mekanik işlemlerin türünün ve yoğunluğunun, fiber deformasyonlarının oluşumunu ve

dolayısıyla kâğıdın malzeme haline geldiğindeki özelliklerini önemli ölçüde etkilediği ortaya konmuştur [134].

Mekanik işlemlerin kâğıdın özelliklerine ve elyaf yapısına etkisi konusunda bir diğer çalışmada Zeng ve arkadaşları tarafından ağartılmış kraft hamuru işlenmesi için uygulanmıştır. Elyaf özellikleri, bir fiber analiz cihazı ile belirlenmiştir. Çalışmada mekanik işlemler yapan defibratör, kompaktör ve mikser cihazlarının etkisi incelenmiştir. Farklı mekanik işlemlerin, farklı elyaf deformasyonlarının sayısı ve kapsamı üzerinde çok farklı etkileri olduğu belirtilmiştir. Yüksek ve düşük yoğunluktaki mekanik işlemler arasında büyük bir fark ortaya çıkmıştır. Yüksek yoğunlukta elyaf açma (defibratör) işlemi daha fazla elyaf deformasyonuna (katlanmalar ve kıvrılma) neden olmuştur. Yüksek yoğunlukta kompaktör işlemi, elyaf kesmeye ek olarak katlanmalara sebep olmuştur. Düşük yoğunlukta Valley mikseri, elyaf deformasyonlarını azaltmıştır. En büyük değişiklikler işlemlerin başında meydana gelmiştir [135].

Bollström ve arkadaşları üst kaplamanın özelliklerinin, rulodan ruloya baskı işlemine odaklanarak fonksiyonel malzemelerin fleksografik ve inkjet basılabilirliğini nasıl etkilediğini anlamayı amaçlamıştır. Perde tipi kaplama yöntemi, çok ince üst kaplamaların, kapalı ve gizli bariyer katmanına uygulanmasına olanak sağlayarak, fonksiyonel malzemelerin yeterli basılabilirlikle, yüksek bariyer özelliklerini bir araya getirmiştir. Üst kaplama parametreleri arasında kalınlık, gözeneklilik, yüzey enerjisi ve emicilik, farklı mineral pigmentler kullanılarak ayarlanabilir. Çalışma sonucuna göre basılacak malzemelere bağlı olarak uygun üst kaplamalar üretilebilir [136].

Khwaldia ve arkadaşları çalışmalarında kazeinat ve kazeinat/kitosan çift katmanlı filmler ile kaplanmış kâğıtlar geliştirmiştir. Kaplama ağırlığının, kazeinat konsantrasyonunun (%7, %10 ve %12 ağırlık /toplam ağırlık) ve kaplama uygulama yöntemlerinin (tek katmanlı ve iki tabakalı) kaplanmış kâğıtların fiziksel ve mekanik özelliklerine etkisi çalışılmıştır. Kâğıt su buharı geçirgenliğindeki en büyük azalma, kurutulmuş, önceden oluşturulmuş kazeinat kaplı kâğıda bir kitosan katmanı eklenmesiyle elde edilmiştir [137].

Dijital baskı düşük tirajlı işlerde ekonomik olması ve artan baskı kalitesi ile popüler hale gelmektedir. Ataefard'e göre dijital baskı renk gamutunu ve baskı kalitesini belirleyen yazıcı ve kâğıt türü dâhil olmak üzere çeşitli parametrelerden etkilenir. Bu etkilerin

araştırılması için, farklı üç lazer yazıcı tipi ile farklı beyazlık, pürüzlülük ve parlaklık özelliklerine sahip farklı altı kâğıt türü ile testler yapmıştır. Sonuçlar, tekrarlanabilirliğin, yazıcının ve kâğıdın tipine büyük ölçüde bağlı olduğunu göstermiştir. Yüksek beyazlık ve parlaklık, renk gamı hacmini arttırırken, yüksek pürüzlülük de baskının tekrar üretilebilirliğini azaltmıştır. Kâğıt özelliklerindeki testler beyazlığın elde edilen renk gamı hacmi üzerinde en önemli etkiye sahip olduğunu göstermiştir [138].

Vishtal'e göre; ambalaj üretimi için termoform hatlarında kullanılabilecek kâğıt elde edilebilir. Bunun için, elyaf bağları ve elyaflar kontrol edilmeli ve amaç doğrultusunda değiştirilmelidir. Bu çalışmasının temel amacı, 3B şekillerin üretimi için son derece deforme olabilen bir kâğıt malzemesi üretmektir. Varsayımsal olarak, uzayabilirlik özelliğinin 3B biçimlendirmeyi sağlayan en önemli mekanik özellik olduğu belirten yazar; fiberler, fiber bağlar ve fiber ağ yapısının değiştirilerek bu işlemin gerçekleştirilebileceğini belirtmiştir. Çalışmanın sonuçları, 3B oluşturma işlemlerinde uzayabilirliğin, biçimlendirilebilirliği kontrol ettiğini ortaya koymuştur [139].

Afra ve arkadaşları çalışmalarında, nanofibril selüloz kaplamanın kâğıdın fiziksel, mekanik ve bariyer özellikleri üzerindeki etkilerini incelemiştir. Sonuçlar, Cobb indeksi ve pürüzlülüğü düşükken, daha yüksek bir nanofibril selüloz konsantrasyonu veya daha fazla katman uygulandığında, hava direnci, yüzey dayanımı, sertlik ve gerilme kuvvetinin daha da yüksek olduğunu ortaya koymuştur. Sonuçta, ağırlık olarak %1,5 nanofibril selülozluk bir çift tabakanın, uygulanan toplam nanofibril selüloz değeri aynı olmasına rağmen, ağırlık olarak %3'lük bir nanofibril selüloza kıyasla daha iyi mekanik ve bariyer özelliklerine ulaştığı belirtilmiştir [140].

Tambe ve arkadaşları araştırmalarında kraft kâğıdın nem bariyer özelliğini geliştirmek üzere bu kâğıdı silanol yoğunlaşması ile kürlenmiş silillenmiş soya fasulyesi yağı ile kaplamıştır. Kaplanmış kraft kâğıtlar, bu kaplamanın kâğıda iyi bir nem bariyeri sağladığını gösteren Cobb değerlerinde önemli bir düşüş göstermiştir. SEM görüntüleri, belirgin bir kusur olmadan kâğıdın selüloz elyaflarının tamamen kaplandığını göstermiştir [141].

Özcan, alkolsüz ofset baskıda basılabilirlik parametrelerini incelediği çalışmasında alkol (izopropilalkol, IPA) içeren ve içermeyen hazne sularının baskı sonuçlarını karşılaştırmıştır. Baskılarda densitometrik ve spektrofotometrik ölçümler yapılmış ve ISO-12647-2:2013

ofset baskı standartlarına uygun olarak basılmış özel test ölçekleri, ölçek okuyucular aracılığıyla okunmuş ve renk profilleri elde edilmiştir. Test ölçeğinde seçilen alanlar için baskı parlaklığı ölçümleri yapılmıştır. Çalışma pratik olarak IPA içermeyen hazne suyu kullanılarak yapılan baskının daha iyi ve daha geniş bir renk gamı ortaya koyduğunu, IPA içermeyen sistemlerde kenar keskinliğinin daha iyi olduğunu, baskı sayısının arttığını ve IPA içermeyen hazne suyuyla daha parlak baskıların elde edildiğini göstermiştir [142].

Brodnjak yaptığı deneysel çalışmada kitosan ve kurdan ile kaplanmış kâğıdın işlevsel özellikleri kalınlık, gerilme özelliklerini, kurdan içerikleri ve su bariyer özelliklerinin bir fonksiyonu olarak incelemiştir. Çalışma içeriğinde, kurdan-kitosan kaplamanın, ambalaj kâğıdı kaplaması olarak kullanılan doğal polimerlerin uygun bir kombinasyonu olduğu ortaya konmuştur. Elde edilen kurdan/kitosan karışımı kaplamalar, iyi su bariyeri ve mekanik özellikler sergilediğinden birçok alanda kullanılabilir olduğu belirtilmiştir [143].

Battisti ve arkadaşları taze ette aktif paketlenme olarak uygulama için antimikrobiyal ve antioksidan etkiler sağlamak amacıyla biyopolimerik filmle kaplanmış bir kâğıt geliştirmek üzere çalışmalar yapmıştır. Çalışmalar sonucunda bu tabaka, mekanik özelliklerde gelişme göstermese de kaplama katmanı, nem dağılımı ve dolayısıyla gıdanın mikrobiyolojik kontrolü üzerinde doğrudan bir etkiye sahip olan su buharı geçirgenliğinde önemli bir azalmaya neden olmuştur. Ayrıca yapılan bu kaplamalar, malzemenin orijinal optik özellikleri üzerinde çok az etkili olmuştur [144].

Esnek ambalaj kâğıdının kaplanması için esas olarak yenilenebilir malzemelere dayanan verimli su bazlı dispersiyonlar oluşturmak üzere çalışan Christophliemk ve ark., modifiye edilmiş etilen polivinil alkol ve standart polivinil alkolün mısır nişastası ve patates nişastası kaplamalarının oksijen ve su buharı bariyer performansı üzerindeki etkilerini incelemiştir. Sonuçlar, oksijen bariyerini teknik ve ticari olarak uygulanabilir bir seviyede tutmada yüksek bir yenilenebilir polimer fraksiyonuna sahip bir kaplama bileşiminin etkili olduğunu göstermiştir [145].

El-Samahy ve arkadaşları şeker kamışı hamurundan hazırlanan kâğıt tabakalarını nanoselüloz ve kitosan ile iki şekilde modifiye etmiştir. Bu modifiye yöntemlerinden ilki, kalıp sayfaları sırasında farklı konsantrasyonlarda katkı maddeleri eklemek; ikincisi, tabakaları nanoselüloz ve kitosan karışımları ile kaplamaktır. Modifiye kâğıtların mekanik ve

bariyer özellikleri incelenmiştir. Sonuçlar, kâğıt tabakasına antimikrobiyal maddenin dâhil edilmesinin, modifiye kâğıdın antimikrobiyal direncini arttırdığını, ayrıca mekanik ve bariyer özellikleri gibi diğer kâğıt özelliklerini de etkilediğini göstermiştir. Çalışmada optik yoğunluk yöntemiyle yapılan antimikrobiyal araştırmalar, bir katkı maddesi formunda kâğıt tabakalarında kitosan varlığının, özellikle gıda zehirlenmesine yol açanların farklı mikroorganizmalara karşı kâğıt direncini arttırdığını da göstermiştir. Bu çalışma modifiye edilen ve bariyer özellikleri geliştirilen bu kâğıtların gıda ambalajlarında kullanılabileceğini göstermiştir [146].

Nowacka ve arkadaşlarının çalışmalarının amacı, farklı emülsiyonlarla kaplanmış kâğıt ve kartonun gıda ile temas malzemesi olarak kalitesini değerlendirmektir. Kâğıt ve karton, kuru madde, pH ve emülgatörlerin içeriğinde değişiklik gösteren parafin ve balmumları kullanılarak üretilen üç farklı emülsiyondan oluşan tek bir tabaka ile kaplanmıştır. Kadmiyum ve kurşun içeriği olarak ifade edilen genel ve spesifik kimyasal göç durumu değerlendirilmiştir. SEM görüntülerinin analizi, incelenen emülsiyonların bazılarının malzemeye nüfuz ettiğini, diğerlerinin ise bir kaplama tabakası oluşturduğunu göstermiştir. Kâğıt ve kartonun bu şekilde işlenmesi kokularda bir değişikliğe neden olmuş, ancak ürünün tadını etkilememiştir. Genel migrasyon sınırı aşılmamıştır. Ayrıca, emülsiyon uygulanmış numuneler, referans numuneye kıyasla daha iyi bir su buharı, su ve yağ direnci sağlamıştır [147].

Gatto ve arkadaşlarına göre kitosanın biyobozunur olması ambalaj sektörü için önemlidir. Çalışmanın amacı, %2 ve %48'lik asetillenmiş kitosanın farklı özelliklerle kâğıt yüzeyine kaplanarak bu farklı kitosan kaplamaların nihai malzeme özellikleri üzerindeki etkilerini test etmektir. Her iki numuneye de kaplama olarak uygulanmış ve kaplanmış malzemeler karakterize edilmiştir. %2 asetillenmiş kitosan kaplanmış karton, mutlak yağ bariyeri nedeniyle azaltılmış su emme kapasitesi, azaltılmış su buharı geçiş hızı ve kaplanmamış kartona kıyasla daha yüksek dayanım gibi avantajlardan dolayı potansiyel bir ambalaj malzemesi olarak belirtilmiştir [148].

Zhanga ve arkadaşları çalışmalarında, antrakinin ve azo kromoforların kombinasyonuna dayanan intramoleküler renk eşleşmesine sahip iki yeni pH duyarlı reaktif boya tasarlamış ve sentezlemiştir. Azo kromoforun antrakinin yapılarına katılması, görünür soğurma dalga boyunu genişletmiştir. pH rengine duyarlı kromoforlu akıllı renk değiştiren kâğıt ambalaj

sensörleri baskı desenleri ile geliştirilmiştir. Basılı desenler, farklı pH koşulları altında; boya-1 ile basılmış kâğıt için yeşilden mora, boya-2 ile basılmış kâğıt için ise kırmızıdan yeşile belirgin bir renk değişikliği göstermiştir. Sonuçlar, akıllı renk değiştiren ambalaj sensörleri olarak basılan modellerin, gıdaların tazelik değerlendirmesinde kullanılabileceğini göstermiştir. Akıllı ambalaj sensörleri, teslimat sırasında veya yemekten önce gıda tazeliğinin hızlı bir şekilde belirlenmesinde potansiyel bir uygulamaya sahiptir [149].

3.2. Kâğıt ve Karton Ambalajda Sağlık Problemleri

Literatürün kâğıt ve karton ambalajda sağlık problemleri bölümünde, kâğıdın kendisinden kaynaklı riskler, mürekkepten kaynaklanan riskler, yanlış uygulama veya kullanım sebebiyle yaşanabilecek riskler, üretim alanından kaynaklı riskler, kimyasal bozulma, ürünün gıda ile etkileşime geçmesi sonucunda ambalaj ile gıda arasında madde alış-verişi (kimyasal göç, migrasyon) vb. problemler ele alınmıştır. Bu sebeple bu bölümde kâğıt, mürekkep ve yanlış uygulamalardan kaynaklı problemler, ayrıca üretim, taşıma ve depolama alanı kaynaklı problemler ile ilgili yapılmış olan çalışmalar incelenmiştir.

Gıda ambalajlarında migrantların analizinde kullanılan güncel yaklaşımlar incelendiğinde; kütle spektrometresi saptamasına bağlı gaz ve sıvı kromatografisi, primer aromatik aminler, bisfenol A, bisfenol A diglisidil eter ve ilgili bileşikler, UV mürekkep foto başlatıcılar, perflorlu bileşikler, ftalatlar ve istemeden eklenen maddeler gibi bileşiklerin bazı ilgili ailelerinin analizinde yaygın olarak kullanılmıştır. Analitik metodolojilerdeki son gelişmeler, kütle doğruluğu ve izotopik kalıp uygulaması ile yüksek çözünürlüklü kütle spektrometresine bağlı sıvı kromatografisi kullanılarak bu kirletici maddelerin kesin olarak tanımlanmasına ve onaylanmasına izin vermiştir [150].

Castle ve arkadaşları çalışmalarında gıda ile teması amaçlanan 32 kâğıt ve karton malzemeden testler yapmıştır. Gaz kromatografi-kütle spektrometresi, su, etanol ve kloroform kullanılarak ekstraksiyon ve GC-MS ve HPLC (yüksek performanslı sıvı kromatografisi) ile daha sonraki analizler ve ICP-MS (indüktif eşleşmiş plazma-kütle spektrometresi) ile çok elementli tarama işlemleri detaylı bir şekilde gerçekleştirilmiştir. Sonuç olarak, numunelerin çoğunda baskın olarak alkil ve aril aldehytler ile çok sayıda uçucu madde tanımlanmıştır. Bununla birlikte, bu maddelerin seviyeleri genellikle 1 mg/kg'ın

altında kalmıştır. İnorganik elementlerden arsenik ve cıva, incelenen 10 numunenin hiçbirinde sırasıyla 1,8 ve 0,4 mg/kg tayin limitlerinin üstünde tespit edilmemiştir. Kadmiyum çay poşeti dokusunda ve ağartılmamış kraft kâğıtlarında 0,3 mg/kg olarak tespit edilmiştir. Yedi numunede 1,1-7,8 mg/kg oranında krom bulunurken, 10 numunenin dokuzunda 0,3 ila 5,9 mg/kg arasında değişen seviyelerde kurşun bulunmuştur [151].

Choudhry ve arkadaşları statik ve dinamik koşulların kimyasal migrasyon üzerine etkisini ortaya koymak üzere bir araştırma yapmıştır. Dinamik koşullar, ürünleri taşıma-ulaştırma simülasyonunu temsil ederken; titreşimlerin kimyasal migrasyon olayları üzerindeki etkilerini değerlendirmek bu araştırmanın temel hedeflerinden biri olmuştur. Çalışma içerisinde yapılan UV ve gaz kromatografisi teknikleri karşılaştırması, analizin gerekliliklerine bağlı olarak her ikisinin de önemli prosedürler olduğunu ortaya koymuştur. UV metodolojisi ile elde edilen sonuçlar, dinamik koşullar durumunda zaman birimi başına migrasyon değişiminin, statik koşullarla karşılaştırıldığında, 22 faktörü ile daha yüksek olduğunu açıkça göstermektedir. Neredeyse aynı ilişki, 2-etilheksanoik asidin suya spesifik göçünün gaz kromatografisi analizinde de ortaya çıkmıştır. Bu gözlemler, kimyasal migrasyonun mekanik etkiler tarafından kuvvetle indüklendiğini doğrulamaktadır [152].

Gruner ve Piringer çalışmalarında gıda ambalajlarının birçok bileşenden oluşabileceğini belirtmiştir. Yazarlar ambalaj malzemesinin üretim hattı boyunca baskı, vernik, laminat, kaplamalar ve yapıştırılmış alanlar ile işlem görebileceğini belirtmişlerdir. Çalışma sonucunda; uygulamaların her birinin ayrı ayrı içerdikleri madde ve bileşenleri sebebiyle, ambalajın migrasyon potansiyeline etki edebileceği öne sürülmüştür [153].

Debeaufort ve arkadaşlarına göre gıda kalitesi kaybı, genellikle su, tuzlar, pigmentler veya aroma bileşikleri gibi küçük moleküllerin göçüne bağlı olmakla birlikte geleneksel ambalajlar, sadece gıda ve çevre ortamlar arasında transferin azaltılmasına izin verecektir. Yenilebilir filmler ve özellikle kaplamalar da buna izin vermektedir, ancak bu maddeler yiyeceğin kendi içine bile örneğin bir pastanın içinde; meyvelerin ve pişmiş hamurun arasına uygulanabilmektedir. Çalışmada yenilebilir bir bariyeri formüle etmek için hayvansal veya bitkisel kökenli çok çeşitli maddelerin kullanılabileceği belirtilmiştir. Transfer mekanizmasının termodinamik ve kinetiğinin, bariyerin yapısı ve yayılan maddenin doğasının, yenilebilir ambalajların bariyer performansını önemli ölçüde etkileyeceği vurgulanmıştır [154].

Johns ve arkadaşları yaptıkları çalışmada UV kürlenmiş mürekkeplerden kaynaklanan migrasyonu incelemişlerdir. Benzofenon, incelenen yedi dondurulmuş gıdanın dördünün ambalajında bulunmuş ve bu durum bu maddenin UV kürlenmiş mürekkep için bir foto başlatıcı olarak kullanılmasına bağlanmıştır. Benzofenonun, polietilen kaplı levhadan bile paketlenmiş yiyeceğe göç etmesi, kısmen polietilenin düşük molekül ağırlıklı maddelere karşı geçirgen olmasına ve migrasyon için iyi bir bariyer olmamasına bağlanmıştır. Çalışmada karton ambalajda, gıda 1 hafta boyunca 20°C’de depolandıktan sonra migrasyon kolayca tespit edilmiş ve bu durum bir yıl boyunca artarak devam etmiştir. Sonuç olarak; gıdayla temas eden malzemelerin basılmasında kullanılan mürekkeplerde, düşük moleküler ağırlıklı uçucuların içeriğinin kontrol edilmesi ve ayrıca yüksek moleküler ağırlıklı bileşenlerin çözülme yoluyla transferinin de kontrol edilmesi durumunda migrasyon seviyesinin düşük tutulabileceği sonucuna varılmıştır [155].

Aurela ve arkadaşları çalışmalarında alkil benzenleri incelemişlerdir. Ofset baskı mürekkeplerinde bulunan bu kimyasalların, ofset baskılı hamburger kâğıtlarında test edilen 15 baskılı materyalin 10’unda bulunduğu belirlenmiştir. Verniklenen örneklerde bu oranın düştüğü tespit edilmiştir [156].

Escabasse ve Ottenio’ya göre tüm ambalaj malzemeleri çok kısa ömürlü ürünlerdir. Ambalajlama önemli bir sosyal ve ekonomik işleve sahip olduğundan, ambalaj direktifi önlemlerine özellikle geri dönüşüm konusunda ve diğer ambalajlı ürünlerin kalite gereklilikleri ile koşulsuz olarak örtüşmelidir. Özellikle, bu önlemlerin hijyen, sağlık veya tüketici güvenliği hükümleriyle çelişmemesi gerektiği vurgulanmıştır. Bu direktiflere uyumu sağlamak üzere ambalaj sektörünün, tüketici sağlığı riskini azaltmak için bazı güvenlik dosyaları sağlaması gerektiği öne sürülmüştür. Bunlar; atık kâğıtların kökeni ve izlenebilirlik, geri dönüşüm işlemlerinin kontrolü, kimyasal, mikrobiyolojik ve toksikolojik değerlendirme de dâhil olmak üzere zenginleştirilmiş ürünlerin kontrolü olarak sıralanmıştır [157].

Gıda ambalajı uygulamaları için geri dönüştürülmüş kâğıt ve karton malzemelerin kullanımı, araştırmaların önemli bir alanıdır. Triantafyllou ve diğerleri araştırmalarında geri dönüşümlü kartonun doğrudan gıda ile temas uygulamaları için uygunluğunu değerlendirmek üzere migrantların gıdalara ve gıda simülatörlerine geçişi ile ilgili çalışmalar yapmıştır.

Çalışmanın sonuçları, zaman ve sıcaklık koşullarının, gıda simülatörleri ile temas sırasındaki gerçek kütle aktarımı açısından en önemli değişkenler olduğunu göstermiştir [158].

Han ve arkadaşlarının çalışmalarında sonlu elemanlar yöntemi kullanılarak çok katmanlı bir yapıdan sıvı gıda simülasyonuna geçiş süreci fiziğini doğru bir şekilde yansıttığını öne sürdükleri bir bilgisayar modeli geliştirilmiştir. Migrasyon sorunları için tam bir çözüm paketi olarak geliştirildiği varsayılan bu bilgisayar programının, sadece aynı plastiklerle yapılan çok katmanlı yapılara değil, aynı zamanda farklı plastıklere de uygulanabilir olduğu belirtilmiştir. Oluşturulan modelin, çok katmanlı yapılar ve/veya paketleme sistemleri için ne tarz bir bariyerin etkili olacağının belirlenmesinde kullanılabileceği öne sürülmüştür [159].

Lee ve arkadaşları çalışmalarında, nisin ve kitosan içeren antimikrobiyal paketleme materyalleri üretmiş ve test etmiştir. Antimikrobiyal karton, tek başına veya kombinasyon halinde vinil asetat-etilen kopolimerinde çözünmüş nisin ve kitosanın kaplanması ile üretilmiştir. Asitlenmiş vinil asetat-etilen kopolimerinde eritilmiş nisin ve kitosan ile kaplı karton, 10°C’de depolanan süt ve portakal suyunun mikrobiyal stabilitesini arttırdığı belirtilmiştir. Buna göre çalışma ile elde edilen ambalaj malzemelerinin çeşitli bozulabilir yiyecekler için universal bir antimikrobiyal ambalaj malzemesi olarak kullanım potansiyeline sahip olduğu belirtilmiştir [160].

Järup çalışmasında ağır metallerden insan sağlığına yönelik başlıca tehdidin kurşun, kadmiyum, cıva ve arsenik gibi maddelere maruz kalmak olduğunu belirtmiştir. Çalışmaya göre; Avrupa’daki birçok birey bu maruz kalma seviyelerini çoktan aşmıştır. Bu nedenle, sağlık üzerindeki olumsuz etki riskini en aza indirmek ve bütün nüfusa hitap edecek şekilde kadmiyuma maruz kalmayı azaltmak için önlemler alınmalıdır. Genel nüfus temel olarak gıda ile cıvaya maruz kalmaktadır, balıklar bir ana cıva maruziyet kaynağı olarak belirtilirken, bir diğerrinin ise diş amalgamı olduğu öne sürülmüştür. Genel nüfus kabaca eşit oranlarda havadan ve gıdalardan kurşuna maruz kalmaktadır. Kurşun bazlı boyaların kullanımının terk edilmesi ve yiyecek kaplarında kurşun kullanılmaması önerilmiştir. Arsenik maruziyeti, temel olarak gıda ve içme suyu alımı yoluyla gerçekleşirken, gıdanın en önemli kaynak olduğu belirtilmiştir. Arseniğe solunum yoluyla mesleki olarak maruz kalınmasının akciğer kanseri ile ilişkili olduğu öne sürülmüştür [63].

Arvanitoyannis ve Bosnea çalışmalarında yeni gıda ambalaj malzemelerinin kullanılmasının, ambalajdan gıdaya geçiş nedeniyle ortaya çıkan tehlikelerin sayısını arttırdığı öne sürülmüştür. Son zamanlarda yapılan çalışmalar, migrasyonun, kâğıt, karton, ahşap, seramik ve metal gibi genellikle güvenli olduğu düşünülen geleneksel olarak kabul edilen malzemelerde de görüldüğünü ortaya koymuştur. Bu sebeple AB düzenlemeleri ve direktifleri daha katı olma eğilimindedir. Ayrıca, tehlikeli monomerlerin, oligomerlerin ve katkı maddelerinin listesi, tüketici güvenliğinin sürekli olarak önem kazanmakta olan HACCP prosedürü ile uyum içinde olmasını sağlamak üzere arttığı vurgulanmıştır [161].

Singh ve Singh'e göre paketlenmiş gıdaların kalitesi, insanların bu gıdaları sorun yaşamadan tüketmesini sağlayabilecek değerleri belirleyen faktörlerin bir kombinasyonu olarak tanımlanmıştır. Bu kalite faktörleri arasında görsel olarak; görünüm (tazelik, renk, kusurlar ve çürüme), doku (berraklık, sulu olma, tokluk ve doku bütünlüğü), lezzet (tat ve koku), besin değeri (A ve C vitaminleri, mineraller) ve güvenlik (kimyasal artıkların olmaması ve mikrobiyal kontaminasyon) olarak sıralanmıştır. Tüketicinin tazelik talebi sebebiyle kalitenin korunmasının, raf ömründen daha sık kullanıldığı belirtilmiştir. Raf ömrünün, temel olarak çok sayıda değişkene ve ürün, çevre koşullarına bağlı olduğu öne sürülmüştür. Ambalajın kendisi de önemli bir etken olmak üzere raf ömrünün bu etkenlerin değişikliklerine bağlı olduğu açıklanmıştır. Ürüne ve kullanım amacına bağlı olarak raf ömrü mikrobiyoloji, enzimoloji ve/veya fiziksel etkiler tarafından belirlenebilir. Çalışmada raf ömrünü hızlandıran veya geciktiren değişkenlerin; sıcaklık, pH, su içeriği, su aktivitesi, bağıl nem, radyasyon, gaz konsantrasyonu, redoks potansiyeli, metal iyonlarının varlığı ve basınç olduğu öne sürülmüştür [162].

Ozaki ve arkadaşları geri dönüşümlü kartondaki potansiyel genotoksik maddeleri belirlemek amacıyla, numuneleri çoklu sıvı/sıvı ekstraksiyonu ve jel geçirgenlik kromatografisi kullanarak parçalamış ve gaz kromatografisi/kütle spektrometrisi (GC-MS) ve sıvı kromatografisi/kütle spektrometrisi (LC/MS) ile analizler yapmıştır. Geri dönüştürülmüş kartondaki genotoksitler, dehidroabietik asit (DHA) ve abiyetik asit (AA) olarak tanımlanmıştır. DHA ve AA, beş yeni üründen ikisinde ve gıdayla temasta kullanım için geri dönüştürülmüş yedi ürünün hepsinde tespit edilmiştir. Yeni ürünlerde toplam DHA ve AA miktarları 240 ve 990 mg/g, geri dönüştürülmüş ürünlerde ise 200-990 mg/g olmuştur. Kâğıt ürünlerinde ve DNA-zarar verici aktivitede belirlenen toplam DHA ve AA içeriği miktarında yüksek bir korelasyon gözlenmiştir [163].

Pal ve arkadaşlarına göre kâğıt ve karton gibi gözenekli bir ortamın sıvı depolama kapasitesi esas olarak gözenekliliği tarafından belirlenirken, emme ve yayılma oranı geçirgenlik tarafından belirlenir. Yazarlar çalışmalarında gözenekli ortamın geçirgenlik katsayısının hesaplanması için bir yöntem geliştirmişlerdir. Darcy yasasına dayanarak hazırlanan bu geçirgenlik formülü, gözenekli ortamın bariyer performansını öngörmek için nicel bir araç olarak tanımlanmıştır. Numunelerin gözeneklerinin kalınlık ve ara bağlantı özelliklerinin, hava akışı ölçümlerine kıyasla, bariyer özellikleri hakkında daha doğru bilgi sağlayacağı öne sürülmüştür. Çalışmada geçirgenlik katsayısının, gözenekli ortamların akışkan emme ve yayılma oranlarında sıralanması ve gözenek büyüklüğünün tahmin edilmesi için kullanılabileceği belirtilmiştir [35].

Triantafyllou ve arkadaşlarına göre kâğıt ve karton, çoğunlukla tek kullanımlık ürünler için gıda ambalaj malzemeleri olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır. Bu çalışmada geri dönüştürülmüş kâğıt ambalajın farklı yağ oranına sahip kuru gıdalara migrasyonu incelenmiştir. Sonuçlar, çeşitli tiplerdeki seçilmiş kirletici maddelerin ve çeşitli uçucu maddelerin, kuru gıdalara potansiyel olarak aktarılma yeteneğini göstermiştir. Geçiş kinetiği, kâğıt numunesinin sıcaklığına, doğasına (gramaj, kalınlık ve kâğıt hamuru bileşimi) ve taşıyıcı maddenin doğasına (moleküler boyut, kimyasal yapı ve uçuculuk) bağlı olarak bulunmuştur. Migrasyon testleri, göçün yüksek sıcaklıklarda ne kadar hızlı gerçekleştiğini göstermiştir. Organik kirleticilerin en yüksek düzeyde göç etmesi, en yüksek yağ içeriğine sahip alt tabaka için gözlenmiştir. Ayrıca, temas süresinin ve sıcaklığın, model kirleticilerin yiyeceklere göçü üzerinde önemli bir etkisi olduğu gösterilmiştir [164].

De Meulenaer'a göre kimyasal migrasyon fenomeninin matematiksel modellemesi laboratuvar testlerini azaltmak üzere kullanılabilir. Yazar çalışmasında matematiksel modellemenin AB ve ABD'de kabul edilmiş olan mevzuata uyum durumunu ortaya koymak ve kimyasalların gıdadaki konsantrasyonunu tahmin etmek için kullanılabileceğini öne sürmüştür [165].

Bononi ve Tateo, İtalya'da pizza kutularının üretiminde geri dönüştürülmüş kâğıdın kullanılmaması kuralına uyum durumunu araştırmışlardır. Yazarlara göre, yaygın kullanıma sahip olan ftalatların tanımlanması ve belirlenmesi, çeşitli gıda ambalaj malzemelerinin kalite kontrolüne katkıda bulunur. Paket servis pizza kutularındaki diizobütil ftalat (DIBP) için maruz kalma endeksinin (EI) hesaplanmasına izin veren analitik bir tekniği standart hale

getirilmiştir. Katı faz mikro ekstraksiyon / gaz kromatografisi / kütle spektrometresi'ne dayanan teknik, çeşitli paket pizza kutuları içinde, üst alanda geniş bir DIBP içeriğinin tanımlanmasına izin vermiştir. 2006 yılında 16 restorandan satın alınan pizza kutularına ilişkin veriler bildirilmiş ve maruz kalma endeksinin 6 ila 72 mg arasında olduğu tahmin edilmiştir [166].

Mascheroni ve arkadaşları, taze gıdaları paketlemek için kullanılan kâğıtların mekanik özelliklerini ve bariyer özelliklerini koruyabilecek aktif bir ambalaj malzemesi olarak kullanılabilecek bir kâğıt elde etmek üzere bir çalışma yapmıştır. Yazarlar bahsedilen bu çalışmayla, antimikrobiyal proteinlerin bir selüloz elyaf matrisine yüklenip ihtiyaçlara göre salınabildiği bir sürdürülebilir ve aktif gıda ambalajı örneği sunduklarını öne sürmektedir [167].

Biedermann ve arkadaşları çalışmalarında gıda ambalajında kullanılmak üzere üretilen kartonlara katılan geri dönüşümden gelen kâğıt ve karton türlerini doymuş ve aromatik mineral yağ hidrokarbonları bakımından analiz etmiştir. Çalışmada odak noktası gaz fazında kuru gıdalara geçebilecek özellikte olan hidrokarbonlar olmuştur. Benzer tekniklerle basılan gazeteler ve el ilanları, baskın mineral yağ kaynakları olarak tanımlanırken, fotokopi kâğıdı, kitaplar ve oluklu mukavva, en düşük mineral yağ içeriğine sahip materyaller olarak bildirilmiştir. Sonuç olarak mineral yağ migrasyonunun, gıda ambalajları için geri dönüştürülmüş liflerden üretilen karton kullanımını olumsuz etkilemekte olduğu belirtilmiştir [168].

Poças ve arkadaşları migrantların kimyasal özellikleri ve molekül boyutu ile kâğıt özelliklerinin migrasyon sürecine etkisini ortaya koymak için kâğıt içeriklerinin Tenax®'a migrasyonunu incelemiştir. Fick'in difüzyon yasasının bazı durumlarda iyi performans sağlamadığı öne sürülerek Weibull modeli uygulanmıştır. Kimyasal göçün yapısının migrantların moleküler boyutuna bağlı olduğu ve çalışılan aralıktaki sıcaklıktan bağımsız olduğu belirtilmiştir. Kimyasal göç oranı, molekül büyüklüğü arttıkça azalmıştır. Sonuçlar, migrant buhar basıncı ve kâğıt gramajı ve geri dönüştürülmüş kâğıt hamuru içeriği ile migrasyon olayının arttığını göstermiştir [169].

Fiselier ve Grob mineral yağ migrasyonuna karşı fonksiyonel bir bariyer oluşturmak üzere çalışma yapmıştır. Deneyler oda sıcaklığında ve daha sonra 40°C ve 60°C'de uygulanmıştır.

Polietilen filmler birkaç saat süren periyodlar sergilerken, polipropilen olanlar kabaca bir aya kadar ulaşmıştır. İnce polyamid ve PET tabakaları, (25°C'ta 6,9 yıldan fazla), oda sıcaklığında saklanan yiyecekleri korumak için gerekenden çok daha uzun süre kullanılabileceği belirtilmiştir. Sonuç olarak, mineral yağın kartondan uzun süre depolanması gereken kuru gıdalara geçmesine karşı bariyerlerin alüminyum folyolardan oluşmasına gerek olmadığı belirtilerek; bu görevi yerine getirebilecek birkaç polimer olduğu öne sürülmüştür. Aynı zamanda, bu katmanların sıkı tabakalar oluşturması gerektiği ve ambalaj malzemesinin imalatı ve kullanımı sırasında hasar görmemesi gerektiği vurgulanmıştır [170].

Huang ve arkadaşları çalışmalarında, Fick'in ikinci difüzyon teorisine dayanarak kâğıt ve karton gıda ambalajlarında migrasyon için tahmin modeli oluşturmuş ve kâğıt gözenekliliği ve kirletici madde adsorpsiyon miktarını öne çıkararak analitik çözümler elde etmiştir. Altı farklı kirletici maddenin; stiren, dietil ftalat, dibütil ftalat, diizobütil ftalat, dioktil ftalat ve bisfenol A'nın 3 farklı gıda ambalaj kâğıdından (kraft, beyaz karton ve taklit parşömen) farklı gıda benzerlerine göçü incelenmiştir. Bu çalışmada altı kirletici maddenin deneysel göç verileri ve modele dayalı verileri hesaplanmış ve analiz edilmiştir. Sonuçlar, kâğıdın gözenekliliğinin kirleticilerin göçünü büyük ölçüde etkilediğini göstermiştir ve bu sebeple analiz modelinde gözenekliliğin bir parametre olarak ayarlanması gerektiği vurgulanmıştır [171].

Gıdayla temas eden tüm malzemeler iki AB mevzuatı kapsamında toplanmıştır. Gıda ile temas etmesi arzulanan herhangi bir materyalin bu mevzuatlara uyması gereklidir. Bunlar; a) Çerçeve veya Gıda ile Temas eden Malzeme Tüzüğü olarak da bilinen gıda ile temas etmesi amaçlanan malzemeler ve maddeler hakkında 1935/2004 (EC) sayılı yönetmelik ve b) İyi üretim uygulamaları (Good Manufacturing Practises) tüzüğü olarak da bilinen, gıda ile temas etmesi amaçlanan malzeme ve ürünlerin iyi üretim uygulamalarına ilişkin 2023/2006 (EC) sayılı yönetmeliktir [172].

Doğan ve Sancı, Türkiye'de yaygın olarak kullanılan kâğıt ambalajların formaldehit migrasyonu miktarını araştırmışlardır. Formaldehitin, sektörden toplanan çay filtreleri, sıcak su filtreleri, kâğıt torbalar ve katlama kutuları gibi gıda ile temas etmek üzere tasarlanan 31 farklı kâğıt ve karton malzemedan sulu ekstraktlara geçişi incelenmiştir. Buna göre; formaldehitin kâğıt ve karton gıda ambalaj malzemelerinden gelen hem sıcak hem de soğuk

sulu ekstraktlara geçişi, bir ambalaj malzemesi hariç, Türk Gıda Kodeksi'ne göre formaldehit geçiş limitinin altında bulunmuştur [173].

Wang ve arkadaşlarına göre kâğıt ambalaj üzerine basılan mürekkeplerde kullanılan kimyasal maddeler, paketlenmiş yiyeceğe göç edebilir ve burada tüketiciler için sağlık riski olan kirletici maddeler olarak ortaya çıkabilir. Araştırmacılar çalışmalarında kirleticilerin kâğıt ambalajındaki mürekkeplerden gıdalara geçişini ortaya koymak için bir modelleme geliştirmiştir. Kirleticilerin kâğıt içine ve mürekkep içine yayılması Fick'in difüzyon teorisine bağlı olarak değerlendirilmiştir. Baskı işlemi bitmiş kâğıtlar, mürekkep katmanı ve kâğıt tabakası olarak ayrılmıştır. Difüzyon işleminin, kirletici maddelerin gıdalara mürekkeplerden kâğıt tabakadan geçirildiği varsayılmıştır. Çalışma sonucunda deneyler ve modelleme verilerinin yakın olduğu belirtilmiştir [174].

Sağlık ve Çevre Birliği'nin kimyasal çalışmalarına göre plastik, metal, silikon, kâğıt ve karton gibi 17 farklı gıdayla temas eden malzemeler olan baskı mürekkepleri, yapıştırıcılar ve kaplamalar gibi daha az kullanılan ve bilinen malzeme türleri olduğu bildirilmiştir. Çalışmada 17 çeşit gıdayla temas halinde olan bu malzeme ve kimyasalların çoğunun, AB düzeyinde herhangi bir mevzuat kapsamına girmediği ve birçok AB ülkesinde ulusal düzeyde kapsamadığı bildirilmiştir. Temelde bu durumun, gıdayla temas eden malzemeler için tek veya birleşik bir pazar olmadığının göstergesi olduğu ve insan sağlığının yüksek düzeyde korunmadığı vurgulanmaktadır [175].

Vavrous ve arkadaşları çalışmalarında, gıda ile temas eden kâğıtlarda, özellikle ftalatlar, aromatik hidrokarbonlar, foto başlatıcılar, bisfenoller ve poliflorlu bileşikler gibi 68 potansiyel kirletici maddenin eşzamanlı analizini yapmıştır. Avrupa Gıda Güvenliği Otoritesi (EFSA), kâğıt ve kartonu gıdaların kimyasal kirlenmesinde kaplamalar, yapıştırıcılar, baskı mürekkepleri ve kauçuk ile birlikte önemli bir kaynak olarak diğer düzenlenmiş olmayan malzemeler sınıfında tanımlamıştır. Bununla birlikte çalışmada son araştırmaların kâğıtlardan kaynaklanan zararlı maddeler olarak ftalatların oluşumunu bildirmiştir. Bunun yanı sıra bisfenoller, mürekkep foto başlatıcıları, floresan beyazlatıcı maddeler ve biyositler gibi maddeleri saymaktadır. EFSA, geri dönüştürülmüş kâğıt ve kartonun hem doymuş hem de aromatik mineral yağ fraksiyonlarını içeren önemli bir mineral yağ kaynağını temsil ettiğini belirtmiştir. Araştırmacılar bu çalışma sonucunda gıda

ile temas eden kâğıtlarda 68 kirleticinin eş zamanlı olarak belirlenmesi için GC-MS / MS ve HPLC-MS / MS'ye dayanan yeni bir yöntem geliştirdiklerini öne sürmüşlerdir [176].

Mertens ve arkadaşlarına göre; gıdayla temas eden malzemeler için kaplamalarda kullanılan kimyasallar konusunda uyumlaştırılmış bir AB düzenlemesi mevcut değildir. Bu sebeple, bu maddelerin 1935/2004 sayılı AB tüzüğü'nün genel hükümlerine ve varsa ulusal mevzuata uymaları gerekmektedir. Kaplamalarda bulunabilecek bileşiklerin farklı envanter listeleri mevcuttur, ancak bu maddelerin yüzlerce tanesi, gıda ile temas eden malzemelerin kaplamalarında kullanımlarının potansiyel insan sağlığı üzerindeki etkisi henüz değerlendirilmemiştir. Değerlendirilmeyen maddelerin genotoksik potansiyelinin, iki yapı etkinliği ilişkisi (SAR) yazılım programı kullanılarak silico'da tahmin edilmiştir. Silico araçlarında ve mevcut literatür genotoksiste verilerinde, kaplamalarda kullanılabilecek farklı maddeler arasında yüksek önem arz eden on madde tanımlanmıştır. Kaplamalarda kullanılan bu on maddenin gerçek kullanımının acilen araştırılması gerektiği belirtilmiştir. Ayrıca, genotoksik olabileceğine dair göstergelerin bulunduğu görece çok sayıda madde olduğu bildirilmiştir [177].

Kadoya çalışmasında gıda ambalajları ile gıda güvenliği ilişkisini incelemiştir. Yazar bu çalışmasında modern toplumda ambalajdan gıda güvenliği konusuna beklentinin her geçen gün arttığını belirtmiştir. Çalışmada ambalajların amacının, gıdaları güvenli bir şekilde korumak, taze, tatlı, lezzetli bir şekilde tüketiciye ulaştırmak ve çeşitli çevresel koşullar altında bozulmasını önlemek olduğunu vurgulamıştır. Bu amaca ulaşmak için gıda ambalaj malzemeleri, hijyen kontrolü (gıda, gıda paketlenme malzemeleri ve paketlenme sistemleri) ve gıda malzemeleri teknolojisinin temel özelliklerinin bilinmesi gerektiği sonucuna varılmıştır [178].

Vaisanen ve arkadaşları çalışmalarında gıda ambalajı olarak kullanılan kâğıt ve kartonun bakteri miktarını incelemişlerdir. Çalışmaya göre aerobik (oksijenli solunum yapan) türlerin çoğu spor bakteriler olarak belirlenmiştir. Bu durumun muhtemel sebebi olarak; üretim bandında kâğıt kurutma için kullanılan 140°C sıcaklıktaki merdanelerin spor bakteri dışındaki bakterileri öldürmesi gösterilmiştir. Kâğıt ve kartonda spor bakterinin ana kaynağı; bozuk, kabul edilmemiş veya geri dönüştürülmüş kâğıtlar olarak varsayılmıştır. Kâğıt ve karton ürünlerdeki basillerin baskınlığı şu gerçeklerle açıklanmıştır: 1) Çok sayıda spor oluşturunca içeren bozuk kâğıdın geri dönüşümü, 2) Kâğıt üretimi sırasında ısıya dayanıklı

sporların üretimde kalması; 3) Çoğu basilin nişasta ve selüloz bakımından zengin bir ortamda iyi büyüyen amilolitik ve bir miktar selülotik olması 4) Basillerin, kâğıt ve karton makinelerde kullanılan birçok imha edici maddeye karşı çok dirençli olmaları bu maddelerin sürekli kullanıldığı ortamlarda seçici bir avantaj sağlamıştır [103].

Paine'e göre; hayvanlar, özellikle kemirgenler, böcekler ve mikroorganizmalar (küfler, mayalar ve bakteriler), gıdaların büyümesi, toplanması, işlenmesi, depolanması, taşınması ve satılmasında çeşitli aşamalarda israfa neden olmaktadır. Bu organizmalardan, özellikle bakterilerin, yiyeceği etkileyebileceği, onu insan için zehirli hale getirebileceği böylece hastalığa ve hatta ölüme bile neden olabileceği belirtilmiştir. Çalışmada atıkların önlenmesi, ambalaj endüstrisi ve ülkenin ekonomik refahı için önemli bir esas olarak belirtilmiştir. Bu anlamda sonuç olarak ambalajın, gıda güvenliği ve atık önleme hedeflerine ulaşmada belirleyici bir rol oynayacağı bildirilmiştir [179].

Worsfold ve Griffith'e göre ambalaj ve gıda güvenliği konusunda; ambalaj sektörü, tüketiciler ve devlet hep birlikte daha iyi hijyen uygulamaları sağlamak için ortak bir sorumluluğa sahiptir. Çalışmada tüketici gıda güvenliği davranışı ile ilgili bilgiler çoğunlukla anketlerden elde edilmiştir. Doğrudan gözlemlenmeye dayalı tüketici gıda işleme davranışının hijyen denetimi, daha güvenilir ve ayrıntılı bilgi sağlayacağı belirtilmiştir. Bu kapsamda Tehlike Analizi Kritik Kontrol Noktası (HACCP) sistemine dayanan bir denetimin, yapısal bir yaklaşım sağlayabileceği ve gıda güvenliğini sağlamada kritik öneme sahip olan gıda hazırlama adımlarına odaklanacağı dile getirilmiştir [180].

3.3. Literatür Araştırmasının Değerlendirilmesi ve Çalışmanın Literatürdeki Yeri

Bu bölümde, çalışma ile ilgili olarak ele alınan; kâğıt esaslı ambalajlarda kalite ve sağlık ile ilgili çalışmalar özetlenmiş ve çalışmanın literatürdeki yeri değerlendirilmiştir.

3.3.1. Kâğıt ve karton ambalajda kalite ile ilgili literatür değerlendirmesi

Kâğıt ve karton ambalajlarda kalite problemleri ile ilgili yapılan literatürdeki çalışmalar incelendiğinde; bu alandaki çalışmaların genellikle kâğıt ve karton ambalajların performanslarının geliştirilmesi üzerine odaklandığı görülmektedir. Bu sebeple basım sektöründe kalite denince ilk akla gelen ölçütlerden olan baskı kalitesinin yanı sıra özellikle

kâğıtların, mekanik dayanım özellikleri, yüzey özellikleri ve bariyer özellikleri konularında araştırmalar yapılmıştır.

Baskı kalitesi ile ilgili yapılan çalışmalarda beyazlığın baskıda elde edilecek renk gamına etkisi olduğu ortaya konmuştur. Yine bu konuda IPA içermeyen hazne suyu kullanılarak yapılan baskının daha iyi ve daha geniş bir renk gamı elde edilmesini sağladığı, kenar keskinliğinin daha iyi olduğu, baskı sayısının arttığı ve daha parlak baskıların elde edildiği belirtilmiştir.

Kâğıt ve karton ambalajların yüzey özellikleri ve yapısal durumunun ambalajın raf ömründe etkili olduğu ortaya konulmuştur. Bu ambalajların gözenekli yapıları nedeniyle bariyer özelliklerinin zayıf olduğu belirtilmektedir. Bu anlamda literatürde kâğıt ve karton ambalajların bariyer özellikleri konusunda öne çıkan konular olarak; su buharı, oksijen, azot, ışık dayanımları incelenmiştir. Gıdaların raf ömrünün etkileyen çevresel faktörler olarak; sıcaklık, bağıl nem, ışık şiddeti ve oksijen basıncını sayarken, bileşim faktörleri olarak ise pH, su aktivitesi, oksidasyon-redüksiyon ve mikrobiyal yük gibi etkenler sıralanmıştır. Mikrobiyal büyüme veya bozulmanın, bozulabilir gıda ürünlerinin raf ömrünün belirlenmesinde, gıda bozulma ve güvenliği ile yüksek ilişkisi nedeniyle raf ömrünün belirlenmesinde en önemli kalite kriteri olarak kabul edilmesi gerektiği öne sürülmüştür.

Yüzey özelliklerini incelemede SEM, OM ve AFM gibi görüntüleme yöntemleri kullanılmıştır. Kâğıt ve karton ambalajların bariyer özelliklerinin zayıf olması tek katmanlı ve gözenekli olmasına bağlanmıştır. Bu sebeple bariyer özelliklerini geliştirmek üzere yüzey kaplama, plastik, alüminyum vb. maddelerle laminasyon yöntemler kullanılarak çok katmanlı hale getirilmesi için çalışmalar yapılmıştır. Yüzey kaplama maddeleri olarak kitosan, kurdan, balmumu gibi maddeler kullanılmıştır. Bu maddelerin bariyer özelliğini geliştirdiği öne sürülmüştür.

Çalışmalarda kâğıdın nem durumunun kâğıdın mekanik dayanım özelliklerine etkidiği ve su buharı dayanımının en önemli bariyer özelliklerinden biri olduğu vurgulanmıştır. Bu sebeple su buharı geçirgenliği ve nem bariyer özelliği üzerine yapılan araştırmalar bu bölümde öne çıkmaktadır. Kâğıt ve karton ambalajların mekanik özelliklerinin bu malzemelerin işlenmesinde ve ürünlerin raf ömründe önemli olduğu belirtilmiştir. Yine mekanik dayanım özelliklerinin kâğıdın temel yapısına, lif yapısı, lif türü ve kâğıt üretilirken işlenme durumuna göre lifler arasında oluşan bağ ile ilişkilendirilmiştir.

3.3.2. Kâğıt ve karton ambalajda sağlık ile ilgili literatür değerlendirmesi

İkinci olarak literatürün kâğıt ve karton ambalajların insan sağlığına etkisi ile ilgili bölümünde; bir malzeme olarak ambalajların kendilerinden kaynaklanan, üretim esnasında gördükleri işlemlerden kaynaklı ve üretimden sonra depolama ve kullanımdan kaynaklı olası riskler ele alınmıştır. Öne çıkan problemler olarak kimyasal migrasyon ve hijyen problemleri görülmektedir.

Migrasyon ile ilgili olarak yapılan çalışmalarda kâğıdın kendisinden kaynaklı sağlık problemleri olarak; kâğıtların üretimden kaynaklı bileşimleri sebebiyle içerdikleri kimyasallar, geri dönüşümden kaynaklı riskler, ağır metal içerikleri vb. konular ele alınmıştır. Migrasyon testlerinde gaz kromatografisi ve kütle transferi metodları ile ağır metal analizlerinde ICP-MS yöntemlerinin ağırlıklı olarak kullanıldığı görülmektedir.

Mürekkep kaynaklı riskler incelendiğinde; UV kürlenmiş mürekkeplerde fotobaşlatıcı olarak kullanılan benzofenon benzeri maddelerin migrasyonu, ofset baskı mürekkeplerinde alkilbenzenlerin migrasyonu öne çıkan sağlık risklerinden bazıları olarak görülmektedir.

3.3.3. Çalışmanın literatürdeki yerinin değerlendirilmesi

Bu çalışmada kâğıt ve karton ambalajlar tek bir başlık altında ele alınmamış olup bir bütün olarak değerlendirilmesi amaçlanmıştır. Bu sebeple araştırma, diğer bütün çalışmalardan farklı ve daha kapsamlı bir çalışma olarak öne çıkmaktadır.

Çalışmada kalite başlığı altında iki önemli faktör olan mekanik dayanım özellikleri ve bariyer özelliklerinden su buharı bariyer özelliği ele alınmıştır. Buradaki amaç bu özelliklerin kâğıt ve karton ambalajın yaşam döngüsü boyunca dayanımına ve kalitesine etkisini değerlendirmektir. Kâğıt ve karton ambalajların neredeyse tamamı ofset baskı prosesi kullanılarak üretilmektedir. Ofset baskı mürekkeplerinin kâğıdın dayanım özelliklerine etkisi üzerine sadece birkaç çalışma mevcuttur. Bu çalışma ile baskı öncesi ve baskı sonrası mekanik dayanım özellikleri karşılaştırılarak üretimde kaçınılmaz bir süreç olan baskı ve mürekkebin dayanıma etkisi ortaya konmak istenmiştir. Bir diğer önemli kalite problemi niteliği taşıyan bariyer özellikleri üzerine birçok çalışma mevcuttur. Fakat Türkiye’de kâğıt ve karton ambalajların su buharı dayanım özellikleri ve farklı iklim koşullarındaki performansı üzerine yapılan çok fazla çalışma

bulunmamakta bu çalışma ise kapsamı bağlamında bu alanı içeren ilk tez çalışması olma özelliğindedir. Çalışmada Türkiye’de ambalaj sektöründe yaygın olarak kullanılan kâğıt ve karton ambalaj örneklerinin farklı iklim koşullarındaki davranışları incelenmiş, baskısız ve baskılı olarak ayrı ayrı değerlendirilerek sonuçlar karşılaştırmalı olarak ortaya konmuştur. Bu sayede baskı işleminden sonra su buharı geçirgenliğinin değişimi de ortaya konmuştur.

Geri dönüşüm, sürdürülebilirlik, tüketici bilincinin artması, gelişen teknolojiyle birlikte baskı ve ambalaj üretim proseslerinin değişmesi ambalajda sağlık konusunun önemli bir çalışma alanı olarak ilgi görmeye başlamasına yol açmıştır. Bu çalışmalar ülkelerin ambalaj üretim ve uygulama yönetmeliklerine de yön vermektedir. Mevcut durumda ambalaj alanında genel ambalaj uygulamaları, plastik, seramik, rejenere selüloz ve akıllı aktif ambalajlar başlıkları altında yönetmelikler mevcuttur. Bu yönetmelikler üretim koşulları ve limitlerini belirlemektedir. Dünya genelinde ambalaj ve sağlık yönetmelikleri ile ilgili olarak iki büyük eksiklik mevcuttur. Bunlar; kâğıt esaslı ambalaj ile mürekkep alanlarında ihtiyaç duyulan yönetmeliklerdir. AB üyesi ülkelerde çalışmalar devam etmekle birlikte genel ve kabul edilebilir bir uygulama veya yönetmelik henüz mevcut değildir. Ülkeler kendi çalışmalarını devam ettirmekte ve bazı araştırmaları desteklemektedir. Türkiye’de de ambalajda sağlık ile ilgili çalışmalar daha çok en tehlikeli ambalaj grubu olarak görülen plastik ambalajlar üzerine odaklanmaktadır. Bu alanda Türkiye’de migrasyon ve hijyen konuları ilgi çeken ve ayrı ayrı çalışılan konular olarak görülmektedir. Bu çalışmada literatürden farklı olarak Türkiye’de kâğıt ve karton ambalajların migrasyon ve hijyen durumları aynı numuneler için incelenmiştir. Çalışmada sağlık alanında uygulanan testler olarak; kâğıt ve karton ambalajlarda yapısal kaynaklı ağır metal analizi, üretim sonrasında yaşanan ağır metal migrasyon durumu, ağır metal içeriğinin kâğıt esaslı ambalajların özelliklerine etkisi regresyon analizi yapılarak elde edilen sonuçlar paylaşılmıştır. Belirtilenler kapsamında bu çalışmanın tamamlanması için iki farklı projeden destek alınmıştır.

Çalışmanın literatürdeki yeri ile ilgili olarak genel bir değerlendirme yapılacak olursa; bir ambalaj malzeme sınıfı olarak kâğıt ve kartonun performans değerlendirmesine genel bir perspektif oluşturabilecek nitelikte bir araştırmadır. Ayrıca kâğıt esaslı malzemelerin sürdürülebilir, biyobozunur ve en yaygın kullanılan ambalaj malzemeler olması bakımından da çalışma önem ihtiva etmektedir. Bu çalışma kâğıt ve karton ambalajları hem kalite hem de sağlık alanında ele alan ilk tez çalışması olduğundan bundan sonra yapılacak çalışmalara da bir yol haritası oluşturacağı ve örnek teşkil edeceği düşünülmektedir.

4. MATERYAL VE METOT

Bu bölümde çalışmada kullanılan malzeme özellikleri, uygulanan test ve analizlerin hangi yöntem, standart ve cihazlar kullanılarak uygulandığı, test ve analizlerin uygulama prosedür ve şartları verilmiştir.

4.1. Materyal

Bu çalışmada ambalaj sektöründe en yaygın kullanılan ambalaj malzemesi olmaları ve aynı zamanda geçirgen yapıları sebebiyle diğer ambalajlara göre daha fazla risk taşıyabileceği varsayılan kâğıt ve karton ambalajlar üzerine araştırmalar yapılmıştır.

Numuneler; fast food sektöründe ağartılmış ve ağartılmamış olarak kullanılan düşük gramajlı kâğıtlar ve kâğıt/karton ambalaj sektöründe yaygın olarak kullanılan birincil veya ikincil liflerden elde edilmiş kuşe kaplı ürünlerden seçilmiştir. Ek olarak, yüzeyi polietilen (PE) kaplanarak bariyer özelliği geliştirilmiş, gıda ile doğrudan temas eden ambalaj sınıfında kullanılan karton numuneleri kullanılmıştır.

Çalışmada kâğıt ve karton örnekleri tür ve teknik özelliklerine göre sınıflandırılmış, 3 farklı kategoride 10 adet kâğıt ve karton ambalaj örneği kullanılmıştır. Düşük gramajlı fast food grubunda; ağartılmış ve ağartılmamış olarak kullanılan 2 adet numune seçilmiştir. PE kaplanarak bariyer özelliği geliştirilmiş olup, gıda ile doğrudan temas eden kâğıt esaslı ambalaj sınıfında kullanılan, 3 adet karton numune kullanılmıştır. Bu grup; karton bardak üretiminde kullanılan 215 g/m² numune, şeker ve sakız gibi çabuk bozulması beklenen ürünlerin ambalajında kullanılan 240 g/m² P numunesi ile yine farklı bir markadan seçilmiş olup aynı tarz gıdalar için kullanılan 240 g/m² S numunesi olmak üzere 3 adet ambalajdan oluşmaktadır. Üçüncü ve son grup kâğıt ve karton ambalaj sektöründe birincil ve ikincil ambalaj olarak yaygın bir şekilde kullanılan kuşe kaplı karton ambalajlar arasından seçilmiştir. Bu grupta seçilen bütün numunelerin baskı yüzleri beyazdır. 250 g/m² N1 numunesi birincil liflerden üretilmiş, ithal bir malzeme olup ön ve arka yüzü beyaz kuşe kaplıdır. Diğer 4 numune; ön yüzü beyaz arka yüzü gri olarak kaplanmış 225 g/m², 350 g/m², 400 g/m² ve son olarak baskı yüzü beyaz kuşe kaplanmış olup arka yüzü gri olan 300 g/m² N2 numunesidir. Bu 4 numune geri dönüştürülmüş ham madde ağırlıklı üretilmiştir.

Çalışmada kullanılan kâğıt esaslı ambalaj numuneleri, düşük gramajlı olan ağartılmış ve ağartılmamış kâğıtlar hariç, çok katlı özelliktedir.

Kâğıt esaslı ambalaj örnekleri çok çeşitlilik göstermektedir. Ambalaj sektöründe kalite-fiyat dengesi göz önünde bulundurularak ihtiyaca göre kâğıt türü tercih edilmektedir. Kâğıdın fazladan göreceği her işlem maliyeti yükselteceğinden ambalajlanacak ürünün özellikleri doğrultusunda yeterli koruma ve ihtiyaç duyulacak özellikleri sağlayacak nitelikte malzeme tercih edilmedir. Farklı özelliklere sahip olmaları sebebiyle farklı alanlarda kullanılan, kâğıt ve karton ambalaj sektörünün tamamını kapsayacak numuneler seçilmeye çalışılmıştır. Kâğıt ve karton ambalaj sektörünün tamamını kapsayacak ve sektörün tamamına yönelik bir değerlendirme yapabilecek numune grubu seçilerek bu ambalaj türüne yönelik genel perspektif oluşturabilecek bir çalışmanın ortaya konması amaçlanmıştır. Çalışmada kullanılan ambalaj numuneleri ve seçilen bu numunelerin kısaltmaları, tanımlayıcı özellikleri ve kullanım alanları Çizelge 4.1’de gösterilmiştir.

Çizelge 4.1. Çalışmada kullanılan ambalaj numunelerinin sınıflandırılması

	NUMUNE TÜRÜ	NUMUNE ADI VE GRAMAJI	KAPLAMA TİPİ	KULLANIM ALANLARI
1	Düşük gramajlı fast food ambalaj kâğıtları	FF1 - Ağartılmış	Yok	Fast food ambalajları Kese kâğıdı
2		FF2 - Ağartılmamış	Yok	
3	Gıda ile doğrudan temas edebilecek nitelikte bariyer özellikli kâğıtlar	215 KB	Ön yüzü kaplamasız, arka yüzü PE	Karton bardak Sakız ambalajları Şeker ambalajları Şekerli gıda ambalajları Yağlı gıda ambalajları Fast food ambalajları
4		240 S	Ön yüzü kuşe, arka yüzü PE	
5		240 P	Ön yüzü kuşe, arka yüzü PE	
6	Birincil ve ikincil ambalaj olarak kullanılan kuşe kaplı kâğıtlar	225 E	Ön ve arka yüzü kuşe kaplamalı	Çikolata ambalajları
7		250 N1	Ön ve arka yüzü kuşe kaplamalı	Küp şeker ambalajları
8		300 N2	Ön yüzü kuşe kaplamalı ve arka yüzü kaplamasız	Kuru gıda ambalajları
9		350 E	Ön ve arka yüzü kuşe kaplamalı	Kâğıt mendil ambalajları
10		400 L	Ön ve arka yüzü kuşe kaplamalı	Döner ambalajı Sakız ambalajları vb.

Testler için seçilen örnekler bundan sonraki bölümlerde gramajları ve isimlerinin baş harfleri verilerek kullanılmıştır (Örneğin 225 g/m² Eksprint için 225 E). Ayrıca numunelerin teknik özellikleri ve dayanımları; bulgular ve analiz bölümünde ilgili mekanik veya bariyer özelliği test sonuçları verilirken baskısız ve baskılı olarak karşılaştırılarak verilmiştir.

Çalışmada kullanılan kâğıt ve karton ambalaj örnekleri ön ve arka yüzleriyle birlikte Şekil 4.1’de görülmektedir.



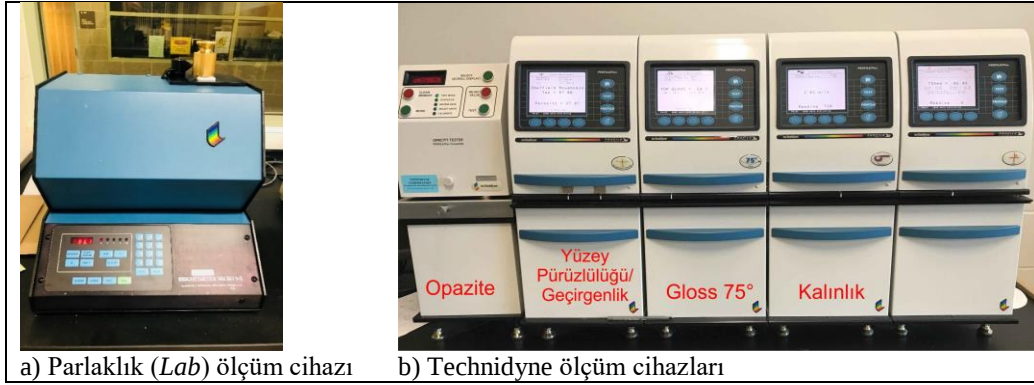
Şekil 4.1. Çalışmada kullanılan kâğıt ve karton ambalaj örnekleri

Testlerde kullanılacak kâğıtların gramaj, pürüzlülük, gözeneklilik, parlaklık, kalınlık ve L^* , a^* , b^* gibi yapısal özellikleri testlerle elde edilerek Çizelge 4.2’de verilmiştir.

Çizelge 4.2. Çalışmada kullanılan kâğıt esaslı ambalaj numunelerinin özellikleri

Kâğıt Türü	Gramaj (g/m ²)	Kalınlık (µm)	Pürüzlülük (µm) (1000 kPa)	Gözeneklilik ml/dak (1000)	Gloss 75°	Parlaklık	L^*	a^*	b^*
Ağartılmış	52	54	2,27	198,36	18,60	83,54	93,73	0,50	1,31
Ağartılmamış	50	55	2,46	439,64	19,89	24,94	71,81	5,06	25,96
215 KB	215	308	5,33	29,25	6,85	89,39	95,91	0,28	0,75
225 E	225	275	1,99	5,46	35,21	80,05	91,84	0,30	0,62
240 P	240	378	0,98	4,64	47,24	85,54	92,65	2,44	-2,39
240 S	240	385	1,05	2,07	51,73	89,32	95,38	1,29	-0,33
250 N1	250	340	0,92	1,43	54,13	84,00	93,57	1,07	0,44
300 N2	300	375	2,03	6,44	38,75	79,08	91,12	0,63	0,24
350 E	350	425	3,01	4,20	41,63	80,74	92,09	0,52	0,51
400 L	400	537	1,96	8,37	44,51	80,68	91,85	0,89	0,07

Kâğıt özelliklerinin elde edilmesinde kullanılan parlaklık (Technidyne Brightmeter Micro S-5), yüzey pürüzlülüğü, geçirgenlik, gloss ve kalınlık test cihazları (Technidyne marka) Resim 4.1’de görülmektedir.



Resim 4.1. Kâğıt özelliklerinin belirlenmesinde kullanılan cihazlar

Çalışmada kullanılan ambalaj numunelerin kaplama durumları, ön-arka yüz renk özellikleri, tek-çok kat durumları gibi betimleyici özellikleri Çizelge 4.3'te verilmiştir.

Çizelge 4.3. Çalışmada kullanılan kâğıt karton ambalaj örneklerinin betimleyici özellikleri

KÂĞIT AMBALAJ		
1	Fast Food1 (FF1)	Ağartılmış, düşük gramajlı kâğıt
2	Fast Food (FF2)	Ağartılmamış, düşük gramajlı kâğıt
PE KAPLANMIŞ KARTON AMBALAJ ÖRNEKLERİ		
3	215 KB	Baskı yüzü kaplanmamış, iç yüzü PE kaplı beyaz, çok katlı karton
4	240 P	Baskı yüzü beyaz kuşe kaplanmış, iç yüzü PE kaplanmış, çok katlı karton
5	240 S	Baskı yüzü beyaz kuşe kaplanmış, iç yüzü PE kaplanmış, çok katlı karton
KUŞE KAPLI KARTON AMBALAJ		
6	225 E	Her iki yüzü kuşe kaplanmış, baskı yüzeyi beyaz, arka yüzü gri, çok katlı karton
7	250 N1	Her iki yüzü kuşe kaplanmış, çok katlı beyaz kuşe karton
8	300 N2	Ön yüzü kuşe kaplanmış, baskı yüzeyi beyaz parlak, arka yüzü gri, çok katlı karton
9	350 E	Her iki yüzü kuşe kaplanmış, baskı yüzeyi beyaz parlak, arka yüzü gri, çok katlı karton
10	400 L	Her iki yüzü kuşe kaplanmış, baskı yüzeyi beyaz parlak, arka yüzü gri, çok katlı karton

4.2. Metot

Bu çalışma kalite ve sağlık problemleri olmak üzere iki ana alt başlık altında hazırlanmıştır. Kalite bölümü; literatür incelendiğinde ortaya çıkan ambalajın performansına ve kalitesine doğrudan etki eden unsurlar olarak görülen mekanik özellikler ve bariyer özellikleri alt başlıklarında ele alınmıştır. Sağlık bölümü; gıdayla ambalaj arasında madde alışverişinin kaçınılmaz olduğu varsayılarak insan sağlığına zararlı etkisi olacağı düşünülen kâğıt ve karton ambalajın kendisinden kaynaklanan ağır metal içeriklerinin analizi, ağır metal migrasyonu ve hijyen alt başlıkları altında incelenmiştir. Yapısal kaynaklı ağır metal analizi

sonuçları ile laboratuvarında ölçülerek elde edilen kâğıt özellikleri, regresyon analizi yapılarak ilişkilendirilmiştir. Çalışmada analizi yapılan metallerin kâğıt karton özelliklerine etkisi değerlendirilmiştir.

İlk aşamada kalite başlığı altındaki testler gerçekleştirilmiştir. Mekanik özellikler, kâğıt ve kartonun dayanımına etki ederek ambalaj dayanımına ve ürün raf ömrüne doğrudan etki etmektedir. Bu varsayımla kalite testleri bölümünde; kâğıt ve kartonun mekanik dayanım özelliklerini ortaya koymak üzere çekme-uzama, yırtılma, patlama ve katlanma testleri gerçekleştirilmiştir. Bu testler baskısız ham kâğıt ve ofset baskılı kâğıtlar için ayrı ayrı yapılarak sonuçlar karşılaştırılmıştır. Kalite testleri içerisinde ikinci bölümde, farklı iklim koşullarında kâğıt ve kartonun ambalaj performansına etkisi hakkında çıkarımlar yapmak üzere su buharı bariyer özellikleri incelenmiştir. Kâğıtların bariyer özelliklerinin ortaya konması amacıyla düşük sıcaklık ve yüksek nem (12°C -%90 nem), normal sıcaklık ve nem (23°C -%50 nem) ve yüksek sıcaklık ve yüksek nem (40°C -%90 nem) şartlarında su buharı geçirme özellikleri baskılı ve baskısız olarak test edilmiş ve karşılaştırılmıştır. Üçüncü ve son bölümde ise kâğıtların yüzey yapısının ortaya konması, dayanım özelliklerinin yorumlanması ve sonuçlar için çıkarım yapılabilmesi için baskılı ve baskısız SEM resimleri çekilmiş ve karşılaştırılmıştır.

İkinci aşamada sağlık ile ilgili testler yapılmıştır. Sağlık testleri bölümünde kâğıt ve kartonun yapılarından kaynaklı ağır metal analizi, ağır metal migrasyonu ve hijyen analizleri yapılmıştır. Son olarak kâğıt özellikleri ile ağır metal içeriği istatistiki olarak işlenmiştir. Kimyasal analiz testleri kâğıt ve karton numunelerinin ambalaj haline gelmiş halleri kullanılarak yapılmıştır. Kâğıt ve karton ürünlerin kimyasal analiz maliyetlerinin yüksek olması, analiz sonuçlarına göre zararlı maddelerin nereden geldiğinin tahmin edilebilir olması ve ambalajın mürekkep aldığı baskı bölümü ile atölyelerinde, depolama ve saklama koşullarından daha çok etkilenmesi sebebiyle ürünlerin baskısız hallerine sağlık analizleri uygulanmamıştır. İlk aşamada bitmiş-doldurulmaya hazır ürünlerin yapısal kaynaklı ağır metal analizleri yapılmıştır. İkinci aşamada ağır metal migrasyonu analizleri, son aşamada ise kâğıt ve karton ambalajların hijyen seviyesinin tespiti için küf-maya ve aerobik koloni sayımları gerçekleştirilmiştir. Çizelge 4.4'te; test türü bölümünde test başlıkları, test adı sütununda uygulanan testi, baskısız/baskılı sütunları testlerde örneklerin baskı özellikleri ve sayısı, toplam sütununda her test türü için yapılan toplam test-analiz sayısı ifade edilmektedir. Parantez içindeki MD (Su Yönü-Machine Direction) ve CD (Su yönüne dik

yön-Cross Direction) kısaltmaları testlerin numunelere hangi yönde uygulandığını göstermektedir. Su yönünün önemsenmediği test türü ve standartların uygulandığı testlerde numunelerin su yönü verilmemiştir.

Çizelge 4.4. Çalışma için uygulanan testler

TEST TÜRÜ		TEST ADI	BASKISIZ (ADET)	BASKILI (ADET)	TOPLAM (ADET)
Kalite Testleri	Mekanik özelliklerle ilgili testler	Çekme-Uzama	10×2 (CD ve MD)	10×2 (CD ve MD)	40
		Yırtılma	10×2 (CD ve MD)	10×2 (CD ve MD)	40
		Patlama	10	10	20
		Katlanma	10×2 (CD ve MD)	10×2 (CD ve MD)	40
	Su buharı bariyer testleri	12°C %90 Nem	10×3	10×3	60
		23°C %50 Nem	10×3	10×3	60
		40°C %90 Nem	10×3	10×3	60
	Yüzey görüntüsü	SEM	10	10	20
Sağlık Testleri	Ağır metal içeriği	Ağır Metal İçeriği	-	7×10	70
	Ağır metal migrasyonu	Ağır Metal Migrasyonu	-	7×10	70
	Hijyen	Aerobik Bakteri	-	10	10
		Maya - Küf	-	10	10
İstatistik	Kantil Regresyon	İstatistiki Analiz	-	-	1
TOPLAM	7 Test Başlığı	13 Adet Test Grubu	170	330	501

Çalışma kapsamındaki kâğıt ve karton ambalajda kalite testleri ABD, Western Michigan Üniversitesi, Kimya ve Kâğıt Mühendisliği laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir. Sağlık testlerinin migrasyon ve ağır metal analiz incelemeleri İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa Orman Fakültesi laboratuvarında çözeltileri hazırlanarak ve/veya doğrudan Merkez Laboratuvarı'nda çözelti halleri hazırlanıp yapılmıştır. Hijyen analizleri kapsamında, maya-küf ve aerobik koloni sayımları ise özel sektörde hizmet veren bir laboratuvardan hizmet satın alma yoluyla gerçekleştirilmiştir.

Uygulanan kalite ve sağlık testleri standart testler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Standart testler, test sonuçlarının aynı şartlar altında tekrarlanabilmesini ve herkes tarafından doğru olarak elde edilebilmesini sağlar. Bu sayede ürünlerin özellikleri doğru bir biçimde belirlenerek ihtiyaç duyulan ambalaj malzemesi belirlenecek ve seçim yapılacaktır. Test standart ve yöntemleri uzman komiteler tarafından belirlenerek düzenli aralıklarla kontrol edilir; ihtiyaç halinde revize edilir, değiştirilir veya güncellenir. Dünya genelinde kâğıt testleri için ISO (International Standard Organization) tarafından belirlenen standartlar

kullanılırken, ABD’de TAPPI (Technical Association for the Pulp and Paper Industries) tarafından belirlenen standartlar kullanılmaktadır. TAPPI tarafından belirlenen yüzlerce standart ve test prosedürleri özellikle kâğıt hamuru ve kâğıt-karton için bütün özellikleri test etmektedir. Bu sebeple çalışmada yapılan kalite testleri TAPPI standart ve test prosedürleri kullanılarak yapılmıştır. Dünyada ISO tarafından kullanılan kâğıt test standartlarının çoğu TAPPI ve SCAN (Scandinavian Pulp, Paper, and Board Testing Committee) tarafından belirlenen testlerle uyumaktadır. Yayımlanan standartlar ve prosedürler oldukça ayrıntılıdır. Bu tür testlerin yapılması gerektiğinde, özellikle kâr veya zarar durumu söz konusu ise, standart yayınlandığı gibi, tam olarak izlenmelidir. Test standartlarının çoğunda ortak olan beş bölüm vardır. Bu bölümlerde sırasıyla:

1. Yasal bir bölüm standardın geçerliliğini ve kapsamını verir.
2. Test ve kalibrasyon prosedürlerini gerçekleştirmek için kullanılacak özel makineler açıklanmıştır.
3. Test numunelerinin seçimi, sayısı ve şartı belirtilmiştir.
4. Ölçü birimleri verilmiştir.
5. İlgili doğruluk, hassasiyet ve hataların bir değerlendirmesi vardır [18,181].

4.2.1. Kalite testleri

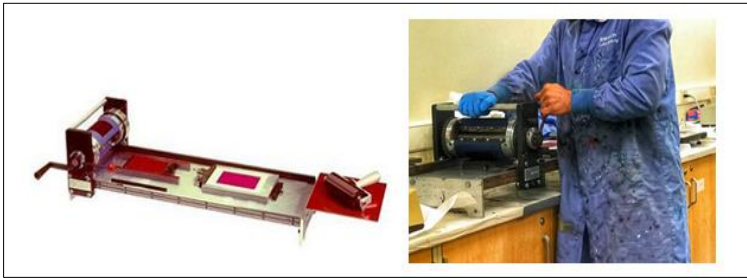
Ambalaj üretiminde kullanılan malzemeler doğrudan ambalajın dayanım özelliklerine ve performansına etki etmektedir. Bu sebeple kullanılan kâğıt ve karton malzemelerin özellikleri ambalaj kalitesini de etkilemektedir. Ambalajdan kalite beklentisi ürünü dış etkilere koruması, taşınması ve istenen sürede bozulmadan muhafaza etmesidir. Bu beklentiler doğrultusunda ambalajın kalitesine etki edecek unsurlar arasında mekanik özellikler, bariyer özellikleri ve yüzey yapısı öne çıkmaktadır. Çalışma kapsamında uygulanan kalite testleri; kâğıt ve karton numunelere uygulanan mekanik özellik testleri, su buharı bariyer testleri ve yüzey görüntüsü (SEM) testlerinden oluşmaktadır. Mekanik özellik testleri olarak; çekme, uzama, yırtılma, patlama, katlanma testleri uygulanmıştır. Bariyer özelliklerinin belirlenmesi için su buharı geçirgenliği testi uygulanmıştır. Son olarak SEM görüntüleri ikincil elektron detektörü yöntemi kullanılarak çekilmiş ve numunelerdeki baskısız ve baskılı yüzey yapısı değişimi incelenmiştir.

Testlerde kullanılan kâğıtlar TAPPI T 400 standardına uygun olarak bütün bir kâğıt grubunu temsil edecek biçimde seçilmiş [182] ve TAPPI T 402 standartlarına uygun gerekli sıcaklık ve nem değerlerinde 24 saat bekletilerek teste hazırlanmıştır. İklimlendirme odası 23 ± 1 °C sıcaklık ve $\%50 \pm 2$ neme sahip olmalıdır [183]. Numunelerin su yönünün belirlenmesinde TAPPI T 409 standardı kullanılmıştır.

Ambalaj örneklerine ofset baskı uygulanması

Çalışmanın kalite bölümünde baskı işleminin mekanik, bariyer ve yüzey özelliklerine etkisinin ortaya konması amaçlanmıştır. Bu sebeple kâğıt ve karton ambalaj örneklerine kâğıt ve karton ambalaj üretiminde en yaygın kullanılan baskı sistemi olması nedeniyle ofset baskı mürekkebi ile baskı uygulanmıştır. Baskı işlemi baskı laboratuvarında 23 ± 1 °C sıcaklık ve $\%50 \pm 2$ nem şartlarında gerçekleştirilmiştir.

Basılmak üzere tek renk 10 cm×15 cm ebadında bir dikdörtgen kalıp hazırlanarak kâğıt karton numunelerine zemin baskı olarak basılmıştır. Çalışmada mürekkep olarak ofset baskı için kullanılan kırmızı renkte kauçuk esaslı bir mürekkep kullanılmıştır. Baskı işlemi Resim 4.2’de görülen Little Joe Model A test baskı makinesi (WMU-Kalamazoo-ABD) ile yapılmıştır. Baskı işleminde Vanson-VS314 kırmızı mürekkep kullanılmıştır.



Resim 4.2. Çalışmada kullanılan tek renk baskı makinesi [184]

Resim 4.2’de görülen, tek renkte baskı yapan Little Joe Model A baskı makinesi 30,48 cm genişlik×91,44 cm uzunluk×27,94 cm yükseklik ebatlarındadır. Standart plaka ebadı olarak 10,16 cm×15,24 cm kullanılırken maksimum sayfa boyutu; 22,86 cm×30,48 cm’dir.

Baskı işlemi için kullanılan kâğıt/karton numuneleri 15 cm×25 cm ebadında kesilmiştir. Baskı makinası temizlenerek mürekkep kalıba verilmiş ve iyice ezilerek dağıtılmıştır.

Kauçuğa mürekkep verilerek kauçuğun mürekkebi iyice alması sağlanmıştır. Daha sonra kâğıt baskı için ayrılan bölüme yerleştirilmiştir. Mürekkebin dengelenmesi ve normal kalınlıkta kalması için bir adet kullanılmayacak baskı yapılmıştır. Makinanın kolu yardımıyla kauçuk ünitesi basılacak numune üzerine doğru hareket ettirilerek numuneye baskı yapılmıştır. İlk numuneler ayrılmış; düzgün, keskin ve net baskılı olanlar testlerde kullanılmıştır. Basılan numuneler kuruması için en az 24 saat bekletilmiştir. Numunelerin baskı densite değerleri 1,4 ile 1,8 arasında ölçülmüştür.

Kâğıt ve karton ambalajlarda mekanik dayanım testleri

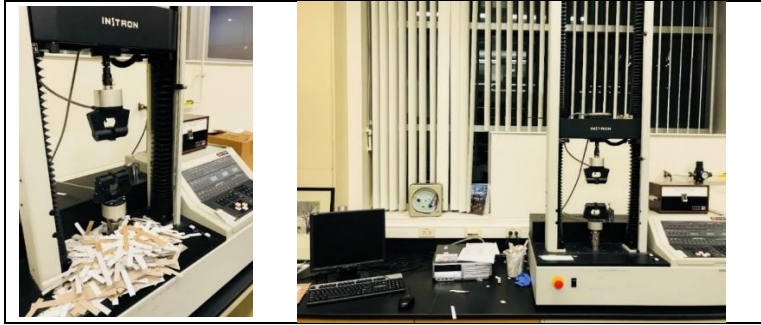
Bu bölümde kâğıt ve kartonların mekanik dayanım özelliklerinin test edilmesinde kullanılan yöntem, standart, cihaz, ortam şartları ve test uygulama prosedürleri verilmiştir. Testler esnasında numunelerde, sonucu etkileyecek olan su izi olmamasına dikkat edilmiştir. Numunelerin test öncesinde hazırlanırken ve test sırasında elle temasından kaçınılmış eldiven kullanılmıştır. Mekanik testler; çalışmada kullanılan kâğıt ve karton ambalaj örnekleri için baskısız ve ofset baskılı olarak uygulanmıştır. Elde edilen baskısız ve baskılı test verileri karşılaştırılarak baskı işleminin kâğıtların mekanik dayanım özelliklerine etkisi ortaya konulmuştur.

Çekme direnci

Test uygulanmadan önce kâğıtlar, test laboratuvarı sıcaklık ve nem durumuna uyum sağlaması ve iklim koşullarına alışması için testin uygulanacağı laboratuvarında bekletilerek bu koşullarda en az 24 saat olmak üzere şartlandırılmıştır. Kâğıdın önceki saklama koşulları bilinmiyorsa önce ön şartlandırma odasında veya dolabında 22-40°C sıcaklık ve %10-35 nemde en az bir gün bekletilmelidir. Daha sonra test odasına alınarak burada şartlandırılmalıdır.

Test için numuneler hazırlanırken TAPPI T 400 numune hazırlama standardı kullanılmıştır. Numune hazırlamak için kâğıtların su yönlerini belirleme işleminde TAPPI T 409 standardı kullanılmıştır [19]. Çekme testlerinde TAPPI T 494 standardı kullanılmıştır [185]. Bu standart referans alınarak su yönünde ve su yönüne dik yönde 10'ar adet numune hazırlanmıştır. Çekme dayanımı testleri kondisyonlama ya da iklimlendirme şartları olarak bildirilen 23°C ve %50 nem şartlarında gerçekleştirilmiştir.

Çekme testleri için Resim 4.3'te gösterilen Instron marka 4301 model test cihazı (WMU-Kalamazoo, ABD) kullanılmıştır. Çekme, basma (4-nokta veya 3-nokta) ve eğilme testleri için kullanılabilen Instron 4301, elektromekanik bir test cihazıdır. GRIB (IEEE-488) arabirimi ve DOS yazılımına (sürüm 5.2) sahip bilgisayardan oluşan cihaz, 0,5 mm/dak'dan 500 mm/dak'a kadar 5kN yük uygulayabilir. Test cihazı bilgisayardan yazılım yardımıyla veya manuel olarak çalıştırılabilir.



Resim 4.3. Çalışmalarda kullanılan çekme-kopma test cihazı

Çekme-kopma testi, 15-25 mm genişlikte ve genellikle mengenenin rahatça tutabileceği uzunlukta (100 mm vb.) hazırlanan kâğıtlar kullanılarak yapılır. Numunelerin iki mengene arasına sıkıştırılarak tutturulması ve makine yardımıyla dikey olarak kâğıt kopana kadar çekilmesiyle test uygulanır. Su yönünde ve su yönüne dik yönde 10'ar adet örneğin test edilmesi ve ortalamalarının alınmasıyla test tamamlanır. İşlem, Resim 4.3'te verilen düzeneğe sahip benzer bir makinede manuel veya elektronik olarak bilgisayar yardımıyla gerçekleştirilebilir. Çekme testi sonucunda aşağıdaki sonuçların elde edilmesi mümkündür:

- Çekme (kopma) direnci N/m; çekme dayanımı olarak da bilinen bir malzemenin kopmadan ne kadar gerilebileceğini gösteren ölçümdür.
- Çekme (kopma) indeksi; $Nm/g = \text{gerilme mukavemeti } N/m / (\text{gramaj } g/m^2)$ materyalin bir karakteristiğidir.
- Kopma Uzaması (Elongation at break) %, kâğıdın uygulanan gerilme kuvveti nedeniyle maksimum uzaması, ölçülen orijinal uzunluğunun yüzdesi şeklinde ifadesidir.
- Kopma enerjisi absorpsiyonu J/m^2 (TEA-Tensile Energy Absorbed) kâğıdın ani yüksek gerilime maruz kaldığında bir şoka dayanma kapasitesi olarak tanımlanmıştır [18,185].

Yırtılma direnci

Yırtılma dayanımı testi için kâğıt ve kartonlar TAPPI T 402 ve T 400 standartlarına uygun bir şekilde muhafaza edilmiş ve hazırlanmıştır. Yırtılma testi, kâğıt test laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. Numuneler test gerçekleştirilmeden önce en az 24 saat kâğıt test laboratuvarında 23 ± 1 °C ve $\%50 \pm 2$ nem şartlarında bekletilerek oda sıcaklık ve nem durumuna gelmesi sağlanmıştır.

Yırtılma direnci testi için TAPPI T 414 standardı kullanılmıştır. Yırtılma testi de su yönünde ve su yönüne dik yönde ayrı ayrı yapılmalı ve raporlanmalıdır. Bu testte belirtilen şekilde su yönünde ve su yönüne dik kâğıt numuneleri 53 mm uzunluğunda ve $63 \text{ mm} \pm 0.15 \text{ mm}$ genişliğinde kesilerek hazırlanmıştır [24]. Test için Elmendorf tipi standart ve Resim 4.4'te görülen TMI tarafından üretilmiş Elmendorf Tear Tester Model 83-76 (WMU-Kalamazoo-ABD) test cihazı kullanılmıştır.



Resim 4.4. Yırtılma testlerinde kullanılan Elmendorf test cihazı [186]

Resim 4.4'te görülen yırtılma test cihazı kâğıt, folyo, film ve tekstil ürünleri gibi ürünlerde kullanılabilir. Seçilebilir ünite birimleri yüzde (%), milinewton (mN), gram kuvvet (gf), pound kuvvet (lbf) olarak belirlenmiştir. 120/240 VAC 50/60 Hz güç gerektiren cihaz, 600 kPa (87 psi) hava ile çalışmaktadır. Boyutları 12 inç genişlik×12 inç derinlik×20 inç yükseklik (305 mm×305 mm×508 mm) olup yaklaşık ağırlığı 23 lbs (10,4 kg)' dir.

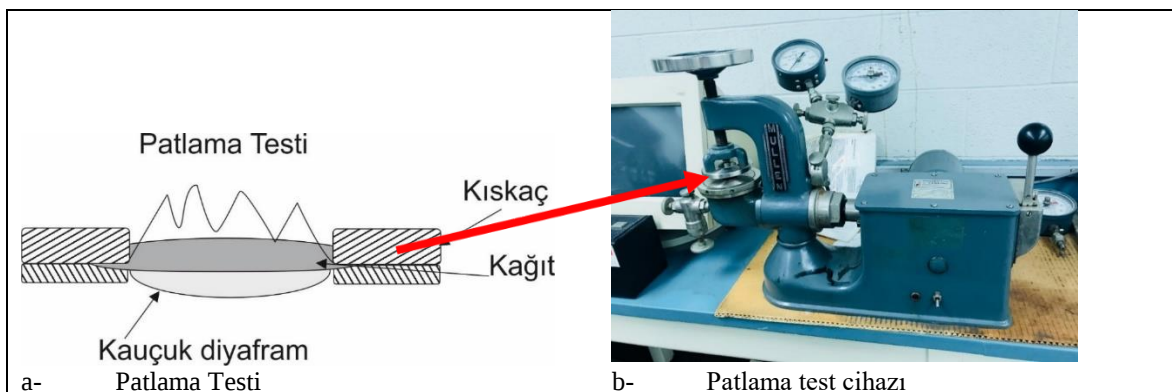
Test işlemi gerçekleştirilirken her yön için yeterli sayıda numune $53 \text{ mm} \times 63 \text{ mm} \pm 0.15$ ebadında kesilmiştir. Cihaz kalibre edilerek test için hazırlanmıştır. Teste başlamak üzere tek kâğıt numunesi sarkaç dik konumdayken hareketli ve sabit kıskaç arasına sıkıştırılır. Kâğıdın kıskaçlar arasında hava yardımıyla sıkıştırılması için, cihazdaki kelepçe düğmesine basılarak sıkıştırılır ve hareketi engellenir. Cihazda bulunan özel bıçakla manuel olarak alt

tarafından kısa bir kesik atılır. Daha sonra elektronik cihazlarda testi başlatma düğmesiyle hava basıncıyla sarkaç hareket ederek kâğıdı yırtacaktır. Bu aşamada elektronik göstergede yırtılma direnci kaydedilmiştir. Yeterli sayıda ve düzgün bir şekilde uygulanan test sonuçları alınarak ortalaması alınmıştır. Kâğıt numunesi için ortalama yırtılma direnci belirlenmiştir. İşlem diğer yön için de gerçekleştirilir.

Patlama direnci

Test için kullanılacak kâğıtlar TAPPI T 400, T 402 standartlarına uygun olarak gerekli sıcaklık ve nem değerlerinde bekletilerek test için hazırlanmıştır. Patlama testi kâğıt test laboratuvarında yapılmıştır. Bu laboratuvar 23 ± 1 °C sıcaklık ve 50 ± 2 nem şartlarına sahip olmalıdır.

Patlama testinin uygulanmasında TAPPI T-403 patlama dayanımı standardı kullanılmıştır. Numuneler standartta belirtilen şekilde 62 mm×62 mm ebadında hazırlanmıştır. Kâğıdın ön ve arka olmak üzere her iki yüzü içinde 10’ar adet test uygulanmıştır. Standartta numunenin az olduğu durumlarda testin daha az sayıda numune ile yapılabileceği de belirtilmiştir [26]. Test için Şekil 4.2’de görülen Mullen Model A (WMU-Kalamazoo-ABD) test cihazı kullanılmıştır.



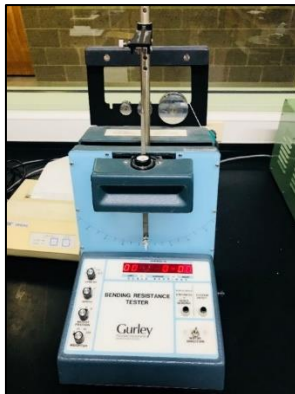
Şekil 4.2. Patlama testlerinde kullanılan test cihazı

Test cihazı teknik özelliklerine bakıldığında TAPPI, ASTM, ISO standartlarına uygun ölçüm yaptığı ve kâğıt, plastik, tekstil ürünleri, medikal gibi alanlarda kullanıldığı görülmektedir. Ölçüm aralığı; 1500 PSI a kadar çıkabilmektedir.

Patlama direnci testi yapılırken kâğıtlar her iki yüz için 62 mm×62 mm ebadında 10'ar adet hazırlanmıştır. İlk yüz için alınan kâğıt test için kelepçeler arasına yerleştirilerek sıkıştırılır. Cihazın başlatma kolu patlama hareketi için öne doğru çekilir. Daha sonra kelepçeler arasındaki kauçuk balon numunenin altında hava ile şişmeye başlar. Numune maksimum patlama dayanım direncine ulaştıncaya kadar patlar. Test cihazında göstergeler balonun hava almayı durdurmasıyla sabitlenir. Göstergedeki değer kaydedilip makine başlangıç konumuna getirilir. Numune çıkarılarak yenisi yerleştirilir ve aynı işlemler gerçekleştirilir. Aynı işlem diğer yüz için hazırlanan numunelerle de gerçekleştirilir. Yeterli sayıya ulaştıktan sonra test sonuçlarının ortalaması alınır ve numune için patlama dayanımı elde edilir.

Katlanma direnci

Katlanma direnci testinde kullanılacak kâğıtlar TAPPI T 400, T 402 standartlarına uygun olarak sıcaklık gerekli ve nem değerlerinde en az bir gün bekletilerek test için hazırlanmıştır. Test işlemi kâğıt test laboratuvarında $23\pm1^{\circ}\text{C}$ sıcaklık ve $\%50 \pm 2$ nem şartlarında gerçekleştirilmiştir. Katlama direnci testleri Gurley, Taber ve Clark gibi değişik metotlarla belirlenebilmektedir. Bu çalışmada testler TAPPI T-543 katlanma direnci (Gurley-type) standardı kullanılarak gerçekleştirilmiştir [27]. Test sonucunda kâğıdın katlanma dayanımı olarak, su yönünde katlanma direnci ve su yönüne dik yönde katlanma direnci sonuçları elde edilmiştir. Test cihazı olarak Resim 4.5'te görülen Gurley katlanma direnci (WMU-Kalamazoo-ABD) test cihazı kullanılmıştır.



Resim 4.5. Çalışmada kullanılan Gurley test cihazı

Resim 4.5'te görülen test cihazı Gurley marka olup modeli 4171E olarak belirtilmektedir. ASTM, TAPPI ve standartlarında ölçümler yapan cihazın uygulama alanları kâğıt- karton,

plastik, metal, kumaş vb. olarak sıralanabilir. Elde edilen sonuç birimleri; miligram, gram santimetre ve milinewton metre'dir. Boyutları 235 mm×292,1 mm×508 mm olan cihazın numune tutma limitleri 2 inç genişlik ve 0,25 (6,35 mm) inç kalınlığa kadar olan malzemeler olarak belirtilmiştir.

Katlanma direnci testlerine başlarken ilk olarak numuneler su yönünde ve su yönüne dik yönde 50,8 mm×63,5 mm ebatlarında 5'er adet hazırlanmıştır. Daha sonra her kâğıt-karton türü için teste başlamadan önce sarkacın terazide kalmasını sağlamak üzere bir numune test için cihazdaki tutucu bölmeye yerleştirilerek uygun ağırlık belirlenmiştir (5, 25, 50 ve 200 gram ağırlıklardan biri). Kâğıt ve karton numuneleri cihazın üst bölümünde bulunan kısıpaca kısa kenar denk gelecek biçimde teker teker sıkıştırılarak ölçümler yapılır. Numuneler su yönü ve su yönüne dik yönde ayrı ayrı test edilmiştir. Daha sonra test her numune için sarkacın sağa ve sola hareketiyle uygulanarak ölçümlerin ortalaması alınarak kaydedilmiştir. Ortalama değer ölçülen numunenin ölçülen yönü için katlanma direnci olarak alınmıştır.

Su buharı iletim hızı testleri (Water Vapor Transmission Rate Test-WVTR)

Değişik nem ve sıcaklık ortamlarını simüle etmek için Western Michigan Üniversitesi Kimya ve Kâğıt ve Mühendisliği laboratuvarlarından faydalanılmıştır. Bu bölümde deney tasarımında belirlenen, farklı iklim koşullarının simülasyonu için üç farklı senaryo belirlenmiştir:

- a- 12 ± 1 °C sıcaklık ve $\%90 \pm 2$ bağıl nem (Soğuk ve nemli iklimler)
- b- 23 ± 1 °C sıcaklık ve $\%50 \pm 2$ bağıl nem (Orta seviyede sıcak ve nemli iklimler)
- c- 40 ± 1 °C sıcaklık ve $\%90 \pm 2$ bağıl nem (Sıcak ve nemli iklimler)

Bu senaryolar belirlenirken dünya üzerinde farklı kıtalarda ve Türkiye'de yaşanan normal ve ekstrem durumlar değerlendirilmiştir. Aynı ambalaj malzemesinin farklı iklim koşulları ile karşılaşacağı durumlarda su buharı geçirgenlik performansının ortaya konması hedeflenmiştir.

Su buharı iletim hızı bir ambalajın tanımlanmış ısı ve nem şartları altında, belirli bir zaman diliminde bir yüzünden diğer yüzüne geçirdiği suyun gram cinsinden ağırlığı olarak kabul edilebilir. Bu ölçüm için farklı metotlar geliştirilmiştir. Bu çalışmada araştırma yapılan

laboratuvarında su buharı iletim hızı testlerinin ve malzemelerinin uygun olması sebebiyle laboratuvarında mevcut malzemeler ve ASTM (American Society for Testing and Materials - Amerikan Test ve Malzemeler Derneği) tarafından geliştirilen standartlar kullanılmıştır. Testlerin uygulanmasında ASTM International tarafından geliştirilen E96/E96M-16 numaralı “Malzemelerin Su Buharı İletimi için Standart Test Yöntemleri” standardı ve burada belirtilen yöntem ve malzemeler kullanılmıştır.

ASTM International E96/E96M – 16’da verilen test yöntemleri, kâğıt, plastik filmler, diğer tabaka malzemeleri, suntalar, alçı ve alçı ürünleri, ağaç ürünleri ve plastikler gibi su buharının geçişinin önemli olabileceği malzemelerin su buharı iletiminin belirlenmesini kapsamaktadır. Test yöntemleri, kalınlığı 32 mm üzerinde olmayan örneklerle sınırlıdır. Geçirgenliğin ölçülmesi için “Kurutma Yöntemi” (Desiccant Method) ve “Su Yöntemi” (Water Method) kullanılmaktadır. Farklı yöntemlerle ve koşullarda elde edilen sonuçların aynı olması beklenmemelidir. Bu yüzden kullanım koşullarına uygun yöntem seçilmelidir. İlgili standartta su buharı aktarım hızı; birim zamanda belirli sıcaklık ve nem koşulları altında, belirli bir maddenin düz ve paralel yüzeyleri arasında gerçekleşen sürekli su buharı akışı olarak tanımlanmıştır [187].

Çalışmada kurutma metodu (desiccant method) uygulanmıştır. Bu metotta test numunesi bir desikant içeren (CaCl_2 - kalsiyum klorür) bir test tablasının açık ağzına kapatılır ve kontrollü bir atmosfere yerleştirilir. Periyodik tartımlar, numune içindeki su buharı hareketinin kurutucuya oranını belirler. Numuneler hazırlanırken eldiven kullanılmıştır.

Su buharı iletim oranı testi uygulanırken şu aşamalar sırasıyla izlenmiştir:

- Numunelerin, kapların ağız bölgesini kapatacak şekilde 3'er adet kesilmesi
- Kurutucu kalsiyum klorürün yüksek ısıda 12 saat bekletilmesi (200 °C- ASTM Standart)
- Kalsiyum klorürün belli bir ağırlıkta alüminyum kaplarla test kaplarına yerleştirilmesi
- Her bir ambalaj kâğıdı için 3'er adet kabın kâğıtlarla kapatılması
- Kapların tartılması
- Gerekli şartlara ayarlanarak önceden hazırlanan özel Caron marka iklimlendirme dolaplarında belli süre tutulması

- Belirli bir zaman sonra (8., 16. 24. saatler) kapların çıkarılarak hassas dijital terazilerde tartılması
- İlk ağırlık ile son ağırlık arasındaki farkın belirlenerek su iletimi hızının gram cinsinden belirlenmesi

Çalışmada desikantların ve kapların tartılmasında kullanılan hassas dijital terazi Resim 4.6’da görülmektedir.



Resim 4.6. Çalışmalarda kullanılan hassas dijital terazi

Test numunesinin kapatılması için hava geçirmeyen özellikte olan özel kapların hazırlanması gerekmektedir. Bunun için çalışmada kullanılan her numune 3’er adet kesilerek kapların ağzını kapatacak şekilde hazırlandı. Resim 4.7’de test için kullanılan kaplar ve kapların hangi aşamalarla hazırlanıp kapatılması gerektiği görülmektedir.



Resim 4.7. Thwing Albert EZ-Cup 68-3000 (2 inç) su buharı test kabı ve hazırlanması [188]

Test için en yaygın kullanılan ambalaj numunelerinin, seçilen 3 farklı ortam/şehir veya ülkedeki iklim şartlarında nasıl davrandığını belirlemek üzere belli aralıklarla kaplar tartılarak su buharı değişim oranı takip edilmiştir. Soğuk ve nemli bir senaryo, orta derecede sıcak ve nemli, son olarak ise yüksek sıcaklıkta ve yüksek nem ortamında ambalaj numunelerinin su

buharı davranışlarının incelenmesi amaçlanmıştır. Bu sayede su buharının zaman ve nem durumuna göre değişimini görmek üzere 12 °C sıcaklık %90 bağıl nem; 23 °C sıcaklık %50 bağıl nem; ve 40 °C sıcaklık %90 bağıl nem olmak üzere 3 farklı senaryo ile değişik ortam/şehir veya ülkede aynı ambalajın maruz kalabileceği nem değişim durumu ve bu durumdaki davranışları belirlenmiştir. Belirlenen üç farklı senaryo uygulanırken her bir kâğıt-karton türü için üç adet numune hazırlanarak 8, 16 ve 24'üncü saatlerde ölçülmüştür. Bu numunelerin kendi türü için ortalamaları alınarak mevcut senaryo ve zaman dilimi için su buharı emme-geçirme miktarları belirlenmiştir.

Farklı ortam/şehir veya ülke senaryolarının gerçekleştirilmesi için Resim 4.8'de görülen ve teknik özellikleri verilen Caron marka iklimlendirme dolabı (WMU-Kalamazoo-ABD) kullanılmıştır. Sıcaklık ve nem değerlerinin istenilen seviye getirilerek istenen iklim şartlarının oluşturulabildiği bu dolap sayesinde farklı iklim koşulları simüle edilerek ambalajların bu değişik şartlar altında gösterdikleri su buharı iletim hızları ölçülmüştür. Her bir numune için 8'er saatlik aralıklarla bir günde toplam 3 ölçüm yapılmıştır.



Resim 4.9. Testlerde kullanılan Caron 7000-33 iklimlendirme dolabı [189]

Çalışmada kullanılan Caron iklimlendirme dolabı; min-max sıcaklık aralığı olarak $5-70 \pm 0,1$ °C arasında ve nem aralığı olarak $20-95 \%RH \pm 2 \%RH$ ayarlanabilmektedir. İç alan ebatları 81,3 cm×68,6 cm×166,9 cm olan cihazın dış ebatları 90,2 cm×84,6 cm×228,9 cm'dir.

Kâğıt örneklerinin SEM görüntülerinin alınması

Sektörde yaygın olarak kullanılan ambalaj örnekleri içerisinde seçilen numunelerin farklı kalınlık, gramaj ve türde olmasına özellikle dikkat edilmiştir. Seçilen bu kâğıtların birbirinden farklı özelliklerde olmaları, fast food, şeker, sakız, çikolata, mendil, karton

bardak, döner kutusu gibi farklı alanlarda kullanılmaları ve farklı türde olmaları sebebiyle yüzey özellikleri de birbirinden farklıdır. Gramajları verilen kâğıt numunelerinin yüzey özelliklerinin ve element yapılarının daha açık bir şekilde ortaya konulması, bu özelliklerin kaliteye etkisinin belirlenmesi amacıyla SEM görüntüleri alınmıştır.

SEM prosedürü

Kâğıt ve kartonların mikro yüzey yapıları ve element dağılım özellikleri SEM kullanılarak incelenmiştir. ZEISS marka (SUPRA 40 VP model) cihazı SEM ve EDS analizleri için kullanılmıştır. SEM analizlerinde daha çok tercih edilen ikincil elektron dedektörü ile temiz ve kaliteli görüntüler elde edilmiştir.

Çalışmada analiz edilecek ambalaj numuneleri baskısız ve baskılı olarak her bir örnek için ayrı ayrı hazırlanmıştır. Daha sonra bu numuneler numaralandırılarak yüzeyleri kaplanmıştır. Numuneler hazırlanırken kâğıt örneklerinin yüzey iletkenliğini arttırarak daha düzgün ve net görüntüler elde etmek amacıyla %80 altın ve %20 paladyum karışımı ile kaplanmıştır. Kaplama işlemlerinde Resim 4.9’da görülen Quorum Q150R ES (PAÜ-Denizli) cihazı kullanılmıştır. Numuneler 240 ve 360 saniye boyunca %80 altın ve %20 paladyum karışımı ile argon gazı yardımıyla kaplanmıştır.

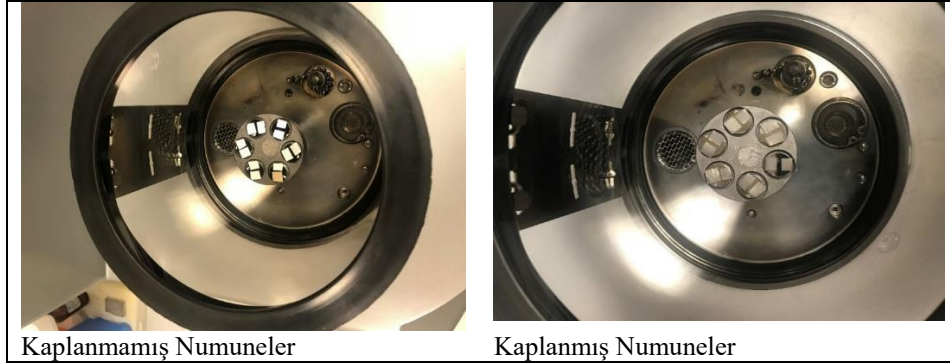


Resim 4.10. SEM için kullanılan kaplama cihazı

Resim 4.9’da görülen kaplama cihazı Quorum Q150R ES’nin ebadı 585 mm G × 470 mm D × 410 mm Y’ olup ağırlığı 28,4 kg’dır. Kaplama maddesi olarak altın, altın-paladyum, platin kullanılmakta ve kaplama işlemi için argon ve nitrojen gazları kullanılmaktadır. Cihazın disk

alanı 57 mm ($\varnothing$), nihai vakumu 2×10^{-3} mbar, ortalama 8 - 20 devir / dakika dönüş hızında 50 mm (ayarlanabilir) çalışmaktadır.

Kaplama işlemi öncesinde ve 360 saniye kaplama işlemi uygulanması sonucunda elde edilen iletken kâğıt ve karton ambalaj numuneleri Resim 4.10'da görülmektedir.



Resim 4.11. SEM için numunelerin kaplanması ve hazırlanması

Kaplanmış numuneler hazırlandıktan sonra SEM görüntüleri çekilmiştir. SEM görüntülerinin çekilmesinde Resim 4.11'de görülen ZEISS marka SUPRA 40 VP model cihaz, (PAÜ-Denizli) kullanılmıştır.



Resim 4.12. SEM Cihazı

Resim 4.11'de görülen ZEISS marka SUPRA 40 VP/Gemini column cihazı mikroyapı karakterizasyonu malzeme yüzeyi ve kesitinde bulunan her türlü hataların analizi kaplama morfolojisi/ara yüzey incelemeleri vb. işlemlerde kullanılmaktadır. Maksimum çözünürlük 1 nm olup büyütme aralığı 12X - 900.000X olan cihazın hızlanma voltajı 0,1 ile - maks. 30 kV arasındadır. Yazılım olarak SmartSEM kullanılan cihazda, vakum 2- 133 Pa arası, 1 Pa adımlarla ayarlanabilir. Bölme büyüklüğü 330 mm ($\varnothing$) $\times$ 270 mm (h) olup, 1 EDS bağlantı noktası, 35° TOA, IR aydınlatmalı CCD kamera mevcuttur. Çözünürlük olarak en fazla 3072

× 2304 piksele ulaşmaktadır. EDAX X-ışını analiz sistemi, EDAX EBSD sistemi ve Gatan kriyo transfer sistemi kullanmaktadır.

SEM için numunelerin hazırlanması ve çekim prosedürü

- 1- Numuneler 5 mm×5 mm ebadında kesilerek hazırlanmıştır.
- 2- Numunelerin temiz, tozsuz ve yağsız olmasına dikkat edilmiştir.
- 3- Numuneler kaplanmak üzere kaplama makinesi taşıma aparatı üzerine yerleştirilir.
- 4- İletkenliği arttırmak üzere numunelerin yüzeyleri altın ve paladyum ile kaplanır.
- 5- Kaplama işlemi yapılırken numunelerin yüzeylerinin zarar görmemesine dikkat edilmelidir.
- 6- Kaplama süresi iletkenliği etkiler bu sebeple iyi belirlenmelidir.
- 7- Numuneler kaplandıktan sonra SEM cihazına yerleştirilir.
- 8- Numunelerin görüntü alma işlemi sırasında hareket etmemesi için tutucular kullanılarak numuneler sabitlenmiştir.
- 9- Yüksek vakum ile vakum işlemi tamamlanmıştır.
- 10- 500X, 1000X, 2000X odakla çekim işlemi gerçekleştirilmiştir.

4.2.2. Sağlık testleri

Kullanılan malzemenin içeriği, ambalajın gıda ile doğrudan temas ettiği durumlarda insan sağlığına da doğrudan etkimektedir. Kâğıt veya kartonun kendi doğal yapısından kaynaklanan zararlı içeriklere ek olarak, ambalaj haline gelene kadar üretim hattı süreci de düşünüldüğünde ambalajın üretimi uzun ve karmaşık bir süreç olarak görülmektedir. Bu süreç boyunca kâğıt ve karton, içerisinde bulunan veya sonradan; depolama, baskı, stok, taşıma veya doldurma sürecinde sağlık bakımından zararlı olabilecek madde alışverişine uygundur. Bu çalışmada bütün sürecin doldurma aşamasına kadar ele alınması hedeflenmiştir. Bu sebeple bu çalışmada sağlık başlığı altında; kâğıt veya kartonun yapısından kaynaklı ağır metal miktarının belirlenmesi, gıda ile temasından kaynaklanacak ağır metal migrasyonu analizi ve hijyen analizi testleri uygulanmıştır. Ayrıca bu testlere ek olarak; elde edilen ağır metal analiz sonuçları ile kâğıt ve karton ambalaj numunelerinin özellikleri karşılaştırılarak aralarında bir ilişki bulunup bulunmadığı istatistiksel analiz yoluyla incelenmiştir.

Çalışmada incelenen ağır metaller; Hg (13,5 g/cm³), Pb (11,4 g/cm³), Cd (8,6 g/cm³), Zn (7,1 g/cm³), Ni (8,7 g/cm³), Cr (7,2 g/cm³) ve Al (2,75 g/cm³)' dur. Alüminyum ağır metal olmamasına rağmen kâğıt ve karton ambalajlarda yoğun bulunması sebebiyle ele alınmıştır. Ayrıca kâğıt ve karton esaslı ambalajların L^* , a^* , b^* değerleri, CIE W (beyazlık), sarılık ve parlaklık gibi optik özellikleri belirlenmiş ve ağır metal analizi sonuçları ile işlenmiştir.

Örneklerin karakterizasyonu

Kâğıt ve karton ambalaj numunelerinin karakterizasyonunu elde etmek üzere betimleme testleri olarak kuru madde, gramaj, kül tayini ve aynı zamanda optik özellik testleri yapılmıştır. Ambalajların yapısal içeriğinde bulunan ve gıda ile temasından kaynaklanan ağır metallerin tayini ayrı ayrı incelenmiştir. Numuneler küçük 0,5 g parçacıklar halinde yırtılarak mikrodalga fırın yardımıyla asit çözeltilerinde çözünmüştür. Daha sonra bu çözeltiler, saf su eklenerek 50 ml'e tamamlanmış ve ICP-MS cihazında analizleri yapılmıştır. Analiz için çözelti hazırlama işlemi; İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa, Orman Fakültesi Orman Endüstri Mühendisliği, Orman Ürünleri Kimyası ve Teknolojisi Ana Bilim Dalı Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. Ağır metal analizine hazırlanmış ambalaj örneklerinin ağır metal ölçümleri İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa Merkez Laboratuvarında ICP-OES cihazında ölçüm yapılmak üzere hizmet alımı şeklinde gerçekleştirilmiştir.

Kondisyonlama

Kâğıt ve kartonlar higroskopik malzeme olduğundan bulundukları ortamdan nem alır/ortama nem verirler. Bu nem alış-veriş durumu malzemenin ve dolayısıyla ambalajın özelliğini etkilemektedir. Bu durumu önlemek için numuneler iklimlendirme odasında testlerin uygulanma şartlarına hazır duruma gelmeleri için sıcaklığı $23 \pm 1^\circ\text{C}$, bağıl nemi $\%50 \pm 2$ şeklinde TAPPI T 402 OM-93 standardına uygun olarak iklimlendirme odasında bekletilmiştir.

Kuru madde ve gramaj tayini

Kâğıt ve karton ambalaj örneklerinin kuru madde tayini 105°C 'ye ayarlı etüv fırınında (nüve FN 400, İstanbul, Türkiye) 4 saat ISO 287 2009 metoduna göre yapılmıştır. Kullanılacak numunelerin ağırlık ölçümleri 0,1 mg hassasiyete sahip olan dijital bir terazi (Scaltec SBA/SBC 31) kullanılarak yapılmıştır. Numuneler $23 \pm 1^\circ\text{C}$ sıcaklık ve $\%50 \pm 2$ bağıl nem

ortamında en az 4 saat bekletilmiştir. Ambalaj numunelerinin gramaj tayinleri ise TS EN ISO 536:2020 standardına uygun olarak gerçekleştirilmiştir.

Kül tayini

Çalışmada kullanılan kâğıt ve karton örneklerinde kül tayini TS ISO 1762, TAPPI T 200 om-85 standardı kullanılarak yapılmıştır. Bu standart doğrultusunda 525 °C sıcaklığa ayarlanmış olan muffle fırınında sabit ağırlığa getirilen porselen krozelerin tartımları dâra ağırlıkları belirlenmiştir. Bir sonraki aşamada ise kuru madde miktarı 1-3 g olan örnekler hafif yakılarak bu örneklerin içerdiği bütün karbonunun yanması sağlanmıştır. Sıcaklık derecesi yaklaşık 100 °C'den fazla olmayan bir muffle fırınına yerleştirilerek örneklerin sıcaklığı yavaş bir biçimde artırılarak 575±25 °C sıcaklıkta 3-4 saat bir süre tutularak yanması sağlanmıştır. İşlem sonunda elde edilen değişmez ağırlıktaki kül miktarı numunenin başlangıçta tartılan tam kuru ağırlığına oranlanarak kül yüzdesi hesaplanmıştır.

Yapısal kaynaklı ağır metal analizi

Bu bölümde kâğıt ve karton ambalajların malzeme olarak yapılarından kaynaklanan ağır metal içeriklerini belirlenmesi için ağır metal analizi testi uygulanmıştır.

Örnekler değişik restoran, market ve ambalaj üreticilerinden toplanmıştır. Daha sonra streç film ile kaplanarak muhafaza edilmiştir. Temelde kâğıt, lamine karton ve karton olmak üzere 3 farklı grupta sınıflandırılmıştır. Gıdalar ile doğrudan temas halinde olan ambalaj örnekleri seçilmiştir. Bu grupta fast food ambalajları, sargı kâğıtları, kese kâğıtları, küp şeker, şeker, sakız, kâğıt mendil, çikolata vb. ambalaj örnekleri seçilen örnekler arasındadır. Karşılaştırma yapılabilmesi bakımından seçilen numunelerin kâğıt esaslı olup; kuşe kaplanmış, kaplanmamış veya PE kaplanmış olmak üzere farklı türlerde olması özellikle tercih edilmiştir.

Ambalaj numunelerinin kuru madde miktarı, gramaj, kül tayini ve optik özellikleri belirlenmiştir. Kâğıt karton ambalaj numunelerinin migrasyon ve yapısal kaynaklı ağır metal miktarı ayrı ayrı belirlenmiştir. Kuru madde miktarı bir kurutma fırını (Nüve FN 400) yardımıyla ISO 287 (2018) metodu ile belirlenmiştir. Gramajların belirlenmesi için dijital bir hassas terazi (Scaltec 31, İstanbul) kullanılmıştır. Ayrıca iklimlendirme odası koşulları için (ISO 187,1990); gramaj ölçümü (ISO 536, 2020), kül içeriği (ISO 1762, 2019) ve CIE

beyazlık ölçümü için (ISO 11475:2004) ISO tarafından belirlenen standartlar kullanılmıştır. Optik özellik testleri (TAPPI T-452), kâğıt ve karton ambalaj numunelerinin renk tanımlamalarının yapılabilmesi için gerçekleştirilmiştir. Optik özelliklerin belirlenmesinde Technidyne Brighmeter Micro S5 test cihazı, (WMU-Kalamazoo-ABD) kullanılmıştır.

Örneklerin analize hazırlanması

Gramajları ve kuru madde tayinleri belirlenmiş olan kâğıt ve karton ambalaj örnekleri plastik eldiven kullanılarak, elle küçük parçalar halinde yırtılarak ağır metal analizine hazırlanmıştır. Kuru madde ağırlığı yaklaşık 0,5 g olarak alınmıştır. Hazırlanan örnekler Milestone marka mikrodalga fırın kullanarak digesyona uğratarak ICP-MS (Inductively coupled plasma –mass spectroscopy) İndüktif Eşleşmiş Plasma-Kütle spektroskopisi cihazında ölçülmek üzere hazırlanmıştır. Mikrodalgada ısıtma yoluyla digesyona uğratılmış olan çözeltilerin ısıtma programları Çizelge 4.5’de verilmiştir.

Çizelge 4.5. Mikrodalga numune yakma prosedürü

	Sıcaklık (C°)	Basınç (Bar)	Ramp	Süre (Dak.)	Güç (Watt)
1	120	35	5	2	90
2	140	35	10	5	90
3	170	35	10	15	90
4	50	35	1	1	0
5	50	35	1	1	0

Kullanılan kimyasal ve standart çözeltiler

Çalışmada kullanılan kimyasal çözeltiler analitik saflık derecesindedir. ICP-MS cihazı kalibrasyonu için beş ayrı derişimde hazırlanan metal standardı çözeltileri mgkg⁻¹ biçiminde Çizelge 4.6’da verilmiştir.

Çizelge 4.6. Standart kalibrasyon çözeltileri

Kalib:Kalibrasyon	Pb	Cd	Ni	Zn	Cu	Cr	Al
Wave length (nm)	220.3	228.80	231.60	206.20	327.39	267.72	396.15
Kalib.1 (mgkg ⁻¹)	[0.005]	[0.005]	[0.005]	[0.05]	[0.005]	[0.005]	[0.1]
Kalib. 2 (mgkg ⁻¹)	[0.01]	[0.01]	[0.01]	[0.1]	[0.01]	[0.01]	[0.5]
Kalib. 3 (mgkg ⁻¹)	[0.05]	[0.05]	[0.05]	[0.5]	[0.05]	[0.05]	[1]
Kalib. 4 (mgkg ⁻¹)	[0.1]	[0.1]	[0.1]	[1]	[0.1]	[0.1]	[5]
Kalib. 5	[0.4]	[0.4]	[0.4]	[5]	[0.4]	[0.4]	[10]

ICP-MS'in cihaz ve cihaz sertifika değerleri Çizelge 4.7'de verilmiştir.

Çizelge 4.7. ICP-MS Cihaz ve cihaz sertifika değerleri

	CİHAZ DEĞERLERİ		SERTİFİKA DEĞERLERİ	
	Ort	±Std	Ort	±Std
Pb	0,22	0,048	0,167	0,015
Cd	0,213	0,0241	0,233	0,004
Ni	1,445	0,0585	1,47	0,1
Zn	36	0,217	38	2
Cu	2,672	0,0548	2,8	0,2
Al	551,7	3,34	580	30
Cr	0,398	0,013	0.3-0.5	

ICP-MS cihazında metallerin dalga boyu değerleri ve çalışılan çözelti ortamının sınır değerleri Çizelge 4.8'de görülmektedir.

Çizelge 4.8. ICP-MS Cihazı dalga boyu (nm)ve çözelti sınır değerleri (g/kg)

	Pb	Cd	Ni	Zn	Cu	Cr	Al
	220.353	228.802	231.604	206.200	327.393	267.716	396.153
Nitrik Asit Sınır Değeri	0,01	0,0043	0,0069	0,0373	0,0059	0,0063	0,2503
Asetik Asit Sınır Değeri.	0,02	0,0053	0,0088	0,2458	0,0262	0,0066	0,2236

Yapısal kaynaklı ağır metal analizi test prosedürü

Kâğıt ve karton ambalaj numuneleri mikrodalga fırın (Berghof) yardımıyla çözelti haline getirilmiştir. Ağır metal miktarı ölçümleri ICP-MS cihazı (Perkin Elmer 1000) yardımıyla yapılmıştır. Gramajları ve kuru madde miktarları belirlenen ambalaj numuneleri plastik eldivenler kullanılarak 0,4 -0,5 g olarak küçük parçalar halinde yırtılmıştır. Numuneler teflon tüpler içerisine alınarak 5 mL %5 lik nitrik asit (HNO₃) ve 2 mL hidrojen peroksit (H₂O₂) eklenmiştir. EPA 3052 (1996) yöntemine göre Çizelge 4.9'da mikrodalga ısıtma programları yardımıyla elde edilen çözelti özellikleri verilmiştir. Kâğıt esaslı ambalajların yapısal kaynaklı ağır metal içerikleri, çözeltiler mavi bant filtre bandından süzildükten sonra ultra saf su ile 50 mL'e tamamlanarak, ICP-MS cihazı yardımıyla elde edilmiştir.

Çizelge 4.9. Mikrodalga yakma prosedürleri

	Sıcaklık (°C)	Basınç (Bar)	Ramp	Süre (Dakika)	Güç (Watt)
1	120	35	5	2	90
2	140	35	10	5	90
3	170	35	10	15	90
4	50	35	1	1	90
5	50	35	1	1	90

Ağır metal migrasyonu

Bu bölümde kâğıt ve karton ambalajların gıda ile temasından kaynaklanacak ağır metal migrasyonu testi uygulanmıştır. Ağır metal migrasyonu, kâğıt ve karton ambalajlarda yaşanan sağlık problemlerinin en önemlilerinden biridir. Ağır metallerin sebep olabileceği sağlık problemleri ve etkileri bölüm “2.3. Kâğıt ve Karton Ambalajlarda Sağlık” başlığı altında verilmiştir. Literatür incelendiğinde, sağlığa zararlı ağır metal olarak kabul edilen bu metallerin en önemlileri olarak; arsenik, kurşun, kadmiyum, cıva [63,190] gibi maddelere ek demir, bakır, alüminyum [191], nikel [192], çinko [193] görülmektedir. Çoğunlukla bu maddelerin insan sağlığına etkileri incelenmiş ve kaynaklandığı gıdaların veya ürünlerin ortaya konması üzerine araştırmalar yapılmıştır.

Element analizlerinde kullanılan farklı yöntemler olmasına rağmen bu çalışmada ICP-MS analiz yöntemi kullanılmıştır. Bunun sebebi bu analiz yönteminin diğer yöntemlerle karşılaştırıldığında çok daha hassas olması ve kesin sonuçlar vermesidir. Ayrıca bu yöntem ile birden fazla elementin aynı anda analizi de mümkündür [194]. ICP-MS’in analiz hızı, çok hassas olan tespit limitleri bu tekniğin yoğun olarak kullanılmasını sağlamıştır. ICP ile iyonlaştırılan numune MS ile kütle olarak ölçülür [195]. Bu faktörler çalışmada bu yöntemin tercih edilmesine sebep olmuştur.

Ağır metal migrasyonu test prosedürü

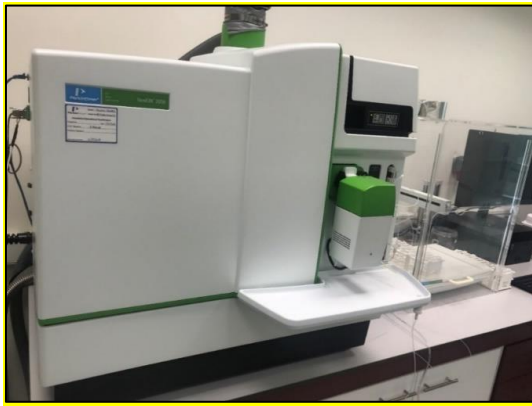
Kâğıt ambalaj numunelerinden gıda maddelerine geçebilecek zararlı ağır metal miktarını belirlemek üzere migrasyon testi uygulanmıştır. 10 cm×10 cm (100 cm²) yüzey alanına sahip her bir ambalaj örneği 100 mL asidik (pH 4.0) gıda benzeri asetik asit (%3, CH₃COOH) içerisinde 24 saat boyunca 40 °C altında (EN 1186 European Committee for Standardization) bekletilmiştir. Test için ICP-MS cihazı kullanılmıştır. Her bir numune için test iki defa yapılmıştır. Bu test sonucunda numunelerin ağır metal migrasyon ölçümleri elde edilmiştir.

Analiz işlemi için numunelerin sıvı çözelti haline getirilmesi gereklidir. Numunelerin çözelti haline getirilmesi; nitrik asit, hidrojen peroksit ve saf su ile karıştırılması şeklinde gerçekleştirilmiştir. Katı haldeki numuneler 0,4 g (0,5 g da alınabilir) tartılarak ayrıldı. Daha sonra numuneye 7 mililitre nitrik asit ve 1 mililitre hidrojen peroksit katılarak çözelti haline getirildi. 200 °C derecede 1 saat mikrodalga fırında parçalanarak sonra çözelti ultra saf su

ile 50 mililitreye tamamlanmıştır. Hazırlanan numuneler bu şekilde ICP-MS cihazına verilerek analizler argon gazı kullanılarak yapılmıştır. Her bir numune için bu süreç tekrarlanmıştır. Resim 4.12’de bu analizlerde kullanılan ICP-MS cihazı görülmektedir.

ICP-MS kullanım prosedürü;

- 1-Numunelerin tartılması (0,4-0,5 g)
- 2- Nitrik asit ile karıştırılması (7 ml)
- 3- Hidrojen Peroksit ile karıştırılması (1 ml)
- 4- Mikrodalgada 200 °C de parçalanması
- 5- Ultra saf su ile toplamda karışım istenen miktara tamamlanması
- 6- Sonuçların elde edilmesi



Resim 4.13. Perkin Elmer Nexion ICP-MS cihazı

Resim 4.12’de görülen ICP-MS cihazı, argon gazı kullanarak elementleri iyonize ederek tespit etmektedir. Cihazın tespit limiti ppq-ppb olup çoğu element için ppb tespit edebilir. Ebadı 81 cm G×69 cm D×75 cm Y olup ağırlığı 150 kg’dır.

Kâğıt ve karton ambalajlarda hijyen

Kâğıt ve karton ambalajlarda bir diğer önemli sağlık problemi hijyen olarak görülmektedir. Ambalajların, üretim koşullarının yanı sıra taşıma, saklama, teşhir ve hatta kullanım aşamalarında da hijyen problemlerine sebep olacak koşul ve bulaşanlarla muhatap olduğu varsayılmıştır. Bu sebeple bu bölümde doldurulmaya hazır hale gelmiş ambalaj

numunelerinin hijyen durumlarını ortaya koymak üzere aerobik koloni sayımı ve küf-maya sayımı testleri uygulanmıştır.

Kâğıt ve karton ambalajlarda sağlık problemine sebep olabilecek mikroorganizmaların belirlenmesi amacıyla bu test planlanmıştır. Sağlık problemlerine sebep olabilecek nitelikte bulaşanların varlığı üretim, yanlış uygulamalar veya kullanımdan dolayı her zaman mümkündür. Ambalajda hijyen ve yaşanabilecek sağlık problemleri ile ilgili detaylı bilgi “2.3.3. Kâğıt ve karton ambalajda hijyen” başlığı altında verilmiştir. Gıda ve ambalajlarda kullanılan mikrobiyolojik incelemeler, ağırlıklı olarak canlı olan mikroorganizmaları tespit edip ve saymak için kullanılan kültürlenme tekniklerine dayanır [196].

Hijyen testleri bölümünde aerobik koloni sayımı ve maya-küf analizleri uygulanmıştır. Aerobik koloni sayımında test yöntemi olarak Türkiye’de de kullanılan ISO EN 4833-1 yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntem, insan tüketimi veya hayvanların beslenmesi için kullanılan ve gıda üretimi ve gıda işleme ortamındaki çevresel numunelere uygulanmaktadır. Bu yöntemde 30 °C de oksijenli inkübasyon ortamında dökme plaka yöntemiyle gıda ambalajlarında oluşan bakterilerin koloni sayımı yapılmıştır. Maya-küf koloni sayımı işlemlerinde ISO EN 21527-1 ve ISO 21527-2 standartları kullanılmıştır.

Hijyen test prosedürü

Hijyen testleri olarak yaygın tercih edilmeleri sebebiyle aerobik koloni sayımı ile maya ve küf testleri seçilmiştir. Bu aşamadan sonra aerobik koloni sayımı ve maya-küf testleri iki farklı test olarak uygulanmıştır. Çalışmada kullanılmak üzere seçilen ambalaj örnekleri testlerde kullanılmıştır. Testler için ortam ve ekipmanların sterilizasyonu aşamaları gerçekleştirilmiştir. İşlemler uygulamadan önce eller steril hale getirilmeli ve işlemler uygulanırken eldiven kullanılmalıdır.

Aerobik koloni sayımı test prosedürü

- 1- Numunelerin hazırlanması (dilüsyonların hazırlanması)
- 2- Dökme ile aşılama (ISO 4833-1, Her dilüsyondan 1 mL örnek farklı kaplara alınır)

- 3- İnkübasyon (Numune 30 ± 1 °C de 72 ± 3 saat bekletilir. 24 ve 48 saatlerde takip edilerek görülebilir koloniler işaretlenir)
- 4- Koloni Sayımı (Seçilen numunelerde oluşan koloniler sayılır)

Maya ve Küf koloni sayımı test prosedürü

- 1- Dilüsyon hazırlama (Numuneler çözelti haline getirilir)
- 2- Aşılama işlemi (1 mL dilüsyon plakalara yayılır)
- 3- İnkübasyon (Numuneler 25 ± 1 °C de 5-7 gün bekletilir, oluşan koloniler 2. günden itibaren sayılmaya başlanır)
- 4- Koloni Sayımı (10-150 arasında koloni olan plakalar alınarak sayılır)

İstatistiksel analizler

Hemen her bilim alanında değişkenler arasındaki ilişkilerin açıklanmasında regresyon modellerinden faydalanılmaktadır. Bu çalışmada da kâğıt ve karton ambalaj numunelerinin yapısal kaynaklı olarak içerdikleri ağır metal miktarları ile kâğıt karton özellikleri arasındaki ilişkinin incelenmesi ve bu ilişkinin fonksiyonel olarak ortaya konması amacıyla regresyon analizi kullanılmıştır. Araştırmada kullanılan kâğıt/karton özellikleri ve ağır metallere ilişkin değişken tanımlamaları Çizelge 4.10'da verilmiştir.

Çizelge 4.10. Kâğıt/karton özellikleri ve ağır metallere ilişkin değişken tanımlamaları

YAPISAL KAYNAKLI AĞIR METAL		MİGRASYON KAYNAKLI AĞIR METAL	
Y ₁	CIE L*	Y ₁	CIE L*
Y ₂	CIE a*	Y ₂	CIE a*
Y ₃	CIE b*	Y ₃	CIE b*
Y ₄	CIE W	Y ₄	CIE W
Y ₅	Sarılık	Y ₅	Sarılık
Y ₆	Kül Düzeyi	Y ₆	Kül Düzeyi
Y ₇	Parlaklık	Y ₇	Parlaklık
X ₁	Pb Düzeyi	X ₁	Pb Düzeyi
X ₂	Hg Düzeyi	X ₂	Hg Düzeyi
X ₃	Cd Düzeyi	X ₃	Cd Düzeyi
X ₄	Zn Düzeyi	X ₄	Zn Düzeyi
X ₅	Cr Düzeyi	X ₅	Cr Düzeyi
X ₆	Ni Düzeyi	X ₆	Ni Düzeyi
X ₇	Al Düzeyi	X ₇	Al Düzeyi

Regresyon analizinde değişkenler arasındaki ilişkinin fonksiyonel olarak ifade edilebilmesi için modelin parametrelerinin tahmin edilmesi gerekir. Model parametrelerinin tahmininde en sık kullanılan yöntemlerden biri En Küçük Kareler (EKK) yöntemidir. Bu çalışmada kullanılan kâğıt/karton özelliklerinin her biri ile içerdikleri ağır metal düzeyleri arasındaki ilişkilerin EKK yöntemi kullanılarak çoklu doğrusal regresyon analizi ile incelenmesi ve elde edilecek regresyon modelinin kestirim amaçlı olarak kullanılabilmesi için bazı varsayımların sağlanması gerekir. Bu varsayımlar aşağıda özetlenmiştir:

1. X_i değişkenlerine ilişkin değerler sabittir (rastlantı değişkeni değildir)
2. Her bir X_i değişken kümesi için birden çok Y_i değeri vardır ve Y alt kümeleri normal dağılım gösterir.
3. Y alt kümelerinin varyansları homojendir (eşittir)
4. Y değerleri bağımsızdır.

Bu varsayımlar hatalar (e_i) yardımı ile de belirtilebilir. Hatalar, sıfır ortalama ve Y alt kümelerinin ortak varyansı olan σ^2 ile normal ve birbirinden bağımsız dağılırlar. Bu varsayım özellikle regresyon katsayılarının anlamlılığının sınanması ve güven aralıklarının oluşturulması için gereklidir. Çoklu doğrusal regresyon analizinde ayrıca değişkenlerin gözlem değerlerinin aykırı gözlem içermemesi ve bağımsız değişkenler arasında yüksek derecede ilişki olmaması, diğer bir ifade ile çoklu doğrusal bağlantının bulunmaması istenir. Çünkü böyle bir durumda regresyon modeli yardımıyla yapılacak çıkarsamalar yanlış yönlendirmelere ve hatalara neden olur [197].

Kâğıt/karton özellikleri ile ağır metallere ilişkin değişkenlerin yukarıdaki varsayımları sağlayıp sağlamadığının kontrol edilmesi için öncelikle normallik testleri yapılmış, ardından yapısal ağır metal düzeylerinin çoklu bağlantı problemi taşıyıp taşımadığı incelenmiş ve son olarak çoklu doğrusal regresyon analizi yapılarak varsayımlar hakkında karar verilmiştir. İstatistiksel analizler, STATA 13 istatistik yazılımı kullanılarak yapılmıştır. Hipotez testlerinde anlamlılık düzeyi (α), 0,05 olarak alınmıştır. Buna göre, test istatistiklerine ilişkin olasılık değerleri (p), 0,05'ten küçük olduğunda istatistiksel hipotez (H_0) reddedilmektedir.

Bağımlı değişkenler (Y_i) olan kâğıt/karton özelliklerine ilişkin verilerin normal dağılıp dağılmadığı, gözlem sayısı az olduğundan Shapiro-Wilk W normallik testi ile test edilmiştir.

Normallik testi sonuçları, kâğıt/karton örneklerinin karakterizasyonunu belirlemek için hesaplanan tanımlayıcı istatistikler ile Çizelge 4.11’de verilmiştir.

Çizelge 4.11. Tanımlayıcı istatistikler ve normallik testi sonuçları

DEĞİŞKENLER		TANIMLAYICI İSTATİSTİKLER				NORMALLİK TESTİ	
Kaynak	Değişken	Ortalama	Std. Sapma	Minimum	Maximum	W	Olasılık (p)
Kâğıt/ Karton Özellikleri	CIE L	90,995	6,920	71,810	95,910	0,584	0,00004
	CIE a	1,298	1,468	0,280	5,060	0,703	0,00097
	CIE b	2,718	8,226	-2,390	25,960	0,474	0,00000
	CIE W	63,834	59,769	-105,540	93,260	0,452	0,00000
	Sarılık	79,342	13,050	43,650	89,800	0,633	0,00014
	Kül Miktarı	7,151	5,316	1,080	15,230	0,889	0,16675
	Parlaklık	77,728	18,904	24,940	89,390	0,550	0,00001
Yapısal Kaynaklı Ağır Metaller	Pb	1,422	1,181	0,193	3,284		
	Hg	0,854	2,106	0,000	6,766		
	Cd	0,067	0,041	0,015	0,127		
	Zn	20,254	12,095	5,258	43,742		
	Cr	5,091	3,911	1,118	14,641		
	Ni	1,606	0,881	0,345	3,405		
	Al	1081,234	1328,401	45,118	4131,277		

Kâğıt karton özelliklerine ilişkin değişkenlerin normal dağılıp dağılmadığına ilişkin “ H_0 : Veriler normal dağılıma uygundur” hipotezi, Shapiro-Wilk W testi sonucunda kül miktarı değişkeni dışındaki tüm değişkenler için reddedilmiştir ($p < 0,05$). Buna göre Y_i değişkenlerinden yalnızca kül miktarı değerleri normal dağılmaktadır.

Çalışmada bağımsız değişkenler olan yapısal kaynaklı ağır metal düzeylerinin çoklu bağlantılı olup olmadıkları Varyans şişme değerleri (Variance inflation factors-VIF) ile incelenmiştir. Uygulamada VIF değerlerinin 5 ya da 10’un üzerinde olması güçlü çoklu bağlantının bir göstergesi olarak kabul edilmekte ve regresyon katsayılarına güvenilmemesi gerektiği ifade edilmektedir [197]. Ağır metallere ilişkin hesaplanan VIF değerleri Çizelge 4.12’de verilmiştir.

Çizelge 4.12. Varyans şişme değerleri (VIF)

AĞIR METALLER	VIF
Pb	16,487
Hg	2,931
Cd	4,046
Zn	2,936
Cr	19,48
Ni	23,876
Al	11,459

VIF değerleri incelendiğinde ağır metallere ilişkin çoğu VIF değerinin 10'un üzerinde olduğu görülmektedir. Bu durumda yapısal kaynaklı ağır metal düzeylerinin yüksek derecede yakın doğrusal bağımlılık içerdiği, diğer bir ifade ile kâğıt/karton numunelerinin içerdiği ağır metal düzeylerinin birbiri ile ilişkili olduğu söylenebilir. Yapısal kaynaklı ağır metallerden çoklu bağlantı probleminden en çok etkilenen ağır metal Ni olarak belirlenmiştir.

Kâğıt/karton özellikleri ile hem yapısal kaynaklı ağır metaller arasındaki çoklu doğrusal regresyon analizi sonucunda elde edilen regresyon modellerinin hiçbiri istatistiksel olarak anlamlı bulunmamıştır ($p_F < 0,05$).

Bu durumda çoklu doğrusal regresyon analizinin diğer varsayımlarının da sağlanmayacağı aşikâr olduğundan diğer varsayımların incelenmesine gerek kalmamıştır. Sonuç olarak, varsayımlar sağlanmadığından kâğıt/karton özellikleri ile ağır metal düzeyleri arasındaki ilişkilerin incelenmesinde ve aralarındaki fonksiyonel ilişkinin tanımlanmasında EKK regresyonu kullanılamamaktadır. Bu nedenle alternatif regresyon yöntemleri incelenmiştir.

Varsayımların sağlanamaması nedeniyle EKK regresyonunun kullanılamadığı durumlarda kullanılabilecek alternatif regresyon yöntemlerinden biri “Kantil” regresyondur. Kantil regresyon, klasik regresyon modellerinin bazı sınırlamalarının üstesinden gelmektedir ve diğer regresyon modellerinin gözden kaçırmış olabileceği değişkenler arasındaki ilişkinin daha kapsamlı bir resmini ortaya koymaktadır. Bağımlı değişkenin ortalama değeri için elde edilen regresyon denklemi istatistiksel olarak anlamlı olmasa bile farklı kantil değerleri için elde edilen regresyon denklemleri anlamlı çıkabilmektedir. Bu da birçok deneysel çalışmanın ortalama etrafındaki regresyonunun anlamsız çıkması nedeniyle tekrarlanmasını ya da hiç yapılmamış sayılmasına engel olmaktadır. Ayrıca deneysel çalışmalarda katılan

maliyet ve zaman göz önüne alındığında kantil regresyonun EKK regresyonuna göre daha avantajlı bir regresyon tekniği olduğu görülmektedir [198].

Koenker ve Bassett (1978) tarafından geliştirilen Kantil regresyon modeli Eşitlik 4.1’de verilmiştir;

$$y_i = x_i' \beta_\theta + \varepsilon_{\theta_i} \quad (4.1.)$$

Eşitlik 4.1’de y_i , $nx1$ boyutlu bağımlı değişken vektörü, x_i , p değişken sayısı olmak üzere $nx(p+1)$ boyutlu bağımsız değişkenler matrisi, β_θ θ ’uncü kantil regresyona ilişkin parametre vektörü ve ε_{θ_i} ise hata vektörüdür. y_i ’nin θ ’uncü koşullu kantili Eşitlik 4.2’de verilmiştir.

$$\varphi(y_i/x_i) = x_i' \beta_\theta \quad (4.2.)$$

Kantil Regresyon, x ile y arasında doğrusal olmayan bir ilişki olması durumunda doğrusal regresyonun bir uzantısı olarak görülmektedir. Kantil regresyon, bağımsız değişkenler kümesinin bir fonksiyonu olarak bağımlı değişkenin belirli kantil değerlerindeki modellerini tahmin etmektedir [199]. Verilerin homojen olmaması durumunda kantil regresyonu, bağımlı değişkenin dağılımı için bağımsız değişken koşullarının etkileri hakkında çıkarsama yapmaya olanak sağlar ve bağımlı değişkenin dağılımının farklı noktalarındaki eğimler hakkında bilgi verir. Bağımlı değişkenin dağılımının normallikten sapması durumunda daha sağlam tahminler verdiği bilinmektedir [200]. Bu nedenlerle bu çalışmada kâğıt/karton özellikleri ile ağır metal düzeyleri arasındaki ilişkilerin incelenmesinde ve aralarındaki fonksiyonel ilişkinin tanımlanmasında Kantil Regresyon analizi kullanılmıştır. Çalışmada kantil değeri $\theta = 0,50$ olarak alınmıştır. 0,50’inci kantil değeri, medyanı verdiği için $\theta = 0,50$ alınarak yapılan kantil regresyon analizi aynı zamanda *medyan regresyonu* olarak da anılmaktadır.

5. BULGULAR, ANALİZ VE TARTIŞMA

Bu bölüm kalite testleri ve sağlık testleri olmak üzere iki alt bölümden oluşmaktadır. Çalışmada elde edilen veriler sebep-sonuç ilişkisi kurularak her bir test grubu için tartışılmıştır. Yapılan testlerden elde edilen veriler tablo, grafik ve çizelgeler halinde sunularak bulgular üzerinde değerlendirmeler yapılmıştır.

Ambalajların karakterizasyonunun tespiti için yapılan gramaj, kül tayini ve optik özellik testlerinden elde edilen veriler Çizelge 5.1’de gösterilmiştir.

Çizelge 5.1. Kâğıt ve karton ambalaj örneklerinin betimleyici özellikleri

Ambalaj Türü		Örnekler	Gramaj (g/m ²)	L*	a*	b*	CIEW	Sarılık	Kül Mik. (%)	Parlaklık
Kâğıt ambalaj	1	Ağartılmış	52	93,73	0,50	1,31	78,57	84,65	1,53	83,54
	2	Ağartılmamış	50	71,81	5,06	25,9	-105,5	43,65	8,54	24,94
PE kaplanmış karton ambalaj	3	215 KB	215	95,91	0,28	0,75	86,38	89,80	6,13	89,39
	4	240 P	240	92,65	2,44	-2,39	93,26	82,15	1,08	85,54
	5	240 S	240	95,38	1,29	-0,33	90,03	88,52	4,84	89,32
Kuşe kaplı karton ambalaj	6	225 E	225	91,84	0,30	0,62	77,41	80,35	14,10	80,05
	7	250 N1	250	93,57	1,07	0,44	82,18	84,27	3,22	84,00
	8	300 N2	300	91,12	0,63	0,24	77,57	78,75	3,66	79,08
	9	350 E	350	92,09	0,52	0,51	78,47	80,91	13,18	80,74
	10	400 L	400	91,85	0,89	0,07	80,01	80,37	15,23	80,68

Çizelge 5.1’de numunelerin kül miktarları incelendiğinde; %1,08 ile %15,23 arasında değişiklik gösterdiği görülmektedir. Ağartılmış kâğıtlarda bulunan kül miktarının ağartılmamış kâğıtlara oranla daha fazla olduğu tespit edilmiştir. Bir yüzü PE kaplı kartonlarda kül miktarı %1,08 ile %6,13 arasında değişmektedir. Son olarak kuşe kaplı karton ambalaj numunelerinde kül miktarı incelendiğinde; bu miktarın %3,22 ile bütün ambalaj numuneleri arasında en yüksek değer olan %15,23 aralığında değiştiği görülmektedir. Numunelerde tespit edilen yüksek oranların sebebinin üretim esnasında kullanılan dolgu maddeleri ve uygulanan yüzey işlemlerinden kaynaklandığı düşünülmektedir [201].

Çizelge 5.1’de görülen numunelerin optik özellikleri D/65 gün ışığı şartları ele alınarak ölçülmüştür. Test için TAPPI T 452 Brightness ve ISO Brightness (ISO 2470-1) standartlarında kullanılan 45° açıyla materyale vuran gün ışığının 0° bir açıyla

konumlandırılan bir fotosel kaynağı tarafından ölçülmesiyle elde edilmiştir. Buna göre numunelerden elde edilen L^* , a^* ve b^* ölçüm sonuçları paylaşılmıştır.

L^* değerleri numunelerden elde edilen maksimum yansıtıcı beyazlık ile minimum yansıtıcılık yani siyah arasındaki renk ve dağılımını göstermektedir [202]. L^* değerleri incelendiğinde en yüksek değerlerin PE kaplı karton ambalaj numunelerinde %94,4 ortalama ile elde edildiği görülmektedir. Bu numuneler en parlak ve beyaz renkleri içermektedir. Daha sonra kuşe kaplı karton ambalajlarda %92,09 ve kâğıt ambalaj numuneleri %82,77 ortalama ile gelmektedir. PE kaplanmış karton ambalajlarda %92,65 ile %95,38 aralığında ölçümler elde edilmiştir. Kuşe kaplanan karton ambalajlarda ise %91,12 ile %93,57 arasında değerler görülmektedir. Yeşil ve kırmızı renk değerlerini gösteren CIE a^* değeri incelendiğinde, bütün numunelerin pozitif a^* değeri, yani kırmızı renk içerdiği görülmektedir. CIE b^* değeri numunelerin sarı ve mavi renk değerlerini göstermektedir. Numunelerin test verilerine göre elde edilen sonuçlar incelendiğinde, numunelerin çoğunlukla 240 P ve 240 S ambalaj numuneleri hariç, sarı renk tonlarını taşıdığı görülmektedir. Bu iki numune ise negatif b^* değeri sergileyerek maviye yakın tonlarda ölçülmüştür.

5.1. Kalite Testleri

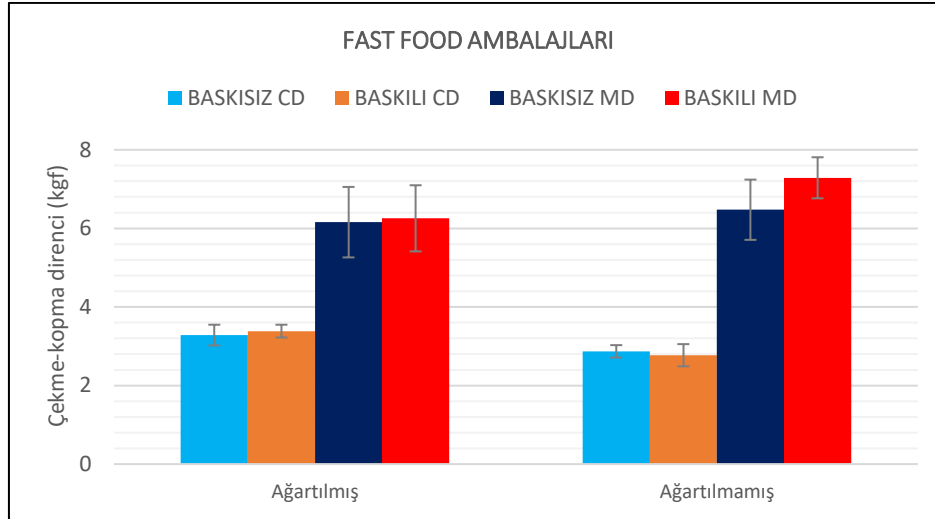
5.1.1. Baskı ve mürekkebin kâğıt ve karton ambalajların mekanik özelliklerine etkisi

Bu bölümde ofset baskı mürekkebi ile baskı işlemi uygulanan kâğıt ve karton ambalajların baskı öncesi ve sonrası değerleri karşılaştırılarak mekanik özelliklerinin değişimi incelenmiştir. Testlerden elde edilen veriler her bir mekanik dayanım özelliği için ayrı ayrı ele alınmıştır.

Test sonuçları değerlendirilirken her bir numune öncelikle kendi sınıfında değerlendirilmiş daha sonra bütün numunelerin verildiği genel bir değerlendirme yapılmıştır. Ambalaj numunelerinin herhangi bir baskı işlemi görmemiş baskısız ve daha sonra baskılı test sonuçları grafiklerde “Baskısız” ve “Baskılı” olarak belirtilmiştir. Ayrıca kâğıtların su yönü “MD” ve su yönüne dik yönü ise “CD” ile temsil edilmiştir.

Çekme direnci değişiminin incelenmesi

Kuşe kaplanmamış genellikle fast food ambalajı olarak kullanılan ağartılmamış ve ağartılmış kâğıtların çekme-kopma test sonuçları Şekil 5.1’de verilmiştir.



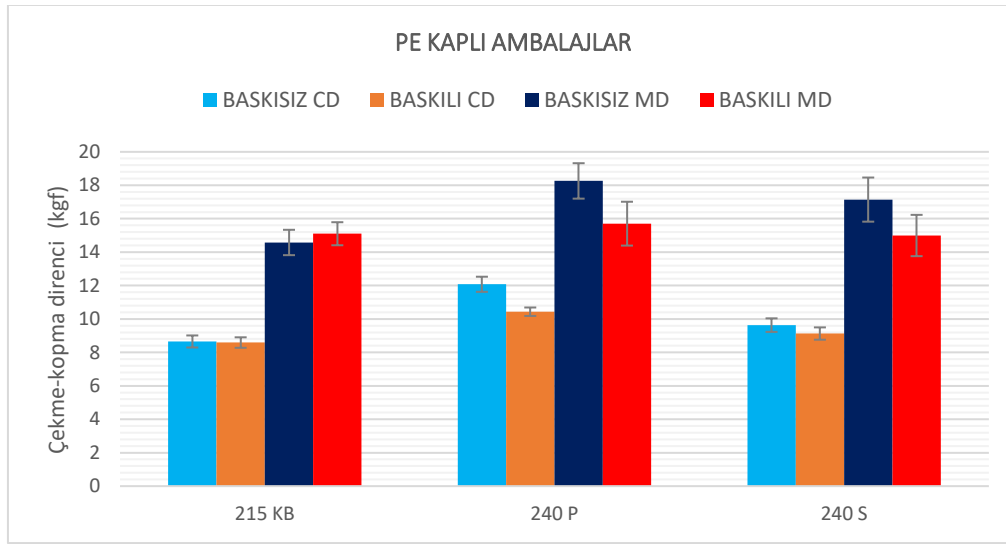
Şekil 5.1. Fast food ambalaj numunelerinin çekme dirençleri

Şekil 5.1’deki çekme test sonuçları incelendiğinde, ağartılmış kâğıtların, ağartılmamışlara göre su yönüne dik yönde daha fazla çekme dayanımı sergiledikleri görülmektedir. Ağartılmış kâğıtlar özelinde baskıdan sonra su yönüne dik yönde %3 civarında bir direnç artışı söz konusudur. Oysa ağartılmamış kâğıtlarda su yönüne ters yönde baskı işlemi çekme dayanımına olumsuz etki ederek direncin %3,45 oranında zayıflamasına sebep olmuştur. Bu değişimin çok büyük bir oran olmaması bakımından kâğıdın yapısına bağlı olarak gerçekleştiği düşünülmektedir.

Şekil 5.1’de su yönünde çekme test sonuçları incelendiğinde, ağartılmış kâğıtların baskılı ve baskısız test sonuçları arasında %1,5 oranında bir değişim tespit edilmiştir. Ağartılmamış kâğıtlarda ise baskıdan sonra %12,56 oranında artış ile etki daha açık bir biçimde görülmektedir. Bu durumda ağartılmamış kâğıt yüzeyinin mürekkep ile kaplandığı ve bu tabakanın su yönünde liflerin bağ yapısını güçlendirmesiyle daha yüksek bir direnç göstermesine sebep olduğu düşünülmektedir. Şekil 5.1’e göre baskı işlemi fast food kâğıtlarında su yönünde çekme kopma dayanımını güçlendirmiştir. Ağartılmış kâğıtlarda bu denli bir yükselmenin görülmemesinin farklı sebepleri olmakla birlikte en olası sebebinin ağartma işlemiyle kâğıda sarı renk veren ve kâğıt liflerini bir arada tutan lignin maddesinin

kâğıt yapısından atılması ve bu işlemler için kullanılan kimyasalların kâğıt liflerine belli oranda zarar vermesi etkili bir faktör olarak düşünülebilir. Ağartılmamış ve ağartılmış kâğıtlar arasındaki bu denli bir fark olması ağartılmamış kâğıtlardaki zarar görmeyen liflerin mürekkeple kurduğu bağın su yönünde daha güçlü olabileceğini göstermektedir. Bu bağ çekme dayanımına olumlu katkı sağlamıştır.

Bariyer özelliği geliştirilmek üzere PE kaplanmış, karton ambalaj sektöründe gıdayla doğrudan temas edecek şekilde kullanılan numunelerin çekme dirençleri Şekil 5.2’de görülmektedir.



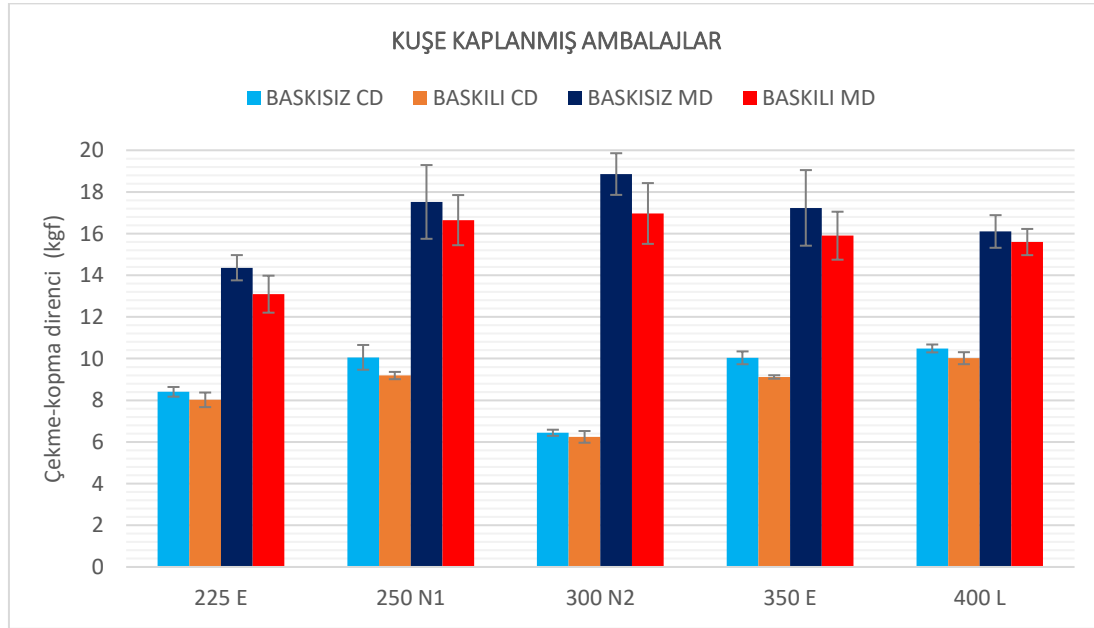
Şekil 5.2. PE kaplı karton ambalaj numunelerinin çekme dirençleri

Şekil 5.2’de verilen PE kaplanmış kartonların su yönüne dik yönde çekme dirençleri incelendiğinde baskı işleminin çekme dayanımını genellikle olumsuz etkilediği görülmektedir. Bu etki ön yüzeyi kuşe kaplamasız 215 KB numunesinde yaklaşık %0,75 olup çok net ve büyük bir fark görülmemiştir. 240 P numunesinde %5,80, 240 S numunesinde %5,23 civarında bir olumsuz etki görülmektedir. Bu civarda bir değişim çok yüksek bir değişim olarak görülmemektedir. Bu oranlar kâğıt üretim toleransları dâhilinde bir değişim olarak kabul edilebilir. Ancak kaplamasız numunenin çok fazla değişim göstermemesi de kuşe kaplamaların olumsuz etkilenmesi varsayımını desteklemektedir.

Şekil 5.2’de baskıdan sonra su yönünde çekme dayanımında meydana gelen değişimler incelendiğinde; 2 numunenin birbirlerine benzer özelliklerde çekme dayanımı ortaya

koydukları görülmektedir. 240 P ve 240 S numuneleri baskıdan önce daha güçlü çekme dayanımı gösterirken, 215 KB numunesi baskıdan sonra %3,58 oranında daha güçlü çekme dayanımı sergilemiştir. Baskı işleminden sonra 240 P numunesinde %14, 240 S numunesinde ise %12 civarında, yüksek olarak kabul edilebilecek bir performans düşüklüğü görülmektedir. Her iki numunede de baskıdan sonra çekme dayanımı düşmüştür. Numunelerin kuşe kaplamalarının ve/veya kâğıt lif yapılarının baskı sonrasında mürekkeple etkileşime girerek zarar gördüğü düşünülmektedir. 215 KB numunesi ise aksine mürekkebi lifler arasında bir bağlayıcı gibi kabul ederek daha güçlü bir dayanım sergilemiştir.

Ambalaj sektöründe yaygın bir biçimde kullanılan kâğıt-karton türlerinden olan kuşe kaplanmış kartonların çekme dirençleri Şekil 5.3'te görülmektedir.



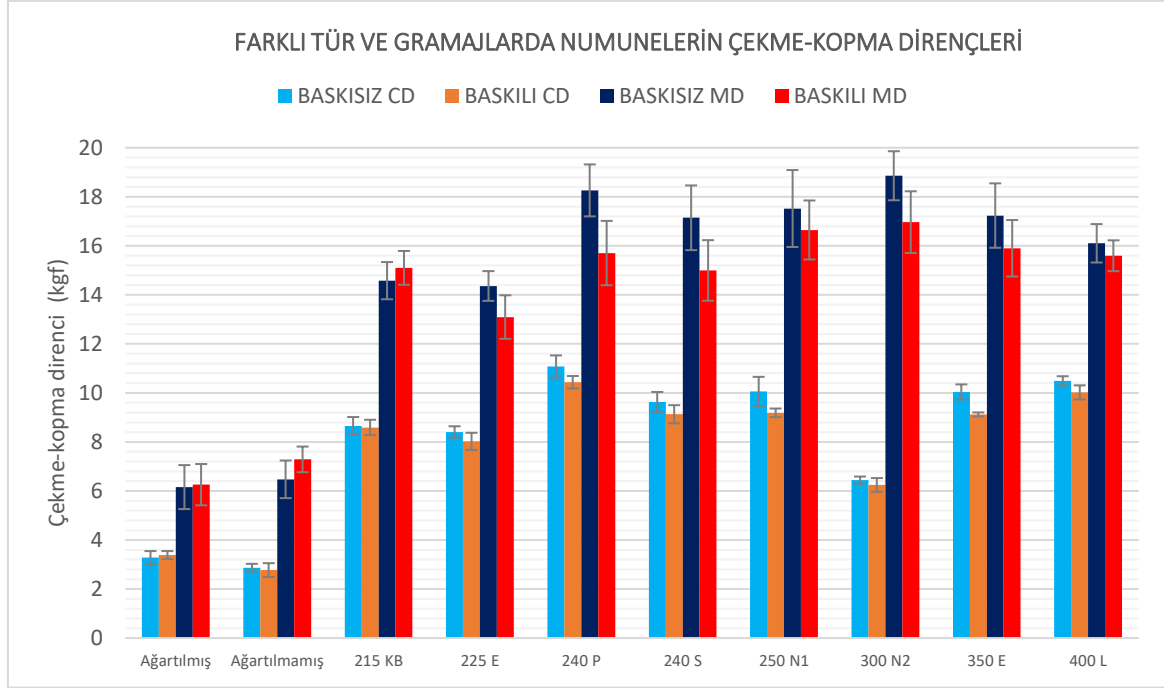
Şekil 5.3. Kuşe kaplanmış karton ambalaj numunelerinin çekme dirençleri

Şekil 5.3'te verilen su yönüne dik yönde çekme direnci test sonuçları incelendiğinde bütün numunelerin baskıdan sonra çekme direnci zayıflamıştır. Bu sonuçlar ele alındığında numunelerde çekme testi için bir düşüş veya artış toleransı olduğu varsayılsa bile bütün sonuçların düşüş şeklinde olması mürekkebin çekme işlemine olumsuz etkisi olduğunu ortaya koymaktadır. En az direnci 300 N2 numunesi sergilemiştir. Bu durum bu kâğıdın gözenekli ve geçirgen yapısı, zayıf çapraz lif bağlarıyla ve arka yüzünün kaplanmamış olması ile ilişkilendirilebilir. Baskısız halde en yüksek dayanımı ise 400 L ile birlikte, diğer bazı numunelerden daha hafif olmasına rağmen daha az geçirgenlik sergileyen ve tok bir

yapıda olan 250 N1 numunesi sergilemiştir. Burada en fazla dayanımı 400 L numunesi gösterirken onu sırasıyla 250 N1, 350 E, 225 E ve son olarak 300 N2 numuneleri takip etmektedir. Şekil 5.3'e göre baskı işleminden sonra en yüksek düşüş %9,15 ile 350 E numunesinde göstermiştir. Bu numune ile birlikte 250 N1 numunesi de %8,68 ile baskıdan sonra çekme dayanımı anlamında önemli ölçüde düşüş gerçekleşmiştir. Bu düşüş baskıdan sonra numunelerde meydana gelen mürekkep kalınlığı ve penetrasyonu ile lif bağlarının zayıflaması ile ilişkilendirilebilir [203]. Bu sonuç numunelerin kuşe yüzey kaplamaları yapılırken elde edilmek istenen mürekkep geçirgenliği ve kuşe formülasyonunun dayanım özelliklerine etkisini göstermektedir. 400 L ve 225 E numuneleri ile birlikte 300 N2 numunesi de baskı işleminden sonra daha düşük bir çekme dayanımı sergilese de bu fark diğer numunelerdeki değişime kıyasla daha düşük olup %5'in altında kalmıştır.

Baskı alan yüzleri kuşe kaplanmış kartonların Şekil 5.3'te verilen su yönünde çekme dirençleri incelendiğinde bütün numunelerde farklı derecelerde de olsa baskı işleminin su yönünde çekme direncinin düşmesine sebep olduğu tespit edilmiştir. En yüksek çekme dayanımını 300 N2 numunesi göstermiştir. Daha sonra bu numuneyi sırasıyla 250 N1, 350 E, 400 L ve 225 E numuneleri takip etmektedir. Baskı işleminden sonra da aşırı bir değişim gözlenmemekte ve numunelerin su yönünde çekme direnci baskısız halleriyle aynı sırayı takip etmektedir. Baskı işleminden sonra en fazla düşüş görülen numuneler olarak 300 N2, 350 E ve 225 E numuneleri görülmektedir. En yüksek düşüş 300 N2 numunesinde %10,04 ile görülmüştür. Şekil 5.3'te verilen bütün numunelerde çekme direncinde yaşanan düşüşün nedeni bu numunelerin mürekkep penetrasyonu sebebiyle yapılarının zarar görmesidir. Lif bağlarının ve yüzey yapısının bozulduğu bunun sonucunda çekme direncinin azaldığı düşünülmektedir.

Çalışmada kullanılan farklı tür ve gramajlarda ambalaj numunelerinin tamamının baskılı ve baskısız olarak su yönünde ve su yönüne dik yönde çekme-kopma dirençleri Şekil 5.4'te, yüzde olarak değişim oranları ise Çizelge 5.2'de görülmektedir.



Şekil 5.4. Farklı tür ve gramajlarda ambalaj numunelerinin çekme dirençleri

Çalışmada kullanılan bütün numuneleri içeren çekme testi sonuçlarını gösteren Şekil 5.4 incelendiğinde, su yönüne dik yönde çekme dayanımı bakımından 240 P numunesi baskılı ve baskısız olarak en fazla dayanımı gösteren numune olarak görülmektedir. Bu numuneyi 400 L ve 250 N1 numuneleri takip etmektedir. En düşük dayanımı kaplama işlemi uygulanmayan ağartılmış ve ağartılmamış kâğıtlar göstermiştir. Diğer karton ambalaj türlerine oranla kuşe kaplı kartonlardan 300 N2 numunesi su yönüne dik yönde baskısız ve baskılı örneklerinde açık bir şekilde düşük çekme dayanımı sergilemiştir. Buna rağmen bu numune su yönünde en fazla dayanımı gösteren numune olarak ortaya çıkmıştır. Bu durumun sebebi olarak; çapraz yönde zayıf lif bağı, su yönünde güçlü lif özelliği ve bağına sahip olması kabul edilebilir. PE kaplanmış kartonlar arka yüzeylerine kaplanan bariyer tabakası sayesinde su yönüne dik yönde en fazla çekme dayanımı gösteren numuneler olmuştur.

Farklı sınıf, tür ve gramajlarda numunelerin su yönünde çekme dayanımının verildiği Şekil 5.4'te su yönündeki bulgular incelendiğinde; bu yönde baskısız-baskılı olarak en yüksek çekme dayanımının baskı yüzü kuşe kaplanmış 300 N2 numunesinde görüldüğü ve sonrasında ön yüzü kuşe, arka yüzü PE kaplanmış 240 P numunesinin geldiği görülmektedir. PE film kaplanmış 240 P numunesinin çekme dayanımı olarak film kaplamasız bir numunenin gerisinde kalması plastik film kaplamanın bile; lif türü veya kâğıt hamuru hazırlanmasında uygulanan işlemler gibi kâğıdın temel dayanım özelliklerini etkileyen

faktörleri [5] geride bırakmadığını göstermiştir. Şekil 5.4 incelendiğinde en düşük çekme dayanımı, fast food ambalajı olarak kullanılan ağartılmış ve ağartılmamış numunelerde görülmektedir. Baskı işleminin ağartılmış, ağartılmamış ve 215 KB numunelerinde çekme dayanımının arttığı görülmektedir. Kuşe kaplanmış ve PE kaplı diğer numunelerde ise baskıdan sonra çekme dayanımında bir düşüş görülmektedir. Bu sonuçlara sebep olarak fast food ve 215 KB numunesinde baskıdan sonra mürekkep katmanının bir birleştirici bir katman etkisi ortaya koyması, diğer numunelerde ise kuşe kaplamayla mürekkep temasının olumsuz etki oluşturmaları görülmektedir. Çekme dayanımı değişimlerinin yüzde olarak oranları Çizelge 5.2’de görülmektedir.

Çizelge 5.2. Baskıdan sonra çekme dirençlerinde meydana gelen değişim oranları (%)

	Ağartılmış	Ağartılmamış	215 KB	225 E	240 P	240 S	250 N1	300 N2	350 E	400 L
CD (%)	3,08	-3,45	-0,75	-4,57	-5,80	-5,23	-8,68	-3,04	-9,15	-4,46
MD (%)	1,59	12,56	3,58	-8,83	-14,00	-12,54	-4,99	-10,04	-7,75	-3,15

Çekme dayanımı test sonuçları hakkında genel bir değerlendirme yapmak üzere Çizelge 5.2’de verilen numunelerin baskıdan sonra yüzde olarak değişimleri incelendiğinde; su yönüne dik yönde ağartılmış kâğıtlar dışında bütün numuneler baskıdan olumsuz etkilenmiştir. Baskı işlemi, su yönüne dik yönde çekme dayanımı konusunda en olumsuz etkiyi %9,15 ile 350 E ve %8,68 azalma ile 250 N1 numunelerinde göstermiştir. Bu durumun sebebi kartonların kuşelenmiş yüzey yapılarının, kullanılan kimyasallar ve mürekkep yüzey etkileşimi ve mürekkep penetrasyonudur. Mürekkep penetrasyonu ve derinliğinin kâğıt/karton yüzeyinin gözenekli yapısının sonucu olarak; gözenek çapı, mürekkep viskozitesi, baskı basıncı ve baskı hızı gibi faktörlere bağlı olduğu düşünülmektedir [204,205].

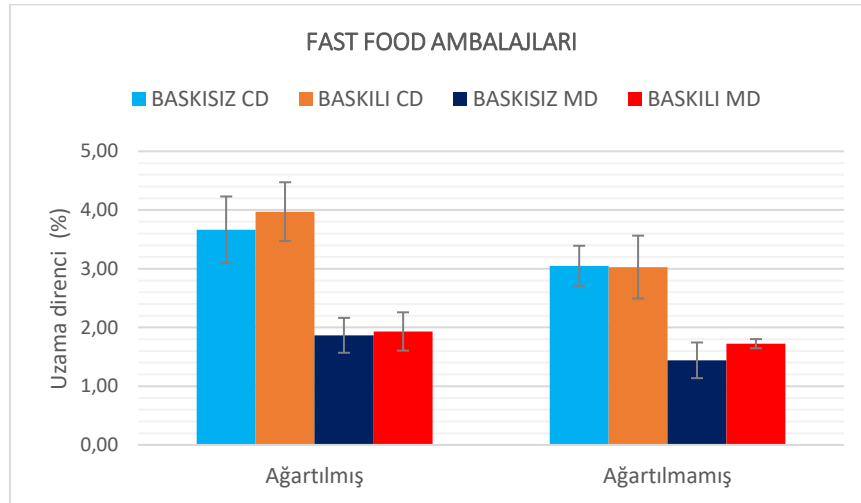
Çizelge 5.2’de su yönünde meydana gelen değişim yüzdeleri incelendiğinde ağartılmış, ağartılmamış ve 215 KB numuneleri dışındaki numuneler baskıdan sonra düşüş göstermiş ve çekme dayanımında farklı oranlarda azalma göstermiştir. En olumsuz etki %14 ile 240 P ve %12,54 ve %10,04 ile 300 N2 numunelerinde görülmektedir. Bu oranlarda bir çekme dayanımı değişikliği ambalaj performansını da etkileyecektir. Bu durumun sebebi olarak mürekkep penetrasyonu ile kuşe yüzey ve mürekkep etkileşimi görülmektedir. Mürekkep penetrasyon derinliği de kuşe kaplama kalınlığı ile ilişkilidir [206]. Kuşe kaplama kalınlığı

arttıkça mürekkep penetrasyonunu azaltılabilecek ve böylece mürekkebin kâğıdın iç bölgelerine kadar ilerleyerek kâğıt/karton yapısını bozması engellenecektir. Ayrıca istenmeyen mürekkep penetrasyon derinliğini azaltmak üzere kâğıdın üretimi esnasında uygulanacak perdahlama işlemi kâğıt/karton yapısını daha güçlü bir hale getirerek poroziteyi ve penetrasyon derinliğini azaltabilir. Uygun bir dolgu maddesi içeriği kullanılarak perdahlama işlemi uygulandığında, optik yoğunluk, doygunluk ve renkteki gelişmelerle daha stabil bir renk tonu elde edilebilir [204,207]. Böylece elde edilecek sonuçlarla baskı kalitesi ve direnç artacaktır.

Uzama özelliğinin değişiminin incelenmesi

Baskı işleminin ambalaj numunelerinin uzama özelliklerine etkisini incelemek üzere çekme-kopma testinden elde edilen uzama veri ve yüzdeleri Şekil 5.5-Şekil 5.8’de verilmiştir.

Fast food ürünleri için kullanılan ambalaj numunelerinin baskılı ve baskısız olarak su yönü ve su yönüne dik yönde uzama verileri Şekil 5.5’te verilmiştir.

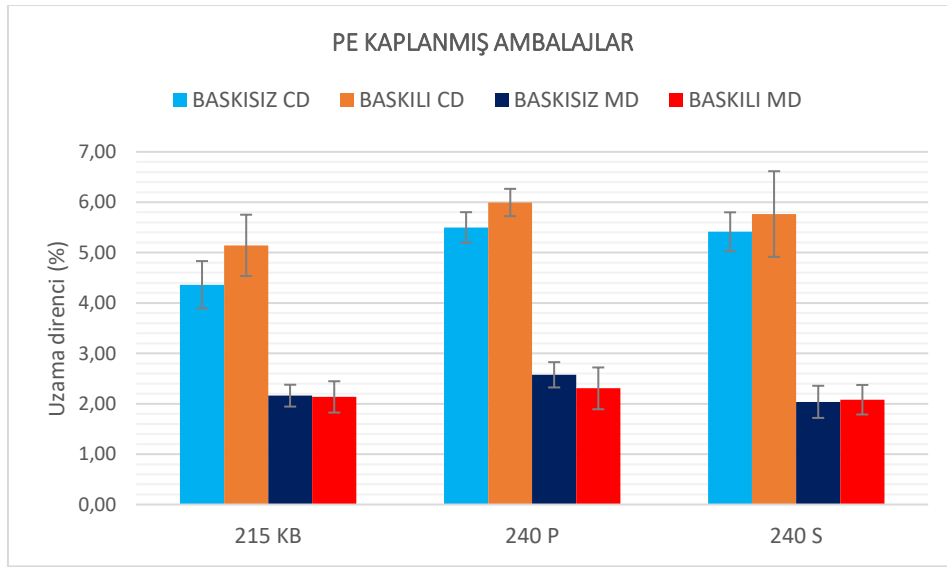


Şekil 5.5. Fast food ambalaj numunelerinin uzama dirençleri

Şekil 5.5’te fast food ambalaj numunelerinin su yönüne dik yönde uzama değerleri incelendiğinde ağartılmış kâğıtların baskıdan önce daha az uzadığı, baskıdan sonra kopmaya direnç göstererek daha fazla uzadığı görülmektedir. Ağartılmamış kâğıtlarda baskı öncesi ve sonrası uzama durumlarında bir fark bulunmamaktadır. Bu kâğıtların su yönünde uzama değerleri incelendiğinde ise beyazlatma işlemi uygulanan ağartılmış kâğıtların daha fazla

uzama gerçekleştirdiği görülmektedir. Su yönünde baskı işleminin kâğıdın uzama özelliğine olumlu etki ettiği söylenebilir. Bu durum ağartılmamış kâğıtlarda %19,64 lük bir artış yüzdesiyle daha açık bir biçimde görülmektedir. Şekil 5.5'te görüldüğü üzere baskılı numuneler su yönünde daha yüksek bir uzama dayanımı sergilemiştir. Bu durum bu kâğıtlar özelinde baskı ile oluşan mürekkep katmanının gözenekler arasını doldurarak elastik bir etkiyle uzama yüzdesine katkı sağladığını göstermektedir.

Tek yüzü PE kaplanmış karton ambalaj numunelerinin baskılı ve baskısız örneklerinin su yönünde ve su yönüne dik yönde uzama yüzdeleri Şekil 5.6'da verilmiştir.



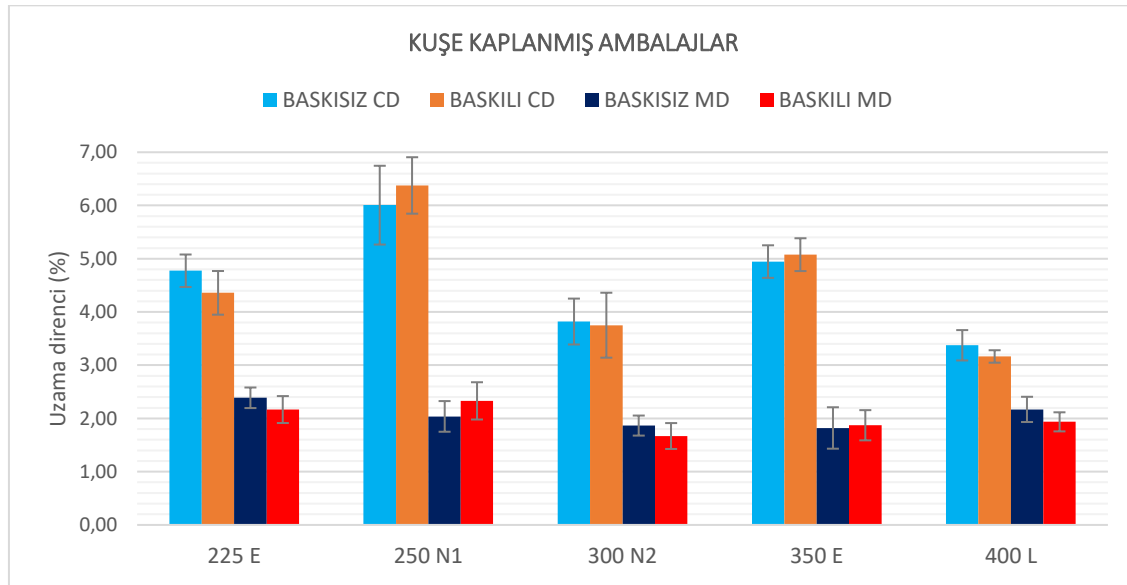
Şekil 5.6. PE kaplanmış karton ambalaj numunelerinin uzama dirençleri

Şekil 5.6'da baskı işleminden sonra bütün numunelerin daha fazla uzama sergilediği görülmektedir. En fazla değişimi 215 KB %17,90 ve 240 P %9 ile göstermiştir. 240 S numunesi ise %6,5 olarak diğerlerine oranla daha düşük bir artış göstermiştir. Bu oranda yüksek değişimin sebebi olarak, yüzeyi kaplanmamış olan 215 KB numunesinin CD yönünde zayıf olan lif bağlarının mürekkebin etkisiyle güçlenerek daha yüksek bir uzama göstermesi görülmektedir.

Şekil 5.6'da verilen su yönünde meydana gelen değişim incelendiğinde ise tek yüzü PE kaplanmış karton numuneler içerisinde 240 S numunesi hariç diğer numunelerin baskı işleminden su yönünde uzama dayanımı bakımından düşüş sergilediği görülmektedir. 240 S numunesinde baskı işleminden sonra %2 oranında bir yüzdeyle artış gözlenmiştir. 215 KB

numunesi %1, 240 P numunesi ise baskıdan sonra %10,45 oranında bir düşüş göstermiştir. Bu durum 215 KB ve 240 S numuneleri için çok belirgin bir değişim olmasa da 240 P numunesinin baskıdan yüzey ve lif yapısı bakımından olumsuz etkilendiğini göstermektedir.

Baskı yüzü kuşe kaplanmış ve parlatılmış olan karton ambalaj numunelerini baskılı ve baskısız olarak su yönünde ve su yönüne dik yönde uzama dayanımı Şekil 5.7’ de verilmiştir.



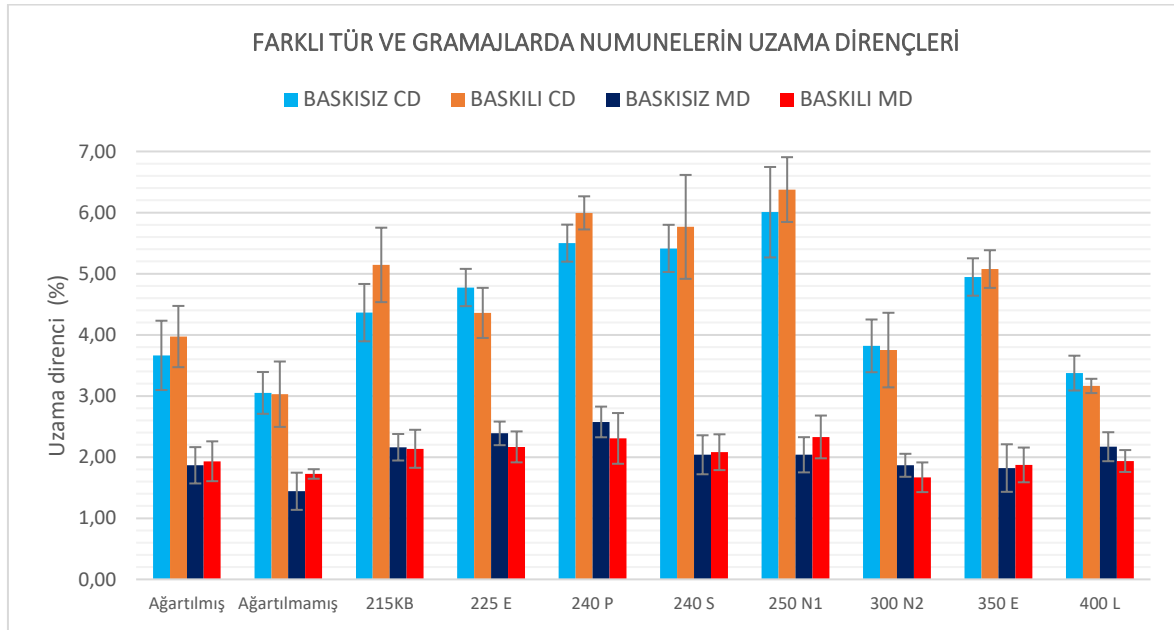
Şekil 5.7. Kuşe kaplanmış karton ambalaj numunelerinin uzama dirençleri

Şekil 5.7’de su yönüne dik yönde baskı öncesi ve sonrası uzama değerleri incelendiğinde; 225 E, 300 N2 ve 400 L numuneleri baskıdan olumsuz etkilenerek baskı sonrasında daha az uzama gösterirken, 250 N1 ve 350 E numuneleri baskıdan sonra daha fazla uzama göstermiştir. En büyük değişim %8,69 ile 225 E numunesindeki düşüş olarak görülürken bu numuneyi 400 L numunesi %6,22 ile takip etmiştir. 250 N1 numunesinde %6,16 oranında bir artış görülmektedir. Bu durum mürekkebin, kâğıdın kapiler yapısı sayesinde içlerine nüfuz ederek lif yapısına zarar verdiği, kuşe yapısı olarak güçlü ve daha az geçirgen numunelerde ise mürekkebin yüzeyde kalarak elastik bir destek katmanı şeklinde ortaya çıktığı varsayımını desteklemektedir.

Sektörde yaygın olarak kullanılan kuşe kaplanmış numunelerin Şekil 5.7’de verilen su yönünde uzama değerleri incelendiğinde, baskı işleminin 250 N1 numunesinde %14,33 ve 350 E numunesinde uzama değerini %2,80 arttırdığı görülmüştür. Diğer taraftan baskı

işleminin 225 E, 300 N2 ve 400 L numuneleri için ortalama %10 oranında düşüşe sebep olduğu görülmektedir. 250 N1 numunesi baskı işleminden sonra en fazla değişimi gösteren numune olarak ortaya çıkmıştır.

Çalışmada kullanılan farklı gramaj ve türde olan numunelerin, baskısız ve baskılı örneklerinin su yönünde ve su yönüne dik yönde uzama dayanımları Şekil 5.8’de görülmektedir.



Şekil 5.8. Farklı tür ve gramajlarda ambalaj numunelerinin uzama dirençleri

Şekil 5.8 incelendiğinde, su yönüne dik yönde en yüksek uzama değerlerini 250 N1, 240 P ve 240 S numuneleri göstermektedir. En düşük değeri ağartılmamış kâğıt numunesi göstermiştir. Ağartılmamış, 225 E, 300 N2 ve 400 L numuneleri hariç diğer ambalaj numuneleri baskıdan sonra daha fazla uzama eğilimindedir. Baskıda kullanılan kauçuk esaslı mürekkebin su yönüne dik yönde zayıf olan lif bağını güçlendirmesi ve elastik bir destek sağlamasının bu duruma sebep olduğu düşünülmektedir. 225 E, 300 N2 ve 400 L numuneleri baskı işleminden olumsuz etkilenmiş ve bu işleminden sonra daha kolay kopmuştur. 225 E numunesinde bu durum daha belirgindir. Baskı mürekkebinin bu kartonların kuşe yapısı ve/veya lif bağlanmasında olumsuz etki oluşturduğu düşünülmektedir. Bu durum üretimde kullanılan lif özelliği, kuşe kaplama yapısı, kalınlığı ve dolgu maddeleri ile ilişkili de olabilir.

Şekil 5.8’de verilen bütün numunelerin su yönünde uzama değerleri incelendiğinde baskı işleminin numunelerde farklı etkilere sebep olduğu görülmektedir. Ağartılmış, ağartılmamış, 240 S, 250 N1, 350 E numuneleri baskı işleminden sonra daha fazla uzama sergilerken; diğer yandan 215 KB, 225 E, 240 P, 300 N2 ve 400 L numuneleri baskıdan sonra daha az uzamıştır. Baskıdan sonra uzama bakımından en büyük artışı gösteren numune %19,64 ile ağartılmamış kâğıt olmuştur. Daha sonra %14,33 ile 250 N1 kâğıdı görülmektedir. Bu kâğıtlarda su yönünde mürekkebin liflerle olumlu etkileşime girerek mürekkep tabakasının elastik bir destek katmanı gibi görev gördüğü düşünülmektedir. Diğer numunelerde ise kuşe dolgu katmanının yapısı sebebiyle, kâğıt içerisindeki lifli yapının mürekkep ile olumsuz etkileşime girdiği ve yüzey yapısı ile birlikte lif bağlarının zarar gördüğü düşünülmektedir. Baskı işlemi, su yönünde uzama bakımından en yüksek artışı ağartılmamış kâğıt numunesinde gösterirken en büyük düşüşü ise 400 L numunesinde göstermiştir.

Genel bir değerlendirme yapmak ve yukarıda Şekil 5.8’de verilen ve yorumlanmayan bütün değerlerin tek bir çizelge ile verilmesi, baskı öncesi ve sonrası uzama test sonucu değişiminin yüzde olarak görülmesi amacıyla numunelerin baskı işleminden sonra meydana gelen uzama dayanımı değişimlerinin yüzde oranları Çizelge 5.3’te verilmiştir.

Çizelge 5.3. Baskıdan sonra uzama dirençlerinde meydana gelen değişim oranları (%)

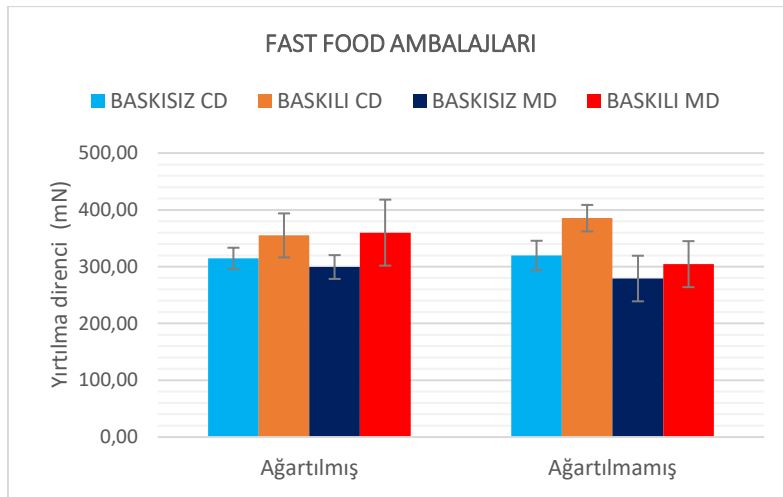
	Ağartılmış	Ağartılmamış	215 KB	225 E	240 P	240 S	250 N1	300 N2	350 E	400 L
CD (%)	8,41	-0,69	17,90	-8,69	9,00	6,50	6,16	-1,81	2,63	-6,22
MD (%)	3,54	19,64	-1,16	-9,25	-10,45	2,06	14,33	-10,50	2,80	-10,78

Kâğıtların çekme-uzama dayanımları daha çok kâğıt lif özelliklerine bağlıdır. Lifler uzadıkça uzama dayanımı artar, lifler kısaldıkça bu özellik zayıflar [23]. Çizelge 5.3’te verilen baskı sonrasında değişim yüzdeleri incelendiğinde su yönüne dik yönde çoğunlukla mürekkebin bir elastik katman gibi davranarak uzama dayanımına katkıda bulunduğu düşünülmektedir. Yüzde olarak meydana gelen değişimlere bakıldığında; su yönüne dik yönde 10 numunenin 6’sında baskı sonrasında uzama dayanımı artarken, diğer dördünde azalmıştır. Su yönünde yüzde değişimleri incelendiğinde ise 10 numunenin 5’inde uzama dayanımında artış görülürken numunelerin 5’inde azalma görülmüştür. Bu durumda kâğıtların yüzey özellikleri, geçirgenlikleri ve lif özelliklerinin baskıdan etkilenme noktasında büyük etkisi olduğu görülmektedir.

Yırtılma direnci değişiminin incelenmesi

Bu bölümde baskı işleminin kâğıdın en önemli mekanik özelliklerinden biri olan yırtılma test sonuçlarına etkilerini ortaya koymak üzere; baskıdan önce ve sonra her numune için uygulanan yırtılma test sonuçları incelenmiştir. Baskısız ve baskılı bir şekilde numunelerin ayrı ayrı su yönünde ve su yönüne ters yönde elde edilen test sonuçları Şekil 5.9-Şekil 5.12’de verilerek değerlendirilmiştir.

Fast food ambalajı olarak kullanılan kâğıtların baskısız ve baskılı örneklerinin yırtılma dirençleri Şekil 5.9’da görülmektedir.

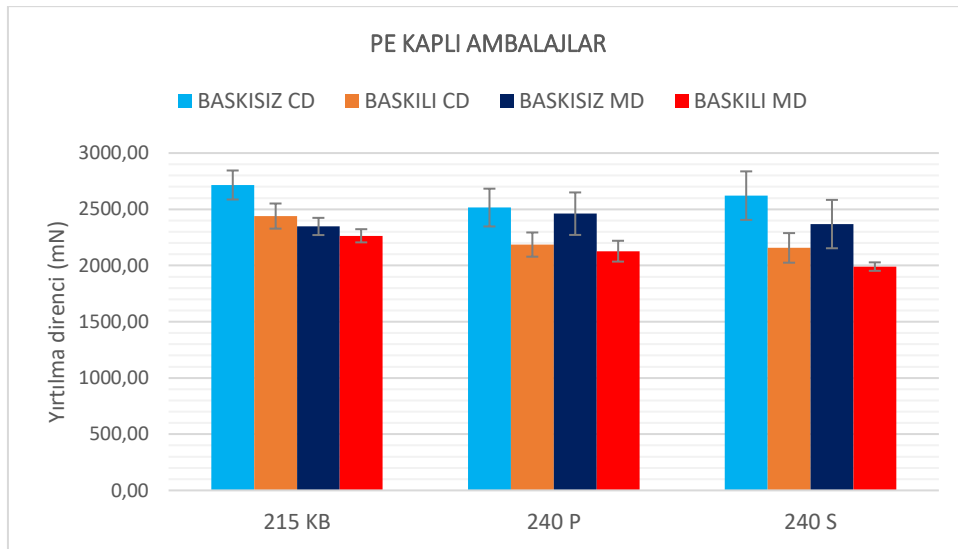


Şekil 5.9. Fast food ambalaj numunelerinin yırtılma dirençleri

Şekil 5.9’da su yönüne dik yönde yırtılma direnç değerleri incelendiğinde; baskısız haldeyken numunelerin yırtılma dirençlerinin hemen hemen aynı olduğu görülmektedir. Baskı işleminden sonra ise iki kâğıdın da yırtılma dirençleri artmıştır. Baskı sonrasında ağartılmamış kâğıtlarda meydana gelen yırtılma direnci artışı, ağartılmış kâğıtlara oranla daha fazladır. Bu test, kâğıt liflerinin dövülme derecesini de yansıtır. Kâğıtların yırtılma direnci çoğunlukla su yönüne ters yönde daha yüksektir [5]. Bunun sebebi su yönünde liflerin paralel olması ve yırtılma aynı yönde gerçekleştiğinde bu duruma çok fazla direnç gösterememeleridir. Yüzeylerinde kaplama olmayan bu kâğıtlardaki baskı öncesi ve sonrasındaki değişimin sebebi baskı işleminde kullanılan mürekkebin bu kâğıtların gözenekli yapısı ve baskı basıncının etkisiyle kâğıdın içlerine kadar gitmesi, bir dolgu malzemesi görevi görmesidir.

Fast food ambalaj kâğıtlarının su yönünde yırtılma direnç değerleri Şekil 5.9’da incelendiğinde; baskısız halde ağartılmış numunelerin ağartılmamışlara göre yırtılma direnci daha fazladır. Şekil 5.9’da baskıdan sonraki test sonuçları incelendiğinde de yine ağartılmış numunelerin ağartılmamışlara göre yırtılmaya daha fazla direnç gösterdikleri görülmektedir. Ayrıca baskı sonrasında her iki kâğıdın da yırtılma dirençleri yükselmiştir. Bu durumda bu numunelerde baskı işleminin bir dolgu işlemi gibi kâğıt yapısını güçlendirdiği ve gözenekleri doldurarak yırtılmayı zorlaştırdığı söylenebilir.

PE kaplanmış kartonların baskısız ve baskılı numunelerinin yırtılma dirençleri Şekil 5.10’da verilmiştir.

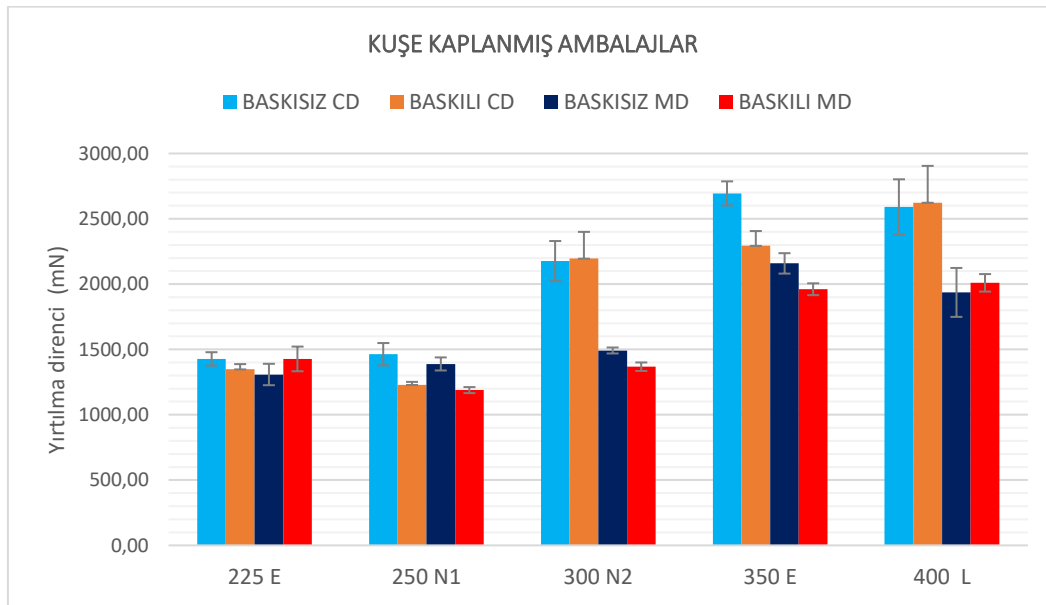


Şekil 5.10. PE kaplanmış karton ambalaj numunelerinin yırtılma dirençleri

Şekil 5.10’da tek yüzü PE kaplanmış numunelerin su yönüne dik yırtılma dayanımı test sonuçları incelendiğinde; direnç gösterme sıralamasının 215 KB, 240 S ve 240 P şeklinde gerçekleştiği görülmektedir. Bu testlerde baskı işlemi numunenin yırtılma direncinin düşmesine sebep olmuştur. Baskı işleminden sonra bütün numunelerin yırtılma dirençleri azalmıştır. Şekil 5.10’da görüldüğü üzere baskı işlemi en fazla 240 S numunesini etkilemiş olup buradaki düşüş %17,73 olarak gerçekleşmiştir. Daha sonra ise sırasıyla 240 P ve 215 KB numuneleri gelmektedir. Burada meydana gelen düşüşün sebebi olarak mürekkebin kuşe karton yapısına etkimesi görülmektedir. Baskı işleminden sonra mürekkep kalınlığı ve penetrasyon durumunun karton ambalaj yapısına yüzey ve/veya lif bağı anlamında etkidiği düşünülmektedir.

Tek yüzü PE kaplanmış numunelerin yırtılma dirençlerinin verildiği Şekil 5.10'da su yönünde baskısız değerler incelendiğinde en yüksek yırtılma direnç değerini 240 P numunesinin gösterdiği görülmektedir. Daha sonra ise 240 S ve 215 KB numuneleri sırasıyla gelmektedir. Şekil 5.10'da baskı sonrasında bütün numunelerin yırtılma dayanımının düştüğü açık bir şekilde görülmektedir. En büyük düşüş %15,97 ile 240 S numunesinde görülmektedir. Daha sonra sırasıyla %13,55 ile 240 P ve %3,53 ile 215 KB numuneleri gelmektedir. Burada meydana gelen değişimler bu numunelerin baskıdan sonra yüzey ve/veya lif özelliklerinin ve bağlarının mürekkep katmanı ve penetrasyonundan etkilendiğini ortaya koymaktadır.

Kuşe kaplanmış olan ve yaygın bir kullanım alanına sahip olan numunelerin baskısız ve baskılı örneklerinin yırtılma dirençleri Şekil 5.11'de verilmiştir.



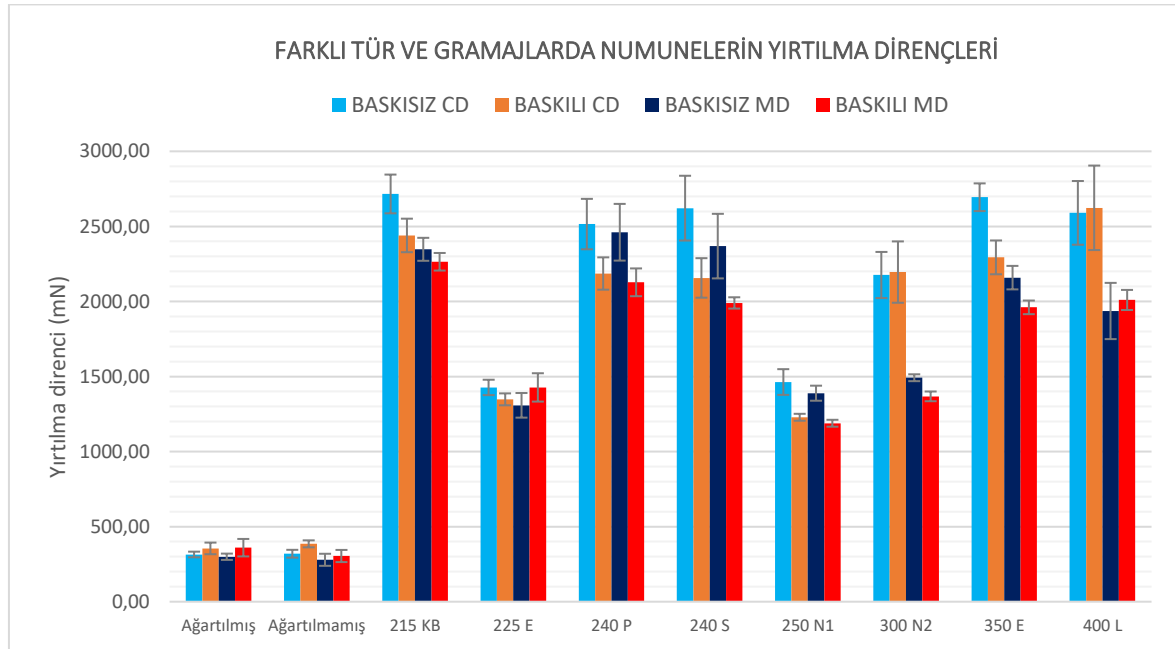
Şekil 5.11. Kuşe kaplanmış karton ambalaj numunelerinin yırtılma dirençleri

Şekil 5.11'de kuşe kaplanmış kartonların su yönüne dik yönde yırtılma direnci değerleri incelendiğinde en yüksek direnci 350 E ve 400 L numuneleri göstermektedir. Bu kartonlar çalışmada kullanılan numuneler içerisinde en kalın olan ve en yüksek gramaja sahip olanlardır. Şekil 5.11 incelendiğinde su yönüne dik yönde artan gramaj ve kalınlıkla birlikte yırtılma direncinin de arttığı görülmektedir. Kuşe kaplı karton grubunda en düşük yırtılma direnci değerlerini 225 E ve 250 N1 numuneleri göstermiştir. 300 N2 ve 400 L diğer numunelerden farklı olarak baskı sonrasında önemsiz sayılabilecek kadar az da olsa baskısız

hallerinden daha fazla direnç göstermişlerdir. Baskı işleminden sonra, %16,05 ile 250 N1 ve %14,87 ile 350 E numuneleri su yönüne dik yönde en fazla düşüş gösteren numuneler olarak görülmektedir. Bu duruma kartonların baskı basıncı veya mürekkep penetrasyonu nedeniyle kuşe yüzey ve/veya lif yapılarının zarar görmesinin sebep olduğu düşünülmektedir.

Şekil 5.11’de kuşe kaplanmış kartonların su yönündeki test sonuçlarında baskı işleminin bu numuneleri birbirinden farklı şekilde etkilediği görülmektedir. 225 E ve 400 L numunelerinin baskı sonrası yırtılma dirençleri artarken; 250 N1, 300 N2 ve 350 E numunelerinin dirençleri düşmüştür. Baskısız halde en yüksek direnci gösteren numune olarak 350 E numunesi görülmektedir. Baskı işleminden sonra ise bu durum değişmiş ve en yüksek direnci 400 L numunesi göstermiştir. Kartonların baskı sonrasında farklı şekillerde tepki göstermesinin sebebi olarak; lif özellikleri ve kuşe dolgusunda kullanılan malzemelerin mürekkep ile olan ilişkisi görülmektedir.

Çalışmada kullanılan farklı gramaj ve türdeki numunelerin baskısız ve baskılı hallerinin su yönünde ve su yönüne dik yönde yırtılma dirençleri Şekil 5.12’de verilmiştir.



Şekil 5.12. Farklı tür ve gramajlarda ambalaj numunelerinin yırtılma dirençleri

Şekil 5.12’de verilen ambalaj sektöründe yaygın olarak kullanılan farklı tür ve gramajlarda numunelerin, su yönüne dik yönde yırtılma dirençleri incelendiğinde; ağartılmış,

ağartılmamış, 300 N2 ve 400 L kâğıtlarının baskı sonrasında dirençleri artarken diğer bütün numunelerin yırtılma dirençleri azalmıştır. Baskısız halde en yüksek direnç 215 KB numunesinde görülürken baskıdan sonra en yüksek direnç 400 L numunesinde görülmektedir. 215 KB numunesinin en yüksek yırtılma dayanımını göstermesi lif bağ yapısının güçlü olduğunu, uzun liflere sahip olduğunu ve/veya bu karton üretilirken daha fazla dövme işlemi uygulandığını [23] göstermektedir. Baskıdan sonra bu durumun değişmesi kuşe yüzey yapısı ile lif yapısının mürekkeple olan ilişkisi sebebiyle ve/veya baskı basıncı sebebiyle bozulduğu ve yırtılma dayanımının zayıfladığı anlaşılmaktadır.

Bütün numunelerin su yönünde yırtılma dayanımı değerleri incelendiğinde, baskı işleminin kâğıt esaslı ambalaj numuneleri üzerinde Şekil 5.12’de görüldüğü gibi farklı etkilere sebep olmaktadır. 225 E ve 400 L numunelerinde baskı işlemi su yönünde yırtılma direncini arttırmıştır. Diğer numunelerde ise baskı sonrasında yırtılma direnci azalmıştır. En yüksek yırtılma direncini PE kaplı karton numuneler olan 240 S ve 240 P numuneleri göstermiştir. En düşük direnci ise kaplanmamış, düşük gramajlı fast food ambalaj kâğıtları göstermiştir.

Genel bir değerlendirme yapılması, Şekil 5.12’de verilen ve yorumlanmayan bütün değerlerin tek bir çizelge ile verilmesi, baskı öncesi ve sonrası yırtılma direnci değişiminin yüzde olarak görülmesi amacıyla bütün numunelerin baskı işleminden sonra meydana gelen yırtılma dayanımı değişimlerinin yüzde oranları Çizelge 5.4’te verilmiştir.

Çizelge 5.4. Baskıdan sonra yırtılma direncinde meydana gelen değişim oranları (%)

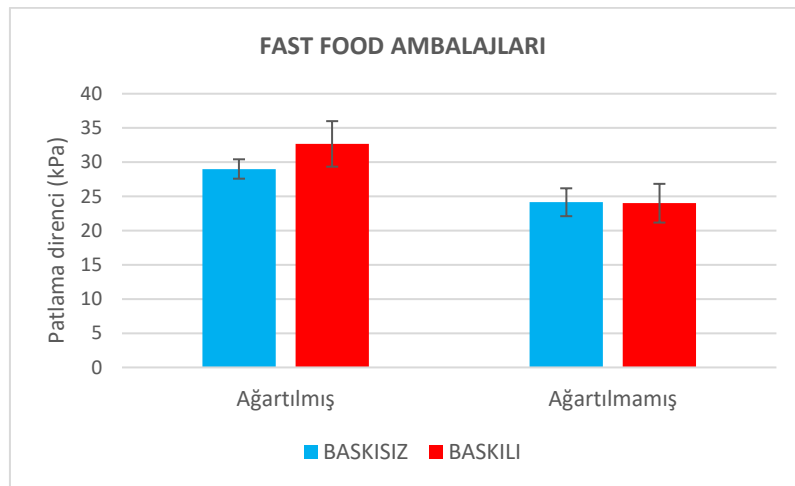
	Ağartılmış	Ağartılmamış	215 KB	225 E	240 P	240 S	250 N1	300 N2	350 E	400 L
CD (%)	12,87	20,57	-10,18	-5,57	-13,09	-17,73	-16,05	0,89	-14,87	1,30
MD (%)	20,21	9,07	-3,53	9,12	-13,55	-15,97	-14,41	-8,32	-9,17	3,79

Kâğıtların baskı sonrasındaki yırtılma direnci değişim yüzdelerinin verildiği Çizelge 5.4 incelendiğinde daha net bir tablo ortaya çıkmaktadır. Kaplama işlemi uygulanmayan ve yüzey yapıları sebebiyle bir hayli geçirgen olan kâğıtlar mürekkeple dolmuş ve baskısız hallerinden daha fazla bir dayanım sergilemiştir. Kuşe kaplı olan numunelerin hemen hemen tamamında ise mürekkeple etkileşim kâğıt/karton özelliklerinin bozulmasına sebep olmuş ve yırtılma dirençlerini zayıflatmıştır.

Yırtılma test ve sonuçları hakkında genel bir değerlendirme yapılacak olursa; yırtılma dayanımı temelde kâğıtların lif özellikleri, dövülme miktarı ve lif bağları ile ilgili olduğundan [18] baskı işleminin kâğıdın lif yapısını etkilemesi sebebiyle yırtılma dayanımında bu değişimlerin meydana geldiği, numunelerin olumlu veya olumsuz etkilendiği söylenebilir. Kâğıtların yırtılma dayanımında meydana gelen değişimler kâğıt/karton üretilirken kullanılan liflerin özellikleri, kuşe dolgusunda kullanılan malzemelerin mürekkep ile etkileşimi, mürekkep viskozitesi, kâğıdın geçirgenliği ve yüzey yapısı, kâğıda uygulanan kuşe kaplama malzemeleri ve kalınlığı, kalenderleme gibi işlemler ile baskı basıncı vb. [203-207] birçok sebeple ilişkili olabilir.

Patlama direnci değişiminin incelenmesi

Bu bölümde numunelerin baskısız ve baskılı halde patlama dirençleri test edilerek karşılaştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar her numune sınıfı için kendi içlerinde karşılaştırılarak (Şekil 5.13-Şekil 5.15) verilmiş, ayrıca genel bir karşılaştırma ve değerlendirme yapmak üzere bütün numuneler tek bir grafikte (Şekil 5.16) gösterilmiştir. Fast food ürünleri için ambalaj veya kese kâğıdı olarak kullanılan kâğıtların, baskılı ve baskısız numunelerinin patlama dayanımları Şekil 5.13'te görülmektedir.

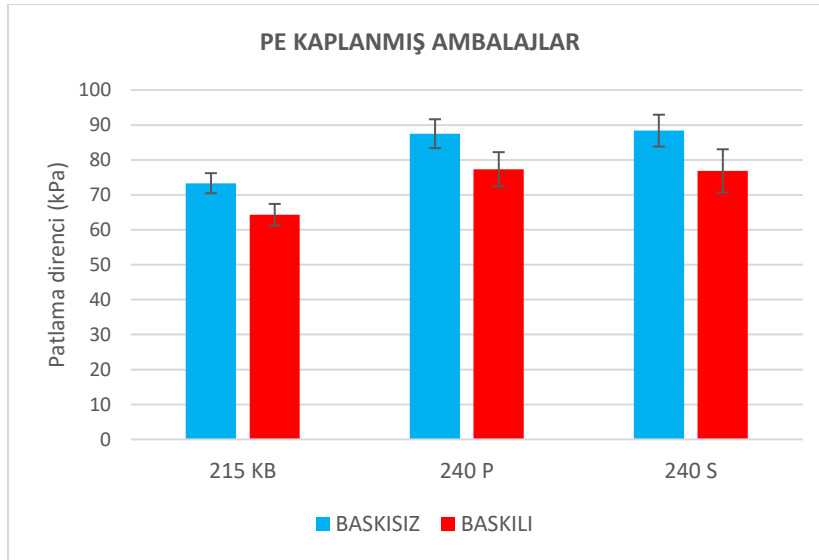


Şekil 5.13. Fast food ambalaj numunelerinin patlama direnci

Şekil 5.13 incelendiğinde fast food ambalaj numunelerinin patlama direncinin düşük olduğu açık bir şekilde görülmektedir. Ağartılmış kâğıtlar herhangi bir beyazlatma işlemi görmemiş ağartılmamış kâğıtlara göre daha fazla direnç göstermiştir. Numuneler kendi içlerinde baskılı

ve baskısız olarak karşılaştırıldıklarında ise ağartılmış kâğıt baskı sonrasında daha fazla bir direnç göstermiştir. Bu bölümde baskı yüzeyi ek bir katman olarak numunelerin patlama direncinin yükselmesini sağlamıştır. Ağartılmamış kâğıtların verileri incelendiğinde ise baskı öncesi ve sonrasında çok fazla bir değişim olmadığı görülmektedir. Bu kâğıtlar mürekkebi büyük oranda emen kâğıtlardır. Daha kalın bir mürekkep film kalınlığı ile daha fazla patlama dayanımı elde edilebileceği varsayılmaktadır. Çünkü baskı işlemi ve yüzey tutkallamanın patlama direncinin artmasını sağladığı düşünülmektedir [23].

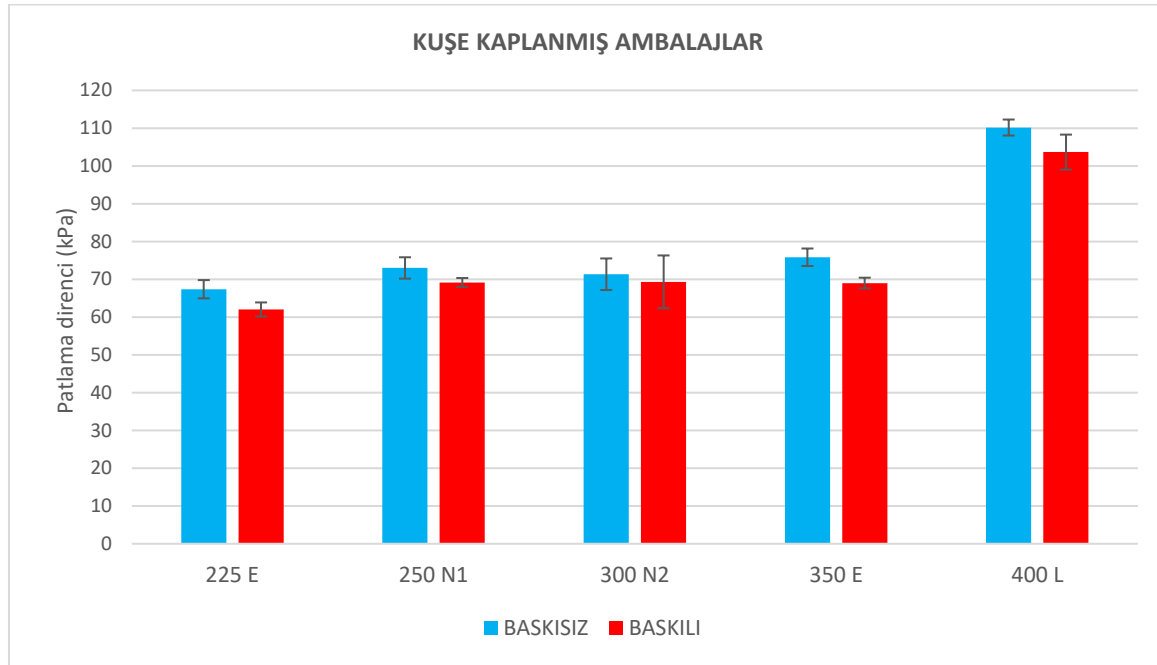
Tek yüzü PE kaplanmış olarak kullanılan kartonların baskılı ve baskısız numunelerinin patlama dayanımları Şekil 5.14’de görülmektedir.



Şekil 5.14. PE kaplanmış karton ambalaj numunelerinin patlama dirençleri

PE kaplanmış kartonların patlama direnç değerlerinin verildiği Şekil 5.14 incelendiğinde; baskı işleminin patlama direncinin azalmasına sebep olduğu görülmektedir. Bu bölümde PE kaplı karton numunelerinde patlama direnci baskı öncesinde daha fazla iken baskıdan sonra bu değerler daha düşük çıkmıştır. Bu duruma sebep olacak faktörler olarak; mürekkebin kuşe yüzey yapısını bozması veya zayıflatması, baskı sonrasında lif yapısının bozulması, mürekkep aktarımında uygulanan baskı basıncının olumsuz etkisi gibi durumlar sıralanabilir. Şekil 5.14’te görüldüğü üzere baskısız halde en düşük direnci 215 KB numunesi gösterirken 240 S numunesi en fazla patlama direnci gösteren numune olmuştur.

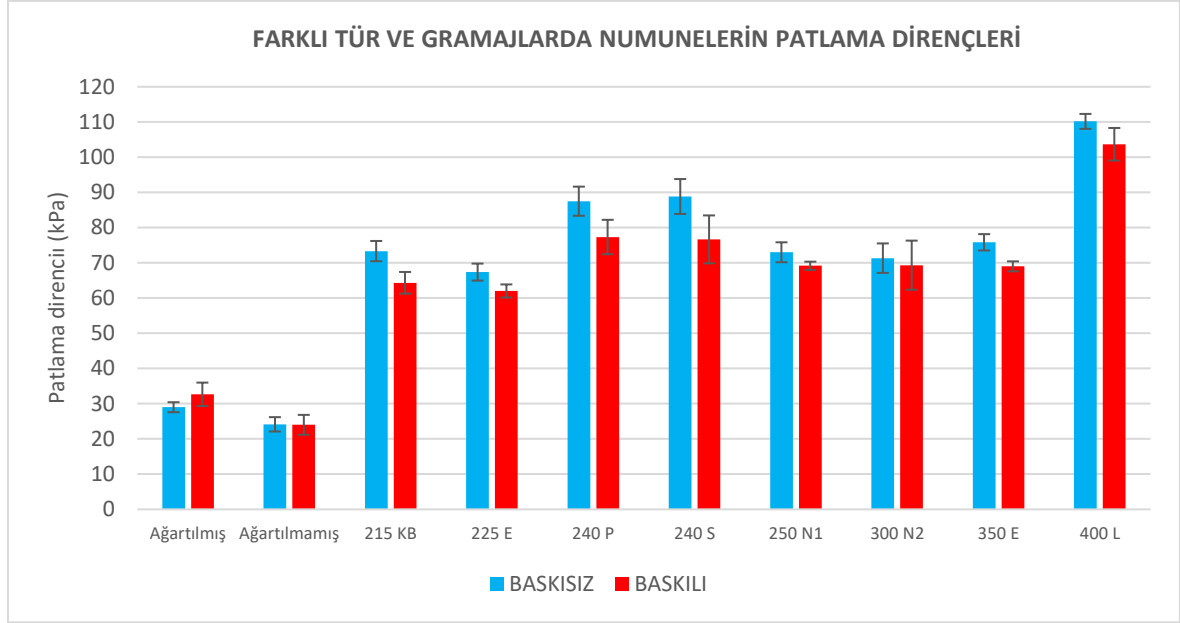
Kuşe kaplanmış olan ve Türkiye’de yaygın olarak kullanılan karton ambalaj numunelerinin baskılı ve baskısız patlama dayanımları Şekil 5.15’te görülmektedir.



Şekil 5.15. Kuşe kaplanmış karton ambalaj numunelerinin patlama dirençleri

Şekil 5.15 incelendiğinde, 400 L numunesinin en yüksek patlama dayanımına sahip olduğu görülmektedir. 250 N1 numunesinin 300 N2 numunesinden hafif olmasına rağmen daha fazla patlama direnci gösterdiği görülmektedir. Genel anlamda daha ağır ve yoğun oldukları düşünülen yüksek gramajlı olan numuneler çoğunlukla daha yüksek patlama dayanımları sergilerken bu durum kâğıtların yüzey işlemleri, lif yapıları ve dövülme durumları ile de yakından ilişkilendirilir [23]. Şekil 5.15’teki veriler değerlendirildiğinde kâğıtların mekanik özelliklerinden bahsederken değinilen; kâğıtların üretilirken gördükleri işlemler, kâğıdın lif yapısı, kullanılan kuşe kaplama malzemesi gibi etkenlerin mekanik özellikler için ne kadar önemli olduğu bir kez daha görülmektedir.

Ambalaj sektöründe kullanılan farklı gramaj ve türdeki numunelerin baskısız ve baskılı hallerindeki patlama dayanımları Şekil 5.16’da görülmektedir.



Şekil 5.16. Farklı tür ve gramajlarda ambalaj numunelerinin patlama dirençleri

Şekil 5.16'ya göre baskısız ve baskılı halde en yüksek patlama dayanımına 400 L numunesinin sahip olduğu görülmektedir. Daha sonra sırasıyla PE kaplanmış numunelerden olan 240 S ve 240 P numuneleri gelmektedir. 350 E, 215 KB, 250 N1, 300 N2, 225 E numuneleri ile son olarak ağartılmış ve ağartılmamış kâğıt numuneleri bu sıralamayı takip etmektedir. Genel olarak baskı işleminin patlama dayanımını ağartılmış kâğıt dışında azalma yönünde etkilediği görülmektedir. Kalenderleme ile daha net, düzgün ve sağlam bir yüzey elde etmiş olan ağartılmış kâğıtlar mürekkep film tabakasını bir ek tabaka olarak kullanabilmiştir. Ağartılmamış kâğıtlarda ise bu işlem bu kadar etkili olmamıştır. Numunelerin kendi içerisinde baskılı ve baskısız örnekleri arasında en büyük fark %13,70 ile 240 S numunesinde görülmektedir. Daha sonra yine PE kaplı 215 KB ve 240 P numuneleri en çok düşüş gösteren numuneler olarak görülmektedir. Baskı yüzü kuşe kaplı numuneler olan 225 E, 250 N1, 300 N2, 350 E ve 400 L numunelerinin baskılı ve baskısız örnekleri arasında bir düşüş olmasına rağmen bu düşüş PE kaplı kartonlar kadar değildir. Bu durumda kuşe işleminde kullanılan dolgu maddeleri, kuşe katmanını kaplama yöntemi, lif özellikleri ve/veya PE katmanı sebebiyle bu fark yaşanmış olabilir.

Çalışma için kullanılan numunelerin baskısız ve baskılı hallerinde ölçülen patlama dayanımlarının değişimleri yüzde olarak Çizelge 5.5'te verilmiştir.

Çizelge 5.5. Baskıdan sonra patlama dirençlerinde meydana gelen değişim oranları (%)

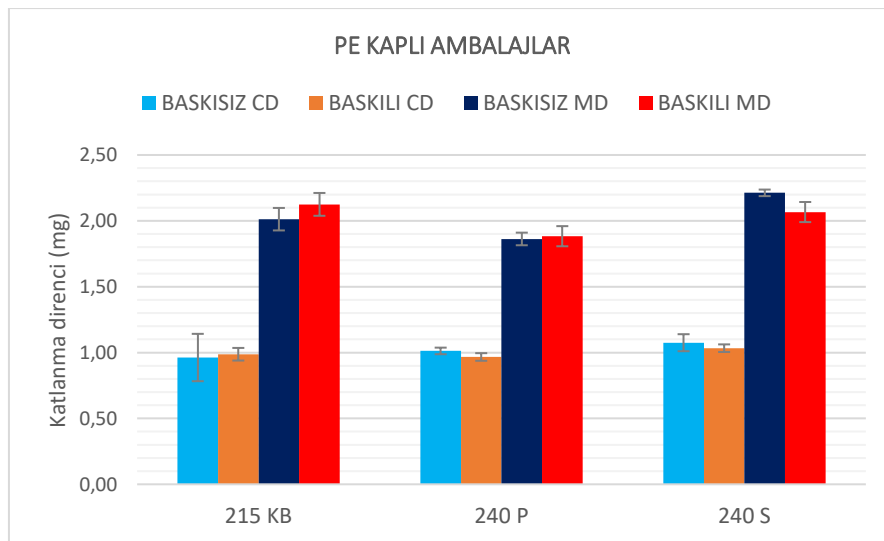
	Ağartılmış	Ağartılmamış	215 KB	225 E	240 P	240 S	250 N1	300 N2	350 E	400 L
Değişim (%)	12,64	-0,59	-12,27	-7,96	-11,62	-13,70	-5,25	-2,80	-9,01	-5,90

Patlama dayanımı çoğunlukla çekme-kopma dayanımı ile yakından ilişkilendirilir [5]. Bu durumda patlama dayanımının; lif boyuna, kâğıt hamurunun dövülme miktarına dolayısıyla liflerin bağ durumuna, kâğıt hamurunda kullanılan lif ve mürekkep etkileşimine bağlı olduğu söylenebilir. Çizelge 5.5'te verilen patlama dayanımı testleri ile değişim yüzdeleri incelendiğinde; ağartılmış kâğıtlar dışındaki numuneler baskı işleminden sonra daha düşük dayanım göstermiştir. Bu sebeple değerler eksi olarak görülmektedir. En büyük değişimin PE kaplanmış kartonlarda görülmüştür. Genel bir durum değerlendirmesi olarak baskı işleminin, mürekkep penetrasyonunun ve/veya baskı basıncının patlama dayanımına olumsuz etkisi görülmüştür.

Katlanma direnci değişiminin incelenmesi

Bu bölümde baskı işleminin katlanma direnci üzerinde etkisini görmek üzere numunelere baskısız ve baskılı hallerinde katlanma direnci testi uygulanmış ve sonuçları Şekil 5.17-Şekil 5.19'da verilerek tartışılmıştır.

PE kaplanmış kartonların baskısız ve baskılı numunelerinin su yönünde ve su yönüne dik yönde katlanma dirençleri Şekil 5.17'de görülmektedir.

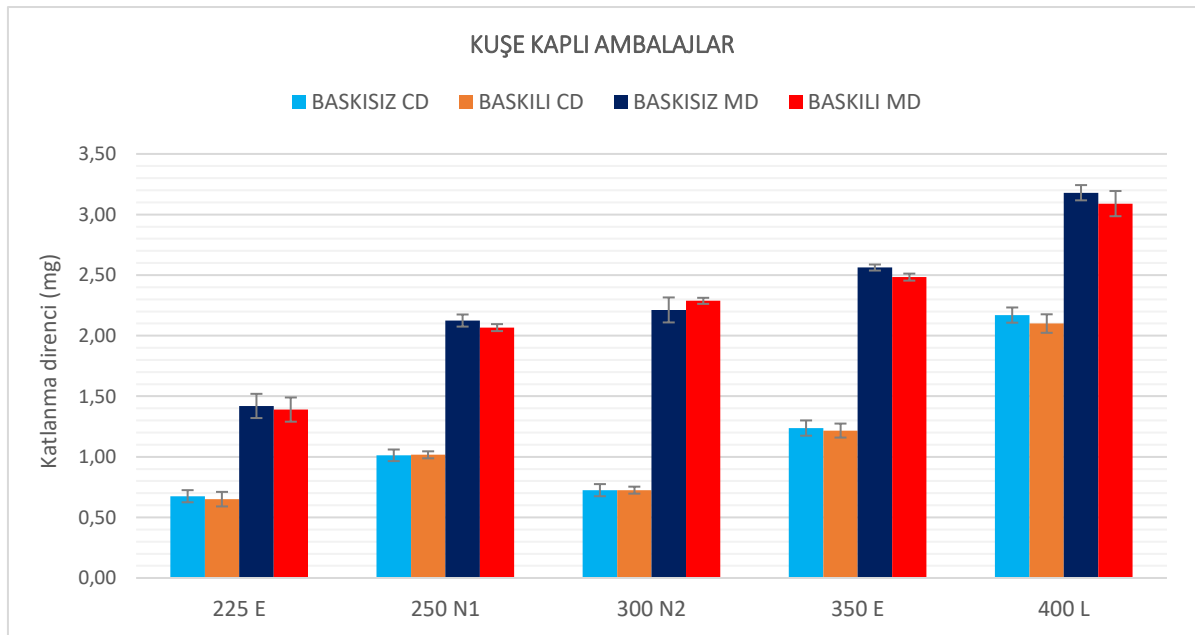


Şekil 5.17. PE kaplanmış karton ambalaj numunelerinin katlanma dirençleri

Şekil 5.17’de PE kaplanmış numunelerin su yönüne dik yönde katlanma direnci 215 KB numunesi hariç baskı işleminden sonra azalmaktadır. 215 KB numunesi ön yüzeyi kaplanmamış bir numunedir. Bu numunede baskıdan sonra mürekkebin karton yüzeyindeki boşlukları doldurmasıyla katlanmaya karşı daha yüksek direnç ortaya konduğu düşünülmektedir. En yüksek direnci sırasıyla 240 S, 240 P ve 215 KB numuneleri göstermiştir.

Şekil 5.17’de su yönünde elde edilen veriler incelendiğinde; 215 KB ve 240 P numunelerinin, 240 S numunesinden farklı davranarak baskıdan sonra daha fazla katlanma direnci gösterdiği görülmektedir. Bu durum 215 KB numunesinde %5,59 ile daha belirgindir. 240 P numunesi için ise %1,12 ile yok sayılabilecek bir değişim söz konusudur. Su yönünde baskısız halde en yüksek katlanma direncini sırasıyla 240 S, 215 KB ve 240 P numuneleri göstermiştir. Baskı sonrasında ise 215 KB numunesi en fazla direnci gösteren numune olmuştur. Bütün kartonların arka yüzeylerinin ortalama 15 g/m² PE kaplandığı düşünüldüğünde baskı işlemi karton yapısı ve yüzey kaplama işlemine bağlı olarak farklı etkiler doğurmuştur.

Kuşe kaplanmış kartonların baskısız ve baskılı numunelerinin su yönünde ve su yönüne dik yönde katlanma dirençleri Şekil 5.18’de görülmektedir.

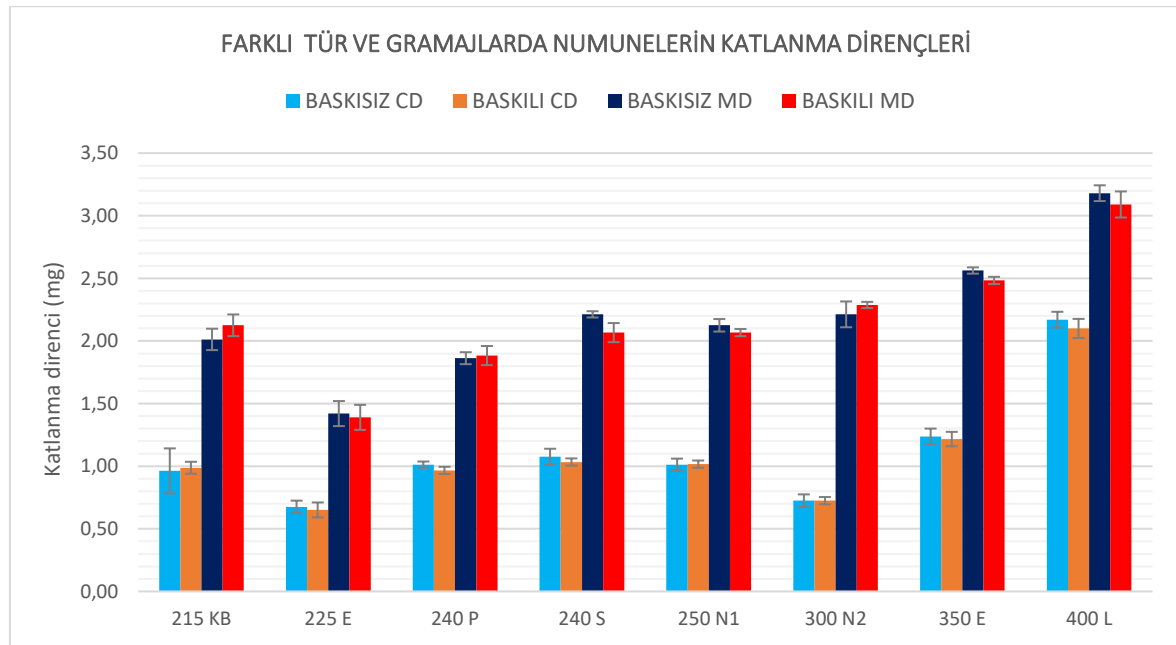


Şekil 5.18. Kuşe kaplanmış karton ambalaj numunelerinin katlanma dirençleri

Şekil 5.18’de su yönüne ters yönde katlanma direncini gösteren veriler incelendiğinde; çok büyük değişiklikler görülmemekle birlikte, baskı işleminin 300 N2’yi etkilemediği, 250 N1 numunesini olumlu etkilediği, 225 E, 350 E ve 400 L numunelerini ise olumsuz etkilediği görülmektedir. Baskısız ve basılı olarak en yüksek katlanma dayanımını 400 L numunesi göstermiş ve bu numuneyi 350 E, 250 N1 ve 300 N2 numuneleri sırayla takip etmiştir. Bu durum 400 L’nin daha yoğun ve daha kalın olması ile doğrudan ilişkilidir [5].

Kuşe kaplanmış numunelerin su yönünde katlanma dayanımı Şekil 5.18’de incelendiğinde; baskı işleminin 300 N2 numunesinin katlanma direncini %3,39 oranında artış yönünde etkilediği fakat diğer dört numuneyi düşüş yönünde etkilediği görülmektedir. En yüksek katlanma direncini gösteren numune 400 L olmuştur. Daha sonra sırasıyla 350 E, 300 N2, 250 N1 ve 225 E numuneleri gelmektedir.

Çalışmada kullanılan farklı tür ve gramajlarda olan bütün ambalaj numunelerinin baskısız ve baskılı hallerinin katlanma dirençleri Şekil 5.19’da verilmiştir.



Şekil 5.19. Farklı tür ve gramajlarda ambalaj numunelerinin katlanma dirençleri

Farklı tür ve gramajlarda numunelerin Şekil 5.19’da verilen su yönüne dik yönde katlanma dirençleri incelendiğinde; en yüksek direnci 400 L numunesinin en düşük direnci ise 225 E numunesinin gösterdiği görülmektedir. Baskı işleminden sonra 215 KB, 250 N1

numunelerinin katlanma direnci artarken, 300 N2 aynı kalmış, diğer numunelerin ise baskıdan sonra katlanma direnci düşmüştür. Şekil 5.19'a göre su yönünde en yüksek direnci 400 L numunesi gösterirken en düşük direnci ise 225 E göstermektedir. Baskı işlemi numunelerin yapısına farklı şekillerde işlemiş ve 215 KB, 240 P ve 300 N2 numuneleri için su yönünde katlanma direncini olumlu etkilemiş ve arttırmıştır. Diğer numuneler için olumsuz etki ortaya koyan baskı işlemi katlanma direncinin düşmesine sebep olmuştur. Baskı öncesi ve sonrası katlanma direnci değişimleri çok yüksek değildir. Bu değişimler kâğıt özelliklerinin testlerinde verilen kabul edilebilir toleranslar içerisinde.

Baskı işleminin kâğıt esaslı ambalajların katlanma dayanımı üzerinde etkisiyle ilgili daha genel yorumlar yapabilmek için test için kullanılan numunelerin baskısız ve baskılı hallerinde ölçülen değerlerin yüzde olarak değişimleri Çizelge 5.6'da verilmiştir

Çizelge 5.6. Baskıdan sonra katlanma direncinde meydana gelen değişimlerin oranları (%)

	215KB	225 E	240 P	240 S	250 N1	300 N1	350 E	400 L
CD (%)	2,60	-3,61	-4,53	-3,88	0,41	0,00	-1,68	-3,23
MD (%)	5,59	-2,11	1,12	-6,59	-2,75	3,39	-3,09	-2,83

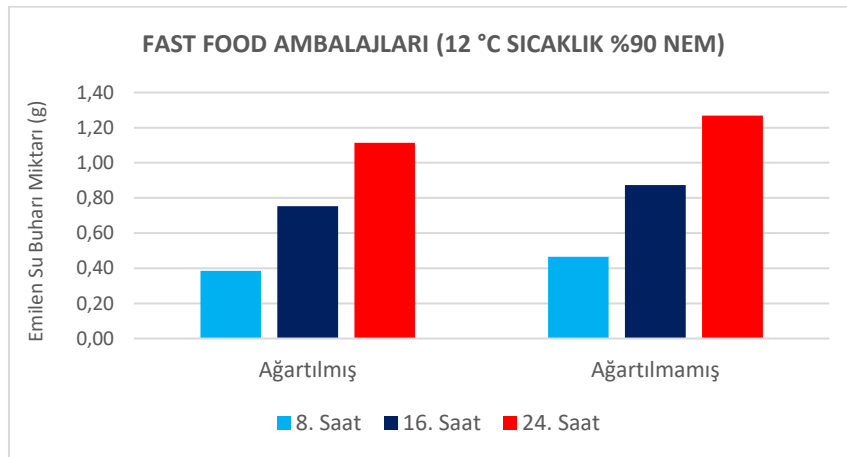
Kâğıtların katlanma dirençlerine etki eden en önemli etkenler olarak kalınlık, nem ve uygulanan yüzey işlemleri sayılırken; yoğunluk veya gramaj, liflerin bağlanma durumu ve lif yönü gibi etkenler daha az etkilidir [5]. Çizelge 5.6'da verilen katlanma dayanımı test sonuçları değişim yüzde değerlerinden de anlaşılacağı üzere baskı işlemi bu dayanımı çok az etkilemiştir. Diğer bütün mekanik özellikler arasında da baskı işleminden en az etkilenen özellik olarak katlanma direnci ortaya çıkmaktadır. Burada görülen değerlerin en yüksek olanları %6 civarındadır. Uygulanan baskı işlemi ve mürekkep katmanı çoğunlukla ek bir katman olarak kalıp daha kalın bir yapı meydana getirmiştir. Bu durumun yüzeyi kaplanmamış 215 KB gibi numunelerde daha açık bir şekilde ortaya çıkacağı düşünülmektedir. Katlanma direncinin azaldığı durumlarda ise çok fazla bir değişim olmadığından kâğıdın kendi standart sapma değerleri arasında olabileceği veya çok az miktarda kuşe yüzeyinden ve dolgu maddelerinden kaynaklı problemlerin yaşanacağı tahmin edilmektedir.

5.1.2. Kâğıt ve karton ambalajın su buharı bariyer özelliğinin incelenmesi

Bu bölümde farklı tür ve gramajlarda ambalaj numunelerinin, farklı iklim koşullarında su buharı bariyer özelliklerinin baskı öncesi ve sonrası durumları incelenmiştir. Bu sayede sektörde yaygın kullanılan ambalaj numunelerinin her birinin farklı sıcaklık ve nem ortamlarında nasıl davranacağı ortaya konmuştur. Su buharı bariyer testleri ile numunelerin sıcak ve nemli ortamda, oda şartlarında, soğuk ve nemli ortamlarda ne kadar su buharı geçireceği belirlenerek içerdikleri ürünün kalitesine muhtemel etkileri incelenmiş ve elde edilen bulgular tartışılmıştır.

Düşük sıcaklık ve nemli ortamlarda ambalaj numunelerinin su buharı geçirgenlikleri

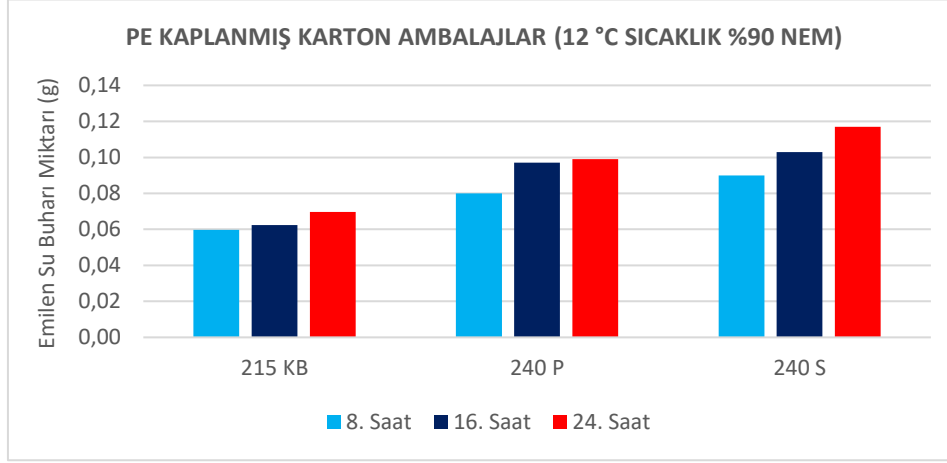
Düşük sıcaklık ve yüksek nemli durumlarda kâğıt esaslı ambalajların su buharı geçirgenliklerinin incelenmesi amacıyla hazırlanan numunelerden yapılan testlerin ortalamasının alınması sonucunda elde edilen bulgular Şekil 5.20-Şekil 5.23'te verilmiştir. Fast food ambalajı veya bu ürünler için kese kâğıdı olarak kullanılan numunelerin test sonuçları Şekil 5.20'de verilmiştir.



Şekil 5.20. Fast food ambalaj numunelerinin 12°C sıcaklık ve %90 bağıl nem ortamında su buharı geçirgenliği

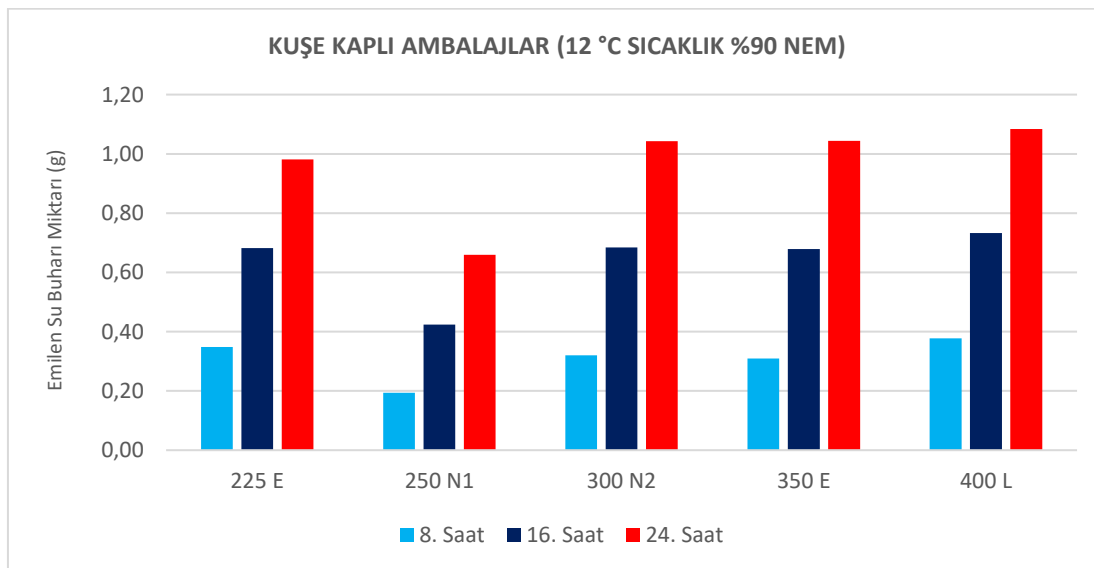
Şekil 5.20 incelendiğinde her iki numunenin de düşük sıcaklık ve yüksek nem ortamında su buharı emdiği tespit edilmiştir. Bu numunelerden ağartılmış kâğıt, ağartılmamış kâğıda oranla daha az miktarda su buharı emmiştir. Bu durumun kâğıdın ağartılması esnasında

kullanılan kimyasallar ve üretim esnasında uygulanan işlemlerin, kâğıdın lif yapısı ve gözeneklilik durumunu değiştirmesi sonucunda ortaya çıktığı düşünülmektedir.



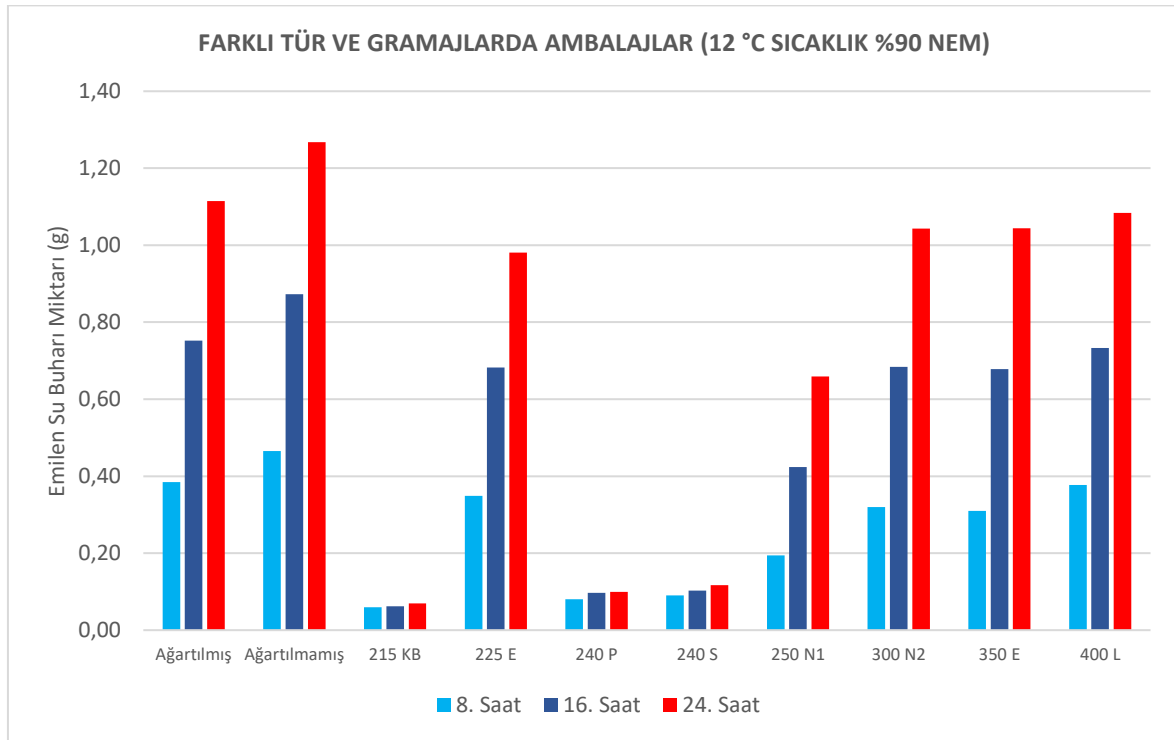
Şekil 5.21. PE kaplanmış numunelerin 12°C sıcaklık ve %90 bağıl nem ortamında su buharı geçirgenliği

Şekil 5.21 incelendiğinde, sırasıyla 8. ve 24. saatler sonunda PE kaplı karton numunelerden; 215 KB'nin 0,06 g ve 0,07 g, 240 P'nin 0,08 g ve 0,1 g, 240 S'nin ise 0,09 g 0,12 g su buharı emdiği tespit edilmiştir. 8. ve 24. saatler arasındaki emilim farklarına bakıldığında 215 KB numunesinin 0,01 g, 240 P numunesinin 0,02 g ve 240 S numunesinin 0,03 g daha fazla emilim sağladığı görülmektedir. 215 KB numunesi ön yüzü kuşe kaplanmamış olmasına rağmen ön yüzleri kuşe kaplanmış diğer iki numuneden daha az su buharı geçirmiştir.



Şekil 5.22. Kuşe kaplanmış numunelerin 12°C sıcaklık ve %90 bağıl nem ortamında su buharı geçirgenliği

Şekil 5.22’de kuşe kaplı karton numunelerin sırasıyla 8. ve 24. saatler sonundaki verileri incelendiğinde; 225 E numunesinin sırasıyla 0,35 g ve 0,98 g, 250 N1 numunesinin 0,19 g ve 0,66 g, 300 N2 numunesinin 0,32 g ve 1,04 g, 350 E numunesinin 0,31 g ve 1,04 g, son olarak 400 L numunesinin ise 0,38 g ve 1,08 g su buharı geçirdikleri tespit edilmiştir. 8. ve 24. saatler arasındaki emilim farklarına bakıldığında; 225 E numunesinin 0,63 g, 250 N1 numunesinin 0,47 g, 300 N2 numunesinin 0,72 g, 350 E numunesinin 0,73 g ve son olarak 400 L numunesinin 0,7 g daha fazla emilim gerçekleştirdiği görülmektedir. Küp şeker vb. ambalajlama işlemlerinde kullanılan 250 N1 numunesi diğer numunelerin ancak yarısı kadar su buharı geçirmiştir. Bu durumun nedeni numunelerin üretiminde kullanılan lif, kuşe ve dolgu maddelerinin yapılarının birbirinden farklılık göstermesidir. 250 N1 numunesi daha yoğun ve az geçirgen bir numunedir.



Şekil 5.23. Farklı tür ve gramajlarda numunelerin 12°C sıcaklık ve %90 bağıl nem ortamında su buharı geçirgenliği

Farklı tür ve gramajlarda numunelerin 12°C sıcaklık ve %90 bağıl nem ortamında 8., 16. ve 24. saatlerdeki su buharı geçirgenliği davranışları Şekil 5.23’te verilmiştir. Buna göre bütün numunelerin geçirdiği su buharı miktarının zaman içerisinde arttığı görülmektedir. Şekil 5.23’te 3 farklı numune grubu bulunmaktadır. Bunlardan ilki olan fast food numuneleri incelendiğinde, yüzeyi ağırlanmamış numunelerin ağırlanmış numunelere oranla daha fazla

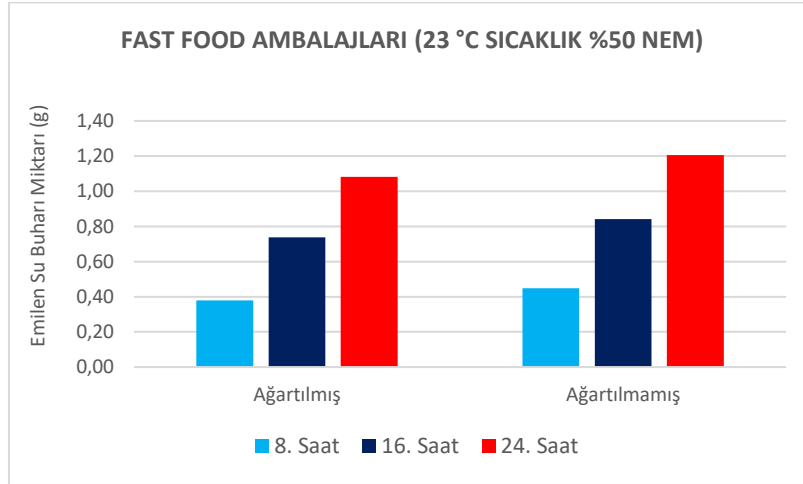
su buharı geçirgenliğine sahip olduğu tespit edilmiştir. Ağartılma işleminde kullanılan kimyasalların ve uygulanan işlemlerin kâğıt yapısını etkilediği daha az su buharı emilimine sebebiyet verdiği düşünülmektedir. İkinci grupta PE kaplı karton ambalaj numuneleri olan 215 KB, 240 P, 240 S incelendiğinde, gramaj arttıkça emilimin arttığı söylenebilir. Bununla birlikte 240 P numunesi ile 240 S numunesi aynı gramajda olmasına rağmen 8. ve 24. saatler sonunda emilim miktarı farklı iken 16. saatte her iki numunenin de su buharı emilim miktarının aynı olduğu tespit edilmiştir. Son olarak kuşe kaplı karton ambalaj grubunda yer alan 225 E, 250 N1, 300 N2, 350 E ve 400 L numuneleri incelendiğinde; 225 E numunesinin ilk 8 saatte 350 E numunesine göre daha fazla su buharı emdiği, 16. saatte emilim miktarlarının eşitlendiği ve 24. saat sonunda 350 E numunesinin daha fazla su buharı emdiği tespit edilmiştir. Bu duruma aynı marka olup farklı gramajda olan bu numunelerden düşük gramajlı olanın daha ince olması nedeniyle doyum noktasına daha kısa sürede ulaşması sebep olarak gösterilebilir. Bu gruptaki diğer numunelere bakıldığında yine kalınlıkları ile doğru orantılı olarak su buharı emilimi gerçekleştirdikleri görülmektedir.

Genel duruma bakıldığında soğuk ve nemli bu koşullarda PE kaplı karton numuneler dâhil su buharı geçirmeyen bir ambalaj türü olmadığı söylenebilir. Özellikle gıda ile temas edecek ambalajlarda kullanılmak üzere bariyer özellikleri geliştirilmiş olan PE kaplı karton ambalaj numuneleri su buharını en az geçiren numuneler olarak görülmektedir. Daha sonra yüzeyi kuşe kaplanmış kartonlar, son olarak da ağartılmış ve ağartılmamış olarak kullanılan kâğıtlar gelmektedir. Hava sıcaklığı düşük olmasına rağmen bütün numuneler, ortamda bulunan su buharını ambalajın iç yüzeyine geçirmiştir. Nem ve oksijen geçişinden etkilenecek ürünlerin ambalajlanmasında bu numunelerden üretilen ambalajlar kullanıldığında su buharının ürün ile teması/etkileşimi kaçınılmaz görünmektedir.

Oda sıcaklığında ambalaj numunelerinin su buharı geçirgenliği

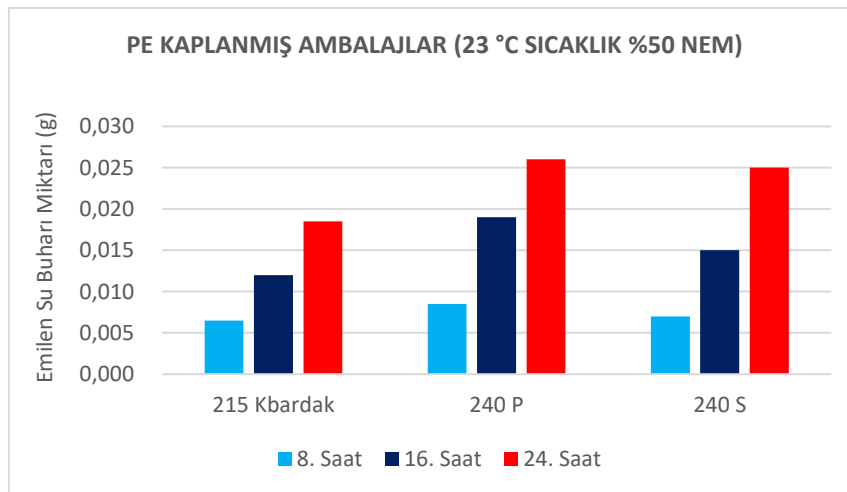
Oda sıcaklığı olarak da bilinen 23 ± 1 °C sıcaklık ve $\%50 \pm 2$ bağıl nem, çoğu ambalaj için en az bozulma ve en uzun raf ömrünün elde edileceği varsayılan (dondurulmuş ürün, vb. özel durumlar hariç) birçok ticari ürünün saklanması için tavsiye edildiği sıcaklıktır. Bu sıcaklık ve nem kâğıt özelliklerinin test edilmesi ve saklanması için de tavsiye edilmektedir. Bu sebeple elde edilecek değerler ürünlerin normal şartlar veya çoğu ambalaj-ürün için saklama koşulları olarak kabul edilen iklim koşullarında aldıkları değerler olacaktır. Bu bölümde elde edilecek sonuçlar ürünlerin raf ömrü ve saklanması bakımından önemli sonuçlar verecektir.

Fast food ambalajı ve kese kâğıdı olarak kullanılan kâğıtların oda şartlarında su buharı geçirgenliği test sonuçları Şekil 5.24'te verilmiştir.



Şekil 5.24. Fast food ambalaj numunelerinin 23°C ve %50 bağıl nem ortamında su buharı geçirgenliği

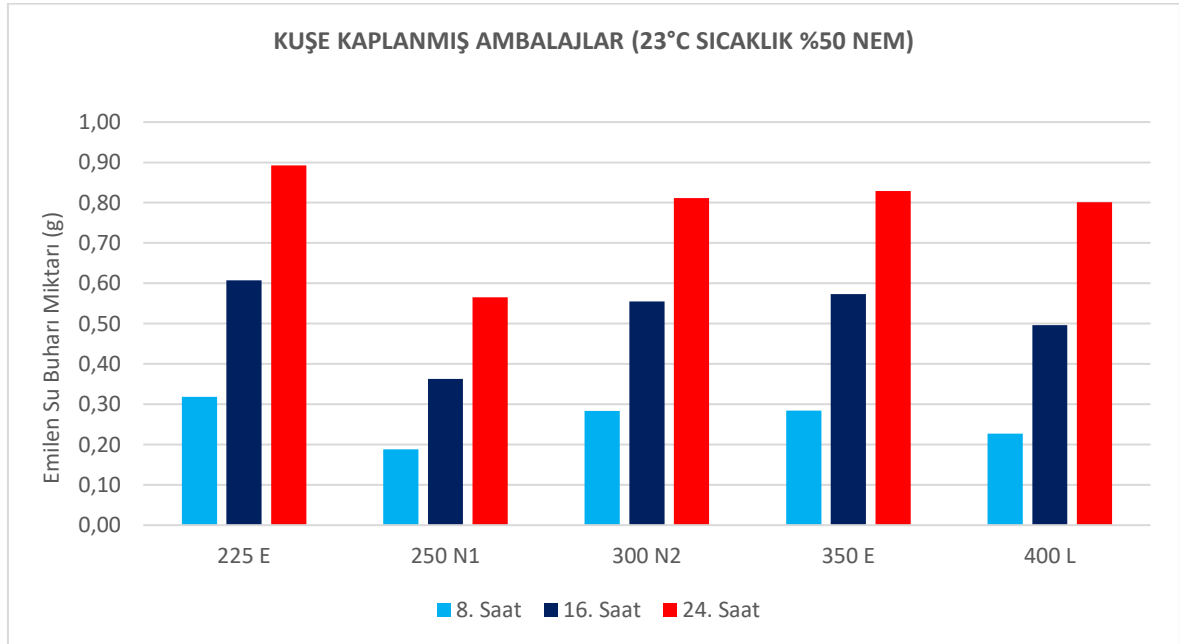
Fast food ambalajında kullanılan kâğıtların su buharı emme değerlerinin verildiği Şekil 5.24 incelendiğinde; ağartılmamış olarak kullanılan kâğıtların 8., 16. ve 24. saatlerde daha fazla su buharı emdiği görülmektedir. Bu kâğıt 24 saat sonunda yaklaşık olarak 1,20 g civarında su buharı emmiştir. Ağartılmış kâğıtlar ise diğerine oranla daha az su buharı emerek 24 saat sonunda yaklaşık 1,10 g civarında su buharı geçirmiştir. Her iki kâğıtta normal şartlar olarak kabul edilen bu sıcaklık ve nem ortamında günlük olarak 1 g dan fazla su buharını geçirmektedir.



Şekil 5.25. PE kaplanmış ambalaj numunelerinin 23°C sıcaklık ve %50 bağıl nem ortamında su buharı geçirgenliği

Özel ürünlerin veya gıdaların saklanması için kullanılan, bariyer özelliklerini güçlendirmek üzere PE kaplanmış ambalaj numunelerinin test sonuçları Şekil 5.25'te görülmektedir. Tek yüzü PE kaplanmış numunelerin değerlerinin verildiği Şekil 5.25 incelendiğinde; bu numunelerin oda sıcaklığı kabul edilen şartlarda PE kaplamaları sayesinde çok düşük miktarlarda su buharı geçirdiği görülmektedir. En az miktarda su buharını karton bardak üretiminde kullanılan 215 KBardak numunesi geçirirken en fazla su buharını 240 P numunesi geçirmiştir. Aynı gramajlarda olup kalınlıkları da birbirine yakın olan fakat farklı firmalar tarafından üretilen 240 P ile 240 S numunelerinin bu iklim koşullarında su buharı geçirgenliği davranışları karşılaştırıldığında 240 P numunesinin 240 S numunesine oranla daha fazla su buharı geçirdiği görülmektedir. 24. saat sonunda 240 P numunesi 0,026 g civarında su buharı geçirerek PE kaplı ambalajlar içerisinde diğer numunelere oranla daha zayıf bir performans sergilemiştir. Bu durumun sebebi olarak numunenin üretiminde kullanılan ve kâğıt/karton yapısını önemli ölçüde etkileyen lif türü ve kuşe malzeme içeriği gibi unsurlar görülmektedir.

Kuşe kaplı karton ambalaj numunelerinin oda şartlarında elde edilen su buharı geçirgenliği test sonuçları Şekil 5.26'da verilmiştir.

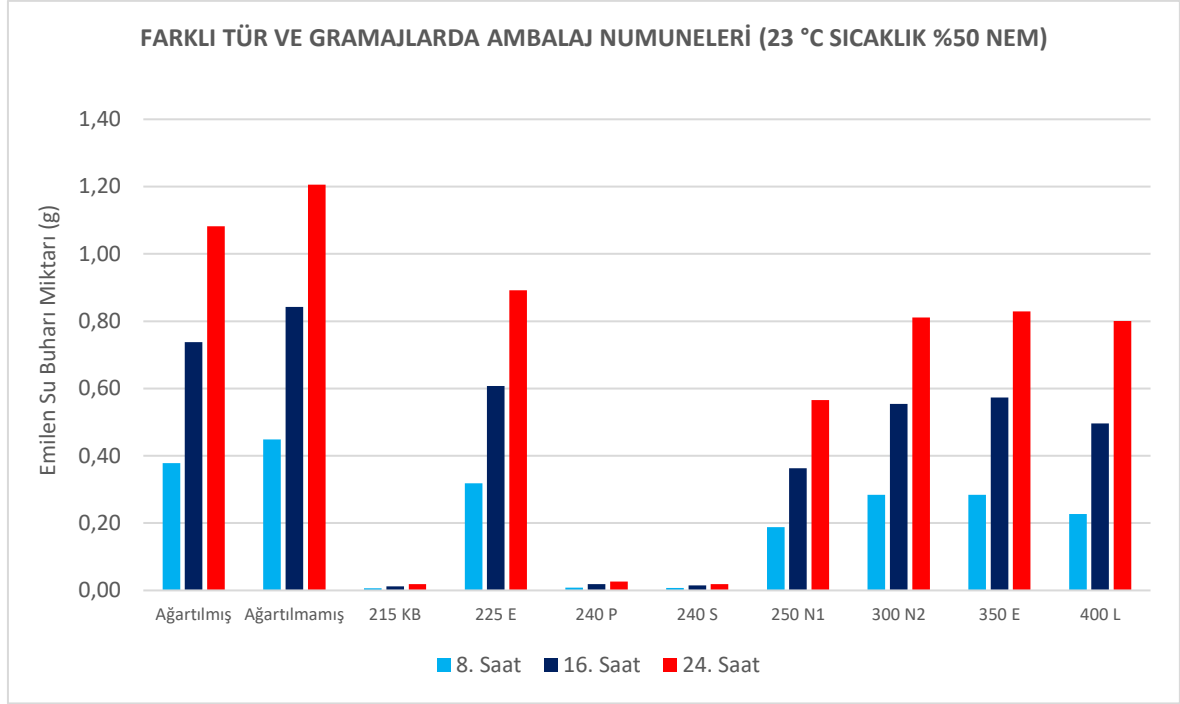


Şekil 5.26. Kuşe kaplanmış ambalaj numunelerinin 23°C sıcaklık ve %50 bağıl nem ortamında su buharı geçirgenliği

Şekil 5.26'da kuşe kaplı numunelerin su buharı geçirgenliği davranışları incelendiğinde, ağırlık olarak en fazla su buharını 225 E numunesinin geçirdiği görülmektedir. Diğer numunelere oranla daha düşük gramajda olan bu numunenin, daha fazla su buharı geçirmesi lif yapısı ve kalınlığı ile ilişkilendirilebilir. Geri dönüştürülmüş liflerden üretilen 300 N2, 350 E ve 400 L numuneleri 24 saat sonunda birbirine benzer sonuçlar vermiştir. En yüksek gramaja ve kalınlığa sahip olan 400 L numunesi 24 saat sonunda 0,1-0,3 g ile diğer numunelerden daha az su buharı geçişine izin vermiştir. Bu grupta verilen numunelerden 250 N1 numunesi en az su buharı geçiren numune olarak tespit edilmiştir. 250 N1 numunesi 24 saat sonunda 0,57 g su buharı geçirmiştir. 250 N1 numunesi gramaj ve kalınlık olarak en yüksek olmamasına rağmen geri dönüştürülmüş lifler içeren diğer numunelerden daha iyi performans sergilemiştir. Bu durumun sebebi olarak 250 N1 numunesinin en düşük gözeneklilik ve pürüzlülüğe sahip numune olması görülmektedir. Üretimde kullanılan lif, uygulanan işlemlerin türü ve miktarı kâğıt/karton özelliklerini ve dolayısıyla üretim sonrasında ambalaj olarak kullanıldıklarında performanslarını belirlemekte ön plana çıkmaktadır.

Türkiye'de kâğıt ve karton ambalaj sektöründe en yaygın olarak kullanılan karton ambalaj grubu kuşe kaplı ambalajlardır. Bu gruptaki numunelerin kuşe kaplama işlemi ön ve arka yüzeylerine farklı biçimde uygulanmış ön yüzleri beyaz, arka yüzeyleri çoğunlukla gri olan ve yüksek oranlarda geri dönüştürülmüş ham maddeden üretilmişlerdir. Bu sebeple bu numunelerin oda şartları denilen bu iklim koşullarında gösterdiği performans oldukça önemlidir. Ülkemizin farklı bölgelerinde aynı anda farklı iklim koşullarının yaşandığı da göz önünde bulundurulduğunda bu ambalaj numuneleri farklı iklim koşullarıyla karşılaşmak zorunda kalmaktadır. Şekil 5.26'da 225 E numunesi 24 saat sonunda yaklaşık olarak 1 g civarında bir su buharı geçirmiştir. Bu miktar ambalaj ve ürünün çok uzun olmayan bir sürede yapısal olarak bozulmasını sağlayabilecek bir miktar olarak tanımlanabilir.

Kâğıt ve karton ambalaj sektöründe kullanılan farklı tür ve gramajlardaki numunelerin oda şartlarında gösterdikleri su buharı geçirgenlik davranışlarının karşılaştırılması amacıyla bütün numuneler Şekil 5.27'de birlikte verilmiştir.



Şekil 5.27. Farklı tür ve gramajlarda ambalaj numunelerinin 23°C sıcaklık ve %50 bağıl nem ortamında su buharı geçirgenliği

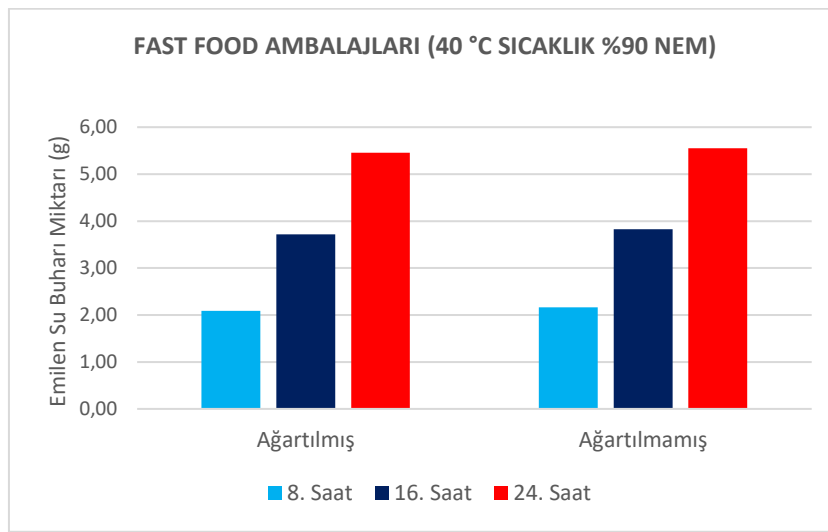
Şekil 5.27 incelendiğinde; en fazla su buharını ilk grup olan fast food ambalajlarında kullanılan, sırasıyla ağartılmamış ve ağartılmış kâğıtların geçirdiği görülmektedir. Ağartılmamış kâğıt 24 saat sonunda 1,20 g su buharı geçirerek bütün ambalaj numuneleri içerisinde miktar olarak en fazla su buharını geçiren numune olarak tespit edilmiştir. Bunun yanında PE kaplı ambalaj grubundaki numunelerin yok denecek kadar az su buharı geçirdiği görülmektedir. Buna rağmen PE kaplı numunelerde bile 24 saat sonunda küçüğe olsa bir değişim ve hareket göze çarpmaktadır. Üçüncü grup olarak incelenen kuşe kaplanmış ambalaj numuneleri içerisinde 225 E numunesi 24 saat sonunda en fazla su buharını geçiren numunedir. Daha sonra sırasıyla; 350 E, 300 N2, 400 L ve 250 N1 numuneleri gelmektedir.

23°C sıcaklık ve %50 nem iklim koşulları için yapılan testler sonucunda genel duruma bakıldığında, PE kaplı karton ambalaj numuneleri dâhil su buharı geçirmeyen bir ambalaj türü olmadığı söylenebilir. Miktar olarak en fazla su buharını fast food ambalaj grubunda incelenen düşük gramajlı numuneler geçirmiştir. Kuşe kaplı karton ambalaj numuneleri 24 saat sonunda yaklaşık 1 g civarında su buharı geçirmiştir. Çoğu ambalaj ve ürün için saklama koşulları olarak belirlenen ve uygulanan bu iklim koşullarında su buharı ambalaj içerisine ve dolayısıyla ürüne geçmektedir.

Ambalaj numunelerinin sıcak ve nemli ortamlarda su buharı geçirgenliği

Bu bölümde dünya genelinde yüksek sıcaklık ve yüksek nem değerleri olarak tanımlanabilecek 40°C sıcaklık ve %90 nem ortamında ambalaj numunelerinin su buharı geçirgenlik performansları değerlendirilmiştir.

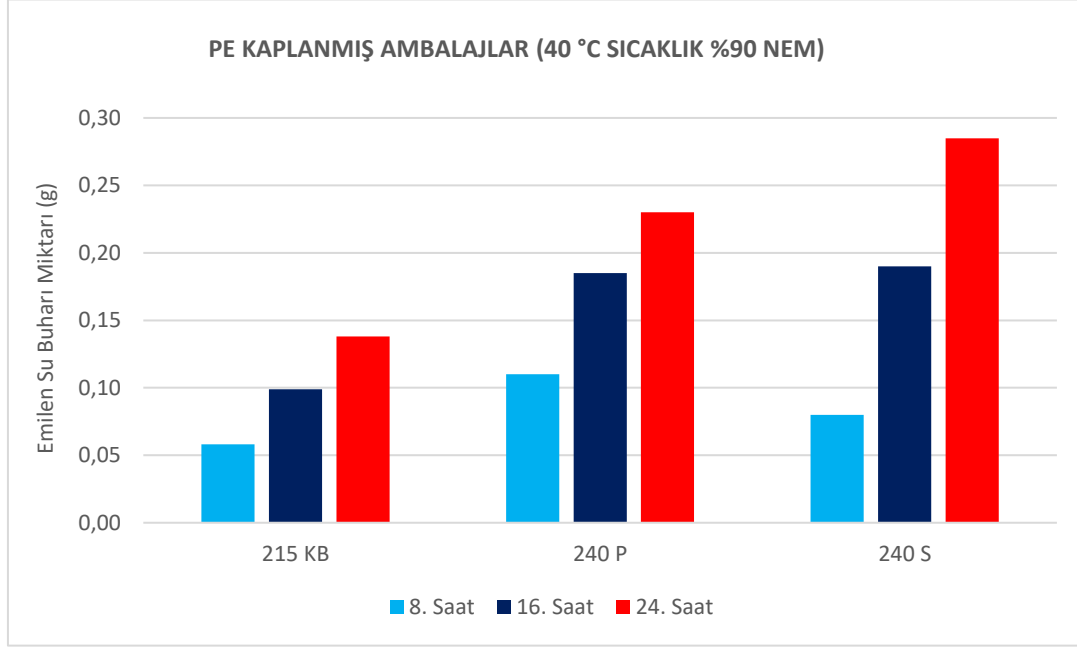
Fast food ambalajlarında kullanılan kâğıtların yüksek sıcaklığa sahip ve yüksek nemli iklim koşullarında su buharı geçirgenlikleri Şekil 5.28’ de verilmiştir.



Şekil 5.28. Fast food ambalaj numunelerinin 40°C sıcaklık ve %90 bağıl nem ortamında su buharı geçirgenliği

Şekil 5.28 incelendiğinde; ağartılmış ve ağartılmamış fast food ambalaj numunelerinin 24 saat sonunda birbirine çok yakın değerlerde su buharı geçirdiği görülmektedir. Buna rağmen ağartılmış kâğıtlar diğer iklim koşullarında olduğu gibi daha az su buharı geçirmiştir. Bu durum bu kâğıtların ağartma işlemlerinde kullanılan kimyasallar ve üretim koşulları doğrultusunda belli oranda değişen lif yapılarından kaynaklanmaktadır. Ağartılmış kâğıt numunesi ilk 8 saatte yaklaşık 2 g su buharı geçirirken 16. saatte bu kütle 3,7 g civarlarına çıkmış ve 24 saat sonunda yaklaşık 5,5 g civarında bir miktara ulaşmıştır. Ağartılmamış kâğıt ise ilk 8 saatte 2,15 g civarında, 16. saatte 3,82 g ve 24 saat sonunda 5,55 g su buharını ambalaj içerisine geçirmiştir. Herhangi bir ürün için bile çok yüksek olan bu geçirgenlik oranı bu kâğıdın yapısı hakkında bize önemli veriler aktarmaktadır. Bu kâğıtların bulundukları, saklandıkları şartların bile bu ambalaj ve kâğıt yapısında büyük bir değişime sebep olacağı açıktır.

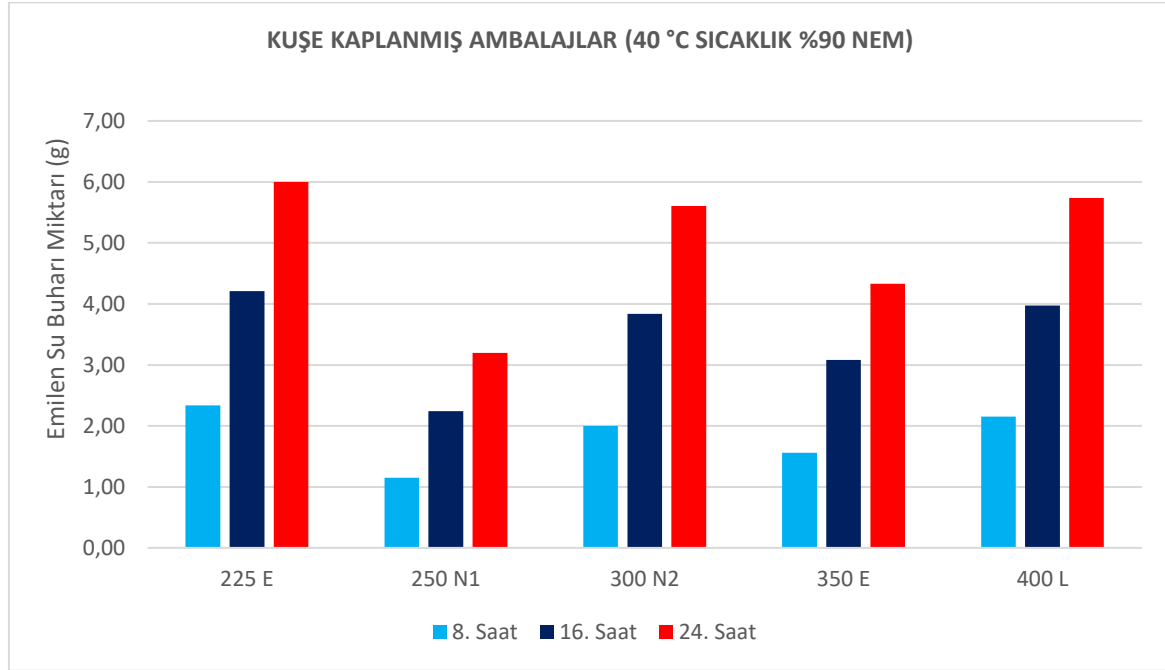
PE kaplanmış karton ambalaj numunelerinin sıcak ve nemli ortamlarda su buharı geçirgenlik performansları Şekil 5.29'da verilmiştir.



Şekil 5.29. PE kaplanmış ambalaj numunelerinin 40°C sıcaklık ve %90 bağıl nem ortamında su buharı geçirgenliği

Şekil 5.29 incelendiğinde; normal şartlar altında çok düşük su buharı geçirgenliğine sahip PE kaplı bu ambalaj numunelerinin de artan ısı ve nem durumu ile birlikte su buharı geçirgenliklerinin arttığı görülmektedir. Bu durum sıcaklıkla birlikte su buharının molekül yapısının değişmesi, moleküllerin daha hareketli bir hale gelmesi ile birlikte ambalaj kâğıdının yapısının bozulması ve/veya fiber bağlarının zayıflaması şeklinde açıklanabilir. Bu grupta 215 KB numunesi 24 saat sonunda yaklaşık 0,15 g ile en az su buharı geçiren numune olarak tespit edilmiştir. Daha sonra sırasıyla, 240 P ve 240 S numuneleri gelmektedir. Şekil 5.29'da 24 saat sonunda 0,28 g ile en fazla su buharını 240 S numunesinin geçirdiği görülmektedir. 240 S numunesi ilk 8 saatte 240 P numunesine oranla daha az su buharı geçirmesine rağmen 16. saatte her iki numunenin geçirdiği su buharı miktarı 0,19 g olarak eşitlenmiştir. 24. saatte 240 S numunesi 240 P numunesinin geçirdiği miktardan daha fazla su buharı geçirmiştir. 240 P ise S numunesinden farklı bir geçirgenlik göstererek 8. ve 16. saatlerdeki ölçümlerde orantılı bir şekilde artarken 24. saatte yapılan ölçümde 0,23 g civarında kalmıştır.

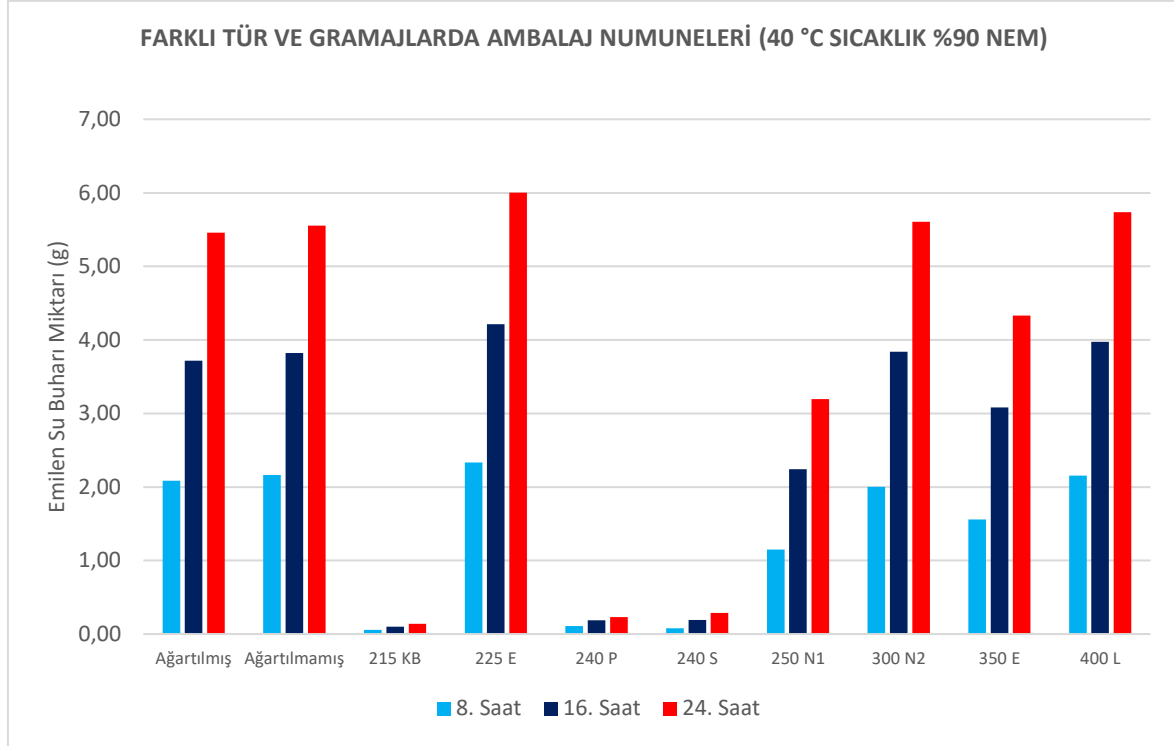
Kuşe kaplanmış kartonların sıcak ve nemli iklim koşullarında su buharı geçirgenlik davranışları Şekil 5.30'da verilmiştir.



Şekil 5.30. Kuşe kaplanmış ambalaj numunelerinin 40°C sıcaklık ve %90 bağıl nem ortamında su buharı geçirgenliği

Şekil 5.30 incelendiğinde; ağırlık olarak en fazla su buharının 24 saat sonunda yaklaşık 6 g ile ambalaj sektöründe patlamış mısır kutusu, promosyon, kâğıt mendil kutusu, küp şeker ambalajı gibi değişik amaçlarla kullanılan 225 E numunesi tarafından geçirildiği görülmektedir. Daha sonra kâğıt ve karton ambalaj sektöründe yaygın kullanılan (çikolata, küp şeker ambalajları vb.) 400 L ve 300 N2 numuneleri, 24. saat sonunda sırasıyla 5,75 g ve 5,60 g civarında bir su buharı geçirgenliği ile gelmektedir. Küp şeker ambalajı, döner, vb. ürünlerin ambalaj malzemesi olarak kullanılan bristol karton özelliğindeki 250 N1 24 saat sonunda 3,2 g ile en az su buharını geçiren ambalaj numunesi olarak ortaya çıkmıştır. Bu duruma lif yapısı ve kullanılan kuşe ve dolgu malzemeleri ile birlikte üretimde uygulanan işlemlerin türü ve yoğunluğu sebep olmaktadır.

Türkiye’de kâğıt ve karton ambalaj sektöründe kullanılan farklı tür ve gramajlardaki numunelerin sıcak ve nemli iklim koşullarında su buharı geçirgenlik performansları birlikte değerlendirilmek üzere Şekil 5.31’de verilmiştir.



Şekil 5.31. Farklı tür ve gramajlarda ambalaj numunelerin 40°C sıcaklık ve %90 bağıl nem ortamında su buharı geçirgenliği

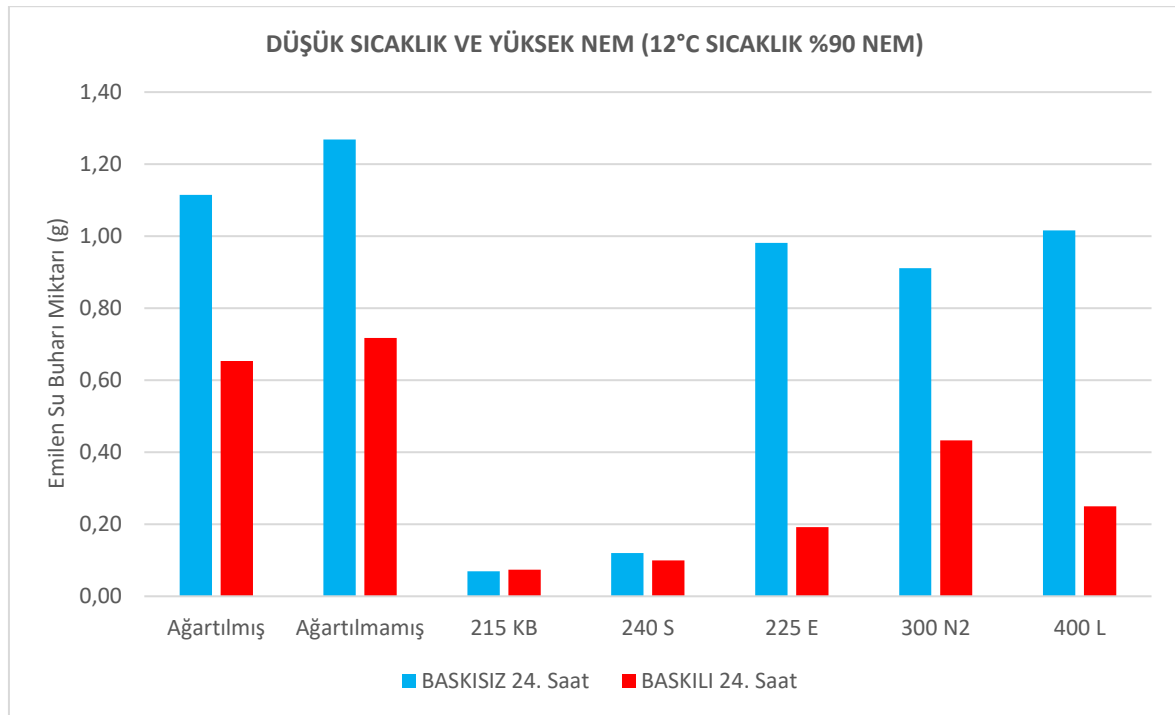
Şekil 5.31 incelendiğinde; kuşe kaplı 225 E, 400 L ve 300 N2 numunelerinin fast food ambalaj numuneleri olan ağartılmış ve ağartılmamış kâğıtlardan daha fazla su buharı geçirdiği görülmektedir. Bu durum çalışma süresince ilk defa görülmektedir. 225 E numunesi 24. saat sonunda sıcak ve nemli ortamda en fazla su buharı geçiren numune olarak tespit edilmiştir. Ortaya çıkan bu sonuç ağartılmış ve ağartılmamış kâğıt numunelerinin suya doyması ve belli bir noktadan sonra su buharı geçirmemesi ve/veya daha az geçirmesi ile mümkün görünmektedir. 24 saat sonunda 400 L numunesi 5,74 g, 300 N2 numunesi 5,61 g miktar ile en fazla su buharı geçiren ikinci ve üçüncü numuneler olarak tespit edilmiştir. Bu iki numuneyi ağartılmış ve ağartılmamış fast food ambalaj kâğıtları sırasıyla 5,46 g ve 5,55 g olarak takip etmektedir. 250 N1 numunesi 3,19 g ile 24. saat sonunda diğer kuşe kaplı kartonlara oranla en az su buharı geçiren numunedir. Bariyer özellikleri ve kaplamaları sayesinde çok az su buharı geçiren PE kaplı numunelerde 24. saat sonunda 0,14 g ile 0,28 g aralığında su buharı geçirgenliği tespit edilmiştir.

Küçük boyutlu bir test kabı ile yapılan testlerde bu oranda bir geçirgenlik elde edilmiştir. Ambalajın yüzeyi büyüdükçe geçirgenlik ve geçirilen su buharı miktarı artma eğiliminde olacaktır. Bu durum saklama koşulu olmaktan öte taşıma aşamasında bile olsa ambalaj içerisindeki ürünü fiziksel ve/veya kimyasal bozulmaya maruz bırakacaktır.

Baskısız ve baskılı numunelerin su buharı geçirgenliğinin karşılaştırılması

Kâğıt esaslı ambalajların baskısız olarak depolama, taşıma veya saklama koşullarında ne kadar su buharı emdiği-geçirdiği önceki bölümde incelenmiştir. Bu bölümde ise basılmış ve kullanım halinde olan bir ambalajın taşıma, depolama ve teşhir aşamasında su buharına karşı nasıl davranacağını görmek üzere hazırlanan numunelerin aynı senaryolarda baskısız ve baskılı bir biçimde test edilmesi sonucunda elde edilen veriler karşılaştırılarak tartışılacaktır. Ambalajlar magenta (kırmızı) ofset baskı mürekkebi kullanılarak zemin baskı basılmış ve densite değeri kırmızı rengi için numunelerden 1,4-1,8 aralığında ölçülmüştür. Bu numunelerin aynı şartlar ve saklama koşulları altında test edilmeleri sonucunda bir gün sonunda elde edilen değerler ile baskısız ve baskılı değerleri Şekil 5.32-Şekil 5.34'te verilmiştir.

Düşük sıcaklık ve yüksek nem iklim koşullarını sağlamak üzere belirlenen 12°C sıcaklık ve %90 bağıl nem koşullarında kâğıt ve karton ambalaj numunelerine baskısız ve baskılı olarak su buharı testi uygulanması sonucunda elde edilen veriler Şekil 5.32'de verilmiştir.



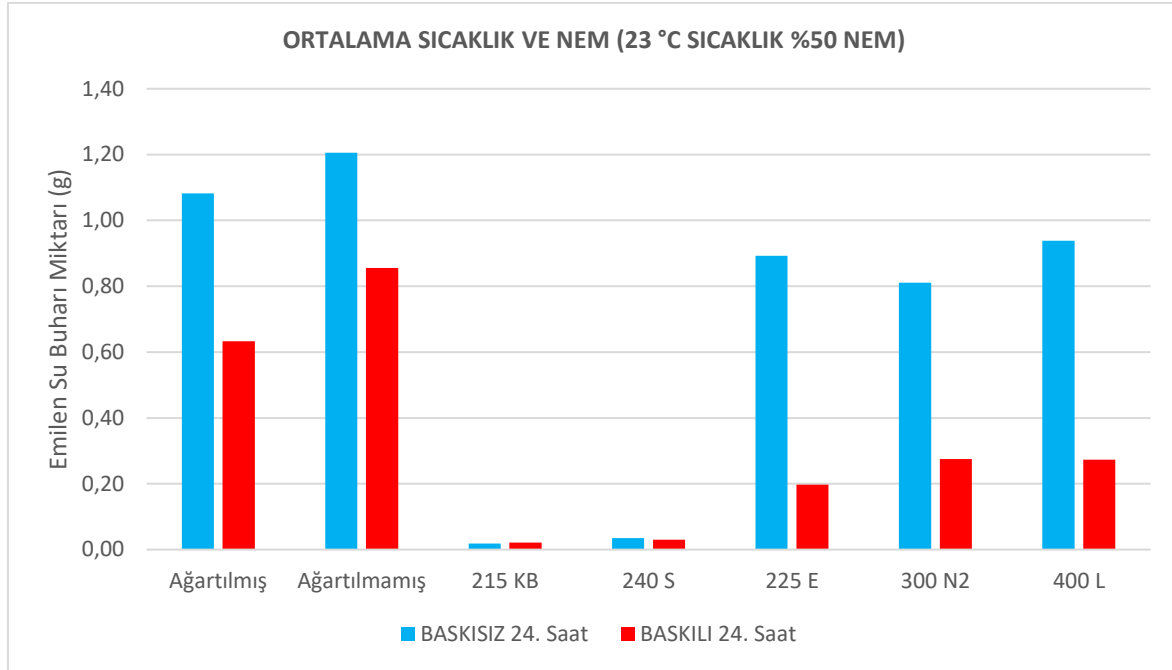
Şekil 5.32. 12°C sıcaklık ve %90 bağıl nem ortamında ambalaj numunelerinin su buharı geçirgenliği

Şekil 5.32 incelendiğinde, baskısız ve baskılı olarak her iki durumda da en fazla su buharını geçiren numuneler olarak; sırasıyla ağartılmamış ve ağartılmış ambalaj numuneleri

görülmektedir. Baskısız durumda yaklaşık 1,30 g civarında su buharı geçiren ağartılmamış kâğıt ambalaj numunesi baskılı iken 0,7 g civarında bir su buharı geçirmiştir. Ağartılmış kâğıt numunesi ise baskısızken 1,10 g civarında su buharı geçişine izin verirken baskılı durumda 0,65 g civarında bir geçişe izin vermiştir. Şekil 5.32’de kuşe kaplanmış karton ambalaj numunelerinin baskısız ve baskılı su buharı geçirgenlik davranışları incelendiğinde, baskısız durumda miktar olarak en fazla su buharını 400 L numunesinin 1,02 g ile geçirdiği görülmektedir. Daha sonra sırasıyla 225 E (0,98 g) ve 300 N2 (0,91 g) gelmektedir. Baskı işlemi uygulandıktan sonra aynı numunelerin su buharı geçirgenlik sıralaması 300 N2 (0,43 g), 400 L (0,25), 225 E (0,19 g) olarak değişmiştir. Bu değişimin sebebi olarak; uygulanan mürekkep film kalınlığı ve mürekkep yüzey enerjisi uyumu vb. gibi etkilerle mürekkebin kâğıdın yüzeyine iyice tutunması-yapışması ve su buharı geçirgenliğini azaltması görülmektedir.

Ağartılmamış ve ağartılmış kâğıtlardan sonra baskısız durumdayken en çok su buharı geçiren numuneler sırasıyla 400 L, 225 E, 300 N2, 240 S ve 215 KB olmuştur. Fakat baskıdan sonra bu sıralama değişerek 300 N2, 400 L, 225 E, 240 S ve 215 KB olmuştur. Baskısız iken 24 saat sonunda 0,9 g kadar su buharı geçiren 300 N2 baskılı haliyle yaklaşık 0,45 g civarında bir geçişe izin vermiştir. Bu miktar her iki yüzü kuşe kaplanmış olan 225 E ve 400 L numuneleri ile karşılaştırıldığında oldukça yüksek görünmektedir. Son olarak PE kaplı 240 S ve 215 KB numuneleri baskılı ve baskısız hallerinde su buharı geçirgenlikleri bakımından çok fazla bir değişim göstermemişlerdir. 240 S numunesi baskısız halde 0,12 g baskılı halde ise 0,1 g geçişe izin vermiştir. 215 KB numunesi ise baskısız ve baskılı hallerinde değişim göstermeyerek 0,07 g civarında bir su buharı geçişine izin vermiştir.

23°C sıcaklık ve %50 bağıl nem koşullarında kâğıt esaslı ambalaj numunelerinin baskısız ve baskılı olarak nasıl davrandığını ortaya koymak üzere uygulanan testler sonucunda elde edilen veriler Şekil 5.33’te görülmektedir.

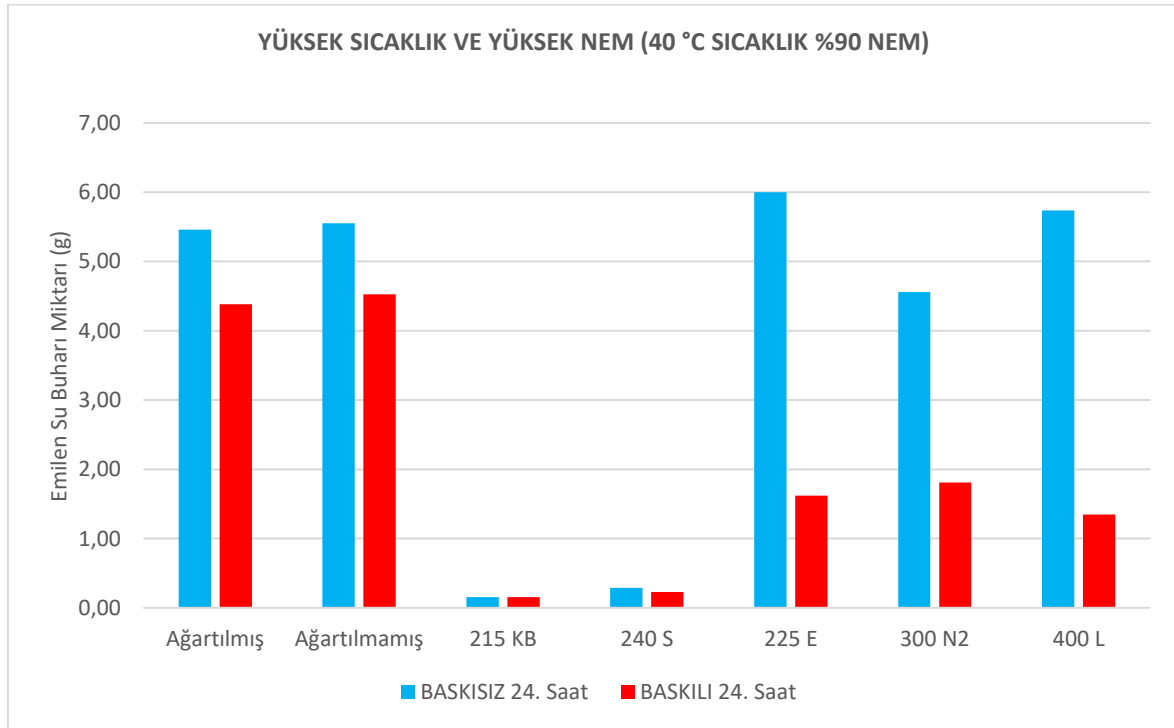


Şekil 5.33. 23°C sıcaklık ve %50 bağıl nem ortamında ambalaj numunelerinin su buharı geçirgenliği

Oda şartları veya ortalama-normal iklim şartları olarak kabul edilebilecek 23°C sıcaklık ve %50 bağıl nem koşullarında numunelerin su buharı geçirgenlik davranışı, ambalaj olarak performansları bakımından önem göstermektedir. Çünkü çoğunlukla ambalaj olarak muhatap oldukları şartlar bunlar olacaktır. Şekil 5.33 incelediğinde; bariyer özelliği çok düşük olan fast food ambalaj kâğıdı olarak kullanılan ağartılmamış ve ağartılmış numuneler baskılı ve baskısız olarak en fazla geçişe izin veren numuneler olarak tespit edilmiştir. Daha sonra 400 L numunesi baskısız halde iken miktar olarak en fazla su buharını geçiren malzemedir. 225 E ve 300 N2 nem geçirgenlik sıralamasında baskısız halde 400 L'den sonra gelen numuneler olmuştur. PE kaplı olan ve karton bardak üretiminde kullanılan 215 KB numunesi ise en az su buharı geçiren ambalaj numunesi olarak görülmektedir. 300 N2 numunesi baskısız iken 400 L numunesinden daha az su buharı geçirmesine rağmen baskılı iken aynı miktarda su buharı geçirmiştir. Bu durum baskı yüzeyi kuşe kaplı olan malzemelerden olan 400 L numunesinin yüzey dokusunun baskı sonrasında mürekkeple uyum içerisinde ayrı bariyer katmanı gibi kapandığı fakat 300 N2 numunesinde durumun bu kadar başarılı olmadığını göstermektedir. Aynı mürekkep bariyer katmanının en başarılı olduğu numune olarak 225 E numunesi görülmektedir. Baskı öncesindeki su buharı geçirgenliği durumu baskı sonrasında büyük oranda düşmüştür. PE kaplı numunelerden 240 S numunesi baskısız halde 0,04 g su buharı geçirirken baskılı halde 0,03 g civarında bir su

buharı geçişine izin vermiştir. 215 KB numunesi baskısız ve baskılı numunelerinde 0,02 g bir su buharı geçirgenlik performansı göstermiştir.

Kâğıt ve karton ambalaj numunelerinin yüksek sıcaklık ve nem koşullarındaki davranışlarını tespit etmek üzere 40°C sıcaklık ve %90 bağıl nem ortamında baskısız ve baskılı olarak muhafaza edildiğinde elde edilen su buharı geçirgenlik performanslarına dair bulgular Şekil 5.34'te verilmiştir.



Şekil 5.34. 40°C sıcaklık ve %90 bağıl nem ortamında ambalaj numunelerinin su buharı geçirgenliği

Şekil 5.34 incelendiğinde; örnekler içerisinde şaşırtıcı bir şekilde miktar olarak en fazla su buharı geçiren numune yüzeyi kuşe kaplı bir numune olarak görülmektedir. Bu durum çalışma süresince yaşanan bir ilk olarak ortaya çıkmıştır. 225 E numunesi baskısız durumda 24. saat sonunda en fazla su buharını geçiren numune olmuştur. Onu sırasıyla 400 L, ağartılmamış, ağartılmış, 300 N2, 240 S ve 215 KB numuneleri takip etmektedir. Ağartılmamış ve ağartılmış ambalaj numuneleri sıcak ve nemli ortamlarda 24. saat sonunda baskısız halde yaklaşık 5-6 g arasında su buharı geçirirken, baskılı halde ise 4-5 g aralığında bir su buharı geçişine izin vermişlerdir. Kuşe kaplı olan numunelerden 225 E ve 400 L numuneleri baskısızken en fazla su buharını geçiren numuneler olmalarına rağmen baskıdan

sonra 300 N2 numunesine göre daha güçlü bir bariyer özelliği göstermişlerdir. 300 N2 numunesi baskısız haliyle bu koşullarda günlük olarak ortalama 4,5 g su buharı geçişine izin verirken baskılı halinde ise 1,8 g civarında su buharını ambalaj içine geçirmiştir. Bu oran baskılı bir ambalaj için çok yüksektir. 225 E numunesi baskısızken yaklaşık olarak 6 g civarında bir su buharı geçişine izin verirken baskılı haliyle 24 saat sonunda 1,6 g su buharı geçişine izin vermiştir. Aynı sınıfta kabul edilen 400 L numunesi ise baskısız olarak 5,75 g, baskılı olarak ise 1,35 g su buharı geçirerek 225 E'ye göre daha iyi bir bariyer performansı göstermiştir. Kuşe kaplı karton ambalaj numuneleri baskı işleminden sonra yaklaşık %60 (300 N2) ile %80 (400 L) oranında daha az su buharı geçirmişlerdir. Fast food ambalaj sınıfında kullanılan ağartılmış ve ağartılmamış kâğıt ambalaj numuneleri baskı sonrasında yaklaşık %20 oranında daha az su buharı geçirmiştir. 240 S ve 215 KB numuneleri PE kaplı olmaları sebebiyle en az su buharını geçiren numuneler olmuştur. 240 S numunesi baskısız halde 0,29 g su buharı geçirirken baskılı halde 0,23 g su buharı geçişine izin vermiştir. 215 KB numunesi baskısız ve baskılı hallerinde 0,15-0,16 g su buharı geçirmiştir. 240 S ve 215 KB numuneleri PE kaplı olarak kullanılmalarına rağmen bu iklim koşullarında 24 saat sonunda yaklaşık 0,2-0,3 g bir su buharı alışverişine izin vermişlerdir. Testlerin 63,5 mm çapında bir ambalaj numunesi için (küçük sayılabilecek bir yüzey alanında) uygulandığı düşünülürse bu su buharı geçirgenlik oranları ürün kimyasını bozacak düzeyde yüksek olarak gözükmemektedir.

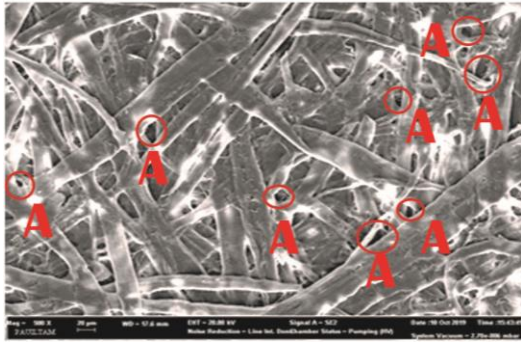
Ambalaj numunelerinin su buharı geçirgenlikleri konusunda genel bir değerlendirme yapmak üzere Şekil 5.32-Şekil 5.34'teki bulgular değerlendirildiğinde, bir ambalaj kâğıdının saklama ve depolama koşullarının ambalaj ve ürün kalitesi bakımından ne kadar önemli olduğu bir kez daha ortaya çıkmıştır. Testler için belirlenen farklı iklim koşullarında kullanılan ambalaj malzemelerinin ortalama temas yüzeyleri çok küçük olmasına rağmen su buharı alışverişi 24 saat olarak bile yüksek boyutlardadır. Seçilen numunelerin şeker, çikolata, patlamış mısır, sakız, fast food ambalajı gibi gıda esaslı ürünlerle birebir teması olduğu da göz önünde bulundurulursa bu ürünlerin raf ömrüne nasıl doğrudan etki ettikleri bir kez daha net bir şekilde anlaşılacaktır. En fazla geçişin yaşandığı sıcak ve nemli ortamlar ambalaj ve ürünlerin raf ömrü ve kalitesi bakımından en büyük problemlerin yaşanacağı senaryolar olarak belirlenmiştir. En az geçiş ortalama iklim koşulları olarak kabul edilen şartlarda yaşanmıştır. Ortalama sıcaklık ve nem olarak belirlenen senaryo ile düşük sıcaklık ve yüksek nem iklim koşullarının verileri birbirine yakın çıkmıştır. Bu sonuçlar su buharı alışverişinde ortamdaki nemden çok sıcaklığın etkili olduğunu ortaya koymaktadır. Artan

sıcaklık ile birlikte su buharı ambalaj içerisine daha fazla geçiş sağlamaktadır. Nemli ortamlarda ürünlerin daha sağlıklı koşullarda saklanabilmesi için sıcaklığın mutlaka dengelenmesi ve kontrol altında tutulması ihtiyacı net olarak görülmektedir. Saatlik değişimler bile ürün kimyasına zarar verebilecek niteliktedir. Alınacak önlemler ambalaj ve içerisinde saklanan ürünlerin bozulması sonucunda yaşanacak ekonomik kayıpların büyük oranda önüne geçecektir.

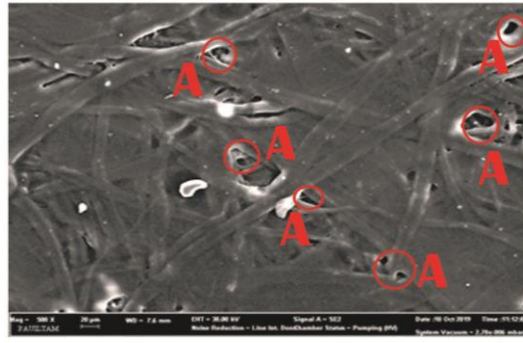
5.1.3. Ambalaj örneklerinin SEM görüntülerinin incelenmesi

Çalışmada kullanılan ambalaj örneklerinin gramajları ve türleri dışında yüzey özelliklerinin de kaliteye etkilerinin ortaya konması amaçlandığından numunelerin baskısız ve baskılı olarak SEM resimleri çekilmiştir. Çalışmada kullanılan kâğıt ve karton ambalaj örneklerinin baskısız ve baskılı olarak alınan SEM görüntüleri Resim 5.1-Resim 5.10’da verilmiştir.

FF1 ağartılmış kâğıt numunesinin baskısız ve baskılı olarak yüzeylerinden alınan SEM görüntüleri Resim 5.1’de görülmektedir.



500 X- Baskısız



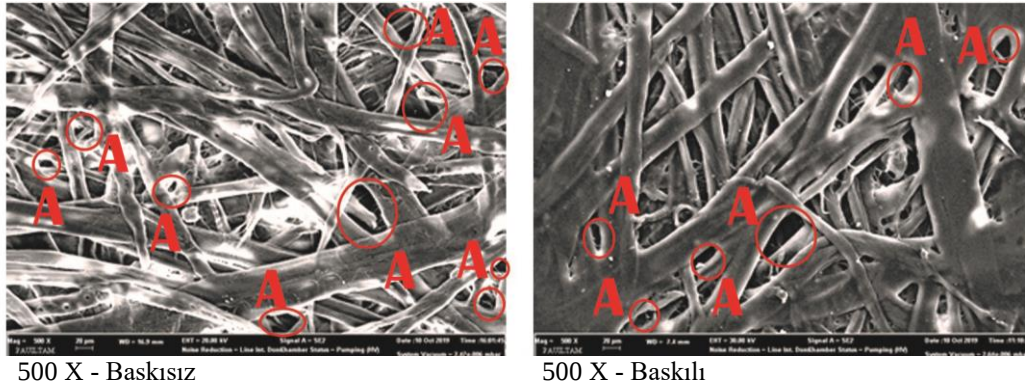
500 X- Baskılı

Resim 5.1. FF1 ağartılmış ambalaj numunesinin baskısız ve baskılı SEM görüntüleri

Ağartılmış olarak kullanılan fast food ambalaj kâğıtlarının Resim 5.1’de verilen SEM fotoğrafları incelendiğinde, lifli yapıları izlenmekte, bu kâğıtların yüzey yapılarının gözenekli olması ve yüzeyde herhangi bir bariyer olmaması nedeniyle çok geçirgen olduğu açık bir şekilde görülmektedir. Baskı işleminden sonra Resim 5.1’de verilen baskılı görüntülerde ise mürekkebin belli oranda da olsa lifler arasındaki "A" harfi ile gösterilen boşlukları doldurduğu, kâğıt yapısına etki ettiği ve kısmen bir bariyer vazifesi gördüğü görülmektedir. Bu kâğıtlarda elde edilen mürekkep film tabakası ağartılmamış kâğıtlara

oranla daha net ve belirgindir. Bu numunelerde baskıdan sonra mürekkep bir kaplama tabakası gibi görülmektedir.

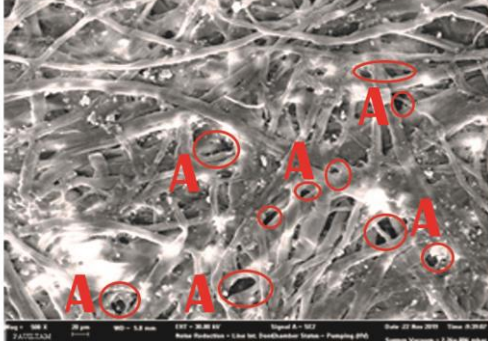
Ağartılmamış kâğıt numunesinin baskısız ve baskılı olarak yüzeylerinden alınan SEM görüntüleri Resim 5.2’de görülmektedir.



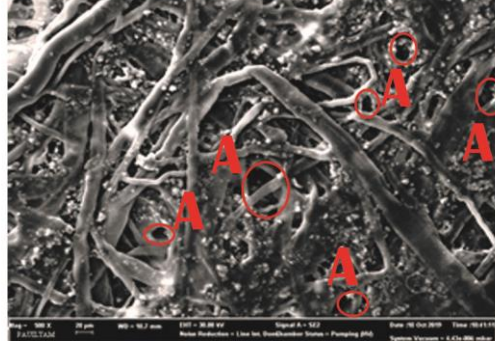
Resim 5.2. FF2 ağartılmamış ambalaj numunesinin baskısız ve baskılı SEM fotoğrafları

Resim 5.2’de ağartılmamış kâğıt numunesinin baskısız hali incelendiğinde kâğıdı oluşturan lifli yapı açıkça görülmektedir. Liflerin çoğunun, makine içerisinde suyun akış yönü olmasından dolayı, kâğıdın su yönü denilen belli bir yönü izlediği bu yöne dik yönde ise daha küçük ve zayıf lifli yapıların bulunduğu görülmektedir. Kâğıt yapısını açıkça gösteren Resim 5.2’de görülen çekimler incelendiğinde kâğıt numunesinin yüzeyinin herhangi bir kaplama uygulanmadığı durumlarda "A" harfi ile gösterilen bölümlerde gözenekli ve geçirgen olduğu görülmektedir. Bu gözeneklerin yapısı, mürekkep emme miktarı, mürekkep geçirgenliği, su buharı geçirgenliği ve baskı gibi ürün kalitesini değiştirecek durumları etkilemektedir. Kâğıdın bir lif ağı ve lif bağlarından oluştuğu görülmektedir. Ağartılmamış kâğıtların baskılı hali Resim 5.2’de incelendiğinde ise baskı işleminden sonra liflerin yüzeyinin mürekkeple kaplandığı ve bir mürekkep film tabakası oluştuğu görülmektedir. Ayrıca mürekkep kâğıt yüzeyindeki "A" harfi ile gösterilen boşluklara girerek doldurmaktadır. Bu durum bu kâğıtların geçirgenliğini azaltmakta ve mekanik özelliklere etkilemektedir. Mürekkep, ağartılmış kâğıda oranla bu kâğıdın gözeneklerine iyice girmesi sebebiyle daha ince bir film tabakası oluşmuştur. Kâğıt yüzeyinin gözenekleri mürekkep penetrasyonunu etkilemektedir [208]. Kâğıtlar liflerin çoğunluğunun izlediği su yönünde daha fazla uzama ve kopma direnci göstermiştir. Baskı işlemleri, mürekkep film kalınlığı ve mürekkep penetrasyonu bu özellikleri olumlu veya olumsuz olarak etkilemiştir.

Arka yüzeyi PE kaplanarak karton bardak üretiminde kullanılan 215 KB numunesinin baskısız ve baskılı olarak yüzeylerinden alınan SEM görüntüleri Resim 5.3'te görülmektedir.



500 X - Baskısız

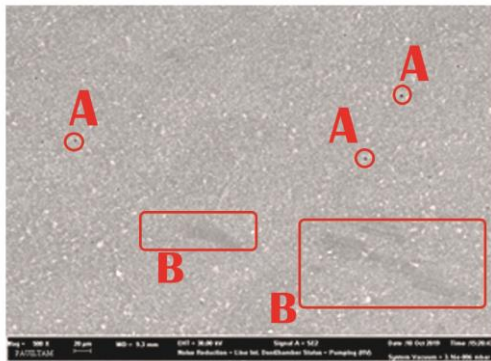


500 X - Baskılı

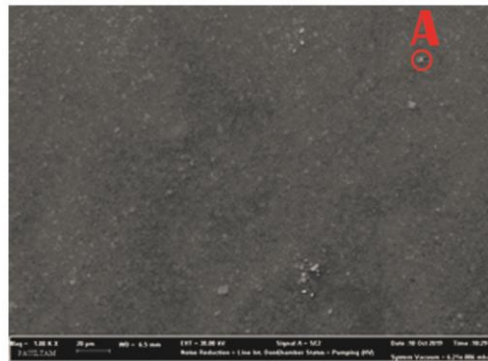
Resim 5.3. 215 KB ambalaj numunesinin baskısız ve baskılı SEM görüntüleri

Resim 5.3'te görülen baskısız fotoğraf incelendiğinde, bu numunenin yüzeyinde baskı kalitesini arttıracak biçimde bir kaplamanın olmadığı görülmektedir. Lifler arasında "A" harfi ile gösterilen boşluklar ve bazı bölümlerde dolgu maddesi ve yüzey kaplama amacıyla kullanılan pigmentlerin oluşturduğu beyaz noktalar veya kümeler halinde karton üretiminde dolgu maddesi olarak kullanılan kalsiyum görülmektedir. Resim 5.3'te görülen baskılı bölümde ise bu boşlukların belli oranlarda mürekkep ile dolduğu ve yüzeyin kaplandığı görülmektedir.

Kuşe kaplanarak baskıda yüksek kalite elde etmek üzere üretilen kullanılan 225 E numunesinin SEM görüntüleri Resim 5.4'de görülmektedir.



500 X - Baskısız

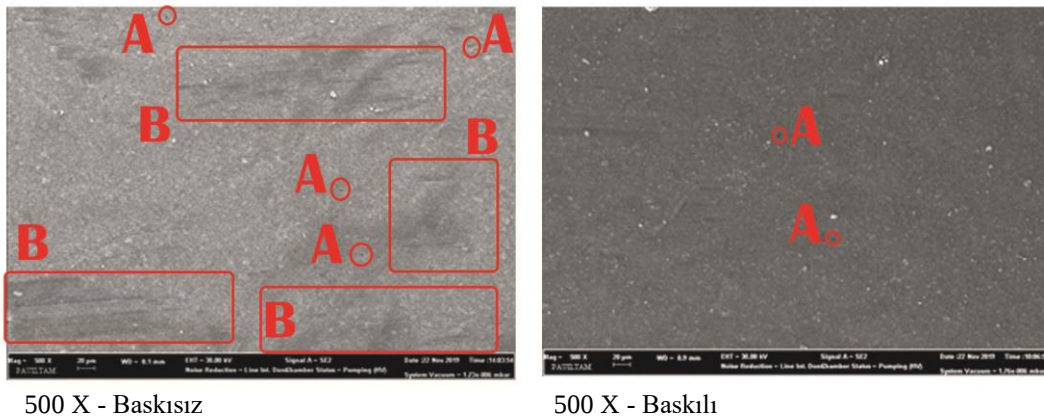


500 X - Baskılı

Resim 5.4. 225 E ambalaj numunesinin baskısız ve baskılı SEM görüntüleri

Resim 5.4'te verilen baskısız bölüm incelendiğinde numunenin genel olarak düz bir yüzeye sahip olduğu görülmektedir. Yer yer "B" harfi ile gösterilen bölümlerde dış etkiler veya kartonun kendisinden kaynaklanan aşınmış bozuk yüzey yapısı ve "A" harfi ile gösterilen küçük boşluklar görülmektedir. Bu durum numune yüzeyinde hala geçirgen bir yapı olduğunu göstermektedir. Resim 5.4'te baskılı fotoğraf incelendiğinde ise baskısız numune yüzeyinde görülen küçük boşlukların bir bölümünün mürekkep filmi ile kapatıldığı görülmektedir. Bu mürekkep filmi, bir kaplama işlemi ve belli oranda bariyer olarak görülebilir. Bu bariyerin etkisi kâğıt/karton yüzey yapısı, mürekkep film kalınlığına ve mürekkep içeriğine bağlı olacaktır.

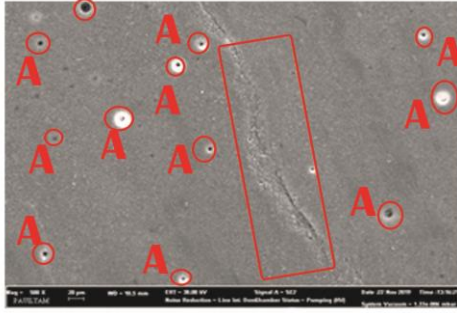
Ön yüzeyi kuşe, arka yüzeyi PE kaplanarak karton ambalajın zayıf bariyer özelliklerini güçlendirmek üzere üretilmiş olan 240 P numunesinin SEM görüntüleri Resim 5.5'te görülmektedir.



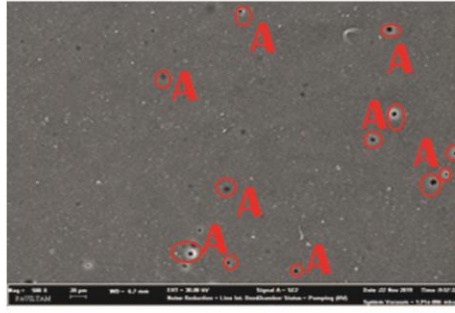
Resim 5.5. 240 P ambalaj numunesinin baskısız ve baskılı SEM görüntüleri

Resim 5.5'te baskısız fotoğraf incelendiğinde kuşe kaplanmış olan numune yüzeyinde "A" harfi ile gösterilen küçük boşluklar ve "B" harfi ile gösterilen bozuk satırlar görülmektedir. Bu bozuk bölümler karton üretildikten sonra dış etkilerle oluşabileceği gibi üretimden kaynaklanan bir durum da olabilir. Baskıdan sonra karton yüzeyinin mürekkep filmi ile kaplandığı görülmektedir. Baskıdan önce görülen küçük boşluklar baskıdan sonra çok belirgin bir şekilde görülememektedir.

Ön yüzeyi kuşe arka yüzeyi PE kaplanmış bir diğer karton ambalaj örneği olan 240 S numunesinin SEM görüntüleri Resim 5.6'da görülmektedir.



500 X - Baskısız

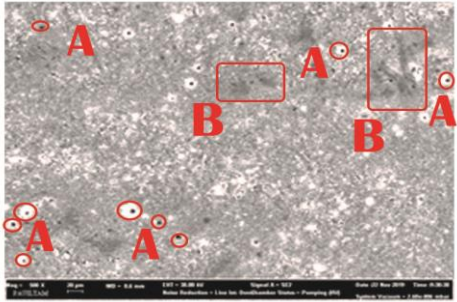


500 X - Baskılı

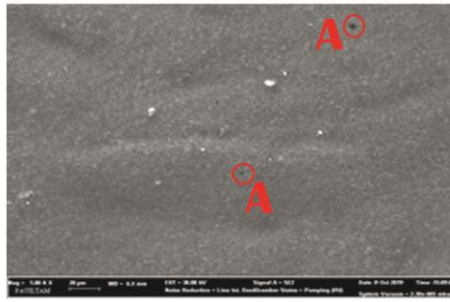
Resim 5.6. 240 S ambalaj numunesinin baskısız ve baskılı SEM görüntüleri

Resim 5.6’da baskısız fotoğraf incelendiğinde 240 S ambalaj numunesinin yüzeyinin kuşe ile kaplandığı halde "A" harfi ile gösterilen küçük boşluklar halinde yapılar ve karton yüzeyinde "B" harfi ile gösterilen ince uzun bir kırık izi görülmektedir. Bu kırık bölümün üretimden sonra nem durumu, taşıma ve katlanma sebebiyle oluştuğu varsayılmaktadır. Resim 5.6’da baskılı fotoğraf incelendiğinde baskıdan önce kuşe yüzeyinde görülen küçük boşlukların baskıdan sonra da belirgin olarak karton yüzeyinde olduğu görülmektedir. Bu durum baskı işleminin bu numune için istenen özellikte bir film kaplaması oluşturmadığının göstergesidir.

Ön ve arka yüzeyi kuşe kaplanmış olan 250 N1 numunesinin SEM görüntüleri Resim 5.7’de görülmektedir.



500 X - Baskısız



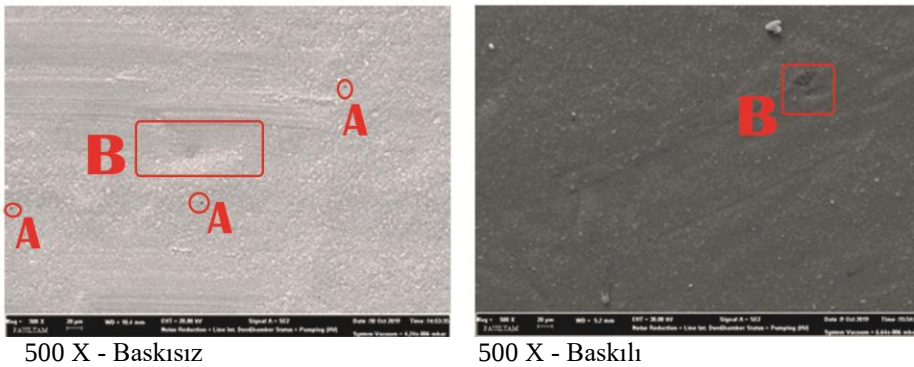
500 X - Baskılı

Resim 5.7. 250 N1 ambalaj numunesinin baskısız ve baskılı SEM görüntüleri

Resim 5.7’de görülen baskısız fotoğraf incelendiğinde; gözenekli bir yapı, "A" harfi ile gösterilen boşluklar ve "B" harfi ile gösterilen bozuk satırlar içeren bir yüzey yapısı görülmektedir. Baskı işleminden sonra yüzeyde bulunan boşlukların büyük oranda mürekkep tarafından doldurularak kapandığı söylenebilir. Baskıdan sonra daha az geçirgen bir yüzey elde edilmiştir.

Resim 5.9’da verilen baskısız fotoğraf incelendiğinde numune yüzeyinde "B" harfi ile gösterilen bozuk bir bölge açıkça görülmektedir. Bu satıh üretimden sonra taşıma veya depolama aşamalarında meydana gelmiş olabilir. Yine karton numune yüzeyinde elipsler içerisinde "A" harfi ile gösterilen küçük boşluk ve gözenekler görülmektedir. Resim 5.9’da baskıdan sonra elde edilen baskılı fotoğraf görüntüsünde mürekkep film tabakasının karton yüzeyini kapladığı fakat baskılı bölümde işaretlenen elipslerde "A" harfi ile gösterilen boşlukları büyük ölçüde kapatamadığı görülmektedir. Bu durum numunenin nem ve oksijen bariyer özelliğini doğrudan etkileyecektir.

Son olarak Türkiye’de üretilen ve yaygın bir şekilde kullanılan, ön yüzeyi iyi perdahlanmış ve yüksek katlanma direnci olan, ön yüzü kuşe kaplanmış ve parlatılmış olup arka yüzeyi de kuşe kaplanmış gri renkli olan 400 L numunesinin SEM fotoğrafları Resim 5.10’da görülmektedir.



Resim 5.10. 400 L ambalaj numunesinin baskısız ve baskılı SEM görüntüleri

Resim 5.10’da görülen 400 L numunesinin kuşe kaplanmış yüzeyi çok fazla boşluk içermemektedir. Kuşe kaplama işlemi uygulanmış olan numune yüzeyinde bu işleminden kaldığı düşünülen "B" harfi ile gösterilen alanda izler görülmektedir. Ayrıca bozuk ve elipslerle işaretlenen alanlarda "A" harfi ile gösterilen boşluklar içeren bazı yüzeyler de görülmektedir. Resim 5.10’da görülen baskıdan sonra elde edilen fotoğraf yüzeyi incelendiğinde mürekkep film tabakasının bütün numune yüzeyini iyi bir şekilde kapladığı görülmektedir. Herhangi bir boşluk veya gözenek görülmemektedir.

SEM görüntüleri ile ilgili genel bir değerlendirme yapılacak olursa, Resim 5.1-Resim 5.10 arasında verilen görüntülerde gözenekli ve geçirgen yüzeylere sahip olan kâğıt/kartonların

baskı işleminden sonra bu gözeneklerinin belli oranda azaldığı izlenmektedir. Bu durum kâğıt ve kartonların üretilirken kullanılan kuşe dolgu maddeleri ve kuşeleme yöntemleri ile doğrudan ilişkilidir. Üretim sonunda elde edilen kâğıt/karton yüzeyi mürekkep kabulü ve sıvılarla numunenin ilişkisini büyük ölçüde belirlemektedir. Kâğıdın yüzey yapısının; mürekkep kabulü, nokta şişmesi, renk ve kalite üzerinde büyük etkisi olduğu görülmektedir [209]. Kâğıt/karton yüzeyinin yapısı, kullanılan mürekkebin içeriği doğrultusunda sonradan oluşacak baskı mürekkep filmi katmanı farklı derecelerde bariyer özelliğini etkilemektedir. Mürekkep baskı yüzeyini tamamen kapladığında daha güçlü bir bariyer özelliği gösterme eğilimindedir.

5.2. Sağlık Testleri

5.2.1. Yapısal kaynaklı ağır metal analizi

Bu bölümde çalışmanın sağlık başlığı altında ele alınan test gruplarından biri olan kâğıt ve karton ambalaj numunelerinin yapısal kaynaklı ağır metal içeriği analiz sonuçları tartışılmıştır.

Elde edilen sonuçların yönetmelikler ve literatürde yapılan bazı çalışmalar ile karşılaştırılabilmesi için farklı kaynaklardan alınan ağır metal içeriği ve migrasyon limit değerleri Çizelge 5.7’de verilmiştir.

Çizelge 5.7. Ağır metallerin limit değerleri [210, 211]

	<i>Yapısal Kaynaklı Limit (Yönetmelik)</i>	<i>Migrasyon Limit (Yönetmelik)</i>
Kurşun	3 mg/kg (CoE) 20 mg/kg (Türk Gıda Kodeksi)	0,002 mg/dm ² CoE Resolution AP (2002)) Haftalık alım sınırı 0,025 mg (JECFA-FAO/WHO)
Cıva	0,3 mg/kg (89/109/EEC, EC 1935/2004)	0,002 mg/dm ² (CoE Resolution AP (2002))
Kadmiyum	0,5 mg/kg (89/109/EEC, EC 1935/2004)	0,003 mg/dm ² CoE Resolution AP (2002)) 0.007 mg/kg (JECFA-FAO/WHO)
Çinko	25 mg/kg günlük alım (EFSA-2006)	5 mg/kg günlük alım (CoE 2013)
Krom	0,3 mg/kg günlük alım (EFSA 2014)	0,250 mg/kg vücut ağırlığı günlük alım (CoE 2013)
Nikel	0,012 mg/kg * vücut ağırlığı (WHO-2011)	0,7 mg/kg günlük alım limit (WHO- CoE 2013) (0,012*60 kg)
Alüminyum	5 mg/kg (CoE -2013)	7 mg/kg haftalık alım sınırı (JECFA-FAO/WHO)

Ayrıca AB 94/62/EC direktifinde ambalaj içerisinde toksik ağır metallerin toplam miktarının 100 mg geçmemesi gerektiği belirtilmiştir [212]. Kâğıt ve karton ambalaj numunelerinin yapılarından kaynaklanan zehirli olabilecek nitelikteki ağır metal testlerinden elde edilen sonuçlar Çizelge 5.8’de verilmiştir.

Çizelge 5.8. Kâğıt ve karton ambalaj numunelerinin yapısal kaynaklı ağır metal miktarı (mg/kg)

NUMUNE TÜRÜ- ADI			Pb	Hg	Cd	Zn	Cr	Ni	Al
Kâğıt	1	Ağartılmış	1,074	Yok	0,111	16,34	4,862	1,891	212,825
	2	Ağartılmamış	0,426	Yok	0,099	25,103	1,216	0,511	50,079
PE Kaplı Karton	3	215 KB	0,193	Yok	0,023	10,966	3,41	1,524	45,118
	4	240 P	0,593	6,766	0,015	5,258	1,118	0,345	151,557
	5	240 S	0,677	Yok	0,029	8,004	3,182	1,104	597,97
Kuşe Karton	6	225 E	3,284	0,435	0,083	31,419	5,388	1,927	4131,277
	7	250 N1	0,432	0,247	0,025	11,198	14,641	3,405	227,219
	8	300 N2	2,059	Yok	0,088	43,742	4,854	1,657	1553,191
	9	350 E	3,165	Yok	0,127	27,28	7,97	2,289	2257,658
	10	400 L	2,319	1,093	0,071	23,226	4,265	1,402	1585,447

Yapısal kaynaklı kurşun (Pb) derişimi

Çizelge 5.8’de fast food ambalajı olarak kullanılan ambalaj numuneleri incelendiğinde ağartılmış kâğıtlarda kurşun konsantrasyonu 1,07 mg/kg olarak görülmekteyken ağartılmamış kâğıt ambalaj örneğinde 0,42 mg/kg olarak görülmüştür. Bu durumda ağartılmış ve ağartılmamış fast food ambalajları arasında yaklaşık olarak 2,5 katı bir fark olduğu söylenebilir. PE kaplı kartonların kurşun konsantrasyonu incelendiğinde 0,19 ile 0,67 mg/kg arasında değiştiği görülmektedir. Bu değerler CoE 94/62 (European Parliament Council 2015) tarafından belirlenen 3 mg/kg sınırının çok altındadır. Son olarak kuşe kaplanmış karton ambalaj örnekleri incelendiğinde en yüksek kurşun derişiminin bu ambalaj grubunda ortaya çıktığı görülmektedir. 0,43 ile 3,28 mg/kg arasında farklı değerler elde edilmiştir. Bu 5 ambalaj numunesinden 250 N1 0,43 mg/kg ile düşük, 300 N2 2,05 mg/kg, 400 L 2,31 mg/kg ile orta seviyede ve 350 E 3,16 mg/kg, 225 E ise 3,28 mg/kg ile limitin üstünde görülmüştür. En yüksek kurşun derişimine geri dönüştürülmüş ambalaj numunelerinde rastlanmıştır. Kurşun derişimi yüksek çıkan numunelerin Çizelge 5.1’de verilen CIE W değerleri incelendiğinde yüksek oldukları görülmektedir. Kuşe kaplama ve boyar pigment maddeler ile elde edilen yüksek beyazlık ve parlaklık değerleriyle birlikte geri dönüşümden gelen ham maddelerin kurşun ağır metale sebep olduğu düşünülmektedir [213]. Kâğıt ve karton ambalajların yüksek kül miktarları bu görüşü desteklemektedir.

Yapısal kaynaklı cıva (Hg) derişimi

Çizelge 5.8’de görölen kâğıt ve karton ambalaj numunelerinin cıva derişimi 0 ile 6,76 mg/kg arasında değişmektedir. Bu dağılım ambalaj grupları içerisinde incelendiğinde; fast food numunelerinde ve PE kaplamalı karton ambalajlarda 215 KB ve 240 S de Hg’ye rastlanmazken 240 P numunesinde 6,76 mg/kg civarında Hg derişimi görölmektedir. Bu miktar testlerde görölen en yüksek cıva içeriğidir. Karton ambalaj numuneleri incelendiğinde ise; 225 E de 0,43 mg/kg, 250 N1 numunesinde 0,24 mg/kg ve son olarak 400 L numunesinde 1,09 mg/kg Hg konsantrasyonuna rastlanmıştır. 300 N2 ve 350 E numunelerinde Hg derişimi görölmemiştir. Kâğıt ve karton ambalaj yapısında bulunabilecek en yüksek Hg miktarı 0,3 mg/kg olarak belirlenmiştir. Genel bir değerlendirme yapıldığında testlerde kullanılan 10 adet numuneden; 6 adet kâğıt ve karton numunesinde (FF1, FF2, 215 KB, 240 S, 300 N2 ve 350 E) Hg içeriğine rastlanmazken, 1 adet numunede (250 N1) Hg 0,3 mg/kg limiti altında tespit edilmiş, 3 adet numunede (240 P, 225 E, 400 L) ise Hg limiti aşılmıştır. Yüksek Hg miktarının kâğıt ve karton ambalajlarda yüzey enerjisinin yükseltilmesi amacıyla uygulanan işlemlerden kaynaklanmış olabileceği düşünölmektedir [214].

Yapısal kaynaklı kadmiyum (Cd) derişimi

Çizelge 5.8’de verilen kâğıt esaslı ambalajların yapılarından kaynaklı kadmiyum içerikleri incelendiğinde burada elde edilen değerlerin 0,015 mg/kg ile 0,127 mg/kg arasında değişim gösterdiği görölmektedir. Numuneler gruplar halinde incelendiğinde düşük gramajlı kâğıt ambalajlarda ağartılmış kâğıt 0,111 mg/kg iken ağartılmamış kâğıt ambalaj numunesinde kadmiyum konsantrasyonu 0,099 mg/kg olarak görölmektedir. PE kaplı karton ambalaj numunelerinde en düşük Cd içeriği 0,015 mg/kg ile 240 P numunesinde görölürken, daha sonra sırasıyla 0,023 mg/kg ile 215 KB ve 0,029 mg/kg içerik ile 240 S numunesi gelmektedir. Karton ambalaj numunelerinde Cd konsantrasyonu 0,025 mg/kg ile 0,127 mg/kg arasında değişim göstermektedir. Bu grupta en düşük oran olan 0,025 mg/kg içeriği 250 N1 numunesinde elde edilirken en yüksek içerik 0,127 mg/kg ile 350 E numunesinde elde edilmiştir. Bu oranın 350 E numunesinde yüksek çıkmasının sebebi olarak bu numunenin büyük oranda geri dönüştürölmüş ham maddeden üretilmesinden kaynaklandığı düşünölmektedir. Kadmiyum metali daha çok mürekkep içeriklerinden kaynaklanabilmektedir. Özellikle yüksek parlaklık istenen sarı ve kırmızı renklerde kullanılan pigmentlerde bu durum gözlenmektedir. Bu pigment grubuna alternatif pigmentler de mevcuttur [201]. Bu sebeple geri dönüştürölmüş kâğıt içeriklerinde geri

dönüşüm işleminde kullanılan mürekkep içeriklerine bağlı olarak kadmiyum oranı yüksek olabilmektedir. Genel bir değerlendirme yapılacak olursa çalışmada kullanılan Çizelge 5.8’de verilen kâğıt ve karton ambalaj numuneleri 0,5 mg/kg olan [215] yapısal kaynaklı kadmiyum konsantrasyon limitini aşmamıştır.

Yapısal kaynaklı çinko (Zn) derişimi

Çinko elementi güzel sanatlar alanında beyazlığın arttırılması, açık ve canlı renkler ve metalik renklerin elde edilmesinde ve kâğıdın dolgu işlemlerinde çinko oksit ve çinko sülfat gibi değişik özelliklerde [216] kullanılmaktadır. Çizelge 5.8’de verilen kâğıt ve karton ambalaj numunelerinin yapılarından kaynaklanan çinko konsantrasyonları incelendiğinde bu değerler 5,38 mg/kg ile 43,74 mg/kg arasında değişim göstermektedir. En düşük değerler PE kaplı karton ambalaj numunelerinde 5,25 mg/kg ile 10,96 mg/kg arasında elde edilmiştir. Daha sonra düşük gramajlı kâğıtlarda ağartılmış numune 16,34 mg/kg ve ağartılmamış numune 25,10 mg/kg olarak görülmektedir. Son olarak çoğunlukla en yüksek değerlerin elde edildiği kuşe kaplanmış karton ambalaj numunelerine bakıldığında bu değerlerin 250 N1 numunesinden elde edilen 11,19 mg/kg ile 300 N2 numunesinden elde edilen 43,74 mg/kg arasında değiştiği görülmektedir. Yüksek L^* ve W^* değerleri beyaz ve parlak bir renge ulaşmak üzere kullanılan pigmentler yardımıyla elde edilmektedir. Bu doğrultuda kuşe kaplı kartonların yüksek parlaklıkta ve beyazlıkta olmasını sağlamak üzere kullanılan pigment ve dolgu maddelerinin yapısal kaynaklı çinko miktarını etkilediği düşünülmektedir. EPA 2012 yönetmeliğine göre maksimum çinko limit olan 50 mg/kg aşılmamasına rağmen bazı numunelerde bu limite oldukça yaklaşıldığı görülmektedir.

Yapısal kaynaklı krom (Cr) derişimi

Çizelge 5.8 incelendiğinde kâğıt ve karton ambalajlarda yapılan testlerde yapısal kaynaklı Cr konsantrasyonu 1,11 mg/kg ile 14,64 mg/kg arasında değişim göstermektedir. Farklı ambalaj grupları yapısal kaynaklı Cr konsantrasyonu bakımından teker teker incelendiğinde; fast food ambalajlarında FF1 numunesi 4,86 mg/kg ve FF2 ağartılmamış numunesi 1,21 mg/kg olarak, PE kaplı kartonlarda en düşük miktarı içeren 240 P 1,11 mg/kg, 240 S numunesi 3,18 mg/kg ve 215 KB numunesi 3,41 mg/kg olarak ölçülmüştür. Son grup olarak kuşe karton ambalaj numuneleri incelendiğinde bu grubun en düşük içeriğe sahip numune olan 400 L 4,26 mg/kg ile bütün numuneler içerisinde de en yüksek değer olan 250 N1 14,64 mg/kg arasında değiştiği

görülmektedir. Gıda ile temas edecek ürünlerde özellikle Cr VI kullanımı önerilmez. Krom ağır metalinin birincil fiber kullanılan kâğıt ve kartonlarda görülmesi düşük bir ihtimal olarak belirtilmiştir [217]. Genel bir değerlendirme yapıldığında sonuçlar literatürdeki çalışmalara benzer olup [218] 250 N1 numunesinde daha yüksek bir değer elde edilmiştir. 250 N1 numunesinde çok katlı biçimde uygulanan kuşe kaplama işleminde daha fazla Cr metalinin ambalaj numunesine karıştığı düşünülmektedir.

Yapısal kaynaklı nikel (Ni) derişimi

Çizelge 5.8’de görülen; kâğıt, PE kaplı karton ve kuşe karton numune gruplarında bulunan yapısal kaynaklı Ni derişimi sırasıyla 0,51-1,89 mg/kg, 0,34-1,52 mg/kg ve 1,40-3,40 mg/kg arasında değişmektedir. En yüksek değerler kuşe kaplı karton ambalaj numunelerinden elde edilmiştir. Bu durumun temel nedeni olarak bu grupta geri dönüştürülmüş kuşe karton numunelerinin bulunması görülmektedir. Nikel içeriği en yüksek çıkan karton ambalaj numunelerinin geri dönüştürülmüş ve mürekkepten tam olarak arındırılmamış ikincil liflerden elde edildiği görülmektedir. Geri dönüştürülmüş ham madde olarak kullanılarak numunelerde ortaya çıkan yüksek Ni konsantrasyonunun üretimde kullanılan ham maddelere daha önce uygulanan yeşil mürekkepten kaynaklanabileceği düşünülmektedir [219]. Günlük nikel alımı limiti WHO (1996)’ya göre 0,1-0,3 mg arasında olarak kabul edilmiştir [220]. Bu değerlere yakın sonuçlar içeren ambalaj numuneleri sağlık konusunda risk içermeyen grupta kabul edilmiştir. Fakat elde edilen sonuçlar bu değerlerden daha yüksek olarak ortaya çıkmıştır. Literatür incelendiğinde ise, elde edilen bu değerlerin daha önce yapılan çalışmalara oranla düşük kaldığı görülmektedir [151].

Yapısal kaynaklı alüminyum (Al) derişimi

Al bileşikleri olan; alüminyum sülfat, alüminyum klorid hidroksit, alüminyum format, alüminyum nitrat ve sodyum aliminat gibi bileşikler kâğıt/karton üretim sürecinde yüzey özelliklerini geliştirmek üzere çöktirici ve stabilizatör görevi görürler [221]. Bu sebeple özellikle yüzey özellikleri geliştirilmiş olan kuşe kaplı numunelerde Al derişimine rastlanmaktadır. Çizelge 5.8 incelendiğinde fast food ambalajlarında Al derişimi; FF1 ağartılmış kâğıt ambalaj numunesinde 212,82 mg/kg ve FF2 ağartılmamış kâğıt ambalaj numunesinde 50,07 mg/kg olarak ölçülmüştür. PE kaplanmış karton ambalaj numunelerinde Al derişimi, 45,11 mg/kg ile 597,97 mg/kg arasında elde edilmiştir. Bu grupta en düşük değer 45,11 mg/kg ile 215 KB

numunesinden ölçülmüştür. Ön yüzeyi kaplamasız arka yüzeyi PE kaplı olan bu numunede Al derişiminin düşük çıkması, bu metalin kuşe uygulamalarından kaynaklandığı görüşünü desteklemektedir. Kuşe karton ambalaj numuneleri Al derişimi bakımından incelendiğinde değerlerin 227,21 mg/kg ile 4131,27 mg/kg arasında değiştiği görülmektedir. Çoğunlukla geri dönüştürülmüş ham maddeden elde edilen bu numunelerde oldukça yüksek Al konsantrasyonuna rastlanmıştır. Bu durumun, geri dönüştürülmüş kartonlardan temizlenemeyen mürekkep ve yüzey özelliklerini geliştirme amacıyla tekraren kullanılan alüminyum bileşiklerden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Yapısal kaynaklı ağır metal analizleri hakkında genel bir değerlendirme yapılacak olursa; geri dönüştürülmüş ambalajlar ağır metal içerikleri bakımından en riskli grup olarak öne çıkmaktadır. Bu grupta üretilen ve yaygın olarak kullanılan numunelerin gıda ambalajlarında kullanımı ve gıda ile teması devam etmektedir. Çalışmada analizi yapılan 7 metalin bazı ambalaj numunelerinde limitleri aştığı, bazılarında ise limitler dâhilinde çıktığı görülmüştür. Fakat günlük beslenmede ambalajlı ürünlerin birden fazla kullanıldığı göz önünde bulundurulduğunda bu miktarlar bir araya gelerek risk oluşturmaya devam etmektedir.

5.2.2. Ağır metal migrasyonu

Bu bölümde kullanılan ambalaj numunelerinin baskılı hallerinin gıda ile temasından kaynaklanan ağır metal migrasyonu test sonuçları incelenmiştir. Çalışmada kullanılan kâğıt karton ambalaj numunelerinden elde edilen ağır metal migrasyonu değerleri Çizelge 5.9. da verilmiştir.

Çizelge 5.9. Ağır metal migrasyonu test sonuçları (mg/kg)

AMBALAJ TÜRÜ ve NUMUNE ADI				Pb	Hg	Cd	Zn	Cr	Ni	Al
Kâğıt	1	Ağartılmış	FF1	0,009	0,003	0,001	0,218	0,239	0,007	0,720
	2	Ağartılmamış	FF2	0,008	Yok	0,002	0,290	0,246	0,005	0,858
PE Kaplı Karton	3	Karton Bardak	215 KB	0,010	Yok	0,001	0,421	0,186	0,020	0,560
	4	Sakız Ambalajı	240 P	0,007	Yok	0,001	0,127	0,183	0,015	0,530
	5	Şeker Ambalajı	240 S	0,007	Yok	0,001	1,354	0,197	0,014	6,296
Kuşe Karton	6	Patlamış Mısır Ambalajı	225 E	0,027	Yok	0,002	0,645	0,199	0,024	8,699
	7	Döner Ambalajı	250 N1	0,005	Yok	0,001	0,057	0,177	0,004	0,462
	8	Çikolata İç Ambalajı	300 N2	0,027	Yok	0,002	1,218	0,211	0,036	11,837
	9	Kâğıt Mendil Ambalajı	350 E	0,028	Yok	0,002	0,703	0,130	0,027	7,701
	10	Çikolata Dış Ambalajı	400 L	0,017	Yok	0,001	0,414	0,182	0,020	9,477

Migrasyon kaynaklı kurşun (Pb) derişimi

Çizelge 5.9’da verilen Pb derişimi incelendiğinde, ağırtılmış kâğıt numunesinde 0,009 mg/kg ve ağırtılmamış kâğıt numunesinde ise 0,008 mg/kg olarak görölmektedir. PE kaplı karton ambalaj numunelerinde Pb konsantrasyonu 215 KB için 0,010 mg/kg, 240 P için 0,007 mg/kg ve 240 S için 0,007 mg/kg olarak ölçölmüştür. Kuşe kaplı karton ambalaj numuneleri ise ilk iki gruba oranla daha yüksek değerlerin göröldüğü numuneler olmuştur. Bu numunelerde migrasyon değerleri 0,005 mg/kg ile 0,028 mg/kg arasında değişim göstermektedir. FAO/WHO’ya göre tolere edilebilir haftalık Pb alım miktarı birim vücut ağırlığı (kg) başına 0,025 mg (Ağırlık kg*0,025) olarak belirlenmiştir [222,223]. Bu grupta migrasyon kaynaklı Pb derişim değerleri düşük ve bu kapsamda uluslararası örgütler tarafından belirlenen limitler içinde ölçölmüştür.

Migrasyon kaynaklı Hg derişimi

Çizelge 5.9’da göröldüğü üzere düşük gramajlı fast food ambalajları olan FF1 ağırtılmış fast food numunelerinde 0,003 mg/kg Hg migrasyonu saptanırken, FF2 ağırtılmamış numunede gıda ile temastan kaynaklı Hg içeriğine rastlanmamıştır. Çizelge 5.9 incelendiğinde PE kaplı karton ambalaj numunelerinde Hg’ye rastlanmamıştır. Kuşe kaplanmış karton ambalajlarda da Hg migrasyonu tespit edilmemiştir.

Migrasyon kaynaklı Cd derişimi

Çizelge 5.9 da göröldüğü üzere fast food ambalajları olarak kullanılan kâğıt ambalajlarda gıda ile temastan kaynaklı Cd miktarı ağırtılmış numune için 0,001 mg/kg ve ağırtılmamış numune için 0,002 mg/kg olarak saptanmıştır. Çizelge 5.9 incelendiğinde PE kaplı karton ambalaj numunelerinde gıda teması kaynaklı Cd migrasyonu 0,001 mg/kg olarak görölmektedir. Kuşe karton ambalajda ise 0,001 mg/kg ile 0,002 mg/kg arasında değişen değerler elde edilmiştir. Cd ile yönetmelik ve düzenlemeler incelendiğinde; CoE AP(89), Cd içeren renklendiricilerin gıda ile temas eden ürünlerde kullanımı tavsiye edilmemektedir. AB Komisyonu 1935/2004 ve 2023/2006 direktifleri doğrultusunda üretim yapılması ve CoE (1992)’ye göre gıda ile temastan kaynaklı Cd migrasyonu 0,005 mg/kg’ı aşmamalıdır [224]. Ambalaj numunelerinin Cd migrasyon değerlerine bakıldığında bütün değerlerin limitler dâhilinde olduğu ve limitleri aşmadığı görölmektedir.

Migrasyon kaynaklı Zn derişimi

Çizelge 5.9’da Zn migrasyonu değerleri incelendiğinde değerlerin 0,057 mg/kg ile 1,354 mg/kg olduğu görülmektedir. Bu değerler literatürdeki araştırma ve bulgularla karşılaştırıldığında düşük kalmaktadır [151,201,223]. WHO (1996) insan beslenmesinde ve sağlığında eser elementler araştırmasında Zn için günlük üst limiti 45 mg olarak belirtilmiştir [224].

Migrasyon kaynaklı Cr derişimi

Çizelge 5.9’da Cr değerleri incelendiğinde, 0,130 mg/kg ile 0,246 mg/kg arasında değiştiği görülmektedir. En yüksek değerlere düşük gramajlı olmalarına rağmen fast food k ğit ambalajlarında rastlanmıştır. WHO (1996)’nun değerlendirmesine göre günlük Cr alımı 50 ile 200 mg arasında değişmektedir [225]. Çalışma için yapılan testlerde Cr migrasyon değerleri CoE (2015) değerlerinin altında kalmıştır.

Migrasyon kaynaklı Ni derişimi

Çizelge 5.9’da verilen gıda ile temas kaynaklı Ni migrasyonları incelendiğinde genel olarak düşük değerler saptandığı görülmektedir. K ğit ambalaj örneklerinde 0,005 mg/kg ve 0,007 mg/kg değerleri elde edilmiştir. PE kaplı karton ambalaj örneklerinde k ğit ambalajlara göre nispeten daha yüksek değerler olan 0,014 mg/kg ile 0,020 mg/kg arasında değerler görülmektedir. Kuşe kaplı karton ambalaj örneklerinde ise nikel migrasyonu olarak saptanan en düşük değer olan 0,004 mg/kg ile 0,036 mg/kg arasında değerlere ulaşılmıştır. Günlük nikel alım miktarı WHO (1996)’e göre 0,3 mg (100-300  g) olarak belirtilmiştir [220]. Bu doğrultuda elde edilen değerler günlük alım limitlerinin altında kalmıştır. Literatürde nikel ile ilgili çalışmalarda daha yüksek değerler görülmektedir [219,226].

Migrasyon kaynaklı Al derişimi

Çizelge 5.9’da gıda ile temastan kaynaklı migrasyon  izelgesinde Al değerleri incelendiğinde, düşük gramajlı k ğit ambalajlarda FF1 0,720 mg/kg (ağartılmış) ve FF2 0,858 mg/kg (ağartılmamış) değerleri görülmektedir. Çizelge 5.9’da görülen PE kaplı karton ambalajlarda elde edilen değerler 0,530 mg/kg ile 6,296 mg/kg arasında değişmektedir. Kuşe

karton ambalajlarda ise bu değerlerin 0,462 mg/kg ile 11,837 mg/kg aralığında olduğu görülmektedir. CoE (92)2 yönetmeliğinde Al limiti olarak 60 mg/kg belirlenmiştir [224]. Bu doğrultuda numunelerin Al migrasyonu testleri sonucunda elde edilen değerler günlük alım limitlerinin altında olarak saptanmıştır.

Migrasyon test sonuçları hakkında genel bir durum değerlendirmesi yapıldığında; numunelerin çoğunda elde edilen sonuçların, uluslararası kuruluşlar tarafından belirlenen limitler içerisinde olduğu tespit edilmiştir. Fakat bir insanın günlük olarak birçok defa farklı ambalajlar kullanarak beslendiği düşünüldüğünde ve bu değerler bir araya geldiğinde insan sağlığı açısından mevcut risk devam etmektedir. Uluslararası kurum ve kuruluşlar tarafından belirlenen migrasyon değerlerinin farklılık göstermesi de bu alandaki bir diğer önemli problemidir.

5.2.3. Hijyen analizi

Bu bölümde çalışmada kullanılan ürünlerin üretim ve depolama koşullarının sağlık bakımından değerlendirilmesi amacıyla; kâğıt ve karton ambalaj numunelerinin kullanıma hazır hallerinden elde edilen hijyen test sonuçları incelenmiştir.

Kâğıt ve karton ambalajlar üretim koşullarının su ve belli bir ortam sıcaklığı içermesi bakımından kontrol altında tutulmaması halinde bakteri oluşumuna elverişli ürünlerdir. Buna ek olarak bu ürünlerin üretildikten sonra da uygun koşullarda saklanmaması takip ve kontrolünün yapılmaması gıda ambalajı olarak kullanılan bu ürünlerde halk sağlığını riske atacak mikroorganizmaların oluşmasına neden olacaktır.

Hijyen testi için ayrı ayrı hazırlanan bütün ambalaj numuneler için dilüsyonlar hazırlanmış ve ISO EN 4833-1 ve maya küf sayımı için kullanılan ISO EN 21527-1 ve ISO 21527-2 standartları dâhilinde belirlenen iklim koşullarında ve sürelerle bekletilmiştir. Günlük olarak numunelerde değişim olup olmadığı gözlenmiştir. Numunelerin standartlarda belirtildiği şekilde günlük olarak takip edildikleri 5 gün sonunda hiçbir numunede aerobik bakteri oluşumuna rastlanmamıştır.

Numunelerin ISO EN 21527-1 ve ISO 21527-2 standartlarla belirlenen iklim koşullarında tutulduğu maya ve küf sayımı testleri standartlarda belirttiği üzere en az 5 gün boyunca

Çizelge 5.15. Kül miktarı ile yapısal kaynaklı ağır metal kantil regresyon analizi sonuçları

Özellik	Ağır Metal	Katsayı	St.Hata	t	p	[%95 Güven Aralığı]	
Kül Miktarı	Pb	7,530059	2,075944	3,63	0,068	-1,402006	16,46213
	Hg	-3,839369	0,4954523	-7,75	0,016	-5,971128	-170761
	Cd	-72,66417	29,6411	-2,45	0,134	-200,1995	54,87119
	Zn	-0,4144984	0,0855723	-4,84	0,040	-0,782686	-0,046310
	Cr	2,599682	0,6816887	3,81	0,062	-0,333388	5,532751
	Ni	-17,51258	3,351512	-5,23	0,035	-31,93297	-3,09219
	Al	0,0002406	0,0015392	0,16	0,890	-0,006381	0,0068632
	_Sabit	28,70676	2,99325	9,59	0,011	15,82785	41,58568
R ² =0,6875							

Çizelge 5.16. Parlaklık özelliği ile yapısal kaynaklı ağır metal kantil regresyon analizi sonuçları

Özellik	Ağır Metal	Katsayı	St.Hata	t	p	[%95 Güven Aralığı]	
Parlaklık	Pb	20,74101	4,620428	4,49	0,046	0,8609165	40,62111
	Hg	6,537305	1,102728	5,93	0,027	1,79265	11,28196
	Cd	-345,389	65,97218	-5,24	0,035	-629,2444	-61,53357
	Zn	0,167341	0,1904583	0,88	0,472	-0,652135	0,9868172
	Cr	-12,90674	1,517234	-8,51	0,014	-19,43487	-6,378608
	Ni	72,69523	7,459458	9,75	0,010	40,59977	104,7907
	Al	-0,0153032	0,0034258	-4,47	0,047	-0,030043	-0,0005633
	_Sabit	25,41078	6,662076	3,81	0,062	-3,253818	54,0753
R ² =0,6541							

Yapısal kaynaklı ağır metal derişimleri ile kâğıt/karton özelliklerine ilişkin regresyon analizi sonuçları incelendiğinde Zn düzeyi katsayısı CIE L, CIE a, CIE b, CIE W, Sarılık ve Parlaklık özellikleri açısından istatistiksel olarak anlamlı bulunamamıştır ($p>0,05$). Bu nedenle kâğıt/karton içeriğindeki Zn düzeyinin kâğıt/karton özelliklerinden kül miktarı dışındaki diğer özelliklerin karakterize edilmesinde etkili olmadığı %95 güvenilirlikle belirlenmiştir. Zn miktarı ile kül miktarı birbiri ile ilişkilidir ve numune içerisinde Zn arttıkça kül miktarı artmaktadır.

Pb, Cd, Cr ve Al düzeyi katsayıları ise kül miktarı açısından istatistiksel olarak önemli bulunamamıştır ($p>0,05$). Bu ağır metallerin, kâğıt/karton özelliklerinden kül miktarının açıklanmasında etkili olmadığı, diğer bir ifade ile kül miktarını açıklamada önemli olmadığı %95 güvenilirlikle belirlenmiştir.

Regresyon analizi sonucunda ayrıca parlaklık özelliğine ilişkin regresyon analizinde sabit katsayı istatistiksel olarak önemli bulunamamıştır ($p=0,062>0,05$). Yapısal kaynaklı ağır metal derişimleri ile kâğıt/karton özellikleri arasındaki ilişkinin regresyon modelleri, analiz sonucunda önemsiz bulunan ağır metaller modelden çıkarılarak yazılır.

Regresyon modelleri, değişkenler arasındaki ilişkiler hakkında pek çok bilgi barındırmaktadır. Ağır metal düzeylerinin katsayılarına ilişkin işaretler ($\pm$), kâğıdın içerdiği ağır metal miktarının kâğıt/karton özelliğini hangi yönde etkilediğini, katsayılar ise ağır metallerdeki bir birimlik (mg) değişimin kâğıt/karton özelliğini hangi miktarda değiştirdiğini ifade etmektedir.

CIE L* özelliğinin kantil regresyon modeli Eşitlik 5.1' de verilmiştir.

$$CIE L = 72,308 + 7,351Pb + 2,167Hg - 123,462Cd - 4,844Cr + 27,169Ni - 0,005Al \quad (5.1)$$

Eşitlik 5.1 incelendiğinde; Pb, Hg, Zn ve Ni metal düzeyleri arttığında CIE L* özelliği değeri artmakta; Cd, Cr ve Al düzeyleri arttığında ise CIE L* özelliği değeri azalmaktadır. Diğer ağır metal miktarları sabit kalmak koşuluyla Pb, Hg, ve Ni miktarları ayrı ayrı 1 mg arttırıldığında CIE L* değeri ortalama olarak sırasıyla 7,351 br, 2,167 br ve 27,169 br artmaktadır. Aynı şekilde Cd, Cr ve Al miktarları 1 mg arttırıldığında CIE L* değeri ortalama olarak sırasıyla 123,462 br, 4,844 br ve 0,005 br azalmaktadır.

CIE a* özelliğinin kantil regresyon modeli Eşitlik 5.2'de görülmektedir.

$$CIE a = 5,489 - 1,493Pb - 0,259Hg + 23,589Cd + 1,071Cr - 5,872Ni + 0,001Al \quad (5.2)$$

Eşitlik 5.2 incelendiğinde; Cd, Cr ve Al metal düzeyleri arttığında CIE a* özelliği değeri artmakta; Pb, Hg ve Ni metal değerleri arttığında CIE a* özelliği değeri azalmaktadır. Diğer ağır metal miktarları sabit kalmak koşuluyla Cd, Cr ve Al miktarları 1 mg arttırıldığında CIE a* özelliği değeri sırasıyla ortalama 23,589 br, 1,070 br ve 0,0009 br artmaktadır. Aynı şekilde Pb, Hg, Ni metal değerleri 1 mg arttırıldığında CIE a* değeri ortalama olarak sırasıyla 1,493 br, 0,259 br ve 5,872 br azalmaktadır. CIE a* özelliğindeki değişimin açıklanmasında en fazla katkı yapan ağır metal Cd olarak belirlenmiştir.

CIE b* özelliğinin kantil regresyon modeli Eşitlik 5.3'te görülmektedir.

$$CIE\ b = 27,742 - 9,492Pb - 3,339Hg + 153,606Cd + 5,377Cr - 30,786Ni + 0,006Al \quad (5.3)$$

Eşitlik 5.3 incelendiğinde; CIE b* özelliği Cd, Cr ve Al metal düzeyleri arttığında artmakta iken; Pb, Hg ve Ni metal düzeyleri arttığında azalmaktadır. Bu durumda diğer ağır metal miktarları sabit kalmak şartıyla Cd, Cr ve Al miktarları 1 mg arttığında CIE b* özelliği değeri sırasıyla ortalama 153,606 br, 5,377 br ve 0,006 br artmaktadır. Buna karşın Pb, Hg ve Ni metalleri sırasıyla 1 mg arttırıldığında CIE b* özelliği değeri ortalama olarak sırasıyla 9,492 br, 3,339 br ve 5,872 br azalmaktadır.

CIE W* özelliğinin kantil regresyon modeli Eşitlik 5.4'te verilmiştir.

$$CIE\ W = -116,942 + 66,744Pb + 23,115Hg - 1087,074Cd - 40,290Cr + 229,902Ni - 0,485Al \quad (5.4)$$

Eşitlik 5.4 incelendiğinde; Pb, Hg ve Ni metal düzeyleri arttığında CIE W özelliği artarken; Cd, Cr ve Al metal değerleri arttığında CIE W özelliği azalmaktadır. Diğer ağır metal miktarları sabit kalmak koşuluyla Pb, Hg ve Ni metal miktarları 1 mg arttırıldığında CIE W özelliği değeri ortalama olarak sırasıyla 66,744 br, 23,115 br ve 229,902 br artmaktadır. Buna karşın Cd, Cr ve al metal değerleri 1 mg arttırıldığında ortalama olarak sırasıyla 1087,074 br, 40,290 br ve 0,048 br azalmaktadır.

Sarılık özelliğinin kantil regresyon modeli Eşitlik 5.5'te verilmiştir.

$$Sarılık = 46,941 + 14,166Pb + 3,684Hg - 241,765Cd - 9,117Cr + 50,583Ni - 0,010Al \quad (5.5)$$

Eşitlik 5.5 incelendiğinde; Pb, Hg, Ni metal düzeyleri arttığında Sarılık özelliği artarken; Cd, Cr ve Al metal miktarları artarken Sarılık özelliği azalmaktadır. Bu durumda diğer ağır metal miktarları sabit kalmak koşuluyla Pb, Hg, ve Ni metal miktarları 1 mg arttırıldığında Sarılık özelliği değeri sırasıyla ortalama 14,166 br, 3,684 br ve 50,583 br artacaktır. Buna karşın Cd, Cr ve Ni metal miktarları 1 mg arttırıldığında ortalama olarak sırasıyla 241,765 br, 9,118 br ve 0,010 br oranında azalacaktır.

Kül miktarı özelliğinin kantil regresyon modeli Eşitlik 5.6'da görülmektedir ;

$$Kül\ miktarı = 28,706 - 3,839Hg - 72,664Zn - 17,512Ni \quad (5.6)$$

Eşitlik 5.6 incelendiğinde; Hg, Zn ve Ni metal düzeyleri arttığında Kül miktarı azalmaktadır. Bu durumda diğer metal düzeyleri sabit kalmak koşuluyla Hg, Zn ve Ni miktarları 1 mg arttırıldığında Kül miktarı sırasıyla ortalama 3,839 br, 72,664 br ve 17,512 br azalmaktadır. Parlaklık özelliğinin kantil regresyon modeli Eşitlik 5.7'de verilmiştir.

$$Parlaklık = 25,410 + 20,741Pb + 6,537Hg - 345,389Cd - 12,906Cr + 72,695Ni - 0,015Al \quad (5.7)$$

Eşitlik 5.7 incelendiğinde; Pb, Hg, Ni metal düzeyleri arttığında Parlaklık özelliği artarken; Cd, Cr ve Al metal düzeyleri arttığında ise Parlaklık özelliği azalmaktadır. Diğer ağır metal miktarları sabit kalmak koşuluyla Pb, Hg ve Ni miktarları ayrı ayrı 1 mg arttırıldığında Parlaklık özelliği değeri sırasıyla ortalama 20,741 br, 6,537 br ve 72,695 br artacaktır. Buna karşın Cd, Cr ve Al miktarları 1 mg arttırıldığında Parlaklık özelliği değeri sırasıyla ortalama 345389 br, 12,906 br ve 0,015 br azalacaktır.

Regresyon modelleri aynı zamanda birer kestirim modeli olduğundan, içeriğine konulan ağır metal miktarları belirlendiğinde yukarıda verilen modeller kâğıt/karton özelliklerinin hangi değeri alacağını ortalama olarak tahmin etmemizi sağlar.

Belirtme katsayısı (R^2), bağımlı değişkendeki değişimin yüzde kaçının bağımsız değişkenler tarafından açıklandığını belirtir. R^2 , 0 ile 1 arasında değer alır. R^2 değerinin 1'e yaklaşması bağımlı değişkendeki değişimin büyük bir bölümünün bağımsız değişkenler tarafından açıklandığını gösterir [227]. Oluşturulan regresyon modellerine ilişkin belirtme katsayıları (R^2), modelin açıklayıcılığının belirlenmesine yardımcı olmasının yanı sıra en iyi modelin belirlenmesini de sağlar. Buna göre yapısal kaynaklı ağır metaller ile kâğıt/karton özellikleri arasında kurulan regresyon modellerinden R^2 değeri en yüksek olan (0,8541) CIE a* tahmin modeli için, araştırmada ele alınan ağır metallerin en çok CIE a* özelliğini karakterize etmede etkili olduğu söylenebilir. Yapısal kaynaklı Pb, Hg, Cr, Cd, Ni ve Al metalleri, CIE a* özelliğindeki değişimin %85,41'ini açıklamaktadır. CIE a*'daki değişimin geriye kalan %14,59'u ise araştırmaya dâhil edilmeyen, kâğıt karton üretiminde ve işlenmesinde

kullanılan diğ er maddelerden kaynaklanmaktadır. Kantil regresyon analizi sonucunda elde edilen diğ er modellerin R^2 değerlerine göre bu modellerin açıklayıcılık oranlarının pek yüksek olmadığı görülmektedir. R^2 değerlerinin kabul edilebilirliğine ilişkin bir sınır olmadığından bu modellerin kullanımına, kâğıt/karton özelliklerinin kâğıt içeriğindeki ağır metaller ile açıklanmasında araştırmacılar veya uygulayıcılar tarafından maliyetler, alternatif modellerin varlığı gibi durumlar göz önüne alınarak karar verilebilir.

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Kâğıt esaslı ambalaj; ekonomik, sürdürülebilir, çevre dostu olması, kolay işlenebilmesi, elde edilen yüksek baskı kalitesi ve albenisinin olması gibi sebeplerle ambalaj sektöründe en yaygın kullanılan türdür. Mevcut göstergeler ve gelişmeler bu durumun gelecekte de evrimleşerek devam edeceğini göstermektedir. Bu bakımdan kâğıt esaslı ambalajlar, özenli bir şekilde üzerinde durulması, incelenmesi ve eksikliklerinin giderilmesi için çaba sarf edilmesi gereken en önemli ambalaj türüdür. Kâğıt esaslı malzemeler, gözenekli yapıları ve geçirgen olmaları sebebiyle ambalaj üretiminde kalite ve sağlık bakımından problemlere sebep olabilmektedir. Yapılan kalite ve sağlık testleri sonucunda elde edilen sonuçlar aşağıdaki şekilde özetlenebilir:

- Baskı işlemi kâğıt ve kartonun mekanik özellikleri ile ambalajın dayanım özelliğine ve raf ömrüne doğrudan etki etmektedir. Özellikle kâğıdın gözenekli yapısı, kuşe yüzeylerin içerikleri, kullanılan mürekkep ve kimyasallar, mürekkep penetrasyonu ve baskı basıncı gibi faktörler sebebiyle baskı işleminin kâğıt ve karton ambalajların hem su yönünde hem de su yönüne dik yönde çekme direncini etkilediği görülmüştür.
- Kâğıt esaslı ambalajların uzama dirençleri çoğunlukla kâğıtların lifsel ve yapısal özelliklerine bağlıdır. Çalışmada baskı işleminden sonra kâğıt ve karton ambalajların uzama dayanımlarının pozitif veya negatif yönde değiştiği görülmüştür. Bu durum baskı işleminin uzama dayanımına etki ettiğinin göstergesidir.
- Yırtılma testlerinde elde edilen veriler kâğıt esaslı ambalajların baskı işleminden sonra pozitif veya negatif yönde farklı özellikler sergilediğini ortaya koymaktadır. Sonuçlar incelendiğinde yüzeyi kuşe kaplanmamış numunelerin baskı işleminden olumlu etkilendiği görülürken, yüzeyi kuşe kaplanan numunelerin çoğunlukla baskıdan sonra daha zayıf yırtılma dayanımı sergilediği görülmüştür.
- Yüzeyleri kuşe kaplanan bütün numuneler baskı işleminden sonra daha zayıf bir patlama direnci sergilemiştir. Kuşe kaplanmayan kâğıtlar ise baskı işleminden sonra daha yüksek bir patlama direnci göstermiştir.
- Çalışmada kullanılan kâğıt ve karton ambalajlar katlanma direnci bakımından baskı işleminden çok düşük bir oranda etkilenmişlerdir. Çalışmada uygulanan mekanik testler içerisinde baskı öncesi ve sonrasında en az değişim katlanma direnci testlerinde elde edilmiştir.

Kâğıt ve kartonun bariyer özelliği hem kalite hem de sağlık bakımından büyük önem taşımaktadır. Yüzey özellikleri ve işlemleri kâğıt esaslı malzemelerin geçirgenliklerini etkilemektedir. Ayrıca farklı sıcaklık ve nem durumu kâğıt esaslı ambalajların geçirgenliklerini büyük oranda değiştirmektedir. Bariyer özellikleri ile ilgili yapılan testler sonucunda:

- Düşük sıcaklık ve yüksek nem içeren ortamlarda bütün kâğıt ve karton ambalaj örnekleri su buharı geçirmektedir. En yüksek su buharı geçirgenliği kaplanmayan numunelerde görülmüştür.
- Orta derecede sıcak ve nemli iklim koşullarında kâğıt ve karton ambalajlar sıcaklığın artmasıyla birlikte daha fazla su buharı geçirmiştir. En fazla su buharı geçişi yüzey kaplaması olmayan-zayıf ambalaj örneklerinde görülmüştür. Bütün numuneler baskıdan sonra daha düşük geçirgenlik sergilemiştir.
- Sıcak ve nemli iklim koşullarında en yüksek su buharı geçirgenliği sonuçları elde edilmiştir. Kuşe kaplanmış karton numunelerin baskısız halleri sıcak ve nemli iklim koşullarında kaplama işlemi uygulanmayan kâğıtların su buharı geçirgenlik oranlarına ulaşmış ve hatta geçmiştir. Baskı işleminden sonra su buharı geçirgenliği kuşe kaplamalı ve kaplamasız numunelerde değişen oranlarda azalmıştır. En az değişim kaplamasız kâğıtlarda görülürken en yüksek değişim ise kuşe kâğıtlarda görülmüştür.
- Uygulanan testler sonucunda; sıcaklık, ortamda bulunan nem miktarına oranla su buharı geçişini etkileyen daha önemli bir faktör olarak ortaya çıkmıştır.

Kâğıt ve karton ambalaj en yaygın kullanılan ambalaj türü olması sebebiyle halk sağlığına etkileri bakımından da çok önemli bir konumda bulunmaktadır. Yapılan testler sonucunda kâğıt esaslı ambalajların yapılarında ağır metal içeriklerine rastlanmıştır. Kâğıt esaslı ambalajların yapısal kaynaklı ağır metal içerikleri ve ağır metal migrasyonu test sonuçları incelendiğinde şu bulgulara ulaşılmıştır:

- Ambalajın içeriğinde bulunan toksik özellikteki bu ağır metaller miktarına bağlı olarak gıdaya ve ambalaj içeriğine bulaşmaktadır. Bu toksik madde ve kimyasalların gıdaya göçü tüketici sağlığını tehdit eden en önemli sağlık problemi olarak görülmektedir.
- Ambalaj numunelerinin tamamı kurşun içermektedir. En yüksek kurşun içeriği; geri dönüştürülmüş kuşe karton ambalajlarda görülmüştür. En yüksek kurşun migrasyonu en

fazla kurşun içeriğine sahip olan kuşe kaplanmış karton ambalajlarda görülmüştür. Tespit edilen kurşun migrasyonu dünya genelinde yönetmelik ve uzman görüşleriyle belirlenen limitler içerisinde çıkmıştır.

- Ambalaj numunelerinin yarısı cıva içerirken diğer yarısında yapısal kaynaklı cıvaya rastlanmamıştır. Şeker ve sakız ambalajları olarak kullanılan PE kaplı ambalaj numunelerinin birinde yüksek miktarda cıva içeriği tespit edilmiştir. Kuşe kaplanmış karton ambalajların patlamış mısır ve çikolata ambalajı olarak kullanılan numunelerinde cıvaya rastlanmıştır. Fakat bu miktar PE kaplı şeker ambalaja oranla çok düşüktür.
- Ambalaj numunelerinin sadece bir tanesinde cıva migrasyonu tespit edilmiştir. Fast food ürünlerinde kullanılan ağartılmış kâğıt ambalaj numunesi düşük miktarda da olsa cıva migrasyonuna sebep olmuştur.
- Numunelerin tamamında kadmiyum içeriğine rastlanmıştır. Fakat bu değerler yönetmeliklerde belirlenen sınır değerinin (0,5 mg/kg) altındadır. Kadmiyum migrasyon değerleri de yine yönetmeliklerde belirlenen sınır değer (0,05 mg/kg) altında tespit edilmiştir.
- Ambalaj numunelerinde yapısal kaynaklı çinko içeriğine rastlanmıştır. En yüksek değer geri dönüştürülmüş kuşe kaplı karton ambalajlarda tespit edilmiştir. Çinko migrasyon değerleri ise çok düşük miktarlarda tespit edilmiştir.
- Yapısal kaynaklı krom olarak en yüksek içeriğe kuşe kaplı karton ambalaj numunelerinde rastlanmıştır. Krom migrasyonu bütün ambalaj numunelerinde görülmüş olup kabul edilebilir sınır olan 0,3 mg/kg altında gerçekleşmiştir.
- Kâğıt esaslı bütün ambalaj numunelerinde nikel içeriğine rastlanmış olup en yüksek değerler geri dönüştürülmüş kuşe kaplı karton ambalaj numunelerinde tespit edilmiştir. Nikel migrasyon değerleri incelendiğinde en yüksek değerlere geri dönüştürülmüş ambalajlarda rastlanmıştır.
- Ambalaj örneklerinin yapısal kaynaklı alüminyum içeriklerinde en yüksek değerler geri dönüştürülmüş kuşe karton ambalajlarda ölçülmüştür.
- Ağır metal içeriği ve ağır metal migrasyonu sonuçları incelendiğinde geri dönüşümlü ambalaj numunelerinde ağır metal kaynaklı sorunların sıkça yaşandığı görülmektedir. Bu sebeple geri dönüşümlü ambalajlar kullanılacaksa burada mürekkepten arındırma işleminin kalitesinin mümkün oldukça yükseltilmesi gereklidir. Aksi takdirde sağlık açısından toksik ağır metal kaynaklı problemlerin yaşanılması kaçınılmaz olarak görülmektedir.

- İstatistiksel analizler sonucunda ağır metal içerikleri kâğıt ve karton ambalaj numunelerinin özelliklerini etkilemektedir.
- Çalışma kapsamında analizleri yapılan ağır metal örnekleri en fazla %85,41 ile CIE a* özelliğini etkilemektedir. Ölçümleri yapılan özelliklerden CIE b* özelliği ise %57,08 ile analizi yapılan bu ağır metallerin en az etkilediği özellik olarak elde edilmiştir.
- Kâğıt esaslı ambalajların sebep olduğu bakteri, mantar ve küf durumlarının ortaya konması amacıyla yapılan hijyen testlerinde herhangi bir bakteri küf ve maya oluşumuna rastlanmamıştır. Ambalaj üreten firmaların titiz uygulamalarının devamlı bir nitelikte olmasının sağlanması ve üretim koşullarının düzenli olarak kontrolü halk sağlığı bakımından büyük önem arz etmektedir.

Bu çalışmadan elde edilen veriler ışığında bundan sonra yapılabilecek çalışmalara yön verebilmek adına şu öneriler getirilebilir:

- Farklı iklim koşullarının en yaygın kullanılan karton ambalajlar ile oluklu mukavva tipi ambalajların dayanım özelliklerine etkisi incelenebilir.
- Su buharı ve oksijen geçirgenlikleri verileri yapay zekâ ile işlenerek iklim koşullarına bağlı olarak uzun vadeli su buharı ve oksijen geçirgenlikleri belirlenebilir.
- Baskı işleminde kullanılan mürekkep içeriğinin kuşe yüzeylerde ve kuşe kaplama işlemlerinde kullanılan içerik ve kimyasallarla etkileşimleri dolgu maddeleri odaklı olarak incelenebilir.

KAYNAKLAR

1. Muthu, S. S. (2016). *Environmental footprints of packaging*. Hong Kong: Springer, V.
2. Chamberlain, D. and Kirwan, M. J. (2013). Paper and paperboard – raw materials, processing and properties. Kirwan M.J. (Ed.), In: *Handbook of paper and paperboard packaging technology*, London: Wiley Publications, 18.
3. Bucci, D. Z. and Forcellini, F. A. (2007). Sustainable packaging design model. G. Loureiro and R. Curran (Eds.), In: *Complex systems concurrent engineering* . London: Springer, 363-370.
4. İnternet: Smithers (2019). *Packaging failure analysis and resolution*. Smithers Pira Information Ltd. URL: <https://www.smitherspira.com/packaging-failure-analysis-and-resolution>, adresinden 15 Nisan 2019’da alınmıştır.
5. Scott, W. E. and Trosset, S. (1989). *Properties of paper: An indroduction*. Atlanta: TAPPI Press, 39-42,46-51,53-66,69,72,75-84,89-97,101-104,138-147.
6. Peel, J. D. (1999). *Paper science and paper manufacture*. Vancouver, Canada: Angus Wilde Publications, 1,26-44,47-85,217-233.
7. Smook, G.A. (1992). *Handbook for pulp and paper technologists*. 2nd Edition. Vancouver, Canada: Angus Wilde Publications, 1,286,329-330,337.
8. Eroğlu, H. ve Usta, T. (2004). *Kâğıt ve karton üretim teknolojisi (Cilt-I)*. İstanbul: Selüloz ve Kâğıt Sanayi Vakfı, 1-9,111-149.
9. İnternet: Dagong Global (2018). *Economic growth, production and demand of paper worldwide*. URL: <http://en.dagongcrg.com/uploadfile/2018/0211/201802111113719767.pdf>, adresinden 08 Temmuz 2019’da alınmıştır.
10. Smithers Pira Report (2015). *Paper-based packaging trends to 2019*. USA: Smithers Pira Information Ltd.
11. Keskin, B., Altay, B. N., Akyol, M., Meral, G., Uyar, O., and Fleming, P. D. (2018). *Global packaging trends*. 6. Uluslararası Matbaa Teknolojileri Sempozyumu, 1-3 Kasım 2018, İstanbul.
12. Keskin, B., Altay, B. N, Kurt, A., and Fleming, P. D. (2020). *Sustainability and paper based packaging*. International Symposium on Business & Economics 2020 (ISBE), 4-5 June 2020, Conference Proceedings Book, Turkey.
13. İnternet: Sustainable Packaging Coalition (SPC). (2020). Definition of sustainable packaging Version 2.0. URL: <https://sustainablepackaging.org/wp-content/uploads/2017/09/Definition-ofSustainable-Packaging.pdf>, adresinden 20 Şubat 2020’de alınmıştır.
14. Keskin, B., Altay, B. N., Kurt, A., and Fleming, P. D. (2020). Sustainability in paper based packaging. *Gazi Journal of Engineering Sciences*, 6(2), 129-137.

15. Riley, A. (2012). Paper and paperboard packaging. A. Emblem, and H. Emblem (Eds.), In: *Packaging technology fundamentals materials and processes*. United States of America: Woodhead Publishing, 178-239.
16. Technical Association of the Pulp and Paper Industry Inc. (TAPPI). (2020a). *TAPPI T 410, Grammage of paper and paperboard (weight per unit area), Tappi test methods*. Atlanta: Tappi Press.
17. Technical Association of the Pulp and Paper Industry Inc. (TAPPI). (2020b). *TAPPI T 411, Thickness (caliper) of paper, paperboard, and combined board, Tappi test methods*. Atlanta: Tappi Press.
18. Twede, D., Selke, S. E. M., Kamdem, D.P., and Shires, D. (2014). *Cartons, crates and corrugated board*. 2nd Edition. Lancaster: DEStech Publications.
19. Technical Association of the Pulp and Paper Industry Inc. (TAPPI). (2020c). *TAPPI T 409, Machine Direction of Paper and Paperboard, Tappi test methods*. Atlanta: Tappi Press.
20. Technical Association of the Pulp and Paper Industry Inc. (TAPPI). (2020d). *TAPPI T 460, Air resistance of paper (Gurley method), Tappi test methods*. Atlanta: Tappi Press.
21. Technical Association of the Pulp and Paper Industry Inc. (TAPPI). (2020e). *TAPPI T 479, Smoothness of paper (Bekk method), Tappi test methods*. Atlanta: Tappi Press.
22. Technical Association of the Pulp and Paper Industry Inc. (TAPPI). (2020f). *TAPPI T 538, Roughness of paper and paperboard (Sheffield method), Tappi test methods*. Atlanta: Tappi Press.
23. Wilson, L. A. (1997). *What the printer should know about paper?*. United States of America: Graphic Arts Technical Foundation (GATF) Press, 1,13,177-199,203,206,223,226,230,243-244,248-249.
24. Technical Association of the Pulp and Paper Industry Inc. (TAPPI). (2020g). *TAPPI T 414, Internal tearing resistance of paper (Elmendorf-type method), Tappi test methods*. Atlanta: Tappi Press.
25. Popil, R. E. (2017). *Physical testing of paper*. Shropshire, United Kingdom: Smithers Group Company.
26. Technical Association of the Pulp and Paper Industry Inc. (TAPPI). (2020h). *TAPPI T 403, Bursting strength of paper, Tappi test methods*. Atlanta: Tappi Press.
27. Technical Association of the Pulp and Paper Industry Inc. (TAPPI). (2020ı). *TAPPI T 543, Bending resistance of paper (Gurley-type tester), Tappi test methods*. Atlanta: Tappi Press.
28. İnternet: CIELAB Color Space. URL: <https://www.hunterlab.se/wp-content/uploads/2012/11/CIE-L-a-b-.pdf> adresinden 15 Mart 2020’de alınmıştır.

29. İnternet: CIELAB Color Space. URL: <https://www.xrite.com/blog/lab-color-space> adresinden 03 Mart 2020'de alınmıştır.
30. Li, B., Liew, O. W., and Anand, A. K. (2005). *Use of reflectance spectroscopy for early detection of calcium deficiency in plants*. Proceeding of SPIE Vol. 5882, 3rd International Conference on Experimental Mechanics and Third Conference of the Asian Committee on Experimental Mechanics), Bellingham, Washington, 693-697.
31. Technical Association of the Pulp and Paper Industry Inc. (TAPPI). (2020i). *TAPPI T 452, Brightness of pulp, paper, and paperboard (directional reflectance at 457 nm), Tappi test methods*. Atlanta: Tappi Press.
32. Technical Association of the Pulp and Paper Industry Inc. (TAPPI). (2020k). *TAPPI T 425, Opacity, Directional Geometry TAPPI Standard for Opacity of Paper, Tappi test methods*. Atlanta: Tappi Press.
33. Özcan, A. (2007). *Kâğıt-mürekkep seçim kriterlerinin basılabilirlik açısından saptanması*. Doktora Tezi, Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
34. Norberg, O. (2006). *The importance of paper properties in digital colour printing*. Dissertation No.1050, Linköping University, Department of Science and Technology, Norrköping, Sweden.
35. Pal, L., Joyce, M. K., and Fleming, P. D. (2006). A simple method for calculation of the permeability coefficient of porous media. *Tappi Journal*, 5(9), 10-16.
36. Schmid, M., Dallmann, K., Bugnicourt, E., Cordoni, D., Wild, F., Lazzeri, A., and Noller, K. (2012). Properties of whey-protein-coated films and laminates as novel recyclable food packaging materials with excellent barrier properties. *Hindawi Publishing Corporation International Journal of Polymer Science*, Article ID 562381.
37. Robertson, G. L. (2013). *Food packaging: principles and practice*. United States of America: CRC Press Taylor & Francis Group.
38. Petrie, E. M. (2006). *Developments in barrier coatings for paper and board*. United Kingdom: Pira International Ltd.
39. İnternet: European Food Safety Authority (EFSA). (2019). *Food contact materials*. URL:<http://www.efsa.europa.eu/en/topics/topic/food-contact-materials> adresinden 01 Eylül 2019'da alınmıştır.
40. Hotchkiss, J. H. (1997). Food-packaging interactions influencing quality and safety. *Food Additives and Contaminants*, 14(6-7), 601-607.
41. Wright, A. (2007). Safety assessment of paper and board used in food packaging. In: *Chemical migration and food contact materials*, K. A. Barnes, C. R. Sinclair, and D. H. Watson (Eds.). England: Woodhead Publishing.
42. European Commission (EC). (2004). Regulation (EC) No 1935/2004 of the European Parliament and of the Council on materials and articles intended to come into contact with food and repealing Directives 80/590/EEC and 89/109/EEC. *Official Journal of the European Union*.

43. Karamfilova, E. (2016). *Regulation (EC) No 1935/2004 Food Contact Materials European Implementation Assessment*. European Parliamentary Research Service (EPRS), Brussels.
44. Schafer, A. (2010). *EU Legislation, Global Legislation for Food Packaging Materials*. R. Rijk and R. Veraart (Eds.). Weinheim, Germany: WILEY Publishing.
45. Resmi Gazete (2018). *Türk Gıda Kodeksi Gıda ile Temas Eden Madde Ve Malzemelere Dair Yönetmelik*. Resmi Gazete Tarih: 29.12.2011 – Sayı: 28157 ve Tarih: 05.04.2018 – Sayı: 30382.
46. Castle, L., Damant, A. P. , Honeybone, C. A., Johns, S. M., Jickells, S. M., Sharman, M., and Gilbert, J. (1997). Migration studies from paper and board food packaging materials Part 2. Survey for residues of dialkylamino benzophenone UV-cure ink photoinitiators. *Food Additives and Contaminants*, 14(1), 45-52.
47. Knight, D. J. and Creighton, L. A. (2004). *Regulation of food packaging in Europe and the USA*. United Kingdom: Rapra Technology Limited.
48. Poças, M. F. and Hogg, T. (2007). Exposure assessments of chemicals from packaging in foods: A review. *Trends in Food Science & Technology*, 18, 219-230.
49. Castle, L. (2007) Chemical migration into food: an overview. In: *Chemical migration and food contact materials*. K. A. Barnes, C. R. Sinclair, and D. H. Watson (Eds.). Cambridge, England: Woodhead Publishing.
50. Lee, B. S., Yam, K. L., and Piergiovanni, L. (2008). *Migration and foodpackage In: food packaging science and technology*. United States of America: Taylor & Francis Group CRC.
51. Franz, R. (2000). Plastic packaging materials for food. O. G. Piringner and A. L. Baner (Eds.), In: *Migration of plastic constituents*. Germany: WILEY-VCH, 287-288.
52. European Carton Makers Association (ECMA). (2013). *Good manufacturing practice guide (GMP) V1.1*. Brussels, European Union.
53. Begley, T. H. (2000). Migration from food packaging: Regulatory considerations for estimating exposure. O. G. Piringner and A. L. Baner (Eds.), In: *Migration of plastic constituents*. Germany: WILEY-VCH, 362.
54. Grob, K., Pfenninger, S., Pohl, W., Laso, M., Imhof, D., and Riege, K. (2007). European legal limits for migration from food packaging materials: 1. Food should prevail over simulants; 2. More realistic conversion from concentrations to limits per surface area. PVC cling films in contact with cheese as an example. *Food Control*, 18, 201-210.
55. Robertson, G. L. (2006) *Food packaging: Principles and practice, food science and technology*. 2nd Edition. Boca Raton: Taylor & Francis/CRC Press.
56. Jackson, L. (2009). Chemical food safety issues in the United States: Past, present, and future. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 57(18), 8161-8170.

57. Lago, M. A., Rodriguez-Bernaldo de Quirós, A., Sendón, R., Bustos, J., Nieto, M. T., and Paseiro, P. (2015). Photoinitiators: a food safety review. *Food Addit Contam Part A Chem Anal Control Expo Risk Assess*, 32(5), 779-798.
58. Leks-Stepien, J. (2011). Paper packaging materials and food safety. *International Circle of Education Institutions for Graphic Media and Management*, 4, 49-51.
59. Morlock, G., and Schwack, W. (2006). Determination of isopropylthioxanthone (ITX) in milk, yoghurt and fat by HPTLC-FLD, HPTLC-ESI/MS and HPTLC-DART/MS. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 385(3), 586-595.
60. Gallart-Ayala, H., Nunez, O., and Lucci, P. (2013). Recent advances in LC-MS analysis of foodpackaging contaminants. *Trends in Analytical Chemistry*, 42, 99-124.
61. Biedermann, M., and Grob, K. (2010). Is recycled newspaper suitable for food contact materials? Technical grade mineral oils from printing inks. *European Food Research and Technology*, 230(5), 785-796.
62. Montanari, A. (2015). Inorganic contaminants of food as a function of packaging features (Chapter 2). C. Barone (Ed.), In: *Food packaging hygiene, chemistry of foods*. Berlin: Springer, 17-41.
63. Järup, L. (2003). Hazards of heavy metal contamination. *British Medical Bulletin*, 68, 167-182.
64. Council of Europe (CoE). (1994a). *CoE Directive 94/62 on Packaging and Packaging Waste*. European Parliament and Council Directive 94/62/EC.
65. Eroğlu, H. (1985). *Kâğıt ve karton üretim teknolojisi*. Trabzon: Karadeniz Teknik Üniversitesi Yayınları.
66. Tank., T. (1998). *Kâğıt fabrikasyonu*. İstanbul: İstanbul Üniversitesi Orman Fakültesi Yayınları.
67. Casatelli, L. M. (2010). *Migration from printing inks: A food contact study*. United Kingdom: Pira International.
68. Martin, S. and Griswold, W., (2009). Human health effect of heavy metals. *Environmental Science and Technology Briefs for Citizens*, 15, 1-6.
69. Ayhan, B., Ekmekçi Y. ve Tanyolaç, D. (2006). Bitkilerde ağır metal zararları ve korunma mekanizmaları. *Anadolu Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 7(1), 1-16.
70. Jaishankar, M., Tseten, T., Anbalagan, N., Mathew, B. B., and Beeregowda, N. K. (2014). Toxicity, mechanism and health effect of some heavy metals. *Interdisciplinary Toxicology*, 7(2), 60-72.
71. Reichlmayer-Lais, A. M. and Kirchgessner, M. (1981). Depletionsstudien zur essentialität von blei an wachsenden ratten. *Archiv für Tierernaehrung*, 31 (11-12), 731-737.

72. Rossi, E., Costin, K. A., and Garcia-Webb, P. (1990). Effects of occupational lead exposure lymphocyte enzymes involved in haem biosynthesis, *Clinical Chemistry*, 36(11), 1980-1983.
73. Pagliuca, A., Mufti, G. J., Baldwin, D., Lestas, A. N., Wallis, R. M., and Bellingham, A. J. (1990). Lead poisoning: clinical, biochemical, and haematological aspects of a recent outbreak. *Journal of Clinical Pathology*, 43(4), 277-281.
74. Pocock, S. J., Smith, M., and Baghurst, P. (1994). Environmental lead and children's intelligence: a systematic review of epidemiological evidence. *British Medical Journal*, 309(6963), 1189-1197.
75. Conti, E. M. (2007). Heavy metals in food packaging. In: *Mineral contents in food packaging*. United States of America: CRC Press, 339-354.
76. Orisakwe, O. E. (2012). Other heavy metals: antimony, cadmium, chromium and mercury. In: *Toxicity of building materials*,. United States of America: Woodhead Publishing, 297-333.
77. İnternet: Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü (MTA). (2020). *Kadmiyum*. URL: <https://www.mta.gov.tr/v3.0/bilgi-merkezi/kadmiyum>, adresinden 03 Mart 2020'de alınmıştır.
78. Luz, A. L., Wu, X., and Tokar, E. J. (2018). Toxicology of inorganic carcinogens. *Advances in Molecular Toxicology*, 12, 1-46.
79. Hammer, D. I., Finklea, J. F., and Creason, J. P. (1971). Cadmium exposure and human health effects. D. D. Hemphill (Ed.), In: *Trace substances in environmental health*.. Columbia: University of Missouri Press, 269.
80. Carruthers, M. M. and Smith, B. (1979). Evidence of cadmium toxicity in a population living in a zinc-mining area: pilot study of Shipham residents. *The Lancet*, 313(8121), 845-847.
81. Piscator, M. (1981). *Carcinogenicity of cadmium—review*. 3rd International Conference on Cadmium, February 3-5, 1981, Miami, United States of America.
82. Food and Agriculture Organization (FAO) and World Health Organization (WHO). (2013). *Evaluation of certain food additives and contaminants*. 77th Report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives, WHO Technical Report Series 39.
83. İnternet: Lenntecht (2020). *Chemical properties of Mercury*. URL: <https://www.lenntech.com/periodic/elements/hg.htm>, adresinden 03 Mart 2020'de alınmıştır.
84. Underwood, N. and Sullivan, T. V. (1915). *The chemistry and technology of printing inks*. United States of America: D. Van Nostrand Company.
85. Xue, M., Wang, S., and Huang, C. (2010). Determination of heavy metals (Pb, Cd, Cr and Hg) in printed paper as food packaging materials and analysis of their sources. *CIESC Journal*, 12, 32.

86. Kim, K.H., Kabir, E., and Jahan, S.A. (2016). A review on the distribution of Hg in the environment and its human health impacts. *Journal of Hazardous Materials*, 306, 376-385.
87. İnternet:. World Health Organization (WHO). (2017). Mercury and health. URL: <https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/mercury-and-health>, adresinden 03 Mart 2020'de alınmıştır.
88. Bennet, B. G. (1984). Six most dangerous chemicals named, Monitoring and Assessment Research Centre, London, on behalf of UNEP/PILO/WHO International Program on Safety. *Sentinel*, 1, 3.
89. Achmad, R. T., Budiawan, B., and Auerkari, E. I. (2017). Effects of chromium on human body. *Annual Research and Review in Biology*, 13(2), 1-8.
90. Zhang, X., Zhang, X., Wang, X., Jin, L., Yang, Z., and Jiang, C. (2011). Chronic occupational exposure to hexavalent chromium causes DNA damage in electroplating workers. *BMC Public Health*, 11(1), 224.
91. Graham, N. (1999). Guidelines for drinking-water quality. 2nd Edition. Addendum to Volume 1 – Recommendations, World Health Organisation Geneva. *Urban Water*, 1(2), 183.
92. İnternet: JLab Science Education (2020). *The Element Nickel*. URL: <https://education.jlab.org/itselemental/ele028.html>, adresinden 15 Mart 2020'de alınmıştır.
93. Das, K. K., Das, S. N., and Dhundasi, S. A. (2008). Nickel, its adverse health effects & oxidative stress. *Indian Journal of Medical Research*, 128, 412-425.
94. Nabrzyski, M. (2007). Functional role of some minerals in foods. In: *Mineral contents in food packaging*. United States of America: CRC Press, 123-161.
95. Platts, M. M., Goode, G. C., and Hislop, J. S. (1977). Composition of domestic water supply and the incidence of fractures and encephalopathy in patients on home dialysis. *British Medical Journal*, 2(6088), 657-660.
96. Doll, R. (1993). Review: Alzheimer's disease and environmental aluminum. *Age Ageing*, 22(2), 138-153.
97. World Health Organization (WHO). (1989). *Food additives series 24 toxicological evaluation of certain food additives and contaminants*. 33rd Meeting of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives, Cambridge, United Kingdom.
98. Hassaan, M. A., Nemr, A. E., and Madkour, F. F. (2016). Environmental assessment of heavy metal pollution and human health risk. *American Journal of Water Science and Engineering*, 2(3), 14-19.
99. Tandi, N. K., Nyamangara, J., and Bangira, C. (2004). Environmental and potential health effects of growing leafy vegetables on soil irrigated using sewage sludge and effluent: A case of Zn and Cu. *Journal of Environmental Science and Health Part B—Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes*, 39(3), 461-471.

100. Arvanitoyannis, I. S. and Kotsanopoulos, K. V. (2014). Migration phenomenon in food packaging. food–package interactions, mechanisms, types of migrants, testing and relative legislation-A review. *Food Bioprocess Technology*, 7, 21-36.
101. T.C. Gıda, Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı. (2014). *Gıda ile Temas Eden Madde ve Malzeme Üreten İş Yerleri İçin Hijyen Esasları ve İyi Uygulama Kılavuzu*. Ankara: Ambalaj Sanayicileri Derneği İktisadi İşletmesi.
102. Parisi, S., Barone, C., and Caruso, G. (2015). The influence of the chemical composition of food packaging materials on the technological suitability: A matter of food safety and hygiene. In: *Food packaging hygiene*. Switzerland: Springer, 1-15.
103. Vaisanen, O. M., Mentu, J., and Salkinoja-Salonen M. S. (1991). Bacteria in food packaging paper and board. *Journal of Applied Bacteriology*, 71, 130-133.
104. Blanco, M. A., Negro, C., Gaspar, I., and Tijero, J. (1996). Slime problems in the paper and board industry. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 46, 203-208.
105. McCusky, G. L., Trudel, L., Moineau, S., and Duchaine, C. (2012). Evaluation of bacterial contaminants found on unused paper towels and possible postcontamination after handwashing: A pilot study. *American Journal of Infection Control*, 40, 5-9.
106. Hladíková, Z., Kejlová, K., Sosnovcová, J., Jírová, D., Vavrouš, A., Janoušek, A., Syčová, M., and Špelina, V. (2015). Microbial contamination of paper-based food contact materials with different contents of recycled fiber. *Czech Journal Food Sciences*, 33(4), 308-312.
107. Chiellini, C., Iannelli, R., Lena, R., Gullo, M., and Petroni, G. (2014). Bacterial community characterization in paper mill white water. *BioResources*, 9(2), 2541-2559.
108. Vaisanen, O. M., Weber, A., Bennasar, A., Rainey, F. A., Busse, H.J., Salkinoja-and Salonen, M. S. (1998). Microbial communities of printing paper machines. *Journal of Applied Microbiology*, 84, 1069-1084.
109. Suominen, I, Suihko, M-L, Salkinoja-Salonen, M. (1997). Microscopic study of migration of microbes in food-packaging paper and board, *Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology*, 19, 104–113.
110. Internet: Food Standards Agency (2015). *Meat Industry Guide, Chapter 17 – Wrapping, Packaging and Transport Hygiene*. URL: https://www.food.gov.uk/sites/default/files/media/document/chapter17-wrappingpacking_transporthygiene-final_version-3_0.pdf, adresinden 20 Ağustos 2019’da alınmıştır.
111. Guzińska, K., Owczarek, M., and Dymel, M. (2012). Investigation in the microbiological purity of paper and board packaging intended for contact with food. *Fibres & Textiles in Eastern Europe*, 20, 186-190.
112. Buchanan, R. L., Anderson, W., Anelich, L., Cordier, J.-L., and Dewanti-Hariyadi, R. (2018). *Microorganisms in foods 7 microbiological testing in food safety management*. Switzerland: Springer International Publishing.

113. Vermeiren, L., Devlieghere, F., and Debevere, J. (2002). Effectiveness of some recent antimicrobial packaging concepts. *Food Additives and Contaminants*, 19(1), 163-171.
114. Baughan, J. S. (2015). *Global legislation for paper and card materials in contact with food*. United States of America: Elsevier, Woodhead Publishing.
115. İnternet: Quality Austria. (2020). *Packaging – Management of Hygiene in the Production of Packaging for Foodstuffs*. URL: <https://www.qualityaustria.com/en/product-groups/food-safety/en-15593-packaging-management-of-hygiene-in-the-production-of-packaging-for-foodstuffs/>, adresinden 17 Eylül 2019’da alınmıştır.
116. Ropkins, K. and Beck, A. J. (2000). Evaluation of worldwide approaches to the use of HACCP to control food safety. *Trends in Food Science & Technology*, 11, 10-21.
117. Read, W. J. (1964). Some problems in applying quality control to the packaging industry. *Journal of the Royal Statistical Society, Series D (The Statistician)*, 14(4), 331-334.
118. Gökmen, V. ve Öztan, A. (1995). Gıdaların raf ömrünü etkileyen faktörler ve raf ömrünün belirlenmesi. *Gıda*, 20(5), 265-271.
119. Gurav, S. P., Bereznitski, A., Heidweiller, A., and Kandachar, P. V. (2003). Mechanical properties of paper-pulp packaging. *Composites Science and Technology*, 63, 1325-1334.
120. Aloui, H., Khwaldia, K., Ben Slama, M., and Hamdi, M. (2011). Effect of glycerol and coating weight on functional properties of biopolymer-coated paper. *Carbohydrate Polymers*, 86, 1063-1072.
121. Bordenave, N., Grelier, S., Pichavant, F., and Coma, V. (2007). Water and moisture susceptibility of chitosan and paper-based materials: structure–property relationships. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 55, 9479-9488.
122. Gençoğlu, E. (1999). *Karton ve oluklu mukavva ambalaj üretiminde optimizasyon*. Doktora Tezi, Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
123. Despond, S., Espuche, E., Cartier, N., and Domard, A. (2005). Barrier properties of paper–chitosan and paper–chitosan–carnauba wax films. *Journal of Applied Polymer Science*, 98, 704-710.
124. Ham-Pichavant, F., Se`be, G., Pardon, P., and Coma, V. (2005). Fat resistance properties of chitosan-based paper packaging for food applications. *Carbohydrate Poly*, 61, 259-265.
125. Hallback, N., Girlanda, O., and Tryding, J. (2006). Finite element analysis of ink-tack delamination of paperboard. *International Journal of Solids and Structures*, 43, 899-912.
126. Schuman, T., Adolfsson, B., Wikstrom, M., and Rigdahl, M. (2005). Surface treatment and printing properties of dispersion-coated paperboard. *Progress in Organic Coatings*, 54, 188–197.

127. Azanha, A. B., and Faria, J. A. F. (2005). Use of mathematical models for estimating the shelf-life of cornflakes in flexible packaging. *Packaging Technology and Science* 18, 171-178.
128. Gastaldi, E., Chalier, P., Guillemain, A., and Gontard, N. (2007). Microstructure of protein-coated paper as affected by physico-chemical properties of coating solutions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*, 301, 301-310.
129. Han, J. H. and Scanlon, M. G. (2005). Mass transfer of gas and solute through packaging materials. J. H. Han (Ed.), In: *Innovations in food packaging*. United States of America: Elsevier Science & Technology Books-Academic Press, 21-22.
130. Zou, Y., Hsieh, J. S., Mehnert, E., and Kokoszka, J. (2007). The study of PET recyclable polymers as paper coatings. *Progress in Organic Coatings*, 60, 127-131.
131. Lee, D. S. (2010). Packaging and the microbial shelf life of food. G. L. Robertson (Ed.), In: *Food packaging and shelf life a practical guide*. New York, United States of America: CRC Press, 74-75.
132. Imran, M., El-Fahmy, S., Junelles, A.-M. R., and Desobry, S. (2010). Cellulose derivative based active coatings: Effects of nisin and plasticizer on physico-chemical and antimicrobial properties of hydroxypropyl methylcellulose films. *Carbohydrate Polymers*, 81, 219-225.
133. Stepiena, M., Saarinen, J. J., Teisala, H., Tuominen, M., Aroma, M., Kuusipalo, J., Mäkelä, J. M., and Toivakka, M. (2011). Adjustable wettability of paperboard by liquid flame spray nanoparticle deposition, *Applied Surface Science*, 257, 1911–1917.
134. Zeng, X., Vishtal, A., Retulainen, E., Sivonen, E., and Fu, S. (2013). The elongation potential of paper how should fibres be deformed to make paper extensible?. *BioResources*, 8(1), 472-486.
135. Zeng, X., Retulainen, E., Heinemann, S., and Fu, S. (2012). Fibre deformations induced by different mechanical treatments and their effect on zero-span strength. *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, 27(2), 335-342.
136. Bollström, R., Tobjörk, D., Dolietis, P., Salminen, P., Prestona, J., Österbacka, R., and Toivakka, M. (2013). Printability of functional inks on multilayer curtain coated paper. *Chemical Engineering and Processing*, 68, 13-20.
137. Khwaldia, K., Bastab, A. H., Alouia, H., and El-Saied, H. (2014). Chitosan–caseinate bilayer coatings for paper packaging materials. *Carbohydrate Polymers*, 99, 508-516.
138. Ataefard, M. (2014). Investigating the effect of paper properties on color reproduction of digital printing. *Progress in Organic Coatings*, 77, 1376-1381.
139. Vishtal, A. (2015). *Formability of paper and its improvement*. Doctoral Thesis, Tampere University of Technology, Tampere, Finland.
140. Afra, E., Mohammadnejad, S., and Saraeyan, A. (2016). Cellulose nanofibers as coating material and its effects on paper properties, *Progress in Organic Coatings*, 101, 455-460.

141. Tambe, C., Graiver, D., and Narayan, R. (2016). Moisture resistance coating of packaging paper from biobased silylated soybean oil. *Progress in Organic Coatings* 101, 270-278.
142. Özcan, A. (2017). Examination of printability parameters of IPA free offset printing. *Journal of Graphic Engineering and Design*, 8(1), 29-37.
143. Brodnjak, U. V. (2017). Experimental investigation of novel curdlan/chitosan coatings on packaging paper. *Progress in Organic Coatings*, 112, 86-92.
144. Battisti, R., Fronza, N., Vargas J. Á., Silveira, M.S., Damas, M.S.P., and Quadri, M.G.N. (2017). Gelatin-coated paper with antimicrobial and antioxidant effect for beef packaging. *Food Packaging and Shelf Life*, 11, 115-124.
145. Christophliemk, H., Johansson, C., Ullsten, H., and Järnström, L. (2017). Oxygen and water vapor transmission rates of starch-poly (vinyl alcohol) barrier coatings for flexible packaging paper. *Progress in Organic Coatings*, 113, 218-224.
146. El-Samahy, M. A., Mohamed, S. A. A., Rehim, M. H. A., and Mohram, M. E. (2017). Synthesis of hybrid paper sheets with enhanced air barrier and antimicrobial properties for food packaging. *Carbohydrate Polymers*, 168, 212-219.
147. Nowacka, M., Rybak, K., Wiktor, A., Mika, A., Boruszewski, P., Woch, J., Przybysz, K., and Witrowa-Rajchert, D. (2018). The quality and safety of food contact materials – paper and cardboard coated with paraffin emulsion. *Food Control*, 93, 183-190.
148. Gatto, M., Ochi, D., Yoshida, C. M. P., and Silva, C. F. (2019). Study of chitosan with different degrees of acetylation as cardboard paper coating. *Carbohydrate Polymers*, 210, 56-63.
149. Zhanga, H., Houa, A., Xiea, K., and Gao, A. (2019). Smart color-changing paper packaging sensors with pH sensitive chromophores based on azo-anthraquinone reactive dyes. *Sensors & Actuators B: Chemical*, 286, 362-369.
150. Sanchis, Y., Yusà, V., and Coscollà C. (2017). Analytical strategies for organic food packaging contaminants. *Journal of Chromatography A*, 1490, 22-46.
151. Castle, L., Offen, C. P. , Baxter, M. J., and Gilbert J. (1996). Migration studies from paper and board food packaging materials. 1. Compositional analysis. *Food Additives and Contaminants*, 14(1), 35-44.
152. Choudhry, M. S., Lox, F., Buekens, A., and Decroly P. (1998). Evaluation of migrational behaviour of plastic food-contact materials: A comparison of methods. *Packaging Technology and Science*, 11, 275-283.
153. Gruner, A. and Piringer, O. (1999). Component migration from adhesives used in paper and paperboard packaging for foodstuffs. *Packaging Technology and Science* 12, 19-28.
154. Debeaufort, F., Quezada-Gallo, J.A., and Voilley A. (2000). Edible barriers: A solution to control water migration in foods. In: *Food packaging testing methods and applications*. United States of America: American Chemical Society, 9-13.

155. Johns, S. M., Jickells, S. M., Read, W. A., and Castle L. (2000). Studies on functional barriers to migration. 3. migration of benzophenone and model ink components from cartonboard to food during frozen storage and microwave heating. *Packaging Technology and Science*, 13, 99-104.
156. Aurela, B., Ohra-aho, T., and Söderhjelm, L. (2001). Migration of alkylbenzenes from packaging into food and Tenax®. *Packaging Technology and Science*, 14, 71-77.
157. Escabasse J. Y. and Ottenio D. (2002). Food-contact paper and board based on recycled fibres: regulatory aspects new rules and Guidelines. *Food Additives&Contaminants*, 19(1), 79-92.
158. Triantafyllou, V. I., Akrida-Demertzi, K., and Demertzis, P. G. (2002). Migration studies from recycled paper packaging materials: development of an analytical method for rapid testing. *Analytica Chimica Acta*, 467, 253-260.
159. Han, J.-K., Selke, S. E., Downes, T. W., and Harte B. R. (2003). Application of a computer model to evaluate the ability of plastics to act as functional barriers. *Packaging Technology and Science*, 16, 107-118.
160. Lee, C. H., An, D. S., Park, H. J., and Lee D. S. (2003). Wide-spectrum antimicrobial packaging materials incorporating nisin and chitosan in the coating. *Packaging Technology and Science*, 16, 99-106.
161. 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.
162. Singh, R. K. and Singh, N. (2005). Quality of packaged foods. J. H. Han (Ed.), In: *Innovations in food packaging*. United States of America: Elsevier Science & Technology Books, Academic Press, 24-25, 37.
163. Ozaki, A., Yamaguchi, Y., Fujita, T., Kurod, K., and Endo, G. (2005). Safety assessment of paper and board food packaging: Chemical analysis and genotoxicity of possible contaminants in packaging. *Food Additives and Contaminants*, 22(10), 1053-1060.
164. Triantafyllou, V. I., Akrida-Demertzi, K., and Demertzis, P. G. (2007). A study on the migration of organic pollutants from recycled paperboard packaging materials to solid food matrices. *Food Chemistry*, 101, 1759-1768.
165. De Meulenaer, B. (2009). Migration from packaging materials. R. Costa and K. Kristbergsson (Eds.), In: *Predictive modeling and risk assessment*, Switzerland: Springer Science, Business Media, 139-151.
166. Bononi, M. and Tateo, F. (2009). Identification of Diisobutyl Phthalate (DIBP) suspected as possible contaminant in recycled cellulose for take-away pizza boxes. *Packaging Technology and Science*, 22, 53-58.
167. Mascheroni, E., Capretti, G., Marengo, M., Iametti, S., Mora, L., Piergiovanni, L., and Bonomi, F. (2010). Modification of cellulose-based packaging materials for enzyme immobilization. *Packaging Technology and Science*, 23, 47-57.

168. Biedermann, M., Uematsu, Y., and Grob, K. (2011). Mineral oil contents in paper and board recycled to paperboard for food packaging. *Packaging Technology and Science*, 24, 61-73.
169. Poças, M. F., Oliveira, J. C., Pereira, J. R., Brandsch, R., and Hogg, T. (2011). Modelling migration from paper into a food simulant, *Food Control*, 22, 303-312.
170. Fiselier, K. and Grob K. (2012). Barriers against the migration of mineral oil from paperboard food packaging: experimental determination of breakthrough periods. *Packaging Technology and Science*, 25, 285–301.
171. Huang, C.X., Duan, D.D., Yan, M.M., and Wang, S.F. (2013). Migration prediction model of residual contaminants from food packaging paper and its experimental verification. *Packaging Technology and Science*, 26(1), 59-69.
172. Food Safety Authority of Ireland. (2014). *Food Contact Materials*. Toxicology Factsheet Series, 1.
173. Doğan, C. E. and Sancı, R. (2015). Formaldehyde migration in aqueous extracts from paper and cardboard food packaging materials in Turkey. *Food Additives and Contaminants:Part B*, 8(3), 221-226.
174. Wang, Z. W., Gao, S., Hu, C. Y., and Wu, Y. M. (2015). Modelling of migration from printing inks on paper packaging. *Packaging Technology and Science*, 28, 357–366.
175. Health and Environment Alliance (HEAL). (2016). *Food contact materials and chemical contamination*. Chemicals-Briefing, Belgium.
176. Vavrous, A., Vapenka, L., Sosnovcova, J., Kejlova, K., Vrbík, K., and Jírova, D. (2016). Method for analysis of 68 organic contaminants in food contact paper using gas and liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometry. *Food Control* 60, 221-229.
177. Mertens, B., van Bossuyt, M., Fraselle, S., Blaude, M. N., Vanhaecke, T., Rogiers, V., Verschaeve, L., and van Hoeck, E. (2017). Coatings in food contact materials: Potential source of genotoxic contaminants. *Food and Chemical Toxicology*, 106, 496-505.
178. Kadoya, T. (1990). *Food packaging*. United States of America: Academic Press.
179. Paine, F. A. and Paine, H. Y. (1992). *A handbook of food packaging*. India, New Delhi: Springer.
180. Worsfold, D. and Griffith C. J. (1997). Assessment of the standard of consumer food safety behavior. *Journal of Food Protection*, 60(4), 399-406.
181. Borch, J., Lyne, M.B., Mark, R.E., Habeger, C. (2002). *Handbook of Physical Testing of Paper*. 2nd Edition. United States of America: CRC Press.
182. Technical Association of the Pulp and Paper Industry Inc. (TAPPI). (2020l). *TAPPI T 400, Sampling and accepting a single lot of paper, paperboard, containerboard, or related product*. Atlanta: Tappi Press.

183. Technical Association of the Pulp and Paper Industry Inc. (TAPPI). (2020m). *TAPPI T 402, Standard conditioning and testing atmospheres for paper, board, pulp handsheets, and related products*. Atlanta: Tappi Press.
184. İnternet: Tek renk Baskı makinesi-Little Joe Offset Proofing machines. URL: <https://littlejoe.com/product-category/1-and-2-color-presses/>, adresinden 23 Ekim 2019'da alınmıştır.
185. Technical Association of the Pulp and Paper Industry Inc. (TAPPI). (2020n). *TAPPI T 494, Tensile properties of paper and paperboard, Tappi test methods*. Atlanta: Tappi Press.
186. İnternet: Elmendorf Tearing Test Machine. URL: <https://www.testingmachines.com/product/83-76-elmendorf-tear-tester>, adresinden 27 Eylül 2019'da alınmıştır.
187. ASTM International. (2016). *Test E96/E96M-16*. Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Materials, United States of America.
188. İnternet: WVTR Cup, EZ-Cup Vapometer Permeability Cup 68-3000 (2" EZ-Cup). URL: <https://www.thwingalbert.com/ez-cup-vapometer-permeability-cup-2.html>, adresinden 31 Ağustos 2019'da alınmıştır.
189. İnternet: Caron İklimlendirme Dolabı, Caron 7000-33. URL: <https://www.caronproducts.com/products/testing/stability-environmental>, adresinden 31 Ağustos 2019'da alınmıştır.
190. Rebelo, F. M. and Caldas, E. D. (2016). Arsenic, lead, mercury and cadmium: Toxicity, levels in breast milk and the risks for breastfed infants. *Environmental Research*, 151, 671-688.
191. Khan, N., Ryu, K. Y., Choi, J. Y., Nho, E. Y., Habte, G., Choi, H., Kim, M. H., Park, K. S., and Kim, K. S. (2015). Determination of toxic heavy metals and speciation of arsenic in seaweeds from South Korea. *Food Chemistry*, 169, 464-470.
192. Rehman, K., Fatima, F., Waheed, I., and Akash, M. S. H. (2017). Prevalence of exposure of heavy metals and their impact on health consequences. *Journal of Cellular Biochemistry*, 119, 157-184.
193. Zhuanga, P., McBrideb, M. B., Xiaa, H., Lia, N., and Lia, Z. (2009). Health risk from heavy metals via consumption of food crops in the vicinity of Dabaoshan mine, South China. *Science of The Total Environment*, 407(5), 1551-1161.
194. Bahar, F. ve Yılmaz, A. (2016). Gıda analizlerinde ICP-MS teknolojisi. *Türkiye Klinikleri Journal of Food Hygiene Technology-Special Topics*, 2(1), 52-56.
195. Thomas, R. (2013). *Practical guide to ICP-MS: A tutorial for beginners*. 3rd Edition. United States of America: CRC Press - Taylor & Francis Group, LLC..

196. Silva, N., Taniwaki, M. H., Junqueira, V.C.A., Silveira, N., Okazaki, M. M., and Gomes, R. A. R. (2019). *Microbiological examination methods of food and water: a laboratory manual*. 2nd Edition. United Kingdom: CRC Press-Taylor & Francis Group.
197. Alpar, R. (1997). *Uygulamalı çok değişkenli istatistiksel yöntemlere giriş-I*. İstanbul: Bağırhan Yayınevi.
198. Yavuz, A. A. and Aşık, E. G. (2017). Quantile regression. *Uluslararası Mühendislik Araştırma ve Geliştirme Dergisi*, 9(2), 137-146.
199. Koenker, R. and Bassett Jr, G. (1978). Regression quantiles. *Econometrica: Journal of the Econometric Society*, 33-50.
200. Keskin, B. (2012). *Sağlam bir çıkarsama yöntemi: Kantil regresyon*. Yüksek Lisans Tezi, Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Muğla.
201. Mertoğlu-Elmas, G. and Çınar, G. (2018). Toxic metals in paper and paperboard food packagings. *BioResources*, 13(4), 7560-7580.
202. Aksoy, B., Joyce, M., and Fleming, D. (2003). *Comparative study of brightness/whiteness using various analytical methods on coated papers containing colorants*. TAPPI Spring Technical Conference and Exhibit, Chicago, United States of America.
203. Yang, L., Fogden, A., Pauler, N., Sävborg, Ö., and Kruse, B. (2005). A novel method for studying ink penetration of a print. *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, 20(4), 423-429.
204. Li, Y. and He, B. H. (2010). Investigation into the effect of coating thickness on ink penetration by ISCM. *Advanced Materials Research*, 174, 350–353.
205. Li, R., Zhang, Y., Cao, Y., and Liu, Z. (2015). Ink penetration of uncoated inkjet paper and impact on printing quality. *BioResources*, 10(4), 8135-8147.
206. Yang, Y. G. and Liu, F. P. (2011). Effects of paper properties and printing conditions on the ink penetration into offset paper. *Advanced Materials Research*, 236-238, 1139-1142.
207. Zhang, X. L. and Wang, R. M. (2010). Study on the ink penetration behavior of the offset paper surface. *Advanced Materials Research*, 174, 354–357.
208. Köse, E. and Şahin, C. (2012). Studying of effects of offset print education to print quality. *Energy Education Science and Technology Part A: Energy Science and Research*, 719-724.
209. Şahin, C., Özomay, Z., and Keskin, B. (2013). Evaluation of weighting pressure's effect on dot gain in newsprint paper. *Electronic Journal of Vocational Colleges*, 121-128.

210. Council of Europe (CoE). (2013). *Metals and alloys used in food contact materials and articles*. Directorate for the Quality of Medicines & HealthCare of the Council of Europe (EDQM).
211. Nordic Council of Ministers. (2015). *Food contact materials – metals and alloys, Nordic guidance for authorities, industry and trade*. Nordic Co-operation.
212. Council of Europe (CoE). (1994b). *EC DIRECTIVE 94/62/EC No L 365/10, 31.12.94*. European Parliament and Council, Official Journal of the European Communities.
213. Kim, K. C., Park, Y. B., Lee, M. J., Kim, J. B., Huh, J. W., Kim, D. H., Lee, J. B., and Kim, J. C. (2008). Levels of heavy metals in candy packages and candies likely to be consumed by small children. *Food Research International*, 41, 411-418.
214. Scott, W. E. (1996). *Principles of wet end chemistry*. United States of America: TAPPI Press.
215. The Confederation of European Paper Industries (CEPI). (2019). *Food Contact Guidelines For the Compliance of Paper & Board Materials and Articles*, 19.
216. Erkan, Z. E. ve Malayoğlu, U. (2001). *Kâğıt-karton sanayiinde kullanılan endüstriyel hammaddeler ve özellikleri*. 4. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, İzmir.
217. Conti, M. E. (2008). *Heavy metals in food packagings the state of the art*. Intergovernmental Forum on Chemical Safety Global Partnerships for Chemical Safety. URL: https://www.who.int/ifcs/documents/forums/forum6/roomdoc_hmfood.pdf, adresinden 15 Mart 2020’de alınmıştır.
218. Skrzydlewska, E., Balcerzak, M., and Vanhaecke, F. (2003). Determination of chromium, cadmium and lead in food-packaging materials by axial inductively coupled plasma time-of-flight mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 479(2), 191-202.
219. Mertoğlu-Elmas, G. (2017). The effect of colorants on the content of heavy metals in recycled corrugated board papers. *BioResources*, 12(2), 2690-2698.
220. World Health Organization (WHO). (1996a). *Trace elements in human nutrition and health*. Geneva: World Health Organization Publications.
221. İnternet: Federal Institute for Risk Assessment (BfR). (2016). XXXVI. *Paper and board for food contact*. URL: <https://bfr.ble.de/kse/faces/resources/pdf/360-english.pdf> adresinden 15 Mart 2020’de alınmıştır.
222. World Health Organization (WHO). (2011). *Safety evaluation of certain food additives and contaminants*. Food Additives Series: 64. Geneva: World Health Organization Publications, 480-481.
223. Conti, M. E. (1997). The content of heavy metals in food packaging paper boards: An atomic absorption spectroscopy investigation. *Food Research International*, 30(5), 343-348.

224. Council of Europe (CoE) Resolution. (1992). *On control of aids to polymerisation (technological coadjuvants) for plastics materials and articles intended to come into contact with foodstuffs*. Council of Europe, Resolution.
225. World Health Organization (WHO). (1996b). Guidelines for drinking-water quality 2nd Edition. *Health criteria and other supporting information*. Geneva: World Health Organization Publications.
226. Duran, A., Tüzen, M., and Soylak, M. (2013). Evaluation of metal concentrations in food packaging materials: relation to human health. *Atomic Spectroscopy*, 34, 99-103.
227. Alpar, R. (2011). *Çok değişkenli istatistiksel yöntemler*. Ankara: Detay Yayıncılık.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : KESKİN, Bekir
 Uyruğu : T.C.
 Medeni hali : Bekar
 Telefon : 0 (312) 546 05 10- 0555 465 7474
 e-mail : bekir.keskin1@gazi.edu.tr
 bekirkeskin2010@gmail.com



Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Doktora	Gazi Üniversitesi/İmalat Mühendisliği Ana Bilim Dalı	Devam ediyor
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi / Makine Eğitimi Ana Bilim Dalı	2010
Lisans	Gazi Üniversitesi / Matbaa Eğitimi Bölümü	2005
Lise	Adıyaman İmam Hatip Lisesi	1999

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2018-devam ediyor	Ankara Hacı Bayram Veli Üniversitesi	Öğretim Görevlisi
2011-2018	Gazi Üniversitesi	Öğretim Görevlisi
2008-2011	Kadir Has Üniversitesi	Öğretim Görevlisi

Yabancı Dil

İngilizce

Yayınlar

- Özcan, M. ve Keskin, B. (2020). Dijitalizasyon bağlamında sosyal dönüşüm. *OPUS Uluslararası Toplum Araştırmaları Dergisi*, 16(29), 2214-2229.
- Keskin, B., Altay, B. N., Kurt, A., and Fleming, P. D. (2020). Sustainability in paper based packaging. *Gazi Journal of Engineering Sciences*, 6(2), 129-137.
- Keskin, B., Altay, B. N., Kurt, A., and Fleming, P. D. (2020). *Sustainability and paper based packaging*. International Symposium on Business and Economics (ISBE), June 04-06, Ankara.

4. Altay, B. N., Ma, R., Fleming, P. D., Joyce, M. J., Anand, A., Chen, T., Keskin, B., Maddipatla, D., Turkani, V. S., Kotkar, P. R., Fleck, A., Rasheed, R., and He, D. (2020). Surface free energy estimation: A new methodology for solid surfaces. *Advanced Materials Interfaces*, 7(6), Article 1901570.
5. Tutak, D., Keskin, B., Abubakr, S., and Fleming, P. D. (2019). Investigation of the effect of rubber based offset ink printed on packaging cardboard on the strength properties of packing cartons. *International Journal of Applied Science and Technology*, 9(3), 9-17.
6. Keskin, B., Altay, B. N., Akyol, M., Meral, G., Uyar, O., and Fleming, P. D. (2018). *Küresel Ambalaj Trendleri*. 6. Uluslararası Matbaa Teknolojileri Sempozyumu, 01-03 Kasım, İstanbul.
7. Tutak, D., Keskin, B., Abubakr, S., Fleming, P. D., and Aravamutsan, R. (2018). *Water Vapor Permeability (WVTR) of packaging cartons in extreme hot and humid environments*. 6. Uluslararası Matbaa Teknolojileri Sempozyumu, 01-03 Kasım, İstanbul.
8. Mert, Ö., Şahin, Ş., Keskin, B. ve Köse, E. (2018). *G7 baskı standardı ve kaliteye etkisi*. 6. Uluslararası Matbaa Teknolojileri Sempozyumu, 01-03 Kasım, İstanbul.
9. Şahin, Ş. and Keskin, B. (2016). *Investigation of the subliminal advertising practices and their impact on consumer behavior*. 5. International Printing Technologies Symposium, November 04-05, İstanbul.
10. Şahin, C., Keskin, B., and Köse, E. (2016). *Investigation of vocational schools printing and publishing technologies programs plans in terms of printing*. 5. International Printing Technologies Symposium, November 04-05, İstanbul.
11. Şahin, C., Keskin, B. ve Köse, E. (2016). Meslek yüksekokulları grafik tasarımı ders programlarında matbaa derslerinin yeri: İstanbul örneği. *Electronic Journal of Vocational Colleges*, 6(1), 48-55.
12. Şahin, C., Keskin, B. ve Mert, Ö. (2016). Photoshop CC. Ankara:Detay Yayıncılık.
13. Şahin, C., Keskin, B., and Özomay, Z. (2015). Required characteristics of blanket for quality in printing. *International Journal of Academic Research*, 7, 99-103.
14. Şahin, C., Özomay, Z. ve Keskin, B. (2013). Gazete kağıdında baskı basıncının nokta kazancına etkisinin değerlendirilmesi. *Electronic Journal of Vocational Colleges*, 3, 121-128.
15. Keskin, B., Şahin, C. ve Köse E. (2013). *Kauçuk silindirinin ofset baskı nemlendirme sistemi üzerine etkisi*. 1. Uluslararası Plastik ve Kauçuk Teknolojileri Sempozyumu, 29-31 Mayıs, Ankara.
16. Keskin, B., Şahin, C. ve Şeker, U. (2013). *Rubber Types and properties of blanket cylinders used in offset printing*. 1. Uluslararası Plastik ve Kauçuk Teknolojileri Sempozyumu, 29-31 Mayıs, Ankara.

17. Keskin, B., Köse, E. ve Tutak, D. (2010). Ofset baskıda nemlendirme suyu ph'ının kalıptaki tram nokta kayıplarına etkisi. *Politeknik*, 13(1), 43-47.

Hobiler

Kitap Okumak, Spor Yapmak, Seyahat Etmek



GAZİ GELECEKTİR...