

Dioksin/PCB

Analiz Gerekliliđi - Türkiye

Hamide Őenyuva - John Gilbert, *FoodLife International*
Edip Sincer, *Sincer Dış Ticaret*

sincer

foodlife
international ltd.



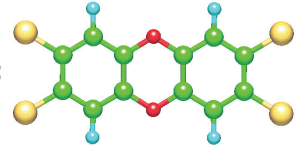
Dioksin/PCB Analiz Gerekliđi - Türkiye

Hamide Őenyuva - John Gilbert, FoodLife International
Edip Sincer, Sincer Dış Ticaret

Dioksin ve PCB Nedir?

Dioksin ve PCB'ler, biyo-birikim sonucu doğada oluŐarak gıda zinciri yoluyla çeşitli gıda ve yemlerde kontaminasyona yol açan, yüksek toksik özelliklere sahip, kimyasal yapılarıdır. "Dioksin" terimi, benzer yapıya sahip ancak farklı oranlarda klor içeren iki büyük kimyasal gruba (dioksin ve furanlar) verilen ortak addır. "Polikolorlu bifeniller" (PCB'ler) aynı tür kompleks kimyasal gruplar olmakla birlikte yapılarında bağlı düzeylerde klor barındırırlar. Bu kimyasallarda klorun farklı pozisyonlarda bağlı olması sonucu ortaya 75 farklı dioksin, 135 furan ve 209 PCB ıkmaktadır. Bu kimyasallar, benzer yağlı gıdalarda bulunmaları ve benzer toksik özellik göstermeleri nedeniyle tek bir grup içerisinde (PCB ve PCB benzeri) değerlendirilirler.

2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-para-dioxin (2,3,7,8-TCDD):



İnsanlar ve hayvanlar Dioksine nasıl maruz kalırlar?

Dioksin ve Furanlar klor içeren endüstriyel, tıbbi veya evsel atıkların yanması sonucu oluŐurlar. Dioksinler ayrıca eksoz emisyonları, yangınlar, fabrika emisyonları, metal tasfiyesi ve rafinasyonu sonucunda da oluŐurlar ve bina izolasyonu malzemelerinde de bulunurlar. Bu tür yarı-yanma prosesleri hava kirliliğine, toprakta ve bitkilerde partikül birikimine ve bunların sonucunda yağmurla birlikte sularda kontaminasyona neden olur. Kağıt endüstrisinde ağaç hamurunun beyazlatılmasında kullanılan klor, atıklar yoluyla su kaynaklarında kirliliğe neden olur.

Dioksinlerin tersine, PCB'ler, yanma sonucunda oluşmazlar. Bunlar, tarihsel olarak endüstriyel uygulamalarda (ısı değişimi sistemleri, elektrik izolasyonu maddeleri gibi) yaygın kullanılan kimyasallar, boya, polimer ve tutkallarda kullanılan stabilizörler ve madeni yağlarda bulunan kimyasallardır. Bu maddelerin atıkları veya yakılmaları toprak ve sulara kirliliğe yol açmıştır. PCB kullanımının gelişmiş ülkelerde 25 yıl önce yasaklanmalarına rağmen dayanıklı yapıları nedeniyle ortaya çıkardıkları çevresel kirlilik devam etmektedir.

Çevresel kirlilik kaçınılmaz olarak gıda ve yem zincirinde de kontaminasyona yol açmaktadır. Bundan dolayı, sığırların kontamine topraklarda otlatılması veya kontamine yemlerle beslenmeleri et ve sütlerde kontaminasyona yol açmaktadır. Kontamine çiftliklerde yetiştirilen tavuklardan elde edilen et ve yumurtalarda, kirli sulara yetişen balıklarda kontaminasyona rastlanmaktadır. Dioksinler yağlı dokularda biyo-birikime yol açtıklarından hayvanlardaki düzey hayvanın ömrü boyunca artmaktadır. İnsanların Dioksine maruz kalmaları çoğunlukla hayvansal gıdaların tüketilmesi yoluyla olur.

Dioksinin ortaya çıkardığı sağlık riski

İnsanlardaki çeşitli sağlık problemleri, kazalar veya mesleki nedenlerle ve gıda yoluyla maruz kalınan, Dioksin ve PCB'lerle ilişkilendirilmiştir. Bu problemler arasında, fetüs ve bebeklerde gelişim bozukluğu, üreme problemleri, cilt hastalıkları (klorakne), hormonal bozukluklar, duygudurum değişikliği, zihinsel performans azalması, diyabet ve alyuvarlarda değişiklik bulunmaktadır. Ancak, Dioksinler konusundaki temel endişe kanser oluşumudur. Bu nedenle gıda kaynaklı düşük düzeyde ancak kronik etki önem kazanmaktadır. Dioksini popüler hale getiren olaylar arasında Ukrayna Başkanı Viktor Yushchenko'nun 2004 yılında Dioksinle zehirlenerek öldürülmek istenmesidir.

Hastaneye kaldırılan Başkan başarılı bir şekilde tedavi edilmiş ancak ağır bir klorakne problemi yaşamıştır. Daha sonra DR CALUX analiziyle yapılan tetkiklerde kanında bulunan 2,3,7,8-tetrachlorodibenzodioxin (TCDD) miktarının normal bir insana göre 50 bin kat fazla olduğu anlaşılmıştır.

Dioksinin yağ dokularında birikmesi nedeniyle, bir kişinin uzun yıllar boyunca maruz kaldığı miktar anne sütünde ölçüm yapılarak ortaya çıkarılabilmektedir. Dünya Sağlık Örgütü (WHO) çeşitli endüstrileşmiş ülkelerde anne sütünde bir dizi araştırma yaparak ülkeler arasındaki farkları ortaya koymuştur. 2007 yılında Türkiye'de de benzer bir çalışma yapılarak 5 farklı ilden toplanan anne sütlerindeki PCDD/F ve PCB miktarları ölçülmüştür.



Elde edilen sonuçlarda diğer endüstrileşmiş ülkelerle karşılaştırıldığında kayda değer farklılıklar görülmemekle birlikte, balık tüketiminin yüksek olduğu bölgelerdeki seviyeler çok daha yüksek çıkmıştır.

AB ve Türkiye'deki dioksin/PCB kanunları

Dioksinler (PCDD/PCDF) ve PCB'ler çok değişik düzeylerde toksisiteye sahip farklı yapılardan oluşmakla birlikte sadece yüksek toksik özellik gösterenler üzerinde durulmaktadır. Bu nedenle her bir bileşenin ayrı olarak tanımlanması gerekir. DR CALUX gibi modern analiz yöntemlerinde ise toksik etki ölçümü yapılabilmektedir. Yüksek toksisiteden dolayı da çok yüksek hassasiyet ve pikogram düzeyinde (10^{-12} g) çok düşük tespit limitleri gerekmektedir. Bu derece yüksek hassasiyet ancak HRGC/HRMS ve DR CALUX tarafından sağlanabilmektedir. Yasal açıdan bakıldığında ise her bir bileşenin limitlerinin belirlenmesi yerine toksisite faktörü uygulanarak - Toxic Equivalency Quantity (TEQ) - Toksik Eşdeğerlik Miktarı kullanılmaktadır. Avrupa Birliği, gıda ve yemlerde, Dioksin ve Dioksin benzeri PCB'ler için çok katı kurallar koyarak, çeşitli gıda maddeleri için doğal kontaminasyon miktarlarının hemen üzerinde limitler belirlemiştir. Dioksin ve Dioksin benzeri PCB limitleri TEQ cinsinde ifade edilerek, nebati yağ ve diğer yağlarda 1.5pg/g, süt, süt ürünleri ve yumurtada 6pg/g ve karaciğerde 12pg/g olarak belirlenmiştir. Burada dikkati çeken nokta, belirlenen limitlerin başka herhangi bir toksin için belirlenenden çok daha düşük olmasıdır. Bu son derece düşük limitlerin ne anlama geldiğini anlamak için 1pg/g'ın 2.5 milyon litre su içeren olimpik bir yüzme havuzunda bir damlaya eşdeğer olduğunu bilmek yararlı olur. Ülkemiz, diğer AB Kanunlarında olduğu gibi, Dioksin için de AB'ye uyum çerçevesinde yasal düzenlemeler yapmaya başlamıştır. Bunun dışında, Türkiye'den AB'ye ihrac edilen ürünlerin AB'nin Commission Regulation No. 1881/2006 (gıda) ve 152/2009 (yem) sayılı kanunlarına uyma zorunluluğu bulunmaktadır.



Son dönemde AB'deki Dioksin problemi örnekleri

AB'de son dönemde tümü kontamine hayvan yemi kaynaklı çok sayıda Dioksin problemi yaşanmıştır.

Belçika'da 1999 yılında, hatalı yönetimden dolayı, iki bakanın istifasıyla sonuçlanan büyük bir Dioksin problemi yaşanmıştır. Problem, tavuk çiftliklerinden gelen yüksek sayıda civciv ölümleri bildirimleriyle ortaya çıkmıştır. Araştırmalar sonucunda problemin kaynağının, yemlere katılan geri

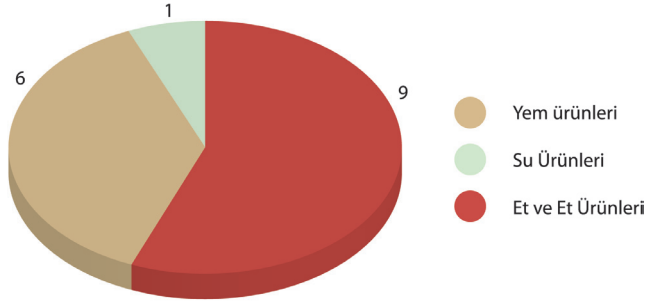


dönüştürülmüş yağlardaki Dioksin/PCB kontaminasyonu olduğu anlaşılmıştır. Kullanılan yağlarda ayrıca geri dönüştürülmüş madeni yağa da rastlanmıştır. Problemler nedeniyle birçok çiftlik aylarca kapatılmış, ürünler piyasadan çekilmiş ve Belçika'nın hayvansal ürün ihracatı sekteye uğramıştır. Birçok Belçika'lı, hayvansal ürünleri satın almak için komşu ülkelere gitmiştir. Krizin toplam maliyetinin 625milyon EURO olduğu hesaplanmaktadır.

2004 yılında ise Dioksin ile kontamine patates menşeli hayvan yemi nedeniyle Hollanda'da toplam 162, Almanya'da 3 ve Belçika'da 8 sığır, domuz, koyun ve keçi çiftliği kapatılmıştır. Bunun sonucu olarak birçok ülke AB menşeli hayvansal ürünlere ithalat yasağı koymuştur. Problemin kaynağının patates işleme tesisinde, patatesleri ayıklamakta kullanılan yüzdürücü suya katılan bir tür kil olduğu anlaşılmıştır. Yüzdürücü su havuzunun çalışma prensibi dibe batan patateslerin kaliteli yüzenlerin ise küflü olduğudur. Daha önce bu amaçla tuz kullanılırken bir Alman şirketi özel bir kil geliştirmiştir. Ancak, kötü kalite patatesler ile patates kabuklarının hayvan yeminde kullanıldığı, bu yüzden de kildeki Dioksinin kontrol edilmesi gerektiği kimsenin aklına gelmemiştir. Bu problem Hollanda hayvancılığına milyonlarca EURO zarar vermiş ve ihracatı sekteye uğratmıştır.

Son olarak 2008 yılında İrlanda'da büyük bir Dioksin problemine rastlanmış ve İrlanda menşeli hayvansal ürünlerinin geri çağırılmasına neden olmuştur. Problem İrlanda Cumhuriyeti'nde 37 sığır ve 9 domuz ile Kuzey İrlanda'da 8 sığır ve 1 süt çiftliğinde kullanılan kontamine yemlerin sonucunda ortaya çıkmış ve domuzlarda AB limitlerinin 80 ila 200 katı kontaminasyona rastlanmıştır. Araştırmalar sonucunda problemin kaynağının yemlerde kullanılan ve yasa dışı yollarla elde edilen kontamine atık yağlar olduğu anlaşılmıştır. 3 kıtada 23 ülkeye yapılan ihracatlar bu nedenle durmuştur. Bunun sonucu olarak İrlanda Ulusal Referans Laboratuvarı DR CALUX sistemini kurarak düzenli olarak tarama analizlerine başlamıştır.

RASFF Dioksin Bildirileri 01/2009 - 02/2010

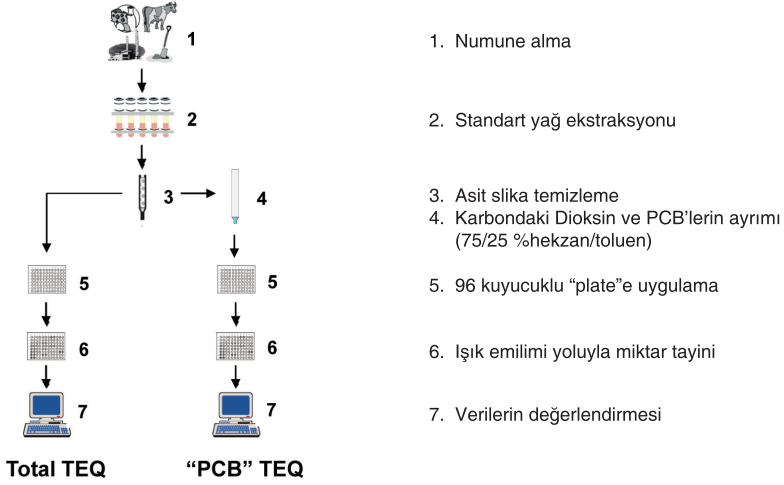


Dioksin/PCB analiz yöntemleri - analitik çözümler

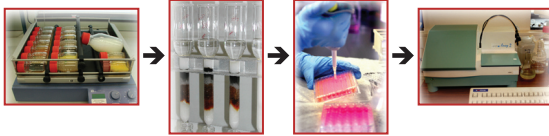
High-resolution GC/MS - Gıda ve Yem numunelerinde Dioksin ve PCB'lerin geleneksel analiz yöntemi, uzun ve komplike bir numune hazırlama sürecini takiben, gaz kromatografi ve yüksek çözünürlüklü kütle spektrofotometri (HRGC/HRMS) ile ölçümünü içerir. Bu analizler doğru ve etkin yapılabilmesi için 300 ila 400 bin EURO cihaz yatırımına ve deneyimli ve bilgili analitik kimyacılar gereksinim vardır. Bir numune partisini analiz etmek için genellikle 1 hafta kadar süre ve detaylı bir veri analizi gerekir. Bunun sonucu olarak laboratuvarların analiz fiyatları 1200 EURO'ya kadar çıkmakta ve bu durum da analizi yapılabilen numune sayısını kısıtlamaktadır. Türkiye'de bu analiz sadece Tarım Bakanlığı bünyesindeki Ankara İl Kontrol Laboratuvarında ve TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi'nde yapılabilmektedir. Bu konuda ülkemizde tek bilimsel çalışma ise anne sütünde ve yağ dokusunda yapılmış, analizlerde HRGC/HRMS kullanılmıştır. Ancak, analizler ülke dışında, Almanya'da, gerçekleştirilmiştir.

BioDetection System- DR CALUX – alternatif teknik ise reseptör hücre bazlı enstrümantal bir teknik kullanan DR CALUX sistemidir. DR CALUX, Dioksin ve Dioksin benzeri bileşenleri ayırıp ayrı ayrı ölçmek yerine, bileşenlerin toksik etkilerine dayalı bir yöntem kullanmaktadır. Bu tür hücre bazlı tarama analizlerinin kullanılması AB Komisyonu Direktifleri EC/1883/2006 ve EC/152/2009'da zorunlu hale getirilmiştir. Analizde toksik özelliğe sahip Dioksinlere ve PCB'lere spesifik reseptör hücreler kullanılmaktadır. DR CALUX'da bileşenlerin ayırımına ihtiyaç duyulmaksızın, TEQ değerleri floresans sinyalleri ölçülerek belirlenebilmektedir. Bu analizle, numunedeki Dioksin konsantrasyonu zahmetli numune hazırlığı ve sofistike ekipmanlara ihtiyaç duyulmaksızın analiz edilebilmektedir. DR CALUX klasik HRGC/HRMS sistemine göre çok daha ucuza ve hızlı bir şekilde AB limitlerinde ölçüm imkanı sağlayarak, cazip bir tarama metodu sunmaktadır. DR CALUX sistemi Türkiye'de Sincer Dış Ticaret tarafından kullanıma sunulmaktadır.

DR CALUX® Bioassay: Analiz Akış Şeması



Toplam TEQs= Dioksin/Furan TEQ + PCB TEQ



Fırsatlar - DR CALUX ile düşük maliyetli tarama sistemlerinin kurulması

Türkiye'de etkin ve yaygın bir tarama yapmaksızın gıda ve yem zincirinde çevresel kirlilikten kaynaklanan bir kontaminasyonun varlığını belirlemek mümkün değildir. Avrupa'da son 10 yılda yapılan gözlemler sonucunda problemin ana kaynağının hayvan yemleri olduğu belirlenmiştir. Yemlerin etkin kontrolü olmaksızın gıda zincirinin korunması mümkün değildir. Türkiye'de analiz fiyatlarının yüksekliği etkin bir denetim ve tarama yapmanın önünde büyük bir engel oluşturmaktadır. Ancak, DR CALUX sistemi yüksek yatırım maliyeti ve çok deneyimli personel gerektirmeden analiz yapmaya imkan sağlayarak yeni imkanlar yaratmaktadır. Bu teknik Avrupa Birliğinde resmi tarama metodu olarak kabul edilmiştir (EC/69 ve EC/70) ve bu nedenle Türkiye'de gıdaların diğer ülke standartlarında olmasını sağlamaya yönelik etkin bir araç olma potansiyeline sahiptir.

Sincer Dış Ticaret

Ziya Gökalp Bul. 17/4

Alsancak

İzmir 35220

Tel: +90 (0) 232 464 80 06

Fax: +90 (0) 232 464 80 07

Email: bilgi@sincer.com.tr

Web: www.sincer.com.tr

Foodlife International

ODTÜ Teknokent İkizler Binası

No. Ara-1 Çankaya,

Ankara 06531

Tel: +90 (0) 312 210 10 60

Fax: +90 (0) 312 210 10 60

Email: info@foodlifeint.com

Web: www.foodlifeint.com

sincer

foodlife
international ltd.