



POLİKLORLANMIŞ DİBENZODİOKSİN (PCDDs) VE FURAN (PCDFs) BİLEŞİKLERİ VE BUNLARIN SÜT VE ÜRÜNLERİNDEKİ ÖNEMİ

Oğuz GÜRSOY

Ege Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Süt Teknolojisi Bölümü, 35100-Bornova/İzmir

Geliş Tarihi : 19.02.2001

ÖZET

Klorlanmış organik bileşiklerin endüstriyel üretiminin ve yanmanın olduğu kimyasal proseslerin bir ürünü olan poliklorlanmış dibenzodioxinler (PCDDs) ve furanlar (PCDFs), çevrede hemen hemen her yerde bulunmaktadır. Bu durum insan sağlığı için potansiyel bir risk teşkil etmektedir. PCDD ve PCDF bileşikler özellikle yağlı gıdalarda (tam yağlı süt ve süt ürünleri, et yumurta) birikerek insan vücuduna transfer olmaktadır. Bu makalede PCDD ve PCDF bileşiklerinin yapıları, bulaşma kaynakları, toksik etkileri, kontaminasyon kaynağı olarak süt, süt ürünleri ve anne sütü ve alınması gereken önlemler üzerinde durulmuştur.

Anahtar Kelimeler : PCDD, PCDF, Toksik etki, Süt

POLYCHLORINATED DIBENZODIOXINS (PCDDs) AND FURANS (PCDFs) AND THEIR IMPORTANCE IN MILK AND MILK PRODUCTS

ABSTRACT

Polychlorinated dibenzodioxins (PCDDs) and furans (PCDFs), by product of chlorinated chemical compounds production and chemical processes including combustion, are virtually ubiquitous in the environment. Because of this, PCDDs and PCDFs occur potential risk for human health. PCDDs and PCDFs are known to exist at higher levels in fatty foods such as full-fat milk and dairy products, meat and eggs. They can accumulate in the fatty tissues of animals and humans. In this review, structure, contamination sources, toxic effects of PCDDs and PCDFs, milk, dairy products and mother's milk as contamination source and preventive measures against PCDDs and PCDFs were discussed.

Key Words : PCDD, PCDF, Toxic effect, Milk

1. GİRİŞ

Poliklorlanmış dibenzodioxin (PCDD) ve furan bileşikler (PCDF), "Seveso Felaketi" olarak bilinen olaydan sonra dünya kamuoyunun dikkatini çeken toksik maddelerdir. 10 Temmuz 1976'da Kuzey Milano'nun banliyosu olan Seveso'da bilinmeyen bir nedenle Gevaudan Haffman-La Roche grubuna ait ICMESA fabrikasının emniyet subabının açılması sonucu oluşan beyaz renkli bulutlar rüzgarın etkisiyle yaklaşık 320 hektarlık bir alana yayılmıştır. Bu bulutların triklorofenol ve 2, 3, 7, 8-

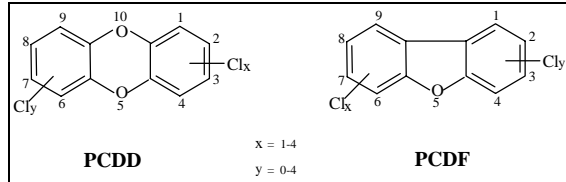
tetraklorodibenzo-p-dioksin (TCDD) içerdikleri saptanmıştır (Şahbaz ve Acar, 1993; Anon., 1997).

Seveso Felaketinden sonra toksik bir kimyasal olan PCDD ve PCDF'lerin çevre ve canlı organizmalara bulaşması ve toksisiteleri konusunda çalışmalar yoğunlaşmıştır. Sanayileşmenin artması ile son yıllarda yeniden gündeme gelen bu bileşiklerin özellikle sanayi bölgelerinde ve gelişmekte olan ülkelerde daha önemli olduğuna dikkat çekilmektedir. Özellikle Avrupa Birliği ülkelerinde

konu ile ilgili olarak yapılan çalışmalar artarak devam etmektedir (Sas and Kormoczy, 1999).

2. KİMYASAL YAPI

PCDD ve PCDF bileşiklerinin moleküler yapıları Şekil 1'de verilmiştir (Anon., 1997).



Şekil 1. PCDD ve PCDF bileşiklerinin moleküler yapıları

Halkadaki 1, 2, 3, 4, 6, 7, 8 ve 9 numaralı karbon atomlarına klor bağlanabilmektedir. Dioksinlerin toksisitesi açısından bir kıyaslama yapıldığında 1-3 klor atomu içeren dioksinin en düşük toksik etki gösterdiği, buna karşılık 2, 3, 7, 8 pozisyonunda klor atomu içeren dioksinin ise en fazla toksik etkili olduğu düşünülmektedir. Diğer taraftan toksisite, klor bağlanmasının artmasıyla azalmaktadır (Şahbaz ve Acar, 1993).

2. 1. Klorlanmış Dioksinler

Monoklorlanmış bileşiklerden, tamamen klorlanmış oktaklorodibenzo-p-dioksin bileşiğine kadar klorizasyon derecesine göre sınıflandırılmış 75 farklı klorlanmış dibenzo-p-dioksin vardır. Dioksin bileşiklerinin klorizasyon derecesi arttıkça buhar basınçlarının yanında hidrofobik ve lipofilik meyilleri de artmaktadır. Klorlanmış dioksinlerin çözünürlükleri ise bileşiğin klorizasyon derecesi arttıkça azalmaktadır (Anon., 1997).

2. 2. Klorlanmış Furanlar

Monoklorlanmış bileşiklerden, tamamen klorlanmış oktaklorodibenzofuran bileşiğine kadar klorizasyon derecesine göre sınıflandırılmış 135 farklı klorlanmış dibenzofuran vardır. Bu şekilde klorlanmış dioksinlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerindeki farklılıklar klorlanmış furan bileşiklerinin klorizasyon derecesine bağlıdır. Klorizasyon derecesi arttıkça çözünürlükleri azalmakta, yağda çözünabilirlikleri ve buhar basınçları artmaktadır. Buhar basınçlarının diklorodibenzofuran'dan tamamen klorlanmış oktaklorodibenzofuran'a doğru gittikçe arttığı bildirilmiştir. Klorlanmış furanların klorizasyon

dercesi arttıkça hidrofobik ve lipofilik eğilimleri artmaktadır (Anon., 1997).

Bilindiği gibi klorofenoller, fenoksiasit herbisitleri, klorlanmış bifeniller ve aromatik hidrokarbonlar oldukça yaygın olarak kullanılan endüstriyel kimyasallardır. Bu kimyasalların pek çoğunda poliklorlanmış dibenzo-p-dioksinler (PCDD) safsızlık olarak mevcuttur. Ticari dioksinler bifenillerin klorizasyonu yoluyla hazırlanmakta ve ağırlık açısından karışımdaki klorin yüzdesi esas alınarak satılmaktadır. Klorin içeriklerindeki farklılıklar nedeniyle ticari dioksinler farklı kullanım amaçları yanında farklı fiziksel ve kimyasal özelliklere sahiptirler (Keserci ve Çokarar, 2000). Makalede PCDD ve PCDF bileşiklerinin her iki grubu birden dioksinler diye isimlendirilmiştir. Bu bileşiklerin yapıları farklı olmakla birlikte bulaşma ve toksisite gibi bir takım özellikleri benzerdir.

3. BULAŞMA VE TOKSİSİTE

Klorlanmış organik bileşiklerin endüstriyel üretiminin ve yanmanın olduğu kimyasal proseslerin bir ürünü olan dioksin, çevrede hemen hemen her yerde bulunmaktadır. Bu durum insan sağlığı için potansiyel bir risk teşkil etmektedir. Zira atmosferde mevcut dioksin yağmurlarla dünyaya yağmakta ve toprak, göller ve nehirlerde birikmektedir (Anon., 2000). Bunun yanında havadan direkt nefes alma yoluyla insanlara da bulaşma olabilmektedir. Böylece dioksinler, bitkilerden yemler vasıtasıyla ya da topraktan direkt olarak hayvanlara, nehir ve göllerden balıklara, hayvanlardan et ve süt ürünlerinin alınmasıyla ve bitkisel üretim yoluyla insanlara geçebilmektedir. Dioksinler yaprağı saran mumsu dış tabaka tarafından absorblanır ve suyla yıkamak suretiyle kolaylıkla giderilemez. Patates, havuç, soğan ve mantar gibi gıdaların toprakta ve sudaki PCDD'leri biyolojik olarak depoladığı saptanmıştır. Konu ile ilgili bir çalışmada, havuçlardaki dioksinin % 68'inin yıkamayla, geri kalan kısmının büyük bir çoğunluğunun da kabuk soyma ile uzaklaştırılabildiği belirlenmiştir (Keserci ve Çokarar, 2000; Paumgarten et al., 2000). Ayrıca plastik ambalaj materyallerinin kullanıldığı süt ürünleri vasıtasıyla da bulaşma olabilmektedir. Konu ile ilgili olarak yapılan bir çalışmada 8 adet PVC gıda ambalaj materyali dioksin varlığı açısından incelenmiş ve PVC'nin kilogramı başına 2.6-6.9 ng TEQ (toxic equivalent, toksik eşdeğer) dioksin bulunduğu tespit edilmiştir. Araştırmacılar, dioksinin taşınma riskinden dolayı tahmin edilen gıdada bulunabilecek maksimum miktarının 0.07 ng TEQ/kg olarak bildirmektedirler (Lau and Wongb, 2000).

İzmir Körfezi'nde deniz kirliliğinin değerlendirilmesi amacıyla yapılan bir çalışmada kirliliğin boyutları yüzey sedimentlerindeki inorganik ve organik jeokimyasal veriler ile açıklanmıştır. İç İzmir Körfezi'nde 14 örnek üzerinde belirlenen organik jeokimyasal veriler bu sedimentlerin ağır metallerin yanısıra poliklorlu dibenzo-p-dioksinler ve poliklorlu dibenzofuranlarca da zengin olduğunu belgelemiştir. Çalışmada iç ve merkez İzmir Körfezi yüzey sedimentlerinden alınan 14 örnekteki PCDD ve PCDF izomerleri olan tetra (T₄), penta (P₅), hekza (H₆), hepta (H₇) ve okta (O₈)'in miktarları belirlenmiştir. Sonuçlar dioksin ve furanların iç İzmir Körfezi'nin her yerinde bulunduğunu göstermiştir. Bütün örneklerde PCDD'lerden O₈CDD bileşiğinin dominant olduğu (%50-65), bunun yanında H₇CDD (% 15-25) ve T₄CDD (% 3-12) 'nin daha az bulunduğu görülmüştür. Örneklerde P₅CDD ve H₆CDD çok düşük miktarlarda bulunmuştur. PCDF bileşiklerinden hem O₈CDF hem de H₆CDF veya T₄CDF'in dominant olduğu görülmüştür. Toplam PCDD en içerdeki liman bölgesinde 0.95 ng/g (ppb), Yenikale girişinde 0.07-0.09 ng/g, İzmir Körfezi merkezinde 0.04 ng/g olarak belirlenmiştir. Toplam PCDF konsantrasyonlarının iç İzmir Körfezi, Yenikale girişi ve İzmir Körfezi merkezinde sırasıyla 0.06, 0.04 ve 0.03 ng/g olduğu ve bu değerlerin dikkate değer ölçüde küçük olduğu bildirilmiştir. Elde edilen PCDD ve PCDF miktarlarından 2, 3, 7, 8-T₄CDD eşdeğeri miktarlar hesaplanmış ve bunların iç körfezin en kirlili iç liman bölümünde 0.025 ng/g, Yenikale girişinde 0.08 pg/g ve İzmir Körfezi merkezinde 0.04 pg/g olduğu belirlenmiştir (Aksu ve ark., 1998). Ülkemizde bildirilen bu değerlerle ilgili yasal bir düzenleme bulunmamaktadır.

Lipofilik özellik gösteren dioksinler insan vücuduna daha çok yağlı gıdalar yolu ile (et, yumurta, tam yağlı süt, tereyağı vb.) kontamine olmaktadır (Anon., 2000; Durand et al., 2000). Yarılanma ömürleri ise 7-8 yıldan 30 yıla kadar değişmektedir (Tablo 1).

Tablo 1. Dioksinlerin Farklı Canlılarda Yarılanma Ömürleri (Keserci ve Çokarar, 2000)

| Bulunduğu Canlı | Yarılanma Ömrü |
|-----------------|----------------|
| İnsan | 7-8 yıl |
| Sığır | 16.5 hafta |
| Fare | 12-30 gün |

Dioksinler içerisinde yüksek toksik potansiyele sahip izomer ve en yüksek düzeylerde taşınan kimyasal 2, 3, 7, 8-TCDD'dir. Hayvanlar

üzerinde yapılan çalışmalarda 2, 3, 7, 8-tetraklorodibenzo-p-dioksinin bilinen en toksik sentetik madde olduğu ileri sürülmüştür (Şahbaz ve Acar, 1993). Değişik klorlu dioksin ve furan izomerleri ve türevlerinin toksik potansiyellerinin tanımlanması 2, 3, 7, 8-TCDD eşdeğeri esas alınarak yapılmaktadır. Dioksin için belirlenen günlük tolere edilebilir alım miktarı kg vücut ağırlığı başına WHO tarafından 10 pg olarak belirlenmiş iken, bu değer Japonya'da 100 pg, Almanya'da 1 pg, Hollanda ve Kanada'da 10 pg olarak belirlenmiştir. Amerika'da Kaliforniya'da 0,0067 pg, Newyork'ta 1 pg'dir. EPA ve FDA ise alım limitini sırasıyla 0.01 ve 0.057 pg olarak bildirmişlerdir (Anon., 1997).

Sürekli olarak vücuda alınan dioksinler insan vücudunda gastrointestinal dokuların yüzeyinden hızla ayrılma özelliğinde olup taşıyıcı proteinlerin yüzeyine tutunarak dokulara taşınırlar. Dioksinlerin birikme özelliği gösterdiği ilk doku karaciğer ve kaslardır. Taşınım yoluyla özellikle yağlı dokularda birikmektedir. Dioksinlerin uzun vadeli etkisi kansere yol açmakta, kısa vadede ise üreme ve gelişme bozuklukları ortaya çıkmaktadır. Genel olarak dioksin içeren kimyasallarla temas eden kişilerde görülen sağlık sorunları arasında; iştahsızlık, deride pigmentasyon değişimleri, karaciğer rahatsızlıkları, psikolojik anormallikler, nörolojik sorunlar, yüksek tansiyon, aşırı kolesterol oluşumu, kellik veya tüylenme sayılabilmektedir. Ayrıca üreme bozuklukları, damak yarığı ve kusurlu böbrek oluşumu gibi doğuma ait bozukluklar ve yumuşak doku urları gibi kanserlerin oluşumu ile ilgili bilgiler de mevcuttur (Şahbaz ve Acar, 1993; Anon., 1997). Dioksinlerin göğüs kanseri gibi bazı kanser türlerinin oluşum riskini arttırabileceği de bildirilmektedir (Høyer et al., 1998).

Dioksinlerin insanların immün sistemlerine etkisi üzerine araştırmalar halen sürdürülmektedir. Yapılan çalışmalar arasında belirgin çelişkiler bulunmasına karşın, özellikle pirinç ve hububat bazlı ürünlerle beslenen uzakdoğu ülkelerinde dioksinlerin serum immünoglobulin M ve İmmünoglobulin A'ya duyarlı karaciğer rahatsızlıklarına ayrıca kanda T-lenfosit hücrelerinin azalmasına dayalı pasif immünite özelliğinin azalmasına yol açtığı belirlenmiştir. Yine T-lenfosit azalmasına dayalı bronşit vakalarının yüksek dioksin içerikli anne sütüyle beslenen çocuklarda daha yüksek oranlarda olduğu belirlenmiştir (Keserci ve Çokarar, 2000).

3. SÜT, SÜT ÜRÜNLERİ VE ANNE SÜTÜNDE DİOKSİN VARLIĞI

Bütün PCDD/F'lerin lipofilik doğası onların süt ve ürünlerinin veya spesifik gıdaların yapısında bulunan süt yağında birikimine sebep olmaktadır. Bu bakımdan, özellikle krema ve tereyağı PCDD/F'lerin yoğun birikim gösterdiği ürünlerdir. Süt ve süt ürünlerinde yağ fazında kalan klorlanmış dioksin ve furanların miktarı uygulanan işlemlerle nispeten sabit kalmaktadır. Süte dioksinlerin bulaşmasında etkili faktörlerden birisi de taze ve konserve edilmiş yemlerdeki PCDD/F birikimlerinin mevsimlere göre farklılık göstermesidir. Süt yağında toplam PCDD/F toksik eşdeğeri (TEQ)'nin konsantrasyonları 0.2 pg TEQ/g süt yağı (temiz havalı alan, kontamine edici etkenlerin bulunmadığı durum) ile 8 pg TEQ/g süt yağı (bir çok kontaminasyon kaynağının varlığı ve süt ineğinin stres durumunda) arasında değişmektedir (Anon., 1997).

Amerikan Çevre Koruma Teşkilatı (EPA) yayınladığı bir raporda yağlı süt ürünleri ve et ürünlerini yüksek oranda tüketen insanlarda kanser riskinin daha önce bilinen değerlerden 1/10-100 kat daha fazla olabileceğini bildirmiştir. Uluslararası Sütçülük Federasyonu Birliğine (IDFA), göre EPA'nın resmi raporunda ilk kez dioksinin insanlar için kanserojen olduğu bildirilmiştir. Raporda ayrıca dioksinlerden kaynaklanabilecek sağlık sorunlarının çocuklarda yetişkinlere oranla daha yüksek olduğu da bildirilmektedir (Anon., 2000).

EPA'nın son raporlarından sonra çeşitli ülkelerde içme sütlerinde ve süt ürünlerinde dioksin bulunup bulunmadığı ile ilgili tarama çalışmalarına da hız verilmiştir. Konu ile ilgili olarak yapılan bir çalışmada, Fransa'da üretilip tüketilen uzun ömürlü yarım yağlı içme sütlerinde PCDDs ve PCDFs'nin konsantrasyonları araştırılmıştır. 33 süt işletmesinden üretimden sonra rastgele alınan 151 süt örneği PCDDs ve PCDFs varlığı açısından taranmıştır. Ortalama konsantrasyon 2, 3, 7, 8-TCDD toksisite eşdeğeri olarak süt yağının gramı başına 0.65 pg olarak belirlenmiştir. Araştırmacılar tarafından bu değerlerin Avrupa Birliği tarafından önerilen değerlerin oldukça altında olduğu da belirtilmiştir (Durand et al., 2000).

İspanya'da yapılan bir çalışmada, piyasada satılan farklı markalarda tam yağlı ve yarım yağlı yoğurt örneklerinde PCB ve PCDD/F bileşiklerinin varlığı araştırılmıştır. Çeşitli zamanlarda analiz edilen yoğurt örneklerinde, süt yağı bazında düşük yağlı yoğurtlardaki miktarın daha yüksek olduğu belirlenmiştir (PCDD ve PCDF homolog grupları için 3.3-45 kat). Genel olarak bulunan miktarlar için toksisite eşdeğeri miktarları 2, 3, 7, 8-TCDD cinsinden (TEQs) hesaplanmıştır. Düşük yağlı

yoğurtlardaki PCB ve PCDF bileşiklerinden hesaplanan TEQ değerlerinin (yağ ağırlığı bazında) daha önce İspanya'da süt ve tereyağlarının da bulunduğu farklı süt ürünlerinde yapılmış çalışmalarda bildirilen değerlerden daha yüksek olduğu belirlenmiştir (Ramos et al., 1999).

Çocuklarda dioksin riski, anne sütü ve diğer süt ürünlerinin genellikle daha yüksek oranda tüketilmesinden kaynaklanmaktadır. Sağlık açısından birçok yararı olan anne sütünün bebekler için dioksin riski taşıdığı ispatlanmış olmasına rağmen yine de anne sütüyle beslenme teşvik edilmektedir (Anon., 2000; Lakind et al., 2000).

Konu ile ilgili olarak yapılan bir çalışmada, Brezilya'da Rio de Janeiro'da yaşayan 15-38 yaşlarında 40 anneden (33'ü ilk laktasyon, 7'si ikinci laktasyon döneminde) alınan süt örneklerinde PCDDs ve furanlar (PCDFs), PCBs ve diğer organik klorlu bileşiklerin miktarları araştırılmıştır. Sonuçta anne sütünde ortalama dioksin konsantrasyonunun süt yağının gramı başına 8.1 pg I-Teq olduğu bulunmuştur. Anne sütünde bulunan diğer organik klorlu bileşiklerin miktarları süt yağının gramı başına sırasıyla; 0.15 (toplam PCB), 0.001 (α -HCH), 0.27 (β -HCH), 0.005 (γ -HCH), 0.012 (HCB), 1.7 (toplam DDT), 0.023 (dieldrin) ve 0.008 (cis-heptaklor epoksit) olarak tespit edilmiştir. Bu sonuçlar, araştırmanın yapıldığı bölge insanların sütündeki PCDD/Fs, PCBs ve HCB miktarlarının genel olarak endüstri bölgelerinde bulunan değerlerden daha düşük olduğunu göstermiştir (Paumgarten et al., 2000).

Yine yapılan başka bir çalışmada, Ukrayna'daki 2 sanayi şehrindeki toplam 200 kadından temin edilen anne sütü örneklerinde PCDDs, PCDFs ve PCBs'lerin varlığı araştırılmıştır. Tespit edilen PCDDs, PCDFs ve PCBs'lerin miktarları sırasıyla 5.1-7.6 pg/g yağ, 3.6-5.2 pg/g yağ ve 11-18 pg/g yağ olarak bulunmuştur. Sonuçlar yaşlı kadınlarda gençlere nispeten söz konusu bileşiklerin kontaminasyonunun daha fazla olduğunu ve bulunan değerlerin Avrupa ve Asya ülkelerinde yapılan son çalışmalarda değerlerden daha düşük veya benzer olduğunu göstermiştir (Gladden et al., 1999).

Dioksinlerin etkileri geri dönüşümsüz ve uzun süreli olduğu kadar, memelilerin yüksek duyarlılığı dolayısıyla bebeklerin gelişimi üzerinde de önemlidir. Yapılan hayvan deneylerinde hamilelik ve laktasyon boyunca dioksin varlığının çok düşük dozlarda dahi döller üzerinde değişik olumsuz etkileri olduğu tespit edilmiştir. Doğumdan sonra bebeklerde dioksin bulunmamasına rağmen, anne sütünden dolayı bebeklere dioksin bulaşmasının

bebeklerin troid bezi fonksiyonları üzerinde olumsuz etkiler yapabileceği bildirilmektedir (Yonemoto, 2000).

Yukarıda bahsedilen çalışmalardan başka dioksinlerin anne sütüne geçişi ve bebek açısından oluşturduğu riskler konusunda çok sayıda çalışma yapılmış ve yapılmaktadır (Alaluusua et al., 1996; Vartiainen et al., 1997; Schecter et al., 1998; Kiviranta et al., 1999).

4. DİOKSİN KAYNAKLARI

Çevremizdeki dioksin kaynakları aşağıda maddeler halinde verilmiştir (Şahbaz ve Acar, 1993; Anon., 1997; Anon., 2000; Keserci ve Çokarar, 2000; Lau and Wongb, 2000)

- Fungusit, insektisid ve bakterisid olarak kullanılan kloro fenollerin üretimi esnasında dioksin yan ürün olarak oluşur ve dolayısıyla ticari klorofenollerde safsızlık olarak mevcuttur. 2, 4, 5-triklorofenoksiasetik asit (2, 4, 5-T) gibi fenoksi herbisitler de üretimleri sırasında oluşan TCDD ve diğer poliklorlanmış dioksinleri içermektedir.
- Kağıt üretim endüstrisi, çevrenin dioksinle bulaşmasında önemli kaynaklardan biridir. Hammaddenin muhafazası amacıyla kullanılan klorofenoller çevreyi kontamine etmektedir. Deniz aşırı taşınan tomrukların artan tuz miktarına bağlı olarak klor yükü de artmaktadır. Ayrıca odundaki lignin gibi hidrokarbon yapılar dioksin oluşumunda öncü olarak bilinmektedir. Meydana gelen dioksinler sıvı atıklarla çevreye taşınmakta ve gıda zincirine girmektedir. Kahve filtresi kağıdında 0.39 ppt, kağıt havlularda ise 19.57 ppt dioksin mevcuttur.
- Günlük hayatımızda sıklıkla kullandığımız farmasötik preparatlarda (tıp, dişçilik ve kozmetik ürünlerinde) dioksin bileşikleri 200-500 ppm düzeyinde (TCDD ve diğer klorlanmış izomerlerde) mevcuttur.
- Kimyasal yanma prosesleri sonucunda dioksinler oluşmaktadır. Zira, PCDD yakıtta safsızlık olarak bulunabilir, yakılan malzemede mevcut bileşiklerin kondensasyonu ve deklorasyonu gibi ısı yoluyla başlatılan reaksiyonlar ile PCDD oluşabilir, uygun şartlar altında C, H ve Cl veya diğer metal katalizörlerin varlığında PCDD oluşabilir. Yakıtın molekül yapısı, klor içeriği, sıcaklık, yakma süresi, hava ve yakıt oranı dioksin oluşumunu

etkilemektedir. 140-400 °C'ler arasında yakma işlemi dioksin oluşumunu arttırırken, 800-1000 °C'lerde 2 saniyelik yakma işleminde oluşan dioksinlerin büyük bir kısmı parçalanmaktadır. Çöp ve odunların yakılması dioksin oluşumuna zemin hazırlamaktadır.

- Yapılan çalışmalar, kurşunlu benzin kullanan otomobillerin ekzos gazlarında, her kilometrede 0.05-0.3 ng 2, 3, 7, 8-TCDD oluştuğunu göstermiştir (dikloroetan gibi halojenlenmiş kimyasallardan dolayı). Kurşunsuz yakıt kullanımında dioksinlere rastlanmamıştır.
- Süt ve ürünlerinde kullanılan kağıt ambalajlar ve kartonlar dioksin kontaminasyon kaynağıdır. Bu kontaminasyon cam kaplardan daha fazladır ve zamanla artmaktadır.
- Endüstri bölgelerindeki atıklar ve hava dioksin kaynağıdır.
- Dioksin içeren ürünler içerisinde; motor ve madeni yağlar, immersiyon yağları, ısı iletiminde kullanılan akışkanlar ve hidrolik sıvılar, boya, mürekkep, vakslar, pestisitler, plastikler, lastikler, kauçuk, elektrik ekipmanları, silo örtüleri, ahşap koruyucu ajanlar, süt işletmelerinde ekipman bakımında kullanılan gres yağı ve yağ karışımları, süt sağım makinalarının vakum pompalarında bulunan vakum yağları sayılmaktadır.

5. ANALİZ METOTLARI

Gıdalardaki dioksinlerin belirlenmesinde basit analitik yöntemler uygulanabilmesine karşın, geleneksel yöntemler kalıntılardaki dioksinlerin ekstraksiyonu ve belirlenmesi için hayli karmaşık bulunmaktadır. Buna neden olan en büyük etken, örneklerin saflaştırılmaları sırasında çok aşamalı katı faz ekstraksiyonlarından sonra bile örnek ekstraktlarının hacimleridir. Sözü edilen durum hatalı sonuçlara yol açmakta ve çok pahalı analitik ekipman olan yüksek rezolüsyonlu kütle spektrometresinin kullanımını gerektirmektedir (Anon., 1997).

Dioksin analizleri genel olarak diğer kalıntı analiz tekniklerine benzer olarak yapılmaktadır. Analiz, öncelikle örnekten yağ ekstrasyonu (6 g'ın üzerinde), dioksin internal standartlarının ilavesi, jel permasyon kromatografisi uygulaması (yağların büyük oranda ayrışabilmesi için), katı-gaz kromatografisi ile yıkama, son ekstraktın konsantrasyon

edilmesi ve GC veya GC-MS sistemiyle tayin basamaklarını içermektedir (Anon., 1997).

Son birkaç yılda gıda maddeleri ve biyolojik sistemlerdeki PCBs ve dioksinlerin analizlerinde önemli gelişmeler yaşanmıştır. Pratiğe yönelik ve geniş kapsamlı çalışmalarda, daha ucuz rutin analizlerin yapılabilmesi için alternatif ekstraksiyon teknikleri (SFE vb.), otomatik LC belirleme (clean up) sistemleri ve ucuz MS sistemleri açıklanmıştır. Buna ilaveten dioksin benzeri bileşiklerin toplam miktarının belirlenmesinde geliştirilmiş analitik metotlar da mevcuttur (Liem, 1999).

Konu ile ilgili olarak yapılan bir çalışmada, inek sütünden 1, 3, 7, 8-TCDD'nin izolasyonu için kullanılan, CNBr-aktive edilmiş Sepharose 4B'li çapraz bağlı poliklonal tavuk antikoru ile immünoafinite kolonu dizayn edilmiştir. Süt örneği direkt olarak veya % 0.05'lik Triton-X-100 ile 1:50 oranında dilüe edilerek kolondan geçirilmiş ve 1, 3, 7, 8-TCDD'nin bağlanması sağlanmıştır. Sıvı-sıvı ekstraksiyonu kullanılarak ön-immünoafinite kolonu temizlenmiş, katı faz ekstraksiyonu ile kolonda 1, 3, 7, 8-TCDD'nin mükemmel bir şekilde tutulması sağlanmıştır. Kolondan TCDD'nin ayrılması Triton-X-100 konsantrasyonunun % 0.5'e çıkarılmasıyla sağlanmıştır (Shelver and Huwe, 1999).

Gıda maddelerindeki kalıntıların belirlenmesi için daha hızlı ve ucuz yöntemlerin geliştirilmesi gerekliliği dioksinler için de geçerlidir. Bununla ilgili olarak yapılan bir çalışmada, yeni geliştirilmiş CALUX (Kimyasal-Aktive edilmiş Lusiferaz gen ekspresyonu) yönteminin inek sütündeki dioksinlerin düşük seviyelerinin belirlenmesine uygunluğu test edilmiştir. Memelilerdeki hücre bazlı testler yöntemin 2, 3, 7, 8-TCDD ve ilgili PCBs'ler için oldukça duyarlı olduğunu göstermiştir. Yöntemde öncelikle santrifüj ile süt yağı izole edilmiş, ardından n-pentan ile yağın uzaklaştırılması denenmiş, % 33 H₂SO₄ silika kolonunda yağ uzaklaştırılmış, son olarak CALUX-bioassay ile Ah reseptörüne karşı aktivite belirlenmiştir (Bovee et al., 1998). Yine bu çalışmada kullanılan CALUX yöntemi başka çalışmalarda da kullanılmıştır (Baeyens and Goeyens, 2000).

Dioksinlerin analizinde CALUX yönteminin yanısıra, etoksi rezorufin O-dietilaz (EROD) yöntemi ve ELISA tekniklerinin kullanıldığı da bildirilmektedir (Baeyens and Goeyens, 2000).

6. SONUÇ

Çevre kirlenmesinin bir sonucu olarak direkt veya dolaylı yollardan gıdalarımıza bulaşan dioksinler, hayvansal ürünler özellikle de süt aracılığıyla insanlara geçebilmektedir. Süt ve ürünleri yoluyla dioksinlerin insanlara geçişini önlemede, diğer bir deyişle güvenli süt üretiminin sağlanmasında bir takım önlemlerin alınması gerekmektedir. Bununla ilgili olarak öncelikle süt işletmelerinin sanayi bölgelerinde kurulmaması, varsa işletme ve meraların bu bölgelerden kaldırılması, hayvan yemlerinin sanayi bölgelerinden sağlanmasının engellenmesi, çıkarılacak yönetmeliklerle gıdalarımızda bulunabilecek maksimum kalıntı limitinin belirlenmesi (ulusal), kalıntı düzeylerinin tespiti konusunda ucuz ve pratik metotlar geliştirilmesi, yasal düzenlemelerin bir an önce hazırlanması ve konu ile ilgili olarak ülkemizde yapılacak çalışmaların devlet eliyle desteklenmesi gibi önlemler sayılabilir.

7. KAYNAKLAR

Aksu, A.E., Yaşar, D. and Uslu, O. 1998. Assesment of Marine Pollution in İzmir Bay: Heavy Metal and Organic Compound Concentration in Surficial Sediments. Tr. J. of Engineering and Environment Sci. 22: 387-415.

Alaluusua, S., Lukinmaa, P. L., Vartiainen, T., Partanen, M., Torppa J. and Tuomisto, J. 1996. Polychlorinated Dibenzo-p-Dioxins and Dibenzofurans Via Mother's Milk May Cause Developmental Defects in the Child's Teeth. Environmental Toxicology and Pharmacology, 1 (3), 193-197.

Anonymous, 1997. Monograph on Residues and Contaminants in Milk and Milk Products. International Dairy Federation, -Special Issue 9701, IDF General Secretariat: 41, Square Vergote, B-1030, Brussels, 132p.

Anonymous, 2000. Dioxin in dairy. In "Dairy Field: Helping Processory Manage The Changing Industry", Stagnito Communications Inc. An MWC Company, USA, 14p.

Baeyens, W. and Goeyens, L. 2000. Focus on New Dioxin Regulations in Europe. Environmental Science and Policy, 3 (2-3), 65-66.

Bovee, T. F. H., Hoogenboom, L. A. P., Hamers, A. R. M., Traag, W. A., Zuidema, T., Aarts, J. M. M. J. G., Brouwer, A. and Kuiper, H. A. 1998. Validation and Use of the CALUX-Bioassay for the

- Determination of Dioxins and PCBs in Bovine Milk. Food Additives and Contaminants, 15 (8), 863-875.
- Durand, B., Bufourd, B., Vindelc, E. and Fraissed, D. 2000. A Survey of PCDDs and PCDFs in French Long-life Half-Skimmed Drinking Milk. J. of Chromatography A, 42 (6), 865-869.
- Gladen, B. C., Schecler, A. J. Papke, O, Shkyryak-Nyzhnyk, Z.A., Hryhorczuk, D.O. and Little, R.E. 1999. Polychlorinated Dibenzop-Dioxins, Polychlorinated Dibenzofurans and Coplanar Polychlorinated Biphenyls in Breast Milk From Two Cities in Ukraine. J. of Toxicology and Environmental Health, Part A, 58: 119-127.
- Høyer, A. P., Grandjean, P., Brock, T. J. J. W. and Hartvig, H. B. 1998. Organochlorine Exposure and Risk of Breast Cancer. The Lancet, 352 (9143), 1816-1820.
- Keserci, Ö. ve Çokarar, S. 2000. Dioksin ve Süt Teknolojisindeki Önemi. Lisans Tezi. Ege Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Süt Teknolojisi Bölümü, Bornova, İzmir.
- Kiviranta, H., Purkunen, R. and Vartiainen, T. 1999. Levels and Trends of PCDD/Fs and PCBs in Human Milk in Finland, Chemosphere, 38 (2), 311-323.
- Lakind, J. S., Berlin, C.M., Park, C.N., Naiman, D. Q. and Gudka, N.J. 2000. Methodology for Characterizing Distributions of Incremental Body Burdens of 2, 3, 7, 8-TCDD and DDE From Breast Milk in Nort American Nursing Infants. J. of Toxicology and Environmental Health, Part A, 59, 605-639.
- Lau, O. W. and Wongb, S. K. 2000. Contamination in Food From Packaging Material. J. of Chromatography A, 882 (1-2), 255-270.
- Liem, A. K. D. 1999. Important Developments in Methods and Techniques for the Determination of Dioxins and PCBs in Foodstuffs and Human tissues. Trac-Trends In Analytical Chemistry, 18 (7), 499-507.
- Paumgarten, F. J. R., Cruz, C. M., Chahould, I., Palavinskas, R. and Mathar, W. 2000. PCDDs, PCDFs, PCBs and Other Organochlorine Compounds in Human Milk From Rio de Janeiro, Brazil. Environmental Research, Section A, 83: 293-297.
- Ramos, L., Eljarrat, E., Hernández, L. M., Rivera J. and González, M. J. 1999. Levels of Polychlorinated Biphenyls, Polychlorinated Dibenzop-Dioxins and Dibenzofurans in Commercial Yoghurt Samples in Spain Comparison With Different Dairy Products. Analytica Chimica Acta, 402 (1-2), 241-252.
- Sas, B. and Kormoczy, P. S. 1999. Toxicological and Food Safety Aspects of Dioxines and Related Compounds. Magyar Allatorvosok Lapja, 121 (8), 487-497.
- Schecter, A., Kassis, I. and Pöpke, O. 1998. Partitioning of Dioxins, Dibenzofurans and Coplanar PCBS in Blood, Milk, Adipose Tissue, Placenta and Cord Blood From Five American Women. Chemosphere, 37 (9-12), 1817-1823.
- Shelver, W. L. and Huwe, J. K. 1999. The Application of Immunoaffinity Chromatography for the Analysis of Tetrachlorodibenzo-p-Dioxin in Bovine milk. J. of Liquid Chromatography and Related Technologies, 22 (6), 813-821.
- Şahbaz, F. ve Acar, J. 1993. Dioksin ve Dioksinin Gıdalara Bulaşma Olasılıkları. Gıda, 18 (4), 243-245.
- Vartiainen, T., Saarikoski, S., Jaakkola J. J. J. and Tuomisto, J. 1997. PCDD, PCDF and PCB Concentrations in Human Milk From Two Areas in Finland, Chemosphere, 34 (12), 2571-2583.
- Yonemoto, J. 2000. The Effects of Dioxin on Reproduction and Development. Industrial Health, 38 (3), 259-268.