

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ * FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KOCAELİ’DE TÜKETİLEN GIDALARDA PCDD/F
KONSANTRASYONLARININ BELİRLENMESİ VE RİSK
DEĞERLENDİRMESİ**

DOKTORA TEZİ

Y. Müh. Seda ASLAN KILAVUZ

Anabilim Dalı: Çevre Mühendisliği

Danışman: Doç.Dr. Ertan DURMUŞOĞLU

KOCAELİ,2010

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ * FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KOCAELİ'DE TÜKETİLEN GIDALARDA PCDD/F
KONSANTRASYONLARININ BELİRLENMESİ VE RİSK
DEĞERLENDİRMESİ**

DOKTORA TEZİ

Y. Müh. Seda ASLAN KILAVUZ

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 31 Mayıs 2010

Tezin Savunulduğu Tarih: 05 Temmuz 2010

Tez Danışmanı

Doç.Dr. Ertan DURMUŞOĞLU

(..........)

Üye

Doç.Dr. Aykan KARADEMİR

(..........)

Üye

Prof.Dr. Ayşe Nilgün AKIN

(..........)

Üye

Prof. Dr. Yücel TAŞDEMİR

(..........)

Üye

Doç. Dr. Duran KARAKAŞ

(..........)

KOCAELİ,2010

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Dioksin ve benzeri bileşikler başta yanma kaynaklı olmak üzere bir çok kaynaktan çevreye salınmakta ve tüm çevresel ortamlarda bulunabilmektedirler. Bu bileşikler, fotokimyasal ve biyolojik bozunmaya dirençli olmaları ve lipofilik özelliklerinden dolayı, başta besin zinciri yoluyla olmak üzere çok az seviyelerde bile insanlara ulaşmaktadırlar. Bir çok ülkede dioksin ve benzeri bileşiklerin gıdalardaki seviyeleri ve bunlara ilişkin maruziyet değerlendirmelerine yönelik çalışmalar uzun yıllardan beri yapılmaktadır. Ülkemiz için ise dioksinler, Kocaeli’nde kurulan atık yakma tesisinin faaliyete alınmasından sonra gündeme gelmiştir. Ancak dioksin analizlerinin son derece maliyetli olması ve ülkemizdeki dioksin laboratuvarlarının yetersiz oluşu nedeniyle, başta gıdalar olmak üzere bu bileşiklerin çevresel ortamlardaki seviyeleri ve insanlara etkilerine ilişkin olarak ülkemizde sınırlı sayıda çalışma yapılmıştır. Bu nedenle bu çalışmada öncelikle, gıdalarda eser miktarlarda bulunan dioksinlerin belirlenmesi için daha az maliyetli bir analiz yöntemi olan GC/MS-NCI sistemi kullanılarak dioksin analiz laboratuvarı alt yapısının oluşturulması amaçlanmıştır. Bununla birlikte Kocaeli’nin yoğun bir sanayi kenti olması ve dolayısıyla bölgede bir çok dioksin kaynağının bulunması, bu bileşiklerin insanlara maruziyetindeki başlıca yol olan, gıdalardaki dioksin seviyelerinin belirlenmesi ve etkilerinin değerlendirilmesi çalışmasını gerekli kılmıştır. Bu çalışmanın ileride yapılacak olan, dioksin ve dioksin benzeri bileşiklerin farklı çevresel ortamlarda seviyeleri, maruziyet değerleri vb. çalışmalara ışık tutacağı düşünülmektedir.

Gerek dioksin analizlerinin karmaşıklığı ve uzun süren yorucu bir süreçte gerçekleştirilebilmesi, gerekse analiz edilen örnek sayısının fazla olması nedeniyle çalışmanın laboratuvar süreci oldukça uzun sürmüş ve birçok zorlukla karşılaşmıştır. Bu nedenle tek başına yapılamayacak bu çalışma bir çok kişinin emeği ve desteğiyle gerçekleşmiştir.

Çalışmam süresince değerli bilgileriyle çalışmama yön veren, karşılaştığım zorlukları büyük bir sabırla dinleyen ve her zaman güler yüzüyle beni motive eden çok değerli bilim insanı ve danışman hocam, Doç. Dr. Ertan DURMUŞOĞLU’na;

Çalışmanın şekillenmesi ve yürütülmesinde büyük emeği olan, zorlukların aşılması konusunda sakin tavırlarıyla çalışmayı kolaylaştıran ve sonuçların yorumlanması için verdiği katkılardan dolayı değerli hocam, Doç. Dr. Aykan KARADEMİR’e;

Tez çalışmasının yürütülmesi sırasında verdiği değerli bilgi ve katkılarından dolayı saygıdeğer hocam Prof. Dr. A. Nilgün AKIN’a;

Çalışmanın yürütülebilmesi için gerekli laboratuvar alt yapı imkanlarından yararlanmamı sağlayan Kocaeli Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi Dekanı ve Çevre Mühendisliği Bölüm Başkanı Sayın Prof. Dr. Savaş AYBERK’e

Bu çalışmanın gerçekleşmesinde büyük emek ve katkıları olan, laboratuvar çalışmalarının zorluğunu birlikte göğüslediğim değerli çalışma arkadaşım Arş. Gör. M. Kemal KORUCU'ya;

Gerek örnekleme ve analiz süreçlerinde desteğini esirgemeyen, gerekse akademisyenliğe başladığım ilk günden beri bilgi ve birikiminden yararlandığım ve bana her zaman ışık tutan çok değerli hocam, Dr. Mithat BAKOĞLU'na

Analiz ve örnekleme çalışmalarında yardımcı olan değerli arkadaşlarım, Öğr. Gör. Dr. Fatih TAŞPINAR ve Çevre Yük. Müh. Birkan İSKAN'a

Bu çalışma Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırmalar Kurumu (TÜBİTAK) tarafından 104 O 121 nolu proje ile desteklenmiştir. Finansal desteği için TÜBİTAK'a;

Tez çalışması Kocaeli Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi (KOÜ BAP) Lisansüstü Tezlerini Destekleme Programı Projeleri (A2) çerçevesinde desteklenmiştir. Finansal desteği için KOU BAP'a;

Örneklerin toplanması sırasında gösterdikleri ilgi ve destekleri için isimlerini sayamadığım Kocaeli Halkı'na

Çalışma sırasında yaşadığım sıkıntılı anları üzerimden atmamı sağlayan ve bana anlayış gösteren arkadaşlarıma,

Çalışmam süresince her zaman yanımda olan ve desteğini her an yanımda hissettiğim değerli dostum, Dr. Zehra BOZKURT'a

Tez süresince anlayış ve desteklerini esirgemeyen tüm Çevre Mühendisliği Bölümü personeline,

Tez çalışmamın başından beri laboratuvarında karşılaştığım mekanik ve alt yapı zorluklarının üstesinden gelmeme yardımcı olan, çalışma sırasında gösterdiği sabır ve anlayış için sevgili eşim, İlbeyi KILAVUZ'a

Hayatım boyunca kendisini örnek aldığım, bugünlere gelmemde en çok emeği olan ve beni her zaman yüreklendiren, Annem'e

Sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Seda ASLAN KILAVUZ

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR	i
İÇİNDEKİLER	iii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
TABLolar DİZİNİ	xi
SİMGELER.....	xv
ÖZET.....	xix
İNGİLİZCE ÖZET	xx
1. GİRİŞ	1
2. DİOKSİN VE FURANLAR (PCDD/F).....	6
2.1. Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	6
2.1.1. Sudaki çözünürlükleri	9
2.1.2. Buhar basınçları	9
2.1.3. Henry Sabitleri	10
2.1.4. Oktanol/Su Bölüm Katsayısı (K_{ow}).....	10
2.1.5. Organik karbon bölüm katsayısı (K_{oc})	11
2.2. PCDD/F'lerin Toksikolojik Özellikleri	11
2.2.1. PCDD/F toksisitesi.....	12
2.2.2. Etkileme biçimi	12
2.2.3. Dioksinlerin Toksik Etkileri.....	13
2.2.3.1. Klorakne	15
2.2.3.2. Karsinojenlik	16
2.2.3.3. Üreme etkileri.....	19
2.2.3.4. Gelişime etkileri	21
2.2.3.5. Bağışıklık sistemine etkileri.....	23
2.2.3.6. Sinir sistemine etkileri.....	25
2.2.3.7. Serum üreme hormonlarına etkisi	26
2.2.3.8. Şeker hastalığı ve açlık kan glukoz seviyesine etkisi	26
2.2.3.9. Enzim indüksiyonu (enzim aktivitesinin artışı)	26
2.2.3.10. Gama glutamil transferaz (GGT) aktivitesi.....	27
2.2.3.11. Endometriyozis	27
2.2.4. Dioksinlerin Farmakokinetik özellikleri	27
2.2.4.1. Ağız yoluyla alımı ve absorpsiyonu.....	27
2.2.4.2. Vücutta dağılımı.....	28
2.2.4.3. Metabolizması/atılımı	28
2.2.4.4. Anneden çocuğa geçişi.....	29
2.2.4.5. Vücut yüklemesi.....	29
2.2.5. Toksikite eşdeğerlik faktörleri (TEF) ve toksik eşdeğerlikler.....	29
2.3. Dioksin ve Dioksin Benzeri Bileşiklerin Çevredeki Kaynakları	31
2.3.1. Yanma	31
2.3.2. Metallerin eritilmesi ve işlenmesi	32
2.3.3. Kimyasal imalatı	32

2.3.4. Biyolojik ve fotokimyasal Prosesler	33
2.3.5. DLC depoları.....	34
2.4. PCDD/F'ler ve Benzeri Bileşiklerin Çevresel Taşınımı ve Gidişatı.....	35
2.4.1. Havadaki taşınım mekanizması	36
2.4.1.1. Havadaki PCDD/F'lerin dağılımı	37
2.4.1.2. Havadaki PCDD/F seviyelerini etkileyen faktörler	38
2.4.1.2.1. Mevsimsellik.....	38
2.4.1.2.2. Gündüz ve gece farklılıkları.....	39
2.4.1.2.3. Zamansal gidişatları	39
2.4.1.3. Havadaki PCDD/F'lerin gaz partikül fazlarına ayrışması	39
2.4.1.4. Çeşitli büyüklüklerdeki havadaki partiküllerde PCDD/F dağılımı.....	42
2.4.1.5. PCDD/F'lerin atmosferik karakteri.....	43
2.4.1.6. PCDD/F'lerin depolanma prosesleri	46
2.4.1.6.1. PCDD/F'lerin ıslak birikimi.....	46
2.4.1.6.2. Kuru partiküler birikim	48
2.4.2. Topraktaki Taşınımı	48
2.4.3. Suda Taşınımı	49
2.4.4. PCDD/F'lerin dönüşüm prosesleri ve kalıcılığı	50
2.4.5. PCDD/F'lerin besin zincirine girişi	52
2.4.5.1. PCDD/F'lerin Karasal Besin Zincirine Giriş Mekanizmaları	54
2.4.5.1.1. Havadan Bitkiye, Bitkiden Hayvana Giriş Hipotezleri.....	54
2.4.5.1.2. Bitki birikim modelleri.....	55
2.4.5.1.3. EPA havadan yaprağa taşınım yaklaşımı	56
2.4.5.1.4. Gaz fazındaki PCDD/F'ler için birikim hızı yaklaşımı.....	58
2.4.5.2. PCDD/F'lerin Sucul Besin Zincirine Giriş Mekanizmaları.....	60
2.4.5.2.1. Havadan karaya karadan suya ve sudan hayvana geçiş hipotezleri	60
2.4.5.2.2. PCDD/F'lerin biyoakümüasyonu.....	61
2.4.6. Çevresel ortamlarda PCDD/F konsantrasyonları	64
2.4.6.1. Toprakta PCDD/F konsantrasyonları.....	65
2.4.6.2. Sedimentlerde PCDD/F konsantrasyonları	67
2.4.6.3. Havada PCDD/F konsantrasyonları	71
2.4.6.4. Sulardaki PCDD/F konsantrasyonları	75
2.4.6.5. Gıdalarda PCDD/F konsantrasyonları.....	77
2.4.6.5.1. Pişirme, kesme veya işlemenin gıdalardaki PCDD/F seviyeleri üzerine etkileri.....	84
2.5. Dioksinlerin Maruziyet Yolları	86
3. RİSK DEĞERLENDİRME.....	93
3.1. Sağlık Riskleri Değerlendirmesi	94
3.1.1. Tehlikenin tanımlanması.....	94
3.1.2. Maruziyet değerlendirme.....	95
3.1.3. Toksisite değerlendirme	98
3.1.4. Risk karakterizasyonu	99
BÖLÜM 4. MATERYAL METOT	102
4.1. PCDD/F Analiz Yönteminin Belirlenmesi	102
4.1.1. PCDD/F analizleri için GC kolonları.....	106
4.1.2. GC-MS iyonizasyon yönteminin belirlenmesi.....	107
4.1.3. GC-MS'de kullanılan taşıyıcı ve ayraç gazın belirlenmesi	111
4.1.4. Enjeksiyon sıcaklığı ve enjeksiyon miktarının belirlenmesi.....	111
4.1.5. GC-MS arayüz, Quadropole ve iyon kaynağı sıcaklıklarının belirlenmesi ...	112

4.1.6. GC-MS enjeksiyon sisteminin seçilmesi	113
4.1.7. GC fırın sıcaklık programının belirlenmesi	113
4.1.8. Analiz yönteminin belirlenmesi amacıyla uygulanan sıcaklık rejimleri.....	115
4.1.9. GC/MS sisteminin kalibrasyonu ve cihazın eşik değerlerinin belirlenmesi ..	123
4.2. Temel Gıdalarda PCDD/F Konjenerlerinin Analizi.....	125
4.2.1. Örneklerin Toplanması ve Analize Kadar Saklanması	127
4.2.1.1. Çalışma bölgesinin özellikleri ve örnekleme noktaları	131
4.2.1.2. Yumurta örneklerinin toplanması	136
4.2.1.3. Süt örneklerinin toplanması	136
4.2.1.4. Dana eti örneklerinin toplanması	137
4.2.1.5. Tavuk eti örneklerinin toplanması	137
4.2.1.6. Yapraklı sebze örneklerinin toplanması.....	138
4.2.1.7. Yapraksız sebze örneklerinin toplanması	138
4.2.1.8. Köklü sebze örneklerinin toplanması.....	138
4.2.1.9. Meyve örneklerinin toplanması	139
4.2.1.10. Un örneklerinin toplanması	139
4.2.2. Numunelerin Ekstraksiyon İçin Hazırlanması	139
4.2.2.1. Yumurta	140
4.2.2.2. Sütler	141
4.2.2.3. Et ve tavuk	141
4.2.2.4. Bitkisel Gıdalar	143
4.2.3. Numunelerinin ekstraksiyonu ve ekstraktın ayırma öncesi yoğunlaştırılması	144
4.2.4. Asit-baz ile ayırma işlemi	145
4.2.5. Ekstraktların temizlenmesi ve son yoğunlaştırma	147
4.2.5.1. Silikajel kolonu ile temizleme prosedürü.....	148
4.2.5.2. Alumina Kolonu ile temizleme prosedürü	148
4.2.5.3. Karbon Kolonu ile temizleme prosedürü	149
4.2.5.4. Son yoğunlaştırma.....	150
4.2.6. Geri kazanım Oranının Belirlenmesi	151
4.2.7. Numunelerin GC/MS’de Analizi ve Hesaplamalar.....	152
4.3. Risk Değerlendirme Metodolojisi	153
4.3.1. Alıcıların tanımlanması	156
4.3.2. Maruz kalma senaryolarının tanımlanması	157
4.3.3. Maruz kalma parametrelerinin belirlenmesi	165
4.3.3.1. Solunum	165
4.3.3.2. Gıda ürünlerinin tüketilmesi	167
4.3.3.3. Toprağın yutulması	170
4.3.3.4. Vücut ağırlıkları	171
4.3.3.5. Maruz kalma frekansı, maruz kalma süresi ve ortalama zaman	171
4.3.3.6. Alınan dozların biyolojik olarak etkinliği	172
4.3.4. Maruz kalınan dozların belirlenmesi.....	173
4.3.5. Risk karakterizasyonu	176
4.3.5.1. Kanser riski yaklaşımları.....	176
4.3.5.2. Kanser dışı risk yaklaşımları.....	178
5. BULGULAR VE TARTIŞMA	182
5.1. Temel Gıda Örneklerinde PCDD/F Düzeyleri.....	182
5.1.1. Yumurtalarda PCDD/F düzeyleri.....	183
5.1.2. Sütlerde PCDD/F düzeyleri.....	197
5.1.3 İnek etlerinde PCDD/F düzeyleri.....	211

5.1.4. Tavuk etlerindeki PCDD/F düzeyleri.....	221
5.1.5. Yapraklı sebzelerde PCDD/F düzeyleri	229
5.1.6. Yapraksız Sebzelerde PCDD/F düzeyleri	237
5.1.7. Meyveler’de PCDD/F düzeyleri	242
5.1.8. Köklü sebzelerde PCDD/F düzeyleri	247
5.1.9. Un örneklerinde PCDD/F düzeyleri.....	252
5.1.10. Genel Değerlendirme	256
5.2. Kocaeli’ndeki Alıcılar için Maruz Kalınan Dozlar.....	257
5.2.1. Kentli alıcılar için beklenen toplam PCDD/F dozları	257
5.2.1.1. Kentli yetişkinler için toplam PCDD/F dozları.....	258
5.2.1.2. Kentli 11-16 yaş arası alıcılar için toplam PCDD/F dozları	262
5.2.1.3. Kentli 6-11 yaş arası alıcılar için toplam PCDD/F dozları	267
5.2.1.4. Kentli 1-6 yaş arası alıcılar için toplam PCDD/F dozları	272
5.2.1.5. Kentli bebekler için toplam PCDD/F dozları.....	277
5.2.2. Yarı kentli alıcılar için beklenen toplam PCDD/F dozları.....	282
5.2.2.1. Yarıkentli yetişkinler için toplam PCDD/F dozları	282
5.2.2.2. Yarıkentli 11-16 yaş arası alıcılar için toplam PCDD/F dozları.....	287
5.2.2.3. Yarıkentli 6-11 yaş arası alıcılar için toplam PCDD/F dozları	292
5.2.2.4. Yarıkentli 1-6 yaş arası alıcılar için toplam PCDD/F dozları.....	297
5.2.2.5. Yarı kentli bebekler için toplam PCDD/F dozları.....	302
5.2.3. Köylü alıcılar.....	307
5.2.3.1. Köylü yetişkinler için toplam PCDD/F dozları.....	307
5.2.3.2. Köylü 11-16 yaş arası alıcılar için toplam PCDD/F dozları	312
5.2.3.3. Köylü 6-11 yaş arası alıcılar için toplam PCDD/F dozları	317
5.2.3.4. Köylü 1-6 yaş arası alıcılar için toplam PCDD/F dozları	322
5.2.3.5. Köylü bebekler için toplam PCDD/F dozları.....	327
5.2.4. Maruz kalınan dozlara ilişkin genel değerlendirme	332
5.2.5. Duyarlılık Analizi.....	335
5.3. Risk Karakterizasyonu	338
5.3.1. Kanseri dışı risklerin değerlendirilmesi	338
5.3.2. Kanseri risklerinin değerlendirilmesi	343
5.3.2.1. Yetişkin alıcılar için hesaplanan kanseri riskleri.....	343
5.3.2.2. 11-16 yaş arası alıcılar için hesaplanan kanseri riskleri	346
5.3.2.3. 6-11 yaş arası alıcılar için hesaplanan kanseri riskleri	348
5.3.2.4. 1-6 yaş arası alıcılar için hesaplanan kanseri riskleri.....	350
5.3.2.5. Bebekler için hesaplanan kanseri riskleri.....	352
5.3.2.6. Kanseri risklerine ilişkin genel değerlendirme.....	354
5.4. Olası PCDD/F Kaynaklarının Tahmini	355
6. SONUÇ	360
KAYNAKLAR	369
EKLER.....	384
KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER	397
ÖZGEÇMİŞ	401

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1: Dioksin ve furanların kimyasal yapısı	7
Şekil 2.2: PCDD/F'lerin çevresel ortamlardaki ana taşınım mekanizmaları	36
Şekil 2.3: PCDD/F emisyonlarının çevresel gidişatı.....	37
Şekil 2.4: PCDD/F'lerin sucul ortamlardaki gidişatı	50
Şekil 2.5: Gıdalar aracılığıyla dioksin ve benzeri bileşiklere maruziyet yolları	89
Şekil 3.1: Risk değerlendirmesinin temel bileşenleri.....	94
Şekil 3.2: İnsan sağlık ve kimyasal risk değerlendirme sürecinin bileşenleri.....	95
Şekil 4.1: Çalışmada kullanılan HP 6890 GC/ HP 5973N MS sistemi.....	103
Şekil 4.2: Çalışmada denenen 1. ve 2. sıcaklık rejiminde elde edilen örnek kromatogramlar	119
Şekil 4.3: Çalışmada denenen 3. ve 4. sıcaklık rejiminde elde edilen örnek kromatogramlar	120
Şekil 4.4: Çalışmada denenen 5. ve 6. sıcaklık rejiminde elde edilen örnek kromatogramlar	121
Şekil 4.5: Çalışmada denenen 7. sıcaklık rejiminde elde edilen örnek kromatogram	121
Şekil 4.6: Örneklem noktaları	135
Şekil 4.7: Yumurta numunelerinin ekstraksiyona hazırlanması	141
Şekil 4.8: Süt numunelerinin ekstraksiyona hazırlanması	142
Şekil 4.9: Et ve tavuk numunelerinin ekstraksiyona hazırlanması	142
Şekil 4.10: Bitkisel gıda numunelerinin ekstraksiyona hazırlanması	143
Şekil 4.11: Numunelerin ekstraksiyonu ve ekstraktın yoğunlaştırılması.....	145
Şekil 4.12: Asit baz ile ayırma işlemi	146
Şekil 4.13: Silikajel, alümina ve karbon temizleme prosedürü.....	150
Şekil 4.14: Ekstraktların son yoğunlaştırılması	151
Şekil 5.1: Yerel yumurta örneklerinin ortalama konjener dağılımları (pg/g yağ). .	187
Şekil 5.2: Yerel yumurta örneklerinde PCDD/F konsantrasyonları	190
Şekil 5.3: Ticari yumurta örneklerinin ortalama konjener dağılımları (pg/g yağ)..	195
Şekil 5.4: Yerel süt örneklerinin ortalama konjener dağılımları (pg /g yağ)	200
Şekil 5.5: Yerel süt örneklerinde PCDD/F konsantrasyonları	205
Şekil 5.6: Ticari süt örneklerinin ortalama konjener dağılımları (pg /g yağ).....	208
Şekil 5.7: Yerel et örneklerinin ortalama konjener dağılımları (pg/g yağ)	215
Şekil 5.8: Yerel et örneklerinde PCDD/F konsantrasyonları	216
Şekil 5.9: Ticari et örneklerinin ortalama konjener dağılımları (pg/g yağ)	220
Şekil 5.10: Yerel tavuk örneklerinin ortalama konjener dağılımları (pg/g yağ).	224
Şekil 5.11: Yerel tavuk eti örneklerinde PCDD/F düzeyleri.....	225
Şekil 5.12: Ticari tavuk örneklerinin ortalama konjener dağılımları (pg/g yağ).	228
Şekil 5.13: Yerel yapraklı sebze örneklerinin ortalama konjener dağılımları (pg/g yağ ağırlık)	233
Şekil 5.14: Ticari yapraklı sebze örneklerinin ortalama konjener dağılımları (pg/g yağ ağırlık)	235
Şekil 5.15: Yerel yapraksız sebze örneklerinin ortalama konjener dağılımları (pg/g yağ ağırlık)	239

Şekil 5.16: Ticari yapraksız sebze örneklerinin ortalama konjener dağılımları (pg/g yaş ağırlık)	241
Şekil 5.17: Yerel meyve örneklerinin ortalama konjener dağılımları (pg/g yaş ağırlık)	244
Şekil 5.18: Ticari meyve örneklerinin ortalama konjener dağılımları (pg/g yaş ağırlık)	246
Şekil 5.19: Yerel köklü sebze örneklerinin ortalama konjener dağılımları (pg/g yaş ağırlık)	249
Şekil 5.20: Ticari köklü sebze örneklerinin ortalama konjener dağılımları (pg/g yaş ağırlık)	251
Şekil 5.21: Yerel un örneklerinin ortalama konjener dağılımları (pg/g).....	253
Şekil 5.22: Ticari un örneklerinin ortalama konjener dağılımları (pg/g).....	255
Şekil 5.23: Kentli yetişkin alıcıların maruz kaldığı toplam PCDD/F dozlarının Dağılımı	261
Şekil 5.24: a) Kentli yetişkinler için maruz kalma yollarının toplam PCDD/F dozuna katkıları	
b) Kentli yetişkinler için farklı bitkisel gıda gruplarının bitkisel gıda tüketimiyle alınan toplam PCDD/F dozlarına katkısı	262
Şekil 5.25: 11-16 Yaş Arası Kentli alıcıların maruz kaldığı toplam PCDD/F dozlarının dağılımı	266
Şekil 5.26: a) 11-16 yaş arasındaki kentli alıcılar için maruz kalma yollarının toplam PCDD/F dozuna katkıları	
b) 11-16 yaş arasındaki kentli alıcılar için farklı bitkisel gıda gruplarının bitkisel gıda tüketimiyle alınan toplam PCDD/F dozlarına katkısı	267
Şekil 5.27: 6-11 Yaş Arası Kentli alıcıların maruz kaldığı toplam PCDD/F Dozlarının dağılımı	271
Şekil 5.28: a) 6-11 yaş arasındaki kentli alıcılar için maruz kalma yollarının toplam PCDD/F dozuna katkıları	
b) 6-11 yaş arasındaki kentli alıcılar için farklı bitkisel gıda gruplarının bitkisel gıda tüketimiyle alınan toplam PCDD/F dozlarına katkısı	272
Şekil 5.29: 1-6 Yaş Arası Kentli alıcıların maruz kaldığı toplam PCDD/F dozlarının dağılımı	276
Şekil 5.30: a) 1-6 yaş arasındaki kentli alıcılar için maruz kalma yollarının toplam PCDD/F dozuna katkıları	
b) 1-6 yaş arasındaki kentli alıcılar için farklı bitkisel gıda gruplarının bitkisel gıda tüketimiyle alınan toplam PCDD/F dozlarına katkısı	277
Şekil 5.31: Kentli bebeklerin maruz kaldığı toplam PCDD/F dozlarının dağılımı..	281
Şekil 5.32: a) Kentli bebekler için maruz kalma yollarının toplam PCDD/F dozuna katkıları	
b) Kentli bebekler için farklı bitkisel gıda gruplarının bitkisel gıda tüketimiyle alınan toplam PCDD/F dozlarına katkısı	282
Şekil 5.33: Yarı kentli yetişkinlerin maruz kaldığı toplam PCDD/F dozlarının dağılımı	286
Şekil 5.34: a) Yarı kentli yetişkinler için maruz kalma yollarının toplam PCDD/F dozuna katkıları	
b) Yarı kentli yetişkinler için farklı bitkisel gıda gruplarının bitkisel gıda tüketimiyle alınan toplam PCDD/F dozlarına katkısı	287
Şekil 5.35: 11-16 yaş arası yarı kentli alıcıların maruz kaldığı toplam PCDD/F dozlarının dağılımı	291

Şekil 5.36: a) 11-16 yaş arası yarı kentli alıcılar için maruz kalma yollarının toplam PCDD/F dozuna katkıları	
b) 11-16 yaş arası yarı kentli alıcılar için farklı bitkisel gıda gruplarının bitkisel gıda tüketimiyle alınan toplam PCDD/F dozlarına katkısı	292
Şekil 5.37: 6-11 yaş arası yarı kentli alıcıların maruz kaldığı toplam PCDD/F dozlarının dağılımı	296
Şekil 5.38: a) 6-11 yaş arası yarı kentli alıcılar için maruz kalma yollarının toplam PCDD/F dozuna katkıları	
b) 6-11 yaş arası yarı kentli alıcılar için farklı bitkisel gıda gruplarının bitkisel gıda tüketimiyle alınan toplam PCDD/F dozlarına katkısı	297
Şekil 5.39: 1-6 yaş arası yarı kentli alıcıların maruz kaldığı toplam PCDD/F dozlarının dağılımı	301
Şekil 5.40: a) 1-6 yaş arası yarı kentli alıcılar için maruz kalma yollarının toplam PCDD/F dozuna katkıları	
b) 1-6 yaş arası yarı kentli alıcılar için farklı bitkisel gıda gruplarının bitkisel gıda tüketimiyle alınan toplam PCDD/F dozlarına katkısı	302
Şekil 5.41: yarı kentli bebeklerin maruz kaldığı toplam PCDD/F dozlarının dağılımı .	306
Şekil 5.42: a) yarı kentli bebekler için maruz kalma yollarının toplam PCDD/F dozuna katkıları	
b) yarı kentli bebekler için farklı bitkisel gıda gruplarının bitkisel gıda tüketimiyle alınan toplam PCDD/F dozlarına katkısı	307
Şekil 5.43: köylü yetişkinlerin maruz kaldığı toplam PCDD/F dozlarının dağılımı	311
Şekil 5.44: a) köylü yetişkinler için maruz kalma yollarının toplam PCDD/F dozuna katkıları	
b) köylü yetişkinler için farklı bitkisel gıda gruplarının bitkisel gıda tüketimiyle alınan toplam PCDD/F dozlarına katkısı	312
Şekil 5.45: 11-16 yaş arası köylü alıcıların maruz kaldığı toplam PCDD/F dozlarının dağılımı	316
Şekil 5.46: a) 11-16 yaş arası köylü alıcılar için maruz kalma yollarının toplam PCDD/F dozuna katkıları	
b) 11-16 yaş arası köylü alıcılar için farklı bitkisel gıda gruplarının bitkisel gıda tüketimiyle alınan toplam PCDD/F dozlarına katkısı	317
Şekil 5.47: 6-11 yaş arası köylü alıcıların maruz kaldığı toplam PCDD/F dozlarının dağılımı	321
Şekil 5.48: a) 6-11 yaş arası köylü alıcılar için maruz kalma yollarının toplam PCDD/F dozuna katkıları	
b) 6-11 yaş arası köylü alıcılar için farklı bitkisel gıda gruplarının bitkisel gıda tüketimiyle alınan toplam PCDD/F dozlarına katkısı	322
Şekil 5.49: 1-6 yaş arası köylü alıcıların maruz kaldığı toplam PCDD/F dozlarının Dağılımı	326
Şekil 5.50: a) 1-6 yaş arası köylü alıcılar için maruz kalma yollarının toplam PCDD/F dozuna katkıları	
b) 1-6 yaş arası köylü alıcılar için farklı bitkisel gıda gruplarının bitkisel gıda tüketimiyle alınan toplam PCDD/F dozlarına katkısı	327
Şekil 5.51: Köylü bebeklerin maruz kaldığı toplam PCDD/F dozlarının dağılımı.	331

Şekil 5.52: a) Köylü bebekler için maruz kalma yollarının toplam PCDD/F dozuna katkıları	
b) Köylü bebekler için farklı bitkisel gıda gruplarının bitkisel gıda tüketimiyle alınan toplam PCDD/F dozlarına katkısı	332
Şekil 5.53: Yaşlara bağlı olarak maruz kalınan PCDD/F dozları	340
Şekil 5.54: Yetişkin alıcılar için kanser risklerinin dağılımı.....	345
Şekil 5.55: 11-16 yaş arası alıcılar için kanser risklerinin dağılımı	347
Şekil 5.56: 6-11 yaş arası alıcılar için kanser risklerinin dağılımı.....	349
Şekil 5.57: 1-6 yaş arası alıcılar için kanser risklerinin dağılımı.....	351
Şekil 5.58: 1-6 yaş arası alıcılar için kanser risklerinin dağılımı.....	353
Şekil 5.59: Gıda örneklerinin PCDD/F konsantrasyonlarının karşılaştırılması.....	358
Şekil 5.60: Derbent, Yuvacık ve Değirmendere'den alınan et örneklerindeki konjener dağılımı.	359

TABLolar DİZİNİ

Tablo 2.1: PCDD/F'lerin konumsal durumlarına göre muhtemel sayıları.....	7
Tablo 2.2: 2,3,7,8 konumlarında klor bağı bulunan PCDD/F konjenerleri	8
Tablo 2.3: Bazı konjener grupları için seçilen buhar basınçları.....	10
Tablo 2.4: Dioksin ve furan grupları için tanımlanmış oktanol/su bölüm katsayıları.....	11
Tablo 2.5: Farklı hayvan türlerinde TCDD ve benzeri bileşiklerin etkileri.....	14
Tablo 2.6: PCDD/F'ler için geliştirilmiş toksisite eşdeğerlik faktörleri	30
Tablo 2.7: Yemlerdeki PCDD/F'lerin inek sütüne taşınma oranları.....	53
Tablo 2.8: PCDD/F'lerin topraktan yumurtaya transferi	54
Tablo 2.9: PCDD/F'ler için balıklardaki Log BCF değerleri	63
Tablo 2.10: Avrupa Birliği ülkelerinden alınan topraklarda PCDD/F konsantrasyonlarının özeti (ng TEQ/kg kuru madde).....	67
Tablo 2.11: Avrupa Birliği Ülkelerinden alınan sedimentlerde PCDD/F konsantrasyonlarının özeti (ng TEQ/kg kuru madde).....	69
Tablo 2.12: Britanya Kolombiyası sedimentlerinde PCDD/F seviyeleri.....	69
Tablo 2.13: Vietnam Nehirleri ile Avrupa ve Amerika'daki bazı göllerden alınan sedimentlerde toplam ortalama PCDD/F konsantrasyonları (pg/g).....	70
Tablo 2.14: Amerikan Göllerinden alınan sedimentlerin en son tabakalarındaki PCDD/F konsantrasyonları	71
Tablo 2.15: Avrupa Birliği Ülkelerinden alınan hava örneklerinde PCDD/F konsantrasyonlarının özeti	73
Tablo 2.16: Avrupa Birliği gıda verilerinin özeti.....	82
Tablo 2.17: Maruziyetin spesifik kaynakları ve maruziyet yolları	88
Tablo 2.18: Genel Amerikan Popülasyonunda PCDD/F'lere günlük maruziyet oranları	90
Tablo 4.1: PCDD/F analiz yönteminin geliştirilmesinde kullanılan cihaz, malzeme ve kimyasal maddeler	104
Tablo 4.2: Farklı ayıraç gazlarla PCDD/F ve PCB bileşiklerinin ölçüm limitleri ve NCI kütle spektrumundaki karakteristik iyonları.....	112
Tablo 4.3: EDF 5008 Standart Çözeltisi Bileşenleri.....	116
Tablo 4.4: Çalışmada geliştirilen metotlar	117
Tablo 4.5: Metot 7'de elde edilen piklere ait alıkonma zamanları ve PCDD/F konjenerleri	122
Tablo 4.6: GC/MS-NCI yöntemiyle belirlenebilen PCDD/F tanımlama limitleri..	124
Tablo 4.7: Gıda Örneklerinin Alındığı Noktalar ve Analiz Yöntemleri	134
Tablo 4.8: PCDD/F'ler için geliştirilmiş Toksisite Eşdeğerlik Faktörleri	153
Tablo 4.9: Çalışmada kullanılan solunum oranları	167
Tablo 4.10: Bölgedeki Günlük Besin Diyeti ve Yerel Besin Fraksiyonları.....	168
Tablo 4.11: Alıcı Grupları İçin Tüketim Miktarları (g/gün olarak)	169
Tablo 4.12: Çalışmada kullanılan toprak yutma oranları (mg/gün).....	171
Tablo 4.13: Giriş Parametreleri İçin Dağılım Fonksiyonları	175
Tablo 4.14: Uluslar arası kurum ve kuruluşlarca belirlenen TDI değerleri	180

Tablo 5.1: Gıdalarda Avrupa Birliği Üyesi Ülkeler için Belirlenen PCDD/F Limit Değerleri.....	182
Tablo 5.2: Yerel Yumurta Örneklerindeki PCDD/F Konsantrasyonları (pg/g yağ) 185	
Tablo 5.3: Yerel Yumurta Örneklerindeki PCDD/F Konsantrasyonları (pg/g yumurta).....	186
Tablo 5.4: Çeşitli ülkelerde yumurtalar için belirlenen PCDD/F limit değerleri....	189
Tablo 5.5: Diğer ülkelerde yumurtalarda belirlenen PCDD/F konsantrasyonları... 191	
Tablo 5.6: Ticari Yumurta Örneklerindeki PCDD/F Konsantrasyonları	194
Tablo 5.7: Yerel Süt Örneklerinin PCDD/F Konsantrasyonları (pg/g yağ	198
Tablo 5.8: Yerel süt örneklerinin PCDD/F konsantrasyonları (pg/g süt)	199
Tablo 5.9: Yerel Peynir Örneklerindeki PCDD/F Konsantrasyonları (pg/g peynir)202	
Tablo 5.10: Yerel Yoğurt Örneklerindeki PCDD/F Konsantrasyonları (pg/g peynir)	203
Tablo 5.11: Süt yağında bulunan PCDD/F'ler için önerilen şablon ve yapılması Gerekenler	204
Tablo 5.12: Çeşitli ülkelerde süt ve süt ürünleri için belirlenen PCDD/F limit Değerleri.....	204
Tablo 5.13: Ticari süt örneklerinin PCDD/F konsantrasyonları	207
Tablo 5.14: Ticari Peynir ve Yoğurt PCDD/F Konsantrasyonları	209
Tablo 5.15: Değişik kaynaklarda inek sütlerinde belirlenen PCDD/F Konsantrasyonları	210
Tablo 5.16: Yerel Et Örneklerindeki PCDD/F Konsantrasyonları (pg/g yağ).....	213
Tablo 5.17: Yerel Et Örneklerindeki PCDD/F Konsantrasyonları (pg/g et).....	214
Tablo 5.18: Et ve Et Ürünlerinde PCDD/F Konsantrasyonları.....	217
Tablo 5.19: Ticari Et Örneklerindeki PCDD/F Konsantrasyonları.....	219
Tablo 5.20: Yerel Tavuk Örneklerindeki PCDD/F Konsantrasyonları (pg/g yağ) ..	222
Tablo 5.21: Yerel Tavuk Örneklerindeki PCDD/F Konsantrasyonları (pg/g tavuk)	223
Tablo 5.22: Ticari Tavuk Örneklerindeki PCDD/F Konsantrasyonları	227
Tablo 5.23: Yerel yapraklı sebze örneklerindeki PCDD/F konsantrasyonları.....	232
Tablo 5.24: Ticari Yapraklı Sebze Örneklerindeki PCDD/F Konsantrasyonları.....	234
Tablo 5.25: Bazı ülkelerde bitkisel kaynaklı gıda ürünlerinde PCDD/F Konsantrasyonları	236
Tablo 5. 26: Yerel Yapraksız Sebze Örneklerindeki PCDD/F Konsantrasyonları ..	238
Tablo 5.27: Ticari Yapraksız Sebze Örneklerindeki PCDD/F Konsantrasyonları ..	240
Tablo 5.28: Yerel Meyve Örneklerindeki PCDD/F Konsantrasyonları.....	243
Tablo 5.29: Ticari Meyve Örneklerindeki PCDD/F Konsantrasyonları	245
Tablo 5.30: Yerel Köklü Sebze Örneklerindeki PCDD/F Konsantrasyonları	248
Tablo 5.31: Ticari Köklü Sebze Örneklerindeki PCDD/F Konsantrasyonlar.....	250
Tablo 5.32: Yerel Un Örneklerindeki PCDD/F Konsantrasyonları	252
Tablo 5.33: Ticari Un Örneklerindeki PCDD/F Konsantrasyonları	254
Tablo 5.34: Kentli Yetişkinlerin için Hesaplanan Konjener Dozları (pg.kg ⁻¹ gün ⁻¹) 259	
Tablo 5.35: Farklı Senaryolar için Kentli Yetişkinlerin Maruz Kalmaları Beklenen Toplam PCDD/F Dozları (pg-TEQ.kg ⁻¹ gün ⁻¹)	260
Tablo 5.36: 11-16 Yaş Arası Kentli Alıcılar için Hesaplanan Konjener Dozları (pg.kg ⁻¹ gün ⁻¹).....	264
Tablo 5.37: Farklı Senaryolar için 11-16 Yaş Arası Kentli Alıcıların Maruz Kalmaları Beklenen Toplam PCDD/F Dozları (pg-TEQ.kg ⁻¹ gün ⁻¹	265

Tablo 5.38: 6-11 Yaş Arası Kentli Alıcılar için Hesaplanan Konjener Dozları (pg.kg ⁻¹ gün ⁻¹).....	269
Tablo 5.39: Farklı Senaryolar için 6-11 Yaş Arası Kentli Alıcıların Maruz Kalmaları Beklenen Toplam PCDD/F Dozları (pg-TEQ.kg ⁻¹ gün ⁻¹).....	270
Tablo 5.40: 1-6 Yaş Arası Kentli Alıcılar için Hesaplanan Konjener Dozları (pg.kg ⁻¹ gün ⁻¹).....	274
Tablo 5.41: Farklı Senaryolar için 1-6 Yaş Arası Kentli Alıcıların Maruz Kalmaları Beklenen Toplam PCDD/F Dozları (pg-TEQ.kg ⁻¹ gün ⁻¹).....	275
Tablo 5.42: Kentli Bebekler için Hesaplanan Konjener Dozları (pg.kg ⁻¹ gün ⁻¹).....	279
Tablo 5.43: Farklı Senaryolar için Kentli Bebeklerin Maruz Kalmaları Beklenen Toplam PCDD/F Dozları (pg-TEQ.kg ⁻¹ gün ⁻¹).....	280
Tablo 5.44: Yarı Kentli Yetişkinler için Hesaplanan Konjener Dozları (pg.kg ⁻¹ gün ⁻¹).....	284
Tablo 5.45: Farklı Senaryolar için Yarı Kentli Yetişkinlerin Maruz Kalmaları Beklenen Toplam PCDD/F Dozları (pg-TEQ.kg ⁻¹ gün ⁻¹).....	285
Tablo 5.46: 11-16 Yaş Arası Yarı Kentli Alıcılar için Hesaplanan Konjener Dozları (pg.kg ⁻¹ gün ⁻¹).....	289
Tablo 5.47: Farklı Senaryolar için 11-16 Yaş Arası Yarı Kentli Alıcıların Maruz Kalmaları Beklenen Toplam PCDD/F Dozları (pg-TEQ.kg ⁻¹ gün ⁻¹).....	290
Tablo 5.48: 6-11 Yaş Arası Yarı Kentli Alıcılar için Hesaplanan Konjener Dozları (pg.kg ⁻¹ gün ⁻¹).....	294
Tablo 5.49: Farklı Senaryolar için 6-11 Yaş Arası Yarı Kentli Alıcıların Maruz Kalmaları Beklenen Toplam PCDD/F Dozları (pg-TEQ.kg ⁻¹ gün ⁻¹).....	295
Tablo 5.50: 1-6 Yaş Arası Yarı Kentli Alıcılar için Hesaplanan Konjener Dozları (pg.kg ⁻¹ gün ⁻¹).....	299
Tablo 5.51: Farklı Senaryolar için 1-6 Yaş Arası Yarı Kentli Alıcıların Maruz Kalmaları Beklenen Toplam PCDD/F Dozları (pg-TEQ.kg ⁻¹ gün ⁻¹).....	300
Tablo 5.52: Yarı Kentli Bebekler için Hesaplanan Konjener Dozları (pg.kg ⁻¹ gün ⁻¹).....	304
Tablo 5.53: Farklı Senaryolar için Yarı Kentli Bebeklerin Maruz Kalmaları Beklenen Toplam PCDD/F Dozları (pg-TEQ.kg ⁻¹ gün ⁻¹).....	305
Tablo 5.54: Köylü Yetişkinler için Hesaplanan Konjener Dozları (pg.kg ⁻¹ gün ⁻¹)...	309
Tablo 5.55: Farklı Senaryolar için Köylü Yetişkinlerin Maruz Kalmaları Beklenen Toplam PCDD/F Dozları (pg-TEQ.kg ⁻¹ gün ⁻¹).....	310
Tablo 5.56: 11-16 Yaş Arası Köylü Alıcılar için Hesaplanan Konjener Dozları (pg.kg ⁻¹ gün ⁻¹).....	314
Tablo 5.57: Farklı Senaryolar için 11-16 Yaş Arası Köylü Alıcıların Maruz Kalmaları Beklenen Toplam PCDD/F Dozları (pg-TEQ.kg ⁻¹ gün ⁻¹).....	315
Tablo 5.58: 6-11 Yaş Arası Köylü Alıcılar için Hesaplanan Konjener Dozları (pg.kg ⁻¹ gün ⁻¹).....	319
Tablo 5.59: Farklı Senaryolar için 6-11 Yaş Arası Köylü Alıcıların Maruz Kalmaları Beklenen Toplam PCDD/F Dozları (pg-TEQ.kg ⁻¹ gün ⁻¹).....	320
Tablo 5.60: 1-6 Yaş Arası Köylü Alıcılar için Hesaplanan Konjener Dozları (pg.kg ⁻¹ gün ⁻¹).....	324
Tablo 5.61: Farklı Senaryolar için 1-6 Yaş Arası Köylü Alıcıların Maruz Kalmaları Beklenen Toplam PCDD/F Dozları (pg-TEQ.kg ⁻¹ gün ⁻¹).....	325
Tablo 5.62: Köylü Bebekler için Hesaplanan Konjener Dozları (pg.kg ⁻¹ gün ⁻¹).....	329
Tablo 5.63: Farklı Senaryolar için Köylü Bebeklerin Maruz Kalmaları Beklenen Toplam PCDD/F Dozları (pg-TEQ.kg ⁻¹ gün ⁻¹).....	330

Tablo 5.64: Duyarlık Analizi Sonuçları	337
Tablo 5.65: Tüm Alıcı Gruplar için Belirlenen PCDD/F Dozları (pg-TEQ.kg ⁻¹ gün ⁻¹).....	339
Tablo 5.66: Çeşitli ülkelerde PCDD/F'lerin gıda ürünleriyle alımına ilişkin son yıllarda yapılan çalışmaların özeti	341
Tablo 5.67: Yetişkinler için hesaplanan kanser riskleri (10 ⁻⁶)	344
Tablo 5.68: 11-16 yaş arası alıcılar için hesaplanan kanser riskleri (10 ⁻⁶).....	346
Tablo 5.69: 6-11 yaş arası alıcılar için hesaplanan kanser riskleri (10 ⁻⁶).....	348
Tablo 5.70: 1-6 yaş arası alıcılar için hesaplanan kanser riskleri (10 ⁻⁶).....	350
Tablo 5.71: Bebekler için hesaplanan kanser riskleri (10 ⁻⁶)	352

SİMGELER

A	: Yaprak alan indeksi (m^2 yaprak alanı/ m^2 yer)
A	: Hayvanlarda ve et ürünlerindeki toplam konsantrasyon, ($ng.kg^{-1}$)
b_r	: $\log P_L$ 'ye karşılık $\log K_p$ grafiğinin kesişim noktasının y değeri
B_{vpa}	: Kütle bazında havadan yaprağa biyotransfer faktörü (birimsiz)
C	: Maruziyet noktasındaki kirletici konsantrasyonu ($mg.kg^{-1}$; $mg.m^{-3}$)
C_a	: Konjenerin suda yaşayan canlıdaki konsantrasyonu ($pg.\mu g^{-1}$)
C_{abv}	: Yer üstü bitkideki kirletici konsantrasyonu ($pg.g^{-1}$)
C_f	: Balıktaki toplam konsantrasyon, (ng/kg)
C_l	: Konjenerin su biyotasındaki normalleştirilmiş yağ konsantrasyonu
C_m	: Süt ve süt ürünlerindeki toplam konsantrasyon ($ng.kg^{-1}$)
C_{mm}	: Anne sütündeki toplam konsantrasyon, ($ng.kg^{-1}$)
C_s	: Yüzey sedimentlerindeki normalleştirilmiş organik karbon konsantrasyonu
C_{pa}	: Kirleticinin havadaki partikül fazındaki konsantrasyonu ($pg.m^{-3}$)
C_{ppa}	: Kirleticinin partiküllerin ıslak veya kuru birikiminden bitki üzerine katkı konsantrasyonu ($pg.g^{-1}$)
C_{vpa}	: Kirleticinin buhar fazından adsorpsiyonu veya havadan katkı konsantrasyonu ($pg.g^{-1}$)
C_{va}	: Havadaki kirleticinin buhar fazındaki konsantrasyonu ($pg.m^{-3}$)
C_w	: Konjenerin sudaki konsantrasyonu ($mg.L^{-1}$)
C_{wat}	: Sudaki toplam konsantrasyon, ($ng.L^{-1}$)
C_y	: Havadaki toplam (gaz+partikül) konjener konsantrasyonu, ($\mu g.m^{-3}$)
d_a	: Havanın yoğunluğu ($kg.m^{-3}$)
F_p	: Birim kirleticinin bitki yüzeyinde ıslak ve kuru birikiminin oranı ($pg/m^2.yıl$)
G, V_t	: Gaz fazındaki konjenerin bitkiye transfer hızı ($m.sn^{-1}$)
H	: Henry sabiti ($atm.m^3.mol^{-1}$)
HQ	: Risk tehlike indeksi (birimsiz)
I_j	: Birikme süresince j ürünü tarafından önü kesilen partiküllerin
K_{oc}	: Organik karbon bölüm katsayısı ($mL.g^{-1}$)
K_{ow}	: Oktanol-su bölünme katsayısı (birimsiz)
K_p	: Gaz-partikül ayrışma katsayısı (μg^{-1})
k_v	: Birinci dereceden dağılma sabiti ($yıl^{-1}$)
m	: Annenin maruz kaldığı toplam PCDD/F dozu (mg konjener/ kg vücut ağırlığı/d);
m_r	: $\log P_L$ 'ye karşılık $\log K_p$ grafiğinin eğimi
P	: Bitkilerdeki toplam konsantrasyon, (ng/kg)
ppb	: Milyarda bir kısım
ppm	: Milyonda bir kısım
ppt	: Trilyonda bir kısım
P_L^0	: Bileşiklerin yarı-soğuk buhar basıncı, (atm)
Q	: Gıda tüketim miktarı, ($kg/gün$)
R	: İdeal gaz sabiti, ($atm.mol^{-1}.K^{-1}$)

R_a	: Atmosferik direnç (sn/cm) dikey türbülanslı taşınımın bir fonksiyonu
R_b	: Yüzey sınır tabakası direnci (sn/cm) moleküler difüzyonun bir fonksiyonu
R_c	: Bitki taç/yaprak direnci (sn/cm) bitkisel yoğunluğunun, gözeneksel alım, yüzey etkisi ve nemliliğin bir fonksiyonu
RfD	: Konjenerler için referans doz (pg. $kg^{-1}gün^{-1}$)
RN	: Yıllık yağış (m/yıl)
S	: Maruz kalan deri yüzey alanını (m^2)
S_g	: Gaz temizlenme oranı
S_p	: Partikül temizlenme oranı
S_{tot}	: Toplam yağış temizlenmesi
T	: Ortam sıcaklığı (K^o)
t	: Bitkilerden kirleticilerin hasat veya otlatmayla azalma zamanı
t_{50}	: Kirleticinin anne vücudundaki yarılanma ömrü, (d)
V_d	: Birikim hızı (m/yıl)
VG_{ag}	: Bitkiler için deneysel düzeltme faktörü (birimsiz)
W_p	: Temizlenme sabiti (birimsiz)
Y_j	: j ürününün kuru madde mahsulü (g/m^2)
f_{df}	: Alınan dioksinlerin vücuttaki yağda depolanan fraksiyonu (birimsiz)
f_{mm}	: Anne sütündeki yağ fraksiyonu, (birimsiz)
f_{mf}	: Annenin vücut ağırlığındaki yağ fraksiyonu, (birimsiz)
Φ	: Partikül faz fraksiyonu

ALT İNDİSLER

j	: j ürünü
air	: Hava
s	: Toprak
d	: Dermal yolla maruziyet
w	: Su
p	: Bitki
f	: Balık
a	: hayvansal ürünler

KISALTMALAR

ABS	: Vücuda absorplanan PCDD/F fraksiyonu
AD	: Toprak deri adhezyon faktörü
AF	: Konjenerin deriye adsorpsiyon faktörü
AhR	: Aril hidrokarbon reseptörü
AKM	: Toplam askıda katı madde konsantrasyonunun
AT	: Dozun ortalandığı zaman süresi
ATSDR	: Toksik Maddeler ve Hastalıklar Sicil Kurumu
BAF	: Biyoakümüülasyon faktörü
BCF	: Biyokonsantrasyon faktörü
BEF	: Biyoakümüülasyon eşdeğerlik faktörleri
BSAF	: Biota-sediment birikim faktörü
BW	: Vücut ağırlığı

CDD	: Klorlu dibenzo dioksin
CDF	: Klorlu dibenzo furan
CDD/F	: Klorlu dibenzo dioksin ve furan
CDI	: Kronik günlük alım
CI	: Kimyasal iyonizasyon
CPF, SF	: Kanserojenlik eğitim faktörü
CR	: Kimyasallardan kaynaklanan kanser oluşma olasılığı
CS	: Topraktaki toplam konsantrasyon
DLC	: Dioksin benzeri bileşikler
DDE	: Dikloro difenil dikloro etilen
DDT	: Dikloro difenol trikloroetan
EC	: European Commission
ED	: Maruz kalma süresi
EF	: Maruz kalma frekansı (sıklığı)
ET	: Günlük maruz kalma süresi
EI	: Elektron çarpıştırma iyonizasyonu
F	: Havadaki kirleticilerin partikül fazındaki konsantrasyonu
FI	: Yerel olarak üretilen gıda ürünleri fraksiyonu
ELIZA	: Enzime bağlı immunosorban yöntemi
FA	: Faktör analizi
FHO	: Almanya Federal Sağlık Örgütü
FSH	: Folikül uyarıcı hormon
GC	: Gaz Kromatografisi
GC/MS	: Gaz Kromatografisi/ Kütle Spektrometresi
GFF	: Cam elyaf filtre
HMEI	: Hipotetik olarak en fazla maruz kalan birey
HpCDD	: Hepta kloro dibenzo-p-dioksin
HpCDF	: Hepta kloro dibenzo furan
HxCDD	: Hekza kloro dibenzo-p-dioksin
HxCDF	: Hekza kloro dibenzo furan
HRGC	: Yüksek çözünürlüklü gaz kromatografisi
HRMS	: Yüksek çözünürlüklü kütle spektrometresi
HRGC/HRMS	: Yüksek çözünürlüklü gaz kromatografisi/ Yüksek çözünürlüklü kütle spektrometresi
IARC	: Uluslararası Kanser Araştırma Ajansı
IgA	: Antikor (immunglobulin A)
IgC	: Antikor (immunglobulin C)
IgM	: Antikor (immunglobulin M)
ING	: Toprak, su ya da gıda ürünleri ile alınan doz
INH	: Solunum yoluyla alınan doz
IPCS	: Dünya Sağlık Örgütü-Uluslararası Kimyasal Güvenlik Programı
IR	: Solunum, sindirim veya temas oranı
LADD	: Hayat boyu ortalama günlük doz
LH	: Lütein yapan hormon
LOAEL	: Toksik etkinin görüldüğü en düşük konsantrasyon seviyesi
LRGC	: Düşük çözünürlüklü gaz kromatografisi
LRMS	: Düşük çözünürlüklü kütle spektrometresi
MRL	: Minimum risk seviyesi
MS	: Kütle Spektrometresi

MS/MS	: Düşük çözünürlüklü tandem kütle spektrometresi
NCI	: Negatif kimyasal iyonizasyon
NIOSH	: Amerika Birleşik Devletleri Ulusal Mesleki Güvenlik ve Sağlık Enstitüsü
NOAEL	: Hiçbir toksik etkinin görülmediği en yüksek konsantrasyon seviyesi
OCDD	: Okta kloro dibenzo-p-dioksin
OCDF	: Okta kloro dibenzo furan
PAH	: Polisiklik aromatik hidrokarbon
PBB	: Polibromlu bifeniller
PBDD	: Poli bromlu dibenzo dioksin
PBDE	: Poli bromlu difenil eter
PCA	: Ana bileşen analizi
PCB	: Poliklorlu bifenil
PCDD	: Poli klorlu dibenzo-p-dioksin
PCDE	: Poliklorlu difenil eter
PCDF	: Poli klorlu dibenzo-p-furan
P _{4,5} CDF	: Tetra ve penta kloro dibenzo furan
P _{7,8} CDF	: Hepta ve okta kloro dibenzo furan
P _{7,8} CDD/F	: Hepta ve okta kloro dibenzo-p-dioksin ve furan
PCDD/F	: Poli klorlu dibenzo-p-dioksin ve furan
PCP	: Fensiklidin
PeCDD	: Penta kloro dibenzo-p-dioksin
PeCDF	: Penta kloro dibenzo furan
PCI	: Pozitif kimyasal iyonizasyon
PCN	: Poli klorlu naftalenler
PTMI	: Tolere edilebilir aylık doz
RCF	: Bitkilerde organik kimyasalların kök konsantrasyon faktörü
REP	: PCDD/F'lerin bağıl etki gücü
SCF	: Bilimsel Gıda Komitesi
SIM	: Seçici iyon görüntüleme
SVOC	: Yarı uçucu organik bileşikler
TCDD	: Tetra kloro dibenzo-p-dioksin
TCDF	: Tetra kloro dibenzo-p-dioksin
TDI	: Tolere edilebilir günlük doz
TEF	: Toksisite eşdeğerlik faktörü
TEQ	: Toksisite eşdeğerlik miktarı
TGK	: Türk Gıda Kodeksi
TWI	: Tolere edilebilir haftalık doz
UK	: United Kingdom
US EPA	: Birleşik Devletler Çevre Koruma Ajansı
UV	: Ultraviyole radyasyon
WHO	: Dünya Sağlık Örgütü

KOCAELİ’DE TÜKETİLEN GIDALARDA PCDD/F KONSANTRASYONLARININ BELİRLENMESİ VE RİSK DEĞERLENDİRMESİ

Seda ASLAN KILAVUZ

Anahtar kelimeler: PCDD/F, dioksin, gaz kromatografisi, negatif kimyasal iyonizasyon, maruziyet, gıda ürünleri, risk değerlendirme.

Özet: Kısaca “dioksinler” olarak adlandırılan poliklorlu dibenzo-dioksinler (PCDD) ve poliklorlu dibenzo furanlar (PCDF) yüksek derecede kimyasal ve biyolojik kararlılığa sahip halojenli aromatik hidrokarbonlardır. İnsan popülasyonunun PCDD/F bileşiklerine ana maruziyeti daha çok gıda maddelerinin tüketilmesiyle olmaktadır. Dolayısıyla gıdalarda PCDD/F bileşiklerinin miktarı bu bileşiklerin çevresel risk değerlendirmesinin yapılmasında önemli rol oynamaktadır.

Bu çalışmada Kocaeli’nde yerel olarak yetiştirilen gıda ürünleri ile bölgeye dışarıdan getirilip pazar ve marketlerde satılan ticari gıda ürünlerinde PCDD/F analizleri yapılarak bu gıdaların tüketiminden kaynaklanan sağlık riskleri değerlendirilmiştir. Kocaeli’nden toplanan hayvansal gıda ürünlerinde yapılan PCDD/F analizlerinde kentin bazı bölgelerinden alınan yerel örneklerdeki PCDD/F düzeyleri ulusal ve uluslararası standartlarda verilen sınır değerlerin üzerinde bulunmuştur. Bitkisel gıda örneklerinde ise PCDD/F konsantrasyonları genel olarak düşük bulunmuştur. Öte yandan ticari gıda ürünlerinde yapılan analizlerde bulunan PCDD/F düzeyleri çoğunlukla yerel ürünlerden daha düşük çıkmıştır. Gıdalardaki PCDD/F konsantrasyonları ile bölgede daha önceki çalışmalardan elde edilen hava ve toprak konsantrasyonları, bölgede yaşayan alıcılar için belirlenen bir maruz kalma modeli çerçevesinde değerlendirilerek farklı alıcı grupları için toplam PCDD/F dozları ve sağlık riskleri belirlenmiştir. Tüm alıcı grup ve alt gruplarında elde edilen ortalama dozların çoğunlukla sınır değer olarak kabul edilen 2 pg TEQ/kg/gün’den yüksek olması, bölgede yaşayan insanlar için PCDD/F kaynaklı bir sağlık riski olduğunu ortaya koymuştur. PCDD/F dozlarının yol açacağı kanserojenlik riski ise tüm alıcılar için, EPA tarafından belirlenen kabul edilebilir riskin (10^{-6}) oldukça üzerinde bulunmuşlardır. Sonuç olarak gerek WHO’nun “tolere edilebilir doz”, gerekse EPA’nın “kabul edilebilir risk” tanımları çerçevesinde Kocaeli’nde yaşayan insanlar için PCDD/F’lerden kaynaklanan bir sağlık riskinin olduğu ve bunlara ilişkin önlemler alınması gerektiği ortaya konulmuştur.

DETERMINATION OF PCDD/F LEVELS OF CONSUMED FOOD AND RISK ASSESSMENT IN KOCAELİ

Seda ASLAN KILAVUZ

Key words: PCDD/F, dioxin, gas chromatography, negative chemical ionization, exposure, food products, risk assessment.

Abstract: Polychlorinated dibenzodioxins (PCDDs) and polychlorinated dibenzofurans (PCDFs), which are also known as “dioxins”, are a group of halogenated aromatic hydrocarbons with a very high chemical and biological stability. Human population is mostly exposed to PCDD/F compounds by consuming foodstuff. Consequently, amount of PCDD/F compounds in foods plays very important role in evaluating the environmental risk of these compounds.

The study presents the determination of PCDD/Fs in various locally-grown and commercial food groups in Kocaeli and the health risk assessment of exposure to PCDD/Fs via consumption of these foods. Results show that PCDD/F levels in some of the locally grown animal products (including meat, milk, egg and chicken) in Kocaeli are higher than the international limit values set for the PCDD/Fs, while those in locally-grown plant products are generally low. On the other hand, PCDD/F levels in both the commercial animal and plant products are mostly lower than those found in locallygrown ones. Then the PCDD/F concentrations measured in all food groups and in air and soil concentrations which were obtained from previous studies, are used for the estimation of total PCDD/F exposure doses for the different receptor groups and subgroups in Kocaeli in an exposure model framework. It is shown that the average PCDD/F doses for all the receptor groups are generally higher than 2 pg TEQ/kg/d, which is accepted as the limit exposure dose for PCDD/Fs in the world, indicating a serious health risk caused by the PCDD/F contamination in foods. The assessment of the carcinogenicity risks associated to PCDD/F doses shows that all the doses determined for different receptor groups represents the carcinogenicity risks as at least 150 times high as the acceptable risk of 10^{-6} (one in million) determined by US-EPA. As a result, it is concluded that total PCDD/F exposure doses in Kocaeli are high when compared with the “tolerable daily intake” of WHO and the “acceptable risk” of EPA and some measures should be taken to decrease these doses immediately.

1. GİRİŞ

Genel olarak “dioksin” terimiyle adlandırılan Poliklorlu dibenzo-dioksinler ve Poliklorlu dibenzo-furanlar (PCDD/F) küresel ekosistemin hemen hemen tüm bölümlerinde eser miktarda belirlenebilen çevresel kirleticilerdir. Diğer poliklorlu aromatik bileşiklere karşı PCDD/F’ler kasıtlı olarak üretilmez ve kullanılmazlar. Bu bileşikler çeşitli endüstriyel aktiviteler ve tüm yanma proseslerinin yan ürünleri olarak oluşurlar. Bu bileşiklerin antropojenik kaynakları yanında biyojenik oluşumuna ilişkin olarak 2,4,5 ve 3,4,5 trikloro fenolden enzim aracılığıyla oluşumu da kanıtlanmıştır (Roots ve diğ., 2004). Doğada 75 adet PCDD ve 135 adet PCDF konjeneri (türdeşi) bulunmaktadır. Bu konjenerlerden 2,3,7,8 numaralı karbonlarında klor bağı olan 17 adet türevi son derece güçlü toksikolojik etkiye sahip bileşiklerdir. PCDD/F bileşiklerinin deri, bağışıklık sistemi, üreme sistemi üzerinde olumsuz etkilerinin yanı sıra teratojenite (embriyonal gelişimin etkilenmesi), endokrin parçalanması ve kanserojenlik gibi insan ve çevre sağlığı üzerine birçok etkisi olduğu bilinmektedir. Uluslararası Kanser Araştırma Ajansı ve diğer yetkili kuruluşlar tarafından bilinen en kanserojen madde olarak tanımlanmış olan 2,3,7,8-tetrakloro dibenzo-p-dioksin (2,3,7,8-TCDD) konjeneri dioksin grubunun en tehlikeli bileşenidir (Roots ve diğ., 2004). TCDD’nin laboratuvarda ilk sentezi 1872 yıllarında olmuş ancak 1957’nin sonlarına kadar bir laboratuvar bulgusu olarak kalmıştır. 1957 yılında meydana gelen bir kimyasal fabrika kazası sonucunda işçilerde meydana gelen klorakne oluşumundan sonra tekrar gündeme geldi. Bu tarihten sonra penta kloro fenol ve herbisit bulaşmaları sonucunda meydana gelen toksik etkilerin TCDD’den kaynaklandığının belirlenmesi sonucunda dioksin araştırmalarına hız verildi. 1970’lerde ortaya çıkan bazı vakalar halkın dioksinlere olan ilgisini arttırdı. 1975 yılında Missouri’de meydana gelen at ölümleri ve binicilerde meydana gelen hastalıklar toz kontrolü için kullanılan atık yağdaki TCDD kirliliği ile ilişkilendirilmiştir. 1977 yılında İtalya Seveso’da bulunan bir tarımsal ilaç fabrikasındaki trikloro fenol karışımının çevreye yayılması sonucunda meydana gelen kazada ise, kaza çevresindeki tarımsal ve yerleşim alanlarında çok büyük

dioksin kirliliği meydana gelmiş ve bunun sonucunda, insanlarda birçok ters sağlık etkileri görülmüştür (Fries, 1995).

PCDD/F bileşikleri genellikle yanma işlemleri sonucu kaynakta oluşup çevreye salındıktan sonra çeşitli dağılım süreçleri sonucunda hava, su ve toprak ekosistemlerine dağılır. Ekosistemdeki son duraklarının dip sedimentleri olduğu düşünülen bu bileşiklerin direkt ya da dolaylı maruz kalma yolları ile insan vücuduna giriş yaptığı ve yağ dokularda biriktiği net olarak bilinmekte olup insanlar için en büyük maruz kalma yolunun (>%90) dioksin ile kirlenmiş gıda maddelerinin tüketimi olduğu düşünülmektedir (Schuhmacher ve diğ., 2000).

PCDD/F bileşiklerinin toksikolojisi ve insan sağlığı üzerindeki potansiyel olumsuz etkileri nedeniyle insanların bu maddelere maruz kalmasının boyutlarının saptanması konusunda birçok araştırma yapılmıştır. Maruz kalınan dioksin dozlarının büyük bir bölümünün PCDD/F bileşenleri ile kirlenmiş gıda ürünlerinin tüketimi yoluyla olması nedeniyle gıda yoluyla dioksin alımının ölçüm ve tahminine yönelik olarak farklı gıda gruplarına ilişkin olarak yapılmış çok sayıda çalışma da mevcuttur (Schuhmacher ve diğ., 2000). Scientific Committee on Food (SCF) (2000)'e göre Avrupa'da PCDD/F'lerin beslenme yoluyla alımında ana kaynaklar süt ve süt ürünleri (% 16-39), et ve et ürünleri (% 6-32) ve balık ve balık ürünleridir (%11-63). Finlandiya ve İsveç'te balık, İspanya'da meyve ve sebze, İngiltere'de ise tahıl bu bileşenlerin alımında en çok katkısı olan besin ürünleridir (SCF, 2000).

Hava, su, toprak, sediment ve gıdalar gibi birçok ortamlardaki PCDD/F kirliliği ve bu bileşiklerin sağlık etkileri üzerine Dünya'da pek çok çalışma yapılmış olsa da ülkemizde dioksin ve benzeri bileşikler ilk kez 1997 yılından sonra Kocaeli'nde kurulan atık yakma tesisinin faaliyete alınmasından sonra gündeme girmiştir. Bu tarihten sonra Karademir (2002) tarafından yapılan çalışmada, atık yakma tesisi dioksin emisyonlarıyla bu bileşiklerin doğadaki dağılımları modellenmiş ve buna göre gıda ürünlerindeki PCDD/F seviyeleri tahmin edilmiştir. Bunun yanında bölgeden sınırlı sayıda alınan toprak, çimen ve süt örneklerinde PCDD/F seviyeleri belirlenmiş ve risk değerlendirmesi yapılmıştır. Çalışma sonucunda bölgede yaşayan insanların maruz kaldığı PCDD/F dozları Dünya Sağlık Örgütü'nün (WHO) önerdiği

sınır değerin üstünde bulunmuştur. Ancak bu çalışmada hem sınırlı sayıda örnek alınmış, hem de alınan örnekler insanların günlük diyetinde tükettikleri gıda ürünlerinin tümünü temsil etmemiştir. Bunun yanında özellikle kentsel alıcılar için önemli olan ticari olarak üretilen gıda ürünlerinde de PCDD/F seviyeleri belirlenmemiştir. İnsanların PCDD/F'lere maruz kalması çoğunlukla gıda maddelerinin tüketilmesi yoluyla olduğundan dolayı, bu kirleticilerin maruziyet dozlarının belirlenmesinde günlük besin diyetinde tüketilen yerel ürünler yanında, ticari ürünler de göz önünde bulundurulmalıdır. Dolayısıyla sözü edilen çalışma bölge insanının maruz kaldığı PCDD/F seviyelerinin belirlenmesinde yetersiz kalmıştır. Bununla birlikte Kocaeli ülkemizin en fazla sanayileşmiş ve dolayısıyla en çok kirlenmiş bölgelerinden birisi olduğu için, bölgede birçok PCDD/F salımına neden olabilecek fabrika ve tesisler bulunmaktadır. Bu durum özellikle Kocaeli ve genelde tüm Türkiye için PCDD/F'lerle ilgili yapılacak çalışmaların daha geniş kapsamlı ve daha fazla örnekle yapılmasını gerekli kılmıştır. Bununla birlikte çok güçlü kanserojenler olan bu bileşiklerin mevcut kirliliğinden insanların etkilenme dereceleri ve bu bileşiklere maruziyetten meydana gelen sağlık risklerinin belirlenmesi özellikle gerekli önlemlerin alınması ve kirlenmenin boyutlarının değerlendirilebilmesi açısından önemlidir.

Bu çalışmada Kocaeli'nde tüketilen yerel ve yerel olmayan gıdalarda PCDD/F konsantrasyonları belirlenmiş ve bölgede yaşayan halk için maruz kalınan dozlar hesaplanarak risk değerlendirilmesi çalışması yapılmıştır. Çalışmada maruz kalınan dozlara katkısının belirlenebilmesi ve gıdalardan alınan PCDD/F seviyeleriyle karşılaştırılabilmesi amacıyla, Bakoğlu ve diğ., (2005)'de verilen toprak ve havadaki PCDD/F konsantrasyonları kullanılarak bu ortamlardan da kaynaklanan maruziyet dozları belirlenmiş ve değerlendirilmiştir.

Çalışma kapsamında öncelikle PCDD/F'ler hakkında genel bilgiler verilmiştir. Bu kapsamda PCDD/F'lerin kimyasal yapıları, fiziksel ve kimyasal özellikleri, toksikolojik etkileri, oluşumları, kaynakları ve çevresel ortamlarda gidişatları, maruziyet yolları ile literatürde yapılan çalışmalar ışığında çeşitli ortamlardaki konsantrasyonları açıklanmıştır. Daha sonra ise risk değerlendirme ve sağlık

risklerinin değerlendirilmesi ile ilgili bilgiler verilerek, risk değerlendirme sürecinden bahsedilmiştir.

Çalışmanın yöntem kısmında öncelikle gıda ürünlerinde PCDD/F konsantrasyonlarının belirlenmesinde kullanılan GC/MS-NCI sistemine ilişkin genel bilgiler verilmiş olup, sistemde PCDD/F'lerin belirlenebilmesi için geliştirilen yöntemler vurgulanmıştır. Bu amaçla öncelikle literatür bilgileri ışığında GC'de kullanılacak kolon, iyonizasyon yöntemi vb. seçilmiş ve standart çözeltiler kullanılarak farklı sıcaklık rejimlerinde en uygun yöntem belirlenmiştir. Daha sonra her bir PCDD/F konjeneri için kalibrasyon eğrileri oluşturularak, sistemin stabilitesi ve doğrusallığı belirlenmiş ve buna bağlı olarak blank çözeltiler hazırlanarak cihazın tanımlama limitleri belirlenmiştir. Geliştirilen metotta sistem performansı sürekli izlenmiştir. Yöntem geliştirilmesi aşamasından sonra gıdalarda PCDD/F'lerin belirlenmesine yönelik olarak EPA'da belirtilen yöntemler temelinde (EPA 1613, 8280,8290) her bir gıda grubuna özel ekstraksiyon, temizleme, PCDD/F ayırma ve geri kazanım işlemleri uygulanmış ve örnekler analize hazır hale getirilmiştir. Hazırlanan gıda ekstraktlarının PCDD/F konsantrasyonları, GC/MS-NCI sisteminde belirlenmiş ve her bir konjener için elde edilen kantitatif veriler, konjenerlere ait geri kazanım miktarlarına bölünerek hesaplanmıştır. Gıda örnekleri hem bitkisel hem de hayvansal gıdalardan alınmıştır. Gıda gruplarının seçilmesinde Kocaeli'nde yaşayan halkın günlük besin diyetinde tükettikleri en önemli gıdalar göz önünde bulundurulmuştur. Yerel gıdalar için bölgede yetiştirilip tüketilen gıdalar göz önünde bulundurulurken, yerel olmayan gıdalar için bölgeye dışarıdan getirilerek pazarlarda veya marketlerde satılan ürünler seçilmiştir.

Maruz kalınan dozların belirlenmesi için öncelikle bölgede yaşayan alıcılar, tüketim alışkanlıklarına göre ayrılmış ve bu gruplar da, fizyolojik, davranış, tüketim özellikleri vb. göz önünde bulundurularak alt gruplara ayrılmıştır. Alıcı grupların gıda tüketim oranları bölgede yapılan anket çalışmalarıyla belirlenmiştir. Anket çalışmalarıyla aynı zamanda tüketilen gıdaların yerel ve ticari tüketim fraksiyonları da belirlenmiştir. Solunum ve toprak yutma oranları ise literatürde verilen bilgiler ışığında belirlenmiştir. Gıdalardaki, topraktaki ve havadaki PCDD/F konsantrasyonları bir dağılım olarak ele alınarak maruz kalınan dozlar "Monte Carlo

Simülasyonu” yöntemi kullanılarak istatistiksel olarak hesaplanmış ve tek bir değer üzerinden değerlendirme yerine, ortalama, en çok beklenen, düşük (%5’lik santil), en kötü durum (üst limit;%95’lik santil) vb. için farklı değerlendirmeler yapılmıştır. Dozların hesaplanmasında Excel tabanlı çalışan “@Risk, Pallisade” yazılımı kullanılmıştır. Maruz kalınan PCDD/F dozları öncelikle maruziyet yollarının ve farklı gıda gruplarının maruziyete katkısı açısından değerlendirilmiş, daha sonra uluslararası limit değerler göz önünde bulundurularak bölge halkı için PCDD/F’lerden kaynaklanan kanser ve kanser dışı sağlık etkilerinin boyutları tartışılmıştır. Son olarak maruz kalınan dozların boyutlarının daha iyi anlaşılabilmesi ve bölge halkı açısından oluşan PCDD/F risklerinin azaltılması için ilerleyen zamanlarda yapılması gereken çeşitli öneriler sunulmuştur.

Çalışma gerek gıdalardaki PCDD/F konsantrasyonlarının GC-MS/NCI sistemiyle belirlenebilmesinde Türkiye açısından bir ilk olması ve dolayısıyla bir laboratuvar alt yapısının oluşturulması ve gerekse, Kocaeli bölgesindeki gıdalarda PCDD/F kirliliği ve bunlara ilişkin olarak meydana gelen maruziyetlerin boyutlarının geniş kapsamlı olarak ifade edilebilmesi açısından önem taşımaktadır. Bununla birlikte ülkemizde geçmiş PCDD/F kirliliğine yönelik olarak geniş kapsamlı yapılan bu çalışma, bölgedeki kirlenmenin boyutlarını ortaya koymasının yanında Türkiye’de farklı bölgelerde oluşan veya oluşacak olan PCDD/F riskleriyle de ilgili önlemler alınmasını sağlayacak ve ileride yapılacak olan birçok çalışmaya ışık tutacaktır.

Çalışma kapsamında elde edilen bulguların önemi yanında, bölgedeki dioksin ve benzeri bileşiklerin (PCB, PBDE, PBDD vb.) de katkısının belirlenmesi dioksin kirliliğinin boyutları ve insanlardaki etkileme dereceleri açısından son derece önemlidir. Bununla birlikte bu çalışma Kocaeli’ye özgü olup Türkiye’de özellikle spesifik kaynaklara yönelik olarak yapılacak çalışmalar bu bileşiklere ilişkin Türkiye genelinde sağlıklı veriler elde edilmesini sağlayacak ve yönetsel bazda alınacak önlemlere ışık tutacaktır.

2. DİOKSİN VE FURANLAR (PCDD/F)

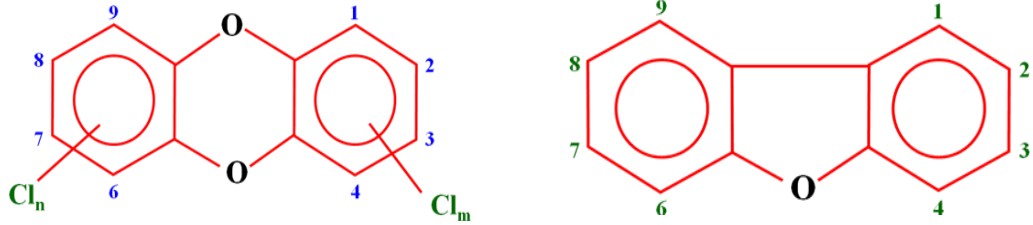
Poliklorlu dibenzo-*p*-dioksinler (PCDD) ve Poliklorlu dibenzo-*p*-furanlar (PCDF) global ekosistemin tüm kısımlarında eser miktarlarda görülebilen çevresel kirleticilerdir. Poliklorlu bifeniller (PCB), Poliklorlu naftalenler (PCN) ve DDT gibi Poliklorlu pestisitler gibi çevresel kaygı oluşturan diğer kimyasallardan farklı olarak kasıtlı olarak üretilmezler. Bu bileşikler çeşitli endüstriyel aktiviteler ve yanma proseslerinin yan ürünleri olarak oluşurlar (Fiedler, 2003; Safe, 2003).

75 PCDD türevi ve 135 PCDF türevini ifade etmek için sıklıkla dioksin terimi kullanılır. Bu bileşikler düzlemsel trisiklik eterlerin 1,4 ve 6,9 ile 2,3 ve 7,8 karbon atomlarında 8 klor atomu bağlı bulunan iki grubudur. Bu 210 bileşik arasında 2,3,7,8 numaralı karbon atomlarında klor bağlı bulunan 17 adet konjener bulunmaktadır. Laboratuvar hayvanları üzerinde yapılan deneyler sonucunda bu on yedi konjenerin çoğunun toksik olduğu ortaya çıkmıştır. Bununla birlikte bu bileşikler kimyasal, biyolojik ve fiziksel birçok etkiye karşı dirençlidir ve dolayısıyla çevrede ve insanlar ile hayvanlarda birikmektedirler. Seveso dioksini olarak da bilinen 2,3,7,8-TCDD bu bileşikler içerisinde en toksik olanıdır (Eisler,2000). Antropojenik kaynakları yanında, bir enzim vasıtasıyla, kanalizasyon çamuru, kompost vb. içinde 2,4,5 ve 3,4,5 trikloro fenolden biyolojik olarak oluşumu deneysel olarak kanıtlanmıştır. Son yıllarda dioksinlerin dünyanın farklı bölgelerindeki killerde doğal olarak oluşumu tespit edilmiştir (Fiedler, 2003).

2.1. Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

PCDD/F'ler klorlu hidrokarbonların bir sınıfıdır. CDD molekülünün temel yapısı iki oksijen atomuyla bağlanmış iki benzen halkasından oluşurken CDF molekülü bir oksijen atomuyla bağlanmış iki benzen halkasından oluşmaktadır (Şekil 2.1). CDD/F'ler ise bu yapıda oluşan moleküllerin benzen halkalarına 1-8 adet farklı pozisyonlarda klor atomunun bağlanmasıyla oluşur. Mono klorludan okta klorluya

8 adet PCDD/F homolog grubu vardır. Her bir homolog grup bir veya daha fazla izomer içerir. Toplam 210 adet PCDD/F izomeri vardır. Bu izomerlerden 75'i PCDD iken 135'i PCDF'tir (ATSDR,1994; ATSDR,1998). Klor atomlarının pozisyonlarına göre izomer sayılarının dağılımı Tablo 2.1'de verilmiştir.



Şekil 2.1: Dioksin ve furanların kimyasal yapısı

Tablo 2.1: PCDD/F'lerin konumsal durumlarına göre muhtemel sayıları (US EPA, 1994a)

	Konjener Sayısı	
Klor sayısı	PCDD	PCDF
Mono	2	4
Di	10	16
Tri	14	28
Tetra	22	38
Penta	14	28
Hexa	10	16
Hepta	2	4
Octa	1	1
Nona	0	0
Deca	0	0

2,3,7,8 konumlarında klor bağı bulunan 7 dioksin konjeneri ve 10 furan konjeneri toksikolojik açıdan önemlidir. Bu konjenerler Tablo 2.2'de belirtilmiştir.

Dioksinler renksizdir ve saf halde katı veya kristal şeklinde olurlar. Furanlar da renksiz ve katıdır ve polar olmayan organik çözücülerde çözünebilirler (ATSDR,1994,1998).

Tablo 2.2: 2,3,7,8 konumlarında klor bağı bulunan PCDD/F konjenerleri

Konjener Simgesi	Konjenerin Adı
➔ 2,3,7,8-TCDD	2,3,7,8-Tetrakloro dibenzo- <i>p</i> -dioxin
➔ 1,2,3,7,8-PeCDD	1,2,3,7,8- Pentakloro dibenzo - <i>p</i> -dioxin
➔ 1,2,3,4,7,8-HxCDD	1,2,3,4,7,8- Hekzakloro dibenzo - <i>p</i> -dioxin
➔ 1,2,3,6,7,8-HxCDD	1,2,3,6,7,8- Hekzakloro dibenzo - <i>p</i> -dioxin
➔ 1,2,3,7,8,9-HxCDD	1,2,3,7,8,9- Hekzakloro dibenzo - <i>p</i> -dioxin
➔ 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	1,2,3,4,6,7,8- Heptakloro dibenzo - <i>p</i> -dioxin
➔ OCDD	Octakloro dibenzo - <i>p</i> -dioxin
➔ 2,3,7,8-TCDF	2,3,7,8 Tetrakloro dibenzofuran
➔ 1,2,3,7,8-PeCDF	1,2,3,7,8- Pentakloro dibenzofuran
➔ 2,3,4,7,8-PeCDF	2,3,4,7,8- Pentakloro dibenzofuran
➔ 1,2,3,4,7,8-HxCDF	1,2,3,4,7,8- Hekzakloro dibenzofuran
➔ 1,2,3,6,7,8-HxCDF	1,2,3,6,7,8- Hekzakloro dibenzofuran
➔ 1,2,3,7,8,9-HxCDF	1,2,3,7,8,9- Hekzakloro dibenzofuran
➔ 2,3,4,6,7,8-HxCDF	2,3,4,6,7,8- Hekzakloro dibenzofuran
➔ 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	1,2,3,4,6,7,8- Heptakloro dibenzofuran
➔ 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	1,2,3,4,7,8,9- Heptakloro dibenzofuran
➔ OCDF	Octakloro dibenzofuran

Bu bileşikler genellikle suda düşük çözünürlüğe, yüksek oktanol/su bölünme katsayısına, düşük buhar basıncına sahiptir ve biyoakümülayasyona meyillidirler. PCDD/F'lerin çevresel dağılımı ve gidişatı ile ilgili birçok laboratuvar, alan ve gözlem verileri olmasına rağmen çevrede her yerde bulunan bu bileşiklerin karakteristiği henüz tam olarak anlaşılmamıştır. Toprak, sediment ve su sütunundaki PCDD/F'ler yüksek lipofilik ve düşük suda çözünürlüğe sahip olduğundan öncelikle partiküler ve organik madde ile ilgilidir. Ortam havası gözlem çalışmalarında araştırmacılar yaptıkları değerlendirmelerde, dioksin benzeri bileşiklerin gaz partikül fazı ayrışmasında, hekza ve heptaya kadar yüksek klorlu konjenerlerin daha çok havadaki partiküllere tutunduğunu, bunun yanında çok baskın olmamakla birlikte tetra ve penta konjenerlerinin gaz fazında olduğu sonucuna varmışlardır. Partiküllere tutunan dioksin benzeri bileşiklerin sızma veya uçma olasılığı çok azdır. Elde edilen veriler PCDD/F bileşiklerinin özellikle tetra ve daha yüksek konjenerlerinin çoğu çevresel

koşullarda kararlı olduklarını göstermiştir. Bu konjenerlerin en önemli çevresel dönüşüm prosesi toprak-hava veya su-hava ara yüzeyindeki gaz fazındaki tutulmaması türlerin fotodegradasyonudur (US EPA, 1994a).

2.1.1. Sudaki çözünürlülükleri

Dioksinlerin suda çözünürlülük değerleri ile ilgili yapılan çok az sayıda çalışma vardır. US EPA(1990) ve Mackay ve diğ. (1992)'de 2,3,7,8 TCDD için suda çözünürlülük değerleri kaydedilmiş ve özetlenmiştir. Bu kaynaklardan elde edilen verilere göre 2,3,7,8 TCDD'nin çözünürlülüğü 7,9 ng/L ile 483 ng/L arasında değişmektedir. Ancak 2,3,7,8 TCDD için suda çözünürlülük değeri olarak 19,3 ng/L ileri sürülmüştür. Bu değer Marple ve diğ. (1987)'nin etiketli ve etiketsiz TCDD bileşenleri üzerine yaptıkları çalışmada da doğrulanmıştır. Friesen ve diğ. (1985) ve Shiu ve diğ. (1988) 1,2,3,4,7,8-HxCDD and OCDD konjenerleri için yaptıkları çalışmalarda bu bileşiklerin çözünürlülük değerlerini sırasıyla 4,42 ng/L ve 0,076 ng/L olarak tanımlamışlardır. Friesen ve diğ. (1990) 2,3,7,8 furan konjenerleri için yaptıkları çalışmalarda ise klor sayısı arttıkça sudaki çözünürlülüklerin azaldığını kaydetmişlerdir. Kaydedilen sudaki çözünürlülük değerleri 2,3,7,8 TCDF'den 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF'ye kadar 419 ng/L ile 1,35 ng/L arasında değişmektedir.

2.1.2. Buhar basınçları

Dioksin ve furanların buhar basınçları ile ilgili literatürde çok az veri olmakla birlikte en çok 2,3,7,8 türevleriyle ilgili çalışmalar yapılmıştır. Mackay ve diğ. (1992) 2,3,7,8 TCDD için yaptıkları çalışmada bu bileşenin buhar basıncını 25 °C'de $1,50 \times 10^{-9}$ mm Hg olarak belirlemişlerdir. Bu değer Rordorf (1987, 1989) tarafından da ölçülmüştür. Çeşitli konjener grupları için kaydedilen buhar basınçları Tablo 2.3'de verilmiştir.

Tablo 2.3: Bazı konjener grupları için seçilen buhar basınçları (US EPA, 2000b)

Konjener Grubu	Buhar Basıncı aralığı (mmHg)
TCDD	$1,5 \times 10^{-9} - 4,80 \times 10^{-8}$
PeCDD	$4,4 \times 10^{-10} - 6,6 \times 10^{-10}$
HxCDD	$3,6 \times 10^{-11} - 5,1 \times 10^{-11}$
HpCDD	$5,6 \times 10^{-12}$
OCDD	$8,2 \times 10^{-13}$
TCDF	$1,5 \times 10^{-8} - 4,0 \times 10^{-8}$
PeCDF	$1,5 \times 10^{-9} - 4,3 \times 10^{-9}$
HxCDF	$1,80 \times 10^{-10} - 5,70 \times 10^{-10}$
HpCDF	$3,53 \times 10^{-11} - 5,8 \times 10^{-11}$
OCDF	$3,75 \times 10^{-12}$

2.1.3. Henry Sabitleri

Dioksinler için Henry sabitleri bu bileşenlerin topraktaki uçuculuğunu tanımlar. Bu değer aynı zamanda havadan bitki yapraklarına buhar fazındaki biyokonsantrasyon faktörünün tanımlanmasında da kullanılır. Sadece üç bileşen için doğrudan ölçülerek belirlenmiş Henry sabiti değerleri vardır. Bu değerler 1,2,3,4-TCDD için $1,99 \times 10^{-5}$ atm-m³/mol (Santl et al., 1994), 1,3,6,8-TCDD için $6,81 \times 10^{-5}$ atm-m³/mol (Webster et al., 1985) ve 3,3',4,4'-PCB için $9,4 \times 10^{-5}$ atm-m³/mol (Dunnivant ve Elzerman, 1988) olarak tanımlanmıştır. Literatürde belirlenen diğer değerler buhar basıncı değerinin sudaki çözünürlük değerine bölünmesiyle elde edilmiştir.

2.1.4. Oktanol/Su Bölüm Katsayısı (Kow)

Bu katsayı bileşenlerin biyolojik olarak birikiminin bir ifadesidir. Dioksin ve furanlarda bu katsayı bitki kökleriyle kirletici alımını ifade eden kök alım konsantrasyonu (RCF) ve buhar fazında havadan bitki yapraklarına biyokonsantrasyon faktörünün tanımlanmasında kullanılır.

Marple ve diğ. (1986) 2,3,7,8 TCDD'nin Kow değerini 22°C'de $4,24 (\pm 2.73) \times 10^6$ olarak belirlemişlerdir. Mackay ve diğ. (1992) 2,3,7,8 TCDD için ölçülen ve tanımlanan tüm Kow değerlerini değerlendirerek bu katsayıyı 6,8 olarak önermiştir. Diğer dioksin ve furan türevleri ile ilgili de bir çok çalışma yapılmıştır.

Mackay ve diğ. (1992) tüm yapılan çalışmaları ve ölçülen katsayıları değerlendirerek en kesin sonuçları derlemiştir. Bazı dioksin ve furan grupları için derlenen bu değerler Tablo 2.4’de verilmiştir.

Tablo 2.4: Dioksin ve Furan grupları için tanımlanmış Oktanol/su bölüm katsayıları (US EPA, 2000a)

Konjener Grubu	Kow
TCDD	6,1 – 7,1
PeCDD	6,2 – 7,4
HxCDD	6,85 – 7,8
HpCDD	8,0
OCDD	8,2
TCDF	5,6 – 6,79
PeCDF	6,19 – 6,92
HxCDF	7,0
HpCDF	7,4
OCDF	8,0

2.1.5. Organik karbon bölüm katsayısı (Koc)

Bu katsayı bir bileşiğin organik karbon üzerine adsorpsiyonu ile sudaki konsantrasyonunun oranını ifade eder. Dolayısıyla dioksin benzeri bileşikler için bu katsayı kirleticilerin sedimentlerle su kolonu arasındaki ayrımını tanımlayan adsorpsiyon bölünme katsayısının tanımlanmasında kullanılır. 2,3,7,8 TCDD için kirlenmiş veya sonradan kirlenilmiş topraklarla yapılan çalışmalarda log Koc değeri 5,68-7,59 aralığında bulunmuştur (US EPA, 2000b).

2.2. PCDD/F’lerin Toksikolojik Özellikleri

PCDD/F bileşikleri ile ilgili ilk risk değerlendirmeleri sadece en toksik konjener olan 2,3,7,8 TCDD üzerinde yoğunlaşmıştır. Tüm 2,3,7,8 PCDD/F türevlerinin oldukça toksik olduğu bilindiğinden dolayı son yıllarda dioksin toksisitesine tüm bu türevlerinin katkısı olduğu kabul edilmiştir. Çeşitli kaynaklardan çoğu PCDD/F bileşikleri karışık olarak yayılmasına rağmen sadece 2,3,7,8 türevleri çevrede kalıcıdır ve besin zincirine kadar ulaşır (Fiedler, 2003).

2.2.1. PCDD/F toksisitesi

PCDD/F'lerin hayvanlar üzerinde bir çok toksik etkisi vardır. Bununla birlikte toksisiteyle ilgili çoğu veri sadece 2,3,7,8 TCDD ile ilgilidir. 2,3,7,8 TCDD ile ilgili çoğu toksisite verisi hayvanların yüksek dozlarda ağızdan maruz kalmasından elde edilmiştir. PCDD'lerin öldürücü etkilerinde hayvanların hassasiyetleri büyük farklılıklar göstermektedir. İnsanların TCDD ile kirlenmiş kimyasallarla zehirlenmesinin belirti ve işaretleri hayvanlarda gözlenenlere benzerdir (Fiedler, 2003). İnsanların dioksinlere maruziyeti sonucunda şiddetli cilt lezyonlarının riski artar (klorakne ve hiperpigmentasyon), karaciğer fonksiyonları ve yağ metabolizması değişir, şiddetli kilo kaybı sonucunda zayıflama, çeşitli karaciğer enzimlerinin aktivitesinin değişmesi, bağışıklık sisteminde çöküntü, endokrin ve sinir sisteminde anormallikler meydana gelir (Schwetz ve diğ.,1973; Fiedler, 2003; Safe 2003). 2,3,7,8 TCDD hayvanlarda etkili bir fetotoksik ve teratojenik kimyasaldır ve fare karaciğerinde kanser oluşumunda tetikleyicidir. 2,3,7,8 TCDD hayvanların karaciğeriyle birlikte diğer organlarında da kansere neden olur (EC, 2000a).

2.2.2. Etkileme biçimi

Tüm kemirgen ve insan dokularında sitosolik aril hidrokarbon reseptörüyle (AhR) 2,3,7,8 TCDD'nin toksisitesi ayrıdır ve diğer PCDD/F türevlerinin bağıl toksisiteleri bunların reseptöre bağlanma kabiliyetiyle ilgilidir. 2,3,7,8 TCDF, 1,2,3,7,8 PeCDF ve 2,3,4,7,8 PeCDF bileşiklerinin AhR bağlanma eğilimleri 2,3,7,8 TCDD ile benzer düzeydedir. En az üç yanal klor atomuna sahip PCDD'ler AhR'ye kısmi bağlanma eğilimi gösterirler. Son zamanlarda 2,3,7,8 TCDD ve diğer PCDD'lerin biyolojik etkilerinin hepsi değilse de bir çoğunun öncelikle yüksek oranda AhR reseptörüyle etkileşme eğilimiyle ortaya çıktığı kanıtlanmıştır ve PCDF maruziyetinin biyokimyasal ve toksikolojik sonuçlarında benzer bir etkileme biçimi görülmüştür.

2,3,7,8 türevi PCDD ve PCDF'lerin aynı şekilde toksisite gösterdikleri düşünülmektedir. PCDD'lerin vücut hücresinin sitoplazmasındaki spesifik bir protein olan aril hidrokarbon reseptörüne (AhR) bağlanmasıyla birlikte hücresel seviyede toksik tepkiler başlar. 2,3,7,8 türevi PCDD/F'ler Ah reseptörüne bağlanırlar

ve CYP1A1 (sitokrom P450 1A1 kodlayan gen) ve CYP1A2 (sitokrom P450 1A2 enzimini kodlayan gen) gen ekspresyonunu uyarır. Tüm toksik etkileri anlatmakta tek başına yetersiz kalsa da AhR reseptörüne bağlanma dioksinlerin toksik ve biyokimyasal etkilerinin başlamasında ilk ve gerekli adımını oluşturmaktadır. 2,3,7,8 TCDD'nin bu tür etkileme mekanizması, tüm vücudu baştanbaşa etkileyen geniş bir spektruma sahip steroid hormonlarıyla birçok yönden benzerdir. Bununla birlikte TCDD ve steroid hormonu reseptörleri (estrogen, androjen, glukokortikoid, tiroid hormonu, vitamin D₃ ve retinoik asit reseptörleri vb.) aynı aileye ait değildir. 2,3,7,8 TCDF, 1,2,3,7,8 ve 2,3,4,7,8 TCDF'nin Ah reseptörüne bağlanma eğilimleri 2,3,7,8 TCDD ile aynıdır. Klorinasyon arttıkça reseptöre bağlanma eğilimi azalır. Sitokrom P4501A1 enziminin tetiklenmesi PCDD/F bileşikleri ve diğer dioksin benzeri bileşikler için biyolojik gösterge olarak kullanılır (Schechter, 1994; Fiedler, 2003; Kulkarni ve diğ., 2008 Walker, 2009).

2.2.3. Dioksinlerin Toksik Etkileri

Dioksin ve benzeri bileşiklerle ilgili toksikolojik literatür değerlendirildiğinde bu bileşiklerin dozlarının yeterli miktarlarda olması durumunda hayvanlarda ve buna bağlı olarak tahminen insanlarda geniş bir alanda etki üretme kabiliyeti olduğu açıkça görülmektedir (Tablo 2.5). İnsanların dioksin ve benzeri bileşiklere maruziyeti sonucunda nispeten daha az kronik etki gözlenmiştir. Genel popülasyonun dioksinlere maruziyetinin bireysel spesifik ölçümlerinin olmaması, daha yüksek oranda maruz kalan popülasyonların bölgesel ve olasılık çalışmalarının sınırlı sayıda olması, sonuçların az, maruziyetin düşük ve çalışmadaki popülasyonun küçük olduğu durumlarda maruz kalmış ve nispeten maruz kalmamış popülasyonlar arasındaki önemli farklılıkların belirlenmesi için yapılan epidemiyolojik çalışmaların yetersizliği ve tüm potansiyel olarak maruz kalma etkilerinin miktarının belirlenmesindeki zorluklar gibi birçok muhtemel faktör nedeniyle epidemiyolojik çalışmalar sınırlıdır.

Bu bileşiklerin insanlardaki tehlikesi ve riskinin tanımlanması için kullanılan hayvan verilerinin güvenilirliği genellikle şüphelidir. İnsan verileri sınırlı olmasına rağmen tüm mevcut veriler göz önünde bulundurulduğunda hayvan modellerinde öne sürülen

bulgular insan riskinin tanımlanması için kullanılabilir. Türlerin ve ırkların bu bileşiklere verdikleri tepkiler karşılaştırıldığında TCDD toksisitesine hassasiyetin çok geniş alanda olduğu kaydedilmiştir. Özel etkilere karşı hassasiyet gösteren veya tepkisiz olan türlerin hiç birinin bu etkilere verdiği cevap sürekli ve tutarlı değildir.

Tablo 2.5: Farklı hayvan türlerinde TCDD ve benzeri bileşiklerin etkileri (US EPA, 1994b).

Etki	İnsan	Maymun	Kobay faresi	Sıçan	Fındık faresi	Hamster	İnek	Tavşan	Tavuk	Balık
AhR'de bulunması	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
TCDD'nin dioksin duyarlılığını arttırıcılarla birleşik AhR'lere bağlanması	+		+	+	+	+	+	+	+	+
Enzim indüksiyonu	+		+	+	+	+		+	+	+
Akut öldürücülük	0	+	+	+	+	+		+	+	+
Aşırı zayıflama sendromu		+	+	+	+	+		+		
teratojenik/cenin toksisitesi, ölümü	+/-	+	+	+	+	+		+	+	+
Endokrin etkileri	+/-	+		+	+					
Bağıışıklık toksisitesi	+/-	+	+	+	+	+	+		+	
karsinojenlik	+/-			+	+	+				+
Klorakne etkisi	+	+			+			+		
Porfiri		0	0	+	+	0			+	
Hepatoksisite		+	+/-	+	+	+/-	+	+	+	
Ödem		+	0	0	+	+			+	+
Testis küçülmesi		+	+	+	+					
Kemik iliği hipoplazisi		+	+		+/-				+	

+: gözlenen; +/-: sınırlı gözlenen veya bazen gözlenen bazen gözlenmeyen; 0: gözlenmeyen; boş satırlar : veri yok

2.2.3.1. Klorakne

İnsanlarda klorakne ile ilgili dermatolojik değişiklikler genellikle TCDD ve diğer dioksin benzeri bileşiklerin etkisi olarak tanımlanmaktadır (US EPA,1994b). Klorakne kist ve sivilceler şeklinde oluşan foliküler hiperkeratosis olarak tanımlanır. Klorakne ergenlik sivilcelerinde daha biçimsiz olarak ilgili bölgede gelişen salgı keseleridir. Klorakne genellikle yüz ve boyun bölgesinde oluşmakla birlikte üst kol, sırt, göğüs, karın, kalça ve genital bölgelere yayılabilir (ATSDR,1998). Kan serumundaki dioksin seviyesinin 1000 ppt olması durumunda klorakne yıllarca kalabilmesine rağmen çoğu bireyde maruziyetin kesilmesinden sonra bu durum yok olur. Kloraknenin kalıcılığı 40 yılın üzerinde kaydedilmesine rağmen bazı kaynaklarda 25 yıl olarak belirlenmiştir. Hangi tip kloraknenin ne kadar dozda oluşabileceğinin tanımlanmasına dair insan verileri çok azdır. Mesleki çalışmalardan elde edilen verilere göre klorakne kalıcılığı uzun süreçlerde, yüksek oranda ve erken yaşta başlayan maruziyetle ilgilidir. Akut veya düşük dozda kronik maruziyetler klorakneyle sonuçlanırsa bu durum genellikle birkaç ay ile birkaç yıla kadar süren bir süreçte düzelir (US EPA,1994b).

Çevresel maruziyet sonucu meydana gelen deri lezyonlarının tanımlanması için Seveso, İtalya'da 2,3,7,8 TCDD'ye maruz kalan popülasyon farklı çalışmalarda incelenmiştir. Reggiani (1980) Seveso kazasından kısa bir süre sonra hastaneye yatırılan 17 kişide dermal lezyonları tanımlamıştır. Muhtemelen alkali ve yanıklardan kaynaklanan akut lezyonlar hemen görülmüştür ve 2 aya kadar sürmüştür. Çocuklarda klorakne 2 hafta içerisinde oluşmuş ve 8-26 aya kadar sürmüştür. Kazadan 20-40 gün sonra 447 kişide tahriş edici deri lezyonları görülmüştür ve daha sonra bunlardan 34'ünde klorakne gelişmiştir (ATSDR, 1998).

Klorakne oluşumu genellikle kazalar sonucunda yüksek dozda dioksinlere maruziyet sonucunda oluşmaktadır. Bu nedenle daha çok Seveso (İtalya, 1976), Agent Orange (Vietnam, 1961-1971), Yusho (Japonya, 1968) ve Yu-Cheng (Tayan, 1979) vb. kazalardan sonra kloraknenin oluşumuna ilişkin incelemeler yapılabilmektedir. İnsanlarda dioksinlerin neden olduğu klorakne oluşumuna ilişkin olarak en yakın örnek Ukrayna'da 2005-2010 yılları arasında devlet başkanlığı yapmış olan Viktor

Yushchenko verilebilir. 2004 yılında Ukrayna devlet başkanlığının favori adayı olarak gösterilen Yushchenko'nun, 2004 yılının eylül ayının başlarında rahatsızlanmaya başlamış ve yüzünde klorakne oluşmaya başlamıştır. Yushchenko'nun bir gecede yaşlanmasına neden olan rahatsızlığı üzerine, kanından alınan örneklerde, normal insanlarda bulunandan 50.000 kat daha fazla dioksine rastlanmıştır. Elde edilen sonuçlarda 17 adet toksik dioksin türevinden sadece TCDD'nin normalin üzerinde olduğu saptanmıştır. Yushchenko'nun kanından, dokularından ve dışkısından alınan örneklerde elde edilen verilere göre yemeğine katılan sentetik dioksin ile zehirlendiği öne sürülmüştür (Brunner, 2009).

2.2.3.2. Karsinojenlik

1997'de Uluslararası kanser araştırma kurumu (IARC) insanlarda sınırlı ancak hayvanlarda yeterli sayıda yaptıkları çalışmalarında, hem insan hem de hayvanlarda bulunan Aril Hidrokarbon (AhR) reseptörleri üzerindeki etkisini temel alarak 2,3,7,8 TCDD bileşiğini 1. Sınıf karsinojen olarak sınıflandırmıştır (Steenland ve diğ.,2004). 2,3,7,8 TCDD'nin kanserojenliğinin araştırılması amacıyla IARC tarafından 4 farklı özellikteki alt gruplarla çalışmalar yapılmıştır. Bunlar; klorofenol ve fenoksi herbisit üretimi yapan bir fabrikada çalışan işçileri içeren gruplar, sivil veya askeri pestisitleri uygulayan gruplar, Seveso kazasına maruz kalan gruplar ve çeşitli insan topluluklarını içeren gruplardır. Yapılan çalışmalarda 2,3,7,8 TCDD'ye maruziyet oranı ve süresi arttıkça kanser riskinin arttığı görülmüştür. Ancak bu çalışmalarda gözlenen tüm kanser vakalarının artışının ifade edilmesi için sigara ve diğer kimyasalların etkisinin olmadığı kabul edilmiştir IARC tarafından diğer PCDD'ler için yapılan çalışmalar sınırlı sayıda veya yetersizdir. Bu nedenle insanlar üzerindeki karsinojenlikleri bakımından sınıflandırılmayarak 3. Grup bileşikler olarak tanımlanmıştır (WHO, 1997).

1968'de Yusho/Japonya ve 1979'da Yu-Cheng/Tayvan'da meydana gelen kazalarda yaklaşık 2000 kişi çeşitli semptomların oluşması için yeterli düzeyde PCB ve PCDF'lere maruz kalmıştır. Ölümcül karaciğer hastalıkları her iki durumda da ulusal oranların 2-3 katına çıkmıştır. Japonya'da takip eden 22 yıl içerisinde erkeklerde karaciğer kanserinden ölümlerde 3 kat artış gözlenmiştir. Tayvan'da ise kazayı takip

eden 12 yıl içerisinde karaciğer kanserinden kaynaklı ölümlerde artış gözlenmemiştir. Bu farklılıklar tanısal süreçler, maruziyet miktarı veya yaşı gibi çalışma şeklindeki farklılıklardan çok kazayı takip eden yıllardaki farklılıktan kaynaklanmaktadır. Bu çalışmalarda gözlenen sonuçlarla birlikte PCDF'lerin insan ve hayvanlar üzerinde Karsinojenlik etkileri üzerine yeterli kanıtlar yoktur. Bu nedenle IARC tarafından PCDF'ler insanlar üzerindeki karsinojenlikleri bakımından sınıflandırılmayarak, 3. Grup bileşikler olarak tanımlanmıştır (WHO, 1997).

1988'de EPA'nın TCDD ve ilgili bileşiklerin insanlardaki karsinojenliğiyle ilgili veri tabanının incelenmesinden beri birçok çalışma tamamlanmıştır. Bunlar arasında en önemlileri Fingerhut ve diğ. (1991) tarafından 5172 çalışanla yapılan çalışma, 1583 çalışanla Manz ve diğ. (1991) tarafından yapılan çalışma, 247 çalışanla Zober ve diğ. (1990) tarafından yapılan küçük ölçekli bir çalışma ve Sarraci ve diğ. (1991) tarafından 1800 çalışanla yapılan çalışmadır. Bütün potansiyel yıpratıcı etkiler ortadan kaldırılamadığından ve diğer karsinojenlere rastlantısal maruziyet olası olduğundan dolayı bu çalışmaların yorumlanmasında birçok belirsizlikler oluşmuştur. Ancak dioksin ve benzeri bileşiklere maruziyetle kanser ölümlerinin artışı arasındaki ilişkiyi tüm çalışmalar desteklemektedir (US EPA, 1994b).

Epidemiyolojik çalışmalardan elde edilen veriler tartışılrsa da bu yeniden değerlendirmeler TCDD'nin kanser ölümlerini çeşitli şekillerde arttırdığına işaret eden laboratuvar verilerini desteklemektedir. Hiçbir çalışmada bütün olumsuz etkiler ortadan kaldırılmadığı halde, mesleki maruziyetin süresi veya bilinen bir kaynağa yakınlık gibi etkenler insan vücudunun kabul edebildiği bazı bilgilerle birleştirilerek kanser ve dioksin maruziyeti arasında pozitif bir ilişki olduğu ortaya konmuştur. Bu veriler tek başına dioksin maruziyetinin karsinojenik etkiye katkıda bulunduğunu göstermekle birlikte dioksine maruziyetle kanser artışlarındaki tesadüfi ilişkileri onaylamamaktadır. İnsanlarla yapılan çalışmalar kanser artış oranı ve dioksin maruziyeti arasındaki ilişkinin nedeni ve etkisini tek başına kanıtlayamaz. Bu nedenle insanlarda kanser tehlikesinin değerlendirilmesi maruz kalmış insan popülasyonları verileriyle birlikte tüm mevcut hayvan ve laboratuvar verilerinin değerlendirilmesini de içermelidir.

Kanserin erken teşhisinin tartışıldığı 1993 yılında yapılan bir panelde insanlarda bilinen karsinojenlere dioksin ve benzeri bileşenlerin de dahil edilmesi için epidemiyoloji verilerinin yetersiz olduğu, bununla birlikte laboratuvar çalışmalarından elde edilen gözlemlerle uyumlu insan çalışmalarının sonuçlarına göre dioksinlerin kanseri tetiklediği, bu nedenle göz önünde bulundurulmaları gerektiği öne sürülmüştür (US EPA, 1994b).

Benzer maruziyet sonuçlarının incelendiği farklı araştırmaların sonuçlarının karşılaştırılması her zaman çalışmanın sonuçlarını etkileyebilecek faktörler göz önünde bulundurularak değerlendirilmelidir. Bu faktörlerin bir kısmı çalışma şekli, karıştırıcı faktörler ve maruziyetler (sonuçlar ve maruziyetle ilgili yaş gibi ikincil maruziyetler veya faktörler), çalışma topluluğunun katılımı ve seçimini etkileyen taraf tutmalar, farklı maruziyetlerin hatalı sınıflandırılması, çalışma topluluğunun yaşlarındaki farklılıklar, maruziyetin farklı durumları (şekli, yoğunluğu, süresi ve yolu) ve sonuçların değerlendirilmesinde kullanılan yöntemlerdir. Bu faktörlerdeki bir kısım farklılıklar karşılaştırılan çalışmaların sonuçlarında da farklılıklar oluşmasına neden olur.

Daha çok maruz kalan erkek yetişkinleri içeren insan topluluklarıyla çalışılmış epidemiyolojik verilerin analizinden dioksin ve benzeri bileşiklerin potansiyel çok yönlü karsinojenler olduğu görüşü çıkarılmıştır. Dioksin ve benzeri bileşiklere maruz kalan kadın ve çocuklar için mevcut durumda çok az veri vardır. Bu açıdan bir belirsizlik olmasına rağmen kanser bulguları laboratuvar hayvanlarıyla yapılan çalışmalardan elde edilen sonuçlarla uyumludur. Her iki cinsteki fareler ve sıçanlarla yürütülen uzun süreli biyo-çözümleme çalışmaları temelinde 2,3,7,8 TCDD'nin laboratuvar hayvanlarında karsinojen olduğuna dair yeterli kanıtlar vardır. Tüm çalışmalar TCDD'nin tümör oranını arttıran çok aşamalı bir karsinojen olduğunu göstermiştir. Diğer yandan 1988'de EPA tarafından yapılan bir çalışmada, TCDD'nin öldürücü etkilerine karşı daha dayanıklı olan hamsterlarda da karsinojen olduğu ortaya konmuştur. Diğer dioksin bileşiklerinin karsinojenliği ile ilgili çok az girişimde bulunulmuştur. Fare ve sıçanların her iki cinsinde karaciğer tümörü oluşturan heksakloro dibenzo dioksinler (HxCDD) dışında daha yüksek klorlu dioksin ve furanlar için çok fazla çalışma yapılmamıştır. Bununla birlikte bu

bileşenlerin birikim ve toksisitelerinin TCDD'ye benzer olduğu dolayısıyla muhtemelen karsinojen oldukları kabul edilmektedir (US EPA, 1994b).

TCDD'nin uzun süreli kanser biyo-çözümlemelerinde tamamıyla karsinojen olduğunun kanıtlanması yanında bazı dioksin benzeri PCB'lerde olduğu gibi birçok PCDD ve PCDF'lerin de kemirgenin deri ve karaciğerinde iki aşamada (başlatma-ilerletme) tümör ilerletici olduğu ispatlanmıştır. Buna ek olarak düşük konsantrasyonlardaki TCDD'nin canlı insan hücreleri kültüründe neoplazmik dönüşüm kabiliyeti ispatlanmıştır. Geleneksel yaklaşımlarda dioksin ve benzeri bileşiklerin genotoksik oldukları genellikle dikkate alınmamasına rağmen deney verileri ve örnek çalışmaların sonuçları maruz kalmış hücrelerde geri dönüşümü olmayan genetik değişiklikler üretmede bu bileşenlerin dolaylı olarak işlev görebileceğini ortaya koymuştur. Tüm bu veriler dioksin ve benzeri bileşiklerin bazı durumlarda muhtemelen kanserojen olduğuna dair kanıtları güçlendirmektedir.

Özetle dioksin ve benzeri bileşiklere maruz kalan insan topluluklarıyla yapılan çalışmalar ile hayvan ve epidemiyolojik çalışmalardan elde edilen tüm kanıtlar bu bileşiklerin insanlarda muhtemel kanserojen bileşikler olduğu sonucunu güçlendirmektedir (US EPA, 1994b).

2.2.3.3. Üreme etkileri

2,3,7,8 TCDD'nin maruziyeti ve üreme gelişim toksisitesi üzerine birçok çalışma vardır. TCDD maruziyetinin yumurtalık fonksiyonları üzerine etkisi geniş ölçüde araştırılmamıştır. Laboratuvar çalışmaları insanların cevap seviyesi ve olasılığının çok net olmamasına rağmen laboratuvar hayvanlarının gelişim değişiminin TCDD etkisine hassasiyetinin yüksek olduğunu ileri sürmüştür. Vietnamda "Ranch Hand" operasyonunda görev alan askerlerde yapılan sağlık çalışmalarında kan serumundaki TCDD seviyesi ile testislerin büyüklüğünde azalan bir ilişki bulunmuştur, ancak düşük serum testosteron seviyeleri için herhangi bir ilişki bulunmamıştır. İncelenen topluluk ultrason metodu kullanılarak bir sene sonra yeniden araştırıldığında testis büyüklüğünde önemli bir değişme görülmemiştir. Askerlerde sperm sayısında bir değişme ya da anormal sperm oranı gözlenmemiştir (ATSDR, 1998).

2,4,5 triklorofenol üretimi yapan iki tesisteki çalışanlarda ise TCDD seviyesi ve Follikül uyarıcı hormon (FSH) ile lüteinizan hormon (LH) arasında pozitif, testosteron seviyesinde ise negatif bir ilişki bulunmuştur (ATSDR, 1998).

Babadan veya hem baba hem anneden maruziyeti takip eden gebeliklerin sonuçlarıyla ilgili de birçok çalışma yapılmıştır. Vietnam askerlerinde doğal bebek düşmelerinde önemli bir değişiklik görülmemiştir. Bunun yanında İsveç’de herbisit imalatı yapan bir fabrika yakınlarında yaşayan kadınlarda doğal bebek düşmelerinin arttığı kaydedilmiştir. Bölge sakinleri toprak ve yer altı suyuna karışan fenoksi asitler, klorofenoller, 2,3,7,8-TCDD ve dibenzofuranlara maruz kalmıştır (ATSDR, 1998).

Birkaç çalışmada yüksek seviyede dioksinlere maruz kalan erkek ve kadınların çocuklarının cinsiyet oranlarında değişiklikler olduğu ileri sürülmüştür. Mocarelli et al. (1996) Seveso’da kaza olduğu anda A bölgesinde yaşayan ailelerde doğan çocukların cinsiyet oranında düşüş gözlenmiştir. Nisan 1977 ile Aralık 1984 tarihleri arasında doğan kız çocukları erkek çocuklara göre daha fazla olmuştur (48 kız, 26 erkek). 1985 ile 1994 yılları arasında cinsiyet oranında fazla bir değişiklik gözlenmemiştir. Bundan başka yapılan diğer birkaç çalışmada da benzer sonuçlar gözlenmiştir.

Phuong et al (1989) tarafından yapılan bir çalışmada güney Vietnam’da yaşayan herbisitlerden kaynaklı 2,3,7,8- TCDD’ye maruz kalan ailelerle 2,3,7,8 TCDD’deyle hiçbir şekilde karşılaşmayan ve bulaşmayan Chi Minh City sakinleri karşılaştırılmıştır. Çalışmada dioksine maruz kalan ailelerde molar gebeliğin istatistiksel olarak önemli oranda arttığı kaydedilmiştir. Buna karşın Ha et al. (1996) tarafından yapılan kontrol çalışmasında güney Vietnam’da yaşayan kadınlarda 2,3,7,8 TCDD maruziyeti ve molar gebelik veya koryokarsinom tümör oluşumu arasında önemli bir ilişki bulunamamıştır.

İnsan üreme toksisitesi çalışmalarının sonuçları yetersizdir. Yapılan çalışmalarda gözlenen değişimler çok az veya bireyler arasında farklıdır (ATSDR, 1998).

Dioksin ve furanlara maruz kalan kadın Yusho hastalarının %60 ile %85'inde düzensiz menstrüasyon dönemi ve anormal vücut ısısı durumları gözlenmiştir. Bu değişimlere üriner östrojen, pregnandiyol ve pregnantriol salgıları ve muhtemel corpus luteum yetersizliği ve gecikmiş yumurta olgunlaşması eşlik etmiştir. Bu hastalarda doğurganlık, verimlilik ve doğal düşüklerin oranı incelenmemiştir (ATSDR, 1994).

2.2.3.4. Gelişime etkileri

2,3,7,8 TCDD'nin gelişime etkileri, 2,4,5-T'nin havaya püskürtülmesi veya 2,3,7,8 TCDD veya bununla kirlenmiş kimyasalların kaza sonucunda yayılımından dolayı maruz kalanlar, fenoksi herbisitler veya klorofenollerin uygulaması veya imalatında çalışan işçiler ve Vietnam askerleri gibi birçok toplulukta incelenmiştir. Çoğu çalışmada etkiler kötü bir şekilde tanımlanmıştır.

İtalya Seveso'da kazadan bir yıl sonra bölgede yaşayanlarda sakat doğum oranları kazadan öncekine göre önemli oranda artmıştır. Çok çeşitli doğuştan özürlü vakalar gözlenmiş ancak özel bir sakatlık oluşumu görülmemiştir. Araştırmacılar doğuştan sakatlıkların 2,3,7,8 TCDD'ye maruziyetle ilgisi olmayabileceğini ileri sürmüşlerdir. 1976'dan önce İtalya'da doğuştan sakatlıkların oluşumu genellikle daha az kayıt altına alınmıştır. Araştırmacılar kazadan sonra kaydedilen doğuştan sakatlıkların diğer batı ülkeleriyle benzer olduğunu belirtmişlerdir. Bu nedenle artan doğuştan sakatlıkların oranı kayıt altına alınma oranlarını yansıtabileceğini ileri sürmüşlerdir. Seveso kazasından sonra 6 yıl içerisinde oluşan doğuştan sakatlık riskinin değerlendirildiği bir çalışmada toplam sakatlık riskinde artış gözlenmemiştir. Diğer çalışmalarda da benzer sonuçlar elde edilmiştir (ATSDR, 1998).

Missouri topluluklarının incelendiği bir çalışmada da doğuştan sakatlıklar da önemli bir artış görülmemiştir. Ancak 2,4,5-T'nin püskürtülmesinden sonra doğan çocuklarda ayaklarda yumruların oluşumu önemli oranda artmıştır. Pirinç tarlasında spreyleme süresince maruz kalan Arkansas sakinlerinde 2,4,5-T kullanımı ve yüzde yarıkların oluşum ilişkisi incelenmiştir. Herbisit uygulama oranına bağlı olarak topluluk yüksek, orta ve düşük potansiyel maruziyet alanlarına bölünmüştür. Hem

yüksek hem de düşük maruziyet gruplarında zamanla yüz yarıklarında artış gözlenmiştir (ATSDR, 1998).

Vietnam askerleriyle yapılan çalışmalarda da, maruz kalan Vietnam askerlerinin yeni doğan çocuklarında doğuştan sakatlık riskinde önemli bir artış görülmemiştir. Ancak Vietnam askerlerinin yeni doğan çocuklarında bir veya daha fazla majör sistemik şekil bozuklukları kaydedilmiştir. Bu çocuklarda daha çok sinir sistemi, kardiyovasküler sistem, genital organlar ve idrar yollarında bozuklukların arttığı kaydedilmiştir. Çok yönlü şekil bozuklukları örneği bulunmamıştır. Bir veya birkaç bebekte çok yönlü şekil bozukluğu olarak sadece ventrikül septum defekti (kalbin delik olması) ve ayaklarda yumrular gözlenmiştir (ATSDR, 1998).

Ranch Hand operasyonuna katılan Vietnam askerleriyle yapılan bir çalışmada kandaki 2,3,7,8 TCDD seviyesinin artışıyla sinir sistemi bozukluklarının da arttığı gözlenmiştir. Ancak araştırmacılar bu ilişkinin sınırlı sayıda veriye dayandırılarak yapıldığına dikkat çekmiştir. Wolfe ve diğerleri (1985) tarafından Ranch Hand operasyonu hava kuvvetleri askerleriyle daha önceden yapılan bir çalışmada ise bu operasyona katılmayan askerlerle karşılaştırıldığında yeni doğan bebeklerinin ölüm oranlarının arttığı kaydedilmiştir. Ranch Hand personeline erken doğum, öğrenme bozuklukları, süt çocuklarının ölümü gibi major bozukluklarda artış olmamıştır. Bununla birlikte doğum lekeleri, döküntü ve sarılık gibi minör sağlık etkilerinde artış olduğu kaydedilmiştir. Ancak bu çalışmalar kişinin kendi beyanlarıyla yapılmıştır ve 2,3,7,8 TCDD'ye maruz kalan babalarla bebeklerindeki gelişim etkilerindeki muhtemel ilişkiyi değerlendirmek için doğum sertifikaları medikal kayıtlar ve ölüm sertifikalarının kullanıldığı sonraki çalışmalarla desteklenmemiştir. Michalek et al. (1998) Ranch Hand askerlerine ait 1959 ve 1992 yılları arasında doğan çocukların doğum kayıtlarını incelemiştir. Yüksek ve düşük oranda maruz kalan gruplarda erken doğum oranlarında önemsenmeyecek bir artış görülürken orta seviyede maruz kalan gruplarda artış görülmemiştir. Agent Orange'a (Vietnam savaşında uygulanan herbisit;2,4,5-Trikoro fenoksi asetik asit) maruz kalmayan referans grupla karşılaştırıldığında her üç grupta süt çocuklarının ölüm riskinde bir artış gözlenmiştir. Kısa gebelik süresi ve düşük doğum ağırlıkları süt çocuklarının ölümünün en önemli nedenleridir. Rahim içi gelişimde ters bir etki görülmemiştir.

Vietnam savaşı süresince 2,3,7,8 TCDD ile kirlenmiş herbisitlere maruz kalan Vietnam ailelerinde tam olarak belirli şekli olmayan doğuştan anormalliklerin oluşumu diğer ailelere göre önemli oranda artmıştır.

Yusho veya Yu-Cheng’de dioksin ve furanlara maruz kalan annelerden doğan çocuklarda daha çok deri lezyonları gözlenmiştir. Maruz kalan yetişkinlerde ise deri, tırnak ve diş eti hiperpigmentasyonu, bozulmuş tırnaklar, konjonktivit ve akne gibi dermal değişiklikler gözlenmiştir. Yu-Cheng’de zehirlenen annelerden doğan hiperpigmentasyonu olan 39 çocuktan 8’i zaatüre, bronşit ve prematüre olmasından dolayı ölmüştür. Yusho ve Yu-Cheng maruziyetinde doğum ağırlığının azalması başka bir kaydedilen etkidir. Maruz kalan çocuklarda yapılan kavrama testleri yaşa göre gelişim durumunun düşük olduğunu göstermiştir. Yu-Cheng annelerinin çocuklarında idrardaki toplam porfirin oranının biraz arttığı görülmüştür (ATSDR, 1994, 1998).

2.2.3.5. Bağışıklık sistemine etkileri

Dioksinlerin insanlarda bağışıklık sistemine etkileriyle ilgili sınırlı sayıda çalışma yapılmıştır. İyi bilindiği gibi bağışıklık fonksiyonlarının azalması bazı kanser tipleri olduğu kadar bulaşıcı hastalıkların da şiddet ve oluşumunun artmasının bir sonucu olabilir.

Yıllardır yapılan kapsamlı çalışmalar ve bulgular TCDD ve yapısal olarak benzer bileşikler olan PCDD,PCDF, PCB ve PBB’lerin toksisitesinde bağışıklık sisteminin hedef olduğunu göstermiştir. Bu kanıtlar çeşitli laboratuvar hayvanlarıyla yapılan çalışmaların bulgularından elde edilmiştir. Epidemiyolojik çalışmalar aynı zamanda dioksin ve benzeri bileşiklerin bağışıklık toksisitesiyle ilgili insanlarda da kanıtlar ortaya koymuştur (EPA, 1994b).

Bu çalışmaların çoğunda lenfosit popülasyonunda (T hücreleri, B hücreleri vb.), hücre yüzey belirteçleri (CD4RO⁺, CD8⁺ vb.) veya lenfoproliferatif tepkilerde potansiyel değişiklikler bulunmuştur. Zober et al. (1994) medikal kayıtlar ışığında BASF kazasından sonra 35 yıl süresince 2,3,7,8 TCDD’ye maruz kalan işçilerde

bulaşıcı ve parazitik hastalıkların arttığını tespit etmiştir. Çalışma gruplarında üst solunum yolları hastalıklarında iki kat artış görülmüştür. Zober et al. (1994) bu işçilerde apandisit oluşumunda da artış bulmuştur. Ancak bu durumun bağışıklık sistemiyle mi direk etkiyle mi ilgili olduğu bilinmemektedir. Jennings et al. (1988) İngiltere’de 2,4,5 T üretimi sırasında meydana gelen bir endüstriyel kazadan 17 yıl sonra 18 işçiden oluşan bir grupla yaptıkları çalışmada bağışıklıkla ilgili parametreleri incelemişlerdir. Çalışma zamanında grubun tüm üyeleri sağlıklı görünmektedirler. Maruz kalmayan 15 kişi kontrol grubu olarak seçilmiştir. Maruziyet ölçümü yapılmamıştır. Maruz kalan grupta doğal öldürücü hücrelerde ve anti nükleer antikor ve immun kompleks konsantrasyonlarında önemli oranda artış görülmüştür. Toplam lenfositler, B hücreleri, T hücreleri, T yardımcı hücreleri, fitohemaglutininlere lenfoproliferatif tepki ve immunoglobulinlerin serumdaki seviyeleri maruziyet ve kontrol gruplarında benzer bulunmuştur. Diğer araştırmacılar tarafından dioksinlere çeşitli yollardan maruz kalan gruplarla yapılan çalışmalarda da benzer sonuçlar elde edilmiştir.

Almanya’da pestisit üreten bir fabrikada 2,3,7,8 TCDD’ye maruz kalan 192 kişiyle yapılan bir çalışmada işçilerin kanındaki TCDD seviyesiyle bulaşıcı hastalıkların sıklığı arasında bir ilişki bulunamamıştır. Araştırmacılar bağışıklık sisteminin morfolojik ve fonksiyonel durumunu değerlendirmek amacıyla aynı zamanda bağışıklık parametrelerinin analizlerini de yürütmüşlerdir. 2,3,7,8 TCDD konsantrasyonuyla bağışıklık parametrelerinin herhangi birinde değişiklik arasında önemli bir bağlantı görülmemiştir. Çalışmada tetanoz aşısından sonra antikor konsantrasyonları ve lenfositlerin kromata dirençleri de değerlendirilmiştir. Bu testlerin de TCDD maruziyetiyle ilişkisi bulunamamıştır. Çalışmadaki tek önemli bulgu; yüksek oranda maruz kalan kişilerin fitohemaglutininle uyarılmış lenfositin kromat direnci kontrol gruplarına göre daha düşüktür. Buna göre 2,3,7,8 TCDD’ye yüksek maruziyetle lenfositlerin fonksiyonu baskılanabilmekte veya muhtemelen bozulabilmektedir (ATSDR, 1998).

Seveso kazasında 2,3,7,8 TCDD’ye maruz kalan çocukların bağışıklık durumları da başka çalışmalarda incelenmiştir. 44 çocuğu içeren çalışma grubunun 20’sinde klorakne vardır. Test sonuçları serumun immunoglobulin konsantrasyonunda, T ve B

hücre mitojenlerine lenfoproliferatif tepkilerde anormallikler görülmemiştir. Bununla birlikte patlamadan 6 yıl sonra 2,3,7,8 TCDD'ye maruz kalan farklı grup çocuklarla yapılan incelemelerde klorakne oluşumuyla bağlantılı olarak kompleman protein seviyelerinde önemli bir artış görülmüştür.

Ranch Hand operasyonuna katılan Vietnam askerleriyle yapılan çalışmalarda da TCDD seviyesi ve bağışıklık sistemindeki değişiklikler arasında önemli bir ilişki kurulamamıştır. Bu çalışmada maruziyetin artışıyla sadece serumdaki IgA düzeylerinin arttığı görülmüştür. Yusho ve Yu-Cheng örneklerinde ise IgA ve IgM düzeylerinde ve lenfosit alt popülasyonunda azalma, fagosit komplemanında ve IgC reseptörlerinde düşme kaydedilmiştir. Yu-Cheng maruziyetinde anne rahminde olan 7-9 yaşlarındaki çocuklarda bağışıklık durumu normal bulunmuştur (ATSDR, 1994, 1998)..

Özet olarak, çeşitli hayvanlarla yapılan çalışmalardan elde edilen sonuçlar dioksinlerin bağışıklık sistemine etkisini kanıtlamaktadır. Hayvan çalışmaları çok düşük seviyelerde dioksinlere maruziyetin bazı immunotoksik tepkilere yol açabileceği ileri sürülmüştür. Epidemiyolojik çalışmalar bu bileşiklerin insanlardaki bağışıklık toksisitesiyle ilgili çelişen kanıtlar da ortaya koymuştur. Maruz kalan insanlarla yapılan çalışmalarda dioksin vücut yüklemesine bağlı olarak bağışıklık sisteminde çok az değişiklikler tespit edilmiştir. Bağışıklık sistemine direk ve dolaylı olarak etkiler dioksin bağışıklık toksisitesi temelinde varsayılmıştır. Bağışıklık sisteminin dioksin ve benzeri bileşiklere maruziyetten etkilendiği üzerine bir çok spekülasyonlar olmasına rağmen bu varsayımların desteklenmesi için daha fazla çalışma yapılmalıdır (US EPA, 1994b).

2.2.3.6. Sinir sistemine etkileri

Bir iş kazasında 2,3,7,8 TCDD'ye maruz kalan klorakne oluşumu görülen 117 işçinin bir kaçında halsizlik, bacaklarda güçsüzlük, kas ağrıları, aşırı uyku veya uykusuzluk, aşırı terleme, iştah kaybı, baş ağrıları ruhsal ve seksüel bozukluklar gibi zehirlenme semptomları kaydedilmiştir. Benzer semptomlar Çekoslavya'da bulunan bir triklorofenol fabrikasında da gözlenmiştir. Ölen bir işçide yapılan otopside periferik

sinir Schwann hücrelerinde hasar olduğu tespit edilmiştir. 50 ve üstü bireylerde beyin hasarı ve bununla birlikte beyin atardamarlarının tıkanması sonucunda organik psikosendrom oluşmuştur (US EPA, 1994b).

2.2.3.7. Serum üreme hormonlarına etkisi

Kesitsel epidemiyolojik çalışmalar TCDD maruziyeti ile erkek üreme hormonlarının seviyesi arasında bir ilişki olduğunu ortaya koymuştur. Testosteron'un değerlendirildiği üç çalışmadan ikisinde testosteron seviyesinin azaldığı ortaya çıkarılmıştır ve iki çalışmadan birinde ise luteinleştirici hormonun arttığı kaydedilmiştir. Bununla birlikte sonuçlar tek örnek temel alınarak yapıldığından bu bulgulara belirsizlik katmıştır. Bu bulguların doğruluğunu destekleyen hayvansal veriler mevcuttur. Bu etki mekanizmalarının güvenilirliği genellikle bilinmemektedir (US EPA, 1994b).

2.2.3.8. Şeker hastalığı ve açlık kan glukoz seviyesine etkisi

Epidemiyolojik açıklamalar dioksin maruziyetiyle kandaki anormal açlık glukoz seviyesinin yükseldiğini ve şeker hastalığı riskinin arttığını belirtmişlerdir. Bazı veriler TCDD'nin glukoz metabolizması ve insulin fonksiyonu üzerindeki etkisine dikkat çekse de bu bulguları kuvvetlendirecek hayvansal çalışmalar hemen hemen hiç yoktur. Yüksek açık glukoz seviyelerinin büyük bir oranda dağılımı şeker hastalığının bir habercisi olmasına rağmen, kimyasal işçileriyle yapılan NIOSH çalışmasında şeker hastalığının oluşmasında bu hastalığın genel risk faktörlerinin (yaş, vücut kütle indeksi veya ağırlığı ve ailenin şeker hastalığı geçmişi) TCDD maruziyetinden daha etkili olduğu görülmüştür (US EPA, 1994b).

2.2.3.9. Enzim indüksiyonu (enzim aktivitesinin artışı)

Dioksin ve benzeri bileşiklere maruziyetin en belirgin etkisi sitokrom P-450 1A1 (CYP1A1) enziminin indüksiyonudur. CYP1A1 hem içsel hem de dışsal kimyasalların detoksifikasyonu ve aktivasyonunu sağlayan protein ailelerinden biridir. Dioksin aynı zamanda biyotransformasyon reaksiyonlarında görev alan diğer

birçok enzimin de aktivitesini arttırır. Bu enzimlerin aktivitelerinin artışı hayvanların dioksin benzeri bileşiklere verdiği tepkilerde görüldüğü gibi mekanizma yönünden toksik tepkilerin bir sonucudur. TCDD'ye maruz kalan fareler ve sıçanlarda tiroid tümörlerine neden olan bazı uzatılmış uyarılar görüldüğüne dair söylentiler vardır. Bu nedenle dioksin ve benzeri bileşiklere tepki olarak ortaya çıkan enzim aktivitesindeki değişimler belirli kimyasalların detoksifikasyonu ile sonuçlanabilmesine rağmen metabolizması değiştirilen deney hayvanlarında kanser kadar ağır bazı ters direk ve dolaylı önemli ters etkilerin olduğu örnekler vardır (US EPA, 1994b).

2.2.3.10. Gama glutamil transferaz (GGT) aktivitesi

GGT karaciğer toksisitesini değerlendirmek amacıyla insan kanında ölçülen çoğu hepatik enzimlerden biridir. Bununla birlikte, GGT yüksek seviyede TCDD'ye maruz kalan yetişkinlerde yapılan birçok çalışmada kronik olarak yükselen tek hepatik enzimdir (US EPA, 1994b).

2.2.3.11. Endometriyozis

Endometriyozis nedeni bilinmeyen ve kadınlarda kısırlığın başlıca nedeni olan kadın üreme sistemini ciddi bir düzensizliğidir. Daha önceden yapılan bir çalışmada TCDD'ye kronik maruziyet sonucunda Hint maymunlarında Endometriyozis riskinin arttığı görülmüştür Hastalığın oluşu ve şiddeti doza bağlı olarak değişmiştir. (Reier ve diğ., 1993).

2.2.4. Dioksinlerin Farmakokinetik özellikleri

2.2.4.1. Ağız yoluyla alımı ve absorpsiyonu

Dioksinler sindirim sistemi, deri ve ciğerler yoluyla absorbe edilirler. Absorpsiyonun derecesi konjener, absorpsiyon yolu ve ortama bağlı olarak değişir. Patlamalar gibi bazı kazalar sonucunda her üç yoldan maruziyet olmasına rağmen insanların günlük

yaşamında dioksinlerin toplam alımının %90'ından fazlası ağız yoluyla olduğu ortaya konmuştur.

Bitkisel yağda çözünmüş olan 2,3,7,8 TCDD'nin ağız yoluyla alınması sonucunda absorpsiyon oranı %90'a yakındır, bununla birlikte besinle karıştırıldığında bu oran %50-60 aralığındadır. Kirlenmiş topraklardan absorpsiyon toprağın tipine göre değişir.

Hayvan türleri arasında sindirimle absorpsiyonda çok büyük farklılıklar görülmemiştir (Environment Agency of Japan, 1999)..

2.2.4.2. Vücutta dağılımı

Dioksinler deney hayvanlarına ağız yoluyla verildiğinde öncelikle kan, karaciğer, kaslar, deri ve yağ dokusuna dağıldığı görülmüştür. Biyoakümüülasyonun özellikle karaciğer ve yağ dokusunda olduğu göze çarpmıştır. Bu dağılımlar konjener ve doza göre de değişmiştir.

Karaciğer ve yağ dokusunda 2,3,7,8 TCDD'nin dağılım oranının türlere göre farklı olduğu ortaya konmasına rağmen diğer başlıca türler ve ırklarda farklılıklar gözlenmemiştir.

Kan serumundaki TCDD'nin miktarı yağ dokusundaki konsantrasyonuna hemen hemen paralel bulunmuştur (Environment Agency of Japan, 1999)..

2.2.4.3. Metabolizması/atılımı

Dioksinler genellikle zor metabolize olurlar. Dioksinlerin metabolizmasında türler arasında çok farklılıklar görülmektedir. Hidroksillenmiş ve sülfür içeren metabolitler tespit edilmiş ve matabolitlerin çoğu eşleşir ve idrar veya safra ile atılır. 2,3,7,8 TCDD veya onun metabolitleriyle proteinler veya nükleik asitler arasında kovalent bağ bulunmamıştır.

Dioksinlerin çok küçük bir miktarı idrar, çoğunluğu ise dışkı ile atılır. Atılım oranı türlere göre çok farklılık gösterir. Bunların yarılanma ömürleri sıçanlarda 12-24 gün, kobay farelerinde 94 gün ve maymunlarda yaklaşık 1 yıldır. Gönüllülerde yapılan deneylerde 2,3,7,8 TCDD ağız yoluyla alındığında yarılanma ömrü 5.8 ve 9.7 yıl, Vietnam askerlerinde ise kan serumundaki yarılanma ömrü 7.1, 8.7 ve 11.3 yıl olarak ölçülmüştür (Environment Agency of Japan, 1999)..

2.2.4.4. Anneden çocuğa geçişi

Dioksinler anneden cenine geçerler ancak bir ceninde anneden daha fazla konsantrasyonlarda dioksin olduğuna dair bir kayıt yoktur. Bununla birlikte dioksinler süt ile salgılandığından bu yolla yeni doğan bebeklere geçmektedir (Environment Agency of Japan, 1999)..

2.2.4.5. Vücut yüklemesi

Kimyasal maddelerin toksik göstergeleri günlük maruziyet seviyelerinden daha çok onların kandaki konsantrasyonlarına ve vücut, vücut yükündeki v.b. miktarlarına bağlıdır (Environment Agency of Japan, 1999).

2.2.5. Toksisite eşdeğerlik faktörleri (TEF) ve toksik eşdeğerlikler

Toksisite eşdeğerlik (TEF) faktörleri bir matriste karışım halinde bulunan PCDD/F konjenerlerinin, bu sınıftaki kimyasalların en toksik olan 2,3,7,8 TCDD'ne göre toksisite gücünü belirleyen bir yöntem olarak ifade edilebilir. Buradan yola çıkarak 2,3,7,8 TCDD konjenerinin TEF değeri 1 olarak tanımlanmış ve diğer konjenerlerin TEF değerleri buna göre göreceli olarak tanımlanmıştır TEF değerleri; bileşenlerin, üreme etkisi, immunotoksisite ve organ ağırlığına etki gibi canlı organizma içinde ve dışında ölçülen çeşitli toksik indeksleri kullanılarak belirlenmiştir Tanımlanan TEF değerleri çevresel örneklerde bulunan dioksin benzeri bileşiklerin konsantrasyonlarının toksik eşdeğerliklere (TEQ) dönüştürülmesinde kullanılır (Walker, 2009). TEQ konsantrasyonları bir numune matrisindeki her bir PCDD/F konjenerinin konsantrasyonlarının kendi TEF değerleriyle çarpılmasıyla bulunur.

Numune içerisindeki PCDD/F'lerin toplam toksisitesi ise bulunan bu TEQ değerlerinin toplanmasıyla elde edilir (The Chlorine Chemistry Council,2002). TEQ bir matristeki dioksin benzeri bileşiğin verilen konsantrasyonuyla benzer etki gösterecek olan TCDD konsantrasyonu olarak tanımlanabilir (Walker,2009).

Literatürde TEF değerlerine yönelik birçok toksisite sıralaması şeması geliştirilmiştir. Bu bağlamda ilk geliştirilen ve uluslar arası olarak benimsenen şema, TEF'lerin Uluslar arası TEF'ler, ya da I-TEF'ler olarak adlandırıldığı NATO/CCMS (1988) şemasıdır. Bu şemayı takiben 1994 yılında Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından PCB'ler için TEF değerleri önerilmiştir. 1997 yılında gerçekleştirilen WHO müzakerelerinde bu TEF değerleri tekrar değerlendirilerek, geliştirilmiş toksikolojik veriler ışığında PCDD/F'ler ve dioksin benzeri PCB'ler için yeni TEF değerleri oluşturulmuştur (EC, 2000). TEF kavramının geliştirilmesi ve TEF değerlerinin yeniden değerlendirilmesi amacıyla 2005 yılında WHO-Uluslar arası Kimyasal Güvenlik Programı (IPCS) uzmanları yeniden toplanmıştır. Bu bağlamda PCDD/F'lerin bağıl etki gücü (REP) değerleri tekrar değerlendirilerek yeni TEF değerleri oluşturulmuştur (COT, 2006; Van Den Berg, 2000;). Tablo 2.6'da PCDD ve PCDF'lerin 2,3,7,8-konumlu 17 türü için geliştirilen I-TEF (1988), WHO-TEF (1997) ve WHO-TEF (2005) değerleri verilmiştir

Tablo 2.6: PCDD/F'ler için geliştirilmiş toksisite eşdeğerlik faktörleri (NATO/CCMS, 1988; COT 2006)

Tür Adı	I-TEF	WHO-TEF (1997)	WHO-TEF (2005)
2,3,7,8-TCDD	1	1	1
1,2,3,7,8-PeCDD	0,5	1	1
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,1	0,1	0,1
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,1	0,1	0,1
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0,1	0,1	0,1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0,01	0,01	0,01
OCDD	0,001	0,0001	0,0003
2,3,7,8-TCDF	0,1	0,1	0,1
2,3,4,7,8-PeCDF	0,5	0,5	0,3
1,2,3,7,8-PeCDF	0,05	0,05	0,03
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0,1	0,1	0,1
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,1	0,1	0,1
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0,1	0,1	0,1
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0,1	0,1	0,1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0,01	0,01	0,01
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0,01	0,01	,01
OCDF	0,001	0,0001	0,0003

2.3. Dioksin ve Dioksin Benzeri Bileşiklerin Çevredeki Kaynakları

Dioksin ve benzeri bileşikler (DLC) her yerde bulunabilirler. İnsanlar DLC ile kirlenmiş materyallere temasla, deri yoluyla, gıda maddelerinin tüketilmesiyle ve havanın solunmasıyla bu bileşiklere maruz kalabilirler. Bununla birlikte insanların bu bileşiklere ana maruziyet yolu gıda maddelerinin tüketilmesiyle olmaktadır. Bu bölümde DLC bileşiklerinin çevredeki bilinen kaynaklarına genel bir bakış ve bu bileşiklerin çevresel ortamlardan gıdalara taşınırken izlediği yollar verilmiştir (ATSDR 1998, ATSDR 1994)

Dioksinler genellikle yanma esnasında yan ürünler olarak oluşurlar. Yanma kaynakları antropojenik (yakma tesisleri vb.) veya doğal kaynaklı (orman yangını vb.) olabilir. Endüstriyel ve biyolojik prosesler de küçük miktarlarda da olsa DLC üretimine katkıda bulunurlar. Bu şekilde oluşan DLC'ler eser miktarda oluşur ve çevreye yayılırlar.

2.3.1. Yanma

Dioksin ve furanların birincil çevresel kaynağı yanmadır. Yanma prosesleri yakma (evsel, tıbbi, tehlikeli atık yakma vb.), diğer yüksek sıcaklıktaki kaynaklar (çimento, kireç ocağı vb.) ve çok nadir meydana gelen kontrolsüz yanma kaynakları (orman yangınları, volkanik patlamalar vb.) gibi proseslerdir. Yanma sürecinde DLC'ler direk havaya yayılmaktadır. EPA tarafından yapılan kaynak envanterinde evsel atık yakma sonucunda havaya PCDD/F katkısı 1000 g TEQ/yıl olarak tahmin edilmiştir (EPA, 2000b).

DLC'ler klorlu bileşik içeren organik materyallerin yanması sonucunda oluşurlar. Oluşumlarıyla ilgili olarak EPA (2000b) tarafından 3 mekanizma tanımlanmıştır. İlki yanma odasındaki materyallerde bulunan DLC kirleticilerinin tam olarak giderilmemesi sonucunda DLC'lerin baca emisyonları şeklinde oluşmasıdır. Yanma sistemlerinde DLC bileşiklerinin tümü giderilemediğinden dolayı bacadan eser miktarda DLC'ler çevreye salınır. DLC'lerin ikinci oluşumu bir klor vericide oluşan öncü aromatik bileşiklerden meydana gelir. Bu oluşumdaki genel reaksiyon,

aromatik bir öncü bileşiğin ve klorun arasında, reaktif uçucu kül yüzeyindeki bir geçiş metali katalizörle birlikte hızlanan etkileşimdir. DLC oluşumunda sonuncu proses yanma sırasında klorda bulunan bir geçiş metaliyle katalizlenen karbon moleküllerinin oksidasyonu sonucunda meydana gelen de novo sentezidir. De novo sentezi boyunca DLC oluşumunda öncü olan ara ürünler oluşur. Öncü bileşikler veya de novo sentezi yoluyla DLC oluşumunda gaz halinde klor olması gerekir. Yakma sistemlerinde klor kaynağı yakıt veya beslenen atık gibi maddelerdir.

2.3.2. Metallerin ergitilmesi ve işlenmesi

Demir filizlerinin katılaştırılması, çelik üretimi ve parça metal geri kazanımı gibi bir çok farklı birincil ve ikincil metal ergitme ve işleme işlemi vardır. Bazı işlemler hem demirli hem de demirsiz metalleri kullanırlar. Birincil demir içermeyen metal imalatı işlemlerinden DLC'lerin çevreye salınması ve oluşum potansiyeli ile ilgili çok az veri bulunmaktadır. Birincil bakır ve alüminyum ergitmesinden üretilen DLC'lerin katkısının çok az olduğu düşünülmektedir. Titanyum ergitme ve işlenmesi DLC kaynağı olabilir. DLC'lerin çevreye yayılmasında birincil magnezyum ergitme ve işlenmesinin etkisiyle ilgili günümüzdeki bilgiler yetersizdir. Metallerdeki organik içeriklerin yanması ve ergitme proseslerinde klor içeren kimyasalların kullanılmasından dolayı alüminyum, bakır, kurşun ve çinko gibi demir dışı metallerin sekonder ergitilmesi ve işlenmesi sırasında DLC oluşumu görülebilir.

Primer demir eritmede kullanılan demir katısı üretimi ve kok üretimi işlemleri DLC'lerin potansiyel kaynağıdır. Katılaştırma işlemindeki diğer proseslerden kaynaklanan tozlar ve parçacıklar eser miktarda DLC oluşturan organik ve klorlu bileşikler içerirler. Sekonder demirli metal ergitme ve işlemede kullanılan elektrik ark ocakları da DLC kaynaklarına dahil edilebilir.

2.3.3. Kimyasal imalatı

DLC oluşumuna, kağıt üretiminde odun hamurunun ağartılması, klor ve klor türevlerinin imalatı ve halojenli organik kimyasal maddelerin imalatını içeren başlıca üç kimyasal üretim prosesi öncülük eder. DLC'ler özellikle TCDD ve TCDF

konjenerleri olmak üzere ağartma prosesinde kağıt hamurlarından kaynaklanan çamur ve atıksularda bulunurlar. EPA kağıt üretimi sırasında oluşan atıksulardaki DLC'leri azaltmak amacıyla kağıt hamuru, kağıt ve karton üretimi için ayrı ayrı standart ve sınır değerler belirlemiştir (EPA 2000b, 1998).

Tuzlu elektrolit hücrelerinin elektroliziyle üretimde klor gazı oluşur. Grafit elektrotları içeren civa hücrelerinin kullanımı yüksek miktarda klorlu dibenzo furanların oluşumuna neden olur.

DLC'ler klorofenoller, klorobenzenler ve PCB'ler gibi halojenli organik kimyasalların üretimi ve kullanımı sırasında da oluşurlar. Pestisit uygulamalarında çok kullanılan klorofenoller bu bileşenlerin endüstriyel kullanımında ve imalatında kolaylık sağladığından dolayı atıklarının kullanımında oluşur.

Klorobenzenlerin üretiminde belli proseslerde istemeyerek DLC üretilir. 1995'de Klorobenzen üretiminde çevreye salınan DLC'lerin ihmal edilebilir düzeyde olduğu belirtilmiştir. (EPA, 2000b). Dioksin benzeri bileşikler olan Coplanar PCB'ler antropojenik kaynaklıdır ve Amerika'da 1929-1977 yılları arasında üretilmişlerdir.

Polivinilklorür, alifatik klorürlü bileşikler ve çeşitli boyalar, pigmentler ve yazıcı mürekkeplerini içeren diğer halojenli organik kimyasalların da üretimi veya kullanımı sırasında çevreye DLC yayılmaktadır.

2.3.4. Biyolojik ve fotokimyasal Prosesler

DLC'lerle ilgili araştırmalar belli çevresel şartlarda oluşabileceğini göstermiştir. DLC'ler çeşitli tipteki gübrelerde bulunmaktadır. Muhtemelen atmosferik birikim sonucunda bitkilere ulaşan DLC'ler daha sonra gübrelere ulaşmaktadır veya DLC'ler gübreye direk atmosferden birirmektedirler. DLC kanalizasyon çamurlarında da bulunmaktadır. Bunların muhtemel kaynakları klorlu fenolik bileşenlerin mikrobiyal biyotransformasyonu, kentsel yüzeylerden veya kirlenmiş alanlardan kanalizasyona karışma, evsel veya endüstriyel atıksular, atıksu arıtma tesislerinde klorlama işlemleridir. Araştırmalar poliklorlufenollerin fotoliziyle de DLC oluşabileceğini

bildirmişlerdir. Bu durum ancak laboratuvar koşullarında olmaktadır ve çevrede oluştuğuna dair bir bilgi mevcut değildir.

2.3.5. DLC depoları

Global DLC maruziyetinde rezervuar kaynaklarının da katkısı vardır. Bu rezervuarlar geçmişteki DLC oluşumunu gösterir ve uzun, orta, kısa zamanlı veya statik ve dinamik kaynaklar olarak sınıflandırılabilirler. DLC'ler rezervuarlardan buharlaşma, partikül ve gaz birikimi, havaya ve su sedimentlerine yayılma ve suda yaşayan hayvanlarla insanlar tarafından direkt tüketilmesiyle yayılırlar. İnsanlara DLC yüklenmesinde rezervuar kaynakların etkisi insanların direk temasına veya gıda maddelerinin tüketilmesine bağlıdır.

Jeolojik oluşumlardaki DLC kirliliği uzun zamanlı statik kaynakları ifade etmektedir. Bu tür birikimler depremler, madencilik gibi aktivitelerde yüzeye ulaşmakta ve suda yaşayan canlılara ulaşmaktadır.

Orta rezervuarlar toprak ve sedimentler olarak karakterize edilebilir. Yeni oluşan DLC'ler atmosferik koşullara ve nokta kaynaktaki oluşumuna bağlı olarak bu alanlarda birikir. Bu DLC birikimleri önemli bir bozunma olması dışında uzun yıllar kalır. Sınırlı buharlaşma ve güneş ışığı kaynaklı bozulma bu alanlardaki DLC seviyesini azaltır ancak seviye konsantrasyon bazında genellikle statik veya kümülatiftir. Otlayan hayvanlardan toprak ve su yoluyla maruziyet, taze sebze ve meyvelerin direk toprak kaynaklı kirliliği ve kirlenmiş sedimentlerden suda yaşayan canlıların maruziyeti DLC'lerin bu rezervuar kaynaklarından gıdalara geçişine örnek olarak gösterilebilir.

Aerosoller ve çevresel süspansiyonlar kısa zamanlı rezervuarları göstermektedir. Buhar fazındaki veya partiküllere adsorbe olan DLC'ler partikül birikimi ve depolanması veya yağmurlarla atmosferden çökene kadar taşınır. Bu taşınma coğrafi ve geçici süreçte çok geniştir. Bu süreçte DLC'ler kıtalararası da olmak üzere çok geniş coğrafi alanlara yayılabilirler ve orta ve uzun dönemli rezervuarlara kadar ulaşabilirler (National Academy of science, 2003). Troposferin yüksek katmanları

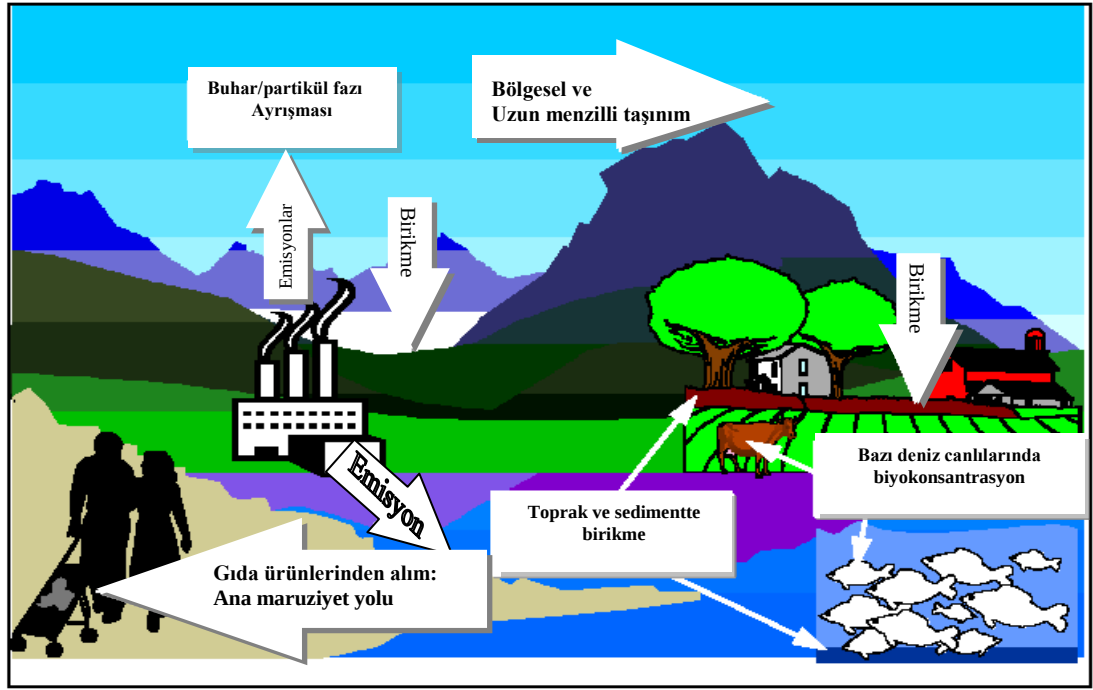
gaz fazındaki maddelerin günde yaklaşık 480 km taşınımını sağladığından dolayı uzun menzilli taşınımlarda çok etkilidir (Lohmann and Jones,1998).

Kirlenmiş çevre ve besinlere maruz kalan hayvan ve balıkların yağındaki birikme de kısa zamanlı rezervuarlara örnek olarak gösterilebilir ve diğer kaynaklara göre daha dinamiktir (National Academy of science, 2003).

2.4. PCDD/F’ler ve Benzeri Bileşiklerin Çevresel Taşınımı ve Gidişatı

PCDD/F ve benzeri bileşikler hava, su toprak, sediment ve canlıları içeren tüm çevresel ortamlarda bulunmaktadır. Bu bileşiklerin sayısız kaynaklardan atmosfere verildiği ve canlı cansız tüm dönüşümlere karşı genel bir direnci olduğu göz önünde bulundurulduğunda bu geniş yayılımın şaşırtıcı olmadığı görülmektedir. Sonuç olarak atmosfere salınan bu bileşikler kuru veya ıslak birikimle su, toprak veya bitkilerde birikir veya bu birikimden önce uzak mesafelere taşınabilir. Şekil 2.2’de PCDD/F’lerin çevresel ortamda ana taşınım mekanizmaları verilmiştir.

Bitkilerde birikmesi ve daha sonra hayvanlar tarafından bitkinin yenilmesi PCDD/F bileşiklerinin karasal besin zincirine girişinde rol oynayan ilk mekanizmadır. Toprakta depolanması ve erozyonla su yüzeyine taşınmasıyla birlikte suda yaşayan canlılarda biyoakümüülasyon sonucunda ise bu bileşikler sucül besin zincirine girer.



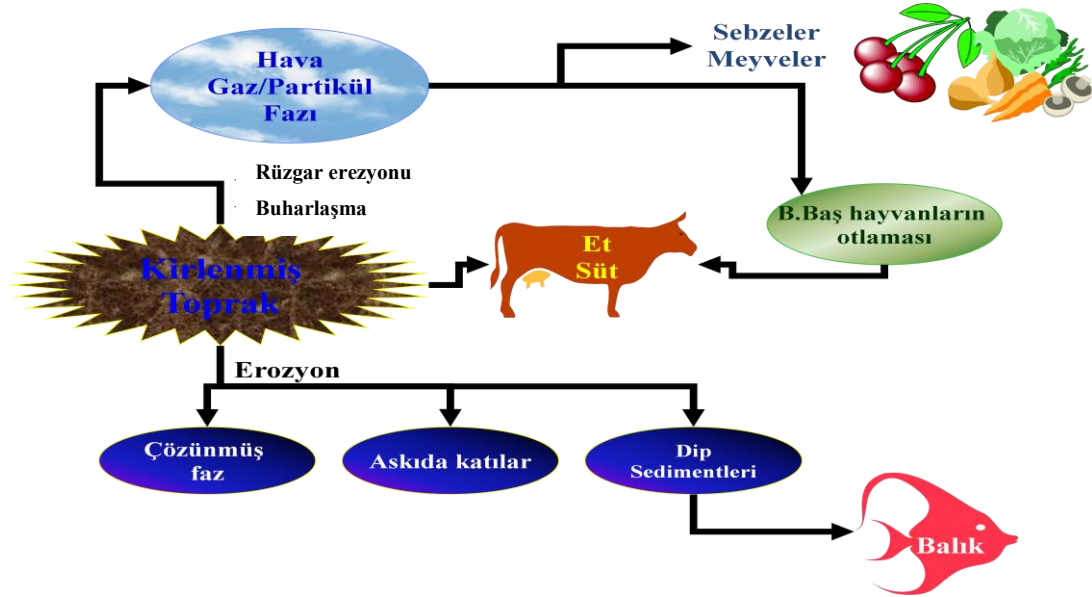
Şekil 2.2: PCDD/F’lerin çevresel ortamlardaki ana taşınım mekanizmaları (NAS, 2003)

Toprakta tutulan PCDD/F’lerin ilk taşınımı erozyon veya yığılmalarla su yüzeyine girişidir. Su ortamına giren bu bileşikler önce sedimantasyona uğrar ve suda yaşayan canlılar tarafından alınırlar. PCDD/F’lerin çevrede en son taşındıkları yer sedimentlerdir. Atmosfere salınan PCDD/F’ler fotodegradasyon ve ıslak veya kuru birikimle atmosferde azalır (EPA, 2000a).

2.4.1. Havadaki taşınım mekanizması

PCDD/F’ler atmosfere salındığında atmosferik taşınım ve depolanmayla çevrede geniş alanlara yayılırlar. Şekil 2.3’de PCDD/F emisyonlarının genel çevresel gidişatı gösterilmiştir. EPA tarafından bu bileşiklerin atmosferik taşınım ve depolanmasının değerlendirilmesi amacıyla yapılan bir çalışmada toprak ve sedimentlerdeki geçmiş PCDD/F seviyeleri ve konjener profillerinin daha çok yanma kaynaklarından yayılan bu bileşenlerin atmosferik taşınım ve dönüşümleriyle ilgili olduğu ortaya konmuştur. Toprak ve bitkiler üzerinde havadaki PCDD/F kirleticileri içeren partiküllerin ve buhar fazındaki PCDD/F’lerin ıslak ve kuru depolanmasını içeren depolanma terimi atmosferik bir fenomen olarak oldukça geniş bir kavramdır. Bazı ülkelerde

yürütülen kütle dengesi çalışmalarında PCDD/F'lerin oluşumu, taşınımı ve çevresel gidişatı ile ilgili mekanizmalar açıklanmaya çabalanmaktadır.



Şekil 2.3: PCDD/F emisyonlarının çevresel gidişatı (NAS, 2003)

2.4.1.1. Havadaki PCDD/F'lerin dağılımı

Havada bulunan PCDD/F'lerin dağılımı atmosfere karıştığı kaynak türü ve iklimsel proseslerle ilgilidir. Önemli yerel kaynaklara yakın olan bölgelerde havadaki PCDD/F'lerin tamamıyla tutarlı gidişat göstermesi beklenir. Bu genellikle klorinasyon seviyesi arttıkça PCDD/F konsantrasyonunun artması ve klorinasyon seviyesi azaldıkça PCDD/F konsantrasyonunun azalmasıyla tanımlanır. PCDD'lerin PCDF'lere oranı tek bir ülkede bile çok değişiklik gösterebilir. Homolog gruplar eşit miktarlarda bulunuyorsa PCDF'lerin değeri 1'e yaklaşırken PCDD:PCDF oranına bağlı olarak PCDD'lerde 1'e yaklaşacaktır. PCDD:PCDD/F oranı ile tetra ve penta aralığındaki CDF'ler arasında anlamlı bağıntı varken, bu oran ile hexa ve octa CDD arasında da anlamlı bağıntı vardır. Tüm bu homologlarda havada PCDD/F karışımları hakimdir. Diğer homologların katkısı çeşitlidir; penta CDD'ler ise PCDD:PCDF oranıyla %99 seviyesinde ters orantılıdır. Diğer yandan, ağırlıkça yüksek PCDD'ye sahip hava kütleleri muhtemelen çok düşük penta-CDD konsantrasyonlarına sahiptir. Kırsal kesimlerde toplam PCDD/F'lere OCDD'nin bağıl katkısı genellikle daha yüksek gibi görünmektedir.

2.4.1.2. Havadaki PCDD/F seviyelerini etkileyen faktörler

2.4.1.2.1. Mevsimsellik

Havadaki PCDD/F konsantrasyonlarının mevsimselliği, çeşitli mevsimlerde değişebilen kaynakla ilişkisi (örneğin evsel ısınma amaçlı olarak bazı yanma kaynakları büyüyebilir.) ve atmosferik kayıplar (fotoliz) bakımından önemlidir.

Hippelein ve diğ. (1996) yaz ve kış mevsimi arasında PCDD/F konsantrasyonlarında önemli oranda mevsimsel farklılıklar bulmuşlardır. Çalışmalarında Almanya'nın kırsal kesimlerinde kış aylarındaki konsantrasyonların yaz aylarındakine göre 4-8 kat fazla olduğunu gözlemlemişlerdir. Buna ilaveten araştırma evsel ısıtmanın kış aylarındaki konsantrasyonu arttırdığını doğrulamıştır. Kış aylarındaki konsantrasyonların yaz aylarındakine göre daha fazla olduğu diğer çalışmalarda da belirtilmiştir.

PCDD/F'lerin havadaki konsantrasyonları ve karışımlarıyla ilgili mevsimsellik çoğu çalışmada ileri sürülmesine rağmen mevsimselliğin kontrolü aşağıdaki nedenlerden dolayı zor olduğundan hepsinde bahsedilmemiştir.

- Evsel katı atık yakma tesisleri, metal ergitme ve demir çelik endüstrisi gibi atmosferdeki PCDD/F emisyonlarına önemli katkıda bulunan çoğu yanma kaynakları mevsimsel değildir. Ortamları ısıtmak için kullanılan kömür ve odunla evsel yakma ise mevsimseldir ancak atmosferdeki PCDD/F'lerin kaynaklarına nazaran önemsizdir. UK ulusal kaynak envanterinde evsel ısınmanın toplam TEQ'ya katkısı kentsel katı atık yakma tesislerinin %10'u kadar hesaplanmıştır (Lohmann, 1998).
- Kış ayları, emisyonların yer seviyesine yakın tutulmasına neden olabilecek sıcaklık inversiyon hallerine yaz aylarına nazaran daha eğilimlidir.
- Atmosferde PCDD/F'lerin azalmasında büyük rol oynayan bazı kaybolma prosesleri de mevsimsellikle bağlantılıdır. Bunlar fotoliz, oksitleyici türlerle kimyasal reaksiyon, ıslak kuru depolama, bitkisel yüzeyle temastır.

2.4.1.2.2. Gündüz ve gece farklılıkları

Mevsimsellik çalışmalarıyla benzer nedenlerden dolayı gündüz ve gece ortam havası konsantrasyonlarının karşılaştırılması ilgi çekmiştir. Çünkü bunlar fotolitik degradasyon ve hava-yüzey bölümlenmesinde rol oynayan sıcaklık proseslerine açıklık getirir. Kısa zamanda numune alınması yanında hava kütlesi merkez ve son zamanlardaki depolama olayları ve sınır tabakası yüksekliğinde gözlenen günlük çevrimler gibi diğer faktörler nedeniyle bazı çalışmaları yapmak oldukça zordur.

2.4.1.2.3. Zamansal gidişatları

Kentsel ve endüstriyel merkezlerde PCDD/F seviyelerinin azaldığına dair birçok çalışmada kanıtlanmıştır. Kuzey Rhine Westphalia’da ortam havasındaki seviyeler 1987’den 1993’e kadar % 60 oranında azaldığı görülmüştür. Hamburg’da ise Friesel ve diğerleri 1990-1995 yılları arasında %65 azalma kaydetmişlerdir. Almanya’nın başka bir federal bölgesi olan Hessen’de 1990-1992 yılları arasında yapılan ardışık ölçümlerde her yıl %10 azalma olduğu öne sürülmüştür (Lohmann, 1998).

Katsoyiannis ve diğerleri (2010) tarafından, 1991-2008 yılları arasında İngiltere’nin üç kentsel ve üç kırsal/yarı kırsal bölgesinde atmosferdeki PCDD/F kirliliği izlenmiştir. 1990’ların başlarında kentsel bölgelerdeki PCDD/F kirliliği ortalama 100 fg m⁻³ civarında bulunurken, 2000 yılının ortalarına doğru atmosferik veriler 50 fg/m³’ün altında gözlenmiştir. Kırsal bölgelerdeki PCDD/F seviyelerinin ise zamanla çok fazla değişim göstermediği gözlenmiştir. Bununla birlikte kentsel PCDD/F kirliliğinin ancak son yıllarda kırsal seviyelere ulaştığı kaydedilmiştir.

2.4.1.3. Havadaki PCDD/F’lerin gaz partikül fazlarına ayrışması

Havadaki PCDD/F’lerin ilgi çeken bir diğer konusu da serbestçe değişebilen ve/veya güçlü bağlarla partiküllere tutunmuşsa değişmeyen şekilde bulunan gaz partikül fazı dağılımıdır. Yanma sırasında aerosollerin isli organik materyalleriyle ilgili olarak büyük miktarda değişmeyen PAH’lar çıkar. Bu durum gaz-partikül ayrışma katsayısının (Kp) logaritmasına karşılık, yarı soğuk sıvı buhar basıncının (P_L⁰)

logaritmasıyla çizilen grafikten daha iyi anlaşılır. Bazı eğrilerde PAH'lar PCB'lere göre benzer buhar basınçlarında daha yüksek partikül-sınır fraksiyonuna sahiptir ki bu da aerosolden gaz fazına ayrışmanın daha hızlı olduğunu gösterir.

Bu konu atmosferdeki PCDD/F'lerin yanma kaynaklarına karşı diğer kaynaklara oranına bir çözüm sağlayabildiğinden PCDD/F'ler için pratik önem taşır ve PCDD/F'lerin karasal ve sucul besin zinciri ve bölümlerine taşınabilmesinde önem taşıyan depolanma proseslerini etkiler. Bu nedenle PCDD/F'lerin gaz partikül faz ayrımı oranı üzerine elde edilen veriler kesinlikle çok önemlidir. Buna karşın kaydedilen çok az çalışma vardır.

Örnekleme:

Yarı uçucu organik bileşiklerin (SVOC) gaz partikül dağılımı geleneksel olarak sırasıyla partikül ve gaz fazının yüklendiği bir filtre ve arkasından sorbente tutulmuş verilen bir bileşiğin miktarının belirlenmesiyle yapılır. SVOC'ların ortamda dağılımını doğru olarak göstermek için kullanılan metotların olabilirliğine potansiyel etkisi olan bazı örnekleme aparatları vardır. Kısacası bunlar filtre üzerinde toplanan partiküllerden buharlaşma yoluyla kaybolması ile ilgilidir. Kaupp ve Umlauf (1992) konvansiyonel GFF ile düşük basınçlı basamaklı impaktörlerin örnekleme verimini karşılaştırmışlar ve araştırılan organo klorluların partikül sınır fraksiyonları impaktör-adsorbent kombinasyonunda filtredekine göre sistematik olarak daha fazla çıkmıştır. Bununla birlikte bu farklılık iki katını ve ortalama %36'yı geçmez.

Difüzyon denuderleri konvansiyonel GFF adsorbent örnekleme cihazlarıyla ilgili örnekleme problemlerinin giderilmesi için önerilmiştir. Denuder kapanları partiküllerden önce gaz fazını toplar. Denuderlerin içsel problemleri gaz fazının %100 verimlilikle toplanamaması ve örnekleme cihazlarının yüksek hızda işletilmesi sonucunda buharlaşmanın meydana gelebilmesidir. Kamens ve diğ. (1995) PAH örnekleme için konvansiyonel ve denuder sistemlerini kullanmışlardır. Yaptıkları çalışmada, konvansiyonel örnekleme sistemlerinin gaz partikül konsantrasyonlarının tahmininde daha iyi sonuç verdiğini görmüşlerdir.

Teori:

Yarı uçucu organik maddelerin partikül gaz dağılımları partikül özelliklerine, ortam sıcaklığına, bağıl neme ve bileşenlerin kendisine bağlıdır. Önemli partikül özellikleri, büyüklük dağılımı, atmosferdeki konsantrasyonları ve özellikleriyle ilgili yüzeyleridir. Bileşenlerin dağılımı aynı zamanda yüzeyden desorpsiyonun entalpisi ve yarı soğuk sıvı buhar basıncı yanında buharlaşma entalpisine de bağlı olacaktır. Gaz partikül ayrışmasını tanımlamak için kullanılan denklem aşağıdaki gibidir:

$$K_p = \frac{F \cdot AKM}{A} \quad (2.1)$$

Burada K_p ($m^3/\mu g$) sıcaklığa bağlı ayrışma sabiti, AKM ($\mu g/m^3$) toplam askıda katı materyalin konsantrasyonu ve F (ng/m^3) ve A (ng/m^3) sırasıyla ilgili bileşiğin partikül ve gaz konsantrasyonudur. Yarı soğuk sıvı buhar basıncının (P_L°) logaritmasına karşılık $\log K_p$ grafiği aşağıdaki formülü verir:

$$\log K_p = m_r \log P_L^\circ + b_r \quad (2.2)$$

Burada m_r eğim, b_r ise çizginin kesiştiği y noktasıdır.

Verilen bir sıcaklık ve bileşen sınıfı için $\log K_p$ eğrisi lineer ve eğimi, m_r 1 olmalıdır. Pankow (1994)'ün de belirttiği gibi eğimin 1'e yakın olması gerekir ancak basit fiziksel adsorpsiyonun hakim olduğu gaz-partikül ayrışmasında yeterli değildir. Pankow tarafından b_r değerleri sipesifik absorptif ayrışmada 7,3 ve 8,9 olarak hesaplanmıştır. Literatürde PCDD/F'lerin partikül gaz ayrışmasına ilişkin toplamda iki adet veri verilmiştir. Eitzer ve Hites (1989) Indianapolis'in kentsel bölgesi olan Bloomington'da çalışmışlardır ve elde ettikleri verilerden $m_r=0,775$ ve $b_r=5,72$ değerlerini elde etmişlerdir. Hippelein ve diğ. (1996) Almanya'nın Ausburg kentinde yaptıkları 1 yıllık gözlemlerini yayınlamışlardır. Bu çalışmada elde edilen veriler kullanılarak, Lohmann et. al. (1998)'de $m_r=0,7$ ve $b_r=5,5$ olarak hesaplanmıştır. Finizio ve diğ. (1997) ise gaz partikül ayırımının belirleyicisi olarak K_{oa} sabitini ileri sürmüşlerdir.

Yüksek klorlu homologlar ve düşük sıcaklık daha yüksek partiküle bağlanma oranı sağlar. Hipelein ve diğ. (1996)'den elde edilen çalışma sonucu yüksek partikül kütlesinin yüksek partiküle bağlanma özelliğine neden olduğu görülmüştür.

2.4.1.4. Çeşitli büyüklüklerdeki havadaki partiküllerde PCDD/F dağılımı

Havadaki PCDD/F'lerin karakteriyle ilgili en önemli konu bunların farklı boyutlarda aerosoller üzerinde dağılımlarıdır. Büyüklük dağılımı atmosferik taşınımı etkiler; büyük partiküller çıktıkları kaynağa doğru çökme eğilimi gösterirlerken küçük partiküller atmosferde daha uzun taşınırlar. Ayrıca partikül büyüklüğünden ıslak ve kuru depolamada etkilenir. Partiküllerin büyüklük dağılımı kaynaktan uzaklaştıkça ve zamanla değişir. Muhtemel PCDD/F karakteri ile ilgili fikir sahibi olmak için farklı partiküller üzerinde PAH'lar ve onların dağılımının benzeri kullanılmaktadır.

Örnekleme;

Farklı büyüklükteki partikülleri örneklemede ayırmak için 10 µm aerodinamik çaplı kaskat impaktörler kullanılır. Büyük partiküller döner impaktörlerle ayrılır. PCDD/F'lerin doğru şekilde tanımlanması için gerekli olan yeterli miktarda partikül alımının sağlanması için gerekli süre asıl problemdir.

Farklı partikül büyüklüklerinin oluşumu;

Aerosoller 3 sınıfa ayrılırlar:

- çapı 0.1 µm olan nükleik veya ultra ince tipler
- çapı 0.1-0.2 µm arasında olan birikebilen tipler
- çapı 2 µm olan kalın tipler.

Nükleik tipindeki partiküller yanma boyunca sıcak buharların yoğunlaşarak öncül partiküller oluşturmaları sonucu oluşan gazdan partiküle dönüşüm sırasında oluşur. Bu sırada çok çeşitli partikül oluşmasına rağmen yığındaki miktarları önemsizdir. Hızlı yumaklaştıklarından dolayı yaşam zamanları kısıtlıdır. Biriken tipteki partiküller yoğunlaşma ve flokleşme ile oluşur. Kalın partiküller mekanik aşınmalar, toprak erozyonu ve deniz damlacıklarından oluşur.

PCDD/F'lerin partikül büyüklük dağılımı;

Kaupp ve diğ (1994) Almanya'nın kentsel bir bölgesinde yaz ayında düşük basınçlı kaskat impaktörler kullanarak partikül materyalinde PCDD/F oluşumunu araştırmıştır. PCDD/F'lerin yaklaşık olarak % 90'ı 1.35 µm çaplı partikül üzerinde olarak bulunmuştur. Bu bileşenlerin büyüklük dağılımı çapları 0.15-0.45 µm arasında değişen tek tiptedir. Schnelle et al.(1995, 1996) tarafından Münih'in hem kentsel kısmında hem de varoşlarında yapılan PAH ölçümlerinde partikül büyüklükleri çapları 0.26-0.42 µm arasında tek tipte bulunmuştur. Yüksek hacimli veya düşük basınçlı kaskat impaktörlerle ölçülen partikül büyüklük dağılımları arasında önemli bir fark gözlenmemiştir. Kurokawa et al.(1996) Japonya'da benzer çok aşamalı örnekleme aparatı kullanmışlar ve PCDD/F'lerin %68-80'inin 2 µm çapında olan partikül üzerinde olduğunu bulmuşlardır. Farklı partikül büyüklüğü dağılımı için konjenerler arasındaki farklılıklar bulunmuştur. Buna göre çapı 1.1 µm olan küçük partiküllerde hekza–octa CDD/F'ler (özellikle hepta ve hekza olanlar) baskın çıkmıştır. En küçük partiküllerde PCDD/F'lerin partiküllere bağlanma yüzdesi PCDD/F'lerin kaynama noktalarının bir fonksiyonudur. Tipik gaz fazındaki konjener örneklerini yansıtan daha hafif PCDD/F konjenerlerin genellikle daha büyük partiküller üzerinde tutunduğu görülmüştür. PAH'ların %65-90 arası genellikle ince partiküllerde tutunmuştur. İnce partiküllerden hızla uçabilen düşük molekül ağırlıklı çoğu uçucu PAH'lar emisyon kaynağına yakın yerlerde oluşabilir ve daha ağır PAH'lara göre kalın partiküllerde daha hızlı tutunur. Bu nedenle ince partiküllere tutunan PAH'ların bağlı miktarı molekül ağırlığı arttıkça artar.

2.4.1.5. PCDD/F'lerin atmosferik karakteri

PCDD/F'lerin karakterlerinin oluşturulmasında bilinmeyen ana görüşlerden biri de bu bileşenlerin fotoliz ve başlangıç radikal reaksiyonlarıyla atmosferdeki tükenme dereceleridir. Bu durum PCDD/F'lerin çevredeki uzun dönemli çevresel gidişatında oldukça önem taşıdığı bir gerçektir. Atmosferik degradasyon reaksiyonları depolama ile karşılaştırıldığında daha yavaş olması durumunda yayılan PCDD/F'lerin büyük çoğunluğu insana ve karasal besin zincirine ulaşır.

Buhar fazındaki PCDD/F'ler;

Buhar fazındaki PCDD/F'ler fotoliz ve OH⁻ radikallerinin reaksiyonu ile potansiyel aşınmaya uğrarlar. Bu prosesler farklı PCDD/F'ler için farklı oranlarda seyrettiğinden değişik emisyon modellerine eğilim olur. Kontrollü laboratuvar deneylerinin kendiliğinden yürütülmesi oldukça zordur ve özellikle çevresel koşullara benzetmek yeterli bir yol olabilir. Deneysel problemler özel deney odalarında PCDD/F konsantrasyonlarının oluşturulması ve sürdürülebilmesi, sorptif kaybolma prosesleri, bileşenlerin ve onların ürünlerinin örnekleme ve tanımlanmasındaki zorlukları içerir.

Atkinson (1997) tarafından klorinasyon arttıkça bu problemlerin arttığı belirtilmiştir. PCDD/F'lerin atmosferik davranışları için yapılan çalışmalar doğal güneş ışığı UV lambalarla donatılmış özel deney odalarında yapılmıştır. Kwok et al. (1994, 1995) PCDD/F'lerin ozonla reaksiyonunda dikkate değer bir şey bulamamışlardır ve NO₃ radikalleriyle ihmal edilebilecek bir kayıp bulmuşlardır. PCDD/F'ler için OH⁻ radikalleri hakim atmosferik gaz fazındaki reaktanlardır. Bazı oda çalışmalarında 4 veya daha fazla klor içeren PCDD/F'lerin yaşam ömürlerinin üç gün olduğu görülmüş ve bu nedenle yeterli zaman olmadığından çökme olmamıştır. Son zamanlardaki çalışmalardan Brubaker ve Hites (1997) TCDD'lerin yarılanma ömrünün en az 10 gün olduğunu belirtmişlerdir. Her iki çalışmada da PCDD/F'lerin yarılanma ömrü her PCDD/F için aşağı yukarı aynıdır.

Bu bahsedilen yarılanma ömürleri diğer reaksiyonların oluşması için yeterince uzundur. McCrady ve Maggard (1993) çimene adsorbe olan gaz fazındaki 2,3,7,8 TCDD'i çalışmışlardır. Bu çalışmada fotolitik yarılanma ömrü çimen yüzeyinde 1.9 gün olarak bulunmuştur. Dung ve O'Keefe (1994) doğal güneş ışığı altında distile sudaki düşük klorlu PCDF'lerin yarılanma ömrünün 1 gün olduğunu belirtmişlerdir.

Partiküllerdeki PCDD/F'ler;

Partiküller üzerinde oluşan kayıpların sistematik çalışmaları da zor yapılmaktadır. Atmosferik partiküllerle laboratuvar çalışmak zor olduğundan bunların yerine PCDD/F ile aşılınmış silika jel veya uçucu kül kullanılır. Bununla birlikte bunlardan hiçbirisi atmosferik kentsel partiküllerin özelliklerini taşımamaktadır. Koster ve

Hitse (1992) atmosferik partiküllerde degradasyon çalışmaları için döner fotoreaktör ve bir UV lamba kullanmışlardır. PCDD'ler klorinasyonu arttıkça fotolitik parçalanma ömrü artmakla beraber silika üzerindeki PCDD'ler PCDF'lere göre daha yavaş fotodegrade olmaktadır. Bununla birlikte uçucu külde partiküllerin üzerindeki organik madde ve partiküllerin kendisinden dolayı fotodegradasyon inhibe olmaktadır. PAH fotolizinin de uçucu külde silika jel üzerindeki göre daha az olduğu belirtilmiştir. Pennise ve Kamens_1996.ise yüksek ve düşük sıcaklıkta yanan partiküller üzerindeki PCDD/F'lerin davranışlarını belirlemek için açık havada doğal güneş ışığına maruz bırakılmış teflon film odaları kullanmışlardır. PCDD/F ve PAH'ların partikül yüzeyindeki en büyük fotokimyasal reaktivitesi yüksek organik materyal içeren düşük sıcaklıklarda yanan küllerde gözlenmiştir ayrıca uçucu küllerde fotodegradasyon oldukça yavaş olmuştur. Yanma sonucunda merkezinde küçük sıvı tabakası oluşan yüksek sıcaklıkta yakma daha fazla tamamlanır. Strommen ve Kamens (1997) tarafından yapılan çalışmada dizel benzinleri ve odun sobalarının yanması sonucu oluşan partiküllerin iki tabaka içerdiğini belirtmişlerdir. Esasen organik maddeye benzeyen sıvı karışımından oluşan dıştaki tabaka çok farklı katı ve suda çözünmeyen kütlelerden oluşan içteki tabakayı örter. Partiküllerin yaşlanması iç tabakadaki organik madde içeriğinin azalması olarak anlaşılabilir. Buhar fazıyla dengenin gerçekleşmesi aşamasında oranlar sınırlanır ve iç tabakaya doğru adsorbsiyon olur. İç tabakadaki PCDD/F'ler muhtemelen fotolitik ve radikal reaksiyonlardan uzak kalırlar. Cains ve diğ. (1997) tarafından yapılan çalışmada uçucu küllerin elementel içeriğini klorinasyondan etkilendiği ileri sürülmüştür. Pennise ve Kamens (1996) yanma ürünleri güneş ışınlarına maruz kaldığında OCDD ve OCDF konsantrasyonlarının arttığını belirtmişlerdir, benzer gözlemler Tyskind ve Rappe (1991) tarafından yapılan çalışmada da elde edilmiştir. Bunun muhtemel nedeni atmosferik partiküller üzerinde PCP bulunmasıdır.

Çözeltideki PCDD/F'ler;

Çözelti içerisindeki PCDD/F deneyleri ile ilgili çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Friesen ve diğ. (1990, 1996) Distile su gibi doğal su ortamlarında güneş ışığına maruz kalan bazı konjenerlerde fotoliz olayının geliştiğini belirtmişlerdir. 2,3,7,8 atomlarında klor bulunan PCDD/F'ler diğerlerine nazaran güneş ışığında daha kararlıdır.

2.4.1.6. PCDD/F'lerin depolanma prosesleri

PCDD/F'lerin depolanması kuru gaz, kuru partiküller ve ıslak formda olur. Kuru gaz depolanmasından hava yüzey ara yüzünde adsorpsiyon anlaşılır. Havada uçan partiküller bir yüzeyle temas edip kaybolduğunda kuru partiküler depolama oluşur. Atmosferik bileşenlerin yüzeye çökerek taşınmasıyla ıslak depolama oluşur.

2.4.1.6.1. PCDD/F'lerin ıslak birikimi

Islak birikim yağmur ve bulut damlacıklarında buharların çözünmesinin ve yağışla atmosferik taneciklerin çökmesinin toplamıdır. Denge dağılımının gaz fazında az çözünen eser organik bileşenlerle atmosferdeki her bir yağmur damlacığı arasında olduğu düşünülmektedir. Henry sabitine (H) bağlı bir sıcaklıkta gaz temizlenme oranı aşağıdaki şekilde tanımlanır:

$$S_g = \frac{RT}{H} \quad (2.3)$$

Burada; T ortam sıcaklığı ve R evrensel gaz sabitidir. Diğer yandan partikül temizlenmesi geri dönüşümsüz bir prosestir. Burada denge söz konusu değildir ve büyük oranda meteorolojik faktörlerle partikül karakteristiğine bağlıdır. Bir yağmur damlasının (yaklaşık 1 mm) atmosferde dakikalarla ifade edilen bir ömrü vardır. Bununla birlikte Slinn ve diğ. (1998) düşen bir yağmur damlasının düştükten yaklaşık 10 m sonra dengeye ulaştığını öne sürmüşlerdir. Yağmur temizlenme oranı hesaplanan α değerlerini (hava-su değişimi) 2. veya 3. dereceden geçer. Bir yağmur damlası yaklaşık 10.000 küçük partikül içererek yeryüzeyine ulaşması şeklinde partikül temizlenmesi başka bir şekilde ifade edilebilir. Sis olayı hidrofobik organik bileşenlerin daha iyi sıyrıcısıdır. Normal yağmur damlacıklarından 2-3 kat daha küçük olan mikro ölçekli damlacıklar daha çok yüzey alanına sahip ve partikülle, çözülmüş organik karbon açısından daha zengindir. Bu damlacıklar birçok saat daha uzun ömre sahiptir. Kar ise aerosoller için iyi bir temizleyicidir. Aynı su içeriğindeki bir kar tanesi daha geniş yüzey alanına sahiptir ve daha yavaş düşer. Sonuç olarak partiküllerin temizlenmesinde 10-100 kat daha verimlidir. Bu verim partikül

büyükülüğüyle artar. Almanya'nın kırsal bir kesiminde yapılan çalışmada ıslak birikim yüksek klorlu PCDD/F'lerin çıplak toprakta birikiminin belirlenmesinde başlıca yol olarak gösterilmiştir. Islak birikim yüksek klorlu PCDD/F'lerin toplam birikiminin % 85'i ve çoğu uçucu konjenerler için %50'i olarak hesaplanmıştır (Lohmann ve Jones, 1998). Hoff ve diğ. (1996) tarafından büyük göllerde birikim de ıslak birikim olarak gösterilmiştir ve PAH'ların önemli miktarının kuru birikime göre burada biriktiği belirlenmiştir. Leister ve Baker (1994) Chesapeake koyunda PAH ve PCB'lerin toplam birikiminin yarısının ıslak birikim olduğunu öne sürmüşlerdir.

Temizlenme oranı;

Yıkama ve temizlenme oranı yağış boyunca su kitlesindeki kirletici konsantrasyonunun havanın etrafındaki konsantrasyonuna oranı olarak tanımlanır. Bu konsantrasyonlar genellikle eş zamanlı olarak ölçülür ancak genellikle ortalama hava konsantrasyonları kullanılır. Farklı yağmur, kar ve sis olaylarında temizlenme oranı çok değişkendir. Verilen homolog gruplar için PCDD/F'ler 10 kat değişiktir. Bu nedenle bunlar dikkatli kullanılmalıdır. Toplam yağış temizlenmesi (S_{tot}) gaz (S_g) ve partikül (S_p) temizlenmesinin toplamıdır:

$$S_{tot} = S_g \cdot (1 + \Phi) + S_p \cdot \Phi \quad (2.4)$$

Burada Φ partiküler fazın bir fraksiyonu ($0 \leq \Phi \leq 1$) ve partiküler ve gaz temizlenmeleri su kitlelerindeki partiküler fazın çözünmüş konsantrasyonunun atmosferdeki partiküler fazın gaz halindeki konsantrasyonuna bölümüdür.

PCDD/F'lerin temizlenmesi;

Yağmur örneklerindeki PCDD/F'ler Eitzer ve Hites (1989) , Koester ve Hites (1992) ve Kaupp (1996) tarafından analiz edilmiştir. Bu analizlerde PCDF konsantrasyonlarının klorinasyon arttıkça azaldığını ve PCDD konsantrasyonlarının klorinasyon arttıkça arttığını bulmuşlardır. Çoğu homolog grubun temizlenme oranı $1-4 \cdot 10^4$ iken, HPCDD ve OCDD için $6-15 \cdot 10^4$ gibi daha yüksektir. Yağmur yoğunluğu arttıkça PCDD/F'lerin partikül tutunması azalırken, sıcaklık azaldıkça artar. Yüksek klorlu konjenerler için temizlenme oranına bağlı katkı en çoktur. Sis olduğu durumlarda klorinasyon arttıkça PCDD/F'lerin temizlenme oranı artar.

Özet olarak sis ve yağmurdaki PCDDF'lerin yıkanma oranı PAH'lar ile benzerlik gösterir.

2.4.1.6.2. Kuru partiküler birikim

Havada uçan partiküller için çapla birikim hızlarının değişimi büyüklüğünün iki katı olabilir. 1 µm'den büyük partiküller havanın yön değiştirmesiyle birlikte yön değiştirmeye daha dayanıklıdır. Daha küçük partiküller yüksek hızda dağılan gazlar gibi davranmak için yeteri kadar hafiftir. Birikim hızının minimuma yakın olduğu durumlarda partikül büyüklüğü mikrometrenin onda biri kadardır, bu nedenle her iki proseste verimsiz olur ve partikül ömrü uzun olur.

Koester ve Hites (1992) birikim miktarıyla sıcaklık arasında ilişki kurmuştur. Sıcaklık azaldıkça kuru birikim miktarı artmakta ve kuru birikimde partiküler birikim baskın olmaktadır ve daha soğuk sıcaklıklarda PCDD/F'lerin partikülere adsorbsiyonu artmaktadır.

Schroder ve diğ. (1997)'nin çıplak toprakta PCDD/F'lerin ıslak, kuru partikül ve gaz halinde birikimiyle ilgili yaptıkları çalışmada kuru partiküle tutunarak birikim tüm konjenerlerin toplam miktarının %15'i olarak hesaplanmıştır. Kuru gaz halindeki birikim sadece düşük klorlu homologlar için önemli bulunmuştur. TCDF'lerin maksimum katkısı %33 olmuştur. daha önceki bölümlerde de bahsedildiği gibi ıslak birikim baskındır (Lohmann ve Jones, 1998).

2.4.2. Topraktaki taşınımı

PCDD/F'ler suda çözünürlüğü düşük ve yüksek lipofilik karaktere sahip olduğundan atmosferden toprak ve bitki yüzeylerinde birikime meyillidir. Özellikle düşük klorlu konjenerler gibi bazı PCDD/F'ler yarı uçucu olduklarından depolanan bu bileşiklerin küçük bir kısmı bu yüzeylerden buharlaşarak veya havaya karışan toprak partiküllerine bağlı olarak atmosfere geri dönebilir (EPA, 2000b). Toprak yüzeyinin altında toprağa tutunan bu bileşikler bir taşıyıcı olmadan buharlaşma ile daha alt yüzeylere veya yukarıya taşınmazlar. Bu durum tetra ve daha yüksek klorlu

konjenerler için geçerlidir. Toprakta yağ gibi solventlerin bulunması PCDD/F'lerin topraktan yayılarak taşınmasını kolaylaştırır. Toprak partiküllerine tutunan çoğu PCDD/F topraktan buharlaşır veya sızma potansiyeli az olduğundan toprak yüzeyinden öncelikle erozyonla uzaklaşır (rüzgar veya su) ve su yüzeyine doğru taşınır. Bozunmayan PCDD/F'ler için ana taşınım prosesi toprakta birikmedir (National Academy of science, 2003). Topraktaki PCDD/F'lerin hareketliliği az ve kalıcı olduklarından biriken yığınlar yüzey tabakalarında yıllarca kalır. Bu nedenle toprak uzun zamanlı atmosferik birikimin bir göstergesidir (Schmid ve diğ., 2005). Toprakta tehlikeli atık alanı veya akıntıları gibi olabilecek bir taşıyıcı yoksa PCDD/F kirliliğinin yer altı sularına ulaşması beklenmez. Bununla birlikte toprak düşük organik içeriğe sahip ve bileşenleri birbirine daha az tutunuyorsa dioksin benzeri PCB'ler için topraktan sızma ihtimali olabilir (ATSDR, 2000).

Daha önceden yapılan birçok çalışmada PCDD/F bileşikleri için toprağın ana depolama kaynağı olduğuna işaret edilmiş ve bu bileşiklerin çevresel taşınma ve birikim proseslerinin tanımlanmasında toprak ve sedimentin degradasyon oranlarının önemli olduğu vurgulanmıştır (Suzuki ve diğ., 1998; Sinkonen ve Paasivirta, 2000).

Kirlenmiş topraklardan PCDD/F'lerin çevresel taşınımı Şekil 2.3'de gösterilmiştir.

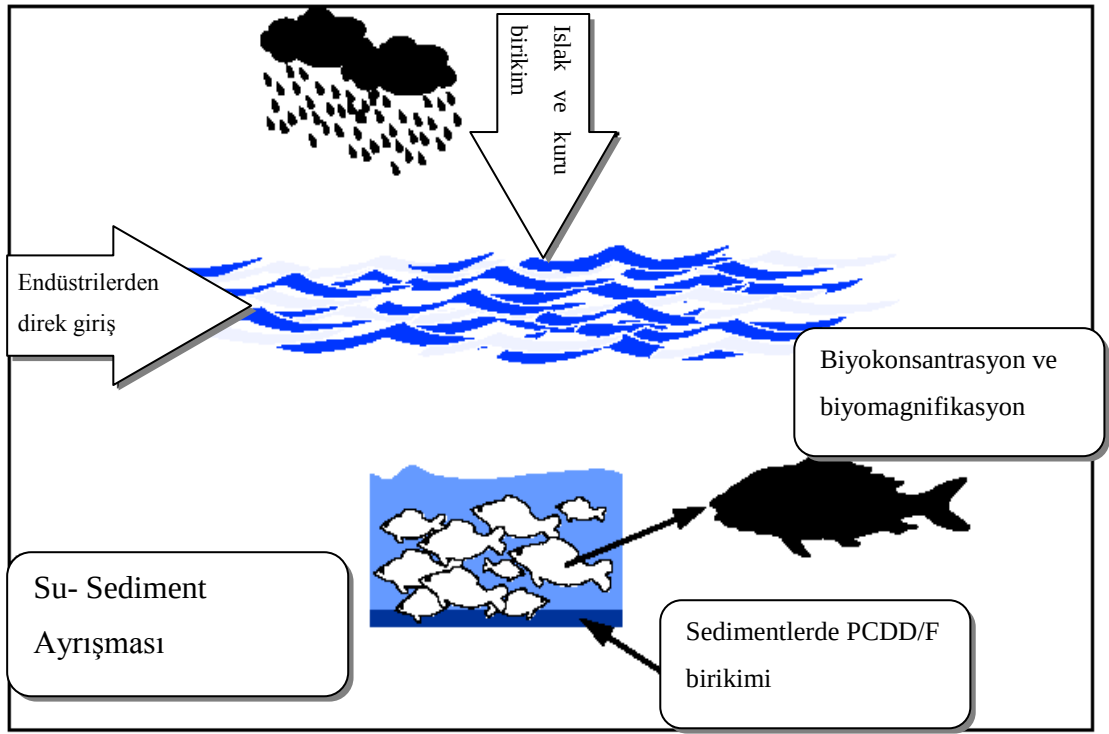
2.4.3. Suda taşınımı

Toprak taşması, erozyon veya ıslak/kuru birikimle su sütunlarına giren PCDD/F'ler sudaki partiküllere tutunur ve sonuç olarak çökelmeyle sudan uzaklaşırlar. Özellikle daha hafif PCDD/F'ler olmakla bu bileşiklerin çok az bir kısmı su yüzeyinden buharlaşmayla atmosfere geri döner. Bununla birlikte sudan buharlaşma dioksin benzeri PCB'ler için ana uzaklaşma mekanizmasıdır. Dioksin benzeri PCB'ler de dahil olmak üzere PCDD/F'lerin suda çözünürlüğü düşük olduğundan dolayı bu bileşiklerin çok az bir kısmı suda çözünür.

Kabarma, biyolojik aktiviteler veya diğer olaylar sonucunda sedimentler çalkalanarak suya tekrar karışmasına rağmen sudaki PCDD/F içeren partiküller tekrar sedimentlere doğru çöker ve burada gömülürler. Suyu karışan sediment

partikülleri su sütunlarında tekrar çökelmeden önce aşağı akışla çok uzaklara taşınır böylece sediment partiküllerine bağlı olan PCDD/F'ler de kaynağından önemli ölçüde uzaklaşır (ATSDR 1998, National Academy of science, 2003).

Sulara ulaşan PCDD/F bileşiklerinin suda taşınım ve bozunma mekanizması Şekil 2.4'de özetlenmiştir.



Şekil 2.4: PCDD/F'lerin sucul ortamlardaki gidişatı (NAS, 2003)

2.4.4. PCDD/F'lerin dönüşüm prosesleri ve kalıcılığı

PCDD/F'ler oldukça kararlı bileşiklerdir ve çoğu çevresel bozunma prosesi ve dolayısıyla hidrolize dirençlidirler. (EPA 2000b, NAS, 2003). Bu bileşiklerin ana dönüşüm prosesi atmosferde oluşan hidroksil radikallerinin üretildiği fotooksidasyondur bunun yanında havada, toprak ve su yüzeyinde oluşan fotoliz de diğer kısmi dönüşüm mekanizmalarıdır. Doğal çevresel şartlarda PCDD/F bileşiklerinin dönüşüm mekanizmalarıyla ilgili çok az çalışma vardır.

Hem partikül hem de buhar fazındaki PCDD/F'lerin ana bozunma prosesi havada hidroksil radikali reaksiyonuyla oluşan fotooksidasyondur. Troposferik ömürleri değişken olup; monoklorlu dioksinler için 0.5 gün, 2,3,7,8 TCDD için yaklaşık

olarak 2 gün, OCDD için 10 gün ve OCDF için 39 gündür. Bazı çalışmalarda PCDD/F'lerin nitrat ve ozonla buhar fazındaki reaksiyonları için atmosferik ömürlerinin sırasıyla yaklaşık 5 gün ve 330 günün üzerinde olduğuna işaret edilmiştir. Atmosferik fotooksidasyon oranları yaz aylarında artar ve bileşiğin klorinasyon seviyesi arttıkça azalır (NAS, 2003).

Buhar fazındaki PCDD/F'lerin klorinasyon seviyesi arttıkça, fotoliz oranı azalır (EPA, 2000b). Yazın güneş ışığında 2,3,7,8 TCDD'nin atmosferik yarı ömrü 1 saat olarak tahmin edilmiştir. Partiküllere tutunan konjenerlerin fotolizi oldukça yavaş olmaktadır. Her iki durumda da dönüşüm daha çok klorlu konjenerlerden daha az klorlu konjenerlere doğru fotodeklorinasyon olarak tanımlanabilir (National Academy of science, 2003).

Sudaki PCDD/F'lerin ana bozunma prosesi fotolizdir ancak oldukça yavaş gerçekleşmektedir. 2,3,7,8 konumlarında klor bulunan dioksin konjenerleri 1,4,6,9 konjenerlerine göre daha hızlı bozunurlar (ATSDR,2000). Güneş ışığında doğal sularda bulunan 2,3,7,8 TCDD'nin yarı ömrünün yazın yaklaşık 3 günken kışın 16 gün olduğu tahmin edilmiştir (EPA, 2000b). PCDD/F'lerdeki organik moleküllerin varlığı fotoliz oranlarıyla artabilir veya azalabilir. OCDD konjeneri fotolitik bozunmaya karşı dirençlidir (ATSDR,1998).

Toprakta PCDD/F'ler organik materyale güçlü bir şekilde bağlandıklarından dolayı toprak yüzeyinin altında gerçekte bozunma olmamaktadır. Toprak yüzeyinde ise PCDD/F'ler suya göre daha yavaş olmakla birlikte fotolize uğrarlar (ATSDR, 1998). Di ve tri klorlu dioksin benzeri bileşikleri kumlu killi topraklardaki bozunma süresinin 15 ay olduğu belirtilmiştir (EPA, 2000b). Bununla birlikte tetradan okta klorlu konjenerlere kadar önemli bir bozunma görülmemiştir.

PCDD/F'lerin çeşitli toprak tipleri için toprak yüzeyindeki fotolitik bozunması ayrı ayrı tanımlanmıştır. Fotolitik bozunma oranları çoğu toprak tipi için 5 günden sonra başlarken organik içeriği yüksek olan topraklarda PCDD/F'ler daha fazla kalabilmektedirler (EPA, 2000b). Paustenbach ve çalışma arkadaşları (EPA, 2000b) 2,3,7,8 TCDD'nin toprağın alt katmanlarındaki yarı ömrünün 25-100 yıl arasında ve

0.1 cm altındaki yarı ömrünün ise 9-15 yıl arasında değiştiğini tahmin etmişler ve sadece ultraviyole ışınların toprağa nüfuz etmesiyle fotolizin gerçekleştiğine işaret etmişlerdir.

Mikrobiyal bozunma bazı PCDD/F konjenerleri için gösterilmiş olsa da bu durum önemli bir dönüşüm prosesi olarak görülmemektedir. 2,3,7,8 TCDD ve penta klorlu konjenerler daha dirençli olmakla birlikte heksaklorlu konjenerlerin %70-75'i beyaz çürükçül bakteriler olan “*phanerochaete sordida*” ile bozunmaktadır (EPA, 2000b). Bazı aerobik bozunmalar kaydedilmesine rağmen PCDD/F'ler daha çok anaerobik şartlarda indirgenerek bozunmaktadırlar. Daha önceden yapılan bir çalışmada Amerika'nın New Jersey eyaletinde bulunan Passaic nehrinin sedimentlerinden elde edilen mikroorganizmalarla 7 ay içerisinde 2,3,7,8 TCDD konjenerinin %30'nun daha düşük klorlu formlara dönüşebildiği gösterilmiştir. Benzer sonuçlar OCDD için de elde edilmiştir.

2.4.5. PCDD/F'lerin besin zincirine girişi

Daha önceki bölümlerde de bahsedildiği gibi PCDD/F'lerin besin zincirine giriş yolu emisyonların atmosferik taşınımı ve sonrasında bitki, toprak ve suda birikmesi ile endüstriyel deşarjların suya veya karaya doğrudan verilmesi sonucunda olmaktadır (Fries, 1995, NAS, 2003).

Genellikle bir kimyasalın klorinasyon derecesi arttıkça absorpsiyonu azalacağından dolayı taşınma oranı azalır.

Geçmiş kaynaklı konsantrasyonlarla yapılan çalışmalarda, en fazla geçiş 2,3,7,8 TCDD, 1,2,3,7,8 PeCDD ve 2,3,4,7,8 PeCDF konjenerlerinde tanımlanmıştır. Bu üç konjener inek sütüne beslenmeyle yaklaşık olarak %30-40 oranında geçmiştir. 2,3,7,8 konumlu hekza dioksin ve furan homologları için geçiş oranı yaklaşık %20 bulunmuştur. Hepta ve octa klorlu PCDD/F'ler için ise bu oran yaklaşık %4'tür. Her bir konjenerin karakteristiğine bağlı olmakla birlikte, TEQ bazında toplam geçiş yaklaşık %30 olarak bulunmuştur. Diğer bir deyişle inek tarafından alınan en toksik PCDD/F konjenerlerinin %30'u süte geçmiştir (Fiedler, 2003). Tablo 2.7'de daha

önceden yapılan iki çalışmada elde edilen beslenmeden inek sütüne geçiş oranları verilmiştir. Bu tablodan da görüldüğü gibi klorinasyon oranı arttıkça geçiş oranı azalmaktadır.

Tablo 2.7: Yemlerdeki PCDD/F'lerin inek sütüne taşınma oranları (Fiedler, 2003)

PCDD/F Türevleri	Welsch-Pausch ve McLachlan (1998)	McLachlan ve Richter (1998)
2,3,7,8-TeCDD	0.34	0.38
1,2,3,7,8-PeCDD	0.31	0.39
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.127	0.33
1,2,3,6,7,8- HxCDD	0.21	0.33
1,2,3,7,8,9- HxCDD	0.11	0.16
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.028	0.034
OCDD	0.0121	0.0068
2,3,7,8-TeCDF	0.0083	-
1,2,3,7,8-PeCDF	0.0107	-
2,3,4,7,8-PeCDF	0.26	0.40
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.094	0.24
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.098	0.187
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.089	0.189
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.0146	0.034
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.023	-
OCDF	0.0053	-

Tavuk yumurtaları üzerinde yapılan karşılaştırmalı bazı araştırmalar, tavuk yumurtalarının PCDD/F kirliliğinde kümes tiplerine göre farklılıklar olduğunu göstermiştir. Rainer (1998) tarafından yapılan çalışmada, tavukların yetiştirilme biçimine göre yumurtalardaki PCDD/F seviyeleri belirlenmiştir. Bu çalışmada yerden yüksek kafeslerde yetiştirilen tavuk yumurtalarında PCDD/F seviyesi 1.28 pg I-TEQ/g yağ, yerde yetiştirilen tavuk yumurtalarında 1,51 pg I-TEQ/g yağ ve başıboş bir halde gezen her türlü şeyi yiyebilen tavuk yumurtalarında ise 4,39 I-TEQ/g yağ olarak bulunmuştur. Elde edilen bu sonuçlar topraktan bulaşmanın dioksin alımını büyük ölçüde etkilediğini göstermektedir.

PCDD/F'lerin topraktan tavuk yumurtasına transferi bir maruziyet çalışmasında incelenmiştir. Yumurtalardaki PCDD/F konsantrasyonlarında sırasıyla 30,60,80 günün sonunda çok az değişim görülmüştür. Bu durumda beslenmeyle yutulan topraktaki konsantrasyon ve yumurtadaki konsantrasyon arasında nispeten hızlı bir şekilde dengeye ulaşıldığı varsayılabilir. Bu sonuçlar, akümülayon faktörlerinin klorinasyon derecesiyle ters orantılı olduğu ikinci bir çalışmayla da doğrulanmıştır.

Tablo 2.8’de Petreas ve diğ. (1996) ve Schuler ve diğ. (1997) tarafından yapılan çalışmalarda elde edilen topraktan yumurtaya transfer katsayıları verilmiştir (Fiedler, 2003).

Tablo 2.8: PCDD/F’lerin topraktan yumurtaya transferi (Fiedler, 2003).

PCDD/F Türevleri	Petreas ve diğ. (1996) [yumurtadaki konsantrasyon (pg/g yağ)/ toprak konsantrasyonu (pg/g)]	Schuler et al. (1996) [yumurtadaki konsantrasyon (pg/g yağ)/ toprak konsantrasyonu (pg/g)]
2,3,7,8-TeCDD	n.d.	1.2
1,2,3,7,8-PeCDD	0.41	2.4
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.52	1.5
1,2,3,6,7,8- HxCDD	0.53	1.6
1,2,3,7,8,9- HxCDD	0.36	0.8
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.30	0.4
OCDD	0.14	0.1
2,3,7,8-TeCDF	0.25	3.3
1,2,3,7,8-PeCDF	1.37	4.4
2,3,4,7,8-PeCDF	0.67	0.8
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.61	0.9
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.53	1.0
1,2,3,7,8,9- HxCDF	n.d.	0.1
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.26	0.6
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.22	0.2
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.16	0.1
OCDF	0.09	0.1

2.4.5.1. PCDD/F’lerin Karasal Besin Zincirine Giriş Mekanizmaları

2.4.5.1.1. Havadan Bitkiye, Bitkiden Hayvana Giriş Hipotezleri

PCDD/F’lerin karasal besin zincirine girişindeki ilk mekanizma bitki yüzeyinde buhar fazındaki atmosferik birikim (çok az miktarda kuru partiküler birikim) ve ardından bitkilerin hayvanlar tarafından yenilmesidir. Bu hipotez McLachlan ve Hutzinger (1990) tarafından geliştirilmiştir. Toprak üzerindeki birikimler direk yutma sonucunda besin zincirine girmektedir. Topraktaki PCDD/F’ler aynı zamanda buharlaşma sonucu buhar emilimi veya partiküllerin uçuşması sonucunda bitki yüzeyine yapışması yoluyla da bitkilerde birikebilir ve dolayısıyla bu şekilde besin zincirine girer. Topraktaki PCDD/F’ler bitkilerin yeraltında kalan kısımları tarafından direk adsorplanabilmesine rağmen bitkilerin yerüstünde kalan kısımlarına kökler yoluyla topraktan alımın önemsiz olduğu düşünülmüştür (EPA, 2000a).

Gıda zincirine girişte olasılığı daha düşük olan alternatif mekanizmalar:

- Bu bileşenlerin hidrofobik yapıları nedeniyle su ürünlerinden alımları çok düşüktür. Travis ve Hattemer-Frey (1987, 1991) sığırdaki 2,3,7,8 TCDD alımını toplam alımın %0.01'inden daha az bulmuştur. McCrady ve diğerleri (1990) tarafından yapılan deneysel çalışmada sulu çözeltilerden bitkilerin PCDD/F alımı oldukça düşük bulunmuştur.
- Genel gıda stoğunda katı atık giderimi ve kanalizasyon çamuru gibi yerleşim yerlerine özel kaynaklı toprak artıklarından kısmen daha düşük etki beklenir.
- Son yıllarda PCDD/F'lerle kirlenmiş pestisitlerin kullanımından kaynaklanan PCDD/F yayılımının azaldığı düşünülmektedir. Bununla birlikte pestisit kullanımının gıdalara katkısı belirsizdir.
- PCDD/F içeren kağıt ağartma ürünlerinin kullanımından dolayı gıdalardaki PCDD/F seviyelerinin düşük olduğu görülmektedir. 1980'lerin başında yapılan çalışmalar kağıttan gıdalara PCDD/F taşındığını göstermiştir. Kağıt ürünlerindeki şu anda mevcut bulunan PCDD/F'ler 1980'lerden çok daha düşüktür.

Sediment çalışmaları çevredeki PCDD/F seviyelerinin yüzyılın sonuna doğru artmaya başladığını işaret etmektedir. Bununla birlikte PCDF'ler 1980'lerden beri azalmaktadır. Bu nedenle PCDD/F'ler yıllardır birikmekte ve besin zincirini etkileyen depolar yaratmaya devam etmektedir. Çeşitli ülkelerde yapılan çalışmalar yıllık atmosferik birikimlerin yıllık emisyonlardan 2-10 kat arasında fazla olduğunu göstermişlerdir. Kaynaktan çıkan emisyonlar ve birikimleri arasındaki uyumsuzluğun tek mantıklı açıklaması, atmosferik gaz salınımından sonra depo kaynaklarından buharlaşma veya partiküllerin tekrardan havaya karışmasıdır (EPA, 2000a).

2.4.5.1.2. Bitki birikim modelleri

McLachlan (1995) hava emisyonlarından kaynaklanan otlardaki konsantrasyonları tahmin etmek için temel bir gaz salınım yaklaşımı öne sürmüştür. Çalışmada her 1 gram çimenin 9 m³ ve her gram mısırın 4.5 m³ hava temizlediği öne sürülmüştür. Bu oranlar hava, çayır ve mısır örneklerini içeren verilerin izlendiği bir sistemde deneysel olarak çıkarılmıştır. Çimendeki PCDD/F konsantrasyonu temizlenme sabiti

olan 9 ile çarpılarak tahmin edilebilir. McLachlan (1995) tarafından önerilen bu basit temizlenme sabiti PCDD/F'lerin partiküllere tutunma ve buharlarının depolanma hızları benzer olduğundan dolayı tüm PCDD/F konjenerleri için geçerlidir.

2.4.5.1.3. EPA havadan yaprağa taşınım yaklaşımı

EPA kuru ve ıslak birikim sonucunda bitkilerdeki PCDD/F konsantrasyonlarının tahmin edilmesi için havadan yaprağa doğru bir taşınım yaklaşımı geliştirmiştir. Bu yaklaşımda havadan buhar fazıyla adsorpsiyon ve havadan partikül birikimi proseslerinin bitkilerin yer üstü kısımlarının konsantrasyonlarına katkıda bulunduğu tahmin edilmiş ve aşağıdaki denklemle açıklanmıştır:

$$C_{abv} = C_{vpa} + C_{ppa} \quad (2.5)$$

Burada;

C_{abv} : Yer üstü bitkilerindeki konsantrasyon, kuru ağırlık bazında (pg/g),

C_{vpa} : Buhar fazı adsorpsiyonu veya havadaki kirleticiden dolayı oluşan katkı konsantrasyonu (pg/g),

C_{ppa} : Kirletilmiş partiküllerin ıslak veya kuru birikiminden bitki üzerine katkı konsantrasyonu (pg/g),

olarak ifade edilmiştir.

Havadaki buhar fazı konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak tahmin edilen bitki konsantrasyonunun algoritması aşağıdaki denklemle verilebilir:

$$C_{vpa} = \frac{B_{vpa} C_{va} V G_{ag}}{d_a} \quad (2.6)$$

Burada;

C_{vpa} : Buhar fazı adsorpsiyonu veya havadaki kirleticiden dolayı oluşan katkı konsantrasyonu (pg/g),

B_{vpa} : Kütle bazında havadan yaprağa biyotaşınım faktörü (pg kirletici/g kuru bitki)/pg kirletici/g hava,

C_{va} :Havadaki kirleticinin buhar fazındaki konsantrasyonu (pg/m^3),

VG_{ag} : Bitkiler için deneysel düzeltme faktörü (birimsiz),

d_a :Havanın yoğunluğu ($kg.m^{-3}$),

olarak ifade edilmiştir.

Islak ve kuru partikül birikiminin toplamına dayanan bitki konsantrasyonu (C_{ppa}) için kararlı hallerdeki çözüm denklemi aşağıdaki şekilde ifade edilir:

$$C_{ppa} = \frac{F_p}{K_v Y_j} \quad (2.7)$$

Burada;

C_{ppa} :Kirlenmiş partiküllerin bitki üzerine çökmesi nedeniyle oluşan bitkisel konsantrasyon (pg/g)

F_p :Birim kirleticinin bitki yüzeyinde ıslak ve kuru birikiminin oranı ($pg/m^2.yıl$)

k_v :birinci dereceden dağılma sabiti ($yıl^{-1}$)

Y_j :j ürününün kuru madde mahsulü (g/m^2)

Kararsız hallerde denklem (2.7)'nin pay kısmına $1-e^{(-k_v t)}$ terimi eklenmelidir. Burada t hasat veya otlatmayla giderim zamanını göstermektedir. Yukarıda verilen k_v oldukça büyüktür ve bitkilerle ilgili büyüme periyodunun haftalarca veya aylarca sürer, eklenen bu terim kısa sürede birleşir dolayısıyla kararlı hallerde oluşturulan denklem doğrulanır. 3.denkleminde verilen, bitki üzerindeki toplam birikme oranı, F_p aşağıdaki gibi verilir:

$$F_p = C_{pa} (V_d I_j + R_N R_w W_p I_i) \quad (2.8)$$

Burada;

F_p :Birim kirleticinin bitki yüzeyinde ıslak ve kuru birikiminin oranı ($pg/m^2.yıl$),

C_{pa} :havadaki partikül fazındaki kirleticinin konsantrasyonu (pg/m^3),

V_d :birikim hızı ($m/yıl$),

I_j : birikme süresince j ürünü tarafından önu kesilen partiküllerin fraksiyonu,

RN :yıllık yağış (m/yıl),

R_w :yağmurdan sonra bitki üzerinde tutunan partiküllerin fraksiyonu,

W_p :temizlenme sabiti (birimsiz),

olarak tanımlanmıştır.

Bu modelleme yaklaşımının aşağıda belirtilen bazı temel belirsizlikleri vardır;

- Gaz/partikül ayrışması: bazı çalışmalarda farklı gaz/partikül ayrışması oranları verilmiştir (örneğin baz çalışmalarda buhar fazı oranı daha büyük gözlenmiştir).
- Bitkiye gaz taşınımı: Model saksıda gerçekleşen durumları ve sadece çimen örneklerini yansıtmaktadır. Welsch-Pausch (1995) tarafından alanda ve daha az yoğunlukta farklı bitkilerle yapılan çalışmada gaz fazı taşınım faktörü daha düşük bulunmuştur. Bununla birlikte gaz fazı taşınım faktörü maruziyet süresinin de bir fonksiyonu olduğundan birkaç aylık eski çimenler yeni çimenlere göre daha fazla seviyelerde kirleticilere maruz kalacaklardır.
- Partikül birikimi: R_w (ıslak birikimden dolayı bitkide kalan fraksiyon), bitki üzerindeki iklimsel yarı ömür, bitkilerin partiküler dioksini adsorbsiyonu ve partikül birikim hızı gibi faktörlerde belirsizlik vardır (EPA, 2000a).

2.4.5.1.4. Gaz fazındaki PCDD/F'ler için birikim hızı yaklaşımı

Bu alternatif yaklaşım denklem (2.9)'da gösterilen transfer hızı (veya nakli), bitki yayılması ve bitki verimliliği terimlerini temel alır. Yaklaşım EPA'nın partikül fazdaki birikim modeliyle benzerdir. Bu yaklaşım gaz fazındaki 2,3,7,8 TCDD'nin çimenli bitkilere etkisi üzerine tanımlanmıştır. Trapp ve Matthies (1995) ve Smith et al. (1995) tarafından tanımlanan bu yaklaşım kararlı hallerdeki transfer hızı aşağıdaki eşitlikle ifade edilmiştir:

$$C_{vpa} = \frac{F_v}{k_{vY_j}} \quad (2.9)$$

Burada;

C_{vpa} : Gaz fazı transferinden dolayı bitkideki konsantrasyon (pg/g kuru ağırlık)

F_v : Gaz fazındaki konjenerin birikimi (pg/m² -gün)

K_v : Birinci dereceden yayılma sabiti (gün^{-1})-1

Y_j : Ürün verimliliği (g/m^2)

Partiküler fazın bitkiler üzerindeki birikiminin çözümüne benzer olarak kararsız hallerde denklem (2.9)'da pay kısmına $1-e^{(-k_v t)}$ terimi eklenmelidir. t hasat veya otlatmayla giderim zamanını göstermektedir. Her iki yazar da bu yaklaşımda bitkiler üzerindeki gaz fazındaki dioksinlerin yarılanma ömrünün birkaç günle bir hafta arasında olduğunu varsaymışlardır. Çimenler için hasat zamanı da birkaç günle bir hafta arasında olduğundan bu ifade birleşerek tekrar kararlı hallerdeki çözüm geçerli olur.

Trapp ve Matthies (1995)'in yaklaşımı partikül faz etkisini ve toprağın bitkiye etkisini de içeren geniş kapsamlı bir yaklaşımdır. Bu yaklaşımda yapraklı bitkilerin gaz fazından etkilenmesinde baskın konjenerin 2,3,7,8 TCDD olduğu öne sürülmüştür. Bu yaklaşımda aynı zamanda denklem (2.9)'daki ürün verimliliği ifadesi yerine hacimsel bir terim kullanılarak çözüm ifadesini daha genel bir şekilde göstermişlerdir. Hacim ifadesi bitki yoğunluk faktörüyle kolayca kütleye (veya verimliliğe) dönüştürülebilir. Bu yaklaşımda F_v aşağıdaki denklemle ifade edilmiştir:

$$F_v = A \cdot g \cdot C_{va} \cdot 86400 \quad (2.10)$$

Burada;

F_v : gaz fazındaki konjenerin birikimi ($\text{pg/m}^2\text{-gün}$)

A : yaprak alan indeksi (m^2 yaprak alanı/ m^2 yer)

g :transfer hızı (m/sn)

C_{va} : gaz fazındaki hava konsantrasyonu (pg/m^3)

86400 : dönüşüm faktörü (saniye/gün)

Trapp ve Matthies (1995) 2,3,7,8 TCDD konjenerinin çayır otlarındaki birikiminin modellenmesinde transfer hızını 0.1 cm/sn olarak belirlemişlerdir. Bu konjener için belirlenen bu değer bitki türüne, çevresel şartlara ve gaz fazındaki bir kimyasalın lipofilikliğine bağlı olarak kullanılabilir. Trapp ve Matthies (1995) lipofilik özelliğin

artışına bağlı olarak bu değerin 0.01 ile 0.5 aralığında değiştiğini belirtmişlerdir. TCDD model örneğinde Yaprak alan indeksi, A, için 5 değeri kullanılmıştır.

Smith ve diğ. (1995) F_v 'yi, gaz fazının havadaki konsantrasyonu, C_{va} (pg/m^3), transfer hızı, V_t (cm/sn) ve bitki yakalama fraksiyonunun (birimsiz) çarpımı olarak hesaplamıştır. Transfer hızı, direnç, transfer ve bitki yüzeyinin toplamının tersi olarak aşağıdaki eşitlikle gösterilmiştir:

$$V_t = \frac{1}{R_a + R_b + R_c} \quad (2.11)$$

Burada;

V_t : Transfer hızı (cm/sn)

R_a : Atmosferik direnç (sn/cm) dikey türbülanslı taşınımın bir fonksiyonu olarak

R_b : Yüzey sınır tabakası direnci (sn/cm) moleküler difüzyonun bir fonksiyonu

R_c : Bitki taç/yaprak direnci (sn/cm) bitkisel yoğunluğunun, gözeneksel alım, yüzey etkisi ve nemliliğin bir fonksiyonu

Smith et al. (1995), nötral atmosferik kararlı koşullar altında TCDD'nin açık alandaki uzun çimenler üzerindeki birikimi için R_a değerini 0.4 sn/cm , R_b değerini 0.38 sn/cm ve R_c değerini 0.5 sn/cm olarak tahmin etmişlerdir. Sonuç olarak transfer hızını 0.78 cm/sn olarak hesaplamışlardır (EPA, 2000a).

2.4.5.2. PCDD/F'lerin Sucul Besin Zincirine Giriş Mekanizmaları

2.4.5.2.1. Havadan karaya karadan suya ve sudan hayvana geçiş hipotezleri

PCDD/F'lerin sucul besin zincirine girişindeki başlıca mekanizma topraktaki atmosferik birikimle biriken materyalin daha sonradan yağmur suyu akışıyla veya erozyonla suya taşınmasıdır. Bunu takiben su altında yaşayan bentik canlılar tarafından sedimentlerden direk alınarak besin zincirine girişi başlar ve suda yaşayan diğer canlıların bu organizmalarla beslenmesiyle ilerler.

PCDD/F'ler su ekosistemlerine direk endüstriyel deşarjlardan, atmosferden su yüzeyinde direk birikmeden dolayı (özellikle büyük göllerde önemlidir), dioksin içeren materyallerin bulunduğu alanlardan yağmur suyu akışı veya erozyonla da girebilir. Bu nedenle herhangi bir su kütlesi için baskın taşınım mekanizması alanın spesifik koşullarına bağlı olacaktır.

Önemli oranda PCDD/F'ler sucul organizmalarda biyolojik olarak birikirler. Su kütlesindeki PCDD/F miktarına göre canlıdaki miktar çok az olmasına rağmen biyoakümüle olan bileşikler sucul besin zincirine girerler ve insan ve vahşi hayatın maruziyetine öncülük ederler. Bunun yanında sudaki hassas balık türleri için de riskin artmasına neden olurlar.

2.4.5.2.2. PCDD/F'lerin biyoakümüasyonu

Balıklar ve omurgasızlar 2,3,7,8 konumlarında klor bulunan PCDD/F türevlerini çok güçlü bir şekilde biyolojik olarak biriktirirler. Su canlıları kirlenmiş sedimentlere maruz kaldığında PCDD/F birikimi gösterirler aynı zamanda suda çözünmüş PCDD/F'leri biyokonsantrasyonla alırlar.

Biyokonsantrasyon:

Suda yaşayan organizmalar için biyokonsantrasyon bir kimyasalın solungaçlar veya diğer vücut dışı yüzeyler vasıtasıyla sudan direk alınarak birikimini ifade etmektedir. Biyokonsantrasyon faktörü (BCF) bir sucul organizmanın dokusundaki kimyasalın sudaki konsantrasyonuna oranını ifade etmektedir ve aşağıdaki denklemle gösterilebilir:

$$BCF = \frac{C_a}{C_w} \quad (2.12)$$

Burada C_a , suda yaşayan canlıdaki kimyasalın konsantrasyonu ve C_w , sudaki kimyasalın konsantrasyonudur.

BCF laboratuvar deneyleriyle ölçülür. PCDD/F gibi yüksek hidrofobik kimyasallarda kararlı hale geçmek çok uzun sürer ve genellikle laboratuvar deneylerinde kullanılan, daha yavaş alım oranına ve atılım için daha uzun yarılanma ömrüne sahip kısmen daha büyük organizmalarda bu süreye erişilemez. Aynı zamanda çok hidrofobik bileşenler için sudaki kimyasal konsantrasyonunun önemli bir fraksiyonu askıda partiküller ve çözünmüş organik madde ile ilgili olabilir ve organizmanın alımında kullanılabilir. Verilen bir tür için BCF'nin genellikle su ortamının karakteristiğinden bağımsız olması beklenir (U.S. EPA, 1993). Hidrofobik bileşikler için organizmaların yağ içeriğinin kimyasalın su ve organizma arasındaki dağılımında baskın olduğu düşünülmektedir. Bu nedenle farklı yağ içeriğine sahip türler için belirtilen tüm BCF'lerin arasındaki değişkenliği azaltmak için BCF'lerin ifade edilmesinde organizmaların yağ içeriğinin temel alınması genellikle daha kullanışlıdır. 2,3,7,8 PCDD/F türevleri için kararlı hallerdeki BCF verileri K_{ow} değerleriyle ilgilidir. Tablo 2.9'da çeşitli araştırmacılar tarafından verilen logBCF değerleri gösterilmiştir.

Biyoakümülyasyon:

Biyoakümülyasyon terimi, Suda yaşayan organizmaların bir kimyasala sudan olduğu kadar sedimentler ve besinler yoluyla maruziyetinden oluşan net birikimi ifade eder. Biyoakümülyasyon faktörü (BAF) canlının ve besinin maruziyeti ve oranın uzunca bir süre değişmediği durumlarda sucul bir canlının dokusundaki kimyasal konsantrasyonunun sudaki konsantrasyonuna oranıdır (U.S. EPA, 1993;1995).

$$BAF = \frac{C_a}{C_w} \quad (2.13)$$

Burada C_a , suda yaşayan canlıdaki kimyasalın konsantrasyonu ve C_w , sudaki kimyasalın konsantrasyonudur.

BAF ve BCF arasındaki en önemli fark maruziyet yolu ve bu maruziyet yoluyla oluşan birikimin seviyesidir. BCF'ler organizmanın sadece sudan kimyasal alımının ölçülmesi için dizayn edilen laboratuvar deneylerinde ölçülebilir. BAF'lar ise kararlı maruziyet koşullarının olduğu varsayılan su ekosistemlerinden elde edilen canlı doku

örneklerindeki ve sudaki kimyasal konsantrasyonunun ölçülmesiyle belirlenir. Bu nedenle BAF'lar sudan direk alımla olduğu kadar besin ve sedimentlerle alımı da içermektedir. Kimyasalın sudaki biçimi (çözünmüş veya toplam) ve normalleştirilmiş yağ değeri ile ilgili olan biyoakümülyasyon BAF'lar için de uygulanabilir.

Tablo 2.9: PCDD/F'ler için balıklardaki Log BCF değerleri (EPA 2000a)

Konjener	Mackay ve diğ. (1992) Çeşitli türlerde ölçülen Log BCF'ler	Govers ve Krop (1996) Lepisteste ölçülen Log BCF'ler	Govers ve Krop (1996) Lepistes için hesaplanan Log BCF'ler
2,3,7,8-TCDD	3.73-5.90	5.24	5.48
1,2,3,7,8-PeCDD		5.27	5.34
1,2,3,4,7,8-HxCDD	3.23-4.00	5.01	5.07
1,2,3,6,7,8-HxCDD		4.94	5.08
1,2,3,7,8,9-HxCDD		4.93	5.18
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	2.71-3.32	4.68	4.79
OCDD	1.90-3.97	4.13	4.39
2,3,7,8-TCDF	3.39-4.82		4.93
1,2,3,7,8-PeCDF			4.84
2,3,4,7,8-PeCDF	3.70	5.14	4.79
1,2,3,4,7,8-HxCDF			4.57
1,2,3,6,7,8-HxCDF		4.95	4.58
1,2,3,7,8,9-HxCDF			4.71
2,3,4,6,7,8-HxCDF			4.59
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF		4.46	4.26
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF			4.32
OCDF	2.77	3.90	3.88

Sudaki PCDD/F'lerin eser seviyelerinin doğru olarak ölçülebilmesi genellikle mümkün olmadığından dolayı bu bileşikler için BAF ölçümlerinin geliştirilmesi uygulanabilir değildir. Bununla birlikte PCDD/F'lerin tanımlanabilir seviyeleri genellikle sedimentlerde ölçülebilir. Canlılardaki ve sedimentlerdeki kimyasal konsantrasyonu arasındaki ilişki biyota-sediment birikim faktörüyle (BSAF) tanımlanır. BSAF oranları yüzey sedimentleri ve biyotada ölçülen kimyasalların konsantrasyonlarından biyoakümülyasyonu direk olarak ölçmek ve tahmin etmek için kullanılabilir. Bunlar aynı zamanda BAF oranlarının tahmin edilmesi için de

kullanılabilir. BSAF oranları alan ölçümlerine ve gıdayla sudan alımı içerdiğinden ve bu durum metabolizmayla büyümeyi etkilediğinden dolayı BAF oranlarının BSAF oranından hesaplanması tüm bu faktörlerin net etkisini içerecektir (EPA, 1993, 1995).

BSAF oranları bir organizmadaki ilgili kimyasalın normalleştirilmiş yağ konsantrasyonunun canlının ortalama maruziyetiyle ilgili yüzey sedimentlerindeki kimyasalın normalleştirilmiş organik karbon konsantrasyonuna oranıyla ölçülebilir. BSAF denklemi aşağıdaki gibi verilir:

$$BSAF = \frac{C_1}{C_s} \quad (2.14)$$

Burada C_1 , kimyasalın sucul biyotadaki normalleştirilmiş yağ konsantrasyonunu, C_s ise yüzey sedimentlerindeki normalleştirilmiş organik karbon konsantrasyonunu ifade etmektedir.

PCDD/F'lerin BSAF oranlarının 2,3,7,8 TCDD için verilen BSAF değerine oranı biyoakümülyasyon eşdeğerlik faktörlerini (BEF) verir. Bu faktörler toksik eşdeğerlik konsantrasyonları olarak PCDD/F'lerin birleştirilmiş toksik potansiyellerinin hesaplanmasında kullanılır (EPA, 2000a).

2.4.6. Çevresel ortamlarda PCDD/F konsantrasyonları

PCDD/F'ler global ekosistemin hemen hemen tüm bölümlerinde eser miktarda belirlenebilen çevresel kirleticilerdir. Toprakta, havada ve sedimentlerdeki dioksin konsantrasyonlarına ilişkin pek çok veri bulunmaktadır. Bitkilerdeki ve hava örneklerindeki PCDD/F konsantrasyonları arasında doğrusal bir korelasyon tanımlanamasa da bitkiler veya inek sütü gibi biyolojik göstergeler potansiyel nokta kaynaklara yakın yerlerdeki ortam havası konsantrasyonlarının tanımlanmasında veya gözlenmesinde başarıyla kullanılmıştır. Kamunun dioksin ve furanlara ilgisinden dolayı çoğu çalışma kirlenmenin aktif olduğu potansiyel sıcak bölgelerin tanımlanmasına yoğunlaşmıştır. Sonuç olarak mevcut verilerin geneli taban

seviyeleri bilgilerinden çok kirlenmiş örnekler ve bunların yüksek konsantrasyon seviyelerini içermektedir.

Çevredeki PCDD/F konsantrasyonları değerlendirilirken ortam havası veya kısa ömürlü bitkiler gibi bazı matrislerin kısa süreli değişimlerden etkilendiği bunun yanında toprak ve sediment gibi diğer matrislerin bu değişimlerden nispeten etkilanmedikleri göz önünde bulundurulmalıdır. Sonuçların yorumlanmasında bunlardan başka diğer faktörler, mevsimler (Örneğin TEQ temelinde havadaki PCDD/F konsantrasyonları yaza göre yaklaşık on kat daha fazladır), maruziyet veya örnekleme süresi, yerleşim yeri (kentsel, kırsal vb.), örnekleme yöntemi (yüksek hacimli örnekleme veya partiküler birikim vb.) ve örnekleme derinliği vb. faktörlerdir (EC,1999).

2.4.6.1. Toprakta PCDD/F konsantrasyonları

Toprak PCDD/F'ler gibi kalıcı ve lipofilik bileşiklerin doğal birikim havuzudur. Bu bileşikler toprakta organik karbona adsorbe olur ve adsorpsiyondan sonra kararlı olarak toprakta kalır. Toprak uzun bir birikim sürecini yansıtan bir matristir başka bir deyişle geçmişten alınan dioksin girişleri kalıcıdır ve PCDD/F'lerin toprakta çok uzun yarılanma sürelerinden dolayı temizlenmeleri oldukça zordur. Toprak çevresel kirleticileri en önemlileri atmosferik depolama, kompost veya arıtma çamuru uygulamaları, döküntüler, kirlenmiş bölgeler civarındaki erozyonlar vb. farklı yollardan alabilir.

Toprak konsantrasyonlarının belirlenmesinde örnekleme derinliği ve şekli önemli rol oynar. Birçok örnekleme programında işlenen tarım toprağında örnekler 30 cm'den, otlaklarda 2-10 cm'den alınır. Orman topraklarının genellikle üst yığın kısmı ve mineral toprağının çeşitli horizonları ayrılır (EC, 1999).

Minnesota'da yarı kırsal bir alan olan Elk nehrinin yakınlarında yapılan bir çalışmada topraktaki geçmiş PCDD seviyeleri ölçülmüştür. Çalışmanın yapıldığı süreçte önemli bir endüstriyel veya ticari bir aktivite olmamıştır. Toprak verileri genellikle düşük PCDD seviyelerini yansıtmıştır. 2,3,7,8 TCDD, toplam TCDD ve

PeCDD tanımlanamamıştır (tanımlama limit aralığı 0.75-2.9 ppt). En yüksek oranda OCDD görülmüştür, OCDD seviyeleri 340 ile 3300 ppt aralığındadır. HpCDD 62-640 ppt seviyelerinde, toplam HxCDD ise 12-99 ppt aralığında belirlenmiştir (ATSDR,1998).

Birmingham (1990) Ontario, Kanada ve bazı orta batı Amerika Eyaletlerinde endüstriyel, kentsel ve kırsal alanlardan aldığı toprak örneklerini analiz etmiştir. Kırsal topraklarda HpCDD ve OCDD türevleri çok az örnekte bulunmasına rağmen PCDD/F konsantrasyonları genellikle tanımlanamamıştır. Kentsel topraklarda ise tetradan oktaya tüm PCDD/F konjener grupları ölçülmüştür. Homolog türevlerde en baskın konjenerler HpCDD ve OCDD olup kırsal topraklardan iki kat fazla belirlenmiştir. Endüstriyel topraklar ise TCDD veya PeCDD içermezken en yüksek HpCDD, OCDD, TCDF, HpCDF ve OCDF konsantrasyonları bu topraklarda elde edilmiştir (ATSDR,1998).

Bakoğlu ve diğerleri (2005) tarafından Kocaeli'nde yapılan bir çalışmada, şehirdeki yerleşim yerleri dikkate alınarak 8 bölgeden toprak örnekleri alınmıştır. Bu toprak örneklerinden dört tanesi tehlikeli atık yakma tesisine 1 km uzaklıktan, 4 tanesi ise 10 km uzaklıktan alınmıştır. Çalışmada analiz edilen toprak örneklerinin toplam PCDD/F konsantrasyonları 0.4-4.27 pg I-TEQ/kg aralığında bulunmuştur. Çalışmada topografik özellikler, meteorolojik koşullar, trafik yoğunluğu, endüstriyel alanlar, toprağın ve yerleşim yerlerinin özelliklerine bağlı olarak PCDD/F seviyelerinin değiştiği görülmüştür. Çalışmada en yüksek PCDD/F konsantrasyonu trafiğin yoğun olduğu bölgeden alınan toprak örneklerinden elde edilmiştir (4.27 pg I-TEQ/kg). Bunun yanında bu bölgeye benzer trafik yoğunluğu olan, ancak düşük karbon içerikli toprak özelliğine sahip olan diğer bir bölgede alınan örneklerde daha düşük PCDD/F seviyeleri elde edilmiştir. Çalışmada ayrıca yüzey topraklarından alınan örneklerin PCDD/F konsantrasyonlarının dipten alınanlara oranla oldukça fazla olduğuna dikkat çekilmiştir. Alınan tüm toprak örneklerinde en baskın konjener OCDD olarak belirlenmiştir. Ancak trafiğin yoğun olduğu ve toplamda en yüksek PCDD/F konsantrasyonunun elde edildiği bölgeden alınan topraklarda baskın konjener OCDF olarak belirlenmiştir.

Toprakta PCDD/F konsantrasyonlarına ilişkin Avrupa Birliği ülkelerinde de yapılan çalışmalarda birçok veri elde edilmiştir. Tablo 2.10’da görüldüğü gibi kirlenmiş bölgelerde 100,000 ng I-TEQ/kg’a yakın PCDD/F konsantrasyonları ölçülmüştür. En yüksek konsantrasyonlar Finlandiya’da tahta koruyucularıyla kirlenmiş bir bölgede ve hurda araba ile elektrik malzemeleri yakılan yerlere yakın bölgelerde ölçülmüştür.

Tablo 2.10: Avrupa Birliği ülkelerinden alınan topraklarda PCDD/F konsantrasyonlarının özeti (ng TEQ/kg kuru madde) (Fiedler, 2003).

Ülke	Herhangi bir tür toprak	Orman	Otlak	Ekilebilir arazi	Kırsal bölge	Kirlenmiş bölge
Avusturya		0.01-64	1.6-14			332
Belçika	2.7-8.9				2.1-2.7	
Finlandiya						85000
Almanya	0.1-42	10-30	0.004-30	0.03-25	1	30000
Yunanistan	2-45					1144
İrlanda	0.15-8.6	4.8	0.8-13			
İtalya	0.057-0.12		0.1-43			
Lüksemburg	1.8-20	6.0			1.4	
Hollanda	2-55				2.2-17	98000
İspanya	0.63-8.4				0.1-8.4	
İsveç					0.11	11446
İngiltere	0.78-87				0.78-20	1585

EPA (2000b)’de kentsel ve kırsal bölge topraklarında geçmiş kaynaklı TEQ değerleri sırasıyla 13.4 ve 4.1 ng I-TEQ/kg toprak olarak belirlenmiştir.

Özet olarak topraktaki PCDD/F konsantrasyonları kırsal alanlara göre kentsel alanlarda daha yüksektir. Endüstriyel bölgelerdeki topraklarda PCDD/F konsantrasyonları yüzlerce, binlerce ppt seviyesinde değişmekle birlikte en yüksek konsantrasyonlar bu bölgelerde elde edilmiştir. Genellikle klorinasyonun artışıyla konsantrasyonlar artmıştır. HpCDD ve OCDD konjenerleri diğer konjenerlere göre toprakta en yüksek konsantrasyonlarda bulunmuştur.

2.4.6.2. Sedimentlerde PCDD/F konsantrasyonları

Sedimentler PCDD/F’ler için en son depolanma alanlarıdır. Topraklarda olduğu gibi sedimentler lipofilik maddeler için birikim matrisidir ve atmosferik depolama, endüstriyel ve evsel atıklar, yağmur suyu, döküntüler vb. farklı yollar aracılığıyla kirleticileri alır.

New York’da “Green Lake” den alınan oldukça fazla tabakalanmış sedimentlerde atmosferik depolanmayla bağlantılı olan PCDD konsantrasyonları elde edilmiştir. Göl sedimentlerinde 1860-1865 yıllarında toplam PCDD konsantrasyonları 7 ppt olarak tanımlanabilmiştir. Tüm PCDD’lerin yaklaşık %98’i OCDD olarak belirlenmiştir. 1923’ten sonra sediment profilindeki dioksin konsantrasyonları güçlü bir artış göstermiş ve 1984’e kadar artmaya devam etmiştir, ve son olarak o yıllarda maksimum konsantrasyon 900 ppt’den büyük olarak analiz edilmiştir. Bu toplam konsantrasyonun % 75’ini OCDD’nin oluşturduğu kaydedilmiştir (ATSDR, 1998).

Başka bir çalışmada Saginaw nehri ve körfezinden ve güney Huron Gölü’nden alınan yüzey sediment örneklerinde en kontrollü bölgelerde dahil olmak üzere hepsinde PCDD görülmüştür. Kentsel alanlara yakın yerlerde toplanan sedimentlerde en yüksek, göl ortalarında açıktan alınan sedimentlerde ise en düşük konsantrasyonlar elde edilmiştir. Bu durum bu örneklerdeki PCDD’lerin çoğunun antropojenik kaynaklı olduğunu işaret etmektedir. Kontrol bölgelerinde bulunan PCDD’lerin kaynağı muhtemelen sadece atmosferik olmasına rağmen kentsel alanlara yakın yerlerde bulunan PCDD’lerin kaynağı atmosferik depolamayla olduğu kadar nokta kaynaklı endüstriyel girişlerle de ilgili olabilirler. 1940’dan önceki eski sedimentlerde PCDD bulunamamıştır. Bu nedenle araştırmacılar çevredeki dioksin birikiminin yakın zamanlardaki bir olay olduğu ve endüstriyel aktivitelerle ilgili olduğunu ileri sürmüşlerdir. Büyük göllerden alınan yüzey sedimentlerinin her yerinde PCDD görülmüştür. En baskın konjener olarak OCDD belirlenmiştir (560-4800 ppt/kuru ağırlık). Sedimentler aynı zamanda oldukça yüksek konsantrasyonlarda HpCDD de içermektedir. Daha az klorlu konjenerler de sediment örneklerinde görülmüştür (ATSDR, 1998).

Avrupa Birliği Ülkelerinden alınan sedimentlerde ölçülen PCDD/F konsantrasyonları Tablo 2.11’de özetlenmiştir. Normal bölgelerde konsantrasyon aralığı çok küçük seviyede 1 ng TEQ/kg kuru madde ile 50 ng TEQ/kg kuru madde arasında değişmektedir. Bununla birlikte çoğu ülkelerde konsantrasyonları 1000 ng TEQ/kg kuru madde ile 80000 ng TEQ/kg kuru madde’yi aşan sıcak bölgeler tanımlanmıştır. En yüksek konsantrasyon Finlandiya’da Ahşap koruyucu madde üretilen bölgenin aşağı akımından alınan sediment örneklerinden elde edilmiştir.

Tablo 2.11: Avrupa Birliği Ülkelerinden alınan sedimentlerde PCDD/F konsantrasyonlarının özeti (ng TEQ/kg kuru madde) (Fiedler, 2003)

Bölge	Finlandiya	Almanya	İtalya	Lüksemburg	Hollanda	İspanya	İsveç	İngiltere
Geçmiş birikim	0.7-100	1.2-19	0.07-10		1-10		0.8-207	
Kentsel		12-73	0.5-23	2.4-16		0.2-57		2-123
Kirlenmiş	80000	>1500	570		4000		1692	7410

Britanya kolombiyasından alınan sedimentlerdeki PCDD/F seviyeleri beklenen kaynaklara yakın alıcı çevrelerdeki bölgelerden (ikincil alanlar) toplanan örneklerde, kirlenmenin beklenmediği bölgelerden (geçmiş birikim alanları) toplananlara kıyasla daha yüksek bulunmuştur (Tablo2.12). Bu gözlemler Britanya Kolombiyası Çevre Bakanlığı tarafından 1990-1991 ve 1991-1992 yılları boyunca yürütülen çalışmalar temelinde elde edilmiştir. Geçmiş birikim örneklerinde 2,3,7,8 TCDD belirlenememiştir ve ortalama TCDF konsantrasyonu 1.4 ppt olarak bulunmuştur. Ortalama I-TEQ seviyeleri ikincil alanlarda (tüm kaynaklar) 32.5 ppt ve geçmiş birikim alanlarında 3.9 olarak tanımlanmıştır.

Tablo 2.12: Britanya Kolombiyası sedimentlerinde PCDD/F seviyeleri (EPA, 2000a)

Örnek kategorisi	Dioksin ve furan konsantrasyonu (pg/g kuru ağırlık)		I-TEQ s (pg/g) (tanımlanamayan konjenerler 0 olarak kabul edilmiştir)	
	Aralık	Ortalama	Aralık	Ortalama
Geçmiş Birikim Sedimenti • 2,3,7,8-TCDD • 2,3,7,8-TCDF	ND ND - 17.0	ND 1.4	0.0 - 24.4	3.9
İkincil Sedimentler (tüm kaynaklar) • 2,3,7,8-TCDD • 2,3,7,8-TCDF	ND - 2.7 ND - 33.0	0.2 3.5	0.0 - 172.0	32.5
İkincil Sediment (kimyasal kaynaklı) • 2,3,7,8-TCDD • 2,3,7,8-TCDF	ND - 2.7 ND - 33.0	0.2 3.8	0.0 - 172.0	42.1
İkincil Sediment (yanma kaynaklı) • 2,3,7,8-TCDD • 2,3,7,8-TCDF	ND - 1.1 ND - 12.0	0.2 3.0	0.0 - 63.6	13.2

ND: Tanımlanamayan konjenerler

Schechter et al. (1989) Vietnam’da üç nehirden sediment örnekleri toplamış ve bu örneklerde PCDD/F kalıntılarını analiz etmiştir. Bu nehirlerden Red Nehri endüstrileşmemiş kuzey bölgesinde, Saigon Nehri endüstrileşmiş güney bölgesinde ve Dong Nai Nehri ise TCDD ile kirlenmiş bir herbisit olan “Agent Orange” serpilmiş bir alanda bulunmaktadır. Bu analizlerin sonuçları Tablo 2.13’de

verilmiştir. Toplam PCDD/F'lerin ortalama konsantrasyonları Red Nehrinde 240 pg/g kuru ağırlık, Saigon Nehri'nde 6,800 pg/g kuru ağırlık ve Dong Nai Nehri'nde 1,200 pg/g kuru ağırlık olarak bulunmuştur. Çalışmada Vietnam nehirlerinin sedimentlerindeki toplam PCDD/F konsantrasyonlarının Avrupa ve Amerika'daki konsantrasyonlarla benzer olduğu ileri sürülmüştür (EPA, 2000a)

Tablo 2.13: Vietnam Nehirleri ile Avrupa ve Amerika'daki bazı göllerden alınan sedimentlerde toplam ortalama PCDD/F konsantrasyonları (pg/g) (EPA, 2000a)

Vietnam Nehir Sedimentleri		Göl Sedimentleri	
Bölge	Konsantrasyon	Bölge	Konsantrasyon
Saigon Nehri	6,800	Huron Gölü	1,240
Dong Nai Nehri	1,200	Michigan Gölü	1,600
Red Nehri	240	Erie Gölü	2,150
		Ontario Gölü	11,000
		Siskiwit Gölü	730
		Zurich Gölü	1,500
		Balderg Gölü	1,500
		Lugano Gölü	2,000

Japonya Matsuyama'da Nisan 1995 ile Aralık 1997 arasında kıyı bölgesinden, nehir ve göletten sediment örnekleri toplanmıştır. Kuru ağırlık olarak toplam PCDD/F konsantrasyonu kıyı bölgesinde 2.0 ile 16 ng/g (n=3) aralığında değişmekte olup ortalama 8.1 ng/g, nehirde 0.95 ile 4.3 ng/g (n=22) aralığında olup ortalama 2.0 ng/g ve gölette 0.77 ile 3.1 ng/g (n=3) aralığında olup ortalama 2.3 ng/g olarak belirlenmiştir. PCDF homolog kompozisyonları tüm örneklerde değişirken tüm sedimentlerde toplam PCDD seviyesine en çok katkı OCDD ve TCDD konjenerlerinden olmuştur (Seike ve diğ., 1998). Japonya'da yapılan başka bir çalışmada haziran-temmuz 1993 tarihleri arasında endüstriyel ve evsel atıksularla kirlenen Tama Nehri'nin üst, orta ve alt akış alanlarında toplam sekiz bölgeden sediment örnekleri toplanmıştır. Bu örneklerde toplam PCDD/F konsantrasyonları kuru ağırlık olarak 27.0 ile 231.6 pg/g aralığında değişmiş ve ortalama 1.2 pg/g olarak bulunmuştur (Onodera ve diğ.,1998).

US-EPA tarafından Amerika'da 11 tane göl ve havzadan alınan sedimentler üzerine bir çalışma yürütülmüştür. Göller Amerika'nın çeşitli coğrafi bölgelerinde

bulunmaktadır ve geçmiş kaynaklı birikimi göstermek için seçilmiştir. Yapılan analizler sonucunda PCDD/F konsantrasyonları ortalama 5.3 ng I-TEQ/kg olarak bulunmuş olup 0.11 ile 15.6 3 ng I-TEQ/kg aralığında elde edilmiştir (Tablo 2.14). En düşük konsantrasyonlar Kuzey Kutbu'nda Alaska'da bulunan bir arktik göl olan Chandler Gölü'nde, en yüksek konsantrasyonlar ise New York'da bulunan Canandaigua Gölü ve kuzey Carolina'da bulunan Santeetlah havzasında elde edilmiştir (Clevery ve diğ., 1996).

Tablo 2.14: 11 Amerikan Göllerinden alınan sedimentlerin en son tabakalarındaki PCDD/F konsantrasyonları (Clevery ve diğ., 1996).

Göl	Konsantrasyon (ng I-TEQ/kg d.m.)	Tarih aralığı
Chandler Gölü, AK	0.11	1956–1993
Canandaigua Gölü, NY	15.0	1981–1991
Skaneateles Gölü, NY	10.1	1984–1991
Great Sacanaga Reservoir, NY	6.4	1974–1983
Santeetlah Havzası, NC	15.6	1974–1983
Blue Ridge Havzası, GA	5.6	1973–1983
Deer Creek Havzası, UT	1.2	1973–1982
Echo Gölü, UT	0.82	1973–1982
Panguitch Gölü, UT	0.91	1976–1985
Ozette Gölü, WA	1.2	1977–1985
Beaver Gölü, WA	0.98	1974–1985
<i>Ortalama</i>	5.3	

Sonuç olarak sedimentlerdeki PCDD/F profilleri genellikle kaynağın veya kaynakların kirliliğini yansıtmaktadır. HxCDD, HpCDD ve OCDD'lerin sedimentlerdeki yüksek konsantrasyonları endüstriyel prosesler ve deşarjlar veya kentsel akışlar yoluyla oluşan antropojenik girişlerin sonucunda olmaktadır ve genellikle klorinasyon arttıkça konsantrasyonlar artmakta fakat kaynaktan uzaklaştıkça azalmaktadır (ATSDR, 1998).

2.4.6.3. Havada PCDD/F konsantrasyonları

Günümüzde PCDD/F'ler her yerde tespit edilebilmektedir ve hemen hemen hiç dioksin kaynağı bulunmayan kuzey kutbunda bile ölçülmüştür. Güney ve kuzey kutbundaki PCDD/F'ler gibi kirleticilerin daha düşük enlemlerdeki ılıman bölgelerden kaynaklandığı açıktır. Yanma kaynaklarından gelen çoğu PCDD/F

emisyonlarının atmosfere girişi ılıman iklim kuşaklarında meydana gelmektedir. Atmosfere salınan bu PCDD/F'ler daha sonra uzun menzilli taşınım ile kuzey kutbuna kadar ulaşır, sıcaklığın düştüğü soğuk bölgelerde yoğunlaşır. Bu “grasshopper (çekirge) etkisi” olarak da adlandırılan, yeniden buharlaşma ve yoğunlaşma değişimi prosesi kirleticileri birkaç gün içerisinde çok uzaklara taşır. Bu nedenle hava PCDD/F'ler için önemli bir taşınım ortamıdır. Havada PCDD/F'lerin tanımlanması için üç temel yaklaşım vardır: gaz fazındaki ve partiküllere tutunan PCDD/F'leri toplayan yüksek hacimli örnekleyiciler, kuru ve ıslak birikimi toplayan Bergerhoff veya benzeri örnekleyiciler, lahana, ladin yaprakları veya çimenler gibi özellikle gaz fazındaki PCDD/F'leri absorblayan biyo-göstergelerdir (Fiedler, 2003).

Batı Almanya'da bir anaokulunun sınıflarında kullanılan ahşap koruyuculardan salınımları değerlendirmek amacıyla iç ortamda dioksinler ölçülmüştür. Ölçülen toplam PCDD/F aralığı iç ortamda 1.46 ile 4.27 pg/m³ iken dış ortamda 0.61-78.97 pg/m³ arasında değişmiştir. Ölçülen PCDD/F türevleri içerisinde en yüksek konsantrasyonlar 2,3,7,8 konumunda klor bulunan türevlerde elde edilmiş olup en yüksek konsantrasyon OCDD'de 131.5 pg/m³ olarak bulunmuştur.

Binghamton/New York'da yapılan başka bir çalışmada, PCB ve tri,tetra klorobenzen içeren bir elektrik transformatörü yangınından iki yıl sonra bir ofiste iç ortam havasında 2,3,7,8 TCDD konsantrasyonları 0.23-0.47 pg/m³ aralığında ölçülmüştür.

Reed ve diğ. (1990) tarafından Minnesota'da Elk nehri etrafında yarı kırsal bir alanda ortam havasında geçmiş PCDD seviyeleri ölçülmüştür. Çalışma anında bölgede önemli bir endüstriyel veya ticari aktivite olmamıştır. Ortam havası örnekleri yaz ve kış aylarında toplanmıştır. Yazın alınan hiçbir örnekte 2,3,7,8-TCDD'ye rastlanmamıştır (tanımlama limitleri 0.005-0.065 pg/m³). Kış örneklerinde 2,3,7,8 TCDD konsantrasyonu 0.015 ve 0.019 pg/m³ olarak tespit edilmiştir. Kış aylarındaki PCDD konsantrasyonları yaz aylarındakine göre daha fazla bulunmuştur. Araştırmacılar bunu kış aylarında yanma kaynaklarının artması sonucunda olduğunu ileri sürmüşlerdir (ATSDR, 1998).

PCDD karışımı atık yakma tesisleri, enerji tesisleri, ahşap pişirme, ev ısıtma sistemleri ve petrol rafineri işletmelerini içeren yanma kaynaklarının emisyonlarında

bulunmuştur. PCDD’ler bacadan ve uçucu küllerden alınan emisyon örneklerinde; atık yakma tesislerinde 8 ppb (OCDD)-390 ppb (HxCDD, TCDD 10 ppb olarak bulunmuştur), PCP ile işlenmiş ahşabın açık havada pişirilmesinde 2 ppb (TCDD) – 187 ppb (OCDD), kömür yakan enerji tesisinde 1 ppb (TCDD) - 6 ppb (PeCDD ve HxCDD), hidroelektrik enerji tesisinde 0.5 ppb (OCDD) - 5.2 ppb (TCDD) ve petrol rafinerisinde 0.8 (OCDD) – 3.4 ng/m³ (PeCDD) aralıklarında bulunmuştur (ATSDR, 1998).

Avrupa Birliği ülkelerinden alınan hava örneklerinde PCDD/F konsantrasyonları Tablo 2.15’de verilmiştir. Tabloda PCDD/F konsantrasyonlarının ortam havasında bir ile birkaç yüz fg I-TEQ/m³ aralığında ve depolanmış halde benzer aralıkta olup 1 pg TEQ/m² seviyesinde olduğu görülmektedir. En yüksek konsantrasyon endüstriyel atık yakma tesislerine yakın yerde elde edilmiştir.

Tablo 2.15: Avrupa Birliği Ülkelerinden alınan hava örneklerinde PCDD/F konsantrasyonlarının özeti (EC,1999)

Ülke	Ortam Havası (fg TEQ/m ³)			Depolanma (pg TEQ/m ²)		
	Sınıflandırılmamış	Kentsel	Kırsal	Kentsel	Kırsal	Kirlenmiş
Avusturya	1.3-587	-	-	-	-	-
Belçika	-	86-129	70-125	0.9-12	0.7-3.1	-
Almanya	1-705	-	-	0.5-464	-	-
İtalya	85	47-277	-	-	-	-
Lüksemburg	-	54-77	30-64	-	-	-
Hollanda	4-99	-	9-63	-	-	6-140
İsveç	-	0.2-54	-	-	-	-
İngiltere	-	17-103	6-12	0.4-312	0-517	14800

Slovakyanın kentsel, endüstriyel, kırsal ve tarım alanlarını içeren 15 bölgesinde, Ekim 1996 ve Ağustos 1997 arasında toplanan toplam 113 hava örneğinde PCCD/F’ler analiz edilmiştir. Bu bölgelerdeki ortalama konsantrasyon aralığı kentsel/endüstriyel alanda 0.05-0.13 pg/m³ (ortalama 0.1 pg/m³), tarım alanında 0.07 pg/m³ ve kırsal alandaki geçmiş birikimi 0.04 pg/m³ olarak bulunmuştur. Ana yanma kaynaklarının olduğu yerlerde yaza göre kışın daha yüksek ortam değerleri elde edilmiştir. Stenhouse ve diğ. (1998) endüstriyel prosesler ve trafiğin kirlenmeye önemli katkıları olduğu durumlarda mevsimsel değişimlerin ihmal edilebileceğini ileri sürmüşlerdir (EPA 2000a)

Elde edilen bu konsantrasyonlar, Lugar (1993) tarafından yaklaşık 1100 kişilik bir nüfusa sahip Antartika’da McMurdo istasyonu civarında ölçülen geçmiş hava

değerleriyle karşılaştırıldığında sonucun oldukça ilgi çekici olduğu görülmüştür. Çalışmada istasyonun rüzgar yönünde bulunan kısmından, rüzgara ters yönde bulunan kısmından, merkezinden ve kontrol amacıyla istasyonun 30 km uzağında bulunan ve hiç kimsenin yaşamadığı bir yerden olmak üzere dört bölgeden örnekler alınmıştır. PCDD/F'ler istasyonun rüzgara ters yönde bulunan kısmında hiç görülmemiştir. Kontrol bölgesinde ise çok az PCDD/F tanımlanmıştır. PCDD/F'ler sadece rüzgar yönündeki kısımda alınan örneklerde tek tük (beş örnekten üçünde bazı konjenerler görülmüştür) ve istasyon merkezinde toplanan örneklerin beşinde görülmüştür (ortalama 0.0153 I-TEQ pg/m³). Benzer sonuçlar çalışmanın devamında yaz aylarında alınan örneklerde de elde edilmiştir. Rüzgara ters yönden ve kontrol bölgesinden alınan örneklerde PCDD/F'lere rastlanmazken, rüzgar yönündeki kısımdan alınan örneklerde çok az konjener tanımlanabilmiştir. En yüksek konsantrasyonlar bu bölgeden elde edilmiş ve ortalama PCDD seviyesi 0.12-1.8 pg/m³, PCDF seviyesi ise 0.02-2.77 pg/m³ aralığında bulunmuştur. En sık rastlanan konjenerler okta ve hepta klorlu dioksinler olmuştur (EPA, 2000a).

Birçok ülkede ortam havası konsantrasyonlarının gözlenmesi için biyo-göstergelerden yararlanılır. Biyo-göstergelerin kullanılması hem uzun süreli kaynaklarda rutin programlar hem de potansiyel nokta kaynaklar civarındaki muhtemel sıcak bölgelerin tanımlanmasında faydalı bulunmuştur. Lahana Lüksemburg'da çelik üretim fabrikası civarında başarılı bir şekilde kullanılmıştır. Bu bitkideki ortalama konsantrasyon 10 ng I-TEQ/kg kuru ağırlık olarak tanımlanmıştır. Almanya'da ise yanma kaynaklarına yakın yerlerdeki lahana örneklerinde ortalama 12.6 ng I-TEQ/kg kuru ağırlık olarak tanımlanmıştır. Avusturya'da biyo-gösterge olarak ladin yapraklarından (iğneleri) yararlanılmıştır, geçmiş konsantrasyonlar 0.3 ile 1.9 ng I-TEQ/kg kuru ağırlık gibi çok dar bir aralıkta bulunmuştur. Genelde esas konsantrasyonlar kırsal alanda 0.5 ng I-TEQ/kg kuru ağırlık ve kentsel alanda 1 ile 1.7 ng I-TEQ/kg kuru ağırlık civarında olduğu belirtilmiştir. Almanya'da Bavaria ve Hesse'de yapılan çalışmalarda çam yapraklarında PCDD/F konsantrasyonları ortalama 0.53-1.64 pg I-TEQ/kg kuru ağırlık olarak kaydedilmiştir. Bununla birlikte Brixlegg bakır geri kazanım tesisine yakın yerlerde 51 ve 86 ng I-TEQ/kg kuru ağırlık olarak tanımlanmıştır (EC,1999).

Özet olarak, dioksinlerin en yüksek konsantrasyonları kentsel ve endüstriyel alanlara yakın yerlerde elde edilmiştir. Bununla birlikte hava örneklerinde en baskın konjenerin OCDD olduğu, HpCDD ve 2,3,7,8 TCDD'nin de önemli konjenerler oldukları görülmektedir. Kırsal alanlarda PCDD/F konsantrasyonları oldukça düşük seviyelerde elde edilmiş veya hiç tanımlanamamıştır. Kentsel ve yarı kentsel alanlarda dioksin konsantrasyonları ısınma amaçlı fosil yakıtların kullanıldığı kış aylarında dioksin konsantrasyonları daha yüksek olabilmektedir.

2.4.6.4. Sulardaki PCDD/F konsantrasyonları

Dioksinler lipofilik karakterde olması nedeniyle suda çözünmezler, bu nedenle sulardaki konsantrasyonları oldukça düşüktür. PCDD/F'lerin bu hidrofobik karakterinden ötürü bu bileşikler suda daha çok partiküllere adsorbe olurlar. Konvansiyonel atıksu arıtma sistemlerinde partiküllerle birlikte PCDD/F'lerin sudan yüksek oranda giderildiği düşünülmektedir.

Tashiro ve diğ. (1989) tarafından 8 ay boyunca kırsal bir bölge olan Dorset/Ontario'da alınan yağmur suyu örneklerinde dioksinler analiz edilmiştir. TCDD hiçbir örnekte bulunamamıştır. 3 örnekte OCDD 60-1200 ppq aralığında elde edilmiştir. Düşük konsantrasyonlarda HpCDD (70 ppq) elde edilmiştir.

EPA'nın birikim ve geri karışma modelinin (EPA STORET) 1980-1982 yılları için yapılan bir analiz veri tabanı, istatistiksel kriterler kullanılarak 2,3,7,8 TCDD konjenerinin tanımlanabileceğini göstermiştir. Ancak örnekleme bölgelerinden toplanan yüzeysel su örneklerindeki konsantrasyonlar miktar olarak oldukça düşük elde edilmiştir. STORET'deki örnekleme bölgeleri hem ortam hem de deşarj alanlarıdır. Ortam örnekleri akarsuları, gölleri, lagünleri, kuyuları, su haznelerini, kanalları, haliçleri ve okyanusları içermektedir. Deşarj alanları olarak evsel veya endüstriyel giriş veya çıkışlar ifade edilmiştir (ATSDR, 1998).

Ambalaj ağartma veya sülfite ağartma proseslerinin kullanıldığı Ontario'da bulunan çeşitli kağıt fabrikalarından alınan arıtılmış deşarj atıksularında PCDD'ler analiz edilmiştir. 2,3,7,8 TCDD hiçbir örnekte tanımlanamamıştır. Çok az örnekte TCDD

izomeri bulunmuştur (0.06-0.12 ppt). PeCDD bir örnekte (0.07 ppt) OCDD ise 4 örnekte (0.05-0.79 ppt) tanımlanmıştır. İki fabrikanın son çıkışlarından askıda partiküller alınmıştır, 2,3,7,8 TCDD ve OCDD sırasıyla, 200-660 ppt ve 180-210 ppt olarak bulunmuştur.

1983 yılında Jobb ve diğ. (1990) Ontario, Kanada’da kimyasal ve kağıt üretim fabrikalarına yakın yerlerden temin edilenler de olmak üzere 49 içme suyu örneğinde bir çalışma yürütmüşlerdir. Ham örneklerde OCDD 36-37 adet örnekte 9-175 ppq seviyesinde elde edilmiştir (33 belirgin örnek). Arıtılmış örneklerin 4 ‘ünde ise OCDD 19-46 ppq seviyelerinde bulunmuştur. Bu düşük konsantrasyonlar daha çok St. Clair/Detroit nehir sisteminde endüstriyel akışın aşağı akışından sağlanan sularda bulunmuştur. 2,3,7,8 TCDD’ye hiçbir örnekte rastlanılmamıştır. Elde edilen bu sonuçlara 37 adet PCDD/F’lerin belirgin olarak tanımlandığı örneklerden sadece 4’ü arıtılmış su iken, 33’ü ham sularıdır.

Pereira ve diğ. (1985) tarafından Ocak 1984’de terk edilmiş ahşap işleme tesisinin yakınlarındaki yeraltı suları 6.1-30.5 m aralığındaki derinliklerde yapılmış olan gözlem kuyularından örneklenmiş ve örneklerde PCDD analizleri yapılmıştır. 6.1 m derinliğindeki kuyulardan alınan yer altı suyu örneklerinde HxCDD, HpCDD ve OCDD konsantrasyonları sırasıyla 61 ppt, 1500 ppt ve 3900 ppt olarak bulunmuştur. Araştırmacılar en yüksek konsantrasyonların 6.1 m derinliğindeki kuyulardan elde edildiğini ve bunun nedeninin örnekten ayrılması zor olan mikroemülsiyon halindeki yağın olduğunu ileri sürmüşlerdir. Daha derin kuyulardan toplanan yeraltı suyu örneklerinde HxCDD, HpCDD ve OCDD konsantrasyonları sırasıyla, 0 ile 21ppt, 34 ppt ve 539 ppt aralığında bulunmuştur (ATSDR, 1998).

PCDF’ler bu bileşikleri içeren kimyasalların üretimi sırasında oluşan atıksuların deşarj edilmesi sonucunda yüzeysel sulara karışırlar. Örneğin magnezyum ve saf nikel üretiminde oluşan atıksular ile yapılan çalışmalarda, bu suların bazı PCDF türevlerini içerdiği görülmüştür. PCDF’lerle kirlenmiş kimyasal imalat atıklarının gelişi güzel depolanması sonucunda depolama alanlarından yer altı suyuna sızma olabilmektedir. Washington’da Butte, Montana ve Kent bölgelerinde PCDF ile kirlenmiş toprak alanları bulunmuştur (ATSDR,1994).

PCDF'lerin yüzeysel sulardaki diğer önemli kaynağı, ambalaj ağartma proseslerini kullanan kağıt fabrikalarının deşarjlarıdır. Amerika'da beş adet kağıt fabrikası atıksularından alınan örneklerde 2,3,7,8 TeCDF içeriği 0.007 ile 2.2 ppt aralığında ve ortalama 0.54 ppt olarak bulunmuştur. Ancak arıtma çamurlarında bu bileşenin ortalama konsantrasyonu 0.37 ppb olarak bulunmuştur.

2.4.6.5. Gıdalarda PCDD/F konsantrasyonları

İnsanların PCDD/F'lere maruziyetinde beslenme ile alım ana kaynaktır. Çoğu çalışmada PCDD/F'lere günlük ortalama maruziyetin %90'ından fazlasının gıdalardan kaynaklandığı ortaya konmuştur. Süt ve süt ürünleri, balık ve et gibi yağlı gıdalardaki PCDD/F'lerin beslenme yoluyla maruziyette ana kaynak olduğu belirtilmiştir.

Amerika verileri:

FDA tarafından toplam beslenme programı kapsamında 1979 ve 1984 yılları arasında toplanan market sepeti örneklerinde yüksek klorlu dioksinlerle (HxCDD, HpCDD ve OCDD) ilgili olarak sınırlı sayıda analizler yapılmıştır. 0.05 µg/g'dan fazla fensiklidin (PCP) artıklarını içeren gıda örneklerinde 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD ve OCDD analiz edilmiştir. Ek olarak PCP analizlerinin sonuçlarından bağımsız olarak, market sepetlerinin incelenmesi sonucunda seçilen sığır, tavuk, yumurta ve domuz örneklerinde PCDD konjenerleri analiz edilmiştir. HxCDD hiçbir örnekte elde edilmemiştir. Bunun yanında tanımlama limitleri oldukça yüksektir. HpCDD ve OCDD konjenerleri, sığır ciğeri, domuz pirzolası, tavuk ve domuz pastırmasında genellikle 300 pg/g'dan daha düşük bulunmuştur. Baz sığır ciğerlerinin çok fazla OCDD (614-3830 pg/g) ve HpCDD (428 pg/g) içerdiği görülmüştür. HxCDD, HpCDD ve OCDD süt, sığır ve deniz ürünlerinde belirlenememiştir ancak tanımlama limitleri oldukça yüksektir (10-40 pg/g) Amerika'nın çeşitli bölgelerinden toplanan 17 yumurta örneğinin hiç birinde PCDD bulunmamıştır. OCDD 18 domuz örneğinden ikisinde ve 16 tavuk örneğinden 2'sinde tanımlanmıştır. PCP kalıntıları içeren bir tavuk örneğinde 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD (28 pg/g) ve OCDD (252 pg/g) konsantrasyonları tanımlanmıştır. Houston, Texas, Mena, Arkansas'dan toplanana PCP kalıntıları içeren tavuk örneklerinde 1,2,3,4,6,7,8 HpCDD konsantrasyonu 21-

588 pg/g aralığında ve OCDD ise 80-1610 pg/g aralığında bulunmuştur. Bu konsantrasyonlar bölgedeki yerel PCP kirliliği problemiyle ilişkilendirilmiştir. Süt örneklerinde hiçbir PCDD konjeneri tanımlanmamıştır. Amerika’da toplanan sığır ciğeri, domuz pirzolası, tavuk, sığır kıyması ve yumurta örneklerinin HpCDD konsantrasyonları 2.2-9.6 pg/g ve OCDD konsantrasyonları 6.3-47.6 pg/g aralığında bulunmuştur. Yumurtalar en düşük seviyede HpCDD ve OCDD içerirken, sığır ciğerlerinde en yüksek seviyeler elde edilmiştir (ATSDR, 1998).

Kanada’da Ontario eyaletinde yerel olarak yetiştirilen veya Amerika ve Yeni Zellanda’dan ihraç edilen çeşitli gıdalarda PCDD/F konsantrasyonları belirlenmiştir. Gıdalardaki OCDD konsantrasyonu 3-210 ppt aralığında değişmiştir. OCDD konsantrasyonları Amerikan yumurtalarında (8 ppt), Amerikan sığırında (24 ppt), Kanada hamburgerinde (3 ppt) ve Kanada tavuk örneklerinde (210 ppt) belirlenmiştir. Tavuklarda ayrıca 15 ppt HpCDD bulunmuş ancak diğer konjenerlerin hiç biri tanımlanmamıştır. Meyve ve sebzelerde genellikle PCDD/F kalıntılarına rastlanmamıştır (tanımlama limiti 1 ppt). Amerikan patatesi, elması, şeftalisi ve buğdayda OCDD konsantrasyonları 0.6-8 ppt aralığında bulunmuştur. Hiçbir gıda grubunda 2,3,7,8 TCDD’ye rastlanılmamıştır.

EPA ve Amerika Tarım departmanı tarafından sığır yağı, domuz yağı, kümes hayvanları yağları ve Amerikan sütlerindeki PCDD/F konsantrasyonlarıyla ilgili çalışmalarda elde edilen veriler toparlanarak istatistiksel bir düzenleme yapılmıştır. Elde edilen konjenerlere özgü sonuçlara göre 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD ve OCDD konjenerleri tüm gıda örneklerinde en yüksek konsantrasyonlarda bulunmuştur. 2,3,7,8-TCDD’nin en yüksek konsantrasyonu tavuklarda ve genç hindilerde belirlenmiştir (0.24 ppt). Daha düşük konsantrasyonlar sığırda (0.05 ppt), domuzda (0.1 ppt), genç tavuklarda (0.16) ve sütte (0.07 ppt) elde edilmiştir. Toplam PCDD/F konsantrasyonu domuz yağında (75.65 ppt) ve sütte (15.43 ppt) görülürken, analiz edilen tüm diğer gıda ürünlerinde 5.68 ile 14.09 ppt aralığında değişmiştir. Toplam PCDD/F’lerin en yüksek TEQ değerleri ise domuz yağında (1.30 ppt), genç hindilerde (0.93 ppt), ve sığır yağında (0.89 ppt) elde edilirken daha düşük konsantrasyonlar, genç tavuklar ve sütlerde 0.40-0.82 ppt aralığında değişmiştir (ATSDR,1998).

New York'da bulunan bir süpermarketten alınan et, balık ve süt ürünlerinde PCDF konsantrasyonları sırasıyla 0.14-7, 0.07-1.14 ve 0.3-5 ppt aralığında değişmiştir. Bu et, balık ve süt ürünleri örneklerindeki 2,3,7,8-TCDF konsantrasyonları ise 0.01-0.1, 0.02-0.73 ve 0.02-0.15 ppt aralığında değişmiştir (ATSDR, 1994).

Avrupa verileri:

Amerikan verilerine benzer veriler Avrupa'da yapılan çalışmalarda da elde edilmiştir.

Almanya'da yapılan bir çalışmada inek sütlerinde PCDD konsantrasyonları 0.2 ppt (2,3,7,8-TCDD) ile 10 ppt (OCDD) arasında değişmiştir. Almanya'da Beck ve diğ. (1989) tarafından yapılan bir çalışmada 22 gıda ürünüde PCDD/F konsantrasyonları belirlenmiştir. 12 gıda örneği (tavuk, yumurta, tereyağı, domuz eti, okyanus levreği, morina balığı, ringa balığı, bitkisel yağ, karnabahar, marul, kiraz ve elma) Berlin'de çeşitli marketlerden alınmıştır. En yüksek 2,3,7,8-TCDD konsantrasyonları ringa balığı, morina balığı ve okyanus levreğinde sırasıyla 4.7, 23 ve 2.8 ppt olarak elde edilmiştir. 2,3,7,8-TCDD'nin konsantrasyonları (yağ bazında) kırmızı et, beyaz et ve süt ürünlerinde daha düşük elde edilmiştir. 2,3,7,8-TCDD konsantrasyonları koyun etinde 0.01 ppt, domuz etinde 0.03 ppt, yumurtada 0.02 ppt, tavuk etinde 0.3 ppt, sığır etinde 0.6 ppt, inek sütünde 0.02 ppt ve tereyağında 0.08 ppt olarak bulunmuştur. TEQ değerleri ise balıklarda 20-39.7, kırmızı ve beyaz etlerde 0.14-1.31 ve süt ürünlerinde 0.43-0.86 ppt aralığında hesaplanmıştır. Kırmızı et, beyaz et ve süt ürünleri örneklerinin konjener profillerine göre en yüksek konsantrasyonlar 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD ve OCDD'de elde edilmiştir. Balık örneklerinde 2,3,7,8 PCDD/F konjenerlerinin en yüksek konsantrasyonları TCDD (2.8-23 ppt), PeCDD (1.3-12 ppt), HxCDD (0.01-17 ppt) ve OCDD (11-83) konjenerlerinde bulunmuştur ve TEQ değerleri 20-400 ppt aralığında değişmiştir. Bitkisel orijinli beş gıda örneğinin de hiçbir PCDD/F belirlenememiştir (tanımlama limiti 0.01 ppt) (ATSDR, 1998).

İsveç'te yapılan bir çalışmada ise cam şişe ve karton ambalajlarda saklanan 10 süt örneğinden sadece birinde 2,3,7,8-TCDD tanımlanabilmiştir (0.46 pg/g süt yağı; karton kutuda saklanan sütte; tanımlama limiti 0.4 pg/g). Diğer yüksek

konsantrasyonlardaki PCDD'ler de karton kutularda paketlenen sütlerden elde edilmiştir (maksimum OCDD, 7.8 pg/g). Burada dikkat edilecek nokta karton paketten süte PCDD geçişinin meydana gelmesidir (ATSDR,1998).

Schmid ve Schlatter (1992) tarafından İsviçre'de toplanan süt örneklerinde geçmiş PCDD/F seviyeleri belirlenmiştir. 1990 ve 1991 yıları arasında endüstriyel süt üreticilerinden, Alp dağları ve kırsal bölgelerden ve potansiyel etkilenme alanlarından (aşırı endüstrileşmiş alanlar, atık yakma ve metal elde etme proseslerinin olduğu alanlar) 28 inek sütü ve 1 keçi sütü örnekleri toplanmıştır. Verimsiz analitik hassasiyet nedeniyle 2,3,7,8 TCDD tanımlanamamıştır. Bu nedenle I-TEQ değerleri hesaplanırken bu konjener için tahmini bir konsantrasyon değeri kullanılmıştır. Kırsal ve alp bölgelerinden alınan örneklerde en düşük TEQ konsantrasyonları gözlenmiştir. Bu bölgelerdeki ortalama TEQ konsantrasyonları 0.7 ppt ile 3.28 ppt aralığında değişmektedir. Keçi sütünün TEQ konsantrasyonu 0.88 ppt olarak bulunmuştur. 9 endüstriyel süt üreticisinden alınan süt örneklerinde ortalama yağ bazlı I-TEQ değeri 1.31 ppt olarak bulunmuştur. Karton ambalajlarda ve cam şişelerde saklanan örneklerde çok önemli farklılıklar gözlenmemiştir. Potansiyel olarak etkilenmiş bölgelerde daha yüksek I-TEQ konsantrasyonları elde edilmiştir (2.02 ppt-4.85 ppt) (EPA, 2000a).

Theelen ve diğerleri tarafından Hollanda'nın çeşitli bölgelerinden toplanan gıda ürünlerinde 2,3,7,8 klorlu dioksin, furan ve planar PCB'ler analiz edilmiştir. Et rnekleri Hollanda genelindeki mezbahalardan toplanmıştır. Balık, karışık etler ve peynirler daha çok çeşitli bakkal dkkanlarından alınmıştır. Bu kategorideki farklı gıda örneklerinin karışımları yıllık tüketim oranları göz önünde bulundurularak hazırlanmıştır. Elde edilen sonuçlara göre en yüksek konsantrasyonlar balık örneklerinde grlmştir (yağsız balık karışımı 48 pg I-TEQ/g yağ; yılan balığı 28 pg I-TEQ/g yağ). En düşük konsantrasyonlar ayçiçeği yağı, fındık yağı, bitkisel yağ karışımları gibi bitkisel içerikli gıdalardan elde edilmiştir (EPA, 2000a).

Hollanda'da yapılan bir diğer çalışmada 2001 ve 2004 yılları arasında toplanan gıda örneklerinde PCDD/F konsantrasyonları belirlenmiştir. Çalışmanın sonuçlarına göre etlerdeki toplam TEQ konsantrasyonları 0.05 ile 0.18 pg TEQ/g ürün arasında

değişmektedir. Tereyağında peynir, süt ve etle karşılaştırıldığında oldukça yüksek konsantrasyonlar elde edilmiştir (1.5 pg TEQ/g). Balıklarda en yüksek konsantrasyonlar karides, yılan balığı ve ringa'da (>1.8 pg TEQ/g ürün) görülürken, en düşük konsantrasyonlar yağsız balıklarda elde edilmiş ve en düşük PCDD/F konsantrasyonu morina balığında görülmüştür (0.02 pg TEQ/g ürün). Sebzelerde ise toplam TEQ konsantrasyonları 0.00002 ile 0.09 pg TEQ/g ürün (yeşil lahana) aralığında bulunmuştur. Tahıllar ve sebze yağında ise TEQ konsantrasyonları sırasıyla 0.01 pg TEQ/g ürün ve 0.25 pg TEQ/g ürün olarak bulunmuştur (De Mul, 2008).

Domingo ve diğ. (1999) tarafından İspanya, Katalonya'da yapılan ve yerel marketler ile süper marketlerden toplanan örneklerde de benzer sonuçlar elde edilmiştir. Bu çalışmada sığır eti, domuz eti, tavuk eti, kuzu eti, balık, deniz ürünleri, konserve balık, süt ve süt ürünleri, sebzeler, tahıllar, meyveler, yağlar ve yumurtalardan oluşan gıda örnekleri analiz edilmiştir. En yüksek konsantrasyonlar balıklarda ve deniz ürünlerinde gözlenmiştir. Bu çalışmada sebzelerde, meyvelerde ve tahıllardaki konsantrasyonların etler ve süt ürünlerindeki konsantrasyonlara benzer olduğuna dikkat çekilmiştir.

İspanya'da bir diğer çalışma Ramos ve diğerleri (1999) tarafından yapılmıştır. Çalışmada tereyağı örneklerinde PCDD/F ve PCB'ler analiz edilerek WHO_TEQ konsantrasyonları belirlenmiştir. İspanya süper marketlerinden en çok bilinen beş yağ markasına ait örnekler alınmıştır. Analiz sonuçlarında ortalama I-TEQ değerleri PCDD'ler için 0.41 ppt, PCDF'ler için 0.70 ppt ve PCB'ler için WHO_TEQ değerleri 0.09 ppt olarak bulunmuştur. En toksik konjener olan 2,3,7,8 TCDD 21 örnekten 15'inde tanımlanabilirken, en toksin furan bileşiği olan 2,3,7,8 TCDF tüm örneklerde tanımlanmıştır.

Foxall ve diğerleri (1995) Wales ve İngiltere'nin kırsal ve kentsel alanlarından topladıkları meyve sebze örneklerinde dioksin, furan ve PCB kalıntılarını analiz etmişlerdir. Örnekler atık yakma tesisine havadan 1.5 mil uzaklık içerisinde yer alan beş bölgedeki bahçelerden ve karşılaştırma amaçlı olarak üç kırsal alanda beş benzer bölgeden toplanmıştır. Elma, kabak, patates ve marul içeren ürünler değerlendirilmiştir. Dört meyve ve sebze ürünlerinde ortalama I-TEQ

konsantrasyonları 0.3 ppt ile 0.4 ppt arasında bulunmuştur. Tanımlamayan konjenerlerin konsantrasyonları tanımlama limitlerine eşdeğer kabul edilmiştir. Kırsal ve kentsel alanlardan alınan örneklerde PCDD/F ve PCB konsantrasyonlarında önemli bir farklılık görülmemiştir. Araştırmacılar direk atmosferik birikime maruz kalan ürünlerdeki (elma, marul vb.) PCDD/F konsantrasyonlarının köklü sebzelerden çok farklı olmadığını vurgulamışlardır (EPA, 2000a).

Vartiainen ve Hallikainen (1994) Finlandiya'nın en büyük mandıralarından topladıkları sütlerde, başlıca Finlandyalı üreticilerden sağladıkları yumurtalarda ve Finlandiya'nın başlıca mezbahalarından aldıkları et örneklerinde PCDD/F'lerin incelenmesine yönelik bir dizi çalışma yürütmüşlerdir. Çalışmada her bir örnekten 20'şer numune analiz edilmiştir. Bu çalışmada en düşük konsantrasyonlar sütlerde elde edilmiştir (EPA, 2000a).

Avrupa Birliği Komisyonu tarafından 2000 yılında gıdalarda PCDD/F varlığına ilişkin yapılan değerlendirmenin özeti Tablo 2.16'da verilmiştir. Tablo'ya göre en düşük konsantrasyonlar tahıllarda görülürken en yüksek konsantrasyonlar balıklarda görülmektedir. Ayrıca hayvansal kaynaklı gıdaların dioksin içeriği bitkisel kaynaklı gıdalara göre daha fazladır.

Tablo 2.16: Avrupa Birliği gıda verilerinin özeti (SCOOP,2000).

Gıda grubu	Ortalama (pg I-TEQ/g)	Aralık (pg I-TEQ/g)
Tahıllar ve tahıl ürünleri	0.019	0.010-0.020
Yumurtalar	1.19	0.460-7.32
Balık ve balık ürünleri	9.8	0.125-225
Deniz, tatlı su ve çiftlik balığı karışımı	9.92	0.125-225
Tatlı su balığı (kültür)	8.84	2.33-27.9
Meyve ve sebzeler	0.029	0.004-0.090
Et ve et ürünleri	0.525	0.130-3.80
Kümes hayvanları	0.524	0.370-1.4
Sığır ve dana eti	0.681	0.380-1.10
Domuz eti	0.258	0.130-3.8
Av eti	1.81	0.970-1.97
Diğerleri: karaciğer	2.27	0.950-3.29
Karışık et	0.540	0.270-0.760
Süt ve süt ürünleri	0.882	0.260-3.57
Süt ve benzeri	0.972	0.260-3.57
Diğerleri	0.612	0.300-1.50

Doğu Avrupa ve Asya verileri:

Schechter ve diğerleri (1990, 1992) 1988 ve 1990 yılları arasında önceki Sovyetler Birliği bölgesinde kalan yerlerden topladıkları gıda örneklerinde PCDD/F seviyelerini belirlemişlerdir. Dört şehirde (Moskova, Irkutsk, Novosibirsk ve Baikal) bulunan market ve restoranlardan toplam 31 örnek toplanmıştır. Balık örnekleri bölgede yer alan yerel nehirlerden sağlanmıştır. Bu çalışmada uzun süreden beri endüstrileşmiş bir şehir olan Moskova'nın dioksin değerleri ile daha yakın zamanda endüstrileşen Sibiry şehirlerinin dioksin değerleri karşılaştırılmıştır. Golyan balığı Baykal gölünden toplanmıştır. Çünkü bunların nehir yakınında bulunan kağıt fabrikasından etkilendiği düşünülmüştür. Moskova'daki numunelerin dioksin konsantrasyonları I-TEQ değerleri 0.02 ile 0.7 ppt/yaş ağırlık aralığında, Irkutsk'daki numunelerin dioksin konsantrasyonları 0.04 ile 0.8 ppt/ıslak ağırlık aralığında, Novosibirsk'daki numunelerin dioksin konsantrasyonları 0.005 ile 0.8 ppt/ıslak ağırlık aralığında ve Baykal'dan alınan numunelerin dioksin konsantrasyonları 0.9 ile 1.4 ppt/ıslak ağırlık aralığında bulunmuştur (EPA, 2000a).

Olie ve diğerleri (1989) Güney ve Kuzey Vietnam'dan aldıkları gıda örneklerinde dioksin kalıntılarını belirlemişlerdir. Örnekler 1985 ve 1987 yılları arasında bölgedeki marketlerden, balıkçılardan ve kadınlardan toplanmıştır. Çalışma sonuçları Güney'den toplanan örneklerdeki dioksin içeriğinin Kuzey'dekilere göre daha yüksek olduğunu göstermiştir. Bunun nedeninin bu bölgelerdeki endüstrileşme seviyesinin farklı olması ve Vietnam Savaşı sırasında "Agent Orange" kimyasalının püskürtülmesi olabileceği ileri sürülmüştür. Kuzey Vietnam'dan alınan gıda örneklerinin PCDD/F içeriği 0.26 (kedi balığı) ile 3.30 ppt I-TEQ yaş ağırlık (tavuk yağı) arasında bulunmuştur. Buna ek olarak inek yağındaki dioksin içeriği 3.51 ppt I-TEQ olarak bulunmuştur. Güney Vietnam'daki aynı tür gıda örneklerindeki (kedi balığı ve tavuk yağı, inek yağı analiz edilememiştir) I-TEQ konsantrasyonları Güney'de gözlenen verilerden oldukça yüksek bulunmuştur (kedi balığı, 5.68 ppt I-TEQ; inek yağı 31.54 ppt I-TEQ). Güney Vietnamda vahşi doğada'ki en yüksek I-TEQ konsantrasyonları kaplumbağa yumurtalarında görülmüştür (85.7 ppt I-TEQ) (EPA, 2000a).

Moon ve Choi (2009) tarafından Kore’de yapılan çalışmada Kore halkı tarafından çok fazla tüketilen deniz ürünlerinde PCDD/F konsantrasyonları belirlenmiştir. Örneklerdeki PCDD/F konsantrasyonları 0.01 ile 6.76 pg TEQ/g arasında bulunmuştur. Örneklerdeki baskın konjenerlerin 2,3,4,7,8-PeCDF ve 2,3,7,8 TCDF olduğu görülmüştür. PCDD/F konsantrasyonlarının yağ içeriği yüksek olan balıklarda daha fazla olduğu gözlenmiştir (Moon and Choi, 2009).

Literatürde yapılan çalışmalara göre yüksek yağ içeriğine sahip hayvansal gıdalar daha az yağ içeren gıda ürünlerine göre daha fazla PCDD/F konsantrasyonlarına sahiptir. Genel olarak tüm gıda ürünleri içerisinde en yüksek PCDD/F konsantrasyonları balıklar ve kabuklu deniz canlılarında elde edilmiştir.

2.4.6.5.1. Pişirme, kesme veya işlemenin gıdalardaki PCDD/F seviyeleri üzerine etkileri

Gıdalardaki PCDD/F seviyeleri üzerine pişirmenin etkisiyle ilgili sınırlı sayıda veri bulunmaktadır. Dioksin bileşiklerinin pişirme ile kaybı literatürde iki yöntemle belirtilmiştir. İlk metot pişirme öncesindeki kirletici miktarının pişirme sonrasındaki kirletici miktarı ile karşılaştırılarak hesaplanmasıdır. İkinci yöntem ise ham ve pişmiş örneklerinin ağırlıklarının tartılarak kaybın hesaplanmasıdır. Toplam kirletici kaybı genellikle örnekteki su veya yağ kaybına benzer şekilde olmaktadır. Bu nedenle pişirme ile kirleticilerde azalma olmasına rağmen, pişmiş ve pişmemiş örneklerin ağırlıkları baz alındığında konsantrasyonlar çok az farklılık göstermektedir. Dioksin benzeri bileşiklerin günlük dozu pişmemiş gıdalardaki dioksin miktarları ve yenilen gıdaların (pişmiş vb.) alım oranlarına bağlı olarak hesaplandığından pişirmeden kaynaklanan konsantrasyon değişiklikleri bu hesaplamada rol oynayacaktır. Buna karşın toplam kirletici kaybının bu tahminlerin sonuçları üzerinde çok az etkisi vardır (EPA 2000a).

Stachiw ve diğerleri (1988) balıklarda 2,3,7,8 TCDD seviyelerinde pişirme sonrasında meydana gelen değişiklikleri değerlendirmiştir. Michigan’daki Saginaw körfezinden alındıktan sonra işlenen sazan filetoları kızartılmış veya 60°C, 70 °C veya 80 °C sıcaklıklarda ızgaralanmıştır. Standartla aşılınmış ve aşılınmamış kontrol

örneklerinin hepsinde pişirme öncesi ve sonrasında 2,3,7,8 TCDD analiz edilmiştir. Örneklerde aynı zamanda toplam pişirme kaybı da belirlenmiştir (yağ ve nem kaybı gibi). Pişirme metoduna göre pişirme kaybı %5 ile 20 arasında değişmiştir. Analiz sonuçları, her iki pişirme yönteminde de 2,3,7,8 TCDD'nin toplam seviyelerinde önemli azalmalar olduğunu göstermiştir. Kontrol örneklerinde pişirme sonrası TCDD kaybı %34.2 ile %67.5 arasında değişirken, aşılınmış örneklerde bu oran %44.2 ile %70.6 arasında değişmiştir. Kontrol ve aşılınmış örneklerdeki bu oranlar birbirinden çok farklı değildir. Bu nedenle ham örneklerdeki TCDD konsantrasyonuna pişirmenin etkisinin çok önemli olmadığı görülmektedir. Bununla birlikte sıcaklık ve yüzey alanının artışıyla kayıpların önemli oranda arttığı görülmüştür. Diğer yandan TCDD kaybı toplam pişirme kaybından (yağ ve nem kaybı vb.) 2-8 kat daha fazla bulunmuştur (EPA 2000a).

Schechter ve diğerleri (1996) hamburgerdeki PCDD/F seviyelerine pişirmenin etkisini incelemişlerdir. Kıyma örnekleri Binghamton ve Newyork'da bulunan süpermarketlerden alınmış ve sekiz örneğe bölünmüştür. Dört örnek pişirilmeden, diğer dört örnek ise ızgarada pişirildikten sonra analiz edilmiştir. Pişirme her hamburgerde TEQ bazında %42 ile %49 arasında azalmaya neden olmuştur. Bununla birlikte bu azalma pişirme ile kaybedilen ağırlığa eşdeğer bulunmuştur. Bu nedenle hamburgerlerdeki PCDD/F azalmasının pişirme süresince yağ ve su azalması nedeniyle olduğu vurgulanmıştır. Toplam ağırlık bazındaki konsantrasyonlardan hesaplanan I-TEQ değerleri pişmemiş örneklerde 0.128 ile 0.134 ppt arasında, değişmiş örneklerde ise 0.116 ile 0.145 ppt arasında bulunmuştur. Elde edilen sonuçlara göre toplam kalıntı seviyesi temel alındığında önemli miktarda kayıp gözlenirken pişirmeden kaynaklanan toplam I-TEQ konsantrasyonundaki azalma çok az olmuştur.

Tomoaki ve diğerleri (2002) yapraklı sebzelerle yaptıkları çalışmada pişirmeden önce örneklerin yıkanmasının PCDD/F konsantrasyonlarını önemli randa azalttığını belirtmişlerdir. Konsantrasyonlar %20 ile %60 oranında azalmıştır (Tsutsumi ve diğ., 2002)

Hori ve diğeri (2005) tarafından yapılan bir diğeri çalışmada ise uskumru balığı ve sığır eti örneklerinde PCDD/F konsantrasyonlarına pişirmenin etkisi incelenmiştir. Dioksin konsantrasyonları pişmiş ve pişmemiş örneklerde analiz edilmiştir. Pişirme işlemleri, uskumru için filetonun ızgaralanması, haşlanması ve küçük köfteler halinde haşlanması; sığır eti için ise biftek olarak haşlama, biftek olarak ızgaralama ve hamburger olarak ızgaralama şeklinde gerçekleştirilmiştir. Her pişirme yöntemi için üç deneme gerçekleştirilmiştir. Genel olarak her pişirme denemesinde dioksin konsantrasyonları azalmıştır. Uskumru balığında 2,3,7,8 TCDD'nin toplam konsantrasyonunda maksimum azalma fileto olarak kızartılmasında görülmüştür (%31). Fileto olarak haşlanmasında %14, köfte olarak haşlanmasında ise %21 azalma görülmüştür. Buna karşın sığır etinde, biftek olarak haşlamada %42, biftek olarak ızgaralamada %42 ve hamburger olarak kızartmada %44 kayıp bulunmuştur. Bu sonuçlara göre hayvansal ürünlerde normal pişirme süreçlerinde ısıyla dioksin içeriğinin azaldığı kaydedilmiştir (Hori ve diğ., 2005).

Literatürden elde edilen mevcut verilere göre gıdaların pişirilme ve yıkanma işlemleri genel olarak dioksin içeriğini azaltmaktadır. Bu nedenle dioksin alım miktarlarının değerlendirilmesinde bu verilerin de göz önünde bulundurulması gerekmektedir.

2.5. Dioksinlerin Maruziyet Yolları

İnsanlar dioksin ve benzeri bileşiklere aşağıdaki faktörlerden herhangi biri yoluyla maruz kalırlar:

- Geçmiş kaynaklı çevresel bulaşma
- Mesleki bulaşma,
- Kaza yoluyla bulaşma,

Bu bileşiklerin insanlara bulaşmasında farklı kaynakların katkısı geçmiş yıllarda birçok çalışmada incelenmiştir. Dioksinlerin insanlara bulaşmasında etken maruziyet yolları Tablo 2.17'de özetlenmiştir

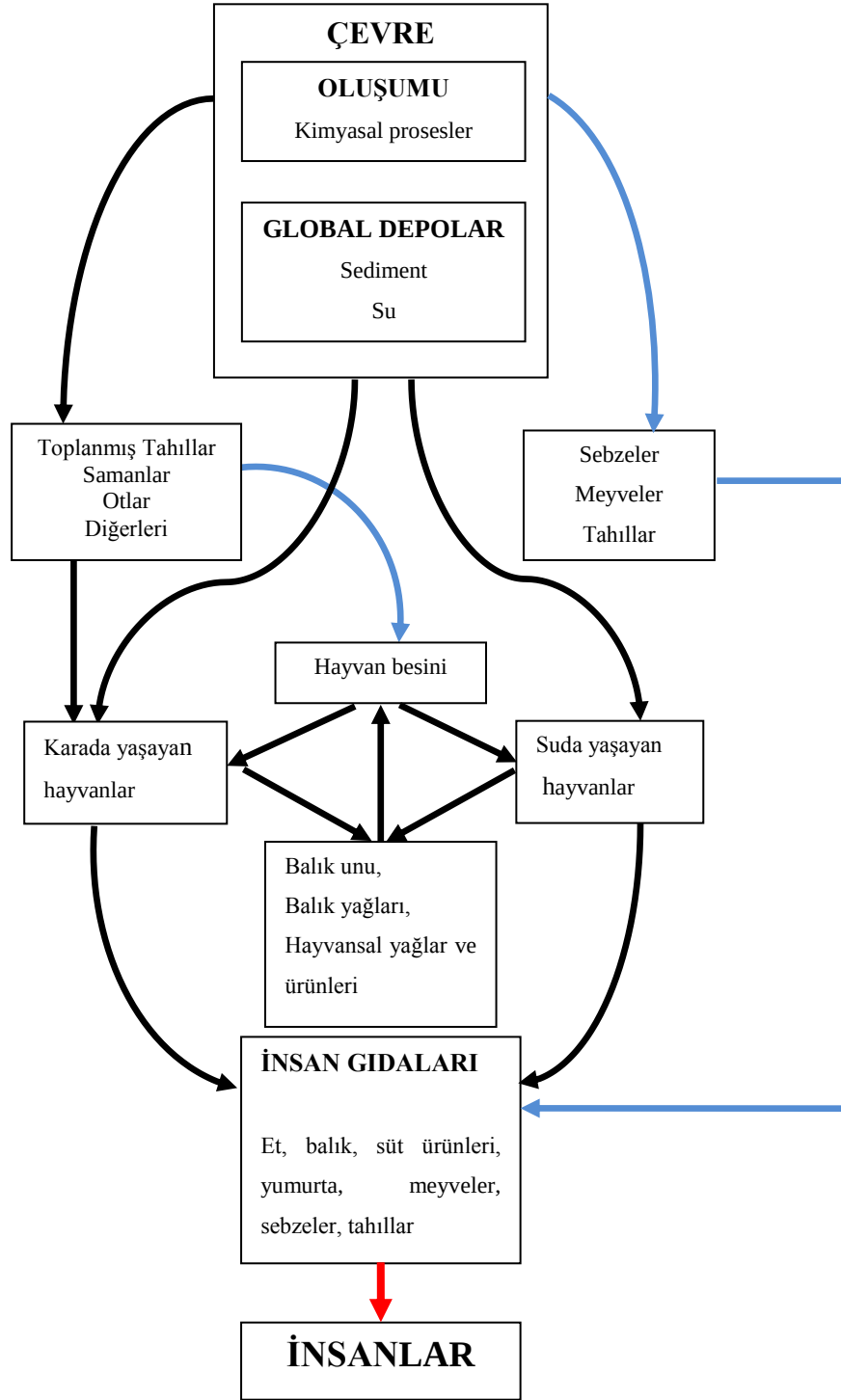
Gıdalar yoluyla dioksinlerin insanlara bulaşma oranı %90'dan fazlayken, diğer bulaşma yollarının dioksin alımına katkısı %10'dan azdır (SCAN, 2000). Özellikle havanın solunması ve içme suyu kullanımının günlük maruziyete katkısı sırasıyla sadece % 2 ve < % 0.01 olarak hesaplanmıştır (ATSDR, 1998). Scientific Committee on Food (2000)'e göre Avrupa'da PCDD/F'lerin beslenme yoluyla alımında ana kaynaklar süt ve süt ürünleri (% 16-39), et ve et ürünleri (% 6-32) ve balık ve balık ürünleridir (%11-63). Finlandiya ve İsveç'te balık, İspanya'da meyve ve sebze, İngiltere'de ise tahıl bu bileşenlerin alımında en çok katkısı olan besin ürünleridir.

Şekil 2.5'de dioksinlerin hayvan ve insan besinleri aracılığıyla insanlara bulaşma yolları özetlenmiştir. Şekilde kaynaklar, asıl bulaşma yolları (koyu renkli oklar) ve ikincil bulaşma yolları (açık renkli oklar) gösterilmiştir. Şekil 2.5'de çevresel depoların dioksinler için ana oluşum kaynakları olduğu görülmektedir. Dioksin oluşumuna sebep olan birçok kaynak vardır (kimyasal prosesler, yakma prosesleri ve diğer insan aktiviteleri) ve çoğu dioksin türevleri toprak ve sedimentler gibi çevresel depolarda birikirler. Dioksinler atmosferik yolla hayvan yemlerine, besin maddelerine ve hayvanların otladıkları çimenlere, insanlar tarafından tüketilen sebze, meyve ve tahıllara ve yine insanlar tarafından tüketilen kara ve su canlılarına kadar ulaşırlar. İnsanlar tarafından kirlenmiş sebze, meyve ve tahılların tüketimi sonucu meydana gelen maruziyetin genellikle daha az olduğu göz önünde bulundurulmuştur. Ancak topraklarla bitki yüzeyinin kirlenmesi bu maruziyeti arttırabilir. Bitkisel ürünlerde meydana gelen atmosferik kirlenme insan tüketimine nazaran daha çok hayvanlarla ilgilidir ve bunlar karada yaşayan hayvanlar tarafından direk tüketilir veya hayvan besinlerinde kullanılır, bu nedenle hayvanların dioksinlere maruziyetinde ana kaynaktırlar (National Academy of science, 2003).

Tablo 2.17: Maruziyetin spesifik kaynakları ve maruziyet yolları (ATSDR,2006).

Beslenme yoluyla maruziyet	İnsana maruziyete ana kaynaklar (%96): • etlerdeki hayvansal yağlar • tam yağlı süt ürünleri • yağlı balıklar
Havadan maruziyet	• tehlikeli, tıbbi, evsel atık yakma tesislerinden yayılan yanma gazlarının solunması • Kağıt, çimento, kil ve metal gibi endüstrilerden yayılan gazların solunması.
Sudan maruziyet	• Kirlenmiş suların içilmesi vb.
Meslek maruziyeti	Aşağıdaki iş kollarında çalışan kişiler dioksinlere maruz kalabilirler • Klorlu fenollerin üretimi ve işlenmesi • Klorlu pestisitlerin üretimi ve işlenmesi • Klorlu pestisit uygulamaları • Penta kloro fenolle kerestelerin basınçlı olarak temizlenmesi veya bu kerestelerin işlenmesi • Kağıt üretiminde klor kullanılması • Evsel veya tehlikeli atık yakma tesislerinin işletilmesi • Tehlikeli atık temizleme işlemleri
Kaza sonucu maruziyet	Seveso/İtalya’da olduğu gibi seyrek görülen endüstriyel kazalar sonucunda yüksek oranda dioksine maruziyet meydana gelir.
Atık bölgelerinden maruziyet	Dioksin içeren tehlikeli atıkların bulunduğu bölgelere yakın yerlerde yaşayanlar potansiyel kronik düşük seviyelerde maruz kalırlar.

Suda yaşayan hayvanlardan bulaşma ana maruziyet kaynaklarından biridir. Suda yaşayan canlılar atmosferik depolamadan veya sedimentler ve karasal drenaj alanlarındaki dioksinlerin geçmiş birikimlerinden kaynaklanan yüksek dioksin seviyelerini biriktirirler. Bu dioksinler sucul gıda zincirine girebilirler ve sudaki seviyeleri çok farklı olmasına rağmen özellikle ticari olarak önemli olan türlerde yoğunlaşabilirler. Yüksek seviyedeki dioksinleri içeren balık veya kabuklu deniz hayvanlarının yenilmesi sonucunda insanlarda direk maruziyet gerçekleşir. Bu bulaşma yolu balıkçılar veya spesifik gruplar için baskın bir maruziyet senaryosu olarak kabul edilebilir.



Şekil 2.5: Gıdalar aracılığıyla dioksin ve benzeri bileşiklere maruziyet yolları (National Academy of science, 2003).

Suda yaşayan hayvanların yan ürünleri hayvan yemlerinde kullanılabilir. Yemler tahılları, samanları ve karasal hayvanların yan ürünlerini de içerebilir. Dolayısıyla bu yemler diğer karada ve suda yaşayan canlıların dioksin alımına potansiyel olarak

katkıda bulunabilir. Karada ve suda yaşayan hayvanlar, insanlar tarafından tüketilen et ve süt ürünleri, yumurta ve balık gibi gıdalar için asıl bulaşma yoludur dolayısıyla dioksinlerin insanlara girişinde birincil kaynaktır (National Academy of science, 2003, Fries 1995).

Tablo 2.18’de Amerikan halkının PCDD/F’lere geçmiş kaynaklı günlük maruziyet oranları verilmiştir. Tablodaki veriler de maruziyetin büyük çoğunluğunun gıdalardan kaynaklandığını desteklemektedir.

Avrupa ve Amerika’nın başlıca endüstrileşmiş bölgelerinde yapılan gıda incelemeleri PCDD ve PCDF’lerin günlük maruziyet seviyesinin 60 kg’lık bir yetişkin için sırasıyla 50-200 pg I-TEQ/kişi veya 1-3 pg TEQ/kg vücut ağırlığı olarak göstermiştir. Bu alıma PCB’ler de eklendiğinde maruziyetin 2-6 pg TEQ/kg/gün arasında olduğu görülmüştür. Japonya’da ise bu maruziyet seviyesi 1.15 pg TEQ/kg/gün ve PCB’ler de eklendiğinde 2.60 pg TEQ/kg/gün olarak hesaplanmıştır (Environment Agency of Japan, 1999, leeuwen ve diğ., 2000). Almanya’da ise 1991’de ortalama günlük alım 127.3 pg TEQ/gün iken 2000’li yıllarda ortalama bir alman yetişkin kişi için 69.6 pg TEQ/gün olarak tanımlanmıştır. Bu önemli fark özellikle balık tüketiminin azalmasıyla ortaya çıkmıştır (Fiedler, 2003) Özel tüketim alışkanlıkları, özellikle hayvansal içeriği düşük veya yüksek oranda kirlenmiş gıda ürünlerini tüketmek sırasıyla bu TEQ alım değerlerini düşürebilir veya yükseltebilir (Environment Agency of Japan, 1999; Leeuwen ve diğ., 2000).

Tablo 2.18: Genel Amerikan Popülasyonunda PCDD/F’lere Günlük Maruziyet Oranları (ATSDR, 1998)

Kaynak	Toplam Günlük Alım Oranı (%)
<u>Cevresel kaynaklar (toplam)</u>	2.5
Hava	1.8
Su	0.01
Toprak	0.7
<u>Gıda (toplam)</u>	97
Sebze ve meyveler	Veri yok
Süt ve süt ürünleri	35
Süt	15
Peynir	20
Et/et ürünleri/yumurta	55
Domuz eti	10
Sığır	30.8
Tavuk	11
Yumurta	3.4
Balık ve balık yağı	6.6

Bazı durumlarda insanların bu bileşiklere mesleki ve kaza yoluyla maruziyeti, geçmiş kaynaklı maruziyetlere göre daha yüksek olabilmektedir. Örneğin Seveso/İtalya’da meydana gelen patlama sonucunda, bölgede bulunan insanların kanındaki 2,3,7,8 TCDD seviyesi maksimum 56,000 pg TEQ/g yağ ve ortalama 450 pg TEQ/g yağ olarak belirlenmiştir (Environment Agency of Japan, 1999).

Dioksinlerin mesleki yolla bulaşması öncelikle itfaiyeciler, PCB’ler ve poliklorobenzenleri içeren trafoların temizliğini yapan işçiler, yakma işletmeleri, metal geri kazanım tesisleri ve pestisit, hexaklorofen, triklorofenol veya diğer klorlu bileşenlerin üretim ve paketlenmesinde çalışan işçilerin solunum ve deri teması yoluyla olmaktadır. Bazen kaza sonucu ve mesleki olarak dioksinlerin bulaşması normal yolla bulaşmadan çok daha fazla olabilmektedir.

Avrupa’da evsel bir yakma tesisinin ortam havasından toplanan toz örneklerinde 0.9 ppb 2,3,7,8 TCDD ve 310 ppb 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD belirlenmiştir. Bu sonuçlar yakma tesisinin ortam havasında uçucu kül ve muhtemel diğer yakma ürünlerinden kaynaklı bir dioksin kirliliğinin var olduğunu ortaya koymuştur. Dolayısıyla yakma tesisi işçilerinin dioksinlere maruziyet riski taşıdığı görülmüştür (ATSDR,1998).

Missouri’de yapılan bir çalışmada bölgede ikamet eden, rekreasyonel amaçlı olarak bölgede bulunan ve mesleki yolla dioksinlere maruz kalan (14 yıllık maruziyet dönemi geçirmiş) 39 gönüllünün ve 57 kontrol grubunun yağ dokularında 2,3,7,8 TCDD ölçülmüştür. Tüm katılımcıların bilinen geçmiş maruziyetleri kontrol gruplarından oldukça fazla olmasına dikkat edilmiştir. Tüm katılımcıların yağ dokularında 2,3,7,8 TCDD saptanmıştır, ancak geçmiş maruziyeti olanlar da kontrol gruplarından oldukça fazla olduğu görülmüştür. Dioksinlere maruz kalan 39 kişinin 19’unda 57 kontrol katılımcısında kaydedilen en yüksek TCDD seviyesinden (20.2 ppt) daha fazla TCDD olduğu gözlenmiştir. 39 katılımcının 6’sında 2,3,7,8 TCDD konsantrasyonu 100 ppt’den daha fazla belirlenmiştir. Bu 6 kişiden 5’i heksaklorofen üretimi sırasında 2,3,7,8 TCDD’ye maruz kalmıştır. Diğer bir yüksek değer (557 ppt) kirlenmiş alanda ata binerken 2,3,7,8 TCDD’ye maruz kalan bir erkekte belirlenmiştir. Mesleki grupta ölçülen 2,3,7,8 TCDD konsantrasyonları

genellikle bölgede yaşayan, rekreasyonel amaçlı bölgede bulunan ve kontrol gruplarındaki katılımcılardan daha yüksek saptanmıştır.

İnsanlarda bu bileşiklere en fazla maruz kalanlar anne sütüyle beslenen bebeklerdir (Parzefall,2002; Schechter, 2001). Çoğu çalışmada insan sütünde bulunan PCDD/F konsantrasyonları inek sütünden daha fazla bulunmuştur. Bu nedenle yüksek seviyelerdeki PCDD/F'leri içeren insan sütünün tüketen süt çocuklarında risk ortaya çıkabilir. Ancak Alım sürecinin kısa olması ve emzirmenin kabul edilen faydalarından dolayı, WHO emzirme ile ilgili bir sınırlama yerine çocukların hayvansal yağları içeren uzun dönemli beslenme alışkanlıklarının azaltılmasının hayat boyu dioksin alımının azaltılmasında daha doğru olacağını öne sürmüştür. Çocuklarda yüksek seviyede dioksinlere ana maruziyet yolu beslenme olmakla birlikte kirlenmiş suların içilmesi, kirlenmiş toprağın yutulması veya deriyle teması sonucunda bu maruziyet oranı artabilir. Çeşitli endüstriyel alanlarda dioksinlere maruz kalan işçilerle yapılan çalışmalar dioksinlerin işçilerin kıyafetleriyle birlikte eve kadar taşındığını dolayısıyla çocuklar için başka bir maruziyet yolu olduğunu ortaya koymuştur.

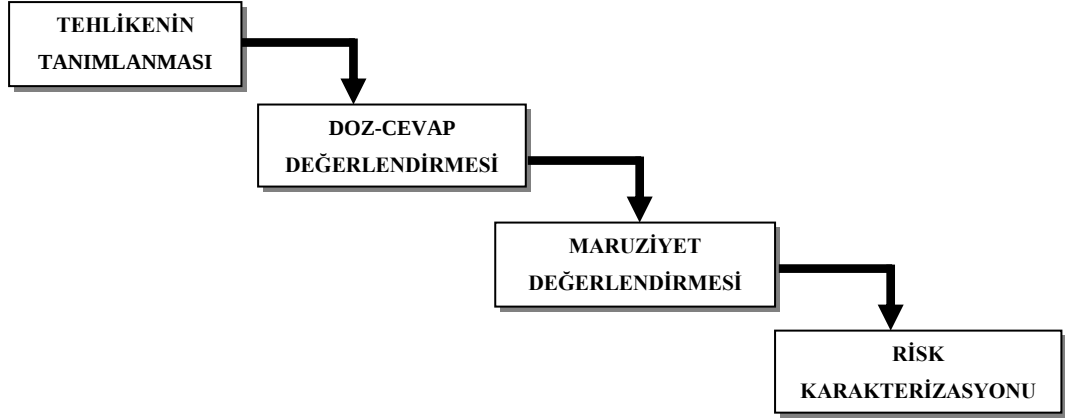
3. RİSK DEĞERLENDİRME

Tehlike; tehdit, zarar, yaralanma vb. gibi durumlara neden olabilecek kaynaktır. Risk; tehlikelerden meydana gelecek hasarın şiddet ve sıklığının olma olasılığını ifade eder. Belirsizlik; mevcut veya gelecek durumlarda neden sonuç ilişkilerinin anlaşılmasındaki bilgi eksikliklerinden ve doğal değişimlerden kaynaklanır. Değerlendirme ise karar vermek için yapılan bir yargıdır (Carpenter, 1995).

Risk değerlendirme, bir ekosistemdeki insanların ve ekolojik alıcıların kimyasal, fiziksel veya biyolojik faktörlere maruz kalması sonucunda oluşacak kötü sağlık etkilerinin olma olasılığının tahmin edilmesi için gerçekleştirilen bir süreçtir. Risk değerlendirme süreçleri genellikle bir bireyi, topluluğu ve/veya çevreyi etkileyen risklerin miktarını belirlemeye ve tanımlamaya yardımcı olur. Risk değerlendirmesi için çeşitli şemalar geliştirilmiş olmakla birlikte, risk analizi literatüründe temel olarak aşağıdaki dört ana bileşen vardır (Şekil 3.1):

- Tehlikenin tanımlanması,
- Doz- cevap değerlendirmesi,
- Maruziyet değerlendirmesi,
- Risk karakterizasyonu,

İyi bir risk değerlendirme çalışmasında potansiyel tehlike kaynağı olabilecek maruziyet senaryolarının ve mantıklı muhtemel yükleme durum ve/veya vakalarının tümü göz önünde bulundurulmalıdır. Tehlikeli atık literatüründe geliştirilen bir çok risk değerlendirme yaklaşımı vardır (Schecter, 1994; Cal/EPA, 2001).



Şekil 3.1: Risk değerlendirmesinin temel bileşenleri

3.1. Sağlık Riskleri Değerlendirmesi

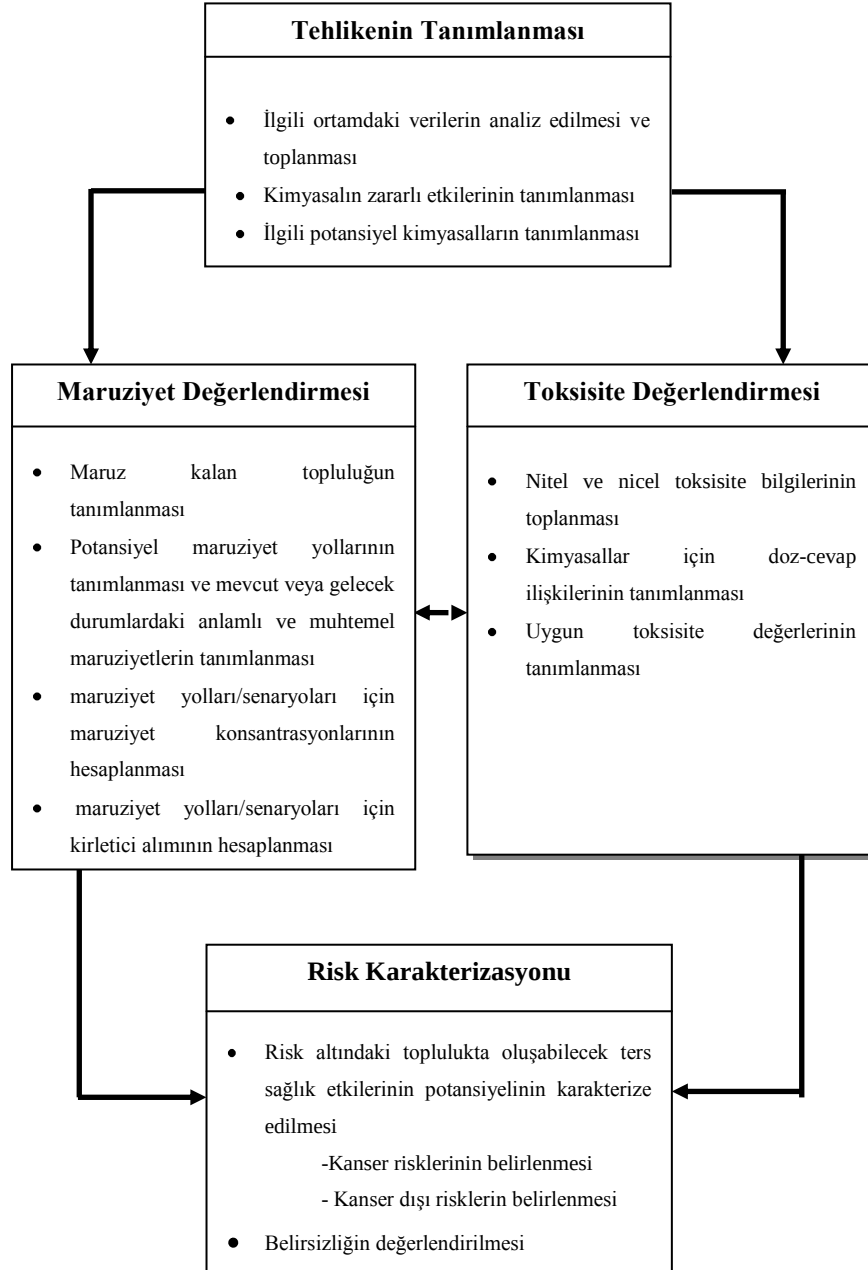
İnsan sağlığı riski, etkilenen bireylerin sağlığına zarar verecek belli bir kimyasal maruziyet veya maruziyet serisinin olma olasılığıdır. Sağlık riski değerlendirme, çevresel kirleticilere maruz kalan insanların potansiyel kötü sağlık etkilerinin karakterizasyonu olarak tanımlanmaktadır. Şekil 3.2’de kapsamlı bir sağlık riski değerlendirmesinde kullanılan aşamalar ve temel bileşenler gösterilmiştir.

3.1.1. Tehlikenin tanımlanması

Tehlikenin tanımlanması potansiyel alıcılar üzerinde bir kimyasalın meydana getireceği potansiyel kötü sağlık etkilerinin kalitatif değerlendirmesidir. Proses, kimyasalların spesifik tehlikeli özellikleriyle (kalıcılığı, biyoakümülyasyon potansiyelleri, toksisitesi, genel gidişat/taşıyım özellikleri vb.) birlikte potansiyel etkilerinin tanımlanmasını kapsar. Risk değerlendirmesinin bu ilk kısmı ortamdaki tüm kirleticilerin listesinin derlenmesi, ortamı etkileyen kimyasalların seçilmesi ve tanımlanması ve gelecekteki araştırma ve değerlendirmeler için anahtar bileşenlerin özet istatistik derlemelerini içerir (Asente-duah, 1993).

Tehlikenin tanımlanmasında, hamileler ve onların gelişen ceninleri, yaşlılar veya sağlık problemleri olanlar gibi hassas toplumlar üzerindeki etkiler de ayrıyeten göz

önünde bulundurulmalıdır. Toksik kimyasallara verilen cevaplar maruziyetin miktarına ve süresine göre çok farklı olabilir (Cal/EPA, 2001)



Şekil 3.2: İnsan sağlık ve kimyasal risk değerlendirme sürecinin bileşenleri (Asente-duah, 1993).

3.1.2. Maruziyet değerlendirme

Maruziyet değerlendirme, kimyasal bileşenlere insanların gerçek veya potansiyel maruziyetinin büyüklüğünü, bu maruziyetin sıklığı ve süresini ve tehlikeli atık

bölgelerinden kaynaklanan kimyasallara insanların maruziyetinde çevresel maruziyet yollarını içerir (Nieuwenhuijsen ve diğ.,2006). Maruziyet potansiyel olarak kirlenmiş bir ortamda veya yakınında varolan maruziyet durumları temel alınarak herhangi bir tehlikenin var olup olmadığı değerlendirilerek hesaplanır. Maruziyet değerlendirmesi bir maddeye maruz kalan topluluğun büyüklüğü ve niteliğinin tanımlanması (risk grubu, gerçek veya hipotetik maruz kalan topluluklar vb.), ve maruziyetin büyüklüğü ile süresini içerir.

Sağlık risk değerlendirmesinin bir parçası olan maruziyet değerlendirmesi, maruziyet noktası için ortamdaki kaynaktan oluşan kirleticinin dağılımı, önemli taşınma ve maruziyet yollarının tanımlanması, potansiyel alıcıların tanımlanması, ortamın kavramsal modellerinin ve maruziyet senaryolarının geliştirilmesi (mevcut ve gelecekteki toprak kullanımının tanımlanması, çevresel gidişat ve kalıcılığın analizi), çevresel ortam ve kritik çevresel maruziyet yolları için maruziyet noktası konsantrasyonlarının hesaplanması veya modellenmesi ve tüm potansiyel alıcılar ve önemli maruziyet yolları için kimyasal alımların hesaplanmasını içeren fiziki ve maruziyet şartlarının karakterizasyonunu kapsar. Proses yutma, soluk alma ve dermal absorpsiyonu içeren tüm mekanizmalar yoluyla canlılar tarafından adsorblanan kimyasalların oranlarının hesaplanmasında kullanılır (Asente-duah, 1993).

EPA (1998)'e göre, maruziyet; alıcılar tarafından alınan her bir kirleticinin toplam günlük alımına (mg/kg.gün) bağlıdır ve aşağıdaki şekilde ifade edilmektedir:

$$TDI = C \times \frac{IR \times EF \times ED}{BW \times AT} \quad (3.1)$$

Burada C maruziyet noktasındaki konsantrasyon (mg/kg veya mg/m³), IR alım oranı (kg/gün veya m³/gün), EF maruziyet frekansı (gün/yıl), ED maruziyet süresi (yıl), BW vücut ağırlığı (kg) ve AT karsinojenik veya karsinojenik olmayan maruziyetin tanımlanması için ortalama zamandır (gün).

C parametresi solunum yoluyla maruziyette havadaki konsantrasyonu (C_a), toprağın dermal yolla veya yutulmasıyla meydana gelen maruziyette topraktaki

konsantrasyonu (C_s) ifade eder, buna bağılı olarak IR ise solunum için solunum oranını (IR_a), toprak yutmasında yutma oranını (IR_s) toprakla dermal temasta kontak oranını (IR_d) ifade eder. IR_d temas eden derinin alanına bağılı olarak aşağıdaki formülle ifade edilir:

$$IR_d = S \times AD \times AF \quad (3.2)$$

Burada, S maruz kalan deri yüzey alanını (m^2), AD toprak deri adhezyon faktörünü ($kg/m^2.gün$) ve AF ise adsorpsiyon faktörünü ifade eder.

Gıdalarla beslenmede, C gıdalardaki konsantrasyondur (C_v , C_p veya C_f). Gıda sindirim oranı ise aşağıdaki şekilde ifade edilir:

$$IR_f = FI \times Q \quad (3.3)$$

Burada, bitkisel, hayvansal gıdalar ve balıklarla beslenme oranına göre, FI yerel olarak tüketilen ürünlerin ortamdaki spesifik fraksiyonudur ve Q gıda tüketim miktarıdır ($kg/gün$).

Karsinojenik maddeler için TDI hayat boyu ortalama günlük doz (LADD) olarak ifade edilir ve 3.1 denkleminde AT (alıcıların ortalama ömürleri, yaklaşık 70 yıl) kullanılarak hesaplanır. Karsinojen olmayan maddeler için aynı eşitlikte ise $AT = ED$ kullanılır ve TDI kronik günlük alım (CDI) olarak ifade edilir.

Çevresel maruziyetlerde aşağıdaki direk ve dolaylı yollar tanımlanabilir:

- Gazların ve partiküllerin solunması
- Gaz ve partiküllerin yutulması veya deri yoluyla adsorpsiyonu
- Kirlenmiş toprakların doğal yollarla yutulması
- Kirlenmiş topraklarla dermal yolla temas
- Kirlenmiş toprak partiküllerinin solunması
- Kirlenmiş yerüstü ve yer altı sularının yutulması
- Kirlenmiş yerüstü ve yer altı sularına dermal yolla temas
- Kirletici kaynaklarına yakın yerlerde üretilen gıdaların tüketilmesi

- Kirlenmiş bölgelerdeki kara veya su canlılarıyla beslenme

Hedef yaşın bir fonksiyonu olarak farklı maruziyet parametrelerinin göz önünde bulundurulması için alıcılar çocuklar (<6 yaş), yetişkinler (>6) vb. gruplandırılmalıdır (Cangialosi ve diğ., 2008).

3.1.3. Toksisite değerlendirmesi

Toksisite değerlendirmesi, insanlarda ilgili kimyasala maruziyetten kaynaklanan potansiyel kötü sağlık etkilerinin nitel ve nicel değerlendirilmesinde kullanılan sağlık riskleri değerlendirmesinin bir parçasıdır. Maruziyet noktası alımları ve dozları tüm değerlendirmenin risk karakterizasyonu aşamasında karşılaştırılabilmesine karşın toksisite değerlendirmesinin nicel kısmı ilgili toksisite indekslerinin tanımlanmasını gerektirir. Böyle değerlendirmelerde, epidemolojik çalışmalar yanında insanlardaki tahmini etkileri belirleyen hayvan verilerinin kullanıldığı deneysel çalışmalar dikkate alınır. Değerlendirmenin nitel kısmı, insanlarda meydana gelen kötü sağlık etkileri, tipik çevresel seviyeler veya geçmiş konsantrasyonlar, toksiko kinetikler, toksiko dinamikler ve potansiyel ilgili her bir kimyasalla alakalı ekotoksikoloji özetlerini içerir.

Risk değerlendirmenin toksisite değerlendirme aşamasında kimyasala maruziyet sonucunda oluşan kötü sağlık etkilerinin çeşitleri, maruziyet ve zararlı etkilerin büyüklüğü arasındaki ilişki ve insanlarda özel bir kimyasalın karsinogenlik bulgularının miktarı gibi ilgili belirsizlikler göz önünde bulundurulur. Kirlenmiş bir ortamda bulunan kimyasalların detaylı toksisite değerlendirmeleri; tehlike değerlenirmesi ve doz-cevap değerlendirmesi olmak üzere iki aşamadan oluşur.

Tehlike değerlendirmesi; bir etkiye maruziyet sonucunda kötü bir sağlık etkisinin oluşma sıklığında artış olup olmadığının tanımlanması prosesidir. Tehlike değerlendirmesi aynı zamanda bir kimyasalın vücut içerisindeki hareketi ve organlar, hücreler/ hücre içerisindeki kısımlara ulaştığı durumlardaki etkileşimlerinin karakterizasyonunu içerir.

Doz- cevap değerlendirmesi ise alınan bir kirleticinin dozları arasındaki ilişkinin karakterizasyonu ve toksisite bilgisinin nicel olarak değerlendirilme sürecidir. Bu proses bileşenin doz-cevap ilişkilerinin kullanılmasıyla etkilerinin değerlendirildiği bir süreçtir. Karsinojenler için, bu değerlendirme bir bireyin belli miktardaki kimyasala maruz kalması sonucunda kansere yakalanma olasılığının hesaplanmasını içerir. Etki “birim risk faktörü” ($\mu\text{g}/\text{m}^3$ veya ppm) veya “karsinojenlik eğim faktörü” ($\text{kg.gün}/\text{mg}$) olarak hesaplanır. Veriler hayvansal çalışmalardan veya maruz kalan insan topluluklarında sınırlı sayıda yapılan çalışmalardan elde edilir.

Bir madde farklı maruziyet koşulları altında farklı toksik etkiler üretiyorsa bir çok farklı doz-cevap ilişkileri ortaya çıkabilir. Doz-cevap eğrileri kimyasal madde ve onun hastalıklılık/öldürücülük miktarı arasındaki fonksiyonel ilişkidir (Asente-duah, 1993).

Sağlık riskleri değerlendirmesinde kimyasallar genellikle karsinojenik ve karsinojenik olmayan olarak iki sınıfa ayrılır.

Karsinojenik yani, kansere neden olan kimyasallar için -başka bir geçerli kanıt olmadıkça- risk değerlendirmesindeki genel yaklaşım hiçbir maruziyette sıfır riskin olmayacağıdır. Diğer bir deyişle kansere neden olan bir kimyasalın çok düşük maruziyetlerinde bile kanser gelişebilir. Bu nedenle karsinojenlerin çok düşük maruziyetleri bile kanser riskini arttırabilir.

Kanser dışı sağlık etkileri (astım, sinir sistemi bozuklukları, doğuştan bozukluklar ve çocuklarda gelişim bozuklukları gibi) maruz kalınan kimyasallar arttıkça çok daha zararlı olabilir. Doz-cevap değerlendirmelerinin bir amacı kanser dışı sağlık etkileri için ihmal edilebilir veya çok az risk oluşturan maruziyet seviyelerinin hesaplanmasıdır (Cal/EPA, 2001).

3.1.4. Risk karakterizasyonu

Risk değerlendirmesinin son aşamasında maruz kalan bir topluluktaki sağlık etkileri riskinin tanımlanmasında kullanılan önceki üç aşamada oluşturulan bilgiler bir araya

getirilir. Risk karakterizasyonu aşamasında, maruz kalan toplulukta oluşması beklenen sağlık risklerinin sonuçlarını tanımlamak için, maruziyet ve doz-cevap değerlendirmeleri sırasında elde edilen bilgiler analiz edilir. Bu bilgiler, kanser ve kanser dışı sağlık etkileri olmak üzere iki farklı şekilde açıklanır.

Kanser riski; Genellikle hayat boyunca kansere neden olan maddelere maruz kalmadan dolayı bir milyon kişide kanser oluşan bir topluluğun maksimum sayısını ifade eder.

Bir bireyde bir kimyasala maruziyetten dolayı oluşan gerçek risk, risk değerlendirmesinde bulunduğu topluluk için hesaplanan teorik riskten daha azdır (Cal/EPA, 2001).

Karsinojenik kirleticiler için risk (CR), ortamla ilgili kimyasallardan kaynaklanan kanser oluşma olasılığı olarak ifade edilir ve aşağıdaki eşitlikle hesaplanır:

$$CR = LADD \times CPF \quad (3.4)$$

Burada, LADD hayat boyu ortalama günlük dozu ($\text{mg kg}^{-1} \text{ gün}^{-1}$) ve CPF kanser eğim faktörünü ($(\text{mg kg}^{-1} \text{ gün}^{-1})^{-1}$) ifade eder.

Karsinojenik kimyasallar için risk faktörü 10^{-6} 'dan (bir milyon kişide bir olma olasılığı) küçük olduğunda önemsizlenebilir (Cangialosi ve diğ.,2008).

Karsinojenik olmayan kirleticiler için risk değerlendirmesinde, kirleticinin insan sağlığı risklerinin tanımlanması için günlük alımlar kronik maruziyetler için referans dozlarla (RfD) karşılaştırılır. karsinojen olmayan kirleticiler için risk tehlike indeksiyle ifade edilir ve aşağıdaki eşitlikle gösterilir:

$$HQ = \frac{CDI}{RfD} \quad (3.5)$$

Burada; CDI, kronik günlük alımı ($\text{mg kg}^{-1} \text{ gün}^{-1}$), RfD ise Referans dozu ($\text{mg kg}^{-1} \text{ gün}^{-1}$) ifade etmektedir. $\text{HQ} \leq 1$ olduğunda karsinojenik olmayan etkiler göz önünde bulundurulmaz (Cangialosi ve diğ., ,2008).

Sağlık riskleri değerlendirmesinin en önemli karakteristiği parametrelerin değiğkenliği ve belirsizliğidir. Verilerdeki değiğkenlikler maruziyetteki veya tepkilerdeki farklılıklar nedeniyle oluğan heterojenlik ve eğitlilikten kaynaklanır. Belirsizlik ise daha fazla verinin toplanmasıyla indirgenebilecek bilgi eksiklikleriyle ilgilidir. Tek bir nokta değeriyle ifade etmek yerine her bir parametrenin eğitliliği ve belirsizliğini ele almak bir olasılık yoğunluğu fonksiyonu oluğturur. Monte-Carlo Simulasyonu insan sağlığı risklerinin tanımlanmasında her değiğkenin olasılığının katkısının değerlendirilmesinde kullanılan yaygın bir yöntemdir (Nadal ve diğ., 2004; Nieuwenhuijsen ve diğ., 2006).

BÖLÜM 4. MATERYAL METOT

Çalışma kapsamında hem Kocaeli yöresinde yetiştirilen, hem de bölgeye dışarıdan getirilerek pazarlanan temel gıda maddelerinden örnekler alınarak PCDD/F analizleri yapılmış ve bölgede yaşayan insanlar için PCDD/F bileşiklerinden kaynaklanan maruziyetler belirlenmiş ve bir “Sağlık Riski Değerlendirmesi” çalışması gerçekleştirilmiştir.

Bu amaçla çalışma PCDD/F analiz yönteminin geliştirilmesi, günlük diyeti oluşturan bitkisel ve hayvansal temel gıdalarda PCDD/F’lerin analizi ve sağlık riski değerlendirmesi aşamalarından oluşmaktadır. Çalışma kapsamındaki bu aşamalar aşağıda ayrıntılı olarak açıklanmıştır.

4.1. PCDD/F Analiz Yönteminin Belirlenmesi

PCDD/F bileşiklerinin çevre örneklerindeki miktarlarının saptanmasına yönelik olarak günümüze kadar yapılan bilimsel çalışmaların hemen hepsinde göze çarpan en önemli nokta gıda örneklerindeki konjener miktarlarının toprak ve sediment gibi çevresel matrislere oranla çok daha düşük düzeylerde olduğu gerçeğidir. Bu açıdan bakıldığında insanların PCDD/F bileşiklerine maruz kalmasına yönelik olarak yapılacak herhangi bir çalışmanın analiz aşamasında kullanılacak ölçüm yöntemi, sözü edilen örnek matrislerindeki eser miktarları saptayabilecek duyarlılığa sahip olmalıdır. Analiz aşamasında kullanılan yöntemin karşılamak zorunda olduğu duyarlılığın yöntem seçiminde belirleyici olmasına ek olarak kullanılan yöntemin maliyeti de araştırmacıların üzerinde durdukları bir diğer önemli etkidir.

ATSDR (1998)’de verilen çevresel ve biyolojik örneklerdeki PCDD/F bileşiklerinin saptanması amacıyla kullanılan metotların açıklandığı bir çalışmada, bu tip bileşiklerin analizinde kullanılan en önemli metodun gaz kromatografisi ve kütle spektrometresi (GC/MS) uygulamaları olduğu belirtilmiştir. Bu uygulamalarda en

çok tercih edilen GC sistemlerinin yüksek çözünürlüğe sahip gaz kromatografaları (HRGC) olup kullanılan MS metotlarının düşük çözünürlüklü (LRMS), yüksek çözünürlüklü (HRMS) ya da düşük çözünürlüklü tandem sistemler (MS/MS) olduğu belirtilmiştir. PCDD/F bileşiklerinin bu yöntemlerle analizi EPA 8280, 8290, 1613 ve benzeri metotlarla standart hale getirilip önceki yıllarda yayınlanmıştır. Çevresel örneklerde dioksin analizi için daha az maliyetli olan ve daha az kullanılan diğer metotlar ise enzime bioassay ve ELISA (monoclonal antibody-based enzyme-linked immunosorbent assays) yöntemleridir (ATSDR, 1998). Bu yöntemler içerisinde gıda numunelerinde çok düşük seviyelerde bulunan PCDD/F bileşiklerinin nitelik ve nicelik analizleri için en çok tercih edilen analiz yöntemi yüksek çözünürlüklü gaz kromatografisi ve kütle spektrometresi (HRGC/HRMS) sistemleridir. Bu yöntem PCDD/F türevlerinin analizinde oldukça seçici olmakla birlikte maliyet anlamında büyük bir dezavantaja sahiptir. Bunun yanında yüksek çözünürlüğe sahip bir gaz kromatografına bağlı bulunan düşük çözünürlüklü bir kütle spektrometresinin PCDD/F türevlerine olan hassasiyetinin artırılması için kullanılan kimyasal iyonizasyon yönteminin negatif iyonizasyon modunda çalıştırılması mevcut koşullar altında HRGC/HRMS çalışmalarına gösterilebilecek en önemli alternatif yöntemdir.

Bu çalışmada HP 6890 yüksek çözünürlüklü gaz kromatografisi (HRGC) ve bu cihaza bir ara yüzle bağlı olup negatif kimyasal iyonizasyon (NCI) yöntemiyle işletilen HP 5973N düşük çözünürlüklü kütle spektrometresi (LRMS) kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan cihaz Şekil 4.1’de gösterilmiştir.



Şekil 4.1: Çalışmada kullanılan HP 6890 GC/ HP 5973N MS sistemi

Analiz yönteminin belirlenmesi için kullanılan cihaz, malzeme ve kimyasal maddeler ile özellikleri Tablo 4.1’de verilmiştir.

Tablo 4.1: PCDD/F analiz yönteminin belirlenmesinde ve gıda örneklerinin analizinde kullanılan cihaz, malzeme ve kimyasal maddeler

Cihaz, malzeme, kimyasal madde adı	Özellikleri
GC-MS	HP 6890GC/ HP 5973N MS Elektron çarpıştırma ve Kimyasal İyonizasyon Modüllü (Çalışmada Chemical Ionization Modülü kullanıldı)
GC-MS Kolonu	JW Scientific DB Dioxin Uzunluk:60 m; Çap:0.25 mm; Film kalınlığı:0.25 µm Sıcaklık limitleri: 40°C-270°C
Standart Çözelti 1	Cerilliant EDF 5008 Matrix Spiking Solution
Standart Çözelti 2	Cerilliant EDF 5006 Calibration Solution
Standart Çözelti 3	Cerilliant ED 901-A 2,3,7,8 TCDD Solution
Standart Çözelti 4	Cerilliant ED 980 OCDD Solution
Standart Çözelti 5	Cerilliant EF 982 OCDF Solution
Helyum gazı ve tüpü	Boss Marka (GC-MS’de kullanılmak üzere) Yüksek saflıkta; 9.06 m ³ Taşıyıcı gaz olarak
Metan gazı ve tüpü	Bos Marka (GC-MS’de kullanılmak üzere) Yüksek saflıkta 12.5 m ³ CI iyon kaynağı için ayıraç gaz olarak
Ultrasonik banyo	VWR USC100T Marka Isıtmasız
Enjektörler	Enjeksiyon için: 10 µL’lik Kalibrasyon çözeltilerini hazırlamak için: 50 µL’lik ve 10 µL’lik
Sokslet ekstraksiyonu kartuşu	33x80mm,Macherey-Nagel, 050831/10
Mikroreaksiyon vialleri 0.3 mL	SUPELCO 3,3291
Mikroreaksiyon vialleri 0.1 mL	SUPELCO 3,3289
Santrfüj tüpü	Falcon-50 mL
Pastör pipeti-230 mm	ISOLAB, 108.03.002
Alüminyum oksit 90/nötral	MERCK, 1.01077.1000
Aseton	Lab. Scan/C01C11X/HPLC Grade
Carbopack C-80/100 mesh	SUPELCO, 10258
Celite 545 (0.02-0.1 mm)	MERCK, 1.02693.1000
Dikolorometan	MERCK, 1.02693.1000, HPLC
Hidroklorik asit %37	MERCK, 1.00314.2500, Extra Pure
Metanol	MERCK, 1.06009.2500,GR for Analysis
n-Hekzan	MERCK, 1.04.367.2500, GR for Analysis
n-Nonan	MERCK 1.06833.0005, GR for Analysis
Potasyum Hidroksit	MERCK 1.05029.1000, GR for Analysis
Sikloheksan	MERCK 1.09666.2500, GR for Analysis
Silikajel 60 (0.063-0.2 mm)	MERCK 11.07734.1000
Sülfürik asit %98	MERCK 1.00713.2500, Extra Pure
Sodyum hidroksit	MERCK 1.06462.1000, Pure
Sodyum sülfat (anhydrous)	MERCK 1.00314.2500, Extra Pure
Sodyum klorür	J.T. Baker, 1764
Toluen (%99.8)	Sigma Aldrich, 27.037.7, HPLC Grade

Çalışmada kullanılan GC-MS sisteminde, NCI iyon kaynağı çalışmaya başlamadan önce cihaz kullanım prosedürlerinde belirtilen uygun yöntemlerle temizlenmiştir. İyon kaynağı öncelikle ayrılarak metal kısımları, pamuklu bir bez veya çubuk yardımıyla deiyonize su ile seyreltilmiş alümina tuzuyla ovularak temizlenmiştir. Daha sonra alümina parçalarını uzaklaştırmak için iyon kaynağı deiyonize su ile durulanmıştır. Durulama işleminden sonra tüm parçalar ultrasonik banyoda sırasıyla deiyonize su, metanol, aseton ve hekzanla 5'er dakika yıkanmıştır. Yıkanan parçalar tekrar birleştirilerek iyon kaynağı MS'e yerleştirilmiş ve cihaz vakum altında çalıştırılmıştır. Cihaz analiz süresince gazların bitmesi ve konjenerlerin analizi sırasında tanımlamada saptanan düşük analit yanıtları, iyon kaynağı ayarlarındaki kalibrantın zayıf iyon pik şekilleri yada repeller ve elektron multiplier voltajlarındaki artışlar, yüksek tanımlama (deteksiyon) limitleri gibi durumlar ortaya çıktığında her defasında kapatılıp temizlenmiştir. Bu durumların dışında cihaz sürekli çalıştırılmıştır. Sistemin elektrik voltaj değişimlerinden ve elektrik kesintilerinden etkilenmemesi için kesintisiz güç kaynağı kullanılmıştır. Cihaz her çalıştırılma öncesinde iyon kaynağı yukarıda belirtildiği şekilde temizlenmiş, sisteme herhangi bir şekilde hava kaçağının engellenmesi için GC inlet septumları ve kolon ferrulları değiştirilmiştir. İyon kaynağı kısmında bulunan filamentler ve GC inlet kısmında bulunan liner gerekli görüldüğü durumlarda değiştirilmiştir (Filament yanması, linerın kirlenmesi vb.).

GC-MS'de analiz yönteminin belirlenmesi aşamasında analizi yapılacak bileşen için en uygun GC-MS koşulları belirlenir. Bu koşullar aşağıdaki aşamaları içerir;

- Analizi yapılacak bileşen için GC'de kullanılacak kolon ve özelliklerinin belirlenmesi,
- GC-MS iyonizasyon yönteminin belirlenmesi
- GC-MS analizleri için gerekli taşıyıcı ve ayıraç gazların belirlenmesi
- Enjeksiyon sıcaklığı ve enjeksiyon miktarının belirlenmesi
- GC-MS arayüz, iyon kaynağı ve quadropole sıcaklığının belirlenmesi
- GC-MS enjeksiyon sisteminin belirlenmesi
- GC fırın sıcaklık programının belirlenmesi ve belli sıcaklıklarda bekleme sürelerinin oluşturulması

Bu koşulların her biri analizi yapılacak bileşen gruplarına göre değişir. Analizi yapılacak olan bileşenlere en uygun koşullar belirlenirken literatürde verilen bilgiler ve daha önceden edinilmiş tecrübeler ışığında farklı kombinasyonlar yapılarak, mevcut cihaz koşullarına en uygun metot geliştirilir.

Bu çalışma içinde PCDD/F'lerin analizi için en uygun koşullar belirlenmiştir. Bunun için kolona özel GC-MS koşulları, standartlar için verilen koşullar, PCDD/F analizi için oluşturulan EPA metotları ve literatürden edinilen bilgilerle çeşitli kombinasyonlar oluşturulup farklı yöntemler denenmiştir. Tüm bu yöntemlerden elde edilen kromatogramlar değerlendirilerek en uygun yöntem belirlenmiştir.

4.1.1. PCDD/F analizleri için GC kolonları

Literatürde PCDD/F analizleri için çeşitli kolonlar kullanılmıştır. EPA metot 8290'da PCDD/F'lerin analizi için 2,3,7,8 – TCDD ve OCDD/OCDF ölçümleri için 60 metre DB-5 birleşik kılcal kolonun kullanımı tavsiye edilmiştir. Ancak PCDD ve PCDF 2,3,7,8 bileşiklerinin tüm türevleri için izomer özgünlüğünü tek başına 60 metrelik DB-5 GC kolonunda sağlamak mümkün olmadığından diğer izomerlerin tayini için farklı kolonlar kullanmak gerekebilir. Bununla birlikte birçok çalışmada DB-5 kolonu önerilmiştir (EPA method 8290, 1613; Fisher (1999); Mayani ve diğ., (1997); Schoeters ve diğ., (2004); Chovancova ve diğ., (2005)). EPA 8290 metodunda ayrıca 30 metre DB-225 tek parça silica kılcal kolon (J&W Scientific) yada eşdeğeri de önerilmiştir. HP uygulamaları için Patrick D. Perkins (2001) tarafından yapılan çalışmada 2,3,7,8 TCDD'nin belirlenmesi için 30 m'lik HP-5 kolonu kullanılmıştır. Bunun dışında çeşitli çalışmalarda DB-1, Ultra-2 gibi kolonlar da kullanılmıştır. Bu kolonların çoğu homolog gruplar arasında iyi ayırım sağlarken izomerler arasındaki pik ayırımında düşük performans gösterir. İzomer spesifik analizlerinin performanslarını yükseltmek için CP-Sil 88 ve benzeri polar kolonlar kullanılmalıdır. CP-Sil 88 kolonları ve benzerleri yüksek oranda siyanopropil gruplarıyla bağlanmış polisiloksilanlı sabit bir fazla doldurulmuştur. Aşırı derecede polarlık izomerlerin arasında maksimum çözünürlülük sağlar. Ancak bu kolon yüksek klorlu izomerlerin analizini engelleyen düşük termal kararlılığa sahiptir. 1991'de PCDD/PCDDF konjenere belirlenmesi için 60 m uzunluğunda DB-Dioxin adıyla yeni kolonlar

piyasaya sürülmüştür. Bu kolon %44 metil-polisiloksilan, %28 fenil-polisiloksilan, %20 siyanopropil-polisiloksilan ve %8 polioksietilen dolgu maddesiyle doldurulmuş sabit bir faza sahiptir. DB-Dioxin kolonu CP-Sil 88 kolonuyla karşılaştırıldığında daha fazla termal stabiliteye sahiptir ve 2,3,7,8 TCDD ve TCDF türevlerini diğer türevlerden tek seferde ayırabilmektedir (Pereira, (2004). DB-Dioxin kolonları birçok çalışmada çeşitli matrislerde PCDD/F'lerin belirlenmesinde kullanılmıştır (DIONEX, 1999; Schmid ve diğ., (2005), Ruokojärvi (2004)). Bu bilgiler ışığında bu çalışmada DB-Dioxin kolonunun kullanılmasına karar verilmiştir.

4.1.2. GC-MS iyonizasyon yönteminin belirlenmesi

Kütle spektrometresinin (MS) duyarlılığı ve seçiciliği daha çok iyon kaynağına ve iyonizasyon yöntemine bağlıdır. Duyarlılık, iyon kaynağına giren moleküllerden oluşan iyonların bağıl sayısı ile ifade edilen iyonlaşma verimi olarak tanımlanır. Seçicilik ise iyonizasyon yöntemine bağlıdır. Bazı durumlarda iyonizasyon verimi bileşenlerin sınıfına göre farklılık gösterebilir.

GC-MS sistemlerinde elektron çarpışma iyonizasyonu (EI) en çok kullanılan yöntemlerden biridir. İyon kaynağında iyonların kompleks bir karışımında analiz edilen bileşenin molekülleriyle iyon demetleri etkileşime girer. Elektron çarpışmasından sonra bir molekül aşırı iç enerji alır. Bir elektron numarası olan biçimlenmiş iyon uyarılarak aşırı parçalanmayla sonuçlanan bir enerjiyle yüklenir. Parçalanmış iyon her bir bileşenin yapısal bilgilerini ve büyüklüklerini tanımlamada kullanılır. Bununla birlikte parçalanma çok fazla olduğu durumlarda bazı iyonların molekülleri kütle spektrasında görünmeyebilir. Bu nedenle molekül ağırlığı bilgisi kaybedilebilir. Bu durum bu iyonizasyon yöntemi için bir dezavantaj oluşturur.

EI yönteminin bu kısıtlı durumlarını aşma çabalarıyla birlikte alternatif iyonizasyon yöntemleri geliştirilmeye çalışılmıştır. Bu yöntemlerden biri olan kimyasal iyonizasyon (CI) yöntemi en çok kullanılan yöntemlerden biridir. CI, bir ayıraç gazın elektron bombardımanı ile oluşan ayıraç gazı iyonları ile analiz edilen bileşenlerin nötral molekülleri arasında oluşan iyon molekül etkileşimiyle ilerler. CI yöntemi, iyonlara enerji transferi orta seviyede ve her bir elektron numarasındaki iyon türleri

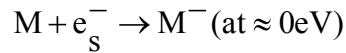
daha kararlı olduklarından daha hafif bir yöntemdir. Bu nedenle CI kütle spektroskopisi moleküler iyonları içerir. Pozitif ve negatif (PCI ve NCI) olmak üzere iki tür kimyasal iyonizasyon yöntemi vardır.

PCI yöntemi çoğu bileşen için EI yöntemiyle benzer hassasiyet gösterir. NCI yöntemi ise organoklorlu bileşikler gibi bileşiklerin ayrımında daha hassas ve seçici olduğundan dolayı daha geniş kullanım alanı vardır. NCI yöntemi kullanılan düşük çözünürlüklü GC-MS cihazlarının tanımlama limitleri pg-fg seviyesinde değişmekle beraber her bir izomer için seçilecek ayıraç gazı göre de bu duyarlılık değişebilir.

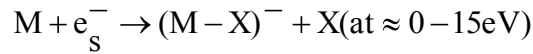
NCI yöntemi ayıraç bir gazın elektron çarpışma iyonizasyonu ile oluşan negatif yüklü ayıraç iyonlarını içerir. İyon moleküllerinin izlediği yol ve çarpışmalar çoğunlukla ayıraç gazın türüne bağlıdır. Yüksek çözünürlüklü elektron çarpışma yöntemli kütle spektrometrelerinin (HRMS) tanımlama limitleri NCI-MS ile benzerdir. Ancak NCI-MS gibi düşük maliyetli enstrümantasyon ve izomer tanımlanması için molekül iyon reaksiyonlarının kullanımına olanak tanınması gibi avantajlara sahip değildir.

NCI yönteminde iyonların oluşumu 6 reaksiyonla gerçekleşir.

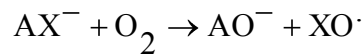
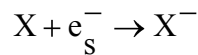
1. Rezonans termal elektron yakalama;



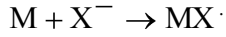
2. Ayırmalı rezonans elektron yakalama



3,4,5. İyon molekül reaksiyonları



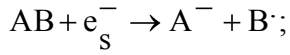
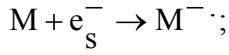
6. İyonların oluşumu



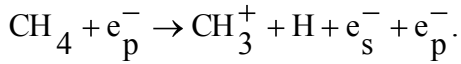
Yukarıdaki reaksiyonlarda M örnek molekülü, X ise halojen iyonudur.

NCI yönteminde çoğunlukla aşağıdaki gazlar kullanılmaktadır.

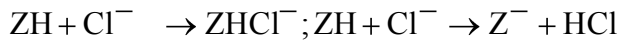
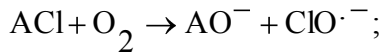
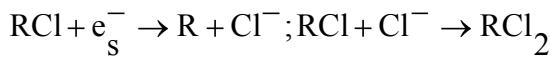
a) Hidrokarbonlar (metan, izobütan): bu durumda örnek molekülleri (M) ve kompleks karışımdaki moleküllerin (AB) reaksiyonları aşağıdaki gibi olur:



Buradaki termal elektron e_s^- aşağıda görüldüğü gibi ayıraç gazın molekülleri ve birincil moleküllerin çarpışması sonucu değişir.

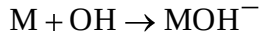
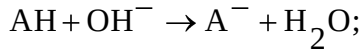
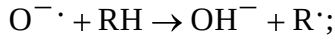
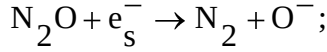
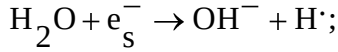


b) Klor oksijen ayıraçları ($CH_4:CH_2Cl_2:O_2$ veya benzer karışımlar):



Bu reaksiyonlarda R ayıraç gaz, A ve Z ayıraç gaza ilave gazların moleküllerini ifade etmektedir.

c) OH⁻ ayıraçları (metan ve su veya N₂O karışımları)



İyon- molekül reaksiyonları ve PCDD/F'ler ve PCB'lerin NCI analizleri 1980'lerden beri çalışılmaktadır. Son zamanlarda yapılan çalışmalarda ayıraç gaz olarak metanın kullanıldığı NCI yöntemleri yaygın olarak kullanılmaktadır (Chernetsova ve diğ., 2002).

Yukarıda da ifade edildiği gibi NCI yöntemi PCDD/F'lerin tanımlanması için etkili bir yöntem olarak önerilmiştir. Bununla birlikte farklı PCDD/F homologları için NCI'da verilen yanıtlar çok fazla değişkendir. Penta, hexa, hepta ve octa kloro konjenerler EI yöntemine göre NCI yönteminde 10-15 kat daha fazla hassasiyet gösterirler. Ancak tetra kloro konjenerleri (2,3,7,8 TCDD'yi de içine alan) EI ile karşılaştırıldığında NCI'da çok düşük yanıt gösterirler. Dolayısıyla tetra kloro konjenerlerinin NCI yöntemiyle belirlenmesi oldukça zor görünmektedir. Bu konjenerlerin belirlenmesi için polar kolonların kullanıldığı GC-MS'lerde EI yöntemi kullanılmalıdır.

NCI ve EI yöntemleriyle çalışılırken seçici iyon görüntüleme (SIM) ve tarama (SCAN) modlarından herhangi biri kullanılabilir. SCAN modu örneğin ekstraksiyonu ve temizleme (clean-up) aşamalarının verimleri ve kalitesiyle ilgili bilgi verir. SIM modu ise sadece molekül ağırlığı seçilen her bir konjenerin gözlemlenebildiği PCDD/F'lerin rutin analizleri için kullanılan standart moddur (Wüst,1999)

Yapılan araştırmalar sonucunda bu çalışmada PCDD/F'lerin analizi için NCI-SIM yöntemi seçilmiştir.

4.1.3. GC-MS’de kullanılan taşıyıcı ve ayıraç gazın belirlenmesi

GC-MS cihazlarında taşıyıcı gaz olarak genellikle helyum, hidrojen, argon ve azot gibi gazlar kullanılır. Bu gazlar inert ve saf olmalıdırlar. Taşıyıcı gazlar kolon performansını ve alıkonma (retention) zamanını etkilerler. Azot ve argon gibi yoğunluğu yüksek gazlar kolon performansını artırırken, helyum ve hidrojen gibi yoğunluğu düşük gazlar tutunma zamanını kısaltır. Helyum gazı oldukça saf ve GC’de çok hızlı çözünen ve dağılan bir gaz olduğundan yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu çalışmada da taşıyıcı gaz olarak helyum seçilmiştir.

Kütle spektrumunun bileşimi ve ölçüm limitleri; iyon kaynağının tipi, kaynak sıcaklığı ve basıncı, kullanılan ayıraç gaz ve ayıraç gazın saflığı gibi birçok parametreden etkilenir.

NCI metodunda en sık kullanılan ayıraç gaz metandır. Ancak bu yolla yürütülen pek çok çalışma arasında kütle spektrumunun tanımlanması ve ölçüm limitleri konusunda bazı uyumsuzluklar mevcuttur. Bu uyumsuzlukların kaynağı deneysel koşullar sonucunda (sıcaklık, iyon kaynağındaki gaz basıncı, numune bileşeninin konsantrasyonu, elektron enerjisi gibi) elde edilen yüksek hassasiyetlerdir. Ayrıca metandan uzaklaştırılması oldukça zor olan eser miktarlardaki oksijen spektrum bileşeninde ciddi değişikliklere yol açmaktadır. Metan diğer alternatif ayıraç gazlara nazaran pahalı bir gaz olmakla birlikte yüksek hassasiyet vermesinden ötürü çok sık tercih edilir. Chernetsova ve diğ. (2002) tarafından farklı ayıraç gazlarla yürütülen bir çalışma sonucunda elde edilen bazı ölçüm limiti değerleri ve gazların NCI’daki karakteristik iyonları Tablo 4.2’de sunulmuştur.

Bu çalışmada ayıraç gaz olarak metan gazı seçilmiştir.

4.1.4. Enjeksiyon sıcaklığı ve enjeksiyon miktarının belirlenmesi

Bu çalışmada enjeksiyon sıcaklığı EPA metot 8290 göz önünde bulundurularak 270°C olarak belirlenmiştir. Enjeksiyon miktarı da yine aynı metoda göre 2µL olarak belirlenmiştir.

Tablo 4.2: Farklı ayırıcı gazlarla PCDD/F ve PCB bileşiklerinin ölçüm limitleri ve NCI kütle spektrumundaki karakteristik iyonları (Chernetsova ve diğ., 2002)

AYIRACI GAZ	PCDD'ler İçin	PCDF'ler İçin	PCB'ler İçin
CH ₄	M ⁺ , Cl ⁺ , [M-Cl] ⁺ , [M-2Cl] ⁺ , [M-H] ⁺ , [M-3Cl] ⁺ , [M-4Cl] ⁺ , [M-xCl+xH] ⁺ , Ölçüm Limiti:10 ⁻¹¹ -10 ⁻¹⁴ gr (2,3,7,8-TCDD hariç)	M ⁺ , Cl ⁺ , [M-2Cl] ⁺ , [M-xCl+xH] ⁺ , Ölçüm Limiti:10 ⁻¹⁰ -10 ⁻¹³ gr	M ⁺ , Cl ⁺ , [M-Cl] ⁺ , [M-2Cl] ⁺ , [M-3Cl] ⁺ , [M-4Cl] ⁺ , [M-H] ⁺ , [M-Cl+H] ⁺ , Ölçüm Limiti:10 ⁻¹² -10 ⁻¹⁴ gr
CH ₄ /O ₂	M ⁺ , [M-Cl+O] ⁺ , [M+O ₂ -C ₆ H ₂ Cl ₂ O ₂] ⁺ Ölçüm Limiti:10 ⁻¹⁰ -10 ⁻¹¹ gr	M ⁺ , [M-Cl+O] ⁺ , Cl ⁺ , [M-Cl+H] ⁺	M ⁺ , [M-Cl+O] ⁺ , [M-Cl] ⁺ , [M-H] ⁺ , Cl ⁺ , [M-2Cl] ⁺ , [M-Cl+H] ⁺ , [M-HCl+O ₂] ⁺
O ₂	M ⁺ , [M-Cl+O] ⁺ , [M+O ₂ -C ₆ H ₂ Cl ₂ O ₂] ⁺ (m/z 176), [M-H+O] ⁺ , Ölçüm Limiti:10 ⁻¹⁰ -10 ⁻¹² gr	M ⁺ , [M-Cl+O] ⁺ , Cl ⁺	-
CH ₄ /N ₂ O	M ⁺ , [M+OH] ⁺ , [M+OH-Cl] ⁺ , [M+O-Cl] ⁺ , [M-Cl] ⁺ , Ölçüm Limiti:10 ⁻¹¹ gr	-	-
Ar/CH ₄	M ⁺ , Cl ⁺ , [M-Cl] ⁺ , [M-2Cl] ⁺ , [M+H-Cl] ⁺ , [M-3Cl] ⁺ , Ölçüm Limiti:10 ⁻¹² -10 ⁻¹⁴ gr	-	-
H ₂	M ⁺ , Cl ⁺ , [M-Cl] ⁺ , [M-Cl+O] ⁺ (oksijen varlığında). Ölçüm Limiti:10 ⁻¹² gr	-	-
NH ₃	-	-	M ⁺ , Cl ⁺ , [M-Cl] ⁺ , [M-2Cl] ⁺ , [M-3Cl] ⁺ , [M-4Cl] ⁺

4.1.5. GC-MS ara yüz, Quadropole ve iyon kaynağı sıcaklıklarının belirlenmesi

Literatürde verilen çalışmalarda GC-MS ara yüz (transfer hattı) sıcaklıkları genellikle 250 ile 300°C arasında değişmektedir. Quadropole sıcaklığı ise 106°C veya 150°C olarak çalışılmıştır. İyon kaynağı da 230 ile 280°C arasında işletilmiştir. Her bir sıcaklıkta PCDD/F analizleri için farklı verimler elde edilmiştir (Fisher, 1999; Mayani ve diğ., 1997; Perkins, 2001).

Bu çalışmada PCDD/F'lerin analizi için uygun sıcaklıkların belirlenmesi amacıyla literatürden edilen bilgilerden de yararlanılarak farklı sıcaklıklar denenmiş ve analizler için en uygun sıcaklıklar belirlenmiştir. Bu çalışma için oluşturulan uygun sıcaklıklar aşağıda verilmiştir:

MS Source sıcaklığı :150°C
MS quadropole sıcaklığı :106°C
GC-MS ara yüz sıcaklığı : 270°C

4.1.6. GC-MS enjeksiyon sisteminin seçilmesi

GC-MS sistemlerinde Yaygın olarak kullanılan üç çeşit enjeksiyon sistemi vardır:

- a) Flaş Buharlaştırma Enjeksiyonu: Bu sistem paket kolonlarda kullanılır. Bu sisteminde çözelti çok hızlı bir şekilde buharlaştırılır.
- b) Bölünmesiz (splitless) enjeksiyon: Bu enjeksiyon sistemi kılcal kolonlarda kullanılır. Bu sistemde tüm örnek kolon içerisine gönderilir. Dolayısı ile herhangi bir çözelti kaybı mevcut değildir. Genellikle çok düşük konsantrasyonlar ile çalışılacak ise bu yöntem tercih edilir.
- c) Bölünmeli (split) enjeksiyon: Bu sistemin dağınık olmayan sistemden en önemli farkı, burada çözeltinin enjeksiyon tarafından dağıtılarak verilmesidir. Bu yöntem diğerlerine göre çok daha yaygın olarak kullanılmaktadır.

Bu çalışmada kılcal kolon kullanıldığından ve çok düşük konsantrasyonlar kullanılacağı için enjeksiyon modu olarak “splitless” modu seçilmiştir.

4.1.7. GC fırın sıcaklık programının belirlenmesi

Çeşitli matrisler içerisindeki organik bileşenlerin GC-MS sistemlerinde belirlenmesi için en önemli aşama fırın sıcaklık programının oluşturulmasıdır. Fırın sıcaklık programları oluşturulurken dikkat edilmesi gereken hususlar; tayin edilecek bileşenlerin kimyasal özellikleri (kaynama noktası, erime noktası v.b.), molekül ağırlığı ve kullanılan kolonun yapısal özellikleridir (kolonun işlev görebileceği maks. ve min. sıcaklıklar, kolon dolgu maddesi v.b.).

Bu çalışmada PCDD/F tayinleri için literatürde verilen çeşitli metotlar ve yapılan çalışmalar göz önünde bulundurularak, farklı sıcaklık programları uygulanmış ve mevcut cihazda PCDD/F’lerin tanımlanabilmesi için en uygun sıcaklık programı geliştirilmiştir.

EPA 8290, 8280 ve 1613 metotlarında sıcaklık programı aşağıdaki şekilde verilmiştir:

Başlangıç Sıcaklığı	:200°C
Başlangıç sıcaklığındaki bekleme süresi	:2 dakika
Sıcaklık programı	:200°C'den 220 °C'ye 5 °C/dakika 220 °C'de 16 dakika bekleme 220 °C 'den 235 °C'ye 5 °C/dakika 235 °C'de 7 dakika bekleme

Eppe ve diğ. (2004) gıdalarda dioksin seviyelerini belirlemek amacıyla yaptıkları çalışma için farklı bir sıcaklık programı belirlemişlerdir. Buna göre fırın ilk sıcaklığı 140°C ve ilk bekleme süresi 1 dakikadır. Sıcaklık artışı ise 140 °C-200 °C arası 52 °C/dakika, 200 °C-235 °C arası 2,9 °C/dakika ve bu sıcaklıkta 10 dakika bekleme, 235 °C-300 °C arası 6,9 °C/dakika ve bu sıcaklıkta 6 dakika bekletme olarak programlanmıştır Peter Schmid ve diğ. (2004) toprak örneklerinde PCDD/F ve PCB konsantrasyonlarının korelasyonu üzerine bir çalışma yapmışlardır. Bu çalışmada GC'de kolon olarak DB Dioksin kolonu kullanılmıştır ve kolona uygun sıcaklık programı şu şekilde verilmiştir: ilk sıcaklık 180°C'dir ve bu sıcaklıktaki bekleme zamanı 1,5 dakika olarak belirlenmiştir. Sıcaklık 20°C/dakika ile 220 °C'ye ve 2 °C/dakika ile 260 °C'ye çıkarılmıştır .

Literatürdeki bilgiler ve bu çalışmadaki farklı denemelerle geliştirilen en uygun sıcaklık programı aşağıda verilmiştir:

Sıcaklık programı:

Başlangıç sıcaklığı	:140°C
Başlangıç bekleme süresi	: 2 dakika
1. sıcaklık artışı	:140°C-180°C'ye 5°C/dakika hızla
1. sıcaklık artışı sonunda bekleme süresi	: 2 dakika
2. sıcaklık artışı	: 180°C-270°C'ye 2,5°C/dakika hızla
2. sıcaklık artışı sonunda bekleme süresi	: 40 dakika

Önceki bölümlerde elde edilen veriler ışığında bu çalışmada PCDD/F'lerin analizi için en uygun GC-MS analiz koşulları aşağıda verilmiştir:

Kullanılan cihaz	: HP 6890 GC-HP 5973N MS
GC'de kullanılan kolon	: JW Scientific DB-Dioxin (constant flow)
Kolon akış türü	: constant flow
MS İyonizasyon Yöntemi	: Negatif kimyasal iyonizasyon (NCI); Seçici iyon görüntüleme (SIM) modunda
Taşıyıcı gaz	: Helyum
Taşıyıcı gaz akış hızı	: 1.7 mL/dakika
Taşıyıcı gaz akış basıncı	: 35.9 psi
CI için ayıraç gaz	: Metan
Enjeksiyon sistemi	: splitless
Enjeksiyon sıcaklığı	: 270°C
Enjeksiyon miktarı	: 2µL
MS Source sıcaklığı	: 150°C
MS quadropole sıcaklığı	: 106°C
GC-MS ara yüz sıcaklığı	: 270°C

Sıcaklık programı:

Başlangıç sıcaklığı	: 140°C
Başlangıç bekleme süresi	: 2 dakika
1. sıcaklık artışı	: 140°C-180°C'ye 5°C/dakika hızla
1. sıcaklık artışı sonunda bekleme süresi	: 2 dakika
2. sıcaklık artışı	: 180°C-270°C'ye 2,5°C/dakika hızla
2. sıcaklık artışı sonunda bekleme süresi	: 40 dakika

4.1.8. Analiz yönteminin belirlenmesi amacıyla uygulanan sıcaklık rejimleri

Sistemdeki en uygun GC-MS ara yüz ve quadropole sıcaklıkları ile GC fırın sıcaklık programının belirlenmesi ve belli sıcaklıklarda bekleme sürelerinin oluşturulması amacıyla farklı sıcaklık koşulları denenmiş ve standart analiz sonuçları karşılaştırılarak en uygun sıcaklık koşulları belirlenmiştir. Metot geliştirme

çalışmaları için sistemde 17 adet etiketlenmemiş (unlabelled) 2,3,7,8 türevini içeren “EDF 5008 matrix spiking solution standart” çözeltisi kullanılmıştır ve sistemin her bir PCDD/F konjenerine verdiği tepkiler gözlemlenmiştir. Bu çözeltinin içerdiği PCDD/F türevleri, konsantrasyonları ve molekül ağırlıkları Tablo 4.3’de verilmiştir. Çalışmada denenen sıcaklık koşulları Tablo 4.4’de özetlenmiştir.

Tablo 4.3: EDF 5008 Standart Çözeltisi Bileşenleri

Bileşen Adı		Konsantrasyon (ng/mL)	Molekül Ağırlığı (gr/mol)
2,3,7,8	TCDD	100	321,97
2,3,7,8	TCDF	100	305,97
1,2,3,7,8	PeCDD	250	356,42
1,2,3,7,8	PeCDF	250	340,42
2,3,4,7,8	PeCDF	250	340,42
1,2,3,4,7,8	HxCDD	250	390,86
1,2,3,6,7,8	HxCDD	250	390,86
1,2,3,4,7,8	HxCDF	250	374,86
1,2,3,6,7,8	HxCDF	250	374,86
1,2,3,7,8,9	HxCDD	250	390,86
1,2,3,7,8,9	HxCDF	250	374,86
2,3,4,6,7,8	HxCDF	250	374,86
1,2,3,4,6,7,8	HpCDD	250	425,31
1,2,3,4,6,7,8	HpCDF	250	409,31
1,2,3,4,7,8,9	HpCDF	250	409,31
	OCDD	500	459,75
	OCDF	500	443,75

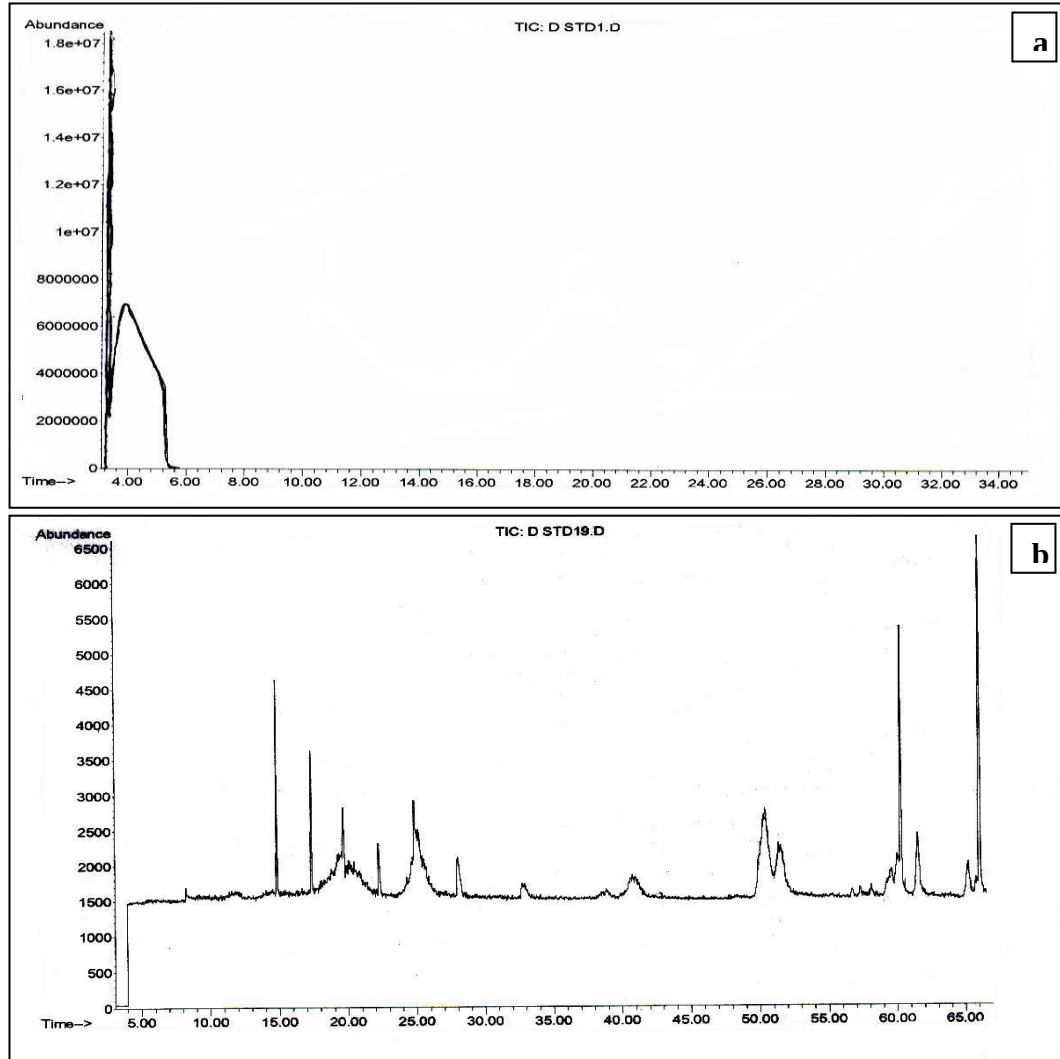
TCDD : Tetraklorodibenzo-p-dioksin ; TCDF : Tetraklorodibenzofuran
 PeCDD : Pentaklorodibenzo-p-dioksin ; PeCDF : Pentaklorodibenzofuran
 HxCDD : Hekzaklorodibenzo-p-dioksin ; HxCDF : Hekzaklorodibenzofuran
 HpCDD : Heptaklorodibenzo-p-dioksin ; HpCDF : Heptaklorodibenzofuran
 OCDD : oktaklorodibenzo-p-dioksin ; OCDF : oktaklorodibenzofuran

Metot No	İyonizasyon Yöntemi	GC-MS Ara yüz Sıcaklığı (°C)	Quadropole sıcaklığı(°C)	İyon kaynağı sıcaklığı (°C)	Tarama modu	Fırın sıcaklık programı
1	Pozitif Kimyasal İyonizasyon (PCI)	320	150	250	Scan	Başlangıç sıcaklığı : 200°C (2 dakika), 1. sıcaklık artışı : 200°C-220°C'ye 5°C/dakika hızla (16 dakika), 2. sıcaklık artışı : 220°C-250°C'ye 5°C/dakika hızla (7 dakika), Toplam tanımlama süresi : 35 dakika. (EPA METOT 8290'A GÖRE DÜZENLENMİŞTİR)[4]
2	Negatif Kimyasal İyonizasyon (NCI)	280	150	150	Scan	Başlangıç sıcaklığı : 80°C (2 dakika) 1. sıcaklık artışı : 80°C-180°C'ye 10°C/dakika hızla (2 dakika), 2. sıcaklık artışı : 180°C-200°C'ye 10°C/dakika hızla (2 dakika), 3. sıcaklık artışı : 200°C-220°C'ye 5°C/dakika hızla (16 dakika), 4. sıcaklık artışı : 220°C-235°C'ye 5°C/dakika hızla (7 dakika), 5. sıcaklık artışı : 235°C-270°C'ye 5°C/dakika hızla (10 dakika), Toplam tanımlama süresi: 65 dakika
3	NCI	280	150	150	Scan	Başlangıç sıcaklığı : 140°C (2 dakika), 1. sıcaklık artışı : 140°C-200°C'ye 40°C/dakika hızla (2 dakika), 2. sıcaklık artışı : 200°C-270°C'ye 3°C/dakika hızla (2 dakika), Toplam tanımlama süresi : 31 dakika
4	NCI	280	150	150	Scan	Başlangıç sıcaklığı: 140°C (2 dakika), 1. sıcaklık artışı: 140°C-180°C'ye 5°C/dakika hızla (2 dakika), 2. sıcaklık artışı: 180°C-270°C'ye 2,5°C/dakika hızla (60 dakika) Toplam tanımlama süresi : 108 dakika
5	NCI	280	150	150	SIM	Başlangıç sıcaklığı: 140°C (2 dakika), 1. sıcaklık artışı: 140°C-180°C'ye 5°C/dakika hızla (2 dakika), 2. sıcaklık artışı: 180°C-270°C'ye 2,5°C/dakika hızla (40 dakika) Toplam tanımlama süresi : 88 dakika
6	NCI	280	106	150	SIM	Başlangıç sıcaklığı: 140°C (2 dakika), 1. sıcaklık artışı: 140°C-180°C'ye 5°C/dakika hızla (2 dakika), 2. sıcaklık artışı: 180°C-270°C'ye 2,5°C/dakika hızla (45 dakika) Toplam tanımlama süresi : 93 dakika
7	NCI	280	106	150	SIM	Başlangıç sıcaklığı: 180°C (2 dakika), 1. sıcaklık artışı: 180°C-220°C'ye 5°C/dakika hızla (2 dakika), 2. sıcaklık artışı: 220°C-270°C'ye 2,5°C/dakika hızla (40 dakika) Toplam tanımlama süresi : 72 dakika

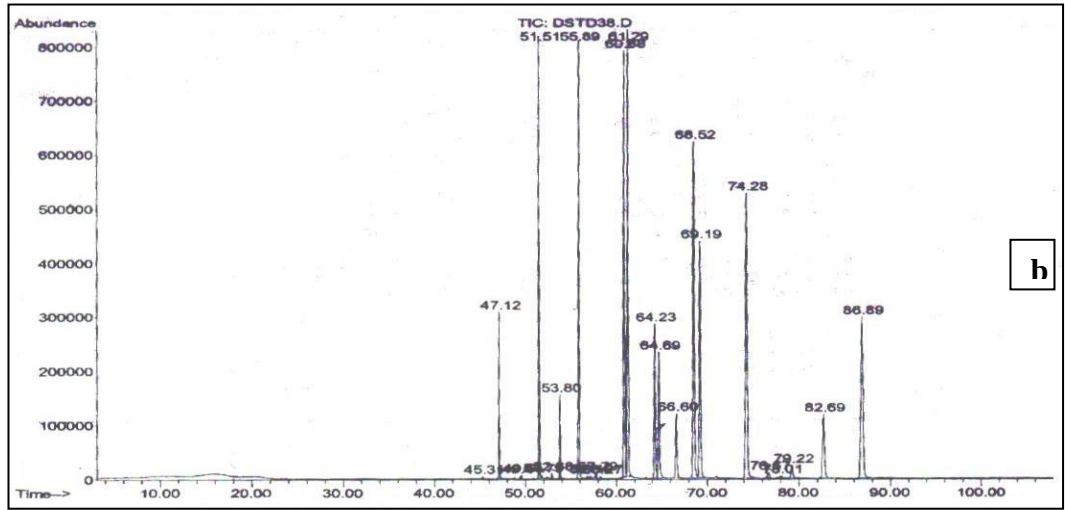
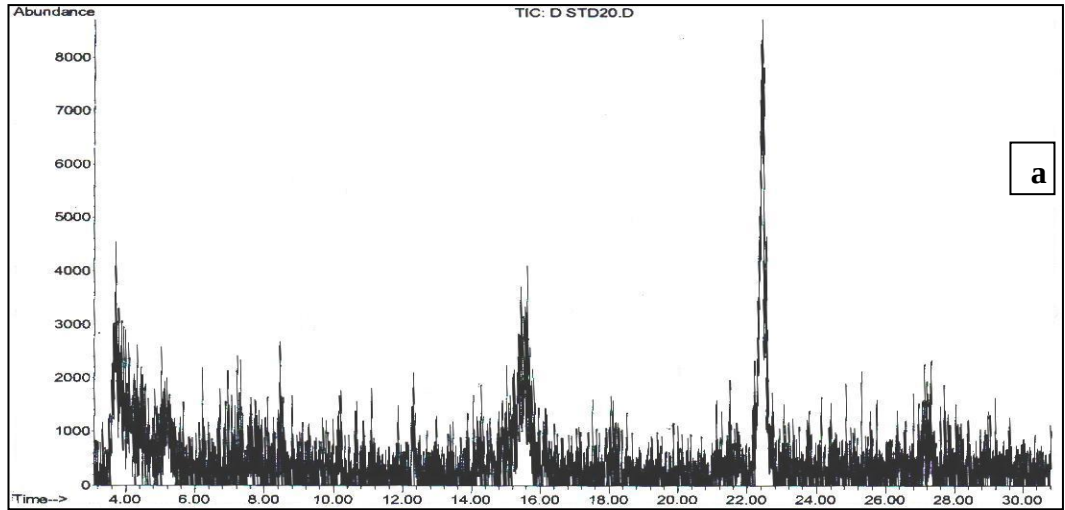
Tablo 4.4: Çalışmada denenen sıcaklık koşulları

PCDD/F'lerin GC/MS NCI yöntemiyle tanımlanmasında kullanılacak en uygun analiz koşullarının belirlenmesi amacıyla denenen sıcaklık rejimlerinde elde edilen kromatogramlar Şekil 4.2, 4.3, 4.4 ve 4.5'de verilmiştir. Yapılan denemelerde konjenerlerin tanımlanmasında tutulma zamanlarının (retention time) doğru olarak belirlenmesi için tarama seçeneğinde öncelikle SCAN modu kullanılmıştır. Konjenerlerin doğru olarak belirlendiği sıcaklıklar belirlendikten sonra seçilen konjenerin molekül kütlelerine göre özel tanımlama yapılabilen SIM modunda çalışılmıştır. 1. uygulamada elde edilen kromatogramda (Şekil 4.2a) toplam tanımlama süresinin ilk 6 dakikasında geniş bir pik görülmüş daha sonra hiçbir pik elde edilememiştir. Dolayısıyla başlangıç sıcaklığının çok yüksek olabileceği düşünülerek, ilk başlangıç sıcaklığı daha düşük olan 2. uygulama denenmiştir. Bu uygulamada ayrıca sıcaklık aralıkları düşük tutularak doğru sıcaklık artış oranları tahmin edilmeye çalışılmıştır. Bu uygulamada elde edilen kromatograma (Şekil 4.2b) göre ilk pik tanımlanma süresinin 15. dakikasında elde edilmiştir, dolayısıyla başlangıç sıcaklığının 180° civarında olacağı düşünülmüştür. Ayrıca bu kromatograma göre tanımlama süresinin son anlarında bile pik görülmüştür, bu bakımdan uygulamanın son sıcaklığında bekleme süresinin daha uzun olması gerektiği düşünülmüştür. Buna dayanarak geliştirilen 3. uygulamada başlangıç sıcaklığı kayıp olmaması için 140° C olarak belirlenmiştir. Ancak bu uygulamada ilk sıcaklık artışı çok hızlı ve artışlar sonunda bekleme süreleri çok az olduğundan tanımlanamaz bir kromatogram (Şekil 4.3a) elde edilmiştir. İlk üç uygulamada elde edilen tecrübelerle dayanarak 4. uygulama geliştirilmiştir. Bu uygulamada başlangıç sıcaklığı 140°C olarak belirlenmiş ve son sıcaklıkta bekleme süresi uzatılarak 60 dakika olarak belirlenmiştir. Burada elde edilen kromatogramda (Şekil 4.3b) 14 adet konjenere ait pikler gözlemlenebilmiştir. Dolayısıyla 5. uygulamada 17 adet konjenerin molekül ağırlıkları tek tek tanımlanarak SIM modunda çalışılmıştır. uygulama 4'te elde edilen kromatogramda son pik 86.dakikada elde edildiğinden dolayı son sıcaklıkta bekleme süresi kısaltılmıştır. uygulama 5'te elde edilen kromatogramda (Şekil 4.4a), NCI metodunun tepkisinin çok zayıf olduğu literatür verilerinden bilinen 2,3,7,8 TCDD konjeneri haricindeki 16 adet konjenere ait tüm pikler gözlemlenebilmiştir. Burada elde edilen sıcaklıkların uygun olduğu düşünülerek daha sonraki uygulamalarda hassasiyetin artırılmasına çalışılmıştır. Uygulama 6'da sıcaklıklar aynı tutulmuş ancak değişken olarak quadropole sıcaklığı seçilmiştir.

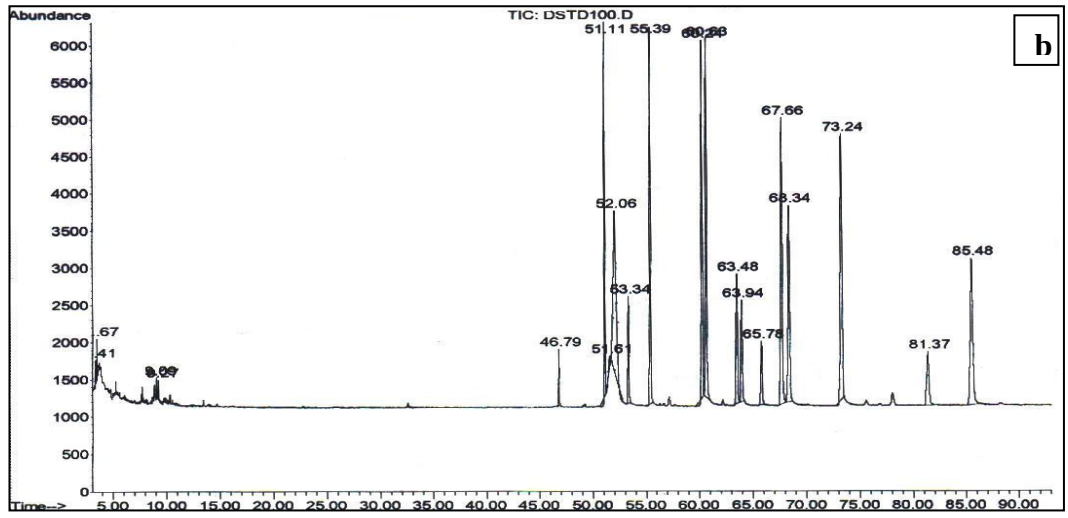
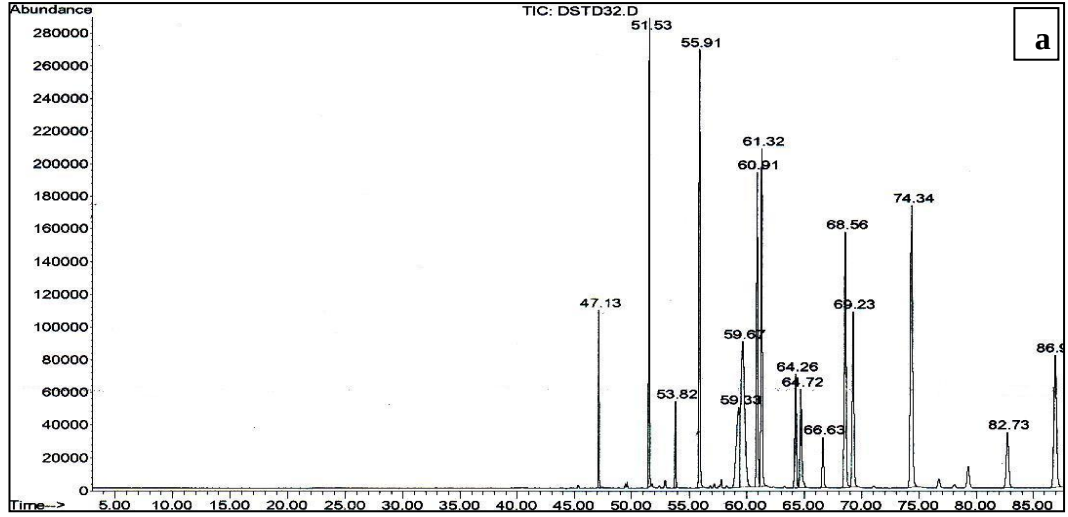
Dolayısıyla quadropole sıcaklığı 150°C'den 106°C'ye düşürülmüştür. Bu uygulamada elde edilen kromatogramda da (Şekil 4.4 b) 16 adet konjener belirlenebilmiştir. Elde edilen limit değerlerin gıda örneklerinde PCDD/F'lerin belirlenebilmesi için uygun olduğu görülmüştür. Son olarak tanımlanma süresinin laboratuarda analiz süresinin kısaltılması için önemli olduğu düşünülerek daha kısa süreli son bir sıcaklık rejimi tanımlanmıştır. Uygulama 6'da elde edilen kromatogramda konjenerlere ait ilk pik 46. dakikada görüldüğünden 7. uygulamada başlangıç sıcaklığı 180°C olarak belirlenmiştir. Burada elde edilen kromatogramda da 16 konjenere ait tüm pikler elde edilmiştir (Şekil 4.5). Uygulama 7'de elde edilen kromatogramda konjenerlere ait piklerin alıkonma zamanları Tablo 4.5'te verilmiştir.



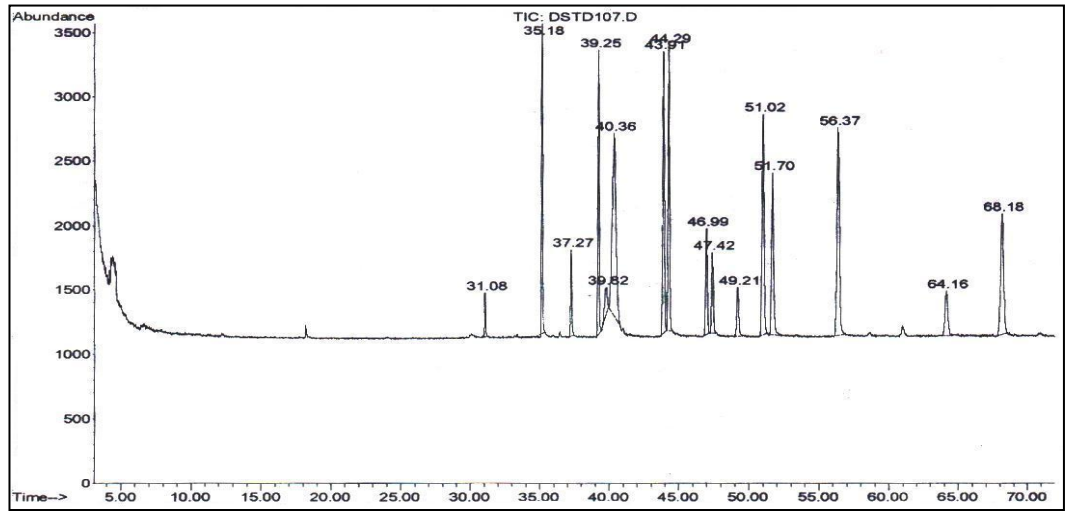
Şekil 4.2: Çalışmada denenen 1. ve 2. sıcaklık rejiminde elde edilen örnek kromatogramlar



Şekil 4.3: Çalışmada denenen 3. ve 4. sıcaklık rejiminde elde edilen örnek kromatogramlar



Şekil 4.4: Çalışmada denenen 5. ve 6. sıcaklık rejiminde elde edilen örnek kromatogramlar



Şekil 4.5: Çalışmada denenen 7. sıcaklık rejiminde elde edilen örnek kromatogram

Tablo 4.5: Uygulama 7’de elde edilen PCDD/F konjener piklerine ait alıkonma zamanları

Pik no	Tutulma Zamanı (Retention time)	Konjener
1	31,058	2,3,7,8 TCDF
2	35,168	1,2,3,7,8 PeCDF
3	37,271	1,2,3,7,8 PeCDD
4	39,241	2,3,4,7,8 PeCDF
5	39,757	OCDD
6	40,350	OCDF
7	43,906	1,2,3,4,7,8 HxCDF
8	44,288	1,2,3,6,7,8 HxCDF
9	46,984	1,2,3,4,7,8 HxCDD
10	47,405	1,2,3,6,7,8 HxCDD
11	49,202	1,2,3,7,8,9 HxCDD
12	51,018	2,3,4,6,7,8 HxCDF
13	51,688	1,2,3,7,8,9 HxCDF
14	56,353	1,2,3,4,6,7,8 HpCDF
15	64,154	1,2,3,4,6,7,8 HpCDD
16	68,169	1,2,3,4,7,8,9 HpCDF

Çalışmadaki alıkonma zamanları cihazın her açılıp kapanmasında değişiklik göstermiştir. Bu değişikliğin ana nedeni kullanılan kolonun boyundaki kısılmalardır. Sisteme çeşitli nedenlerden dolayı kapatıldıktan sonra tekrar her açılışında bakım işlemleri uygulanmıştır. Bu işlemler sırasında gerekli görüldüğü durumlarda kullanılan kolon üzerine takılı somun ve yüksük gibi parçaların değiştirilmesi sırasında kolon, özel seramik kesici yardımıyla her defasında bir miktar kısaltılmıştır. Bu nedenle sistemde alıkonma zamanları 1-4 dk arasında değişiklik göstermiştir. Kolon kısaltıldığından dolayı her bir konjener için gözlemlenen pikler bir önceki çalışmadan daha erken elde edilmiştir. Ancak bu değişim konjenerlerin spektrumda gözlemlendiği sırayı ve bağlı alıkonma zamanlarını değiştirmemiştir.

Tüm bu metotlardan elde edilen sonuçların değerlendirilmesinin ardından, çalışmanın ileriki aşamalarında kullanılacak metodun 7 numaralı metot olduğuna karar verilmiştir ve sisteme bu metot yüklenmiştir.

Daha önceki bölümlerde ifade edildiği gibi 2,3,7,8 TCDD konjeneri GC-MS/NCI yönteminde düşük yanıt göstermektedir.

Bu nedenle çalışmada bu konjenerin belirlenebilmesi için yukarıda bahsedilen metot geliştirme çalışmalarının benzeri DB-5 kolonunun kullanıldığı GC/MS EI yönteminde denenmiştir ve 2,3,7,8 TCDD konjeneri için en uygun GC koşulları aşağıdaki şekilde belirlenmiştir:

Kullanılan cihaz	: HP 6890 GC-HP 5975N MS
GC’de kullanılan kolon	: JW Scientific DB-5
Kolon akış türü	: constant flow
MS İyonizasyon Yöntemi	: Elektron çarpışma iyonizasyonu (EI); Seçici iyon görüntüleme (SIM) modunda
Taşıyıcı gaz	: Helyum
Taşıyıcı gaz akış hızı	: 1.7 mL/dakika
Taşıyıcı gaz akış basıncı	: 35.9 psi
Enjeksiyon sistemi	: splitless
Enjeksiyon sıcaklığı	: 250°C
Enjeksiyon miktarı	: 2µL
GC-MS ara yüz sıcaklığı	: 260°C

Sıcaklık programı:

Başlangıç sıcaklığı	:100°C
Başlangıç bekleme süresi	: 2 dakika
1. sıcaklık artışı	:100°C-260°C’ye20/dakika hızla
1. sıcaklık artışı sonunda bekleme süresi	: 2 dakika
2. sıcaklık artışı	: 260°C-300°C’ye 1°C/dakika hızla
2. sıcaklık artışı sonunda bekleme süresi	: 10 dakika

4.1.9. GC-MS sisteminin kalibrasyonu ve cihazın eşik değerlerinin belirlenmesi

Analiz için gerekli metot oluşturulduktan sonra, 17 adet 2,3,7,8 PCDD/F türevlerinin analiz doğruluğunun ve güvenilirliğinin, sistem performansının belirlenmesi için kalibrasyon eğrileri oluşturulmuştur. Bunun için 17 adet etiketlenmemiş (unlabelled) 2,3,7,8 türevini içeren “EDF 5008 matrix spiking solution standart” çözeltisi kullanılmıştır.

Bu çözültiden 1/20,1/40, 1/80,1/100 ve 1/200 oranlarında yeni çözültüler hazırlanarak cihaza enjeksiyonu yapılmıştır ve her bir konjener için kalibrasyon eğrileri oluşturulmuştur. 16 adet konjenere ait kalibrasyon eğrileri Ek-1’de verilmiştir.

Daha sonra EDF 5008 çözeltisi nonan içerisine çok küçük miktarlardan başlamak üzere, azar azar ilave edilmek suretiyle çok düşük konsantrasyonlu standartlar hazırlanmış ve her bir konjener için tanımlama limitleri belirlenmiştir. Bu değerler Tablo 4.6’da verilmiştir.

Tablo 4.6: GC/MS-NCI Yöntemiyle Belirlenebilen PCDD/F Tanımlama Limitleri

Konjener	Tanımlama Limiti
1. 2,3,7,8 TCDD*	0,1 pg/µL
2. 2,3,7,8 TCDF	0,016 pg/ µL
3. 1,2,3,7,8 PeCDF	0,00625 pg/µL
4. 1,2,3,7,8 PeCDD	0,0214 pg/ µL
5. 2,3,4,7,8 PeCDF	0,0071 pg/ µL
6. 1,2,3,4,7,8/1,2,3,6,7,8 HxCDF	0,013 pg/ µL
7. 1,2,3,4,7,8/1,2,3,6,7,8 HxCDD	0,04 pg/ µL
8. 1,2,3,7,8,9 HxCDD	0,04 pg/ µL
9. 2,3,4,6,7,8 HxCDF	0,01 pg/ µL
10. 1,2,3,7,8,9 HxCDF	0,011 pg/ µL
11. 1,2,3,4,6,7,8 HpCDF	0,01 pg/ µL
12. 1,2,3,4,6,7,8 HpCDD	0,04 pg/ µL
13. 1,2,3,4,7,8,9 HpCDF	0,02 pg/ µL
14. OCDD	0,025 pg/ µL
15. OCDF	0,0125 pg/ µL

*: GC/MS-EI Yöntemiyle belirlenmiştir

Analiz süresince her gün cihaza 1/20 oranında seyreltilmiş standart enjekte edilerek cihazın ölçüm duyarlılığı gözlenmiştir. Cihaz duyarlılığında büyük oranda sapma görüldüğünde, sapmanın nedenleri araştırılarak cihaza bakım yapılmış ve sistem uygun hale getirilmiştir. Bu çalışmalardan sonra sistemde her defasında kalibrasyon çalışmaları tekrarlanmış ve deteksiyon limitleri yeniden belirlenmiştir. Çalışma süresince sistem iki kere bakıma alınmıştır. Dolayısıyla çalışmada PCDD/F’lerin nicel analizinde her bir konjener için iki farklı kalibrasyon eğrisi ve deteksiyon limitleri kullanılmıştır.

4.2. Temel Gıdalarda PCDD/F Konjenerlerinin Analizi

Bu bağlamda çalışma kapsamındaki gıda numuneleri Türk Halkı'nın günlük besin diyetinin önemli bir kısmını oluşturan gıdalardan alınmıştır. Bu gıdalar aşağıdaki şekilde sınıflandırılmıştır:

- Bitkisel Gıdalar: Un, köklü sebzeler (patates, soğan vb.), yapraklı sebzeler (marul, lahana vb.), diğer sebzeler (domates, salatalık, patlıcan vb.) ve meyveler (elma, çilek, armut, erik vb.).
- Hayvansal Gıdalar: Süt, süt ürünleri (yoğurt, peynir), yumurta, et, tavuk.

Yukarıda belirtilen gıda gruplarının her birinden Kocaeli'yi temsil edecek şekilde yerel (Kocaeli) ve Kocaeli'nde kentli alıcılar tarafından en çok tercih edilen marketlerde satılan ticari ürünlerden numuneler alınmıştır.

Çeşitli matrislerde PCDD/F bileşiklerinin belirlenmesine yönelik olarak EPA tarafından bazı metotlar önerilmiştir. İçerisinde çeşitli gıda maddelerini de bulunduran bir dizi çevresel numunenin PCDD/F analizlerinde kullanılmak üzere EPA tarafından yayınlanmış analiz prosedürlerini içeren metotlar EPA 8280, EPA 8290 ve EPA 1613 olarak bilinen standart metotlardır. Bu metotlardan EPA 8290 ve 1613 HRGC/HRMS sistemlerinin kullanıldığı yöntemler olup EPA 8280 metodu düşük çözünürlüklü kütle spektrometresi sistemlerinin (HRGC/LR-MS) kullanımına yönelik olarak geliştirilmiştir.

Bu çalışmada kullanılan MS sistemi düşük çözünürlüklü olmakla birlikte sistem NCI yöntemiyle işletilmektedir. Çalışmada belirlenen deteksiyon limitleri NCI yönteminin yüksek çözünürlüklü kütle spektrometresine yakın hassasiyette olduğunu göstermiştir. Dolayısıyla PCDD/F konsantrasyonu belirlenecek örneklerin özelliğine de bağlı olarak, yukarıda belirtilen yöntemler referans alınıp her bir örnek için analiz yöntemi oluşturulmuştur. EPA metotlarında her bir gıda maddesi için spesifik olarak analiz yöntemi tanımlanmamıştır. Ancak belirli aşamalar her bir örnek için aynı işlemleri içermektedir.

Bu çalışmada tüm örnekler için kullanılan analiz yöntemi aşağıdaki alt sınıflara ayrılabilir.

- Numunelerin Toplanması ve Analize Kadar Saklanması
- Numunelerin Ekstraksiyon İçin Hazırlanması
- Numunelerin Ekstraksiyonu ve Ekstraktın Ayırma Öncesi Yoğunlaştırılması
- Numune Ekstraktının Asit Baz Yıkaması ile Ayırma İşlemine Tabi Tutulması
- Ekstraktların temizlenmesi ve Son Yoğunlaştırma
- Geri kazanım Oranının Belirlenmesi
- Numunelerin GC/MS’de Analizi ve Hesaplamalar

Bu işlemlerde her bir örnek için numune alımı, saklama koşulları, ekstraksiyona hazırlanması ve ekstraksiyon işlemleri ve yağ içeren numunelerin yağ miktarının belirlenmesi örneğin özelliğine göre (örneğin yağ, su içeriği, örnek miktarı, katı veya sıvı oluşu vb.) farklı olup diğer işlemler her bir örnek için aynı şekilde yapılmıştır. Ancak bu işlemlerde de numune miktarı ve özelliğine bağlı olarak kullanılan kimyasal maddelerin hacimleri değişiklik göstermiştir.

Aşağıdaki bölümlerde detaylı olarak anlatılan analiz süreçlerinde kullanılan her türlü cam malzeme, bulaşma ve girişim riskinin azaltılması amacıyla hassas bir temizleme prosedüründen geçirilmiştir. EPA tarafından önerilen ve bu çalışmada da kullanılan temizleme prosedüründe cam malzemeler her kullanımdan önce tekrar tekrar temizlenmiştir. Bu temizleme prosedüründe cam malzemeler öncelikle ılık ve deterjanlı su ile yıkanmış, yıkanan cam malzeme bol su ile durulandıktan sonra saf sudan geçirilmiştir. Daha sonra cam malzemeler 50, 60 °C’deki bir etüv içersine kurutulmuşlardır. Burada etüvün düşük sıcaklıkta tutulmasının nedeni cam malzemelerde yüksek sıcaklıklarda oluşabilecek aktif bölgelerin oluşumunu engellemek ve bu yolla oluşabilecek konjener kayıplarının önüne geçmektir. Etüvden alınan cam malzemeler soğuduktan sonra ilk olarak aseton ardından da hekzan ile çalkalanmış ve oda sıcaklığında kurutulmuştur. İçerisindeki tüm solventin uçtuğundan emin olunan cam malzemelerin üzeri alimünyum folyo ile kaplanmış ve cam malzemeler kirlenme olmayacak şekilde saklanmıştır.

4.2.1. Örneklerin toplanması ve analize kadar saklanması

Çalışmada kullanılan tüm örnekler yerel olarak üretilen ve ticari olarak üretilen ürünlerden seçilmiştir. Yerel olarak üretilen örneklerin alındığı noktaların belirlenmesinde Kocaeli’ndeki sanayileşmenin yoğunluğu, halkın tüketim alışkanlıkları, hakim rüzgar yönleri ve yola yakınlık gibi etkenler göz önünde bulundurulmuştur. Ticari ürünlerde ise alıcılar tarafından en çok tercih edilen marketlerde, en fazla tüketilen markalardan ve bölgeye dışarıdan gelen gıda ürünlerinin pazarlandığı ve halkın yoğun olarak alışveriş yaptığı pazarlardan (gıdanın yetiştirildiği yer sorularak) örnekler alınmıştır.

Kocaeli yöresinde yetiştirilen gıdalardaki PCDD/F kirliliğini belirlemek amacıyla her bir gıda grubundan Kocaeli’yi temsil edecek şekilde onar numune alınmıştır. Ancak çalışma sırasında ortaya çıkan bazı durumlar nedeniyle örnek sayılarında farklılık olabilmektedir. Bu durumlar aşağıda açıklanmıştır:

a) PCDD/F’ler yağ sever bileşikler olduklarından yağlı dokularda birikim yapma eğilimi gösterirler. Bu bakımdan yağ içeriği yüksek hayvansal besinlerde (süt, süt ürünleri, yumurta, et, balık vb.) genellikle daha yüksek düzeylerde gözlenirler. Şimdiye kadar yapılan çalışmalarda insanlar tarafından maruz kalınan PCDD/F dozlarının genellikle yarısından fazlasının hayvansal besinlerin tüketimi olduğu ortaya konulmuştur (Levin ve diğ., 1991; Hattemer-Frey ve Travis, 1991; Slob ve diğ., 1993; HMIP, 1996; Nouwen ve diğ., 2001). Ek olarak, alıcı grupları içinde en duyarlı alt gruplar olan bebekler ve çocukların yoğun olarak tükettikleri süt, süt ürünleri ve yumurtanın özellikle değerlendirilmesi ve bunlardaki kirlletici düzeylerinin doğru bir şekilde saptanması sağlık riski değerlendirmesi için son derece önemlidir. Bu bakımdan çalışmada yerel olarak üretilen süt, süt ürünleri, yumurta ve et için örnek sayıları fazla tutulmuştur.

b) Hayvansal bir besin olarak tavuk etinin de risk değerlendirmesi açısından üzerinde durulması gerekir. Ancak Kocaeli’nde yerel olarak yetişen ve beslenen tavuklardan elde edilen tavuk eti bulunmasında sıkıntı yaşanmış ve yerel tavuk eti örnekleme sayısı düşük kalmıştır. Burada özellikle yerel olarak yetiştirilen tavuk miktarının

azlığı, mevcut tavukların genellikle yumurta amaçlı olarak yetiştirilmesi ve et elde etmek amacıyla nadiren kesilmesi önemli etkenler olmuştur. Alınabilen tavuk eti örnekleri de canlı tavuk satın alınması ve kestirilmesi yoluyla elde edilmiştir. Yerel olarak tüketilen tavuk eti miktarının azlığı nedeniyle, bu durumun maruz kalınan toplam PCDD/F dozuna ve dolayısıyla sağlık riski değerlendirmesine önemli bir etkisi olması beklenmemektedir.

c) Bitkilerdeki PCDD/F birikimi genel olarak bitkinin yağ (lipid) içeriği, yapraklarının genişliği ve pürüzlülüğü, yüzey alanı, bitkinin büyüme yönü (yatay ya da dikey), büyüme süresi gibi bitkiye ilişkin faktörlerin yanı sıra kimyasalın yağ severliği, suda çözünürlüğü vb. özelliklerine de bağlıdır (Meneses ve diğ., 2001). Bitkiler PCDD/F'lere üç yoldan maruz kalırlar:

- Köklerden alım,
- Bitki üzerine doğrudan birikim yapmaları,
- Buhar fazındaki kimyasalların havadan-bitkiye transferi.

Köklerden alım, toprakta bulunan kimyasalların kökler yoluyla bitkiye geçmesi ve buradan yer değiştirme (translocation) yoluyla bitkinin diğer kısımlarına ulaşmasını tanımlar. PCDD/F'ler suda çözünürlükleri çok az olan kimyasallar oldukları için kökler yoluyla bitkinin yer üstündeki kısımlarına transferleri çok sınırlıdır.

Atmosferik birikim yoluyla bitkilere geçen kirletici miktarını ifade eden doğrudan birikim ise, PCDD/F'lerin havada bağlandığı partiküllerin kuru birikimi ile birlikte partikül ve gazların ıslak birikimini kapsar. Partiküllere bağlı kirleticiler bir tesisten çıktıktan sonra tesis etrafındaki bitki örtüsü üzerinde birikirler. Yerel bitki örtüsünün ıslak ya da kuru birikimle çöken partikülleri yakalama ve özümseme potansiyeli, kirletici birikim oranı, birikimin bitki tarafından yakalanan fraksiyonu (büyük oranda bitkinin havada kapladığı kesit-alana bağlıdır), kirleticilerin bitki yüzeyinde bozunma oranı, kirleticilerin çeşitli iklim faktörleriyle (yağış, rüzgar vb.) bitki yüzeyinden giderilmesi, bitkinin büyüme süresinin uzunluğu ve birim alandaki ürün verme oranı gibi pek çok faktöre bağlıdır (Zemba ve diğ.,1996). Bunlara ek olarak partiküllerin büyüklüğü ve bitki yüzeyinin pürüzlülüğü de partiküllerin bitki yüzeyine tutunma özellikleri ve süresi bakımından büyük önem taşır. Bitki yüzeyine tutunan

partikülden bitkiye kirletici transferi ise apayrı bir süreç olup kendine özgü parametrelerle tanımlanır. Herhangi bir yarı-uçucu kirletici için, partikül ve bitki yüzeylerinin absorplama gücü, yüzey filmlerinin varlığı, partiküle bağlı kirletici konsantrasyonu ve bu konsantrasyonun transfer edilebilir/edilemez fraksiyonları ve kirleticinin partikül içindeki dağılımı bu parametrelerden bir kaçıdır (Smith ve Jones, 2000). Öte yandan bitki yüzeyine doğrudan birikim yoluyla gelen kirleticiler buradan çeşitli faktörler yardımıyla kısmen ya da tamamen giderilebilirler. Bozunma bu faktörlerden birisidir. Ancak PCDD/F'ler bitkilerin yeti me sürelerine nazaran çok uzun yarılanma ömürlerine sahip oldukları için bitki yüzeyinde bozunma yoluyla azalmaları genellikle ihmal edilebilir. PCDD/F'lerin bitki yüzeyinden uzakla malarını sağlayan diğer faktörler ise rüzgar ve yağmur gibi iklim koşullarıdır.

Buhar fazındaki kimyasalların havadan-bitkiye transferi ise bitkilerin PCDD/F'lere maruz kalmasının en baskın yoludur. Bitki yaprakları, yağ sever kimyasallar için bir depolama alanı görevi görebilecek olan kompleks bir yağ tabakası ile kaplıdırlar. Genel olarak yerüstü bitkilerinin kökten alım yoluyla kimyasal biriktirmeleri sınırlı olduğu için bu bitkilerdeki kimyasal varlığı hava kaynaklıdır. Havadan bitkiye kirletici transferi birikim ve gaz fazı transferi yoluyla olmaktadır. PCDD/F'lere ilişkin olarak daha az klorlu (4-6 klorlu) ve dolayısıyla daha uçucu bileşiklerde gaz fazı transferin birikime göre daha baskın olduğu; buna karşılık 7-8 klorlu konjenerlerde kuru birikimin, ya da küçük aerosollere bağlı PCDD/F'lerin yaprak yüzeylerinde uzun süre kalmalarının daha etkili olduğu görülmüştür (Douben ve diğ., 1997). Az klorlu konjenerlerin toksisiteleri daha fazla olduğu için, buhar fazındaki konjenerlerin yaprağa transferi, bu kimyasalların besin zincirine girişlerinde baskın rota olup, modelleme çalışmalarında da kritik bir noktayı temsil eder.

Tüm bu etkenlerden dolayı yer üstü bitkilerdeki PCDD/F düzeylerinin en çok havayla temas eden yüzey alanı ve kesit alanı büyük olan marul, lahana gibi geniş yapraklı bitkilerde gözlenmesi beklenmektedir. Bu bakımdan çalışmada bölgede yetişen yapraklı sebzeler için örnek sayısı biraz fazla tutulmuştur.

d) PCDD/F'lerin suda çözünürlükleri son derece düşük olduğundan su içeriği yüksek meyve ve sebzelerdeki konsantrasyonlarının, yapraklı bitkilere göre düşük olması

beklenir. Bu tür ürünlerin gerek yüzey alanlarının, gerekse kesişim oranlarının yapraklı sebzelere göre düşük olması da bu durumun bir diğer nedenidir. Yapılan çalışmalarda alınan yapraksız sebze (yüksek tüketim oranlarından dolayı salata ve domates örnekleri alınmıştır) meyve (daha çok bölgede yetişen armut, kiraz, çilek ve erik örnekleri alınmıştır) örneklerinde PCDD/F konsantrasyonlarının tamamı GC/MS-NCI yöntemine ilişkin ölçüleme sınırlarının altında kalmışlardır.

HRGC/HRMS yöntemi ile PCDD/F'lerin ölçülebilme duyarlılığı GC/LR-MS-NCI yöntemlerine göre 2-5 kat daha yüksektir. Bu nedenle yapraksız sebze ve meyveler için alınan diğer örnekler, HRGC/HRMS sistemini kullanan yurt dışındaki akredite bir laboratuvar tarafından analiz edilmiştir.

Yer altında yetişen köklü sebzeler, hava ile herhangi bir şekilde temas etmediklerinden PCDD/F'lere sadece köklerden alım yoluyla maruz kalırlar. PCDD/F'lerin suda çözünürlükleri çok düşük olduğundan bu yolla alınan PCDD/F miktarı da diğer alım yollarına nazaran çok düşüktür ve bu bakımdan, bu sebzelerde PCDD/F konsantrasyonlarının yer üstü bitkilerine göre daha düşük olması beklenir. Çalışmada alınan köklü sebze örneklerinde (tüketim oranının yüksekliği bakımından patates ve soğan örnekleri alınmıştır) yapılan analizlerde tüm konjenerler ölçülebilme sınırının altında bulunmuşlardır. Bu gruba ait örneklerin de bir kısmı, yapraksız sebze ve meyveler gibi HRGC/HRMS analizi için özel bir laboratuvara gönderilmişlerdir.

f) Ekmek tüketiminden kaynaklanan PCDD/F dozlarını bulmak için bölgede yerel olarak yetiştirilen buğdaydan elde edilen un örnekleri alınmıştır. Un, buğdayın hava ile temas etmeyen, kapalı tanelerinden elde edildiği için, çoğunlukla havadan bitkilere transfer olan kirleticilere maruz kalması oldukça düşük düzeylerde gerçekleşir ve bu bakımdan köklü sebzelere benzer. Çalışmada bölgeden sınırlı sayıda yerel un örneği temin edilebilmiş, yapılan analizlerde de tüm konjenerler ölçülebilme sınırının altında bulunmuşlardır. Bölgeden alınan örneklerden birisi HRGC/HRMS analizi için özel bir laboratuvara gönderilmiştir.

g) Bölgede yapılan örneklemelerde, mevcut durumu ve bunun olası PCDD/F kaynakları (sanayi tesisleri, atık yakma tesisi vb.) ile bağıntısını daha iyi ortaya

koyabilmek için yerel gıda örneklerinin belirli noktalardan alınması hedeflenmiştir. Ancak gıda örneklerinin çeşitliliği dolayısıyla, bir örnekleme noktasından tüm gıda gruplarına ilişkin yerel örneklerin alınması çoğunlukla mümkün olmamıştır. Bu tür durumlarda, gıda örneklerinin, örnekleme noktalarına mümkün olduğunca yakın yerlerden alınmasına çalışılmıştır. Böylelikle bölgedeki PCDD/F kirliliği, birikimi ve gıda ürünlerine etkisinin bölgenin farklı kısımları için ayrı ayrı değerlendirilebilmesi olanağı elde edilmeye çalışılmıştır.

h) Ticari ürün örnekleri, alıcılar tarafından en çok tercih edilen büyük marketlerden, en fazla tüketilen markalardan ve bölgeye dışarıdan gelen gıda ürünlerinin pazarlandığı ve halkın yoğun olarak alışveriş yaptığı pazarlardan (gıdanın yetiştirildiği yer sorularak) alınmıştır. Bunlardan da özellikle bitkisel kökenli olan ürünlerden (yapraklı-yapraksız-köklü sebze ve meyve, un) alınan örneklerde PCDD/F konjenerlerinin tümü ölçülebilir sınırının altında bulunmuş ve bir kısmı HRGC/HRMS analizi için özel bir laboratuara gönderilmişlerdir.

4.2.1.1. Çalışma bölgesinin özellikleri ve örnekleme noktaları

Özellikle yerel gıda örneklerinin alındığı örnekleme noktalarının seçiminde Kocaeli'nin coğrafi, meteorolojik ve sosyolojik özellikleriyle birlikte, sanayi kuruluşları ve karayollarının konumları göz önünde bulundurulmuştur.

Kocaeli İzmit Körfezi'nin kuzey ve güneyinde yer alan bir ildir. Kocaeli yüzölçümünün %74'ü platolarla, %19'u dağlar ve %7'ye yakını ovalarla kaplıdır. Kocaeli topraklarının İzmit Körfezi kuzeyindeki büyük bölümü, güneyden kuzeye doğru eğimli ve az engebeli bir yayladır. Bu yayla, Karadeniz'e doğru akan suların vadileriyle yarılmış, yer yer tepelerle kabaran bir görünüm almıştır. Bu yaylanın yüksek kesimi güneyde İzmit Körfezi dolaylarındadır. Burada Çenedağı 645 metreye ulaşır. İzmit'in kuzeyinde hiçbir tepenin denizden yüksekliği, 350 metreyi aşmaz. İzmit Ovası ve Sapanca Gölü çukur alanlardır. Kocaeli ilinin İzmit Körfezi güneyinde kalan kesimi dağlıktır. Burada Samanlı Dağları bulunur, bu kesimde Samanlı Dağlarının en yüksek noktası Kartepe'dir (1602 m). Kocaeli'nin dağlarının çoğu ormanlarla örtülüdür.

Kocaeli’nde genellikle Karadeniz iklimi özellikleri görülmekle birlikte çok yağış almaktadır. Kocaeli’nde hakim rüzgar yönleri Kuzey, Kuzey Batı ve Güney Doğu’dur (Karademir, 2002).

Kocaeli, nüfusu en fazla artan illerden biridir. Kocaeli’nin büyük bir kısmını kırsal alanlar oluşturmakla birlikte, yerleşim genellikle doğu-batı doğrultusunda, İzmit körfezinin dar kıyı şeridinde ve kısmen tepelerdedir.

İstanbul’dan sonra en fazla gelişmiş bir sanayi merkezi olan Kocaeli özellikle kimya ve kâğıt sanayisinde Türkiye’nin merkezidir. Türkiye’nin en büyük kâğıt fabrikası SEKA uzun yıllar kentte faaliyetini sürdürmüştür. Bununla birlikte ülkenin en büyük tersanesi ve en büyük lastik fabrikası bu ildedir. 1980’de bile iki bine yakın iş yerinin 450’sinde 10 kişiden fazla işçi çalıştırılıyordu. Kocaeli’nde bulunan birçok sanayi tesislerinin başlıcaları şunlardır: TÜPRAŞ, İGSAŞ, FENİŞ, RABAK, NASAŞ, Sarkusyan, Çolakoğlu AEG, Eti, Tesan, Makina Tarım Endüstri, Bayer Tarım İlaçları Fabrikaları, Hereke Mensucat, Çiftçi Ağaç Sanâyii, Gübre Fabrikası, Türk Henkel (Cognis) Fabrikası, Çamtuğ Fabrikası, Shell Fabrikası, İpragaz, Aygaz, Ocakgaz, Mutfakgaz, Milangaz, Çamgaz, Çayırova Cam Fabrikası, İzocam Fabrikası, Eternit Fabrikası, Aslan Çimento Fabrikası, Nuh Çimento Fabrikası, Muzaffer Ünsal Porselen ve Çini Fabrikası, Türk Kablo Fabrikası, Türk Otomotiv Fabrikası, Sümerbank Boru Fabrikası, Antibiyotik İlaç Hammaddeleri Sanâyii A.Ş. Süperfosfat, Kablo, Çelikhalat ve Halıcılık Tesisleri, Brisa, Good-Year ve Pirelli Lastik Fabrikaları, dokuma, giyim, gıda ve orman ürünleri sanâyii tesisleridir. Kocaeli’nde en fazla sanayi tesisinin bulunduğu ilçe Dilovası’dır. Dilovası’nda özellikle boya, demir-çelik, kimya sektöründe üretim yapan tesisler bulunmaktadır. Körfez’de ise Tüpraş gibi büyük rafineri tesisleri bulunmaktadır, bununla birlikte 2001 yılında özelleştirilerek bir kısmı TÜPRAŞ’a devredilen PETKİM fabrikası da uzun yıllar Körfez bölgesinde faaliyetini sürdürmüştür. Lastik sektöründe önde gelen tesisler ise daha çok Köseköy/Uzunçiftlik bölgesinde bulunmaktadır. Kocaeli’nde ayrıca İzmit/Solaklar Köyü mevkiinde 1997 yılında faaliyete geçen bir tehlikeli atık yakma tesisi (İZAYDAŞ) bulunmaktadır.

Kocaeli ulaşım bakımından da oldukça yoğun bir ildir. Avrupa'yı Asya'ya bağlayan kara ve demiryolu buradan geçer. Türkiye'nin en kalabalık trafiği İstanbul-İzmit arasındadır. E-5 Karayolu İstanbul'dan sonra İzmit'e ulaşır. İzmit-Adapazarı- Bolu- Ankara güzergâhından sonra güneydoğuya yönelir. İzmit'ten ayrılan bir yol körfez güneyini takip ederek Yalova ve Bursa'ya oradan Balıkesir-Manisa- İzmir'e ulaşır. E-6 otoban yolu İzmit'in üst kısmından geçmektedir (<http://www.uzmanportal.com>).

Örnekleme bölgeleri belirlenirken, sanayileşmenin yoğun olduğu bir bölge olması nedeniyle Dilovası ve çevresi, karayollarının ve kentli yerleşiminin yoğun olması nedeniyle İzmit merkezi çevresi, hakim rüzgar yönlerine bağlı olarak tehlikeli atık yakma tesisi çevresi ile güneyinde kalan dağ ve tepelerin yamaçları, Tüpraş ve özelleştirilen PETKİM tesislerinin güneyinde bulunan Değirmendere ve çevresi, bunun dışında nispeten sanayi tesislerinden uzak Karamürsel ve çevresi ile sanayi tesislerinin bulunmaması ve nispeten kırsal yerleşimi temsil etmesi nedeniyle Kandıra ve çevresi seçilmiştir.

Örnek alınan gıda grupları, örnekleme noktaları ve sayıları ve analiz türleri Tablo 4.7'de özetlenmiştir. Örnekleme noktaları ise Şekil 4.6'da harita üzerinde gösterilmiştir. Gıda örneklerinin alınması, saklanması ve analiz aşamaları aşağıda verilmektedir.

Tablo 4.7: Gıda Örneklerinin Alındığı Noktalar ve Analiz Yöntemleri

Nokta	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	Toplam	Ticari
Süt	+	+ x	+	-	+ x	-	+ x	+	+	-	+	+	-	-	-	+	+	11+ 3x	3+ 2x
Süt Ürünleri	+	+ x	+	-	+ x	-	+ x	+	+	-	+	+	-	-	-	+	+	11+ 3x	3+ 2x
Yumurta	+	+ x	+	-	+ x	-	+ x	+	+	-	-	+	-	-	+	+	+	11+ 3x	4+ 2x
Et	-	+	-	+	+	-	-	-	+	-	+	+ x	+	+ x	-	+	+	10+ 2x	3+ 2x
Tavuk	-	-	-	-	-	-	-	+	+ x	-	+	+	-	-	-	-	-	4+ 1x	3+ 2x
Yapraklı Sebze	+	X	+	-	+ x	-	+	+	+	-	+	+	-	-	-	+	+	10+ 2x	2+ 3x
Yapraksız Sebze	-	-	+x	-	-	+x	-	-	-	-	+x	+	-	+	-	-	+	6+ 3x	2+ 3x
Meyve	-	+x	+x	-	-	+x	-	-	-	-	-	+x	-	-	-	-	+	5+ 4x	3+ 2x
Köklü sebze	-	-	+x	-	-	+x	-	-	-	+x	+	+	-	-	-	-	-	5+ 3x	3+ 1x
Un	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+x	+	-	-	-	-	-	-	3+ 1x	1+ 3x
Toplam	4+	5+ 5x	7+ 3x	1+	5+ 4x	3+ 3x	4+ 3x	5+	7+ 1x	2+ 2x	8+ 1x	9+ 2x	1+	2+ 1x	1+	5+	7+	76+ 25x	27+ 22x
+ : GC/MS-NCI yöntemiyle analiz edilen örnekler ve örnekleme noktaları. X : HRGC/HRMS yöntemiyle analiz edilen örnekler ve örnekleme noktaları. - : Bu noktalardan örnekleme yapılmamıştır.																			
Örnekleme Noktaları:								6- Çayırköy 7- Sanayi Mah. 8- Tepecik 9- Uzunçiftlik 10- Solaklar 11- Bayraktar						12- Maşukiye 13- Derbent 14- Yuvacık 15- Nusretiye 16- Değirmendere 17- Karamürsel					



Şekil 4.6: Örnekleme noktaları

4.2.1.2. Yumurta örneklerinin toplanması

Çalışmada toplanan yerel yumurta örnekleri, kentin 11 farklı bölgesinde köy yumurtası olarak nitelendirilen ve tamamen bölgedeki bitki örtüsü ve diğer materyallerle (çöp, çalı, çırpı, kertenkele vs.) beslenip herhangi bir suni yem ile beslenmeyen tavuklardan alınırken, ticari yumurta örnekleri Türkiye'nin çeşitli illerinde üretim yapan 4 farklı marka tarafından özel çiftliklerde, özel yemlerle beslenen ve tamamen kapalı sistemlerde hijyenik ortamlarda, ticari amaçla yetiştirilen tavuklardan günlük olarak elde edilmiştir. Örnekleme sayıları, analiz türü ve örnekleme noktaları Tablo 4.7 ve Şekil 4.6'da verilmiştir.

Hem ticari hem de yerel yumurta örnekleri için uygulanan saklama prosedürü aynı olup tüm yumurtalar EPA'nın da önerdiği şekilde + 4 °C sıcaklıkta ve karanlıkta analiz aşamasına kadar saklanmıştır. Alınan yumurta örneklerin analiz işlemleri en fazla 15 gün içerisinde başlatılmıştır.

4.2.1.3. Süt örneklerinin toplanması

Çalışmada kullanılan yerel sütler bölgede yetiştirilen ve tamamen bölgedeki otlaklarda otlayıp, kısmen suni yem ile beslenen ineklerden günlük olarak elde edilmiştir. Örnekler temmuz ayında toplanmıştır. Bunun nedeni kış aylarında kapalı alanlarda beslenen hayvanlara yem olarak verilen çeşitli maddelerin kirlenme üzerindeki etkisini en aza indirmek olarak gösterilmiştir. Bu amaçla; numune alma işlemi bölgedeki hayvanların sadece otlaklarda beslendiği yaz sezonunda, açık alanlara çıkarılma işleminin başlamasından en az 40 gün sonra başlatılmıştır. Hayvanların açık alanlara çıkarılmasından sonra geçmesi gereken bu süre literatürde gerek çimenlerin vejetasyonu ve gerekse de atılımın gerçekleşmesi için geçen yarılanma ömrü olarak önerilmiştir (Schmid ve diğ., 2003). Ticari olarak alınan süt örnekleri ise Kocaeli'nde kentli alıcılar tarafından çok tercih edilen farklı marketlerden bulunan farklı markalardan alınmıştır. Örnekleme sayıları, analiz türü ve örnekleme noktaları Tablo 4.7 ve Şekil 4.6'da verilmiştir.

Süt numuneleri her bölgeden birer kilogram alınmıştır. Numuneler analize kadar 20°C’de saklanmıştır. Saklanan numuneler 15 gün içerisinde analiz edilmiştir.

4.2.1.4. Dana eti örneklerinin toplanması

Çalışmada et örnekleri 2007 yılının kurban bayramında toplanmıştır. Yerel et örnekleri Kocaeli’nde yetiştirilen, kısmen otlatılarak ve kısmen de suni yemlerle beslenen ineklerin yağlı kısımlarından alınmıştır. Ticari et ürünleri için ise Kocaeli dışından bazı kasap ve marketlere getirtilen inek etlerinin yağlı kısımları toplanmıştır. Örnekleme sayıları, analiz türü ve örnekleme noktaları Tablo 4.7 ve Şekil 4.6’da verilmiştir.

Et örnekleri tamamı hayvanın çeşitli bölgelerinden karışık yağ olacak şekilde, her bölgeden birer kilo alınmıştır. Et örnekleri analize kadar alüminyum folyo içerisinde -20°C’de derin dondurucuda saklanmış ve 15 gün içerisinde analiz edilmiştir.

4.2.1.5. Tavuk eti örneklerinin toplanması

Çalışmada yerel ve ticari olarak üretilen tavuklardan örnekler alınmıştır. Yerel olarak yetiştirilen tavuklar Kocaeli’nin çeşitli yerlerinden, tavuğun gelişi güzel dolaşp tamamen doğal olarak beslendiği yerlerden alınmıştır. Ticari amaçla yetiştirilen tavuklar ise tamamen kapalı hijyenik ortamlarda yetiştirilen ve özel yemlerle beslenen tavuk çiftliklerinden alınmıştır. Örnekleme sayıları, analiz türü ve örnekleme noktaları Tablo 4.7 ve Şekil 4.6’da verilmiştir.

Toplanan tavukların but, göğüs, sakatat, deri kısımları laboratuarda ayrıldıktan sonra derin dondurucuda -20°C’de analize kadar saklanmıştır. Numuneler 15 gün içerisinde analiz edilmiştir.

4.2.1.6. Yapraklı sebze örneklerinin toplanması

Çalışmada yerel olarak üretilen yapraklı sebzeler, Kocaeli'nin çeşitli bölgelerinde, doğal gübre katılmış topraklarda ve açık alanda yetiştirilen başta lahana olmak üzere, marul, kıvırcık gibi sebzelerden toplanmıştır. Ticari amaçla alınan yapraklı sebzeler ise bölgeye dışarıdan getirtilen market veya pazarlarda satılan ürünlerden sağlanmıştır. Örneklem sayıları, analiz türü ve örneklem noktaları Tablo 4.7 ve Şekil 4.6'da verilmiştir.

Yapraklı sebzeler her bölgeden birer kilo alınmıştır. Çalışma için toplanan yapraklı sebzeler analize kadar alüminyum folyo içerisinde -20°C'de, derin dondurucuda saklanmıştır. Numuneler 15 gün içerisinde analiz edilmiştir.

4.2.1.7. Yapraksız sebze örneklerinin toplanması

Çalışmada yerel olarak üretilen yapraksız sebzeler, Kocaeli'nin çeşitli bölgelerinde, doğal gübre katılmış topraklarda ve açık alanda yetiştirilen domates, salatalık, fasulye gibi sebzelerden sağlanmıştır. Ticari amaçla alınan yapraksız sebzeler ise bölgeye dışarıdan getirtilen market veya pazarlarda satılan domates, salatalık, yeşilbiber gibi ürünlerden sağlanmıştır. Örneklem sayıları, analiz türü ve örneklem noktaları Tablo 4.7 ve Şekil 4.6'da verilmiştir.

Yapraksız sebzeler her bölgeden birer kilo alınmıştır. Çalışmada toplanan yapraksız sebzeler ayrı ayrı alüminyum folyolarla paketlenerek analize kadar -20 °C'de derin dondurucuda saklanmış ve 15 gün içerisinde analiz edilmiştir.

4.2.1.8. Köklü sebze örneklerinin toplanması

Çalışmada köklü sebzeleri temsilen Kocaeli'nde, doğal gübre katılmış topraklarda ve açık alanda yerel olarak yetiştirilen soğanlar ve bölgeye dışarıdan getirtilen market veya pazarlarda satılan patatesler alınmıştır. Örneklem sayıları, analiz türü ve örneklem noktaları Tablo 4.7 ve Şekil 4.6'da verilmiştir.

Köklü sebzeler her bölgeden birer kilo alınmıştır. Çalışmada toplanan köklü sebzeler ayrı ayrı alüminyum folyolarla paketlenerek analize kadar -20°C 'de derin dondurucuda saklanmış ve 15 gün içerisinde analiz edilmiştir.

4.2.1.9. Meyve örneklerinin toplanması

Çalışmada yerel olarak üretilen meyveler tamamen açık alanda ve doğal gübre kullanılan topraklarda yetiştirilen ürünlerden sağlanmıştır. Bu amaçla Kocaeli'nde en fazla üretilen çilek, kiraz ve erik örnekleri alınmıştır. Ticari örnekler ise bölgeye dışarıdan getirilerek çeşitli market ve pazarlarda satılan ürünlerden alınmıştır. Bu amaçla yerel ürünlerden farklı olarak elma ve armut örnekleri alınmıştır. Örnekleme sayıları, analiz türü ve örnekleme noktaları Tablo 4.7 ve Şekil 4.6'da verilmiştir.

Meyve örnekleri birer kilo olarak alınmıştır. Bu örnekler de alüminyum folyo ile pakatlendikten sonra -20°C 'de derin dondurucuda saklanmış ve 15 gün içerisinde analiz edilmiştir.

4.2.1.10. Un örneklerinin toplanması

Kocaeli'nde yerel olarak un üretimi ve tüketimi çok sınırlı olduğundan yerel un örnekleri sayısı da diğer gıda gruplarına göre düşük olmuştur. Un örnekleri bölgede yetiştirilen buğdaylardan yapılan unlardan alınmıştır. Ticari unlar ise Kocaeli dışında hijyenik ortamlarda farklı üreticiler tarafından üretilen ve Kocaeli'nde çeşitli marketlerde pazarlanan ürünlerden alınmıştır. Örnekleme sayıları, analiz türü ve örnekleme noktaları Tablo 4.7 ve Şekil 4.6'da verilmiştir.

Un örnekleri birer kilo olarak alınmıştır. Çalışmada alınan un örnekleri kağıt paketlerde $+4^{\circ}\text{C}$ 'de buzdolabında saklanmış ve 1 hafta içerisinde analiz edilmiştir.

4.2.2. Numunelerin Ekstraksiyon İçin Hazırlanması

Her bir numune için ekstraksiyondan önceki ön işlem olarak değerlendirilen numunelerin hazırlanması işleminde, örneğin özelliğine bağlı olarak,

homojenizasyon, santrifüj, pişirme, kurutma, ayırma, öğütme vb. işlemler uygulanmıştır. Aşağıdaki bölümlerde her bir örnek için numune hazırlama prosedürleri ayrıntılı olarak verilmiştir.

4.2.2.1. Yumurta

Her bir bölgeden alınan yumurta numunelerinden rastgele seçilen 3 tanesi pişirilmeden önce hassas terazide tartılmıştır. Pişmemiş ağırlıkları saptanan bu yumurtalar kaynar suda yarım saat pişirildikten sonra soğutulmuş ve kabukları soyularak sarıları ayrılmıştır. Ayrılan yumurta sarıları bir araya alınarak tartılmıştır. Beher içindeki yumurta sarıları çelik bir spatula yardımıyla ezilip homojen hale getirilerek selülozik ekstraksiyon kartuşlarına doldurulmuştur. Beher içindeki tüm numune kartuşa aktarıldıktan sonra kartuşun üzeri temizlenmiş cam pamuğu ile kapatılmıştır.

Bu aşamada kullanılan cam pamuğu ve kartuşların tamamı önceden ekstraksiyon düzeneğine koyularak hekzan ve diklorometan karışımı ile ekstrakte edilmek suretiyle temizlenmiştir. Bu temizlik sırasında hem kartuşlar, kartuşların içindeki cam pamukları, kaynama taşları ve hem de kullanılan ekstraksiyon düzeneği temizlenerek ekstraksiyona hazır hale getirilmiştir. Yumurta numunelerinin ekstraksiyona hazırlanma aşaması ,Şekil 4.7’de gösterilmiştir.



Şekil 4.7: Yumurta numunelerinin ekstraksiyona hazırlanması

4.2.2.2. Sütler

Ortalama 1500 mL süt numunesi; 50 mL’lik Falcon tüplerde, 5900 rpm hızda 10 dakika santrifüjlenerek kreması ayrılmıştır. Ayrılan kremlar bir behere alınarak analize kadar derin dondurucuda saklanmıştır. Yaklaşık 500 mL süt numunesi yine aynı koşullarda santrifüjlenmiş ve krema miktarı gravimetrik olarak saptanmıştır. Dondurulmuş halde bulunan süt kremları, ekstraksiyon işleminden hemen önce dondurucudan çıkarılarak küçük parçalar halinde 1 litrelik ayırma hunisine aktarılmıştır (Şekil 4.8).

4.2.2.3. Et ve tavuk

Her bölgeden alınan et ve tavuk örnekleri laboratuarda oda sıcaklığında çözüldükten sonra mikserde parçalanarak homojen hale getirilmiştir. Daha sonra bu homojen karışım alüminyum folyo üzerine serilerek 4 parçaya bölünmüştür ve bu dört parçanın çapraz iki kısmı alınmıştır. Bu işlem üç kez tekrarlanarak analiz için tüm örneği temsil eden yaklaşık 40-50 gr’lık numuneler tartılmıştır. Tartılan numunelere ağırlıklarının yaklaşık yarısı kadar Na_2SO_4 eklenip, topaklanma kalmayana kadar karıştırılarak kurutulmuştur. Kurutulan numuneler selülozik ekstraksiyon kartuşlarına doldurulmuştur. Tüm numune kartuşa aktarıldıktan sonra kartuşun üzeri temizlenmiş cam pamuğu ile kapatılmıştır (Şekil 4.9). Bu aşamada kullanılan cam pamuğu ve

kartuşların tamamı önceden ekstraksiyon düzeneğine koyularak hekzan ve diklorometan karışımı ile ekstrakte edilmek suretiyle temizlenmiştir. Bu temizlik sırasında hem kartuşlar, kartuşların içindeki cam pamukları, kaynama taşları ve hem de kullanılan ekstraksiyon düzeneği temizlenerek ekstraksiyona hazır hale getirilmiştir.



Şekil 4.8: Süt numunelerinin ekstraksiyona hazırlanması



Şekil 4.9: Et ve tavuk numunelerinin ekstraksiyona hazırlanması

4.2.2.4. Bitkisel gıdalar

Tüm bölgelerden alınan bitkisel gıdaların yaklaşık 50 gr'ı çeşitli yöntemlerle (doğrama, parçalama, öğütme vb.) homojen hale getirildikten sonra bir alüminyum folyoya serilmiş ve oda sıcaklığında bir miktar kurutulduktan sonra, numuneler 4 kısıma ayrılıp karşılıklı çapraz kısımları alınarak (bu işlem üç kere tekrarlanmıştır) yaklaşık 50 gr numune sodyum sülfatla karıştırılmıştır. Sodyum sülfatla homojen şekilde karıştırılıp kurutulan numuneler selülozik bir ekstraksiyon kartuşuna doldurulmuş ve üzerleri cam pamuğu ile kapatılarak ekstraksiyona hazır hale getirilmiştir (Şekil 4.10). Bu aşamada kullanılan cam pamuğu ve kartuşların tamamı önceden ekstraksiyon düzeneğine koyularak hekzan ve diklorometan karışımı ile ekstrakte edilmek suretiyle temizlenmiştir. Bu temizlik sırasında hem kartuşlar, kartuşların içindeki cam pamukları, kaynama taşları ve hem de kullanılan ekstraksiyon düzeneği temizlenerek ekstraksiyona hazır hale getirilmiştir. Tüm bitkisel gıdalar aynı şekilde ekstraksiyona hazırlanmıştır.



Şekil 4.10: Bitkisel gıda numunelerinin ekstraksiyona hazırlanması

4.2.3. Numunelerinin ekstraksiyonu ve ekstraktın ayırma öncesi yoğunlaştırılması

Süt numuneleri dışında tüm hayvansal ve bitkisel gıdalar aynı yöntemle ekstrakte edilmiştir. Buna göre bir önceki bölümde anlatıldığı şekilde ekstraksiyona hazırlanan numuneleri içeren kartuş 250 mL hacimli sokslet ekstraksiyon aparatına yerleştirilmiştir. Ekstraksiyon balonuna 250 mL hekzan ve 250 mL diklorometan karışımı ve 5-6 adet temizlenmiş kaynama taşı eklendikten sonra sokslet ekstraksiyon aparatı balona takılmıştır. Sokslet ekstraksiyon düzeneğinin üzerine soğutucu takıldıktan sonra soğutucu suyu açılıp sistemin su akışları kısa bir süre kontrol edilmiştir. Sistemin doğru çalıştığından emin olunduktan sonra ısıtıcı çalıştırılıp, ekstraksiyon başlatılmıştır. Sistem, çalışma periyodu sırasında her hangi bir probleme karşı sürekli olarak gözlemlenmiştir. Ekstraksiyon işlemi 24 saat sürdürülmüştür. Daha sonra sistem durdurulup, bir süre soğuması beklenmiştir. Sokslette kalan tüm solvent balona boşaltıldıktan sonra, sokslet aparatı ve kartuş 10 mL temiz ekstraksiyon solvent karışımıyla üç kez yıkanıp yıkama solventi balona aktarılmıştır.

Ekstraksiyon işleminin ardından ekstrakt bir sonraki adım için yeterli miktarda uçurularak yoğunlaştırılmıştır. Bunun için balondaki tüm çözelti içerisinde bir miktar cam pamuğu üzerine koyulmuş susuz sodyum sülfat içeren bir filtre kağıdından süzülerek 500 mL'lik bir evaporasyon balonuna alınmıştır. Süzme işlemi bittikten sonra ekstraksiyon balonu sırasıyla 25, 15, 10 mL hekzan ile iyice yıkanarak yıkama solventleri de evaporasyon balonuna aktarılmıştır. Evaporasyon balonundaki solvent, 45 °C'ye ayarlanmış bir su banyosunda döner evaporatörde vakum altında uçurulmuştur. Uçurma işlemi evaporatörün soğutucu kısmında yoğunlaşan solventin çok düşük seviyelere indiği bir noktada bitirilmiş ve vakum ortadan kaldırıldıktan sonra evaporasyon balonu sistemden alınmıştır. Balondaki karışım, asit-baz ayırma işleminin başlatılacağı 1000 mL hacimli bir ayırma hunisine 25 mL hekzan ile yıkamak sureti ile aktarılmıştır (Şekil 4.11).

Süt numunelerinin ekstraksiyon işlemi diğer numunelerden farklı olarak yapılmıştır. Buna göre ayırma hunisine aktarılan süt numunelerine her defasında 150 mL olmak

üzere 3 kez hekzan eklenmiş ve kremalar 10’ar dakika çalkamak suretiyle ekstrakte edilmiştir. Dipte oluşan çökelti bir süre bekledikten sonra ayrılmış ve üstteki sıvı solvent tabakası sodyum sülfatlı filtreden süzülerek bir başka ayırma hunisine aktarılmıştır. Dipteki çökelti ve ayırma hunisi tekrar hekzanla yıkanarak yıkama çözeltisi de ikinci ayırma hunisine eklenmiştir. Süt numunelerinin ekstraktlarının da yoğunlaştırma işlemleri yine aynı şekilde yapılmıştır.

Hayvansal gıdalarda numunelerin yağ oranlarını belirlemek amacıyla ekstraktların yarısı ayrılarak, döner evaporatörde solventin tamamı uçurulduktan sonra numunelerin yağ miktarı gravimetrik olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.11: Numunelerin ekstraksiyonu ve ekstraktın yoğunlaştırılması

4.2.4. Asit-baz ile ayırma işlemi

Numunelerin ekstrakte edilmesinin ardından, numuneye asit-baz yıkaması ile ayırma işlemi uygulanır. Bu işlemin ardından yapılan bir yoğunlaştırma adımı numuneyi kolon kromatografisine hazır hale getirir.

Çalışmanın asit-baz yıkaması ile ayırma basamağında, bir önceki bölümdeki solvent yağ karışımına her bir numune türüne göre farklı miktarlarda sülfürik asit ilave edilerek ayırma hunisi 2-3 dakika iyice çalkalanmış ve çalkalama işleminin ardından sabit bir yere asılarak faz ayırımının iyi bir şekilde gerçekleşmesi için 1 gün

beklenmiştir. Ayrılma sonunda altta kalan asitli koyu kısım huniden süzülerek alındıktan sonra üstteki solvent kısmı sodyum sülfat içeren bir filtreden süzülerek 500 mL'lik bir ayırma hunisine aktarılmış ve bu solvent sırasıyla 50 ve 30 mL sülfürik asit ile tekrar yıkanmıştır. Asitle yıkanan ekstrakt 50 mL % 5'lik NaCl ile 2-3 dakika karıştırıldıktan sonra alttaki sulu faz atılmış ve üstteki ekstrakta 50 mL % 20'lik KOH çözeltisi eklenerek çalkalanmıştır. Alttaki faz atıldıktan sonra son olarak 50 mL % 5'lik NaCl çözeltisi ile tekrar yıkanmıştır. Son olarak faz ayırımından sonra kalan solvent içerisinde cam pamuğu ve yeterli miktarda susuz sodyum sülfat bulunan bir filtre kağıdından süzülerek 250 mL hacimli bir evaporasyon balonuna aktarılmıştır. Evaporasyon balonundaki solvent 45 °C'lik su banyosunda döner evaporatörde kuruluğa yakın bir ana kadar uçurulmuş ve solvent konsantre edilmiştir. Uçurma işleminin ardından balonda kalan konsantre haldeki numune temiz bir pastör pipeti ile 10 mL'lik bir cam tüpe aktarılmıştır. Evaporasyon balonu da 1-2 mL hekzan ile iyice yıkanmış ve bu solvent de tüpe aktarılmıştır. Tüpteki konsentratın üzerine önceden hazırlanmış bir düzenek yardımı ile saf azot üflenerek konsentrat yaklaşık olarak 100 µL'ye kadar yoğunlaştırılmıştır. Konsentratın üzerine 2-3 mL daha hekzan eklenerek azotla uçurma işlemi tekrarlanmıştır. Son olarak konsentrat hekzan ile 2 mL'ye tamamlanmış ve numune kolon kromatografisi ile yapılacak temizleme işlemine hazır hale getirilmiştir (Şekil 4.12).



Şekil 4.12: Asit baz ile ayırma işlemi

4.2.5. Ekstraktların temizlenmesi ve son yoğunlaştırma

Bu prosedür numune ekstraktının konsantre hale getirilip GC/MS sistemine enjekte edilmeden önce temizlenip PCDD/F türevleri haricindeki safsızlıklardan kurtulmak için uygulanmaktadır. EPA 8280 ve 8290 tarafından sunulan prosedüre uygun olarak yürütülen çalışmada kullanılan kolonlar sırası ile silikajel kolonu, alumina kolonu ve karbon kolonu olup bu kolonların temizleme işleminden hemen önce gerçekleştirilen hazırlanma prosedürü aşağıda belirtilmiştir:

- Silikajel Kolonunun Hazırlanması : Teflon vanalı 30 cm uzunluğunda 15 mm çapında bir cam kolonun tabanına temizlenmiş cam pamuklarından bir miktar sıkıştırılır. Cam pamuğunun üzerine önceden hazırlanmış ve uygun koşullarda saklanmakta olan, sırasıyla 1 gr silikajel, 2 gr bazik (sodyum hidroksit emdirilmiş) silikajel, 4 gr asidik (sülfürik asit emdirilmiş) silikajel ve en üste de yine 2 gr silikajel koyulur. Her bir maddenin cam pamuğunun üzerine koyulmasının ardından kolonun kenarlarına yavaşça vurularak adsorbentin tabana iyice oturması sağlanır ve ortaya çıkması muhtemel yatay ya da dikey kanalların oluşması engellenir. Tüm adsorbentlerin eklenmesinin ardından kolonun üzeri temiz bir folyo ile örtülür.
- Alumina Kolonu Hazırlanması : Silikajel kolonunun hazırlanmasında uygulanan prosedürün aynısını burada da uygulamak koşulu ile kolonun içerisine yerleştirilen cam pamuğunun üzerine sırasıyla 4 gram susuz sodyum sülfat, 4 gram nötral alumina ve en üste de yine 4 gram susuz sodyum sülfat koyularak kolonun üzeri alüminyum folyo ile örtülür.
- Karbon Kolonu Hazırlanması : İki ucu dikkatli bir şekilde kesilmiş 30 cm uzunluğundaki 15 mm çapındaki cam boruların içerisine önceden temizlenmiş olan bir miktar cam pamuğu yerleştirilir ve kolonun orta noktalarına denk gelecek bir yerde iyici sıkıştırılır. Önceden hazırlanmış ve desikatörde saklanmakta olan Carbopack C/ Celite karışımından 0.55 gram alınarak kolona yerleştirilir. Kolonun yanlarına vurmak suretiyle tabana iyice oturması sağlanan adsorbentin üzerine cam pamuğu sıkıştırılarak çift yönlü bir kolon oluşumu sağlanır. Kolonun her iki ucu da folyo ile kapatılarak saklanır.

4.2.5.1. Silikajel kolonu ile temizleme prosedürü

Silikajel ile temizleme işlemi ekstraktlardaki polar safsızlıkların ve yağların ayrılması amacıyla uygulanmaktadır. Bu işlem aşağıda açıklanmıştır:

- İşlemden hemen önce yukarıda açıklanan hazırlama prosedürüne uygun olarak hazırlanan silikajel kolonundan 10 mL hekzan geçirilerek kolon yıkanmıştır.
- Yıkama solventi kolonun en üst seviyesinde 1-2 mm kalana kadar deşarj edildikten sonra, üzerine asit-baz ayırma işleminden elde edilen son konsentrat temiz bir pastör pipeti aracılığı ile eklenmiştir. Konsentratın alındığı tüp 3-4 mL 3 hekzan ile yıkanarak yıkama solventi de kolona aktarılmıştır.
- Konsentrat ve yıkama solventinin tam olarak kolona aktarılmasının ardından kolondan 90 mL hekzan geçirilip ve numune 250 mL'lik bir evaporasyon balonunda toplanmıştır.
- Elutrasyonun tamamlanmasının ardından balondaki konsentrat 35 C⁰'lik su banyosunda döner evaporatörde yaklaşık 1 mL'ye kadar yoğunlaştırılmıştır.

4.2.5.2. Alumina Kolonu ile temizleme Prosedürü

Alümina ile temizleme işlemi ekstraktlardaki PCB'ler gibi nonpolar halojenli aromatiklerin, PCDE ve DDE gibi yüksek klorlu bileşiklerin, sülfür bileşenlerinin, PAH'ların ve nitro ve keto aromatikler gibi polar safsızlıkların uzaklaştırılması amacıyla yapılır.

Bu prosedür aşağıda açıklanmıştır:

- Kolon 10 mL hekzan ile yıkanmıştır.
- Solvent, kolonun en üst seviyesinde 1-2 mm kalana kadar deşarj edilmiştir ve silikajel kolonundan elde edilen konsentrat alumina kolonuna eklenmiştir. Konsentratın alındığı evaporasyon balonu 3 kez 2 mL hekzan ile yıkanarak yıkama çözeltisi de kolona aktarılmıştır.
- Daha sonra kolondan 20 mL hekzan geçirilerek bu solvent atılmıştır.

- Kolondan geçirilen hekzan sodyum sülfat seviyesinin altında düştüğünde kolondan % 60 oranında metilen klorür içeren hekzan çözeltisi eklenmiş ve eluat bir evaporasyon balonunda toplanmıştır.
- Evaporasyon balonundaki eluat 35 C⁰'lik su banyosunda, döner evaporatörde 2 mL'ye kadar yoğunlaştırılmıştır.

4.2.5.3. Karbon kolonu ile temizleme Prosedürü

Karbon ile temizleme işlemi ekstraktlardaki halkalı bileşiklerin uzaklaştırılması amacıyla uygulanmaktadır. Bu yöntem aşağıda açıklanmıştır.

- Analizden hemen önce hazırlanmış olan karbon kolonu sırasıyla suretiyle 5 mL tolüen, 2 mL metilen klorür / etanol / tolüen (v/v ; 15/4/1), 1 mL metilen klorür / silo hekzan (v/v ; 1/1) ve 5 mL hekzan ile yıkanmıştır.
- Hekzan adsorbent tabakasının 1-2 mm üzerinde iken alumina ile temizleme aşamasında elde edilen konsentrat kolona eklenmiştir. Evaporasyon balonu da 2 defa 1 mL hekzan ile yıkanarak kolona eklenmiştir.
- PCDD/F analizlerinde girişim yapan maddelerin kolondan alınması için kolon sırasıyla 3 mL hekzan, 2 mL metilenklorür / siklo hekzan (v/v ; 1/1) ve 2 mL metilenklorür / metanol / tolüen (v/v ; 15/4/1) ile yıkanmıştır. Bu yıkama sonucunda elde edilen eluat atılmıştır.
- Tam olarak yıkandığından emin olunan kolon ters çevrilip, kolondan 20 mL tolüen geçirilerek eluat 50 mL'lik bir evaporasyon balonunda toplanmıştır.

Numune ekstraktlarına uygulanan temizleme işlemleri Şekil 4.13'de verilmiştir.



Şekil 4.13: Silikajel, alümina ve karbon temizleme prosedürü

4.2.5.4. Son yoğunlaştırma:

Bu aşamada; ekstraksiyonu ve temizleme uygulamaları tamamlanan numunenin GC/MS analizi için yapılacak enjeksiyon öncesi yoğunlaştırılıp analize hazır hale getirilmesi sağlanır. Bu amaçla yapılan işlemler aşağıda açıklanmıştır (Şekil 4.14):

- Karbon kolonundan elce edilip 50 mL'lik evaporasyon balonuna alınan eluat 50 C⁰'lık su banyosunda döner evaporatörde 1 mL'ye kadar konsantre edilmiştir.
- Balondaki kalıntı bir pastör pipeti yardımı ile temiz bir tüpe aktarıldıktan sonra, saf azotla konsentrat 100 µL'ye kadar yoğunlaştırılmıştır. Evaporatör balonu 3 defa % 1 oranında toluen içeren metilen klorür çözeltisi ile yıkandıktan sonra yıkama solventi tüpün içine eklenmiş ve tüpteki solvent tekrar 100 µL'ye kadar konsantre edilmiştir.
- 0.3 mL hacimli bir mikro visal boşken tartıldıktan sonra tüpte bulunan son konsentrat vimlin içine aktarılmıştır. Konsentratın alındığı tüp hekzanla yıkanarak yıkama solventi de vimle aktarılmıştır.
- Vimlin içerisine bir mikro şırınga yardımı ile 20 µL nonan eklendikten sonra tüm konsentrat saf azotla 100 µL'ye kadar yoğunlaştırılmıştır.
- Tüm bu işlemler bittikten sonra visal tekrar tartılmış ve konsentrat hacmi belirlenmiştir. Bu işlemde yaklaşık 100 µL konsentrat elde edilmiştir.



Şekil 4.14: Ekstraktların son yoğunlaştırılması

4.2.6. Geri kazanım oranının belirlenmesi

Numunelerin analize hazırlanması sırasında PCDD/F içeriğinin ortalama olarak ne kadarının kaybedildiğinin saptanması için yapılan geri kazanım oranının belirlenmesi işleminde, aynı yerden alınan, numuneler ikiye bölünerek (duplicate) paralel çalışma yapılmıştır. Bu paralel çalışmada şahit numune ekstraksiyon kartuşlarına doldurulduktan sonra içerisine PCDD/F konsantrasyonu belli standart çözeltiden belli miktarda eklenmiştir. Daha sonra şahit ve diğer numuneler yukarıdaki bölümlerde belirtildiği şekilde ekstraksiyon, temizleme ve yoğunlaştırma aşamalarından geçirilmiştir. Analize hazır hale getirilen örneklerin GC/MS sistemine enjeksiyonu sonunda elde edilen pik alanları karşılaştırılıp, standart ilavesi yapılmayan numune için elde edilen pikler referans alınarak analiz sırasında yapılmış olan kayıp oranları her bir konjener için ayrı ayrı hesaplanmıştır. Standart ilavesi yapılmayan numune grubunun referans olarak alınmasında yapılan temel kabul her iki yumurta grubundaki konjener konsantrasyonlarının eşit olduğudur. Çalışmada tüm numuneler ve konjenerler için geri kazanım oranları %30- %90 arasında hesaplanmıştır.

4.2.7. Numunelerin GC/MS’de analizi ve hesaplamalar

Cihaz koşulları belirlendikten ve kalibrasyon eğrileri oluşturulup, elde edilen integrasyonların doğruluğu saptandıktan sonra, numunelerden hazırlanan son ekstraktlardan 2 µL alınarak cihaza enjekte edilmiştir. 72 dakikalık ölçüm süresinden sonra, her bir konjener için cihazda elde edilen piklerin alanları, kalibrasyon eğrilerinden elde edilen denklemlerde kullanılarak PCDD/F konsantrasyonları belirlenmiştir. Numunedeki PCDD/F konsantrasyonları geri kazanım oranları kullanılarak düzeltilmiştir. Daha sonra numunelerin ekstraksiyonda kullanılan miktarı, yağ oranları v.b. kullanılarak ağırlıkça PCDD/F konsantrasyonları belirlenmiştir.

Son olarak PCDD/F konsantrasyonları toksisite eşdeğerlik miktarı (TEQ) cinsinden hesaplanmıştır.

TEQ konsantrasyonları bir numune matrisindeki her bir PCDD/F konjenerinin konsantrasyonlarının kendi TEF değerleriyle çarpılmasıyla bulunur. Numune içerisindeki PCDD/F’lerin toplam toksisitesi ise bulunan bu TEQ değerlerinin toplanmasıyla elde edilir. Toksisite eşdeğerlik faktörleri (TEF) bir numunede karışım halinde bulunan dioksin ve dioksin benzeri komponentlerin risk değerlendirmesine ve düzenleyici kontrollerin alınmasına yardımcı olmak amacıyla geliştirilmiştir. 2,3,7,8 TCDD konjeneri en toksik tür olarak belirlenmiş ve diğer konjenerlerin TEF değerleri bu konjenerden daha düşük olmak üzere toksisite sınıflandırılması yapılmıştır. Buna göre TEF değerleri bir matriste karışım halinde bulunan PCDD/F konjenerlerinin, bu sınıftaki kimyasalların en toksik olan 2,3,7,8 TCDD’ne göre toksisite gücünü belirleyen bir yöntem olarak ifade edilebilir. Buradan yola çıkarak 2,3,7,8 TCDD konjenerinin TEF değeri 1 olarak tanımlanmış ve diğer konjenerlerin TEF değerleri buna göre belirlenmiştir (The Chlorine Chemistry Council,2002).

Literatürde TEF değerlerine yönelik birçok toksisite sıralaması şeması geliştirilmiştir. Bu bağlamda ilk geliştirilen ve uluslar arası olarak benimsenen şema, TEF’lerin Uluslar arası TEF’ler, ya da I-TEF’ler olarak adlandırıldığı NATO/CCMS (1988) şemasıdır. Bu şemayı takiben 1994 yılında Dünya Sağlık Örgütü (WHO)

tarafından PCB’ler için TEF değerleri önerilmiştir. 1997 yılında gerçekleştirilen WHO müzakerelerinde bu TEF değerleri tekrar değerlendirilerek, geliştirilmiş toksikolojik veriler ışığında PCDD/F’ler ve dioksin benzeri PCB’ler için yeni TEF değerleri oluşturulmuştur (EC, 2000b). TEF kavramının geliştirilmesi ve TEF değerlerinin yeniden değerlendirilmesi amacıyla 2005 yılında WHO-Uluslar arası Kimyasal Güvenlik Programı (IPCS) uzmanları yeniden toplanmıştır. Bu bağlamda PCDD/F’lerin bağıl etki gücü (REP) değerleri tekrar değerlendirilerek yeni TEF değerleri oluşturulmuştur (COT, 2006). Tablo 4.8’de PCDD ve PCDF’lerin 2,3,7,8-konumlu 17 türü için geliştirilen I-TEF (1988), WHO-TEF (1997) ve WHO-TEF (2005) değerleri verilmiştir

Tablo 4.8: PCDD/F’ler için geliştirilmiş Toksisite Eşdeğerlik Faktörleri (NATO/CCMS, 1988; COT 2006)

Tür Adı	I-TEF	WHO-TEF (1997)	WHO-TEF (2005)
2,3,7,8-TCDD	1	1	1
1,2,3,7,8-PeCDD	0,5	1	1
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,1	0,1	0,1
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,1	0,1	0,1
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0,1	0,1	0,1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0,01	0,01	0,01
OCDD	0,001	0,0001	0,0003
2,3,7,8-TCDF	0,1	0,1	0,1
2,3,4,7,8-PeCDF	0,5	0,5	0,3
1,2,3,7,8-PeCDF	0,05	0,05	0,03
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0,1	0,1	0,1
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,1	0,1	0,1
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0,1	0,1	0,1
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0,1	0,1	0,1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0,01	0,01	0,01
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0,01	0,01	0,01
OCDF	0,001	0,0001	0,0003

Bu çalışmada TEQ değerleri belirlenirken WHO-TEF (2005) değerleri göz önünde bulundurulmuştur.

4.3. Risk Değerlendirme Metodolojisi

Tipik bir risk değerlendirme süreci temel olarak, tehlikenin tanımlanması, doz-cevap değerlendirmesi, maruziyet değerlendirmesi ve risk karakterizasyonu aşamalarından oluşur.

Tehlikenin tanımlanması aşamasında risk değerlendirmesinde söz konusu olan kimyasal veya kimyasalların fizikokimyasal özellikleri, kaynakları, taşınım ve birikim mekanizmaları, toksikokinetikleri gibi kimyasala ilişkin özellikler ile sağlık etkileri, etki dozları vb. maruziyetle ilgili genel bilgiler tanımlanır. Bu çalışmada PCDD/F bileşiklerinin yapısı, fizikokimyasal özellikleri, kaynakları, çeşitli ortamlardaki dağılımı, birikimi, toksikolojik özellikleri, sağlık etkileri vb. bilgiler Bölüm 2’de tanımlanmıştır.

Doz- cevap değerlendirmesinde ise kimyasalın insanda özel bir sağlık etkisi meydana getirebilecek miktarının belirlenmesidir. Doz-cevap değerlendirmesinde farklı maruziyet seviyelerinde sağlık etkileri incelenerek etki dozları belirlenir. Bu toksikolojik çalışmalar deney hayvanları verileri veya insanlarla yapılan epidemiyolojik verileri içerir. Çoğu kimyasalda doz–cevap ilişkileri kanser veya kanser dışı sağlık etkileri için farklı tanımlanmıştır. PCDD/F’lerin doz-cevap değerlendirmelerine yönelik uluslar arası kuruluşlar ve çeşitli araştırmacılar tarafından birçok çalışma yapılmıştır. Bu çalışmaların çoğunda deney hayvanlarından elde edilen veriler değerlendirilmiştir. İnsanlar üzerinde sınırlı sayıda çalışma yapılabilmektedir. Bu çalışmalar daha çok Seveso kazasından ve Vietnam Savaşı’ndan sonra bu bölgelerde yaşayan insanlardan alınan biyolojik örnekler ve etkileri üzerine gerçekleştirilmiştir (Weiss ve diğ., 2003, Schecter ve diğ., 1995). İnsanlarda referans etki dozları, insanlarla yapılan çalışmalar dışında deney hayvanlarından elde edilen verilerin çeşitli modeller kullanılarak dönüştürülmesiyle belirlenmiştir. Bu bağlamda kanserojen etkiler için genel olarak kanserojenlik eğim faktörü, kanser dışı etkiler için ise hiçbir etki göstermeyen veya düşük etki gösteren seviyelerden tanımlanan güvenli dozlar (RfD) belirlenmiştir. Bu çalışmada doz-cevap değerlendirmelerine yönelik özel bir toksikolojik çalışma yapılmamış olup maruz kalınan dozlar, çeşitli kuruluşlar tarafından daha önceden yapılan toksikolojik çalışmalardan elde edilen sonuçlara göre değerlendirilmiştir.

Bu çalışmanın risk değerlendirmesi sürecinde PCDD/F’lerden kaynaklanan maruziyetlerin değerlendirilmesi amacıyla genel bir çerçeve oluşturulmuştur.

Bu çerçeve aşağıdaki aşamaları içermektedir:

- a. Bölgede yaşayan alıcıların tanımlanması: Bu aşamada bölgede yaşayan halkın genel karakteristiği ve gıda tüketim alışkanlıkları göz önünde bulundurularak bir gruptandırma yapılmıştır. Farklı yaşlardaki maruziyet dozlarının belirlenebilmesi ve çocuklar ile bebekler gibi hassas gruplardaki etkilerin değerlendirilebilmesi amacıyla yaşa bağlı olarak alt gruptandırma yapılmıştır.
- b. Potansiyel maruz kalma senaryolarının belirlenmesi: Alıcıların PCDD/F'lere başlıca maruz kalma yolları belirlenmiştir.
- c. Maruziyet parametrelerinin belirlenmesi: Ana ve alt alıcı grupları için, maruziyet dozlarının belirlenmesinde kullanılan maruziyet süresi, gıda tüketim oranları, solunum oranı, yerel ve ticari gıda örneklerinin tüketim fraksiyonu vb. parametreler belirlenmiştir.
- d. Maruz kalınan dozların belirlenmesi: Çalışmada ele alınan maruziyet senaryolarına bağlı olarak, elde edilen konsantrasyonlar ve maruziyet parametreleri giriş parametresi olarak bir dağılım şeklinde ele alınmış ve maruz kalınan dozlar "Monte Carlo Simulasyonu" yaklaşımı kullanılarak istatistiksel olarak belirlenmiş ve değerlendirilmiştir. Böylece dozlar bir dağılım olarak elde edilmiş ve düşük (alt limit), merkezi (ortalama) ve en kötü durum (üst limit) için farklı değerlendirmeler yapılabilmektedir.
- e. Duyarlık analizi: Bu aşamada maruz kalınan dozların büyüklüğü ile maruziyet parametreleri arasında ilişki kurulmuş ve böylece toplam risk açısından hangi parametrelerin önemli olduğu belirlenmiştir.

Çalışmanın son aşaması olan risk karakterizasyonu aşamasında ise maruz kalınan dozlar her bir ana ve alt grup için ayrı ayrı ele alınarak kanser ve kanser dışı riskler değerlendirilmiştir. Kanser risklerinin belirlenmesi amacıyla EPA (1984) tarafından belirlenen yaklaşım kullanılmış ve kabul edilebilir risk değeri ile karşılaştırılarak değerlendirilmiştir (EPA, 2000c). Kanser dışı riskler için uluslararası kuruluşlarca belirlenen tolere edilebilir günlük dozlar (TDI) göz önünde bulundurularak bir değerlendirme yapılmıştır.

4.3.1. Alıcıların tanımlanması

Alıcıların tanımlanmasında yüksek oranda maruz kalabilecek bireyler, alıcı grubu içerisinde daha hassas olan bireyler vb. durumlar göz önünde bulundurulmalıdır. Buna bağlı olarak, alıcılar yaşam biçimleri, yaşları, tüketim alışkanlıkları, cinsiyetleri, özel sağlık durumlarının olup olmadığı vb. özelliklerine göre gruplandırılırlar. Bu çalışmada Kocaeli’nde yaşayan halk yaşam biçimlerine ve beslenme alışkanlıklarına göre üç ana gruba ayrılmıştır:

- a. Kentli alıcılar: Kocaeli kent merkezinde ve çevresindeki ilçe merkezlerinde yaşayan ve genellikle temel gıdalarını büyük market veya pazarlardan temin eden ve dolayısıyla daha çok ticari gıdalara maruz kalan alıcılardır.
- b. Yarı-kentli alıcılar: Genellikle kent merkezinin dışındaki mahalle veya semtlerde yaşayan temel gıdalarını market ve pazarların yanı sıra, yerel ürünleri satan satıcılardan temin eden veya tükettikleri gıdaların bir kısmını kendi üreten alıcılardır. Dolayısıyla bu grup kısmen yerel ürünlere maruz kalmaktadır.
- c. Köylü Alıcılar: Kocaeli kent merkezinin dışındaki köylerde yaşayan ve ağırlıklı yerel gıdaları üreten ve tüketen alıcılardır.

Yukarıda belirtilen üç temel gruba bağlı olarak alıcıların fizyolojik durumları, PCDD/F’lere maruziyet süreleri, vücut ağırlıklarına bağlı olarak bu bileşiklere hassasiyetler ve farklı davranış biçimleri gibi durumlar göz önünde bulundurularak her bir ana grup için yaşlara bağlı olarak aşağıdaki alt gruplar tanımlanmıştır.

- 1) Meme emen çocuklar: 1 yaşının altındaki tüm çocuklar.
- 2) 1-6 yaş arasındaki çocuklar: Okula gitmeyen çocuklar.
- 3) 6-11 yaş arası çocuklar: İlkokula giden çocuklar.
- 4) 11-16 yaş arası çocuklar: Orta dereceli okullara giden çocuklar.
- 5) Yetişkinler: Yaşları 16’dan büyük alıcılar ve anneler.

Her yaş grubundaki alıcıların maruziyet parametreleri birbirinden farklıdır.

Risk değerlendirmesi çalışmalarında en kötü durum senaryosunu oluşturmak üzere, en kirli bölgede yaşayan ve tüm maruz kalma yollarına olabilecek en üst düzeyde

temas eden varsayımsal bir alıcı grubu (Hypotetically Most Exposed Individual-HMEI) tanımlamak ve bu alıcı grubunun riski üzerinden değerlendirme yapmak, zaman zaman başvurulmuş bir yöntemdir. Ancak bu yaklaşımın, son derece tutucu tahminlere yol açmanın yanı sıra, önemli olmayan risklerin büyütülmesi ve risk değerlendirmesi ile risk yönetimi arasındaki ayrımları bulanıklaştırılması (zira karar verici merciler, verimli ve maliyet-etkin risk yönetimi stratejileri belirlemek için uç tahminlerden ziyade merkezi tahminlere ihtiyaç duyarlar) gibi sakıncaları vardır. Bu bakımdan bu çalışmada HMEI yaklaşımına başvurulmamış, onun yerine istatistiksel anlamda beklenen değerlerin en üst limiti olan % 95’lik santil değeri (tüm değerlerin % 95’inin kendisinden küçük olduğu değer) en kötü durum olarak kabul edilerek her bir alıcı grubu için değerlendirilmiştir.

4.3.2. Maruz kalma senaryolarının tanımlanması

Maruziyet senaryoları maruziyet ve risk değerlendirmesinde bazı fonksiyonlara sahiptir. İlk olarak bu senaryolar maruziyet, risk ve dozun tanımlanması için değerlendirme yapan kişiye yardımcı olan mantıksal tanımlamalardır. Veri ve modellerin tümünün kullanıldığı senaryo değerlendiriciye maruziyetin nasıl olduğuna dair bakış açısı sunarken, veri ve hesaplamaların düzenlenmesine yardımcı olur. Bu bağlamda maruziyet senaryoları maruziyetin olduğu yerdeki fiziksel durumları, kimyasalın çevrede dağılımını, alıcılar tarafından kimyasala maruziyet yollarını, alıcıların özelliklerine bağlı olarak kimyasala temasın gerçekleşme şeklini içermelidir (EPA, 1992). Dolayısıyla yöreye özgü maruz kalma biçimleri, o yöredeki maruz kalma yollarının ayrı ayrı değerlendirilmesiyle belirlenir.

Bir kimyasala genel olarak maruziyet, solunum, sindirim ve temas yoluyla olmaktadır. Dolayısıyla toplam doz bu üç ana maruziyet yolu ile alınan kimyasal dozlarının toplanmasıyla elde edilir. İnsanlar tarafından alınan dozlar direk olarak kanda, dokularda veya hedef organlarda ölçülebilir. Ancak bu yöntem hem örnekleme açısından hem de ölçülebilirlik açısından kısıtlıdır. Dolayısıyla başta PCDD/F’ler olmak üzere benzeri bileşiklerin insan vücudundaki farmako-kinetiği hakkında yeterli bilgi mevcut değildir. Dolayısıyla bu modelde doz tahmini insan vücuduna giriş noktasında değerlendirilmiş ve insan vücudunun sınırları içine giren

herhangi bir doz miktarının biyolojik etki yapmak için yeterli olduğu kabul edilmiştir. Bunun yanında alınan dozların değerlendirilmesi için yapılan çalışmalarda belirlenen limit değerlerde, bu bileşiklerin biyolojik olarak etkinliği göz önünde bulundurulmamıştır.

PCDD/F'lere maruziyet insanların bu bileşiklere çevresel ortamlarda maruz kaldıkları konsantrasyonlar ile maruziyet miktarı ve maruz kalma süresinin bir fonksiyonudur. Kirlilik taşıyan ortama maruz kalma süresi, genellikle, nüfus içindeki homojen alt-grupların demografik davranış örnekleri üzerinden tahmin edilebilir. Bu davranış örnekleri, çoğunlukla maruz kalma faktörleri, zaman zaman da dağılımlar olarak ifade edilen birbirinden farklı değerlerle temsil edilirler. Bu değerlerin örnekleri arasında maruz kalma süresi, maruz kalma frekansı ve kirleticinin ortamdan alım oranı sayılabilir.

Maruz kalma denklemi, alınan dozun tahmini için maruz kalma faktörleri ile temas noktasındaki kirletici konsantrasyonlarını birleştirmektedir. Bu doz denklemleri, maruz kalma rotasına (yani sindirim, solunum ve temas yollarına) bağlıdır. Genel maruz kalma denklemi şöyle ifade edilir:

$$\text{Doz} = \frac{\text{Konsantrasyon} * \text{Temas.Oranı} * \text{Frekans}}{\text{Vücut.Ağ.}} \quad (4.1)$$

Burada doz, maruz kalma oranını; konsantrasyon, belirli bir çevresel ortamdaki kirletici düzeyini; temas oranı, birim zamanda temas edilen ortam miktarını; frekans, maruz kalmanın sıklığını ya da süresini; vücut ağırlığı da maruz kalan bireyin ağırlığını gösterir. Dozlar genellikle birim vücut ağırlığı başına günlük olarak maruz kalınan miktar (örn. mg.kg⁻¹.d⁻¹) cinsinden verilir.

Belli bir kaynaktan çevresel ortamlara taşınan PCDD/F'lere maruziyet yolları temel olarak direk ve dolaylı maruziyetler olarak ayrılır. Direk maruziyetler; havanın solunması, havadaki partiküllerle temas veya bu partiküllerin yutulması, su tüketilmesi, kirlenmiş toprakla temas veya toprağın yutulmasıdır. Dolaylı maruziyetler ise PCDD/F'ler ile kirlenmiş hayvansal veya bitkisel kaynaklı gıdaların

tüketilmesidir. Bebekler için dolaylı maruziyet yolu ise anne sütünün tüketilmesidir. Literatürde yapılan birçok araştırmada PCDD/F'lerin insanlara ulaşmasında ana maruziyet yolunun beslenme olduğu ortaya konmuştur (Bergkvist ve diğ., 2008; Mul ve diğ., 2008; Fernandes ve diğ., 2004; Fries, 1995;).

Genel bir kirleticiye maruz kalınan doz aşağıdaki eşitlikle ifade edilir:

$$M_{\text{total}} = \frac{C * IR * ET * EF * ED * ABS}{BW * AT} \quad (4.2)$$

Burada;

M_{total} = Alınan günlük doz (pg/kg/d),
 C = Çevresel ortamdaki (hava, gıda vs.) PCDD/F konsantrasyonu,
 IR = Solunum veya sindirim oranı, (m^3/h , mg/d vs);
 ET = Günlük maruz kalma süresi, (h/d);
 EF = Maruz kalma frekansı (sıklığı), (d/y);
 ED = Maruz kalma süresi, (y);
 BW = Vücut ağırlığı, (kg);
 ABS = Vücuda absorplanan PCDD/F fraksiyonu, (birimsiz)
 AT = Dozun ortalandığı zaman süresi; maruz kalma süresine eşdeğer.

Alım oranları bir günde bir kg vücut ağırlığına oranla pikogram cinsinden verilmiştir

PCDD/F'lere maruziyette yukarıdaki genel yaklaşım esas alınarak her maruz kalma yoluna özgü parametrelere bağlı olarak tüm bulaşma yolları aşağıdaki eşitliklerle ifade edilir:

a) Solunum

$$INH = \frac{C_y * IR_a * ET * EF * ED * ABS_{inh}}{BW * AT} \quad (4.3)$$

b) Toprak Yutma

$$ING_{\text{soil}} = \frac{C_s * IR_s * EF * ED * ABS_{\text{soil}}}{BW * AT} \quad (4.4)$$

c) Toprakla Temas

$$ING_{soil} = \frac{CS * IR_d * EF * ED * ABS_{soil}}{BW.AT} \quad (4.5)$$

d) Su Tüketimi

$$ING_{water} = \frac{C_{wat} * IR_w * EF * ED * ABS_{water}}{BW.AT} \quad (4.6)$$

e) Bitkisel Ürünlerin Tüketimi

$$ING_{plant} = \frac{P * IR_f * FI * EF * ED * ABS_{plant}}{BW.AT} \quad (4.7)$$

e) Hayvansal Ürünlerin Tüketimi

$$ING_{animal} = \frac{A * IR_f * FI * EF * ED * ABS_{animal}}{BW.AT} \quad (4.8)$$

f) Süt ve Süt Ürünleri Tüketimi

$$ING_{milk} = \frac{C_m * IR_f * FI * EF * ED * ABS_{milk}}{BW.AT} \quad (4.9)$$

g) Balık Tüketimi

$$ING_{fish} = \frac{C_f * IR_f * FI * EF * ED * ABS_{fish}}{BW.AT} \quad (4.10)$$

h) Anne Sütü (sadece bebekler için)

$$ING_{mm} = \frac{C_{MM} * IR_m * FI * EF * ED * ABS_{fMM}}{BW.AT} \quad (4.11)$$

Burada;

INH	= Solunum yoluyla alınan doz, (ng/kg/d);
ING	= Toprak, su ya da gıda ürünleri ile alınan doz, (ng/kg/d);
Cy	= Havadaki toplam (gaz+partikül) konjener konsantrasyonu, ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
CS	= Topraktaki toplam konsantrasyon, (mg/kg);
C _{wat}	= Sudaki toplam konsantrasyon, (ng/l);
P	= Bitkilerdeki toplam konsantrasyon, (ng/kg);
A	= Hayvanlarda ve et ürünlerindeki toplam konsantrasyon, (ng/kg);
Cm	= Süt ve süt ürünlerindeki toplam konsantrasyon (ng/kg);
C _f	= Balıktaki toplam konsantrasyon, (ng/kg);
C _{mm}	= Anne sütündeki toplam konsantrasyon, (ng/kg);
IR _{a,s,d,w,f,m}	= Solunum, sindirim veya temas (toprak, su, gıdalar) oranı, (m^3/h , mg/d, g/d ya da l/d);
ET	= Günlük maruz kalma süresi, (h/d);
EF	= Maruz kalma frekansı (sıklığı), (d/y);
ED	= Maruz kalma süresi, (y),
BW	= Vücut ağırlığı, (kg);
ABS	= Vücuda absorplanan PCDD/F fraksiyonu, (birimsiz);
AT	= Dozun ortalandığı zaman süresi; (maruz kalma süresine eşdeğer);
FI	= Yerel olarak üretilen gıda ürünleri fraksiyonu, (birimsiz).

Bu çalışmada ele alınan maruziyet yolları:

- Havanın solunması: Bir emisyon kaynağından çıkan emisyonların maruziyet bölgesindeki insanlar tarafından solunması direk maruziyet yoludur.
- Toprağın yutulması: PCDD/F emisyonlarının bir kısmı toprak yüzeyinde birikir, dolayısıyla maruziyet bölgesindeki özellikle çiftçiler çalışırken, çocuklar da oyun oynarken farkında olmadan bir miktar toprak yutarlar.
- Yerel Yiyeceklerin Tüketimi: Yerel olarak üretilen meyve, sebze, sığır ve koyun etleri, kümes hayvanlarının etleri ve yumurtaları, diğer et ürünleri, süt ve süt ürünleri, bu kimyasallara maruz kalmanın dolaylı kaynakları olabilirler. PCDD/F'lerin günlük alım miktarı mevcut bir doz olarak ele alındığından insan vücuduna absorplanan PCDD/F miktarı fraksiyonu 1.0 olarak alınmıştır.

d) Anne Sütünden Maruz Kalma: Anne sütü bebeklerin toksik maddelere maruziyetinde potansiyel bir kaynaktır. PCDD/F'ler gibi lipofilik bileşikler vücutta, özellikle yağlı (adipoz) dokularda birikirler ve yağ içeriğine bağlı olarak anne sütüne taşınabilirler. Bu nedenle bu çalışmada bebeklerin anne sütünden PCDD/F'lere maruz kalmaları değerlendirilmiştir. Bebeklerin maruz kaldığı bu ikinci dereceden (zira PCDD/F'ler anne sütüne, annenin birincil kaynaklardan etkilenmesinin ardından geçmektedir) kirlilik riski, emziren annenin aldığı PCDD/F'lerin biyolojik olarak etkinliğini temsil etmesi bakımından, Fries ve Paustenbach (1990) tarafından önerilen 0.5'lik bir absorpsiyon faktörüyle temsil edilmiştir.

Daha önce de belirtildiği üzere insanların PCDD/F'lere maruz kalmasının baskın yolu gıda ürünlerinin (özellikle de yağlı hayvansal gıda ürünlerinin) tüketimidir. Bu çalışmada da ele alınan başlıca maruz kalma yolu, alıcıların yerel ve ticari gıda ürünlerini tüketmeleridir. Bunlara ek olarak ortam havasından solunum yoluyla ve toprağın yutulması yoluyla alınan PCDD/F dozları da risk değerlendirmesi içinde ayrı bir maruz kalma yolu olarak değerlendirilmiştir. Kocaeli bölgesi için ortam havası ve topraktaki PCDD/F konsantrasyonları Bakoğlu et al. (2005)'te verilmiş olup, bu çalışmada solunum ve toprak yutma yoluyla alınan PCDD/F dozlarının belirlenmesi amacıyla kullanılmıştır.

Öte yandan bebekler için anne sütü ile alınacak PCDD/F dozları, anne sütünde PCDD/F analizleri yapılmadığı için modelleme yardımıyla bulunmuştur. Anne sütünde olabilecek kimyasal konsantrasyonlarının tahmini, bu kirleticilere karşı en duyarlı alt grup olan bebeklerin maruz kaldıkları riskin belirlenmesi için gerekir. Hassaslıkları, vücut ağırlıkları ve tüketim olarak büyük oranda anne sütüne bağımlı olmaları nedeniyle bebekler en duyarlı risk grubunu oluştururlar ve genellikle yetişkinlere göre kirleticilere daha fazla maruz kalırlar. Konjenerlerin anne sütündeki varlığı, annelerin diğer tüm maruz kalma yollarından aldıkları günlük doz ile anne sütüne transferi gösteren bir biyotransfer faktörüne bağlıdır ve şu şekilde tahmin edilebilir:

$$C_{mm} = \frac{m.t_{50} \cdot f_{df} \cdot f_{mm}}{0,693 \cdot f_{mf}} \cdot ABS \quad (4.12)$$

Burada;

C_{mm} = Anne sütündeki konjener konsantrasyonu, (mg konjener.kg⁻¹ süt);

m = Annenin maruz kaldığı ortalama PCDD/F dozu, (mg konjener/kg vücut ağırlığı/d);

t_{50} = Kirleticinin anne vücudundaki yarılanma ömrü, (d);

f_{df} = Alınan dioksinlerin vücuttaki yağda depolanan fraksiyonu, (birimsiz);

f_{mm} = Anne sütündeki yağ fraksiyonu, (birimsiz);

f_{mf} = Annenin vücut ağırlığındaki yağ fraksiyonu, (birimsiz);

ABS = Annenin aldığı dioksinlerin biyolojik olarak anne sütüne transfer edilebilme oranı, (birimsiz).

Annelerin günlük olarak maruz kaldıkları ortalama kirletici miktarı (m), çevresel ortamlardan alabilecekleri tahmini miktarların, bu yollara ait maruz kalma faktörleriyle çarpılıp toplanmasıyla ve maruz kalınan toplam dozun vücut ağırlığına bölünmesiyle bulunur. Yetişkinlerin ortalama vücut ağırlığı 70 kg alınırsa, birim vücut ağırlığına düşen PCDD/F dozu (m) şu şekilde bulunabilir:

$$m = \frac{M_{tot}}{70} \quad (4.13)$$

Burada M_{tot} , annenin tüm maruz kalma yollarından aldığı günlük toplam PCDD/F dozu (mg/d) olup şu şekilde hesaplanabilir:

$$M_{tot} = M_s + M_w + M_p + M_a + M_f + M_{air} \quad (4.14)$$

Burada;

M_{tot} = Annenin tüm maruz kalma yollarından aldığı günlük toplam PCDD/F dozu, (mg/d);

M_s = Annenin toprak yutma yoluyla maruz kaldığı günlük toplam PCDD/F dozu, (mg/d);

M_w = Annenin su tüketimi yoluyla maruz kaldığı günlük toplam PCDD/F dozu, (mg/d);

- M_p = Annenin bitkisel ürünler tüketimi yoluyla maruz kaldığı günlük toplam dioksin dozu, (mg.d⁻¹);
- M_a = Annenin hayvansal ürünler tüketimi yoluyla maruz kaldığı günlük toplam PCDD/F dozu, (mg/d);
- M_f = Annenin balık tüketimi yoluyla maruz kaldığı günlük toplam PCDD/F dozu, (mg/d);
- M_{air} = Annenin solunum yoluyla maruz kaldığı günlük toplam PCDD/F dozu, (mg/d).

Bu dozlar, olan dozların tahmini hesaplamaları yardımıyla, her çevresel ortam için belirlenen kirletici konsantrasyonlarının uygun maruz kalma faktörleri ile çarpılmasıyla bulunur. Anneyi tanımlayan bu faktörler yetişkinlere ilişkindir. Annenin aldığı günlük doz hesaplanırken süt salgılama dönemi boyunca kimyasallara sürekli maruz kaldığı kabul edilerek günlük dozlar zaman ağırlıklı olarak hesaplanmamıştır.

Kirleticinin anne vücudundaki yarılanma ömrü (t_{50}), 2555 gün alınmıştır (HMIP, 1996; Zemba ve diğ., 1996). Alınan dioksinlerin vücuttaki yağda depolanan fraksiyonu, (f_{df}) ise US EPA (1993)'e dayanarak 0.9 alınmıştır. Anne sütündeki yağ fraksiyonu (f_{mm}) ise 0.04 olarak verilmiştir (Zemba et al., 1996). Annenin vücut ağırlığındaki yağ fraksiyonu (f_{mf}) 0.3 olarak verilmiştir. Annenin aldığı dioksinlerin biyolojik olarak anne sütüne transfer edilebilme oranı (ABS) HMIP (1996)'da 0.5 olarak verilmiş ve bu çalışmada da bu değer kullanılmıştır

Bunların dışında çalışmada ihmal edilen maruz kalma yolları da mevcuttur. Bunlar kısaca özetlenirse:

- a. İçme Suyu Tüketimi: PCDD/F'lerin suda çözünürlükleri son derece düşük olduğundan içme suyundaki düzeylerinin de çok düşük olması beklenir. Ancak su içinde askıda katı madde ya da organik parçacıklar mevcut ise bunlar üzerine tutunmuş olarak belirli bir tehlike oluşturabilirler. Kocaeli'nde içme suyundaki PCDD/F düzeylerine ilişkin olarak herhangi bir çalışma ya da bilgi mevcut olmadığından bu yol risk değerlendirmesi çerçevesi dışında tutulmuştur.

- b. Su ve Toprak ile Temas Yoluyla PCDD/F Adsorpsiyonu: Kirlenmiş toprak ve su ile deri teması yoluyla PCDD/F adsorpsiyonu diğerlerine göre oldukça önemsiz bir maruz kalma yolu olup, bir çok risk değerlendirme çalışmasında kapsam dışı tutulmuştur. Bu çalışmada da temas ile bulaşma yolu değerlendirilmeye alınmamıştır.
- c. Balık Tüketimi: Balık, atıksu deşarjı, birikim vb. etkenlerle yoğun olarak kirlenme potansiyeline sahip su ve sedimentlerle yüksek temas oranı, sudaki besin zincirinin üst basamağında bulunması ve yağ içeriği nedeniyle PCDD/F vb. kirlleticilerin birikim yapabileceği önemli bir besin maddesidir ve yoğun olarak tüketildiği bölgeler için yapılacak risk değerlendirmesi çalışmalarında mutlaka ele alınması gerekir. Ancak gerek İzmit Körfezi'nde kirlilikten dolayı geniş çaplı bir balıkçılık yapılmaması, gerekse bölgede yaşayan insanlar için sıklıkla tüketilen bir besin maddesi olmaması nedeniyle çalışmada balık tüketimi kaynaklı dozlar ihmal edilmiştir. Yine de bu konuda tüm su ürünlerini kapsayan geniş ölçekli bir çalışma yapılması faydalı olacaktır.

4.3.3. Maruz kalma parametrelerinin belirlenmesi

Maruziyet dozunun belirlenmesinde kullanılan maruz kalma parametreleri, maruziyet senaryosuna bağlı olarak, maruz kalma sıklığı, temas oranı, maruziyet süresi gibi parametreleri içerir.

4.3.3.1. Solunum

Gaz kirleticiler havada dengeli bir şekilde dağılırlar. Bunların büyük bir çoğunluğu akciğerlerde birikir. Kirleticilerin çözünabilirliği ve reaksiyonları ciğerde birikimini tanımlar. Suda çözünebilen ve kimyasal reaksiyona giren gazlar genellikle üst solunum yollarında birikmeye eğilimlidirler, PCDD/F'ler gibi lipofilik ve reaksiyona girmeyen kirleticiler üst solunum yollarında temizlenmezler ve büyük oranda akciğerlerde birikim gösterirler. Kirletici gazlar kana adsorbe olabilir veya ciğer dokularıyla reaksiyona girebilir.

Hava kaynaklı kirleticilere insanların maruziyetiyle oluşan sağlık risklerinin değerlendirmesi havadaki kirleticilerin konsantrasyonu, kimyasal özellikleri, maruziyet süresi ve solunum oranının bir fonksiyonudur. Belli bir kirletici için alınan dozların hesaplanması solunum oranına bağlıdır. Solunum oranının belirlenmesine yönelik olarak literatürde birçok çalışma yapılmıştır (EPA, 1997).

Solunum oranı yaş, cinsiyet, vücut ağırlığı, sağlık durumu ve aktivite seviyesi (koşma, yürüme, oyun oynama vs.) gibi birçok parametreye bağlı olarak değişir. Dolayısıyla ev dışında evin içerisinde daha fazla aktivite yapıldığı için, evin dışındaki solunum oranı daha fazla olacaktır. Bu nedenle bu çalışmada evin içi ve dışı ayrı ayrı değerlendirilmiştir. PCDD/F'ler maruziyet ev dışında daha çok olacaktır. Yöreye özgü davranış biçimlerinin belirlenmesinde ise bölgedeki insanların aktiviteleri ve genel olarak zamanlarını nasıl kullandıkları göz önüne alınmıştır. Çalışmada, yetişkin bir insanın günde ortalama olarak 8 saatlik bir boş zamanı olduğu, bunun yine ortalama 6 saatini evin içinde (kitap okumak, TV seyretmek, yemek yemek vb. faaliyetler için) geçirdiği kabul edilmiştir. Günde ortalama 8 saatlik bir uyku süresi de eklendiğinde, geriye kalan boş olmayan zamanının da yaklaşık 5 saatini oda içinde (kapalı alanda yani işyerinde çalışma vb.) geçirdiği düşünülürse, kentli bir yetişkinin bir günündeki ev içi/ev dışı zamanı saat olarak 21/3 olacaktır. Bu oran tüm maruz kalma süresinde sabit olarak alınmıştır.

Diğer alıcı grupları içinse kabul edilen frekanslar şu şekildedir:

- 1) Kentli : 21/3 (yetişkin); 20/4 (okul çağı çocuğu)
- 2) Yarı-kentli: 18/6 (yetişkin); 18/6 (çocuklar)
- 3) Çiftçiler: 14/10 (yetişkinler); 16/8 (çocuklar)
- 4) Bebekler: 23/1

Tablo 4.9'da solunum oranıyla ilgili olarak bu çalışmada kullanılan değerler verilmiştir. Kentli, yarı-kentli ve köylü tüm alıcılar için aynı değerler kullanılmıştır

Tablo 4.9: Çalışmada kullanılan solunum oranları

Parametreler	Bebek	1-6 yaş arası çocuklar	6-11 yaş arası çocuklar	11-16 yaş arası çocuklar	yetişkinler
Solunum oranı (m ³ /h) ^c	0,23	0,40	0,4	0,64	0,62
Ev içi	0,26	0,45	0,45	0,7	0,7
Ev dışı					

4.3.3.2. Gıda ürünlerinin tüketilmesi

Kirlenmiş gıdaların tüketilmesi PCDD/F'lere maruziyette en önemli rotadır. Bu maruziyette en önemli parametreler her bir gıda türünün ne kadar oranda tüketildiği ve her bir alıcı grubu için yerel olarak üretilen gıda maddelerinin tüketim oranıdır. Özellikle kırsal kesimde yaşayan ve daha çok yerel ürünleri tüketen alıcılar için maruziyet daha yüksek olacağından tüketilen besinlerin yerel fraksiyonu önemlidir. Bununla birlikte özellikle kentsel alıcılar için, yerel gıda tüketim oranı yanında ticari ürünlerin de tüketim oranları ve bu ürünlerin içerdiği kirlenici miktarı da toplam maruziyette önemli parametrelerdir. Bu bakımdan bu çalışmada çeşitli ticari gıda gruplarında da analizler yapılarak kirlenici miktarları belirlenmiş ve toplan maruziyetin hesaplanmasında değerlendirilmiştir. Çalışmada yerel besin fraksiyonları ve alıcıların beslenme alışkanlıkları, yöreyi yansıtacak şekilde çeşitli bölgelerde yapılan anket çalışmalarıyla belirlenmiştir. Çalışmada kullanılan anket örneği EK-2'de verilmiştir. Bu çalışmalar sonucunda kentli, yarı-kentli ve köylü alıcı gruplarına dahil yetişkinler için günlük ortalama besin profili çıkarılmıştır. Anketler aile bazında yapıldığı için 16 yaşından küçük çocukların ve bebeklerin beslenme alışkanlıklarına ilişkin değerler belirlenmemiştir. Bunun temel nedeni aile içinde tüketilen besinlerin yaş gruplarına göre ayrılmasının anket çerçevesinde olanaksız oluşudur. Zira anket yapılan ailelerin bu konuda tahminlerin ötesinde güvenilir bilgiler vermeleri son derece zordur. Bu nedenle bu grubu tanımlayan alıcı alt-gruplarının (1-6, 6-11 ve 11-16 yaş) günlük besin alımları, tahminlere ve bu gruplara ilişkin ortalama vücut ağırlıklarının yetişkin vücut ağırlığına oranı baz alınarak belirlenmiştir. Gıda tüketimine ilişkin değerler Tablo 4.10 ve Tablo 4.11'de özetlenmiştir.

Tablo 4.10: Bölgedeki Günlük Besin Diyeti ve Yerel Besin Fraksiyonları

Gıda (g)	Kentli	Yerel	Yarı-kentli	Yerel	Köylü	Yerel
Et	54,60	0,14	18,74	0,33	17,63	0,61
Et Ürünleri	40,69	0,02	18,74	0,04	10,38	0,18
Süt	157,18	0,37	222,7	0,81	220,56	0,98
Süt Ürünleri	152,37	0,36	49,26	0,68	46,78	0,88
Tavuk	63,77	0,14	18,74	0,19	17,63	0,79
Yumurta	33,85	0,11	31,17	0,18	24,35	0,72
Balık	38,85	0	9,37	0	5,19	0
Patates	182,29	0,13	201,80	0,19	183,85	0,39
Köklü Sebzeler	65,57	0,21	56,72	0,28	78,30	0,82
Diğer Sebzeler	149,97	0,34	101,20	0,41	98,95	0,86
Yeşil Sebzeler.	57,07	0,48	49,45	0,48	56,55	0,89
Bakliyat	43,67	0,04	18,74	0,06	17,63	0,60
Tahıl	206,48	0	296,60	0	309,08	0,36
Meyve	372,17	0,20	209,90	0,22	153,79	0,51
Yağ	6,78	0	7,65	0,01	8,14	0,54
Toplam	1655		1338		1270	

Gıda	Kentli					Yarı-kentli					Köylü				
	Bebek	1-6 yaş	6-11 yaş	11-16 yaş	>16 yaş	Bebek	1-6 yaş	6-11 yaş	11-16 yaş	>16 yaş	Bebek	1-6 yaş	6-11 yaş	11-16 yaş	>16 yaş
Et	6,01	12,56	21,29	54,6	54,6	2,06	4,31	7,36	18,74	18,74	1,94	4,05	17,63	17,63	17,63
Et Ür	4,48	9,36	15,87	40,69	40,69	2,06	4,31	7,36	18,74	18,74	1,14	2,39	10,38	10,38	10,38
Süt	350	300	157,18	157,18	157,18	350	300	222,7	222,7	222,7	350	300	220,56	220,56	220,56
Süt Ürünleri	16,76	88,65	152,37	152,37	152,37	5,42	28,66	49,26	49,26	49,26	5,15	10,76	27,13	46,78	46,78
Tavuk	7,01	14,67	24,87	63,76	63,76	2,06	4,31	18,74	18,74	18,74	1,94	4,05	17,63	17,63	17,63
Yumurta	16,93	33,85	33,85	33,85	33,85	15,58	31,17	31,17	31,17	31,17	12,17	24,35	24,35	24,35	24,35
Balık	4,27	8,94	15,15	26,42	38,85	1,03	2,15	3,65	6,37	9,37	0,56	1,19	2,02	3,53	5,19
Patates	20,05	41,93	182,29	182,29	182,29	22,2	46,42	201,8	201,8	201,8	20,22	42,29	183,85	183,85	183,85
Köklü	7,21	15,08	25,57	44,59	65,57	6,89	12,96	22,28	38,49	56,72	8,61	18,01	30,54	53,3	78,3
Diğer Sebze..	16,5	34,49	58,49	101,98	149,97	12,29	23,13	39,76	68,67	101,2	10,88	22,76	38,59	67,3	98,95
Yeşil Sebze.	6,28	13,13	22,26	38,81	57,07	6,00	11,30	19,43	33,56	49,45	6,22	13,01	22,06	38,5	56,55
Bakliyat	4,8	10,04	17,03	29,7	43,67	2,27	4,28	7,36	12,72	18,74	1,94	4,05	6,88	12	17,63
Tahıl	22,71	47,49	80,53	140,41	206,48	36,01	67,79	116,52	201,26	296,6	34	71,09	120,54	210	309,08
Meyve	40,94	85,6	372,17	372,17	372,17	23,09	48,28	209,9	209,9	209,9	16,92	35,37	153,79	153,79	153,79
Yağ	0,75	1,56	6,78	6,78	6,78	0,84	1,76	7,65	7,65	7,65	0,9	1,87	8,14	8,14	8,14

Tablo 4.11: Alıcı Grupları İçin Tüketim Miktarları

4.3.3.3. Toprağın yutulması

Toprağın yutulmasıyla kirleticilere maruz kalma durumu çocuklar için çok daha önemlidir. Çünkü çocukluk çağı boyunca dışarıda daha fazla vakit geçirilmesi ve çocuklukla ilgili aktiviteler daha fazla toprağın yutulmasına neden olur. Yetişkinler genelde yıkanmamış gıdalara veya ellerine bulaşmış toprakları yutarlar.

Toprak yutma oranı özellikle 6 yaşından küçük çocuklarda daha fazladır. Bu nedenle literatürde 6 yaşından küçük çocuklarla ilgili daha çok çalışma yapılmıştır. Bunun yanında yetişkinlerle ilgili de sınırlı sayıda da olsa çalışmalar yapılmıştır. Hawley et al. (1985) 2.5 yaşındaki çocuklar için yutma oranını 150 mg/gün, 6 yaşından büyükler için 50 mg/gün olarak tanımlamıştır. Sedmond ve Mahmood (1994) ise 6 yaşından küçük çocuklar için ortalama 195 mg/gün olarak tanımlamışlardır. Sheppard (1995) 6 yaşından küçük çocuklar için 100 mg/g, yetişkinler için 20 mg/gün olarak hesaplamıştır. EPA literatürde yapılan daha önceki çalışmaları değerlendirerek (Binder et al. 1986; Clausen et al. 1987) toprak yutma oranını çocuklar için 200 mg/gün olarak vermiştir. Daha sonraları yapılan çalışmalarda çocuklar için bu verilerin çok yüksek olduğu ve maruziyet değerlendirmesi çalışmalarında gerçeği yansıtmadığı ortaya konmuştur. Dolayısıyla çocuklar için ortalama yutma oranını 100 mg/g olarak önermiştir (EPA, 1997). Daha sonraları Calabrese et al. (1990) tarafından yapılan çalışmalarda yetişkinler için toprak yutma oranı 30-60 mg/gün olarak belirlenmiştir (Gephart ve diğ., 1994). EPA ise yetişkinler için 50 mg/g (kentli) ve 100 mg/g (köylü-çiftçi) toprak yutma oranlarını önermiştir. Nouwen et al. (2001) yakma tesisleri emisyonlarından kaynaklanan PCDD/F'lerin risk değerlendirmesiyle ilgili yaptığı çalışmada toprak yutma senaryolarıyla ilgili olarak yutma oranını kırsal kesimde, çocuklar için 75 mg/gün, yetişkinler için 35 mg/gün ve diğer senaryolarda çocuklar için 50 mg/gün ve yetişkinler için 20 mg/gün olarak belirlemiştir. Bu çalışmada kırsal kesimde yaşayan yetişkinler için toprak yutma oranı 60 mg/gün, 6 yaşından küçük çocuklar için de 100 mg/gün olarak kabul edilmiştir. Kentsel kesimde yaşayan halk için yutma oranları bu değerlerin yarısı olarak kabul edilmiştir. Tüm maruziyet senaryoları için kabul edilen toprak yutma oranları Tablo 4.12'de verilmiştir.

Tablo 4.12: Çalışmada kullanılan toprak yutma oranları (mg/gün)

Bebek	1-6 yaş arası çocuklar	6-11 yaş arası çocuklar	11-16 yaş arası çocuklar	yetişkinler
Kentli : 50	Kentli : 50	Kentli : 30	Kentli : 30	Kentli : 30
Yarı kentli:75	Yarı kentli:75	Yarı kentli:45	Yarı kentli:45	Yarı kentli: 45
Köylü : 100	Köylü : 100	Köylü : 60	Köylü : 60	Köylü : 60

4.3.3.4. Vücut ağırlıkları

Maruziyetlerin hesaplanmasında ortalama günlük alımlar maruz kalan bireylerin ortalama vücut ağırlığı bazında tanımlanır. Çocukluktan yetişkinliğe kadar ortalama vücut ağırlığı değişken olduğundan dolayı her bir alıcı grubu için ortalama vücut ağırlıkları belirlenmelidir. Vücut ağırlıklarının belirlenmesine yönelik olarak literatürde birçok çalışma yapılmıştır. Yapılan çalışmalara ortalama vücut ağırlığı bebekler için 5.5-9.5 kg, 1-6 yaş arası çocuklar için 11.5-23 kg, 6-11 yaş arası çocuklar için 23-40 kg, 11-16 yaş arası için 40-58 kg, yetişkinler için 67-78,5 kg olarak belirlenmiştir. Bununla birlikte birçok çalışmada yetişkinler için ortalama vücut ağırlığı 70 kg olarak kabul edilmiştir (EPA,1997; HMIP (1996); Nouwen, 2001).

Bu çalışmada her bir alıcı grubu için ortalama vücut ağırlıkları, bölgede yapılan anket çalışmalarıyla belirlenmiştir. Buna göre maruziyet hesaplamasında kullanılacak ortalama vücut ağırlıkları bebekler için 7.5 kg, 1-6 yaş arası çocuklar için 16 kg, 6-11 yaş arası çocuklar için 27 kg, 11-16 yaş arası için 47.5 kg, yetişkinler için 70 kg olarak belirlenmiştir.

4.3.3.5. Maruz kalma frekansı, maruz kalma süresi ve ortalama zaman

Bu çalışmada, Kocaeli’nde kentsel kesimde ikamet eden kişilerin yılda ortalama 2 haftayı tatil ve yaklaşık 10 günü başka nedenlerden dolayı dışarıda geçirdikleri kabul edilerek maruz kalma frekansı (EF) kentli alıcı grubu için ortalama 330 gün olarak belirlenmiştir. Yarı-kentli ve köylü alıcıların Kocaeli dışında daha az zaman geçirdikleri kabul edilerek bu alıcılar için ortalama maruz kalma frekansı 345 gün olarak kabul edilmiştir.

Maruz kalma süresi (ED) bir alıcının spesifik bir maruz kalma yoluyla kirleticie hayatı boyunca kaç yıl maruz kalacağını göstergesidir. Bu maruziyet süresi, alıcı ikametgah adresini değiştirmedeği ve yaşadığı yerdeki kirleticie emisyon kaynaklarının sürekli faaliyette olması durumunda ortalama yaşam süresine eşdeğerdir (70 yıl). Ancak genel olarak bebekler ve çocuklar dışında, yetişkinlerin okul veya çalışmak gibi durumlarda yaşadığı yerden ayrılacakları düşünülürse bu maruziyet süresi azalacaktır. Bununla birlikte kırsal kesimde yaşayan ve daha çok çiftçilik yapan kişilerin aynı yerde daha fazla kalma eğilimleri vardır. Bununla birlikte bebekler, çocuklar ve okul çağındaki çocuklar genellikle kendi yaş aralıklarında aynı yerde ikamet ederler. Bu varsayımlara dayanılarak ve literatürde verilen veriler baz alınarak (HMIP, 1996; EPA, 1998b) her bir alıcı grubu için maruziyet süreleri aşağıdaki gibi kabul edilmiştir:

Yetişkin köylü	: 50 yıl
Yetişkin yarı-kentli	: 50 yıl
Yetişkin kentli	: 30 yıl
Bebek, 1-6;6-11;11-16 yaş arası	: 5 yıl

Ortalama zaman (AT) kanserojen olmayan bileşikler için gün olarak maruziyet süresine eşittir (365xED). Kanserojen bileşikler için ise bir eşik bir değer kabul edilmediğinden dolayı AT değeri ömür boyu maruziyete eşittir. Ancak PCDD/F'ler gibi bileşikler için yapılan birçok toksikolojik çalışmada eşik değerler belirlenmiştir. Bu nedenle bu çalışmada ortalama zaman her bir alıcı grubu için maruziyet süresine eşdeğer kabul edilmiştir.

4.3.3.6. Alınan dozların biyolojik olarak etkinliği

Biyolojik olarak etkinlik ya da absorpsiyon faktörü (ABS), alınan dozun ne kadarının vücutta etkin olduğunu temsil eder. Örneğin solunumda PCDD/F'ler için nefes alma yoluyla vücuda girebilen partiküller göz önünde bulundurulmalıdır. Bu konudaki en kötü durum senaryosu, alınan dozun % 100'ünün akciğerlerden vücuda girmesidir. Oysa Paustenbach ve diğ., (1986)'da solunum yoluyla vücuda girebilen partiküllerin % 50'sinin üst solunum yollarında biriktiği, ancak bunların küçük bir kısmının

yutulduğu belirtilmektedir. Benzer çalışmalar gıda ile alınan PCDD/F dozları için de yapılabilir. Ancak bu çalışmada bir toplam dozun belirlenebilmesi açısından absorpsiyon faktörü 1.0 olarak alınmış ve maruz kalınan tüm PCDD/F'lerin biyolojik olarak etki yapacağı kabul edilmiştir.

4.3.4. Maruz kalınan dozların belirlenmesi

Maruz kalınan toplam PCDD/F dozları, tüm maruz kalma yollarından kaynaklanan dozların toplamı ile elde edilir. Sağlık riski değerlendirmesinin en önemli özelliklerinden biri parametrelerinin değişkenliği ve belirsizliğidir. Verilerin değişkenliği maruziyet veya tepkilerdeki düzgün heterojenlik ve çeşitlilikle ilgilidir. Bunun yanında belirsizlik ise daha fazla veri toplanmasıyla giderilebilecek mevcut bilgilerdeki eksikliklerdir. Tek bir nokta değeri yerine her bir parametrenin değişkenliği ve belirsizliğiyle ilgi kurmak için bir olasılık yoğunluk fonksiyonu kullanılır (Nadal ve diğ., 2004). Monte Carlo ve Bayesian modelleri mantıklı maruziyet seviyelerinin olasılığı ve aralığının belirlenmesiyle seçilen parametrelerin belirsizliğine bağlı olarak hesaplama yapan yaklaşımlardır. Bu modellerde giriş parametreleri tek bir değer yerine dağılım olarak verilmektedir.

Monte Carlo simülasyonu klasik olasılıklı risk değerlendirmesinde ve bir olayın meydana gelme sıklığının belirlenmesi için matematiksel ve istatistiksel modellerde çok kullanılan bir yöntemdir (Nieuwenhuijsen ve diğ., 2006). Bu yöntem maruziyet ve sağlık risklerinin olasılığının değerlendirilmesinde de çok kullanılmaktadır (Mari ve diğ., 2009; Mul ve diğ., 2008; EPA, 2005; Jiang ve diğ., 2005, Nadal ve diğ., 2004).

Bu çalışmada da maruz kalınan toplam dozların belirlenmesinde tek ortalama veya merkezi değer bulmak yerine, Monte Carlo Simülasyonu yöntemi kullanılarak, dozlar dağılım olarak belirlenmiş ve değerlendirilmiştir. Dağılım hesaplamaları MS Excel tabanlı çalışan bir istatistiksel paket program olan “@Risk Professional, Pallisade” yardımıyla yapılmıştır. Bu aşamada öncelikle dozların hesaplanmasında kullanılan giriş parametreleri (gıdalardaki PCDD/F konsantrasyonları, tüketim oranları, yerel fraksiyonlar ve diğer maruz kalma parametreleri) için eldeki verilerin

dağılımı temelinde bir dağılım şekli belirlenmiş ve tüm giriş parametreleri bu dağılım temelinde tanımlanmıştır (aralık, ortalama değer, standart sapma vb.).

Düzensiz ve negatif olmayan değişkenler standart sapma ve ortalama parametreleriyle belirlenen lognormal dağılımlara sahiptir (Lessman, 2002). Bu bakımdan özellikle gıdalardaki PCDD/F konsantrasyonlarının lognormal olarak dağılacakları kabul edilmiş ve bu dağılımlara ilişkin aralık ölçüm sonuçlarından elde edilmiş, dağılıma ilişkin istatistiksel değerler (ortalama, standart sapma vb.) ise istatistiksel yazılım yardımıyla belirlenmiştir. Bu işlem tüm gıda grupları ve bunlara ilişkin her bir PCDD/F konjeneri için tekrarlanmıştır. Gıda tüketim oranları, solunum oranları, toprak yutma oranları ve vücut ağırlıkları için de aynı şekilde lognormal dağılım uygulanmıştır. Yerel fraksiyonlar ise belirli bir aralıkta tanımlandıkları için (0-1 arası) üçgensel ve kısıtlı lognormal dağılımlar uygulanmıştır. Yıl içinde maruz kalma süreleri için de üçgen dağılımı kabul edilmiş ve az beklenen değer-beklenen değer-maksimum değer serisi, kentli alıcılar için (normal koşullarda yıl içinde bir aylık bir süreyi bölge dışında geçirecekleri varsayılarak) 300-330-360 gün/yıl; yarı-kentli ve köylü alıcılar için ise (kentli alıcılara göre daha az bölge dışına çıkacakları varsayılarak 330-345-360 gün/yıl olarak belirlenmiştir. Bu parametrelere ilişkin değerleri ve kabullerin özeti, Tablo 4.13’de verilmiştir.

Tablo 4.13: Giriş Parametreleri İçin Dağılım Fonksiyonları

Parametre	Dağılım Türü	Açıklama
Ortam havasındaki PCDD/F konsantrasyonları	Lognormal (ortalama, standart sapma-SS)	Ortalama ve SS, Bakoglu et al. (2005)'ten alınmıştır. SS, verilen değerler ışığında ortalamaya eşit kabul edilmiştir.
Topraktaki PCDD/F konsantrasyonları	Lognormal (ortalama, standart sapma-SS)	Ortalama ve SS, Bakoglu et al. (2005)'ten alınmıştır. SS, verilen değerler ışığında ortalamaya eşit kabul edilmiştir.
Gıda ürünlerindeki PCDD/F konsantrasyonları	Lognormal (ortalama, SS)	Ortalama ve SS, bu proje kapsamında elde edilen analiz sonuçlarından hesaplanmıştır.
Solunum oranı (m ³ /h)	Lognormal (ortalama, SS)	SS ortalamanın % 20'si kabul edilmiştir.
Toprak yutma oranı (mg/gün)	Lognormal (ortalama, SS)	SS ortalamanın % 20'si kabul edilmiştir.
Vücut ağırlığı (kg)	Lognormal (ortalama, SS)	SS ortalamanın % 20'si kabul edilmiştir.
Gıda tüketim oranı (g/d)	Lognormal (ortalama, SS)	SS ortalamanın % 50'si kabul edilmiştir.
Maruz kalma sıklığı (gün/yıl)	Üçgensel (düşük; beklenen; yüksek)	Kentli: (300;330;360) gün/yıl Yarı-Kentli: (330;345;360) gün/yıl Köylü: (330;345;360) gün/yıl
Gıdaların yerel fraksiyonları	Kentli ve Yarı-Kentli Alıcılar: Üçgensel (düşük; beklenen; yüksek) Köylü Alıcılar: Sınırlı Lognormal (ortalama; minimum; maksimum).	En düşük değer sıfır; beklenen değer grup için verilen ortalama değer (Tablo 3.2); yüksek değer ise köylüler için verilen ortalama değer (Tablo 4.2). Ortalama, grup için verilen ortalama değer (Tablo 4.2); SS ortalamanın % 50'si kabul edilmiştir; minimum sıfır, maksimum ise 1.

PCDD/F'ler çevresel ortamlarda genellikle kimyasal karışımlar olarak bulunduğundan insanlar tek tek konjenerlerden çok karışımlara maruz kalmaktadırlar. Detaylı doz-cevap çalışmalarının genellikle TCDD ile sınırlı olmasından dolayı bu durum klasik risk değerlendirme modellerinde karışıklığa yol açmaktadır. Bu durumu çözmek için PCDD/F dozlarının miktarı ve potansiyel sağlık risklerinin tanımlanmasını kolaylaştırmak amacıyla TEF faktörleri geliştirilmiştir. TEF yaklaşımı birçok kurum tarafından yönetsel bir araç olarak benimsenmiş ve her bir PCDD/F konjenerinin tek bir toksisite eşdeğerlik miktarına dönüştürülmesi için kantitatif analitik veriler oluşturulmuştur. Çeşitli uluslararası kurumlar tarafından oluşturulan TEF değerleri ile ilgili ayrıntılı bilgi Bölüm 2.2.5'de verilmiştir (Fiedler, 2003; Paustenbach ve diğ., 2006). Bu çalışmada kanser ve kanser dışı sağlık risklerinin değerlendirilmesi amacıyla, maruziyet dozları WHO₂₀₀₅'de (Van den

Berg ve diğ., 2006) belirlenen TEF değerleri kullanılarak hesaplanmış ve gıdalarda tanımlamayan PCDD/F konsantrasyonları cihaz tanımlama limitinin yarısı olarak kabul edilmiştir.

4.3.5. Risk karakterizasyonu

4.3.5.1. Kanser riski yaklaşımları

Karsinojenlere maruziyetle ilgili sağlık riskleri olasılıklar olarak tanımlanır. Bu olasılıklar özel bir bileşenin belli dozunu alan bir bireyde karsinojen tepki ihtimalinin tanımlanmasıdır. Bu olasılıklar genellikle kanserojenlik eğim faktörü (CPF) kullanılarak hesaplanır (Paustenbach ve diğ., 2006).

Amerika Çevre Koruma Ajansı (EPA), TCDD'ye kronik maruziyetten sonra dişi sıçanlarda gözlenen karaciğer tümör verilerinin elde edilmesinde kullanılan doğrusal çok aşamalı modeli (linear multistage model) uygulayarak güvenli bir doz hesaplamıştır. Bu modelde eşik bir doz olmayacağı kabul edilerek TCDD genotoksik bir karsinojen olarak ele alınmıştır. Buna bağlı olarak kabul edilebilir hayat boyu kanser riski olarak belirlenen 10^{-6} değerine denk düşen en düşük güvenli doz değeri 0.006 pg TCDD/kg vücut ağırlığı.gün olarak belirlenmiştir. Dioksin risklerinin değerlendirilmesinde bu yaklaşım daha sonraları yeniden değerlendirilmiştir. (EC, 2000b).

EPA'da Kociba ve diğerleri (1978) tarafından yapılan çalışma kullanılarak TCDD için orjinal CPF değeri 156,000 kg.gün/mg olarak belirlenmiştir. Kimbrough ve diğerleri (1984) tarafından yapılan risk değerlendirmesinde, Amerikan sağlık enstitüsü, ulusal toksikoloji programı (NTP) kapsamında yapılan çalışma esas alınarak orijinal eğim faktörleri oluşturulmuştur ve Kociba ve diğerleri (1978) tarafından TCDD için yapılan kemirgen biyolojik deneylerinde bu değerler yaklaşık olarak 700 ile 36,000 kg.gün/mg aralığında bulunmuştur. Diğer araştırma merkezleri de 1990 yılı öncesinde benzer tahminler geliştirmişlerdir. TCDD için uygun CPF değeri konusu yıllarca tartışma konusu olmuştur. Bilimsel bulguların ağırlığı her ne

kadar TCDD'nin genotoksik bir madde olmadığını gösterse de TCDD'nin karsinojenliğinin eşik seviyesi olamayacağı varsayımı temel alınarak kanserojenlik eğim faktörünün tanımlamaları geliştirilmektedir.

Patoloji çalışma grubunun (PWG) ardından geliştirilen bazı TCDD kanserojenlik eğim faktörleri EPA tarafından tanımlanan 156,000 kg.gün/mg değerinden daha düşük bulunmuştur. Paustenbach ve diğerleri (1991) Moolgavkar-Venzon-Knudson modelini kullanarak kanserojenlik eğim faktörünü 40 kg.gün/mg olarak bulmuşlardır (Paustenbach, 2006).

Amerika dışındaki düzenleme kurumları eşik değer temelinin baz alarak kanser tehlikelerini azaltacaklarına inandıkları minimum seviyeleri belirlemişlerdir. 1980 ve 90'lı yıllarda çoğu Avrupa ülkelerinde ve Kanada'da, insanlarda TCDD'nin karsinojenik etkilerine karşı tahammül dozlarını 1-10 pg/kg.gün olarak tanımlamışlardır. EPA'nın doğrusallaştırılmış çok aşamalı modeli kullanılarak yapılan eş zamanlı yaklaşımında, önceden tahmin edilen 1/10000 ve 1/1000000 kanser risk seviyeleri için güvenli dozlar 0.6 ve 0.006 pg/kg.gün olarak tanımlanmıştır.

EPA (2003)'de işçiler arasındaki kanser ölümleri için yapılan epidemiyolojik çalışmaları baz alarak, daha önceden Kociba ve diğerleri (1978) tarafından sıçanlar üzerinde yapılan çalışmayı temel alarak TCDD için belirlediği kanserojenlik eğim faktörünü (156.000 kg.gün/mg) 1.000.000 kg.gün/mg değerine yükseltmiştir (Paustenbach ve diğ., 2006). Ancak bu değer bir çok araştırmacı tarafından tartışılmıştır (Popp ve diğ., 2005; Starr, 2001,2003; Hays ve diğ., 2001).

Son zamanlarda Avrupa Komisyonu Bilimsel Gıda Komitesi (EC SCF, 2001), Dünya Sağlık Örgütü (WHO, 2000), Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Örgütü (FAO) ve Dünya Sağlık Örgütü'nün (WHO) Gıda Eklentileri Birleştirilmiş Uzmanlar Komitesi (JECFA) ve diğer kuruluşların her biri literatüre geliştirilmiş bir değerlendirme sağlamış ve TCDD'nin kanser ve kanser dışı etkilerini azaltmaya yönelik olarak tolere edilebilir günlük alım değerleri belirlemişlerdir (Tablo 4.14). EPA tarafından kanserojenlik eğim faktörü yaklaşımına göre tanımlanan spesifik risk dozu (RsD,

1×10^{-6} hayat boyu kanser riski, 0.006 pg/kg.gün) diğer uluslararası komiteler tarafından belirlenen tolere edilebilir alım değerlerinden daha düşüktür (Fiedler, 2003; Paustenbach ve diğ., 2006; Charnley ve Doull, 2005).

Bu çalışmada EPA tarafından kanserojen maddeler için 10^{-6} 'lık (milyonda bir) yaşam boyu kanser riski için belirlenen “kabul edilebilir risk” yaklaşımı temelinde PCDD/F’lerin neden olduğu ömür boyu kanser riski, kimyasalın günlük dozu ile kimyasala özgü kanserojenlik eğim faktörünün çarpılmasıyla bulunmuştur. Bu çarpım, bu kimyasala ömür boyu maruz kalınmasından doğan kanser olasılığını verir (LaGrega ve diğ., 1994):

$$\text{Risk} = \text{CDI} \times \text{SF} \quad (4.15)$$

Burada;

CDI = Kronik günlük doz ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$),

SF = Kanserogenlik eğim faktörü, ($\text{kg} \cdot \text{d} \cdot \text{mg}^{-1}$).

Çalışmada dioksinler için verilen kanserojenlik ya da eğim faktörü değeri, EPA tarafından belirlenen $156\,000 \text{ kg} \cdot \text{gün} \cdot \text{mg}^{-1}$ olarak kabul edilmiştir. (US EPA, 2005- Paustenbach ve diğ., 2006)

4.3.5.2. Kanser dışı risk yaklaşımları

Geçmiş 20 yılda PCDD/F’ler ile ilgili olarak düzenleyici kuruluşlar ve diğer araştırmacılar tarafından kanser dışı etkiler için “güvenli doz” olarak adlandırılan birçok bulgular yayınlanmıştır. Bu bulgular genellikle $1\text{-}5 \text{ pg/kg.gün}$ aralığında değişmektedir.

EPA önceleri TCDD için kanser dışı referans dozu (RfD) 1 pg/kg.gün olarak belirlemiştir. Bu değer 1989’da geri çekilerek yerine limit maruziyet yaklaşımı kabul edilmiştir (Paustenbach ve diğ., 2006). Güvenli doz geçmiş kaynaklı maruziyet seviyelerinden oldukça düşük olduğundan EPA’da son zamanlarda, TCDD için uygun bir RfD tanımlamanın pratik olmadığı düşüncesi ileri sürülmektedir.

Dünya Sağlık Örgütü'nün (WHO) yaklaşımı ise PCDD/F'ler için toksisite çalışmaları ve bunlara bir güvenlik faktörü uygulanması temelinde bir "kabul edilebilir doz" değeri belirlenebileceği yönündedir ve bu yaklaşım Avrupa ülkeleri başta olmak üzere birçok ülkede kabul edilmektedir.

Beslenmeyle ilgili geçmiş maruziyetler konusu gerçek kanser dışı toksisite kriterlerinin belirlenmesinde önemli olmaya başlamıştır. RfD kriteri insan veya hayvan çalışmalarındaki hiçbir etki göstermeyen seviyeler veya düşük etki gösteren seviyelerden tanımlanan güvenli doz olarak ifade edilir ve belirsizlik faktörüne bölünerek yerleşim yerindeki kirlenmiş topraklar gibi özel bir kaynaktan alınan dozlarla karşılaştırılabilen konservatif değerlere dönüştürülür.

Uluslar arası düzenleme örgütleri tolere edilebilir günlük dozlar (TDI), tolere edilebilir haftalık dozlar (TWI) veya geçici tolere edilebilir aylık dozlar (PTMI) olarak kanser dışı toksisite kriterleri belirlemiş ve bunları tek değer olarak veya aralık olarak belirtmiştir (WHO, 2000, European Commision, 2000a, WHO 2001).

ATSDR maruziyet süresini göz önünde bulundurarak TCDD'nin kanser dışı etkileri için güvenli doz tanımlamıştır. ATSDR akut, orta ve kronik minimum risk seviyeleri (MRL) belirlemiştir. MRL, insanların tehlikeli bir maddeye maruziyetinde spesifik bir süreçte kanser dışı kötü etkilerin görülmediği maruziyet dozu olarak ifade edilmiştir. Önceki TCDD MRL değerleri (Paustenbach ve diğ., 2006) ve mevcut değerler (ATSDR, 1998) tekrar gözden geçirilmiştir. ATSDR'nin önceki çalışmaları temel alınarak belirlenen mevcut akut maruziyet (200 pg/kg.gün) ve orta dereceli maruziyet (20 pg/kg gün) için belirlenen MRL değerleri daha yüksektir. Oral maruziyetler için şu andaki MRL değerleri 1992'de belirlenen değerlerden 20 kat daha yüksektir ve kronik MRL (1 pg/kg.gün) değeri önceki kronik MRL değeri ve EPA tarafından TCDD için tanımlanan RfD değeri ile aynı kalmıştır.

TCDD için ATSDR tarafından belirlenen MRL değerleri ile ifade edilebilen bir doz-cevap unsuru tehlikeli kimyasalların eşik değere dayalı kanser dışı etkileri için beklenen sürece bağlı unsurdur. İnsanlarla ilgili iyi kalitede veriler olmadığında MRL değerleri deney hayvanlarının oral ve solunum yoluyla maruziyetinde akut

(1-14), orta dereceli (15-364 gün) ve kronik (365 gün ve daha uzun) çalışma süreçlerinden elde edilir. Bu standartlar genellikle insanlarla ilgili en hassas etki noktasını temel alır. Örneğin yeni sütten kesilmiş Hartley Hint Domuzlarında gerçekleştirilen TCDD'nin 90 günlük beslenme yoluyla maruziyeti çalışmasında azaltılmış timus miktarı için tanımlanan ölçülebilir kötü etkinin görülmediği seviye (NOAEL) temel alınarak orta dereceli oral maruziyetler için MRL değeri belirlenmiştir. Bu ve buna benzer çalışmalar yapılarak NOAEL değerlerine bağlı olarak MRL değerleri belirlenmiştir.

İnsan ve hayvanlarla ilgili yapılan birçok çalışmada NOAEL ve ölçülebilir en düşük etkinin görüldüğü değer (LOAEL) verilerine dayanılarak çeşitli maruziyet durumları için, TCDD'nin kanser dışı etkileriyle ilgili çeşitli RfD ve TDI değerleri belirlenmiştir (Greene ve diğ., 2003; Richter ve diğ., 2006, Aylward ve diğ., 2005, Paustenbach ve diğ., 2006; WHO 2000, 2001).

Tablo 4.14'de çeşitli düzenleyici kuruluşlar tarafından belirlenen TDI değerleri verilmiştir. Bu değerler genellikle sıçanlarda TCDD'nin üreme toksisitesi üzerine yapılan çalışmalardan elde edilen verilerin, insanlar için dönüştürülmüş değerleridir.

Tablo 4.14: Uluslararası kurum ve kuruluşlarca belirlenen TDI değerleri

Düzenleyici Kurum/ Örgüt/Grup	TDI
WHO (1990) Kaynak: (Paustenbach ve diğ.,2006)	10 pg/kg va.gün
ATSDR (1992) Kaynak: (Paustenbach ve diğ, 2006)	Kronik MRL = 1 pg/kg va.gün Orta MRL = 1 pg/kg va.gün
Hollanda (1996) Kaynak: (Paustenbach ve diğ, 2006)	1 pg/kg va.gün
Japonya (1997) Kaynak: (Paustenbach ve diğ, 2006)	5 pg/kg va.gün
ATSDR (1998) Kaynak: (ATSDR, 1998-Paustenbach)	Kronik MRL = 1 pg/kg va.gün Orta MRL = 20 pg/kg va.gün
WHO (2000) Kaynak: (WHO, 2000-Paustenbach)	1-4 pg/kg va.gün
Avrupa Komisyonu ECSCF (2001) Kaynak: (ECSCF,2001-Paustenbach)	14 pg/kg va.hafta 2 pg/kg va.gün
İngiltere (2001) Kaynak: (Cot, 2001)	2 pg/kg va.gün
WHO JECFA (2001) Kaynak: (WHO, 2001)	70 pg/kg va.ay (geçici aylık değer) 2.3 pg/kg va.gün
Almanya Kaynak: (Fiedler, 2003)	1 pg/kg va.gün
Avustralya Kaynak: (National Academy of Science, 2003)	70 pg/kg va.ay
Kore KFDA Kaynak: (Moon ve Choi, 2009)	4 pg/kg va.gün

Ülkemizdeki PCDD/F çalışmaları henüz çok yeni olduğundan TDI bazında herhangi bir ulusal hedef ya da sınır değeri belirlenmemiştir, ancak yukarıdaki bilgiler ışığında bu değerin 1-4 pg TEQ/kg /gün aralığında olması ya da ortalama olarak 2 pg TEQ/kg/gün şeklinde kabul edilmemesi için hiçbir neden yoktur.

5. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu bölümde öncelikle temel gıdalardaki PCDD/F konsantrasyonları verilerek bir değerlendirilmesi yapılacak, daha sonra maruziyet ve risk değerlendirmeye ilgili veriler tartışılacaktır.

5.1. Temel Gıda Örneklerinde PCDD/F Düzeyleri

Bu bölümde Kocaeli bölgesindeki yerel olarak yetiştirilen gıda ürünleri ile bölgeye dışarıdan getirilip ticari olarak satılan gıda ürünleri örneklerindeki PCDD/F analizlerinin sonuçları verilmiş ve genel değerlendirmesi yapılmıştır. Gıdalardaki PCDD/F seviyelerinin değerlendirilmesi amacıyla bu bileşiklere ilişkin olarak Avrupa Birliği Üyesi ülkelerinde gıda ve beslenme için verilen limit değerlerin bir özeti Tablo 5.1’de verilmiştir.

Tablo 5.1: Gıdalarda Avrupa Birliği Üyesi Ülkeler için Belirlenen PCDD/F Limit Değerleri

Bildirim	Tanımlama	Gıda Türü	Limit Değer
Agricultural/food 98/60/EC	Turunçgiller için	Turunçgil (üst limit)	500 pg I-TEQ/kg
1999/2/EC	Hayvansal besinlerde istenmeyen madde ve ürünler	Bitkisel kaynaklı Mineraller Hayvansal Yağlar Diğer Hayvansal Ürünler Balık Yağı Yağsız Balık Ürünleri Bileşik beslenme ürünleri Balıklar için beslenme ürünleri	0,75 ng TEQ/kg 1,0 ng TEQ/kg 2,0 ng TEQ/kg 0,75 ng TEQ/kg 6,6 ng TEQ/kg 1,25 ng TEQ/kg 0,75 ng TEQ/kg 2,25 ng TEQ/kg
Commission Regulation EC/2375/2001	Gıdalarda maksimum PCDD/F limitleri	Geviş getiren hayvan et ürünleri Kümes hayvanı et ürünleri Domuz eti ürünleri Ciğer Balık eti Süt ve süt ürünleri Tavuk yumurtası ve yumurta ürünleri Geviş getiren hayvan yağı Kümes hayvanı yağı Domuz yağı Karışık yağ Bitkisel yağ Balık Yağı	3 pg TEQ/g yağ 2 pg TEQ/g yağ 1 pg TEQ/g yağ 6 pg TEQ/g yağ 4 pg TEQ/g yağ 3 pg TEQ/g yağ 3 pg TEQ/g yağ 3 pg TEQ/g yağ 2 pg TEQ/g yağ 1 pg TEQ/g yağ 2 pg TEQ/g yağ 0,75 TEQ/g yağ 2 TEQ/g yağ
Bağlayıcı olmayan Avrupa birliği önerileri	Gıdalarda PCDD/F eylem limitleri	Balık ve evcil hayvan besini Hayvansal yağ Yağsız balık ürünleri Bitkisel orijinli besinler Mineral ve bağlayıcılar Diğer kara hayvanı ürünleri Bileşik beslenme ürünleri	1,5 pg TEQ/g yağ 1,2 pg TEQ/g yağ 1,0 pg TEQ/g yağ 0,5 pg TEQ/g yağ 0,5 pg TEQ/g yağ 0,5 pg TEQ/g yağ 0,4 pg TEQ/g yağ

Görüleceği üzere hayvansal besinlerde PCDD/F sınır değerleri 0.75-6 pg TEQ/g yağ arasında iken bitkisel orijinli besinler için için Avrupa Birliği tarafından 0.5 pg TEQ/g yağ limit değeri önerilmiş olup bu değere yasal zorunluluk getirilmemiştir.

PCDD/F'ler genellikle yağlarda biriktikleri için yağ içeriği yüksek hayvansal ürünlerde bitkilere göre daha yüksek düzeylerde bulunurlar ve bu bakımdan sınır değerler çoğunlukla hayvansal ürünler için verilir.

5.1.1. Yumurtalarda PCDD/F düzeyleri

Yumurta tüketimi hem Türk halkı için ve hem de Dünya'nın birçok ülkesinde günlük besin diyetinin önemli bir bölümünü oluşturur (Waegeners ve diğ.,2009; Overmeire ve diğ.,2009; Schoeters ve Hoogenboom, 2006). Serbest olarak yerel halk tarafından yetiştirilen tavuk yumurtalarının kirletici içeriği diğer yumurtalardan daha fazladır. Bunun nedeni tavukların serbest olarak gezinmesi sonucunda, kirlenmiş topraklarla temasının fazla olmasıdır. Bununla birlikte ticari olarak özel çiftliklerde yetiştirilen tavuk yumurtalarında da yemlerden dolayı kirlenme görülebilir. Yerel olarak yetiştirilen tavuk yumurtalarındaki PCDD/F seviyeleri özellikle kırsal kesimde yaşayanlar için önemli olduğu kadar, genellikle hormonlu yemlerle hızlı tavuk yetiştirilen çiftliklerdeki yumurtaları tercih etmeyen kentsel bölgelerde yaşayanlar için de önemlidir.

Kocaeli'nin çeşitli bölgelerinden toplanan yerel kökenli yumurta analizi sonuçları Tablo 5.2 (pg/g yağ olarak) ve Tablo 5.3'te (pg/g yumurta olarak); ortalama konjener dağılımı ise Şekil 5.1'de verilmiştir. Çevresel kirlilik verileri genel anlamda negatif değer almadıkları ve lognormal dağılım gösterdikleri için çalışmada ortalama olarak aritmetik ortalama yerine geometrik ortalama kullanılmış ve böylelikle nadir gözlenen aşırı yüksek değerlerin ortalama üzerindeki yanıltıcı etkisi en aza indirilmeye çalışılmıştır. Bu bakımdan ölçülen değerlerin ortalaması olarak geometrik ortalama tercih edilmiş ve yorumlar bunun üzerinden yapılmıştır. Ölçüm limitleri dahilinde belirlenemeyen konjenerlerin PCDD/F konsantrasyonları ise ölçüm limitlerinin yarısı olarak kabul edilmiştir.

Tablo 5.2'e göre yumurta örneklerinin PCDD/F konsantrasyonları 0,67 pg-TEQ/g yağ ile 10,33 pg-TEQ/g yağ aralığında değişmekle birlikte, ortalama PCDD/F içeriği 1,92 pg- TEQ/g yağ'dır. Bununla birlikte en yüksek PCDD/F içeriği Dilovasından alınan yumurtalarda belirlenirken, en düşük PCDD/F içeriği Kandıra'dan alınan yumurtalarda belirlenmiştir.

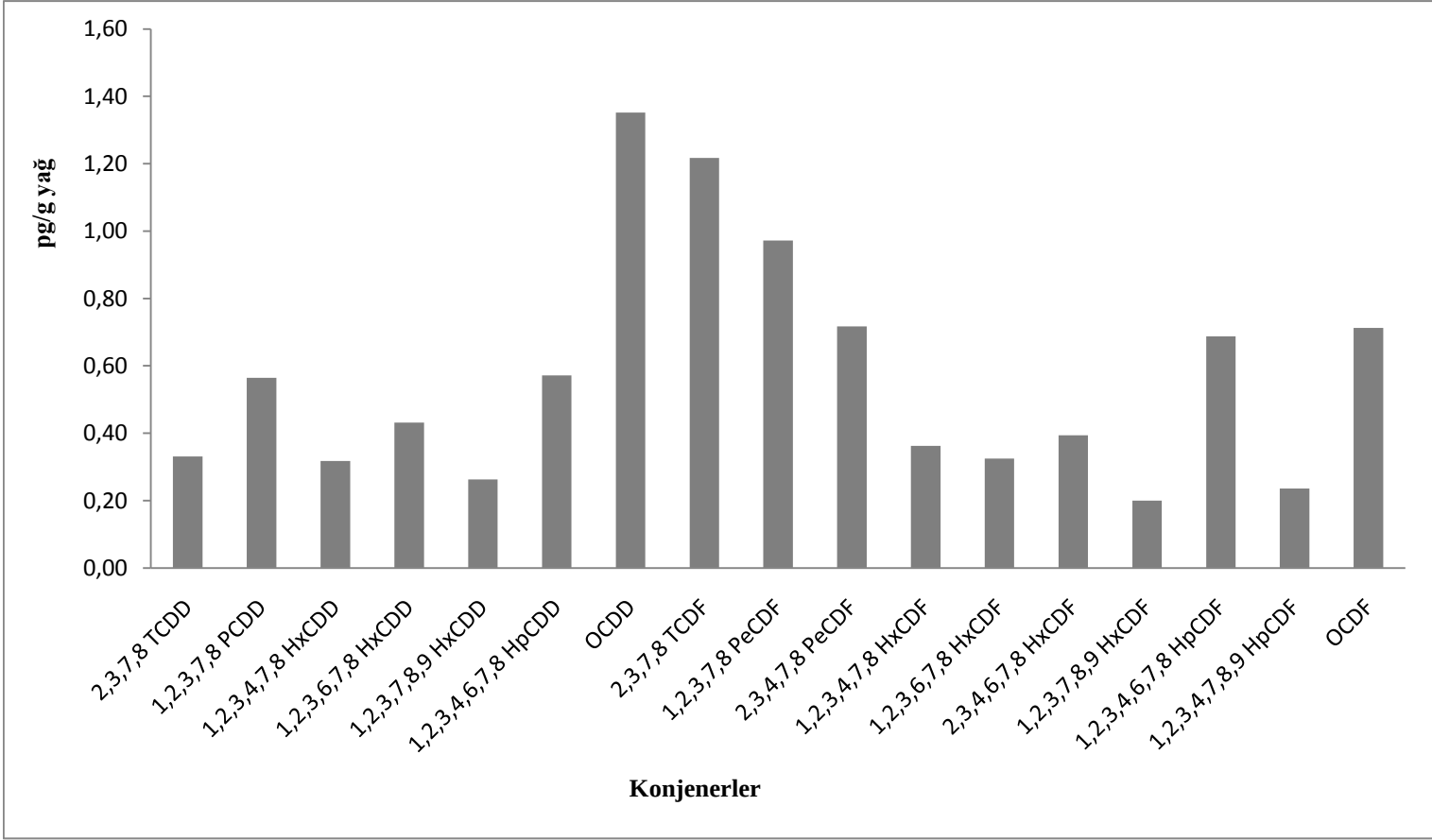
					Yerel Konsantrasyon pg/g yağ											
Nokta	1+	2+	2x	3+	5+	5x	7+	7x	8+	9+	12+	15+	16+	17+	Geo. Ortalama	Standart sapma
Konjener																
2,3,7,8 TCDD	0,50	0,40	0,53	0,37	0,31	0,10	0,31	0,13	0,29	0,39	0,87	0,39	0,25	0,41	0,33	0,19
1,2,3,7,8 PCDD	9,06	2,60	1,48	0,15	0,35	0,36	0,63	0,73	0,12	0,16	2,28	0,16	0,98	0,17	0,56	2,36
1,2,3,4,7,8 HxCDD	0,37	2,64	0,15	0,28	0,23	0,11	0,24	0,05	0,22	0,29	0,65	0,29	2,21	0,31	0,32	0,80
1,2,3,6,7,8 HxCDD	0,37	2,99	0,34	0,28	0,23	0,86	0,24	0,26	0,22	0,29	0,65	0,29	1,66	0,31	0,43	0,78
1,2,3,7,8,9 HxCDD	0,37	0,30	0,11	0,28	0,23	0,22	0,24	0,05	0,21	0,29	0,65	0,29	1,07	0,31	0,26	0,25
1,2,3,4,6,7,8 HpCDD	0,36	0,30	0,40	0,27	2,52	0,90	0,73	0,54	0,21	0,28	0,64	0,47	6,91	0,30	0,57	1,78
OCDD	0,95	0,77	1,22	0,71	2,37	1,71	5,25	1,99	0,55	0,74	1,65	3,39	1,42	0,79	1,35	1,29
2,3,7,8 TCDF	4,10	1,75	4,64	0,11	1,90	1,52	1,95	2,22	0,38	0,28	2,67	0,70	2,19	0,83	1,22	1,36
1,2,3,7,8 PeCDF	1,75	2,81	2,90	0,15	1,02	1,15	1,11	1,80	0,38	0,29	2,77	0,45	1,65	0,58	0,97	0,96
2,3,4,7,8 PeCDF	0,07	3,13	2,75	0,05	0,86	1,06	0,88	1,27	0,43	0,31	6,55	0,62	1,35	0,45	0,72	1,74
1,2,3,4,7,8 HxCDF	0,34	2,46	0,95	0,09	0,72	0,66	0,07	0,70	0,27	0,25	0,20	0,09	1,59	0,19	0,36	0,68
1,2,3,6,7,8 HxCDF	0,36	2,16	0,84	0,09	0,64	0,59	0,07	0,63	0,24	0,09	0,20	0,09	1,47	0,25	0,33	0,60
2,3,4,6,7,8 HxCDF	0,43	2,52	0,58	0,07	0,51	0,45	0,31	0,50	0,08	0,07	4,11	0,07	1,05	0,75	0,39	1,14
1,2,3,7,8,9 HxCDF	0,22	2,47	0,10	0,08	0,35	0,10	0,07	0,10	0,06	0,08	2,61	0,08	0,29	0,58	0,20	0,87
1,2,3,4,6,7,8 HpCDF	1,07	2,37	0,72	0,30	0,68	0,39	0,33	0,31	0,41	0,55	2,90	0,37	2,03	0,74	0,69	0,86
1,2,3,4,7,8,9 HpCDF	2,10	2,54	0,04	0,14	0,12	0,08	0,12	0,11	0,11	0,15	3,01	0,15	0,59	0,11	0,24	1,04
OCDF	1,75	1,42	0,10	1,30	0,33	0,10	1,11	0,10	1,01	1,36	3,05	1,38	0,89	1,46	0,71	0,80
WHO ₀₅ -TEQ ^a	10,33	5,81	3,70	0,67	1,46	1,28	1,58	1,75	0,72	0,82	6,44	0,96	2,94	1,10	1,92	2,85
WHO ₀₅ -TEQ ^b	10,96	6,25	3,71	1,16	1,84	1,39	1,98	1,76	1,19	1,32	7,54	1,63	3,19	1,78	3,27	2,95
WHO ₀₅ -TEQ ^c	9,81	5,41	3,69	0,27	1,15	1,17	1,25	1,74	0,24	0,32	5,33	0,28	2,69	0,69	2,43	2,67
PCDF/PCDD	1,02	2,36	3,22	1,01	1,14	1,43	0,79	2,06	1,87	1,41	3,80	0,76	0,90	2,27	1,51	0,94
+ : GC/MSNCI yöntemiyle analiz edilen örnekler. x: HRGC/HRMS yöntemiyle analiz edilen örnekler.																
Örnekleme Noktaları:				7- Sanayi Mah. 8- Tepecik 9- Uzunçiftlik 12- Maşukiye 15- Nusretiye							16- Değirmendere 17- Karamürsel					
İtalik ve koyu olarak belirtilen konjener konsantrasyonları, GC/MS NCI ve HRGC/HRMS yöntemiyle belirlenemediğinden dolayı cihaz tanımlama limitlerinin yarısı olarak kabul edilmiştir.																
a: Orta değer (belirlenemeyen konjenerler tanımlama limitlerinin yarısı kabul edilerek hesaplanan TEQ değeri) b: Üst değer (belirlenemeyen konjenerler tanımlama limitlerine eşit kabul edilerek hesaplanan TEQ değeri) c: Alt değer (belirlenemeyen konjenerler 0 kabul edilerek hesaplanan TEQ değeri)																

Tablo 5.2: Yerel Yumurtla Örneklerindeki PCDD/F Konsantrasyonları (pg/g yağ)

Tablo 5.3: Yerel Yumurta Örneklerindeki PCDD/F Konsantrasyonları (pg/g yumurta)

				Yerel Konsantrasyon pg/g yumurta												
Nokta	1+	2+	2x	3+	5+	5x	7+	7x	8+	9+	12+	15+	16+	17+	Geo. Ortalama	Standart sapma
Konjener																
2,3,7,8 TCDD	0,04	0,04	0,06	0,03	0,03	0,01	0,03	0,02	0,03	0,03	0,08	0,04	0,02	0,09	0,03	0,02
1,2,3,7,8 PCDD	0,82	0,23	0,17	0,01	0,03	0,05	0,06	0,11	0,01	0,01	0,21	0,01	0,09	0,02	0,06	0,21
1,2,3,4,7,8 HxCDD	0,03	0,24	0,02	0,03	0,02	0,01	0,02	0,01	0,02	0,03	0,06	0,03	0,20	0,05	0,03	0,07
1,2,3,6,7,8 HxCDD	0,03	0,27	0,04	0,03	0,02	0,11	0,02	0,04	0,02	0,03	0,06	0,03	0,15	0,03	0,04	0,07
1,2,3,7,8,9 HxCDD	0,03	0,03	0,01	0,03	0,02	0,03	0,02	0,01	0,02	0,03	0,06	0,03	0,10	0,03	0,03	0,02
1,2,3,4,6,7,8 HpCDD	0,03	0,03	0,05	0,02	0,23	0,12	0,07	0,08	0,02	0,03	0,06	0,04	0,62	0,01	0,05	0,16
OCDD	0,09	0,07	0,14	0,06	0,21	0,23	0,47	0,29	0,05	0,07	0,15	0,30	0,13	0,04	0,13	0,13
2,3,7,8 TCDF	0,37	0,16	0,54	0,01	0,17	0,20	0,18	0,32	0,03	0,03	0,24	0,06	0,20	0,03	0,11	0,15
1,2,3,7,8 PeCDF	0,16	0,25	0,34	0,01	0,09	0,15	0,10	0,26	0,03	0,03	0,25	0,04	0,15	0,01	0,08	0,11
2,3,4,7,8 PeCDF	0,01	0,28	0,32	0,004	0,08	0,14	0,08	0,19	0,04	0,03	0,59	0,06	0,12	0,02	0,07	0,16
1,2,3,4,7,8 HxCDF	0,03	0,22	0,11	0,01	0,06	0,09	0,01	0,10	0,02	0,02	0,02	0,01	0,14	0,02	0,04	0,06
1,2,3,6,7,8 HxCDF	0,03	0,19	0,10	0,01	0,06	0,08	0,01	0,09	0,02	0,01	0,02	0,01	0,13	0,02	0,03	0,06
2,3,4,6,7,8 HxCDF	0,04	0,23	0,07	0,01	0,05	0,06	0,03	0,07	0,01	0,01	0,37	0,01	0,09	0,04	0,04	0,10
1,2,3,7,8,9 HxCDF	0,02	0,22	0,01	0,01	0,03	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,24	0,01	0,03	0,02	0,02	0,08
1,2,3,4,6,7,8 HpCDF	0,10	0,21	0,08	0,03	0,06	0,05	0,03	0,04	0,04	0,05	0,26	0,03	0,18	0,02	0,06	0,08
1,2,3,4,7,8,9 HpCDF	0,19	0,23	0,005	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01	0,27	0,01	0,05	0,01	0,02	0,09
OCDF	0,16	0,13	0,01	0,12	0,03	0,01	0,10	0,01	0,09	0,12	0,27	0,12	0,08	0,01	0,06	0,07
WHO ₀₅ -TEQ	0,93	0,52	0,43	0,06	0,13	0,17	0,14	0,26	0,06	0,07	0,58	0,09	0,26	0,10	0,19	0,26
ΣPCDD	1,08	0,90	0,49	0,21	0,56	0,57	0,69	0,55	0,16	0,22	0,66	0,48	1,31	0,27	0,49	0,33
ΣPCDF	1,10	2,13	1,58	0,21	0,64	0,81	0,54	1,13	0,30	0,31	2,53	0,36	1,18	0,19	0,68	0,73
PCDF/PCDD	1,02	2,36	3,22	1,01	1,14	1,43	0,79	2,06	1,87	1,41	3,80	0,76	0,90	0,71	1,39	0,96
İtalik ve koyu olarak belirtilen konjener konsantrasyonları, GC/MS NCI ve HRGC/HRMS yöntemiyle belirlenemediğinden dolayı cihaz tanımlama limitlerinin yarısı olarak kabul edilmiştir.																
+ : GC/MSNCI yöntemiyle analiz edilen örnekler.																
x: HRGC/HRMS yöntemiyle analiz edilen örnekler.																
Örnekleme Noktaları:				7- Sanayi Mah. 8- Tepecik 9- Uzunçiftlik 12- Maşukiye 15- Nusretiye							16- Değirmendere 17- Karamürsel					
1- Dilovası 2- Orhaniye 3- Kandıra 5- Alikahya																

Şekil 5.1: Yere yumurta örneklerinin ortalama konjener dağılımları (pg/g yağ).



Bunun yanında Maşukiye ve Orhaniye'den alınan yumurtaların da PCDD/F konsantrasyonları Dilovası yumurtalarına yakın çıkmıştır. Kocaeli kent merkezine yakın olan Tepecik, ve Uzunçiftlik ile Sanayi ve Alikahya bölgelerindeki değerler ise birbirine yakın bulunmuştur. Ayrıca Yukarı Değirmendere'den alınan yumurtalarda da önemli miktarda PCDD/F belirlenmiştir. Karamürsel ve Nushetiye'den alınan yumurta örneklerinde ise dioksin seviyeleri birbirine benzerdir.

PCDD/F seviyelerinde elde edilen bu değerler, sanayileşmenin PCDD/F kirliliği üzerine önemli oranda etkisi olduğu gerçeğini açıkça ortaya koymaktadır. Öyleki özellikle demir çelik ve kimya sektöründe üretim yapan fabrikaların yoğun olarak bulunduğu Dilovası ile sanayiden daha az etkilenmiş ve daha çok tarımsal faaliyetlerin yapıldığı Kandıra bölgelerindeki PCDD/F seviyeleri birbirinden oldukça farklıdır.

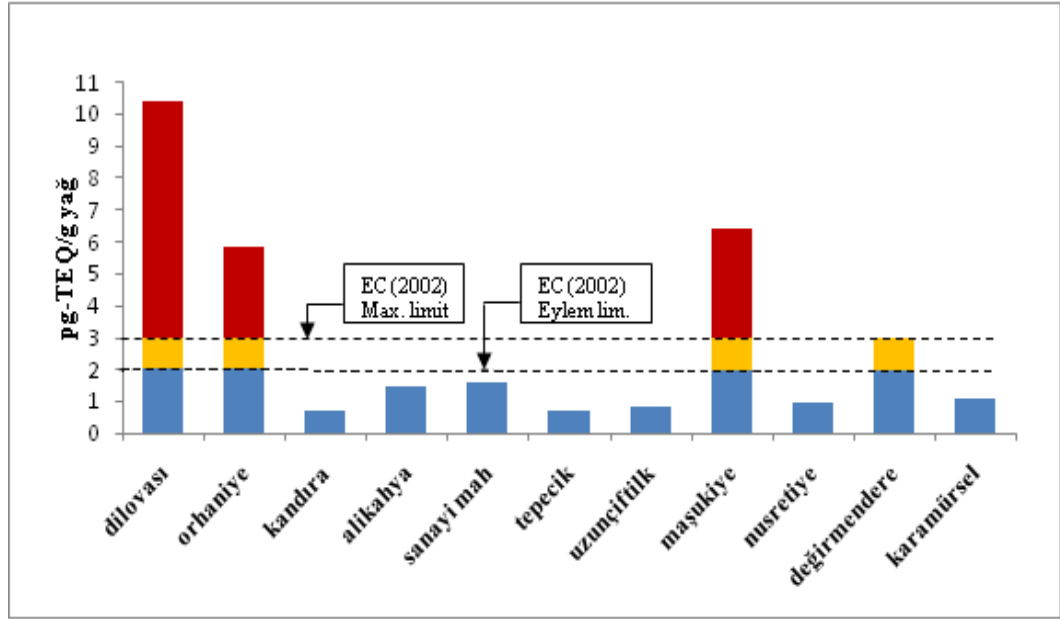
Karademir (2002)'de geçmiş kaynaklı PCDD/F konsantrasyonlarının belirlenmesi amacıyla Kocaeli'nin Solaklar, Alikahya, Körfez ve Doğanlı bölgelerinden toprak örnekleri alınarak dioksin ve furan seviyeleri belirlenmiştir. Yapılan çalışmada elde edilen değerler 0,39 pg TEQ/gr ile 2,6 pg TEQ/gr arasında değişmekle birlikte, en yüksek değer Kartepe eteklerinde bulunan doğanlı köyünde elde edilmiştir. Her ne kadar PCDD/F'lerin topraktan besin zinciriyle tavuğa, oradan da yumurtaya ulaşmasında bir dizi dönüşüm oranları olsa da bu çalışmadan elde edilen veriler de Karademir (2002) ile benzerlik göstermiştir. Öyleki Maşukiye yumurtalarında belirlenen PCDD/F konsantrasyonları oldukça yüksek bulunmuştur. Maşukiye'de Kocaeli'nin Kartepe ilçesine bağlı bir beldesidir. Maşukiye'de elde edilen bu yüksek PCDD/F seviyeleri, yakma tesisinden kaynaklanan emisyonların hakim kuzey ve kuzey batı rüzgarlarıyla bu bölgeye taşındığını düşündürmektedir. Bunun yanında hem bu çalışmada, hem de bir önceki çalışmada yakma tesisine yakın bir yerde bulunan Alikahya beldesindeki konsantrasyonlar sanıldığından daha düşük çıkmıştır.

Yumurtalarda olabilecek maksimum PCDD/F seviyeleriyle ilgili birçok ülkede limit değerler belirlenmiştir. Tablo 5.1’de de belirtildiği gibi EC (2001)’de yumurtalar için limit değer 3 pg TEQ/g yağ olarak belirlenmiştir. Bununla birlikte Avrupa Komisyonu tarafından yayınlanan 2002/201 nolu direktifte, yumurtalar için eylem sınırı, 2 pg/g yağ olarak verilmiştir. Buna göre yumurta örneklerinde dioksin konsantrasyonlarının bu sınırı aşması durumunda, dioksin kaynaklarının belirlenmesi ve kontrolü gerekmektedir (FSA,2003, EC 2002/201). Ülkemizde ise yumurtalarda PCDD/F seviyeleriyle ilgili olarak Türk Gıda Kodeksinde (TGK)“17.05.2008 tarih ve 26879 sayılı resmi gazetede” yayınlanan “Gıda Maddelerindeki Maksimum Bulaşanlar Hakkındaki Tebliğ” de yumurtalar için sınır değer 3 pg TEQ/gr olarak belirlenmiştir. Çeşitli ülkeler tarafından yumurtalar için belirlenen limit değerler ise Tablo 5.4’de verilmiştir.

Tablo 5.4: Çeşitli ülkelerde yumurtalar için belirlenen PCDD/F limit değerleri

Ülke	Açıklama	Limit Değer (pg TEQ/g yağ)	Kaynak
İngiltere	Yumurta yağı	2	FSA (2003)
Avusturya	Tavuk eti ve yumurta	5	NAS (2003)
Lüksemburg	Tavuk eti ve yumurta	5	NAS (2003)
Belçika	Yumurta	5	EC (2000)

Çalışmada yumurta örneklerinde elde edilen ortalama PCDD/F konsantrasyonlarına göre, Dilovası, Orhaniye ve Maşukiyeden alınan örneklerdeki PCDD/F içeriğinin çeşitli Avrupa Ülkeleri tarafından ve ülkemiz için verilen limitleri aştığı görülmektedir. Bu bölgelerden alınan örneklerdeki PCDD/F konsantrasyonlarının alt limit değerleri de limit değerleri aşmaktadır. Üst limit konsantrasyonlara bakıldığında ise Değirmendere’den alınan örneklerdeki PCDD/F konsantrasyonlarının da maksimum limitleri aştığı görülmektedir. Bunun yanında bu örneklerdeki konsantrasyonlar Avrupa Birliği tarafından belirlenen eylem limitleri ve olabilecek maksimum limitlerin de oldukça üzerindedir. Bununla birlikte Değirmendere’den alınan örneklerde ise PCDD/F konsantrasyonları eylem limitinin üstünde olmakla birlikte, maksimum limitlere yakındır. Alikahya ve Sanayi mahallesinde ise PCDD/F seviyeleri eylem sınırına yakın bulunmuştur (Şekil 5.2).



Şekil 5.2: Yerel yumurta örneklerinde PCDD/F konsantrasyonları

Yumurta örneklerinde elde edilen PCDD/F seviyeleri çeşitli ülkelerde elde edilen sonuçlarla karşılaştırıldığında oldukça önemli görünmektedir. Tablo 5.5’de diğer ülkeler tarafından tavuk yumurtalarında PCDD/F konsantrasyonlarıyla ilgili olarak son yıllarda yapılan çalışmaların bir özeti bulunmaktadır. Bu çalışmada elde edilen, yerel olarak yetiştirilen tavuk yumurtalarındaki ortalama PCDD/F konsantrasyonları Almanya ve İtalya örneklerinden daha fazla olduğu görülmektedir (Rainer, 1998; Taioli ve diğ., 2005; Mayer, 2001). Bununla birlikte Dilovasından elde edilen sonuçlar diğer ülkelerle karşılaştırıldığında, yaklaşık olarak on kat daha fazla PCDD/F konsantrasyonuna sahip olduğu görülmektedir. Tablo 5.5’te en yüksek değer Slovak Cumhuriyeti için verilmiş olmakla birlikte, Dilovasından alınan yumurtalardaki kirlenmenin, bu ülkeden de fazla olduğu görülmektedir. Ayrıca Orhaniye ve Maşukiye’den elde edilen veriler de yine diğer ülkelerin verilerinden oldukça yüksektir. Tablo 5.6’da özetlendiği gibi Dünya’nın bir çok ülkesinde yumurtaların dioksin içerikleriyle ilgili olarak birçok çalışma yapılmış ve kirlenme belli aralıklarla izlenmiştir ve kirlenmenin yıllar geçtikçe azaldığı ortadadır (Mayer, 2001; Bocio ve Domingo, 2005; Marti-Cid ve diğ., 2008; Hsu ve diğ., 2007; Wang ve diğ., 2009). Ancak ülkemizde, yumurtalarda PCDD/F’lerin geçmiş kaynaklı kirliliğiyle ilgili herhangi bir izleme programı veya çalışma henüz

yapılmamıştır, dolayısıyla ülkemizde gıdalarda PCDD/F seviyeleri ilk kez bu çalışmada belirlenmiş ancak kirliliğin gidişatıyla ilgili bir değerlendirme yapılamamıştır.

Tablo 5.5: Diğer ülkelerde yumurtalarda belirlenen PCDD/F konsantrasyonları

Ülke/Bölge	Yıl	Grup	Konsantrasyon pg TEQ/g yağ	Kaynak
Amerika	1995	Ticari	0,3 (WHO-TEQ)	Schechter, 2001
Almanya	1993-1996	Yerden yüksekte yetiştirilen tavuk yumurtaları	1,28 (I-TEQ)	Rainer, 1998
Almanya	1993-1996	Yerde yetiştirilen tavuk yumurtaları	1,51 (I-TEQ)	Rainer, 1998
Almanya	1993-1996	serbest yetiştirilen tavuk yumurtaları	4,39 (I-TEQ)	Rainer, 1998
Almanya/Bavaria	1997-1998	Yerel	0,81 (I-TEQ)	Mayer (2001)
Finlandiya	1997-1999	Ticari	0,0082-0.026 (I-TEQ) 0,0078-0.29(WHO-TEQ)	Kiviranta ve diğ., 2004
İsveç	1999	Ticari	0,084 (WHO-TEQ)	Durnerud ve diğ., 2006
İtalya	1999-2001	Yerel	0,045 (WHO-TEQ)	Taioli ve diğ., 2005
Slovak Cumhuriyeti	2001	Yerel Ticari	7,84 (WHO-TEQ) 0,74 (WHO-TEQ)	Chovancove ve diğ., 2005
İspanya/Tarragona	2002	Ticari	0,46 (WHO-TEQ)	Bocio ve Domingo, 2005
İspanya/Tarragona	2003	Ticari	1,3 (WHO-TEQ)	Bocio ve Domingo, 2005
Yunanistan	2002	Ticari	0,37 (WHO-TEQ)	Papadopoulos ve diğ., 2004
	2003	Ticari	0,09 (WHO-TEQ)	Mul ve diğ., 2008
İsveç	2003-2004	Ticari	0,04 (WHO-TEQ)	Bergkvist ve diğ., 2008
Belçika	2006-2007	Yerel	2,11 (WHO-TEQ) (sonbahar) 0,79 (WHO-TEQ) (ilkbahar)	Overmeire ve diğ. (2009)
İspanya/Tarragona	2006	Ticari	0,134 (WHO-TEQ)	(Marti-Cid ve diğ., 2008)
Tayvan	2003	Ticari	0,9	Hsu ve diğ., 2007
Tayvan		Ticari	0,248	Wang ve diğl., 2009

Tavuk yumurtalarında PCDD/F bileşiklerinin bulunması genellikle kirlenmiş topraklarla ilgilidir (Schuller ve diğ.,1997; Schoeters and Hoogenboom,2006). Bununla birlikte yemler, otlar, böcekler, diğer canlı organizmalar vb. tavuğun dolaştığı ve gerek beslenme yoluyla, gerekse dermal yolla bulaştığı diğer faktörler de kirlenme de etkilidir. Yumurtalardaki konjener profilleri yemin karakteristiği, beslenme şekli, yumurtlamanın sıklığı, evsel ısınma şekli, yaş, metabolik farklılıklar, coğrafi özellikler, mevsimsel farklılıklar gibi etmenlerden etkilenirler. Bu nedenle yumurtalardaki kirlenmenin ana kaynakları tam olarak bilinmemektedir (Pussemier

ve diğ., 2004; Fernandes ve diğ., 2004). Bununla birlikte spesifik bir kirlenme konjener profillerini çok farklı olarak etkileyebilir (Fernandes ve diğ.,2004).

Kapalı ortamlarda yetiştirilen tavuk yumurtalarındaki PCDD/F kirliliği genellikle yemlerle ilgilidir. Bu nedenle kapalı ortamlarda ve serbest olarak yetiştirilen tavuk yumurtalarındaki konjener profilleri farklı olabilmektedir. Literatürde yapılan bir çok çalışmada düşük klorlu PCDD/F konjenerlerinin yüksek klorlulara oranla yumurtadaki biyokonsantrasyon ve taşınma faktörleri daha yüksektir (Schuller ve diğ.,1997; Waegeneers ve diğ.,2009, Schoeters ve Hoogenboom, 2006). Bu nedenle özellikle serbest yetiştirilen tavukların topraktan dioksin alımı daha fazla olmasına karşın (%30), yumurtaya topraktan taşınma oranı ortalama % 16 iken, yemlerden taşınma oranı ortalama %28 olarak bulunmuştur (Stephens ve diğ., 1995; Pirard ve De Pauw, 2005, Waegeners2009).

Bu çalışmada yerel yumurtalardaki ortalama PCDD/F konsantrasyonlarına göre en baskın konjener OCDD (% 77) olarak belirlenmiştir. Bunun yanında P_{4,5}CDF ve P_{7,8}CDF'lerin de PCDD/F kirliliğine katkısı önemli orandadır. Benzer konjener profilleri başka çalışmalarda da ortaya konmuştur (Wang ve diğ., 2009; Fernandes ve diğ., 2004; Marti-Cid ve diğ.,2008). Bununla birlikte bir çok çalışmada yüksek klorlu konjenerlerin baskın olması daha çok atmosferik kaynaklı, geçmiş birikimlerden dolayı olduğu ileri sürülmüştür (Pussemier ve diğ., 2004). Bu çalışmada elde edilen ortalama PCDF/PCDD oranlarına bakıldığında, furan oranlarının daha fazla olduğu görülmektedir. Literatürde yapılan çalışmalarda, furan içeriğinin daha fazla olması yanmadan kaynaklı bir kirlenmenin olabileceği ileri sürülmüştür (Loutfy ve diğ., 2007). Bununla birlikte Belçika dioksin krizinde (1999), kirlenmiş tanklardan yemlere PCDD/F bulaşmış ve kirlenmiş yemlerle tavukların beslenmesi sonucunda spesifik bir kirlenme ortaya çıkmıştır. Bu kirlenme sonucunda yumurtalarda PCDF konjenerleri daha fazla oranda bulunmuştur (Schoeters ve Hoogenboom, 2006).

Bu çalışmada aşırı yüksek değerlerin ortalamaya etkisini en aza indirebilmek için geometrik ortalamalar kullanılmıştır, ancak konjener profilleri her bir örnekleme noktası için ayrı ayrı değerlendirildiğinde çok farklı konjener profilleri ortaya çıkmaktadır. Özellikle serbest olarak yetiştirilen tavukların beslenme, yaş,

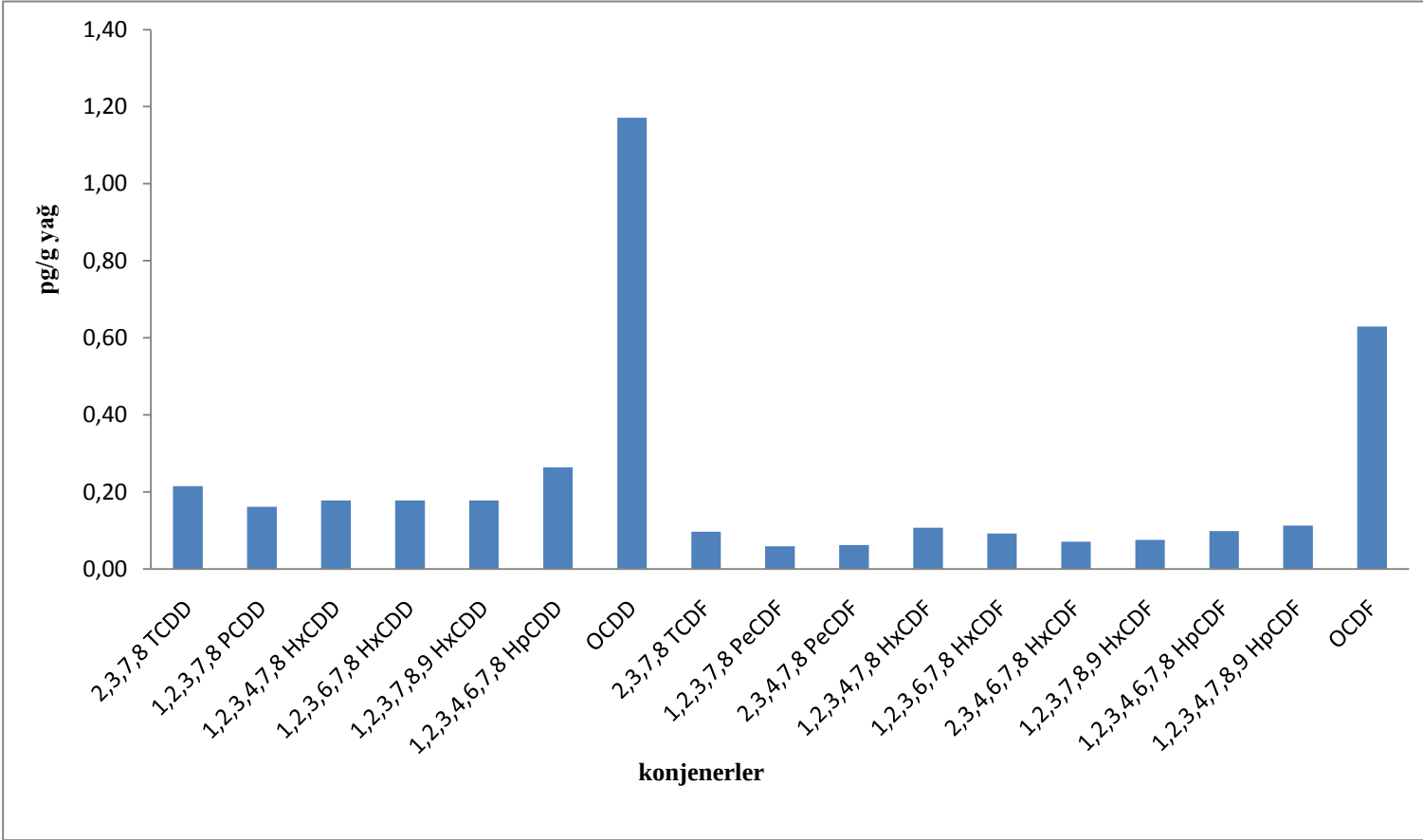
yumurtlama sıklığı, metabolizması gibi genel özellikleri birbirinden farklı olduğundan yumurtalarda kararlı bir konjener profili elde etmek çok zordur. Bu nedenle kirliliğin kaynaklarıyla ilgili olarak yumurtalardaki konjener profillerinin değerlendirilmesi çok doğru bir yaklaşım olmayacaktır. Bununla birlikte yukarıda da ifade edildiği gibi, ortalama verilere göre PCDD/F profili, literatürde daha önceden yapılan çalışmalarla benzerlik göstermiştir.

Bölge kaynaklı olmayan ticari yumurtalarda elde edilen değerler Tablo 5.6'da, ortalama konjener dağılımları ise Şekil 5.3'de verilmiştir.

	Ticari Konsantrasyon pg/g yağ								Ticari Konsantrasyon pg/g yumurta							
	T1+	T2+	T3+	T4+	T5x	T6x			T1+	T2+	T3+	T4+	T5x	T6x		
<i>Konjener</i>							Geo. Ortalama	Standart Sapma							Geo. Ortalama	Standart sapma
2,3,7,8 TCDD	0,37	0,30	0,25	0,37	0,10	0,10	0,21	0,12	0,03	0,03	0,02	0,03	0,01	0,01	0,02	0,01
1,2,3,7,8 PCDD	0,15	0,12	0,10	0,15	0,10	0,65	0,16	0,21	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,08	0,02	0,03
1,2,3,4,7,8 HxCDD	0,27	0,22	0,19	0,27	0,10	0,10	0,18	0,08	0,02	0,02	0,02	0,02	0,01	0,01	0,02	0,01
1,2,3,6,7,8 HxCDD	0,27	0,22	0,19	0,27	0,10	0,10	0,18	0,08	0,02	0,02	0,02	0,02	0,01	0,01	0,02	0,01
1,2,3,7,8,9 HxCDD	0,27	0,22	0,19	0,27	0,10	0,10	0,18	0,08	0,02	0,02	0,02	0,02	0,01	0,01	0,02	0,01
1,2,3,4,6,7,8 HpCDD	0,27	0,22	0,18	0,27	1,17	0,10	0,26	0,40	0,02	0,02	0,02	0,02	0,15	0,01	0,03	0,05
OCDD	0,70	0,57	0,47	0,70	11,10	1,76	1,17	4,21	0,06	0,05	0,04	0,06	1,40	0,23	0,12	0,54
2,3,7,8 TCDF	0,10	0,08	0,07	0,10	0,15	0,08	0,10	0,03	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01	0,00
1,2,3,7,8 PeCDF	0,04	0,04	0,03	0,04	0,13	0,17	0,06	0,06	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,02	0,01	0,01
2,3,4,7,8 PeCDF	0,05	0,04	0,03	0,05	0,18	0,10	0,06	0,06	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,01	0,01	0,01
1,2,3,4,7,8 HxCDF	0,09	0,07	0,06	0,09	0,15	0,32	0,11	0,10	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,04	0,01	0,01
1,2,3,6,7,8 HxCDF	0,09	0,07	0,06	0,09	0,08	0,25	0,09	0,07	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,03	0,01	0,01
2,3,4,6,7,8 HxCDF	0,07	0,06	0,05	0,07	0,10	0,10	0,07	0,02	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00
1,2,3,7,8,9 HxCDF	0,08	0,06	0,05	0,08	0,10	0,10	0,08	0,02	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00
1,2,3,4,6,7,8 HpCDF	0,07	0,06	0,05	0,07	0,33	0,22	0,10	0,12	0,01	0,01	0,00	0,01	0,04	0,03	0,01	0,02
1,2,3,4,7,8,9 HpCDF	0,14	0,11	0,09	0,14	0,10	0,10	0,11	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00
OCDF	1,29	1,05	0,87	1,29	0,41	0,10	0,63	0,49	0,12	0,09	0,08	0,12	0,05	0,01	0,06	0,04
WHO ₀₅ -TEQ	0,66	0,54	0,45	0,66	0,36	0,90	0,50	0,19	0,06	0,05	0,04	0,06	0,05	0,12	0,06	0,03
ΣPCDD	2,30	1,88	1,57	2,30	12,77	2,91	2,89	4,34	0,21	0,17	0,14	0,21	1,61	0,38	0,29	0,57
ΣPCDF	2,01	1,64	1,36	2,01	1,73	1,55	1,70	0,26	0,18	0,15	0,12	0,18	0,22	0,20	0,17	0,04
PCDF/PCDD	0,87	0,87	0,87	0,87	0,14	0,53	0,59	0,30	0,87	0,87	0,87	0,87	0,14	0,53	0,59	0,30
+ : GC/MSNCI yöntemiyle analiz edilen örnekler.																
x: HRGC/HRMS yöntemiyle analiz edilen örnekler.																
İtalik ve koyu olarak belirtilen konjener konsantrasyonları, GC/MS NCI ve HRGC/HRMS yöntemiyle belirlenemediğinden dolayı cihaz tanımlama limitlerinin yarısı olarak kabul edilmiştir.																

Tablo 5.6: Ticari Yumurta Örneklerindeki PCDD/F Konsantrasyonları

Şekil 5.3: Ticari yumurta örneklerinin ortalama konjener dağılımları (pg/g yağ).



Ticari yumurta örneklerinde GC/MS-NCI yöntemiyle yapılan analizlerde tüm PCDD/F konjenerleri ölçülebilme limitinin altında kalmıştır, bu nedenle alt limit konsantrasyonları çoğu numunede 0 olarak hesaplanmıştır. Bununla birlikte tanımlama limitlerinin yarısı kabul edilen ortalama değerler göz önünde bulundurulduğunda, analiz sonuçları HRGC/HRMS’de elde edilen konsantrasyonlara benzer çıkmıştır. Ticari örneklerdeki ortalama PCDD/F içeriği 0.36-0.90 pg WHO-TEQ/g yağ aralığında olup ortalama olarak 0.5 pg WHO-TEQ/g yağ olarak bulunmuştur. Literatürdeki bir çok çalışmaya da benzer şekilde, yerel örneklerden çok daha düşük olarak bulunmuştur (yaklaşık olarak üçte biri). Öte yandan Tablo 5.5’deki özet verilerle karşılaştırıldığında Tayvan, Belçika, Slovak Cumhuriyeti ve Almanya’da elde edilen konsantrasyonlara benzer seviyede belirlenmiştir. İsveç, Finlandiya ve İtalya’da ticari yumurta örneklerindeki konsantrasyonların bu çalışmada elde edilen verilere göre oldukça düşük olduğu görülmektedir.

Ticari yumurtalardaki PCDD/F içeriğinin ülkemizdeki, çeşitli ülkelere ve Avrupa Birliği Direktifi tarafından belirlenen limitleri aşmadığı görülmektedir. Ancak bir örneğin, yemler için belirlenen ulusal limitleri aştığı görülmektedir (0,9 pg WHO-TEQ/g yağ). Bununla birlikte ticari yumurtaların kapalı ortamlarda yetiştirilen tavuklardan alındığı düşünüldüğünde, ticari yumurtalardaki PCDD/F kirliliğinin büyük bir çoğunluğunu yemlerden kaynaklanmaktadır. Dolayısıyla yemler için belirlenen ulusal limitler, özellikle ticari yumurtalar için önemlidir.

Ortalama konjener profillerine bakıldığında ise yüksek klorlu konjenerlerin baskın olduğu görülmektedir (P₈CDD/F) ve literatürde çeşitli çalışmalarda elde edilen genel konjener profiline benzerdir.

5.1.2. Sütlerde PCDD/F düzeyleri

İnekler beslenme amacıyla otlaklarda PCDD/F'lerle kirlenmiş otları, samanları veya yemleri yerler ve kirleticiler sindirim sistemi yoluyla hızla adsorbe olurlar. Bu şekilde alınan PCDD/F'ler lipofilik özellikleri nedeniyle ineklerde ana atılım yolu olan süt yağını da içeren yağ ve karaciğer dokularında birikir (Durand ve diğ., 2008; Schmid ve diğ., 2003; Ramos ve diğ., 1999). Süt ve süt ürünleri insanlar tarafından çok tüketildiğinden dolayı PCDD/F'lerin maruziyetinde özel önem taşımaktadır. Kocaeli'nde de önemli oranlarda özellikle yerel olarak üretilen süt ve süt ürünleri tüketilmektedir.

Kocaeli bölgesinden alınan süt örneklerinin analizi sonuçları Tablo 5.7 (pg/g yağ olarak) ve Tablo 5.8'de (pg/g süt olarak); ortalama konjener dağılımı ise Şekil 5.4'te verilmiştir. Yerel süt örneklerinin ortalama PCDD/F konsantrasyonları 0.26-3.91 pg WHO-TEQ/g yağ aralığında değişmekte olup, ortalama 0.91 pg WHO-TEQ/g yağ'dır. Yumurta örnekleriyle karşılaştırıldığında süt yağındaki ve 1 kg sütteki PCDD/F konsantrasyonlarının daha az olduğu görülmektedir. Literatürde yapılan daha önceki çalışmalarda, yıllık atmosferik birikimin süte transferinin az olduğu ileri sürülmüştür. Sütlerde atmosferik birikim değerleri tetra ve penta PCDD/F'ler için daha fazlayken diğer konjenerler için daha azdır. İneklerin PCDD/F'leri daha çok otlardan vb. aldığı ve bu matrislerde PCDD/F'lerin birikimin daha az olması, bu bileşiklerin tavuklara oranla ineklerde daha az adsorpsiyonu ve farklı metabolizmalarından dolayı sütlerdeki PCDD/F konsantrasyonları yumurtalara göre daha az olmaktadır (Welsch, 1998;). Dolayısıyla bu çalışmada elde edilen değerler literatürdeki bu görüşü destekler niteliktedir. Bununla birlikte sütteki PCDD/F konsantrasyonları bölgesel olarak değerlendirildiğinde en yüksek değerler Dilovası'nda, en düşük değerler ise Kandıra'da elde edilmiştir. Orhaniye, Maşukiye, Alikahya ve Değirmendere'de ise yine görece yüksek değerler elde edilmiştir. Sütlerde elde edilen PCDD/F içeriğinin bölgesel oranı yumurtalarda elde edilen verilere benzer olarak bulunmuştur. Dolayısıyla yumurtalar için yapılan genel değerlendirmeleri süt örneklerinden elde edilen sonuçlar da desteklemektedir.

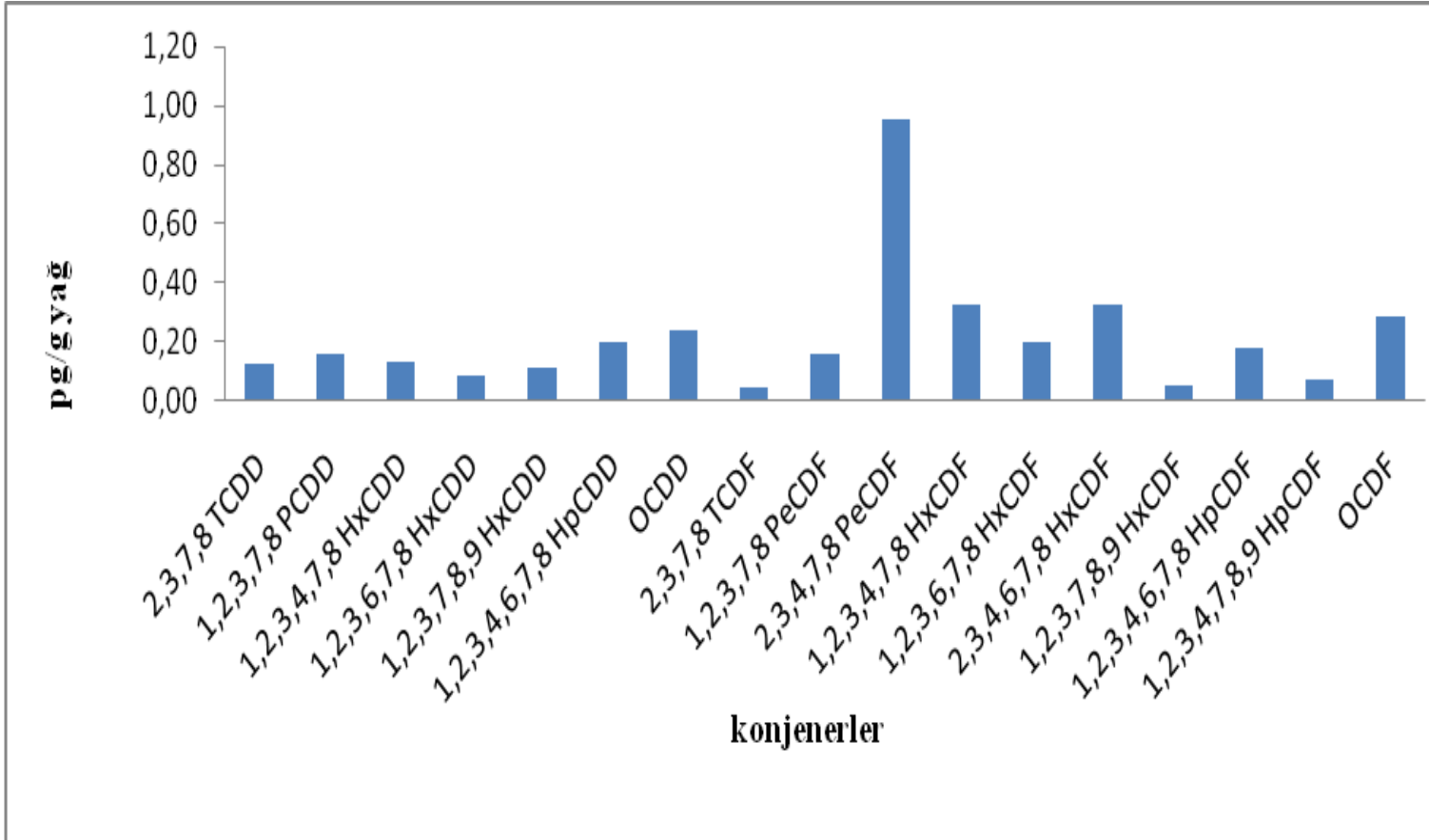
Yerel Konsantrasyon pg/g yağ																
Nokta	1+	2+	2x	3+	5+	5x	7+	7x	8+	9+	11+	12+	16+	17+	Geo. Ortalama	Standart sapma
Konjener																
2,3,7,8 TCDD	0,08	0,13	0,36	0,10	0,13	0,43	0,11	0,08	0,10	0,12	0,11	0,14	0,11	0,12	0,13	0,11
1,2,3,7,8 PCDD	1,58	1,01	0,90	0,04	0,79	0,75	0,04	0,43	0,04	0,05	0,04	0,06	0,05	0,05	0,16	0,50
1,2,3,4,7,8 HxCDD	0,35	0,10	0,65	0,07	0,09	0,36	0,08	0,25	0,07	0,09	0,08	0,10	0,08	0,09	0,13	0,17
1,2,3,6,7,8 HxCDD	0,47	0,05	0,95	0,04	0,05	0,40	0,04	0,14	0,04	0,05	0,04	0,06	0,05	0,05	0,09	0,27
1,2,3,7,8,9 HxCDD	0,06	0,10	0,63	0,07	0,09	0,30	0,08	0,21	0,07	0,09	0,08	0,10	0,08	0,09	0,11	0,15
1,2,3,4,6,7,8 HpCDD	0,78	0,09	0,63	0,07	1,46	0,30	0,08	0,19	0,07	0,09	1,94	0,10	0,08	0,09	0,203	0,590
OCDD	2,42	0,24	0,39	0,18	0,24	0,10	0,21	0,10	0,18	0,23	0,21	0,26	0,22	0,24	0,2428	0,592
2,3,7,8 TCDF	0,02	0,04	0,26	0,03	0,04	0,21	0,03	0,08	0,03	0,03	0,03	0,04	0,03	0,04	0,04	0,074
1,2,3,7,8 PeCDF	0,59	0,69	0,44	0,01	0,38	0,20	0,17	0,09	0,01	0,22	0,59	0,02	0,68	0,23	0,16	0,250
2,3,4,7,8 PeCDF	3,69	1,00	1,29	0,26	1,24	1,39	1,13	0,35	0,48	0,76	1,29	1,98	2,24	0,31	0,96	0,92
1,2,3,4,7,8 HxCDF	1,74	0,03	0,84	0,17	0,50	0,56	0,44	0,24	0,28	0,27	0,03	1,10	0,84	0,37	0,33	0,47
1,2,3,6,7,8 HxCDF	0,37	0,36	0,68	0,07	0,22	0,54	0,19	0,20	0,12	0,14	0,01	0,39	0,42	0,16	0,20	0,19
2,3,4,6,7,8 HxCDF	1,06	0,62	0,45	0,02	0,40	0,30	0,28	0,10	0,20	0,28	1,12	0,79	0,73	0,25	0,33	0,343
1,2,3,7,8,9 HxCDF	0,02	0,80	0,10	0,02	0,03	0,10	0,02	0,10	0,02	0,02	1,24	0,03	0,02	0,03	0,05	0,368
1,2,3,4,6,7,8 HpCDF	0,67	0,55	1,00	0,02	0,02	0,34	0,02	0,26	0,02	0,20	0,94	0,47	0,35	0,25	0,180	0,327
1,2,3,4,7,8,9 HpCDF	0,03	0,39	0,10	0,04	0,05	0,10	0,04	0,10	0,04	0,04	1,54	0,05	0,04	0,05	0,076	0,3993
OCDF	0,26	0,45	0,10	0,34	0,44	0,10	0,38	0,07	0,34	0,42	0,38	0,49	0,40	0,44	0,2844	0,1404
WHO ₀₅ -TEQ ^a	3,21	1,68	2,14	0,26	1,45	1,89	0,61	0,75	0,36	0,50	0,86	1,06	1,08	0,39	0,91	0,84
WHO ₀₅ -TEQ ^b	3,29	1,81	2,15	0,43	1,61	1,89	0,79	0,77	0,52	0,70	1,12	1,29	1,27	0,59	1,301	0,793
WHO ₀₅ -TEQ ^c	3,12	1,54	2,13	0,10	1,30	1,89	0,43	0,73	0,20	0,30	0,61	0,83	0,89	0,18	1,018	0,883
PCDF/PCDD	1,47	2,88	1,16	1,69	1,16	1,45	4,19	1,14	2,67	3,36	2,87	6,49	8,56	2,85	2,45	2,17
+ : GC/MSNCI yöntemiyle analiz edilen örnekler. x: HRGC/HRMS yöntemiyle analiz edilen örnekler.																
Örnekleme Noktaları: 1- Dilovası 2- Orhaniye 3- Kandıra 5- Alıkahya				7- Sanayi Mah. 8- Tepecik 9- Uzunçiftlik 11- Bayraktar 12- Maşukiye						16- Değirmendere 17- Karamürsel						
İtalik ve koyu olarak belirtilen konjener konsantrasyonları, GC/MS NCI ve HRGC/HRMS yöntemiyle belirlenemediğinden dolayı cihaz tanımlama limitlerinin yarısı olarak kabul edilmiştir.																
a: Orta değer (belirlenemeyen konjenerler tanımlama limitlerinin yarısı kabul edilerek hesaplanan TEQ değeri)																
b: Üst değer (belirlenemeyen konjenerler tanımlama limitlerine eşit kabul edilerek hesaplanan TEQ değeri)																
c: Alt değer (belirlenemeyen konjenerler 0 kabul edilerek hesaplanan TEQ değeri)																

Tablo 5.7: Yerel Süt Örneklerinin PCDD/F Konsantrasyonları (pg/g yağ)

Tablo 5.8: Yerel süt örneklerinin PCDD/F konsantrasyonları (pg/g süt)

					Yerel Konsantrasyon pg/g süt											
Nokta	1+	2+	2x	3+	5+	5x	7+	7x	8+	9+	11+	12+	16+	17+	Geo. Ortalama	Standart sapma
Konjener																
2,3,7,8 TCDD	0,004	0,005	0,01	0,01	0,005	0,01	0,01	0,003	0,01	0,01	0,003	0,01	0,01	0,005	0,01	0,00
1,2,3,7,8 PCDD	0,09	0,04	0,02	0,002	0,03	0,02	0,003	0,01	0,002	0,003	0,001	0,003	0,002	0,002	0,01	0,03
1,2,3,4,7,8 HxCDD	0,02	0,004	0,01	0,004	0,004	0,01	0,005	0,01	0,004	0,01	0,002	0,01	0,004	0,004	0,01	0,00
1,2,3,6,7,8 HxCDD	0,03	0,002	0,02	0,002	0,002	0,01	0,002	0,00	0,002	0,003	0,001	0,003	0,002	0,002	0,00	0,01
1,2,3,7,8,9 HxCDD	0,003	0,004	0,01	0,004	0,004	0,01	0,005	0,01	0,004	0,01	0,002	0,01	0,004	0,004	0,00	0,00
1,2,3,4,6,7,8 HpCDD	0,05	0,004	0,01	0,004	0,06	0,01	0,005	0,01	0,004	0,01	0,05	0,01	0,004	0,004	0,009	0,020
OCDD	0,14	0,01	0,01	0,01	0,01	0,003	0,01	0,004	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,0103	0,036
2,3,7,8 TCDF	0,001	0,001	0,004	0,002	0,002	0,01	0,002	0,003	0,002	0,002	0,00	0,002	0,002	0,001	0,00	0,002
1,2,3,7,8 PeCDF	0,03	0,03	0,01	0,001	0,02	0,01	0,01	0,003	0,001	0,01	0,02	0,001	0,03	0,01	0,01	0,011
2,3,4,7,8 PeCDF	0,22	0,04	0,02	0,02	0,05	0,04	0,06	0,01	0,03	0,05	0,03	0,10	0,11	0,01	0,04	0,05
1,2,3,4,7,8 HxCDF	0,10	0,001	0,01	0,01	0,02	0,02	0,03	0,01	0,02	0,02	0,001	0,05	0,04	0,01	0,01	0,03
1,2,3,6,7,8 HxCDF	0,02	0,01	0,01	0,004	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,000	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01
2,3,4,6,7,8 HxCDF	0,06	0,02	0,01	0,001	0,02	0,01	0,02	0,003	0,01	0,02	0,03	0,04	0,03	0,01	0,01	0,017
1,2,3,7,8,9 HxCDF	0,001	0,03	0,002	0,001	0,001	0,003	0,001	0,004	0,001	0,002	0,03	0,001	0,001	0,001	0,00	0,011
1,2,3,4,6,7,8 HpCDF	0,04	0,02	0,02	0,001	0,001	0,01	0,001	0,01	0,001	0,01	0,02	0,02	0,02	0,01	0,008	0,011
1,2,3,4,7,8,9 HpCDF	0,002	0,01	0,002	0,002	0,002	0,003	0,002	0,004	0,002	0,003	0,04	0,003	0,002	0,002	0,003	0,0101
OCDF	0,02	0,02	0,002	0,02	0,02	0,003	0,02	0,003	0,02	0,03	0,01	0,02	0,02	0,02	0,0120	0,0081
WHO ₀₅ -TEQ	0,19	0,06	0,04	0,02	0,06	0,06	0,04	0,03	0,02	0,03	0,02	0,05	0,05	0,02	0,04	0,04
ΣPCDD	0,34	0,07	0,08	0,03	0,12	0,08	0,04	0,05	0,03	0,05	0,06	0,04	0,03	0,03	0,06	0,08
ΣPCDF	0,50	0,19	0,09	0,06	0,14	0,12	0,16	0,06	0,09	0,15	0,18	0,26	0,27	0,08	0,14	0,12
PCDF/PCDD	1,47	2,88	1,16	1,69	1,16	1,45	4,19	1,14	2,67	3,36	2,87	6,49	8,56	2,85	2,45	2,17
+ : GC/MSNCI yöntemiyle analiz edilen örnekler. x: HRGC/HRMS yöntemiyle analiz edilen örnekler																
Örneklerle Noktaları:				7- Sanayi Mah. 8- Tepecik 9- Uzunçiftlik 11- Bayraktar 12- Maşukıye						16- Değirmendere 17- Karamürsel						
İtalik ve koyu olarak belirtilen konjener konsantrasyonları, GC/MS NCI ve HRGC/HRMS yöntemiyle belirlenemediğinden dolayı cihaz tanımlama limitlerinin yarısı olarak kabul edilmiştir																

Şekil 5.4: Yerel süt örneklerinin ortalama konjener dağılımları



Süt ürünleri ise peynir ve yoğurt olarak ayrı ayrı verilmiş olup yağ içerikleri üzerinden ifade edilmiştir. Peynirin yağ içeriği 0,30, yoğurdun yağ içeriği ise 0,05 olarak alınmıştır. Peynir ve yoğurt için belirlenen PCDD/F konsantrasyonları sırasıyla Tablo 5.9 ve 5.10'de verilmiştir. Süt ürünlerinin tüketiminden dolayı alınacak PCDD/F dozunun hesaplanmasında ise, tüketilen süt ürünlerinin % 35'inin peynir, % 65'inin ise yoğurt olduğu varsayılarak ağırlıklı ortalama alınarak tüketilen toplam süt ürünlerinin yağ içeriği 0,135 olarak hesaplanmıştır.

Tablo 5.9: Yerel Peynir Örneklerindeki PCDD/F Konsantrasyonları (pg/g yağurt)

					Yerel Konsantrasyon pg/g peynir													
Nokta	1+	2+	2x	3+	5+	5x	7+	7x	8+	9+	11+	12+	16+	17+	Geo. Ortalama	Standart sapma		
Konjener																		
2,3,7,8 TCDD	0,02	0,04	0,11	0,03	0,04	0,13	0,03	0,02	0,03	0,04	0,03	0,04	0,03	0,04	0,04	0,03		
1,2,3,7,8 PCDD	0,47	0,30	0,27	0,01	0,24	0,23	0,01	0,13	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,02	0,05	0,15		
1,2,3,4,7,8 HxCDD	0,11	0,03	0,19	0,02	0,03	0,11	0,02	0,08	0,02	0,03	0,02	0,03	0,03	0,03	0,04	0,05		
1,2,3,6,7,8 HxCDD	0,14	0,02	0,29	0,01	0,02	0,12	0,01	0,04	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01	0,03	0,08		
1,2,3,7,8,9 HxCDD	0,02	0,03	0,19	0,02	0,03	0,09	0,02	0,06	0,02	0,03	0,02	0,03	0,03	0,03	0,03	0,05		
1,2,3,4,6,7,8 HpCDD	0,23	0,03	0,19	0,02	0,44	0,09	0,02	0,06	0,02	0,03	0,58	0,03	0,02	0,03	0,06	0,18		
OCDD	0,72	0,07	0,12	0,06	0,07	0,03	0,06	0,03	0,05	0,07	0,06	0,08	0,06	0,07	0,07	0,18		
2,3,7,8 TCDF	0,01	0,01	0,08	0,01	0,01	0,06	0,01	0,03	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02		
1,2,3,7,8 PeCDF	0,18	0,21	0,13	0,00	0,11	0,06	0,05	0,03	0,00	0,07	0,18	0,00	0,20	0,07	0,05	0,07		
2,3,4,7,8 PeCDF	1,11	0,30	0,39	0,08	0,37	0,42	0,34	0,10	0,14	0,23	0,39	0,59	0,67	0,09	0,29	0,28		
1,2,3,4,7,8 HxCDF	0,52	0,01	0,25	0,05	0,15	0,17	0,13	0,07	0,08	0,08	0,01	0,33	0,25	0,11	0,10	0,14		
1,2,3,6,7,8 HxCDF	0,11	0,11	0,20	0,02	0,07	0,16	0,06	0,06	0,03	0,04	0,00	0,12	0,12	0,05	0,06	0,06		
2,3,4,6,7,8 HxCDF	0,32	0,19	0,13	0,01	0,12	0,09	0,08	0,03	0,06	0,08	0,34	0,24	0,22	0,08	0,10	0,10		
1,2,3,7,8,9 HxCDF	0,00	0,24	0,03	0,01	0,01	0,03	0,01	0,03	0,01	0,01	0,37	0,01	0,01	0,01	0,02	0,11		
1,2,3,4,6,7,8 HpCDF	0,20	0,17	0,30	0,01	0,01	0,10	0,01	0,08	0,01	0,06	0,28	0,14	0,10	0,07	0,05	0,10		
1,2,3,4,7,8,9 HpCDF	0,01	0,12	0,03	0,01	0,01	0,03	0,01	0,03	0,01	0,01	0,46	0,02	0,01	0,01	0,02	0,12		
OCDF	0,08	0,14	0,03	0,10	0,13	0,03	0,11	0,02	0,10	0,13	0,11	0,15	0,12	0,13	0,09	0,04		
WHO05-TEQ	0,96	0,50	0,64	0,08	0,44	0,57	0,18	0,22	0,11	0,15	0,26	0,32	0,32	0,12	0,27	0,25		
ΣPCDD	1,72	0,51	1,36	0,17	0,86	0,79	0,19	0,42	0,17	0,21	0,75	0,25	0,20	0,22	0,41	0,49		
ΣPCDF	2,53	1,48	1,57	0,29	0,99	1,15	0,81	0,48	0,46	0,72	2,15	1,60	1,72	0,63	1,00	0,68		
PCDF/PCDD	1,47	2,88	1,16	1,69	1,16	1,45	4,19	1,14	2,67	3,36	2,87	6,49	8,56	2,85	2,45	2,17		
+ : GC/MSNCI yöntemiyle analiz edilen örnekler.																		
x: HRGC/HRMS yöntemiyle analiz edilen örnekler.																		
Örnekleme Noktaları:				7- Sanayi Mah. 8- Tepecik 9- Uzunçiftlik 11- Bayraktar 12- Maşukiye							16- Değirmendere 17- Karamürsel							
İtalik ve koyu olarak belirtilen konjener konsantrasyonları, GC/MS NCI ve HRGC/HRMS yöntemiyle belirlenemediğinden dolayı cihaz tanımlama limitlerinin yarısı olarak kabul edilmiştir.																		

Tablo 5.10: Yerel Yoğurt Örneklerindeki PCDD/F Konsantrasyonları (pg/g peynir)

Nokta	Yerel Konsantrasyon pg/g yoğurt											11+	12+	16+	17+	Geo. Ortalama	Standart sapma
	1+	2+	2x	3+	5+	5x	7+	7x	8+	9+							
Konjener																	
2,3,7,8 TCDD	0,004	0,006	0,018	0,005	0,006	0,021	0,005	0,004	0,005	0,006	0,005	0,007	0,006	0,006	0,006	0,005	
1,2,3,7,8 PCDD	0,079	0,050	0,045	0,002	0,039	0,038	0,002	0,021	0,002	0,002	0,002	0,003	0,002	0,003	0,008	0,025	
1,2,3,4,7,8 HxCDD	0,018	0,005	0,032	0,004	0,005	0,018	0,004	0,013	0,004	0,004	0,004	0,005	0,004	0,005	0,007	0,008	
1,2,3,6,7,8 HxCDD	0,024	0,003	0,048	0,002	0,003	0,020	0,002	0,007	0,002	0,002	0,002	0,003	0,002	0,002	0,004	0,013	
1,2,3,7,8,9 HxCDD	0,003	0,005	0,032	0,004	0,005	0,015	0,004	0,011	0,004	0,004	0,004	0,005	0,004	0,005	0,006	0,008	
1,2,3,4,6,7,8 HpCDD	0,039	0,005	0,032	0,004	0,073	0,015	0,004	0,010	0,004	0,004	0,097	0,005	0,004	0,005	0,010	0,030	
OCDD	0,121	0,012	0,019	0,009	0,012	0,005	0,010	0,005	0,009	0,011	0,010	0,013	0,011	0,012	0,012	0,030	
2,3,7,8 TCDF	0,001	0,002	0,013	0,001	0,002	0,011	0,002	0,004	0,001	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,004	
1,2,3,7,8 PeCDF	0,029	0,034	0,022	0,001	0,019	0,010	0,009	0,004	0,001	0,011	0,029	0,001	0,034	0,011	0,008	0,012	
2,3,4,7,8 PeCDF	0,185	0,050	0,065	0,013	0,062	0,070	0,056	0,017	0,024	0,038	0,064	0,099	0,112	0,015	0,048	0,046	
1,2,3,4,7,8 HxCDF	0,087	0,002	0,042	0,009	0,025	0,028	0,022	0,012	0,014	0,013	0,001	0,055	0,042	0,019	0,016	0,023	
1,2,3,6,7,8 HxCDF	0,019	0,018	0,034	0,004	0,011	0,027	0,010	0,010	0,006	0,007	0,001	0,019	0,021	0,008	0,010	0,009	
2,3,4,6,7,8 HxCDF	0,053	0,031	0,022	0,001	0,020	0,015	0,014	0,005	0,010	0,014	0,056	0,040	0,036	0,013	0,016	0,017	
1,2,3,7,8,9 HxCDF	0,001	0,040	0,005	0,001	0,001	0,005	0,001	0,005	0,001	0,001	0,062	0,001	0,001	0,001	0,003	0,018	
1,2,3,4,6,7,8 HpCDF	0,033	0,028	0,050	0,001	0,001	0,017	0,001	0,013	0,001	0,010	0,047	0,023	0,017	0,012	0,009	0,016	
1,2,3,4,7,8,9 HpCDF	0,001	0,019	0,005	0,002	0,002	0,005	0,002	0,005	0,002	0,002	0,077	0,003	0,002	0,002	0,004	0,020	
OCDF	0,013	0,023	0,005	0,017	0,022	0,005	0,019	0,004	0,017	0,021	0,019	0,024	0,020	0,022	0,014	0,007	
WHO05-TEQ	0,160	0,084	0,107	0,013	0,073	0,094	0,031	0,037	0,018	0,025	0,043	0,053	0,054	0,019	0,045	0,042	
ΣPCDD	0,287	0,086	0,226	0,029	0,143	0,132	0,032	0,070	0,029	0,035	0,125	0,041	0,033	0,037	0,068	0,081	
ΣPCDF	0,422	0,247	0,262	0,049	0,165	0,192	0,135	0,080	0,076	0,119	0,358	0,267	0,287	0,105	0,166	0,113	
PCDF/PCDD	0,074	0,144	0,058	0,085	0,058	0,073	0,210	0,057	0,133	0,168	0,143	0,324	0,428	0,142	0,122	0,109	
+ : GC/MSNCI yöntemiyle analiz edilen örnekler.																	
x: HRGC/HRMS yöntemiyle analiz edilen örnekler.																	
Örneklenme Noktaları:				7- Sanayi Mah. 8- Tepecik 9- Uzunçiftlik 11- Bayraktar 12- Maşukıye							16- Değirmendere 17- Karamürsel						
1- Dilovası 2- Orhaniye 3- Kandıra 5- Alıkahya																	
İtalik ve koyu olarak belirtilen konjener konsantrasyonları, GC/MS NCI ve HRGC/HRMS yöntemiyle belirlenemediğinden dolayı cihaz tanımlama limitlerinin yarısı olarak kabul edilmiştir.																	

Avrupa birliği 2375/2001 nolu direktifinde süt ve süt ürünlerinde olabilecek maksimum PCDD/F limitlerini 3 pg WHO-TEQ/g yağ olarak belirtmiştir. Bununla birlikte eylem sınırı olarak 2 pg WHO-TEQ/yağ değeri kabul edilmiştir (EC 201/2002). Almanya Federal Sağlık Örgütü (FHO) ve Federal Çevre Ofisi tarafından önerilen ve süt ürünlerindeki dioksin kirlenmesi için verilen limit değerler ve yapılması gerekenler Tablo 5.11’de verilen biçimde özetlenebilir.

Tablo 5.11: Süt yağında bulunan PCDD/F’ler için önerilen şablon ve yapılması gerekenler.

PCDD/F Kirliliği (pg I-TEQ / gr süt yağı)	Yapılması Önerilen
< 0.9	Sağlanması gereken hedef değerdir. Atmosfer salınımlarının uzun dönemli kontrolü ile sağlanır.
> 3	Kaynaklar araştırılır ve salınımlar azaltılır. Kısa vadede sağlanamıyorsa, ürünlerin üretildiği alanların değişimi önerilir.
> 5	Ürünün tüketiciye ulaşması engellenir. Ürün market satışına uygun değildir.

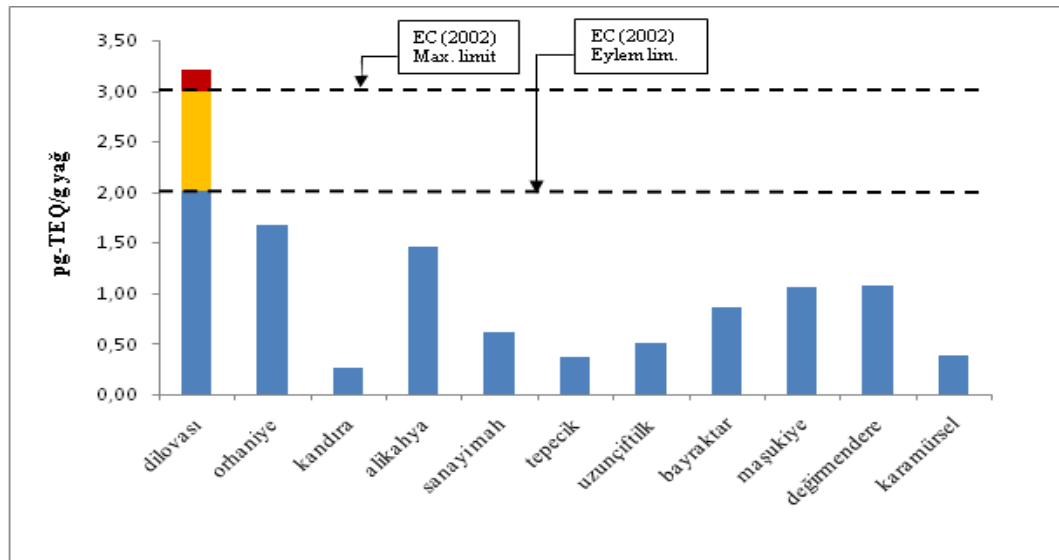
Bazı ülkeler tarafından süt ve süt ürünleri için belirlenen limit değerler Tablo 5.12’de verilmiştir.

Tablo 5.12: Çeşitli ülkelerde süt ve süt ürünleri için belirlenen PCDD/F limit değerleri (National Academy of science, 2003)

Ülke	Açıklama	Limit Değer (pg TEQ/g yağ)
Avusturya	Süt ve süt ürünleri	3
Fransa	Süt ve süt ürünleri	5
Almanya	Süt ve süt ürünleri	5
Lüksemburg	Süt ve süt ürünleri	3
Hollanda	Süt ve süt ürünleri	6
İspanya	Süt ve süt ürünleri	5

Ülkemizde süt ve süt ürünleri için TKG (2008)’de limit değer olarak 3 pg WHO-TEQ/g yağ belirlenmiştir. Çalışmada elde edilen üst limit, alt limit ve ortalama

değerler limit değerlerle karşılaştırıldığında sadece Dilovasından alınan örneklerin EC maksimum ve eylem limitleriyle, Avusturya ve ulusal limitleri aştığı görülmektedir. Bununla birlikte Orhaniye'den alınan örneklerde ise EC tarafından belirlenen eylem sınırını aşmaktadır. Diğer süt örneklerindeki PCDD/F seviyeleri ise her iki limitten daha düşüktür (Şekil 5.5). FHO tarafından önerilen şablona göre Dilovasında olası PCDD/F kaynaklarının araştırılması ve salınımların kontrol edilmesi gerekmektedir veya ineklerin açık alanlardaki otlaklarda beslenmesi yerine daha hijyenik koşullarda hazırlanan, samanlarla beslenmesi sağlanmalıdır. Bununla birlikte, buradaki PCDD/F kirliliğinin sürekli olarak kontrolü gerekmektedir. Orhaniye, Alikahya, Maşukiye ve Değirmendere'den alınan süt örneklerinin PCDD/F içeriği ise FHO tarafından belirlenen hedef değeri aştığı görülmektedir. Ülkemizde PCDD/F'lerle ilgili olarak yapılan çalışmalar çok kısıtlı olduğundan dolayı gıdalardaki PCDD/F'lere yönelik olarak hedef eylem değerleri belirlenmemiştir. Uzun vadede kirliliğin kontrol altına alınması amacıyla, kısa zamanda ülkemiz için de bir hedef değeri belirlenmeli, daha fazla örnekleme sayılarıyla geçmiş birikimler tam olarak ortaya konmalı ve buna yönelik olarak kaynakta kontrol, salınının azaltılması, yeni teknolojilerin kullanılması vb. yaptırımların acilen başlatılması gerekmektedir.



Şekil 5.5: Yerel süt örneklerinde PCDD/F konsantrasyonları

Çalışmada yerel süt örneklerine ilişkin olarak elde edilen ortalama veriler son yıllarda yapılan bazı çalışmalarda elde edilen verilerle karşılaştırılabilir. Bu

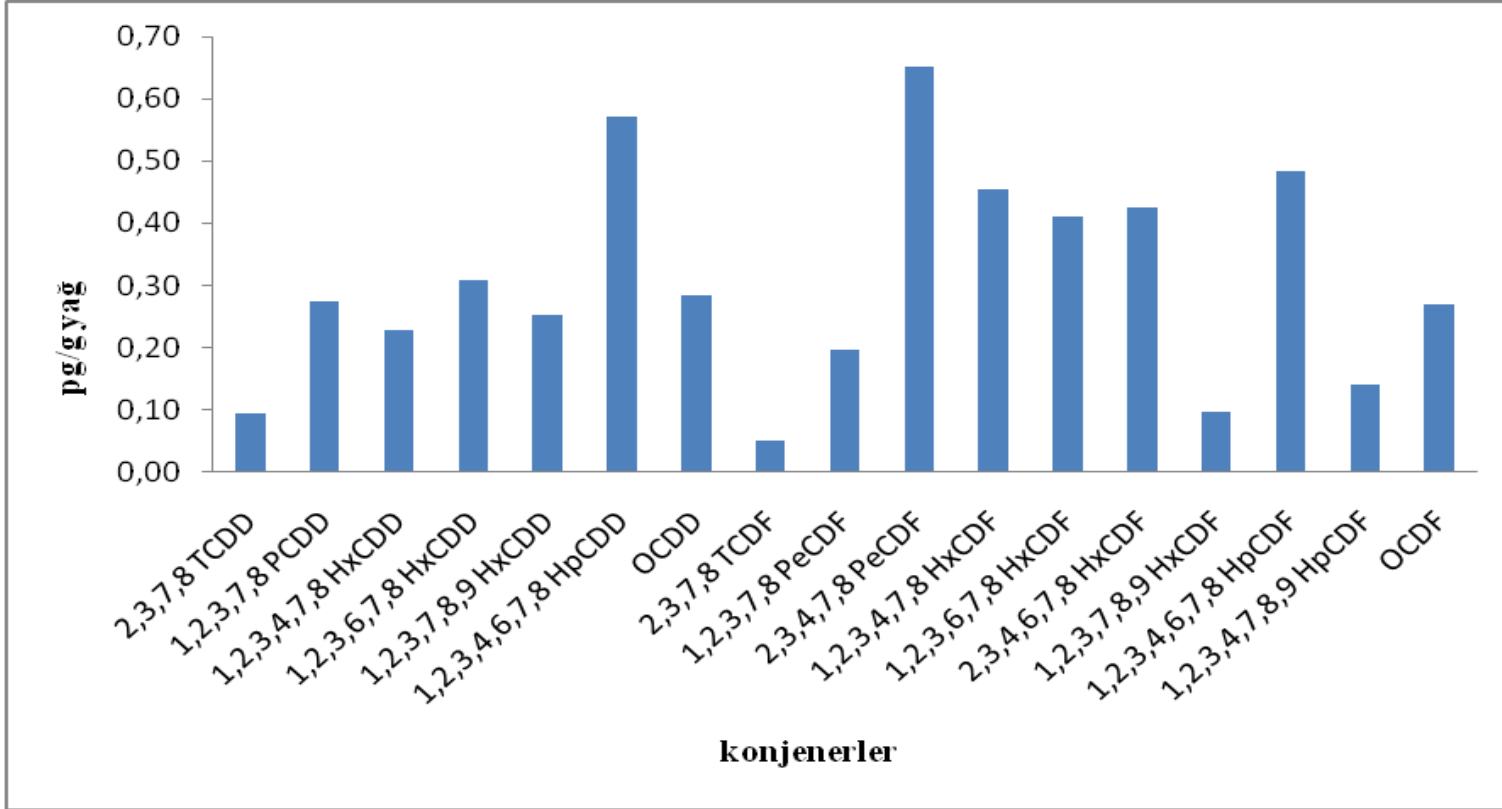
çalışmada elde edilen ortalama PCDD/F içeriğine benzer şekilde Lorber ve diğ. (1998), tarafından Amerika'da 51 adet yerel süt örneğinde yapılan çalışmada da ortalama olarak 0,82 g I-TEQ/g yağ olarak bulunmuştur. De-Mul ve diğ. (2008) tarafından yerel süt ve süt ürünleri için Hollanda'da yapılan çalışmada ise en yüksek PCDD/F içeriği tereyağında elde edilirken (1,5 pg WHO-TEQ/g yağ), endüyük PCDD/F içeriği sütte elde edilmiştir (0,01 WHO-TEQ/g yağ). Andre ve diğ. (2004) tarafından Fransa'da yerel süt örneklerinde yapılan çalışmalarda ise PCDD/F seviyeleri 0,27-0,97 WHO-TEQ/g yağ aralığında değişmektedir. Son yıllarda yapılan çalışmalara bakıldığında özellikle Dilovası olmak üzere bu çalışmada elde edilen veriler daha yüksektir ve kirliliğin boyutlarını açıkça ortaya koymaktadır. Schmid ve diğ. (2003) yaptıkları çalışmada 1984-2001 yılları arasında nokta kaynaklara yakın yerlerden alınan inek sütlerindeki PCDD/F seviyelerindeki değişimi incelemiştir. Çalışmada elde edilen sonuçlara göre PCDD/F seviyesi ortalama 8,5 I-TEQ/g yağ'dan 0,63 I-TEQ/g yağ'a düşmüştür. PCDD/F emisyonlarına neden olan kaynakların bazılarının hala işletmede olmasına rağmen birikimin azalması, PCDD/F salınımlarının kaynaktan kontrollerinin arttırılmasına bağlanmıştır. Bu çalışmada elde edilen yüksek değerler PCDD/F envanterinin oluşturulması ve emisyon kontrollerinin birikimi azaltma yönünde yapılması gerekliliğini bir kez daha ortaya koymuştur.

Ticari süt örneklerinde elde edilen analiz sonuçları ve ortalama konjener dağılımı ise sırasıyla Tablo 5.13 ve Şekil 5.6'da verilmiştir. Bunlara karşılık gelen peynir ve yoğurt konsantrasyonları ise Tablo 5.14'de sunulmuştur. Yerel ve ticari süt örneklerindeki PCDD/F konsantrasyonları karşılaştırılırsa, yerel süt örneklerinde, başta Dilovası olmak üzere bazı bölgelerde yüksek değerler gözlenirse de, ortalama bakımından yerel (0,91 pg TEQ/g yağ) ve ticari (0,90 pg TEQ/g yağ) süt örneklerindeki PCDD/F düzeylerinin birbirine yakın olduğu görülebilir. Bu bakımdan Tablo 5.11'de verilen şablona göre sadece yerel değil ticari süt ürünlerinde de 0,90 pg TEQ/g yağ'ın üzerine PCDD/F değerleri gözlenebildiği ve bu bakımdan geniş çaplı bir araştırmanın yapılması gerekliliği ortadadır.

	Ticari Konsantrasyon pg/g yağ					Ticari Ürün		Ticari Konsantrasyon pg/g süt					Geo. Ortalama	Standart sapma
	T1+	T2+	T3+	T4x	T5x			T1+	T2+	T3+	T4x	T5x		
Konjener						Geo. Ortalama	Standart sapma						Geo. Ortalama	Standart sapma
2,3,7,8 TCDD	0,08	0,08	0,08	0,12	0,10	0,09	0,02	0,003	0,003333	0,003	0,003	0,003	0,003	0,0002
1,2,3,7,8 PCDD	0,03	0,43	0,42	0,58	0,44	0,28	0,21	0,001	0,017155	0,017	0,02	0,01	0,010	0,01
1,2,3,4,7,8 HxCDD	0,06	0,33	0,28	0,32	0,33	0,23	0,11	0,003	0,013072	0,011	0,01	0,01	0,008	0,004
1,2,3,6,7,8 HxCDD	0,23	0,33	0,33	0,39	0,27	0,31	0,06	0,010	0,013333	0,013	0,01	0,01	0,011	0,002
1,2,3,7,8,9 HxCDD	0,06	0,63	0,25	0,39	0,27	0,25	0,21	0,003	0,02502	0,010	0,01	0,01	0,009	0,008
1,2,3,4,6,7,8 HpCDD	0,73	0,61	0,61	0,51	0,44	0,57	0,11	0,030	0,024474	0,024	0,01	0,01	0,02	0,01
OCDD	0,16	0,16	0,16	0,68	0,70	0,29	0,29	0,007	0,006373	0,006	0,02	0,02	0,01	0,01
2,3,7,8 TCDF	0,02	0,07	0,02	0,08	0,11	0,05	0,04	0,001	0,0029	0,001	0,002	0,003	0,002	0,001
1,2,3,7,8 PeCDF	0,14	0,29	0,19	0,15	0,25	0,20	0,06	0,006	0,011575	0,0076	0,004	0,01	0,007	0,003
2,3,4,7,8 PeCDF	0,62	0,72	0,65	0,88	0,46	0,65	0,15	0,025	0,028881	0,0261	0,02	0,01	0,023	0,01
1,2,3,4,7,8 HxCDF	0,41	0,48	0,20	0,59	0,85	0,45	0,24	0,017	0,019047	0,008	0,02	0,02	0,016	0,01
1,2,3,6,7,8 HxCDF	0,17	0,47	0,42	0,53	0,68	0,41	0,19	0,007	0,018667	0,0167	0,014	0,02	0,014	0,01
2,3,4,6,7,8 HxCDF	0,34	0,57	0,36	0,52	0,39	0,42	0,10	0,014	0,022793	0,0143	0,01	0,01	0,015	0,00
1,2,3,7,8,9 HxCDF	0,02	0,29	0,17	0,10	0,10	0,10	0,10	0,001	0,011746	0,007	0,003	0,003	0,003	0,004
1,2,3,4,6,7,8 HpCDF	0,21	0,67	0,16	0,50	2,42	0,48	0,93	0,008	0,026972	0,0063	0,01	0,07	0,017	0,03
1,2,3,4,7,8,9 HpCDF	0,03	0,31	0,31	0,10	0,17	0,14	0,13	0,001	0,012578	0,013	0,003	0,005	0,005	0,005
OCDF	0,29	0,29	0,29	0,15	0,38	0,27	0,08	0,012	0,011738	0,01	0,00	0,01	0,01	0,003
WHO ₀₅ -TEQ	0,45	1,07	0,92	1,28	1,02	0,90	0,31	0,02	0,04	0,04	0,03	0,03	0,03	0,009
ΣPCDD	1,37	0,50	0,50	2,99	2,55	1,21	1,15	0,056	0,02	0,02	0,08	0,07	0,04	0,03
ΣPCDF	2,24	0,45	0,45	3,59	5,82	1,57	2,27	0,092	0,01	0,01	0,10	0,17	0,05	0,07
PCDF/PCDD	1,64	0,90	0,90	1,20	2,28	1,30	0,58	1,641	0,85	0,85	1,20	2,28	1,27	0,61
+ : GC/MSNCI yöntemiyle analiz edilen örnekler.														
x: HRGC/HRMS yöntemiyle analiz edilen örnekler.														
İtalik ve koyu olarak belirtilen konjener konsantrasyonları, GC/MS NCI ve HRGC/HRMS yöntemiyle belirlenemediğinden dolayı cihaz tanımlama limitlerinin yarısı olarak kabul edilmiştir.														

Tablo 5.13: Ticari süt örneklerinin PCDD/F konsantrasyonları

Şekil 5.6: Ticari süt örneklerinin ortalama konjener dağılımları
(pg/g yağ)



Tablo 5.14: Ticari Peynir ve Yoğurt PCDD/F Konsantrasyonları

	T1+	T2+	T3+	T4x	T5x			T1+	T2+	T3+	T4x	T5x		
Konjener	Ticari Konsantrasyon (pg/g peynir)					Geo. Ortalama	Standart sapma	Ticari Konsantrasyon (pg/g yoğurt)					Geo. Ortalama	Standart sapma
2,3,7,8 TCDD	0.025	0.025	0.025	0.037	0.030	0.028	0.005	0.004	0.004	0.004	0.006	0.005	0.005	0.001
1,2,3,7,8 PCDD	0.010	0.129	0.127	0.174	0.133	0.030	0.080	0.002	0.021	0.021	0.029	0.022	0.005	0.013
1,2,3,4,7,8 HxCDD	0.019	0.098	0.085	0.096	0.098	0.036	0.043	0.003	0.016	0.014	0.016	0.016	0.006	0.007
1,2,3,6,7,8 HxCDD	0.070	0.100	0.100	0.118	0.082	0.037	0.047	0.012	0.017	0.017	0.020	0.014	0.006	0.008
1,2,3,7,8,9 HxCDD	0.019	0.188	0.076	0.118	0.080	0.036	0.046	0.003	0.031	0.013	0.020	0.013	0.006	0.008
1,2,3,4,6,7,8 HpCDD	0.219	0.184	0.184	0.152	0.133	0.07	0.090	0.037	0.031	0.031	0.025	0.022	0.011	0.015
OCDD	0.048	0.048	0.048	0.203	0.209	0.09	0.090	0.008	0.008	0.008	0.034	0.035	0.014	0.014
2,3,7,8 TCDF	0.007	0.022	0.007	0.023	0.033	0.012	0.012	0.001	0.004	0.001	0.004	0.005	0.002	0.002
1,2,3,7,8 PeCDF	0.043	0.087	0.057	0.044	0.075	0.017	0.031	0.007	0.014	0.009	0.007	0.013	0.003	0.005
2,3,4,7,8 PeCDF	0.185	0.217	0.196	0.264	0.137	0.038	0.110	0.031	0.036	0.033	0.044	0.023	0.006	0.019
1,2,3,4,7,8 HxCDF	0.122	0.143	0.059	0.178	0.256	0.045	0.110	0.020	0.024	0.010	0.030	0.043	0.008	0.018
1,2,3,6,7,8 HxCDF	0.050	0.140	0.125	0.158	0.205	0.028	0.090	0.008	0.023	0.021	0.026	0.034	0.005	0.015
2,3,4,6,7,8 HxCDF	0.101	0.171	0.107	0.155	0.118	0.033	0.070	0.017	0.028	0.018	0.026	0.020	0.006	0.011
1,2,3,7,8,9 HxCDF	0.005	0.088	0.052	0.030	0.030	0.010	0.014	0.001	0.015	0.009	0.005	0.005	0.002	0.002
1,2,3,4,6,7,8 HpCDF	0.062	0.202	0.047	0.150	0.726	0.043	0.310	0.010	0.034	0.008	0.025	0.121	0.007	0.051
1,2,3,4,7,8,9 HpCDF	0.009	0.094	0.094	0.030	0.052	0.017	0.019	0.002	0.016	0.016	0.005	0.009	0.003	0.003
OCDF	0.088	0.088	0.088	0.046	0.113	0.080	0.024	0.015	0.015	0.015	0.008	0.019	0.014	0.004
WHO ₀₅ -TEQ	0.134	0.321	0.277	0.383	0.306	0.269	0.092	0.022	0.054	0.046	0.064	0.051	0.021	0.026
ΣPCDD	0.410	0.149	0.149	0.898	0.765	0.362	0.346	0.068	0.025	0.025	0.150	0.127	0.060	0.058
ΣPCDF	0.672	0.135	0.135	1.077	1.745	0.470	0.682	0.112	0.022	0.022	0.179	0.291	0.078	0.114
PCDF/PCDD	0.492	0.271	0.271	0.360	0.685	0.389	0.175	0.082	0.045	0.045	0.060	0.114	0.065	0.029

+ : GC/MSNCI yöntemiyle analiz edilen örnekler.
 x: HRGC/HRMS yöntemiyle analiz edilen örnekler.

İtalik ve koyu olarak belirtilen konjener konsantrasyonları, GC/MS NCI ve HRGC/HRMS yöntemiyle belirlenemediğinden dolayı cihaz tanımlama limitlerinin yarısı olarak kabul edilmiştir.

Gerek ticari gerek yerel süt ve süt ürünlerinin tüketilmesi durumunda, Kocaeli’nde yaşayan insanların, diğer ülkelere göre daha fazla risk altında olduğu bir gerçektir. Ticari süt örnekleri Tablo 5.15’de verilen diğer ülkelerdeki ticari süt ve süt ürünleriyle karşılaştırıldığında, Tayvan ve Belçika dışında PCDD/F içeriğinin bir çok ülkeye göre yüksek olduğu görülmektedir.

Tablo 5.15: Değişik kaynaklarda inek sütlerinde belirlenen PCDD/F konsantrasyonları

Ülke	Ürün	Yıl	Grup	PCDD/F konsantrasyonu pg TEQ/g yağ	Kaynak
	İnek sütü	1984	Süt üretim fabrikasından alınan	1,9 I-TEQ	Schmid ve diğ., 2003
	Süt ve Süt ürünleri	2003-2005	Ticari	0,354 WHO-TEQ	Hamm ve diğ., 2005
	Yarım yağlı içimlik süt	1998	Ticari	0,65 WHO-TEQ	Durand ve diğ., 2000
Tayvan	Süt	2003	Ticari	1,34 WHO-TEQ	Hsu ve diğ., 2007
İtalya	Süt, süt ürünleri (dondurma ve tereyağı)	-	-	0,071 WHO-TEQ	Taioli ve diğ., 2005
İtalya	Diğer Sütler (manda, koyun, keçi)	-	-	0,02 WHO-TEQ	Taioli ve diğ., 2005
Almanya	Süt	1993	Çiftlik, mandıra, marketler	0,68 I-TEQ	Malisch, 2000
Almanya	Süt	1994	Çiftlik, mandıra, marketler	0,79 I-TEQ	Malisch, 2000
Almanya	Süt	1995	Çiftlik, mandıra, marketler	0,69 I-TEQ	Malisch, 2000
Almanya	Süt	1996	Çiftlik, mandıra, marketler	0,60 I-TEQ	Malisch, 2000
Almanya	Süt	1997	Çiftlik, mandıra, marketler	0,71 I-TEQ	Malisch, 2000
Finlandiya	Sıvı süt ürünleri (süt, ekşi süt, yoğurt)	1997-1998	Çiftlik, marketler	0,00093-0,0036 WHO TEQ	Kiviranta ve diğ., 2004
Belçika	Pastorize inek sütü	2001	Ticari	1,09 WHO TEQ	Focant e diğ., 2003
Fransa	Süt	2006	Ticari	0.33	Durand ve diğ., (2008)

İneklerin otlarla beslenmesi sonucunda süt üretimi gerçekleşmişse sütteki PCDD/F seviyeleri otlaklardaki atmosferik birikimi gösterir. Atmosferik PCDD/F kirliliğinin ineklere taşınması iki aşamada gerçekleşmektedir. İlk aşama havadaki partiküllere tutunan PCDD/F’lerin çimenlerde birikmesidir. İkinci aşamada çimenler aracılığıyla PCDD/F’lerin inekler tarafından alımı ve sütle dışarı atılmasıdır. Aynı zamanda topraktan da ineklere PCDD/F taşınmaktadır (Schmid ve diğ., 2003). Ancak bu alım belli koşullara bağlı olmakla birlikte genellikle belirsizdir. Daha önceki çalışmalarda İneklerin günde 8-20 gr toprak yuttuğu belirtilmiştir. Bu nedenle kirlenmede toprağın öneminin az olduğu ileri sürülmüştür (Alcock et al., 2002).

Welsch (1998) yaptığı çalışmada yıllık atmosferik transferin süte transferinin az olduğunu ileri sürmüştür. Transfer oranlarını 2,3,7,8-TCDD, 1,2,3,7,8-PCDD ve 2,3,4,7,8 PCDF için %3, diğerleri için % 0.1'den küçük olduğunu belirtmiştir. Shuller ve diğ. (1997)'de ise 2,3,7,8-TCDF ve 1,2,3,7,8 PCDF konjenerlerinin hızlı metabolize olmasından dolayı sütlerde daha düşük seviyelerde görüldüğüne dikkat çekilmiştir. Costera ve diğ. (2006)'da ise en yüksek transfer oranı 2,3,7,8 TCDD'de (% 38), daha sonra 1,2,3,7,8 PCDD ve 2,3,4,7,8 PCDF'de görülmüştür. Diğer konjenerlerin transfer oranı %10 civarındadır. En düşük transfer oranları 1,2,3,7,8 PCDF, TCDF ve 1,2,3,7,8,9 HxCDF'de görülmüştür. Benzer sonuçlar başka çalışmalarda da elde edilmiştir (Malisch, 2000; Döbren ve diğ., 2002).

Bu çalışmada yerel ve ticari sütlerde elde edilen ortalama konjener profiline bakıldığında yukarıda ifade edilen konjener oranlarını destekleyen bir dağılım elde edilmiştir. Buna göre yerel ve ticari süt örneklerinde en baskın konjener 2,3,4,7,8 PCDF iken, bir çok çalışmada transfer oranı en düşük olarak hesaplanan 2,3,7,8 TCDF ve 1,2,3,7,8,9 HxCDF'nin toplam PCDD/F konsantrasyonlarına katkısı tüm konjenerlerden daha düşük bulunmuştur. Literatürdeki birçok çalışmada benzer konjener dağılımları bulunmuştur (Baldassari ve diğ., 2009; Hirako, 2008; Loutfy ve diğ., 2007; Fernandes ve diğ., 2004; Alcock ve diğ., 2002; Malisch, 2000).

Daha önceki çalışmalarda dioksinlerin inek tarafından alımından sonra, ilk bir haftada sütteki konsantrasyonlarının azaldığı belirtilmiştir (Hirako, 2008). Bu çalışmada da süt örnekleri, ineklerin dışarıda otlamaya başlamasından yaklaşık 40 gün sonra alınmıştır. Bu nedenle süt örnekleri daha çok PCDF içermektedirler.

5.1.3. İnek etlerinde PCDD/F düzeyleri

İnek etlerinde PCDD/F'lerin birikimi, dağılımı, konsantrasyonları vb. ilgili olarak sütlerdeki kadar çok çalışma yapılmamıştır. Bazı çalışmalarda etlerdeki PCDD/F konsantrasyonlarının sütlerden daha fazla olduğu ileri sürülmüştür (Malisch, 2000). Bununla birlikte insanların PCDD/F'lere maruziyetinde etlerin ve sütlerin katkısı benzer oranlarda bulunmuştur (McLachlan, 1993). PCDD/F'ler daha çok yağlı

dokularda biriktiğinden dolayı çalışmada alınan et örnekleri yağlı kısımlardan seçilmiştir.

Kocaeli bölgesinden alınan yerel et örneklerinin analizi sonuçları Tablo 5.16 (pg/g yağ olarak) ve Tablo 5.17’de (pg/g et olarak); ortalama konjener dağılımı ise Şekil 5.7’de verilmiştir. Yerel et örneklerinin PCDD/F konsantrasyonları 0,18-1,791 pg TEQ/g yağ aralığında olup, ortalama olarak 0,46 pg TEQ/g yağ bulunmuştur. Yerel et örneklerinde en yüksek değerler 1 pg TEQ/g yağ’dan büyük olarak kentin güney bölümündeki Yuvacık ve Karamürsel’den alınan üç et örneğinde gözlenmiştir. Ek olarak yine kentin güneyinde ve güneydoğusunda bulunan Maşukiye, Derbent ve Değirmendere’de de et örneklerindeki PCDD/F konsantrasyonu 0,5 pg TEQ/g yağ civarında bulunmuştur. Dilovası’ndan alınan süt ve yumurta örneklerinde oldukça yüksek PCDD/F içeriği belirlenmiştir. Ancak Dilovası’nda yerel et tüketimi olmadığından ve yerel et örnekleri bulunamadığından dolayı bu bölgedeki etler için PCDD/F seviyeleri karşılaştırılamamıştır. Yerel et örneklerindeki konsantrasyonların genel olarak sütlerdeki konsantrasyonlardan daha düşük olduğu görülmektedir. Etlerde PCDD/F’lerin kararlı hale gelmesi 100-200 gün kadar sürmektedir (Fries, 1995). Bu nedenle etlerdeki PCDD/F seviyeleri sütlere göre daha düşük olabilir.

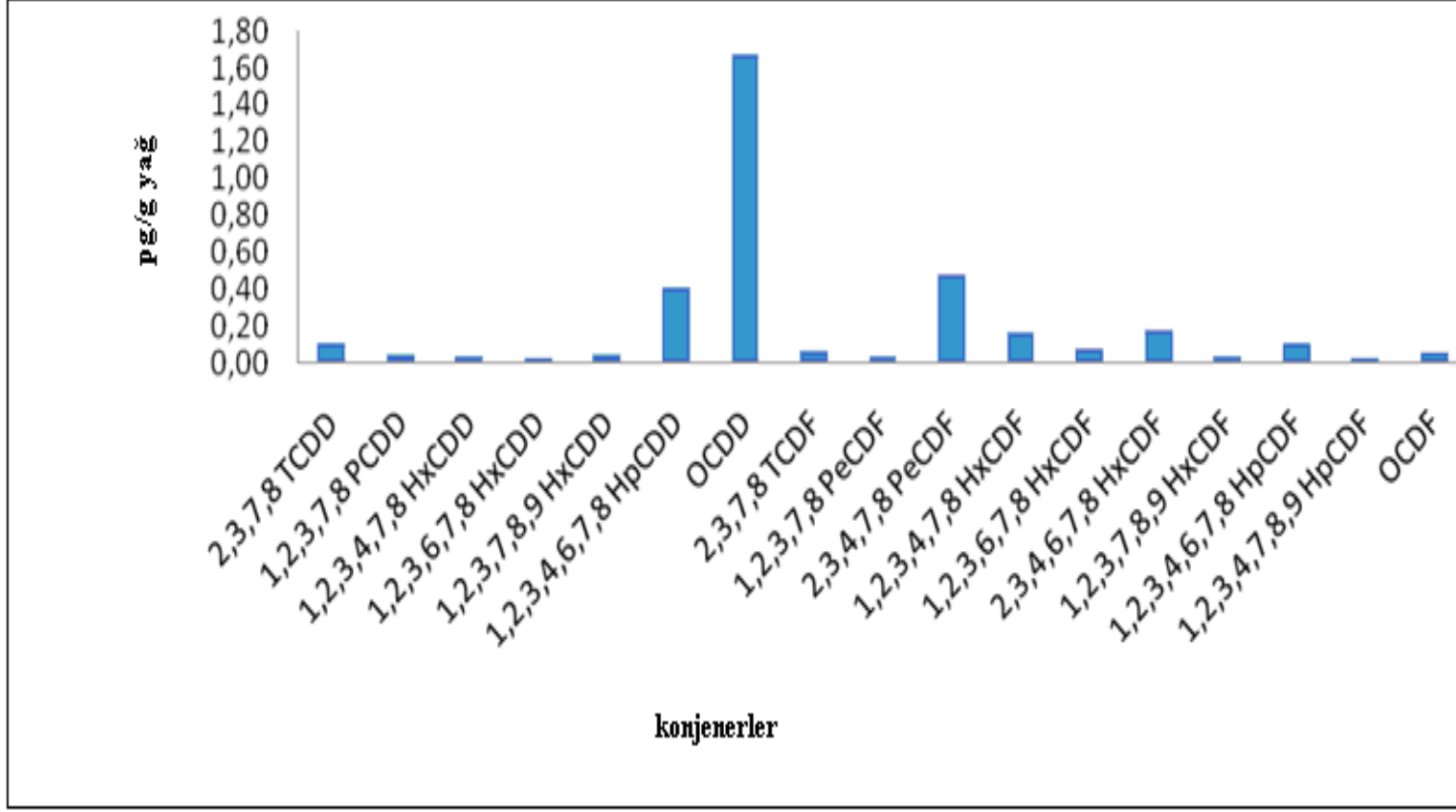
	Yerel Konsantrasyon pg/g yağ													
Nokta	2+	4+	5+	9+	11+	12+	12x	13+	14+	14x	16+	17+	Geo. Ortalama	Standart sapma
Konjener														
2,3,7,8 TCDD	0,118	0,123	0,079	0,079	0,118	0,063	0,039	0,113	0,118	0,282	0,119	0,123	0,103	0,060
1,2,3,7,8 PCDD	0,018	0,019	0,012	0,012	0,018	0,010	0,189	0,017	0,442	0,599	0,018	0,610	0,045	0,242
1,2,3,4,7,8 HxCDD	0,013	0,014	0,009	0,009	0,013	0,007	0,097	0,013	0,256	0,200	0,013	0,570	0,031	0,170
1,2,3,6,7,8 HxCDD	0,009	0,010	0,006	0,006	0,009	0,005	0,134	0,009	0,187	0,323	0,010	0,457	0,025	0,152
1,2,3,7,8,9 HxCDD	0,028	0,029	0,018	0,018	0,028	0,015	0,122	0,026	0,028	0,103	0,028	1,269	0,043	0,356
1,2,3,4,6,7,8 HpCDD	0,483	0,624	0,036	0,814	1,117	0,029	0,321	0,887	1,977	0,189	0,631	0,950	0,403	0,544
OCDD	1,855	3,867	0,989	5,562	6,984	0,790	0,108	5,866	7,559	0,024	3,508	5,639	1,677	2,748
2,3,7,8 TCDF	0,021	0,022	0,014	0,014	0,021	0,749	0,042	1,247	0,021	0,118	1,628	0,022	0,066	0,565
1,2,3,7,8 PeCDF	0,067	0,007	0,004	0,074	0,007	0,079	0,042	0,006	0,169	0,072	0,086	0,157	0,035	0,056
2,3,4,7,8 PeCDF	0,210	0,170	0,182	0,369	0,335	0,632	0,647	0,415	1,032	2,250	0,306	1,227	0,471	0,606
1,2,3,4,7,8 HxCDF	0,213	0,154	0,191	0,239	0,007	0,370	0,313	0,006	0,598	0,531	0,178	0,546	0,157	0,199
1,2,3,6,7,8 HxCDF	0,075	0,058	0,055	0,076	0,004	0,109	0,251	0,003	0,286	0,491	0,077	0,278	0,072	0,148
2,3,4,6,7,8 HxCDF	0,136	0,046	0,066	0,133	0,177	0,235	0,185	0,201	0,372	0,402	0,138	0,474	0,175	0,135
1,2,3,7,8,9 HxCDF	0,013	0,014	0,009	0,009	0,013	0,007	0,100	0,013	0,077	0,100	0,013	0,436	0,026	0,122
1,2,3,4,6,7,8 HpCDF	0,143	0,007	0,004	0,081	0,145	0,121	0,310	0,193	0,323	0,327	0,116	0,425	0,106	0,135
1,2,3,4,7,8,9 HpCDF	0,013	0,014	0,009	0,009	0,013	0,007	0,100	0,013	0,083	0,100	0,013	0,159	0,024	0,052
OCDF	0,026	0,027	0,017	0,017	0,026	0,014	0,100	0,025	0,203	0,222	0,026	1,080	0,050	0,303
WHO ₀₅ -TEQ ^a	0,258	0,235	0,183	0,265	0,278	0,415	0,556	0,419	1,083	1,791	0,448	1,528	0,466	0,543
WHO ₀₅ -TEQ ^b	0,40	0,38	0,28	0,36	0,42	0,49	0,58	0,56	1,21	1,81	0,59	1,65	0,728	0,526
WHO ₀₅ -TEQ ^c	0,11	0,08	0,09	0,17	0,13	0,34	0,53	0,28	0,96	1,77	0,31	1,40	0,515	0,563
PCDF/PCDD	0,363	0,111	0,551	0,157	0,090	2,532	2,068	0,306	0,299	2,682	0,597	0,499	0,471	0,972
+ : GC/MSNCI yöntemiyle analiz edilen örnekler. x: HRGC/HRMS yöntemiyle analiz edilen örnekler.														
Örnekleme Noktaları:				11- Bayraktar 12- Maşukiye 13- Derbent 14- Yuvacık 16- Değirmendere							17- Karamürsel			
2- Orhaniye 4- İzmit Merkez 5- Alikahya 9- Uzunçiftlik														
İtalik ve koyu olarak belirtilen konjener konsantrasyonları, GC/MS NCI ve HRGC/HRMS yöntemiyle belirlenemediğinden dolayı cihaz tanımlama limitlerinin yarısı olarak kabul edilmiştir.														
a: Orta değer (belirlenemeyen konjenerler tanımlama limitlerinin yarısı kabul edilerek hesaplanan TEQ değeri) b: Üst değer (belirlenemeyen konjenerler tanımlama limitlerine eşit kabul edilerek hesaplanan TEQ değeri) c: Alt değer (belirlenemeyen konjenerler 0 kabul edilerek hesaplanan TEQ değeri)														

Tablo 5.16: Yerel Et Örneklerindeki PCDD/F Konsantrasyonları (pg/g yağ)

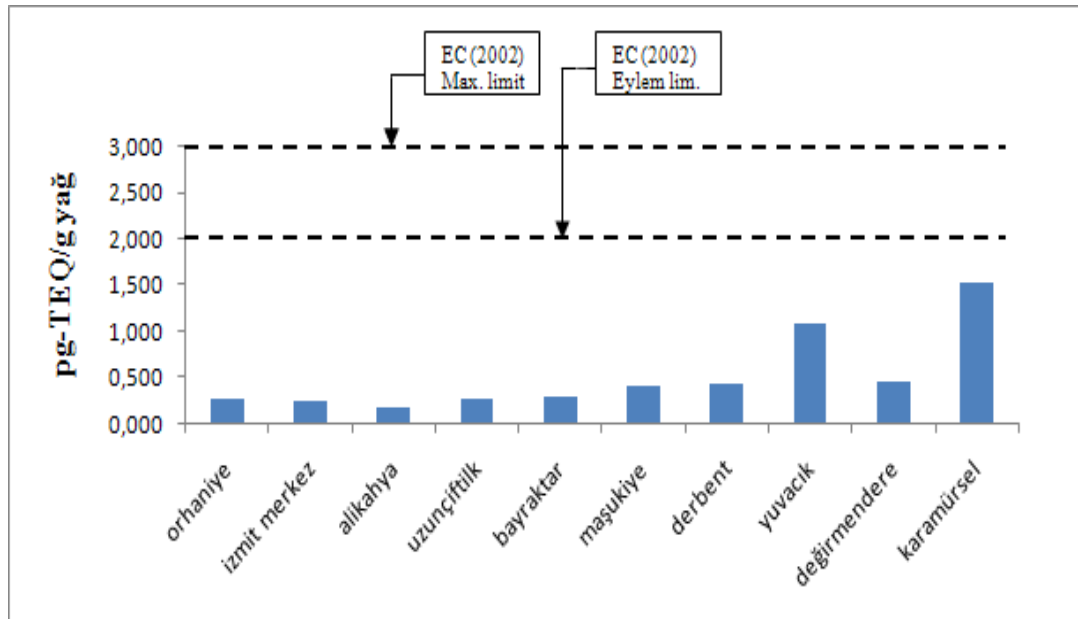
Tablo 5.17: Yerel Et Örneklerindeki PCDD/F Konsantrasyonları (pg/g et)

					Yerel Konsantrasyon pg/g et										
Nokta	2+	4+	5+	9+	11+	12+	12x	13+	14+	14x	16+	17+	Geo. Ortalama	Standart sapma	
Konjener															
2,3,7,8 TCDD	0,035	0,037	0,024	0,024	0,035	0,019	0,015	0,034	0,035	0,109	0,036	0,037	0,032	0,024	
1,2,3,7,8 PCDD	0,005	0,006	0,004	0,004	0,005	0,003	0,073	0,005	0,133	0,232	0,005	0,183	0,014	0,082	
1,2,3,4,7,8 HxCDD	0,004	0,004	0,003	0,003	0,004	0,002	0,038	0,004	0,077	0,077	0,004	0,171	0,010	0,052	
1,2,3,6,7,8 HxCDD	0,003	0,003	0,002	0,002	0,003	0,002	0,052	0,003	0,056	0,125	0,003	0,137	0,008	0,050	
1,2,3,7,8,9 HxCDD	0,008	0,009	0,006	0,006	0,008	0,004	0,047	0,008	0,008	0,040	0,008	0,381	0,013	0,107	
1,2,3,4,6,7,8 HpCDD	0,145	0,187	0,011	0,244	0,335	0,009	0,125	0,266	0,593	0,073	0,189	0,285	0,126	0,161	
OCDD	0,556	1,160	0,297	1,669	2,095	0,237	0,042	1,760	2,268	0,009	1,052	1,692	0,525	0,823	
2,3,7,8 TCDF	0,006	0,007	0,004	0,004	0,006	0,225	0,016	0,374	0,006	0,046	0,488	0,007	0,021	0,169	
1,2,3,7,8 PeCDF	0,020	0,002	0,001	0,022	0,002	0,024	0,016	0,002	0,051	0,028	0,026	0,047	0,011	0,017	
2,3,4,7,8 PeCDF	0,063	0,051	0,055	0,111	0,101	0,190	0,251	0,124	0,310	0,871	0,092	0,368	0,147	0,231	
1,2,3,4,7,8 HxCDF	0,064	0,046	0,057	0,072	0,002	0,111	0,121	0,002	0,179	0,205	0,053	0,164	0,049	0,067	
1,2,3,6,7,8 HxCDF	0,023	0,017	0,016	0,023	0,001	0,033	0,097	0,001	0,086	0,190	0,023	0,083	0,022	0,055	
2,3,4,6,7,8 HxCDF	0,041	0,014	0,020	0,040	0,053	0,070	0,072	0,060	0,112	0,156	0,041	0,142	0,055	0,046	
1,2,3,7,8,9 HxCDF	0,004	0,004	0,003	0,003	0,004	0,002	0,039	0,004	0,023	0,039	0,004	0,131	0,008	0,037	
1,2,3,4,6,7,8 HpCDF	0,043	0,002	0,001	0,024	0,043	0,036	0,120	0,058	0,097	0,127	0,035	0,128	0,033	0,047	
1,2,3,4,7,8,9 HpCDF	0,004	0,004	0,003	0,003	0,004	0,002	0,039	0,004	0,025	0,039	0,004	0,048	0,007	0,018	
OCDF	0,008	0,008	0,005	0,005	0,008	0,004	0,039	0,007	0,061	0,086	0,008	0,324	0,016	0,091	
WHO ₀₅ -TEQ	0,077	0,070	0,055	0,079	0,083	0,125	0,216	0,126	0,325	0,693	0,135	0,458	0,146	0,196	
ΣPCDD	0,757	1,405	0,345	1,950	2,486	0,275	0,392	2,079	3,170	0,666	1,298	2,886	1,100	1,026	
ΣPCDF	0,275	0,156	0,165	0,306	0,224	0,697	0,811	0,637	0,949	1,785	0,775	1,441	0,513	0,518	
PCDF/PCDD	0,363	0,111	0,480	0,157	0,090	2,532	2,068	0,306	0,299	2,682	0,597	0,499	0,466	0,974	
+ : GC/MSNCI yöntemiyle analiz edilen örnekler. x: HRGC/HRMS yöntemiyle analiz edilen örnekler.															
Örnekleme Noktaları:				11- Bayraktar 12- Maşukiye 13- Derbent 14- Yuvacık 16- Değirmendere							17- Karamürsel				
2- Orhaniye 4- İzmit Merkez 5- Alikahya 9- Uzunçiftlik															
İtalik ve koyu olarak belirtilen konjener konsantrasyonları, GC/MS NCI ve HRGC/HRMS yöntemiyle belirlenemediğinden dolayı cihaz tanımlama limitlerinin yarısı olarak kabul edilmiştir.															

Şekil 5.7: Yerele örneklerinin ortalama konjener dağılımları (pg/g yağ)



EC 2375/2001 nolu direktifinde etlerde bulunabilecek maksimum PCDD/F seviyesi 3 pg WHO-TEQ/g yağ ile sınırlandırılmıştır. Eylem sınırı ise EC 201/2002 nolu direktifte 2 pg WHO-TEQ/g yağ olarak belirlenmiştir. TGK (2008)'de ise etler için de 2 pg WHO-TEQ/g yağ olarak belirlenmiştir. Şekil 5.8'de görüldüğü gibi her durumda (alt limit, üst limit, ortalama değer) tüm yerel et örneklerinin PCDD/F içeriği EC limitlerinin ve ulusal limitlerin altındadır. Ancak Yuvacık ve Karamürsel'den alınan örneklerdeki konsantrasyonlar eylem sınırına yakındır. Dolayısıyla bu bölgelerde özellikle etlerde PCDD/F kirliliğinin izlenmesi gerekir. Kocaeli'nin güney kesiminde hayvansal gıdaların genelinde PCDD/F seviyesi yüksek bulunmakla beraber, Karamürseldeki tüm hayvansal örneklerin nispeten sanayiden uzak bir köyden alınması nedeniyle bu bölgeden alınan et dışındaki hayvansal gıdalarda PCDD/F seviyeleri genellikle düşük bulunmuştur. Dolayısıyla bu bölgedeki et örneğinde PCDD/F seviyelerinin yüksek olması yemlerden bir bulaşma olabileceği olasılığını güçlendirmektedir.



Şekil 5.8: Yerel et örneklerinde PCDD/F konsantrasyonları

Literatürde son zamanlarda yapılan çalışmalara bakıldığında etlerde daha yüksek konsantrasyonlar belirlenmiştir. İtalya Brescia'da 4 farklı çiftlikte yerel olarak yetiştirilen ineklerin yağlı kısımlarından alınan et örneklerinde PCDD/F düzeyleri 2.2-8.1 pg WHO-TEQ/g yağ olarak bulunmuştur (Baldassari ve diğ., 2009). De-Mul ve diğ. (2008) tarafından yapılan çalışmada ise, yerel olarak toplanan sığır etlerinde

ortalama PCDD/F konsantrasyonu 2,5 WHO-TEQ/g yağ olarak bulunmuştur. İspanya'dan alınan et ve kemik örneklerinde ise ortalama 2,82 WHO-TEQ/g yağ PCDD/F seviyeleri belirlenmiştir (Eljarrat ve diğ., 2002). Bu çalışmalarla karşılaştırıldığında, Kocaeli'ndeki yerel et örneklerinin PCDD/F içerikleri yaklaşık yarı yarıya daha azdır. Bununla birlikte Tablo 5.18'de verilen çalışmalarda elde edilen sonuçlarla karşılaştırıldığında, bu çalışmadan elde edilen verilerin diğer ülkelerdeki bulgularla benzer veya daha yüksek olduğu görülmektedir.

Tablo 5.18: Et ve Et Ürünlerinde PCDD/F Konsantrasyonları

Ülke	Ürün	Yıl	Grup	PCDD/F konsantrasyonu pg TEQ/g yağ	Kaynak
Almanya	Karışık et ürünleri	1993-1996	Yerel	0,61 I-TEQ	(Malisch 2001)
Almanya/ Bavaria	Sığır	1997-1998	Yerel	0,71 I-TEQ	Mayer (2001)
İtalya	Büyük baş hayvan	1999-2001	Yerel-ticari	0,160 WHO TEQ	Taioli ve diğ., 2005
Finlandiya	Et ürünleri	-	Ticari	0,0082-0,026 I-TEQ	Kiviranta ve diğ., 2004
İspanya/ Tarragona	Et	2002	Yerel	0,58 I-TEQ 0,60 WHO TEQ	Bocio ve Domingo, 2005
Yunanistan	Sığır	2002	Yerel-ticari	0,55 WHO TEQ	Papadopoulos ve diğ., 2004
Yunanistan	Kuzu	2002	Yerel-ticari	0,46 WHO TEQ	Papadopoulos ve diğ., 2004
Yunanistan	Dana eti	2002	Yerel-ticari	0,39 WHO TEQ	Papadopoulos ve diğ., 2004
Yunanistan	Büyükbaş hayvan	2002	Yerel-ticari	0,3 WHO TEQ	Papadopoulos ve diğ., 2004
İsveç	Sığır	2003	Ticari	0,41 WHO TEQ	Bergkvist ve diğ., 2008
Tayvan	Sığır	2003	Ticari	0,96 WHO TEQ	Hsu ve diğ., 2007
İspanya /Tarragona Yakma tesisi yakınları	Et	2006	Ticari	0,03 WHO TEQ	Marti-Cid ve diğ., 2007
Mısır	Sığır		Ticari	0,6 WHO TEQ	Loutfy ve diğ., 2007
Tayvan	Sığır	2007	Ticari	0,55 WHO TEQ	Wang ve diğ., 2009

Ticari olarak elde edilen etlerde yapılan analizlerin sonuçları Tablo 5.19'da, ortalama konjener dağılımı ise Şekil 5.9'da verilmiştir. Ticari et örneklerindeki PCDD/F değerlerinin tümü 1 pg TEQ/g yağ'dan büyük olarak ölçülmüş olup, ortalama bakımından ticari örneklerdeki PCDD/F düzeyi (1,24 pg TEQ/g yağ) yerel örneklerin (0,47 pg TEQ/g yağ) yaklaşık 2.5 katı bulunmuştur ancak EC limitlerini ve ulusal limitleri aşmamaktadır. Ticari örneklerdeki PCDD/F düzeylerinin büyük çoğunluğunun yemlerden kaynaklı olması beklenmektedir. Bu bakımdan yoğun

olarak tüketilen ticari etlerin ve yemlerin PCDD/F kirliliği bakımından izlenmesi yararlı olacaktır. Bununla birlikte diğer ülkelerle karşılaştırıldığında bu çalışmada ticari örneklerden elde edilen konsantrasyonların diğer ülkelerin yaklaşık iki katı olduğunu göstermektedir.

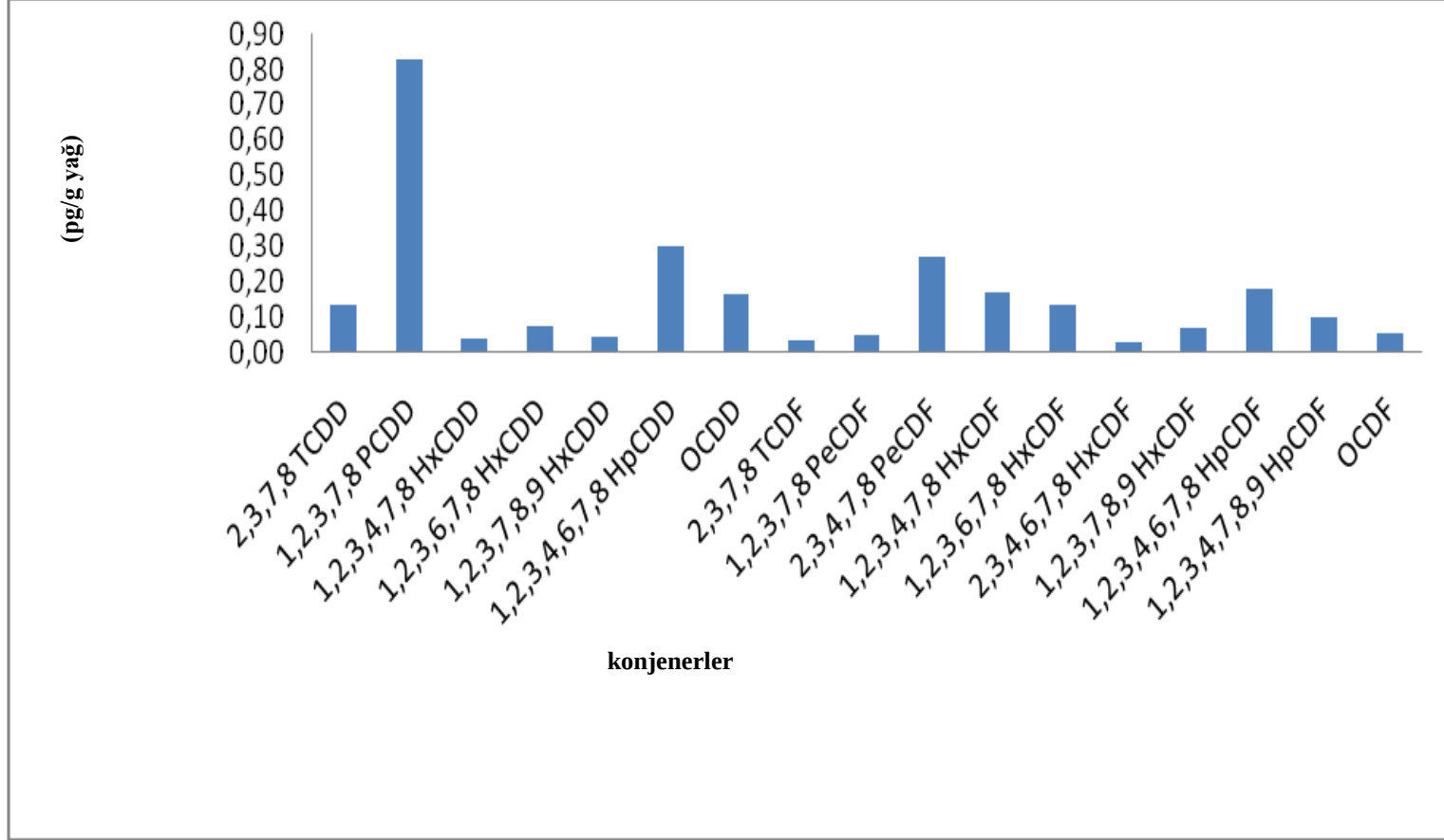
PCDD/F'lerin etlere transferinde sütlerde olduğu gibi başta hayvanın otlağı çimenler ve ikincil olarak toprak önemlidir. Dolayısıyla bu ortamlardaki kirlenme hayvanın biyolojik kısımlarını etkileyecek ve konjener profillerindeki dağılım da biyokonsantrasyon oranlarına bağlı olarak benzer olacaktır. Yerel et örneklerinin ortalama konjener dağılımlarına bakıldığında, en baskın konjenerin OCDD olduğu görülmektedir. Bir önceki bölümde de belirtildiği gibi düşük klorlu konjenerlerin süte transfer oranı daha yüksektir. Yüksek klorlu konjenerlerin ise daha düşüktür. Bu nedenle yüksek klorlu konjenerler diğer dokularda daha çok birikir. Benzer konjener profilleri başka çalışmalarda da elde edilmiştir (Baldassarri ve diğ., 2009; Richter ve McLachlan, 2001). Bununla birlikte bazı çalışmalarda etlerde OCDD konjenerinin baskın olması yanma kaynaklı atmosferik bir birikimin göstergesi olduğu ileri sürülmüştür (Loutfy ve diğ., 2007).

Ticari et örneklerinin konjener profiline bakıldığında en baskın konjenerlerin sırasıyla 1,2,3,7,8 PCDD, 1,2,3,4,6,7,8-H_pCDD ve OCDD olduğu görülmektedir. Buna göre ticari örneklerde yerel örneklere göre daha farklı bir konjener örneği ortaya çıkmıştır. Malisch (2000) çalışmasında, PCDD/F'lerle kirlenmiş "citrus pulp" olarak adlandırılan yemlerle beslenen ineklerden alınan et örneklerinin PCDD/F dağılımında en baskın konjenerlerin 1,2,3,7,8 PCDD ve 2,3,7,8 TCDD olduğunu gözlemlemiştir. Dolayısıyla bu çalışmadaki ticari et örneklerindeki PCDD/F kirlenmesinin yemlerden ileri gelebileceği düşünülmektedir. Dolayısıyla etlerde elde edilen bu bulgulara göre, PCDD/F kirliliğinin izlenmesi ve kontrol edilmesinde öncelikle yemler, daha sonra hayvanın kendisi göz önünde bulundurulmalıdır.

	Ticari Konsantrasyon pg/g yağ					Ticari Ürün		Ticari Konsantrasyon pg/g et					Geo. Ortalama	Standart sapma
	T1+	T2+	T3+	T4x	T5x			T1+	T2+	T3+	T4x	T5x		
Konjener						Geo. Ortalama	Standart sapma						Geo. Ortalama	Standart sapma
2,3,7,8 TCDD	0,13	0,13	0,13	0,10	0,18	0,13	0,03	0,04	0,038	0,04	0,03	0,059	0,039	0,0106
1,2,3,7,8 PCDD	1,02	0,82	0,90	1,03	0,51	0,83	0,21	0,31	0,246	0,27	0,32	0,16	0,253	0,0614
1,2,3,4,7,8 HxCDD	0,01	0,01	0,02	0,05	0,21	0,03	0,08	0,00	0,004	0,01	0,02	0,07	0,010	0,0268
1,2,3,6,7,8 HxCDD	0,01	0,07	0,07	0,09	0,44	0,07	0,17	0,00	0,021	0,02	0,03	0,14	0,022	0,0556
1,2,3,7,8,9 HxCDD	0,03	0,03	0,03	0,05	0,11	0,04	0,04	0,01	0,009	0,01	0,02	0,04	0,013	0,0118
1,2,3,4,6,7,8 HpCDD	0,17	0,28	0,57	0,30	0,28	0,30	0,15	0,05	0,083	0,17	0,09	0,09	0,091	0,0446
OCDD	0,06	0,06	0,06	0,65	0,84	0,16	0,38	0,02	0,018	0,02	0,20	0,27	0,050	0,1211
2,3,7,8 TCDF	0,02	0,02	0,02	0,03	0,06	0,03	0,01	0,01	0,007	0,01	0,01	0,018	0,009	0,0049
1,2,3,7,8 PeCDF	0,01	0,06	0,07	0,07	0,12	0,05	0,04	0,00	0,018	0,02	0,02	0,04	0,015	0,0126
2,3,4,7,8 PeCDF	0,27	0,20	0,09	0,18	1,59	0,27	0,63	0,08	0,060	0,03	0,05	0,51	0,082	0,2035
1,2,3,4,7,8 HxCDF	0,06	0,09	0,08	0,17	1,77	0,17	0,75	0,02	0,026	0,02	0,05	0,57	0,051	0,2403
1,2,3,6,7,8 HxCDF	0,04	0,08	0,18	0,10	0,77	0,13	0,30	0,01	0,023	0,05	0,03	0,25	0,040	0,0980
2,3,4,6,7,8 HxCDF	0,01	0,01	0,01	0,06	0,44	0,03	0,19	0,00	0,002	0,002	0,02	0,14	0,008	0,0598
1,2,3,7,8,9 HxCDF	0,07	0,13	0,07	0,10	0,02	0,07	0,04	0,02	0,040	0,02	0,03	0,007	0,021	0,0125
1,2,3,4,6,7,8 HpCDF	0,08	0,17	0,12	0,23	0,46	0,18	0,15	0,02	0,051	0,04	0,07	0,15	0,054	0,0489
1,2,3,4,7,8,9 HpCDF	0,14	0,14	0,14	0,10	0,03	0,10	0,05	0,04	0,042	0,04	0,03	0,009	0,029	0,0145
OCDF	0,03	0,03	0,03	0,12	0,12	0,05	0,05	0,01	0,008	0,01	0,04	0,04	0,015	0,0160
WHO ₀₅ -TEQ	1,25	1,06	1,11	1,26	1,56	1,24	0,20	0,38	0,32	0,33	0,39	0,50	0,377	0,0714
ΣPCDD	0,31	0,31	0,31	2,28	2,57	0,71	1,16	0,094	0,094	0,094	0,70	0,82	0,217	0,3676
ΣPCDF	0,12	0,12	0,12	1,16	5,37	0,40	2,28	0,035	0,035	0,035	0,36	1,72	0,122	0,7301
PCDF/PCDD	0,37	0,37	0,37	0,51	2,09	0,56	0,75	0,373	0,373	0,373	0,51	2,09	0,560	0,7546
+ : GC/MSNCI yöntemiyle analiz edilen örnekler. x: HRGC/HRMS yöntemiyle analiz edilen örnekler.														
İtalik ve koyu olarak belirtilen konjener konsantrasyonları, GC/MS NCI ve HRGC/HRMS yöntemiyle belirlenemediğinden dolayı cihaz tanımlama limitlerinin yarısı olarak kabul edilmiştir.														

Tablo 5.19: Ticari Et Örneklerindeki PCDD/F Konsantrasyonları

Şekil 5.9: Ticari et örneklerinin ortalama konjener dağılımları (pg/g yağ)



5.1.4. Tavuk etlerindeki PCDD/F düzeyleri

PCDD/F'ler tavuklara genellikle topraktan bulaşmaktadır. Tavuk etindeki kirlenme maruziyetin süresine bağlı olmakla birlikte, PCDD/F'ler tavuğun yağlarında genel olarak homojen bir şekilde dağılmaktadır (Abalos ve diğ., 2010). Bununla birlikte tavuk etinde PCDD/F'lerin yarılanma ömrü 25-60 gün arasında değişmektedir (Uwe, 2002). Tavuklarda PCDD/F'lerin adsorpsiyonu ineklere göre daha az olmakla beraber, daha çok karaciğerde birikim göstermektedir (Pirard ve De Pauw, 2005).

Bu çalışmada yerel tavuk eti örnekleri sınırlı sayıda alınabilmıştır. Bunun nedeni yerel tavuk yetiştiricilerinin, tavukları genellikle yumurtalarından faydalanmak için yetiştirmeleri ve dolayısıyla kesmek istememelerinden kaynaklanmaktadır. Bu nedenle az sayıda bölgeden tavuk eti alınabilmıştır. Dolayısıyla Kocaeli'nin geneli için tavuk etlerine yönelik olarak sağlıklı bir değerlendirme yapılamamış, örneklerin alınabildiği bölgelere dair spesifik değerlendirmeler yapılmıştır.

Kocaeli bölgesinden alınan yerel tavuk örneklerinin analizi sonuçları Tablo 5.20 (pg/g yağ olarak) ve Tablo 5.21'de (pg /g tavuk olarak)), ortalama konjener dağılımı ise Şekil 5.10'da verilmiştir. Tavuk örneklerinde ortalama PCDD/F düzeyleri 0.095-2.82 pg WHO-TEQ/g yağ aralığında değişmektedir. Tüm tavuk örneklerindeki ortalama PCDD/F içeriği ise 0.41 pg WHO-TEQ/g yağ olarak bulunmuştur. En yüksek konsantrasyonlar Uzunçiftlik'ten alınan iki örnekte ortalama PCDD/F düzeyleri 1.86 ile 2.82 pg TEQ/g yağ civarında bulunmuştur. En düşük konsantrasyonlar ise Maşukiye'de elde edilmiştir. PCDD/F seviyelerinin bölgesel dağılımı diğer hayvansal ürünlerdeki dağılımlardan çok farklı çıkmıştır. Bunun nedeni tavuklardan alınan et örneklerinin her bölge için tavuğun farklı kısımlarını içermesindendir (sakatat, göğüs eti, but vb.). Tavuk örnekleri alınırken, örneğin alınmasında yaşanan zorluklardan dolayı tavuktaki yarılanma ömrü vb. durumlar göz önünde bulundurulmamış ve tavuk etleri, aynı zamanlarda alınamamıştır. Dolayısıyla çalışmada elde edilen veriler kirlenme hakkında bir fikir verebilmesine rağmen, bu örneklerde PCDD/F kirliliğinin seviyesi örneğe bağlı olarak değişebilir.

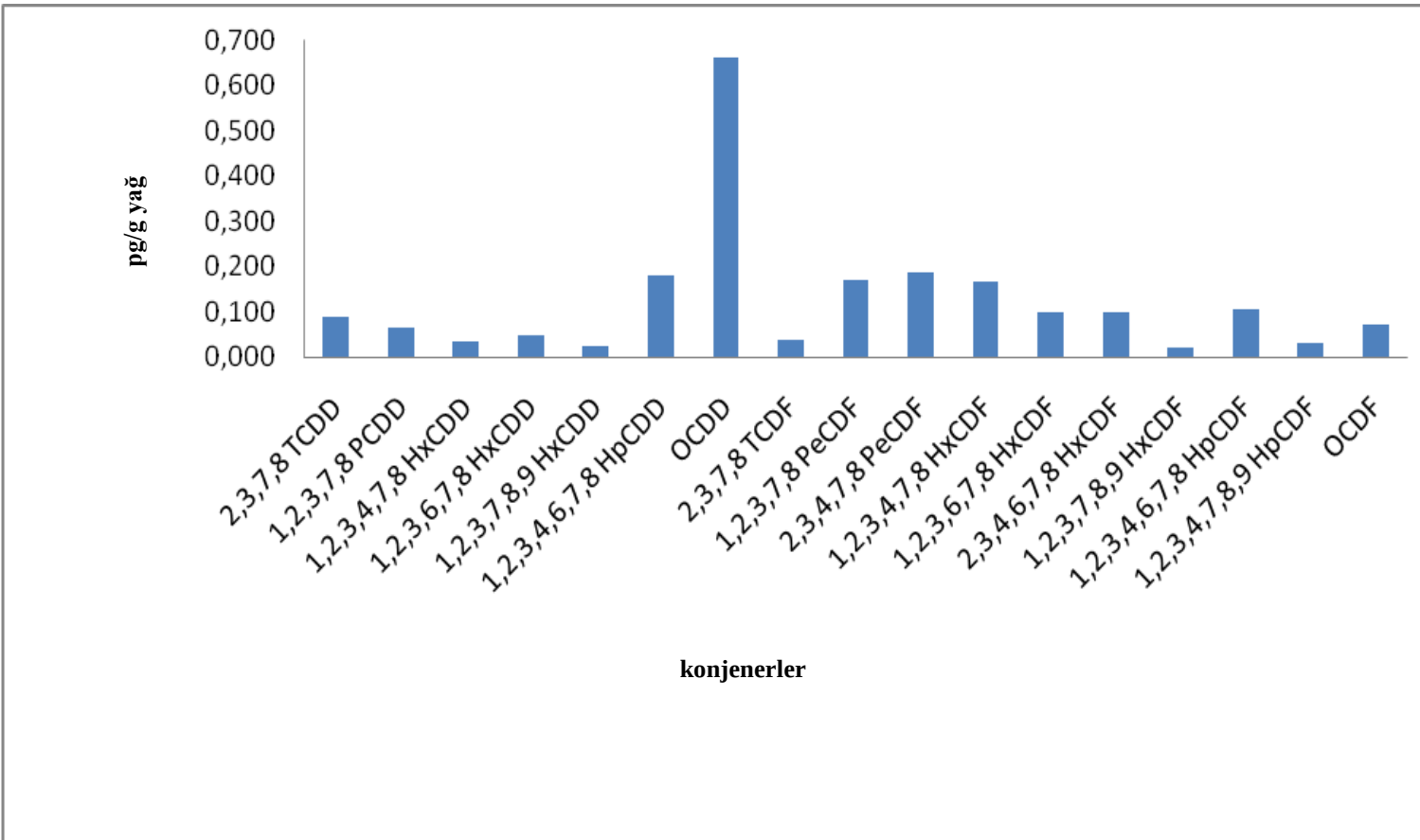
Tablo 5.20: Yerel Tavuk Eti Örneklerindeki PCDD/F Konsantrasyonları (pg/g yağ)

Nokta Konjener	Yerel konsantrasyon pg/g yağ					Geo. Ortalama	Standart sapma
	8+	9+	9x	11+	12+		
2,3,7,8 TCDD	0,04	0,09	0,29	0,07	0,075	0,089	0,10
1,2,3,7,8 PCDD	0,02	0,99	0,43	0,01	0,011	0,063	0,43
1,2,3,4,7,8 HxCDD	0,03	0,44	0,07	0,01	0,008	0,035	0,18
1,2,3,6,7,8 HxCDD	0,03	0,60	0,38	0,01	0,006	0,046	0,27
1,2,3,7,8,9 HxCDD	0,01	0,02	0,14	0,02	0,018	0,024	0,06
1,2,3,4,6,7,8 HpCDD	0,14	2,42	0,50	0,03	0,034	0,179	1,02
OCDD	1,26	5,61	0,50	0,03	1,146	0,662	2,24
2,3,7,8 TCDF	0,01	0,02	3,64	0,01	0,013	0,036	1,62
1,2,3,7,8 PeCDF	0,04	2,00	1,50	0,27	0,004	0,169	0,92
2,3,4,7,8 PeCDF	0,03	3,14	1,56	0,32	0,004	0,188	1,35
1,2,3,4,7,8 HxCDF	0,12	2,19	0,72	0,16	0,004	0,166	0,91
1,2,3,6,7,8 HxCDF	0,08	0,92	0,64	0,08	0,002	0,097	0,41
2,3,4,6,7,8 HxCDF	0,02	2,49	0,52	0,11	0,004	0,098	1,06
1,2,3,7,8,9 HxCDF	0,00	0,14	0,11	0,01	0,008	0,021	0,07
1,2,3,4,6,7,8 HpCDF	0,04	2,91	0,30	0,10	0,004	0,107	1,26
1,2,3,4,7,8,9 HpCDF	0,01	0,41	0,10	0,01	0,008	0,030	0,17
OCDF	0,06	1,00	0,12	0,01	0,017	0,072	0,43
WHO ₀₅ -TEQ ^a	0,11	2,82	1,86	0,22	0,095	0,410	1,25
WHO ₀₅ -TEQ ^b	0,149	2,921	1,861	0,303	0,190	1,085	1,252
WHO ₀₅ -TEQ ^c	0,062	2,728	1,859	0,141	0,000	0,958	1,258
PCDF/PCDD	0,27	1,49	3,99	6,55	0,054	0,891	2,77
+ : GC/MSNCI yöntemiyle analiz edilen örnekler.							
x: HRGC/HRMS yöntemiyle analiz edilen örnekler.							
Örnekleme Noktaları: 8- Tepecik 9- Uzunçiftlik 11- Bayraktar 12- Maşukiye							
İtalik ve koyu olarak belirtilen konjener konsantrasyonları, GC/MS NCI ve HRGC/HRMS yöntemiyle belirlenemediğinden dolayı cihaz tanımlama limitlerinin yarısı olarak kabul edilmiştir.							
a: Orta değer (belirlenemeyen konjenerler tanımlama limitlerinin yarısı kabul edilerek hesaplanan TEQ değeri)							
b: Üst değer (belirlenemeyen konjenerler tanımlama limitlerine eşit kabul edilerek hesaplanan TEQ değeri)							
c: Alt değer (belirlenemeyen konjenerler 0 kabul edilerek hesaplanan TEQ değeri)							

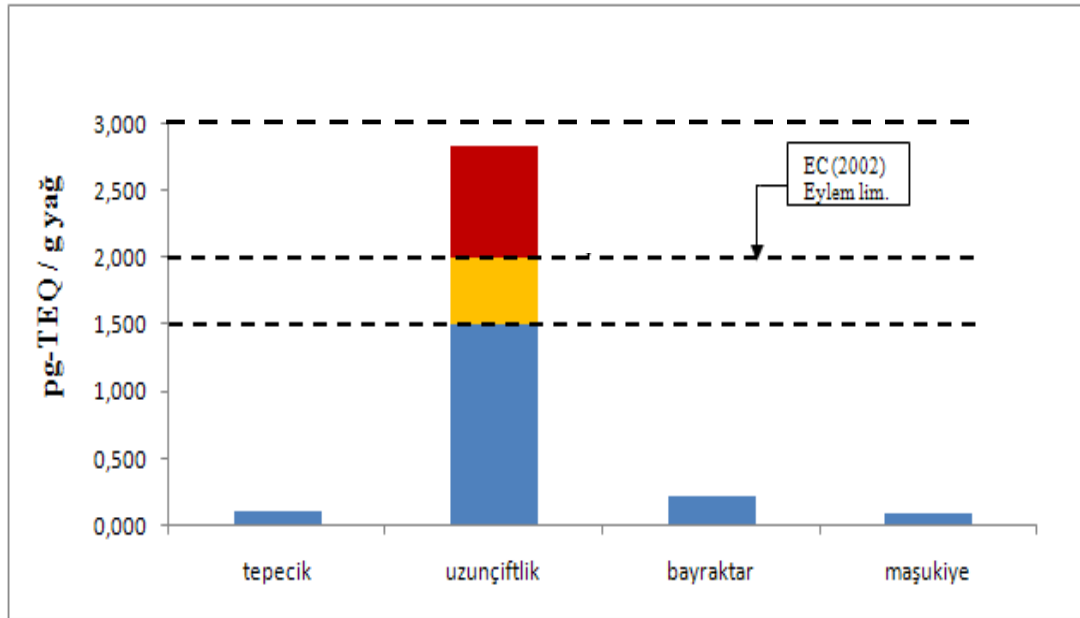
Tablo 5.21: Yerel Tavuk Eti Örneklerindeki PCDD/F Konsantrasyonları (pg/g tavuk)

Nokta Konjener	Yerel Konsantrasyon pg/g tavuk eti					Geo. Ortalama	Standart sapma
	8+	9+	9x	11+	12+		
2,3,7,8 TCDD	0,008	0,019	0,068	0,013	0,0150	0,0184	0,0247
1,2,3,7,8 PCDD	0,004	0,198	0,101	0,002	0,0023	0,0130	0,0873
1,2,3,4,7,8 HxCDD	0,006	0,088	0,016	0,001	0,0017	0,0073	0,0368
1,2,3,6,7,8 HxCDD	0,006	0,120	0,089	0,001	0,0012	0,0096	0,0568
1,2,3,7,8,9 HxCDD	0,002	0,004	0,034	0,003	0,0035	0,0050	0,0138
1,2,3,4,6,7,8 HpCDD	0,029	0,485	0,118	0,006	0,0069	0,0369	0,2043
OCDD	0,251	1,122	0,118	0,006	0,2292	0,1369	0,4450
2,3,7,8 TCDF	0,001	0,003	0,859	0,002	0,0027	0,0075	0,3831
1,2,3,7,8 PeCDF	0,008	0,400	0,354	0,054	0,0009	0,0349	0,1969
2,3,4,7,8 PeCDF	0,007	0,628	0,368	0,064	0,0009	0,0388	0,2765
1,2,3,4,7,8 HxCDF	0,023	0,437	0,169	0,032	0,0008	0,0343	0,1827
1,2,3,6,7,8 HxCDF	0,016	0,184	0,151	0,016	0,0005	0,0200	0,0868
2,3,4,6,7,8 HxCDF	0,003	0,497	0,122	0,022	0,0008	0,0203	0,2117
1,2,3,7,8,9 HxCDF	0,001	0,028	0,026	0,001	0,0017	0,0044	0,0143
1,2,3,4,6,7,8 HpCDF	0,007	0,582	0,071	0,021	0,0009	0,0221	0,2504
1,2,3,4,7,8,9 HpCDF	0,002	0,081	0,024	0,001	0,0017	0,0062	0,0345
OCDF	0,013	0,200	0,029	0,003	0,0033	0,0148	0,0848
WHO ₀₅ -TEQ	0,021	0,565	0,439	0,044	0,0190	0,0849	0,2635
ΣPCDD	0,306	2,035	0,544	0,033	0,2597	0,3114	0,8031
ΣPCDF	0,081	3,041	2,173	0,218	0,0141	0,2775	1,4067
PCDF/PCDD	0,266	1,494	3,991	6,550	0,0542	0,8911	2,7662
+ : GC/MSNCI yöntemiyle analiz edilen örnekler.							
x: HRGC/HRMS yöntemiyle analiz edilen örnekler.							
Örnekleme Noktaları: 8- Tepecik 9- Uzunçiftlik 11- Bayraktar 12- Maşukiye							
İtalik ve koyu olarak belirtilen konjener konsantrasyonları, GC/MS NCI ve HRGC/HRMS yöntemiyle belirlenemediğinden dolayı cihaz tanımlama limitlerinin yarısı olarak kabul edilmiştir.							

Şekil 5.10: Yerel tavuk eti örneklerinin ortalama konjener dağılımları (pg/g yağ)



EC 2375/2001 nolu direktifinde ve TGK (2008)'de tavuk etlerinde bulunabilecek maksimum PCDD/F seviyesi 2 pg WHO-TEQ/g yağ ile sınırlandırılmıştır. Eylem sınırı ise EC 201/2002 nolu direktifte 1.5 pg WHO-TEQ/g yağ olarak belirlenmiştir. Şekil 5.11'de görüldüğü gibi her durumda (alt limit, üst limit, ortalama değer) uzunçiftlik dışındaki tüm yerel tavuk eti örneklerinin PCDD/F içeriği EC limitlerinin ve ulusal limitlerin altındadır. Uzunçiftlikten alınan örneklerdeki PCDD/F seviyeleri ise EC eylem sınırıyla birlikte maksimum ulusal limitleri de aştığı görülmektedir. Dolayısıyla bu bölgede özellikle tavuk etlerinde PCDD/F kirliliğinin izlenmesi gerekir.



Şekil 5.11: Yerel tavuk eti örneklerinde PCDD/F düzeyleri

Ticari olarak elde edilen tavuk etlerinde yapılan analizlerin sonuçları Tablo 5.22'de, ortalama konjener dağılımı ise Şekil 5.12'de verilmiştir. Ticari et örneklerindeki PCDD/F değerlerinin tümü 0.3 pg TEQ/g yağ'dan küçük olarak ölçülmüş olup, ortalama bakımından ticari örneklerdeki PCDD/F düzeyi (0.21 pg TEQ/g yağ) yerel örneklerin (0.41 pg TEQ/g yağ) yaklaşık yarısı kadar bulunmuştur. Analiz edilen ticari tavuk eti örnekleri bakımından PCDD/F kirliliği oldukça düşük bulunmuştur.

Tavuklarda PCDD/F kirliliği genellikle yumurtada birikmektedir. Bu nedenle tavuk etindeki konsantrasyonlar daha düşük olmaktadır (Traag ve diğ., 2006). Bu

Çalışmada da benzer şekilde yumurtalardaki PCDD/F içeriği daha yüksek bulunmuştur. Yerel tavuk eti örneklerindeki PCDD/F düzeyleri genellikle diğer ülkelerde yapılan çalışmalara benzerlik göstermekle birlikte (Papadopoulos ve diğ.,2004; Mayer, 2001; Taioli ve diğ., 2008), Uzunçiftlik rneğindeki PCDD/F içeriği yaklaşık 10 kat fazladır. Bununla birlikte Schmid ve diğ., (2003) tarafından İsviçre’de yapılan çalışmada kaolinle kirlenmiş yemlerden tavuklara bulaşan PCDD/F miktarları belirlenmiş ve tavuk etindeki konsantrasyon ortalama olarak 2.9 pg I-TEQ/g yağ olarak bulunmuştur. Elde edilen bu bulgular, Uzuniftlikteki PCDD/F seviyelerine oldukça yakındır, dolayısıyla Uzuniftlikte tavuklarla ilgili spesifik bir kirlenme kaynağı olabileceği düşünülmektedir.

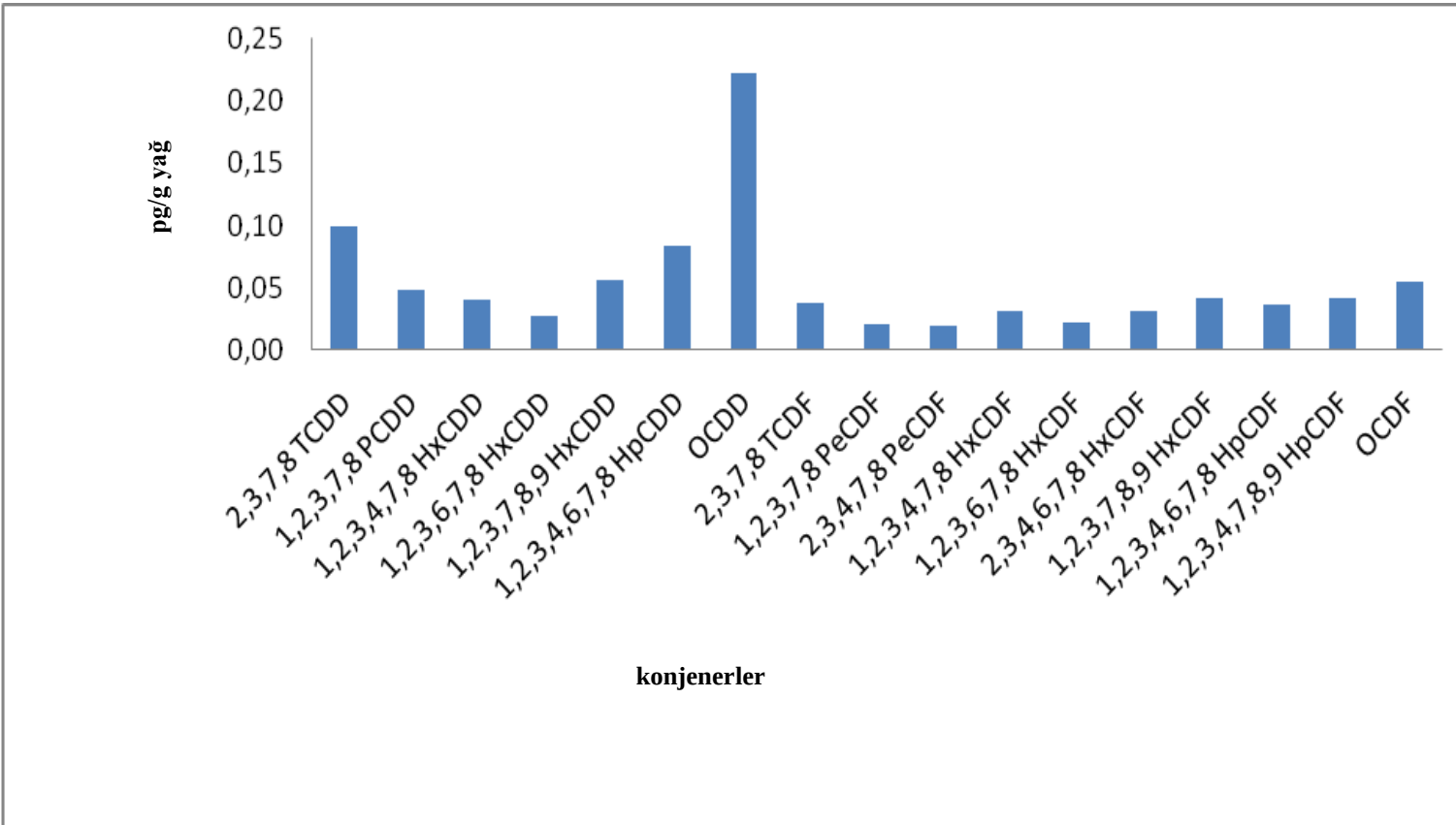
Tablo 5.22: Ticari Tavuk Eti Örneklerindeki PCDD/F Konsantrasyonları

	Ticari Konsantrasyon pg/g yağ					Ticari Ürün		Ticari Konsantrasyon pg/g et					Geo. Ortalama	Standart sapma
	T1+	T2+	T3+	T4x	T5x			T1+	T2+	T3+	T4x	T5x		
Konjener						Geo. Ortalama	Standart sapma							
2,3,7,8 TCDD	0,10	0,100	0,100	0,10	0,10	0,10	0,00	0,029	0,020	0,020	0,004	0,02	0,016	0,009
1,2,3,7,8 PCDD	0,07	0,015	0,015	0,14	0,11	0,05	0,06	0,021	0,003	0,003	0,006	0,02	0,008	0,010
1,2,3,4,7,8 HxCDD	0,10	0,011	0,011	0,18	0,05	0,04	0,07	0,029	0,002	0,002	0,007	0,01	0,007	0,011
1,2,3,6,7,8 HxCDD	0,10	0,008	0,008	0,05	0,05	0,03	0,04	0,029	0,002	0,002	0,002	0,01	0,004	0,012
1,2,3,7,8,9 HxCDD	0,10	0,023	0,023	0,12	0,08	0,06	0,04	0,029	0,005	0,005	0,005	0,02	0,009	0,011
1,2,3,4,6,7,8 HpCDD	0,10	0,046	0,046	0,12	0,17	0,08	0,05	0,029	0,009	0,009	0,005	0,04	0,013	0,014
OCDD	0,24	0,048	0,048	1,41	0,69	0,22	0,58	0,071	0,010	0,010	0,056	0,15	0,035	0,059
2,3,7,8 TCDF	0,06	0,018	0,018	0,04	0,12	0,04	0,04	0,016	0,004	0,004	0,002	0,03	0,006	0,011
1,2,3,7,8 PeCDF	0,04	0,006	0,006	0,04	0,08	0,02	0,03	0,012	0,001	0,001	0,001	0,02	0,003	0,008
2,3,4,7,8 PeCDF	0,04	0,006	0,006	0,05	0,05	0,02	0,02	0,013	0,001	0,001	0,002	0,01	0,003	0,006
1,2,3,4,7,8 HxCDF	0,10	0,006	0,006	0,15	0,07	0,03	0,06	0,029	0,001	0,001	0,006	0,02	0,005	0,012
1,2,3,6,7,8 HxCDF	0,10	0,003	0,003	0,10	0,06	0,02	0,05	0,029	0,001	0,001	0,004	0,01	0,003	0,012
2,3,4,6,7,8 HxCDF	0,10	0,006	0,006	0,10	0,10	0,03	0,05	0,029	0,001	0,001	0,004	0,02	0,005	0,013
1,2,3,7,8,9 HxCDF	0,10	0,011	0,011	0,10	0,10	0,04	0,05	0,029	0,002	0,002	0,004	0,02	0,007	0,013
1,2,3,4,6,7,8 HpCDF	0,08	0,006	0,006	0,31	0,09	0,04	0,13	0,023	0,001	0,001	0,013	0,02	0,006	0,010
1,2,3,4,7,8,9 HpCDF	0,10	0,011	0,011	0,10	0,10	0,04	0,05	0,029	0,002	0,002	0,004	0,02	0,007	0,013
OCDF	0,10	0,022	0,022	0,10	0,10	0,05	0,04	0,029	0,004	0,004	0,004	0,02	0,009	0,012
WHO05-TEQ	0,26	0,126	0,126	0,34	0,29	0,21	0,10	0,077	0,025	0,025	0,014	0,07	0,034	0,028
ΣPCDD	0,82	0,252	0,252	2,10	1,25	0,67	0,78	0,237	0,050	0,050	0,084	0,28	0,107	0,109
ΣPCDF	0,82	0,094	0,094	1,09	0,85	0,37	0,46	0,237	0,019	0,019	0,044	0,19	0,059	0,104
PCDF/PCDD	1,00	0,373	0,373	0,52	0,68	0,55	0,26	1,001	0,373	0,373	0,518	0,68	0,547	0,263

+ : GC/MSNCI yöntemiyle analiz edilen örnekler.
x: HRGC/HRMS yöntemiyle analiz edilen örnekler.

İtalik ve koyu olarak belirtilen konjener konsantrasyonları, GC/MS NCI ve HRGC/HRMS yöntemiyle belirlenemediğinden dolayı cihaz tanımlama limitlerinin yarısı olarak kabul edilmiştir.

Şekil 5.12: Ticari tavuk eti örneklerinin ortalama konjener dağılımları (pg/g yağ)



Literatürde yapılan bir çok çalışmada genel olarak ticari tavuk örnekleri değerlendirilmiştir. bu çalışmalarda tavuk etlerindeki ortalama PCDD/F düzeyleri 0.011-0.7 pg TEQ/g yağ aralığında olup bu çalışmaya benzer şekilde oldukça düşük düzeylerde bulunmuştur (Marti-Cid ve diğ.,2007; Wang ve diğ.,2009; Bergkvist ve diğ., 2008; De-Mul ve diğ.,2008; Chovancova ve diğ.,2005; Scechter .,2001; Hsu ve diğ.,2007).

Tavuk örneklerindeki konjener profillerine bakıldığında hem yerel hem de ticari örneklerde en baskın konjenerin OCDD olduğu görülmektedir. Buna göre kirlenmede etkili mekanizmanın toprak kaynaklı, uzun süreli atmosferik birikim olduğu söylenebilir.

5. 1. 5. Yapraklı sebzelerde PCDD/F düzeyleri

Bitkisel gıdalarda PCDD/F kirliliğine yönelik çalışmalar hayvansal gıdalara göre çok sınırlıdır. Bitkilerdeki PCDD/F'lerin ana kaynakları atmosfer ve topraktır (Jou ve diğ., 2007). Bitki yaprakları tarafından, havadaki PCDD/F'lerin alımı buhar fazındaki veya partiküler fazdaki PCDD/F'lerin ıslak veya kuru birikimiyle olmaktadır. Partiküller ve dolayısıyla partiküllere tutunan PCDD/F'ler yaprak yüzeyine tutunur ve genellikle bitkinin yıkanmasıyla uzaklaştırılabilir. Bu nedenle buhar fazındaki kirleticilerin adsorpsiyonu bitki kirlenmesinde ana kaynak olabilir (Jou ve diğ.,2007; Douben ve diğ.,1997; Welsch-Pausch ve diğ. (1995). Bitki gelişimi sırasında, bitkinin yeryüzü üzerinde kalan kısımlarına, oktanol/su bölünme katsayısı yüksek, buhar basıncı düşük olan yüksek klorlu PCDD/F'lerin transferi daha çok topraktan kaynaklanmaktadır. Bununla birlikte bitki yapraklarına tutunan başta 2,3,7,8-TCDD olmak üzere daha düşük klorlu konjenerler hızlı fotodegradasyona uğrarlar (Douben ve diğ., 1997). Bitkilerin organo klorlu bileşiklerle kirlenmesi daha çok atmosferik ve toprak kirleticilerinin yüzeysel adsorpsiyonuyla olmakla birlikte, kökler tarafından bu kimyasalların alımı ihmal edilebilir düzeydedir. Bu nedenle toprak yüzeyinde yetişen kabuklu meyve sebzelerin (mısır, taze fasülye vb.) dış kısımları iç kısımlarına göre daha fazla kirleticiye maruz kalmaktadır. Bu nedenle bu bileşiklerin bitkilere adsorbsiyonu maruziyet süresinden çok yüzey alanına bağlıdır. Dolayısıyla yaprak-dal oranı

yüksek olan genç bitkilerin kirletici seviyeleri daha yüksek olabilmektedir (Hirako,2008).

Bu çalışmada, GC-MS/NCI yöntemiyle analiz edilen örneklerden özellikle yapraksız sebze, meyve ve tahıllarda hiç bir PCDD/F konjeneri belirlenememiştir. HRGC/HRMS ile yapılan analizlerde ise sadece OCDD belirlenebilmiştir. Dolayısıyla bu örnekler için üst limit değerler, ortalama değerlerin iki katı, alt limit değerler ise 0 veya 0'a çok yakın olarak belirlenmiştir. Bu nedenle bu örnekler için sadece ortalama değerler verilmiştir.

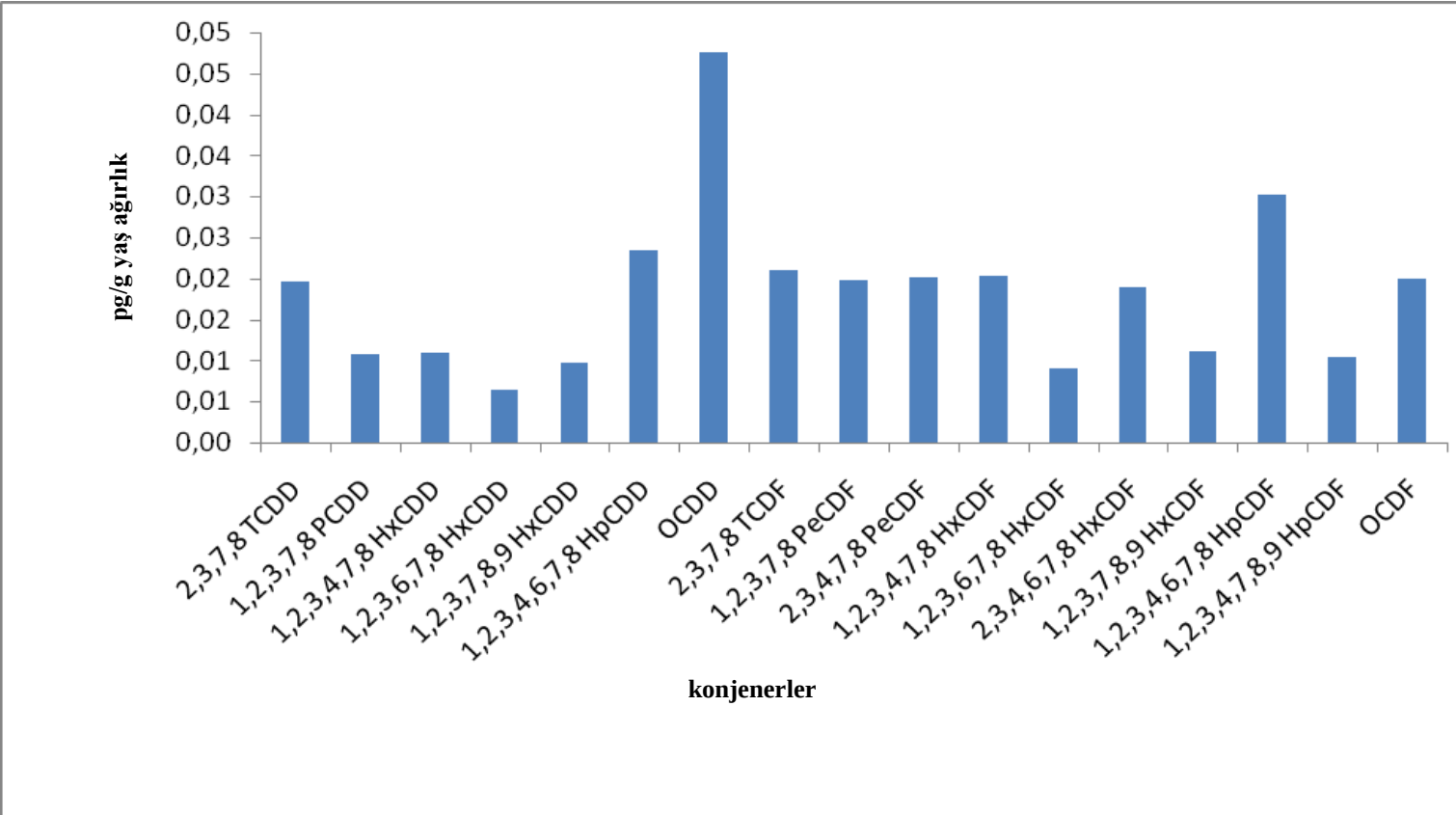
Kocaeli bölgesinden alınan yapraklı sebze (çoğunlukla marul ve lahana) örneklerinin analiz sonuçları Tablo 5.23'de (pg/g yaş ağırlık olarak), ortalama konjener dağılımı ise Şekil 5.13'de verilmiştir. Yapraklı sebzelerde ortalama PCDD/F seviyeleri 0.01-0.25 pg WHO-TEQ/g aralığında bulunmuş olup, tüm örneklerin ortalaması ise 0.06 pg WHO-TEQ/g olarak bulunmuştur. En yüksek konsantrasyonlar Dilovası ve Değirmendere'den alınan örneklerde bulunurken en düşük konsantrasyonlar Kandıradan bulunmuştur. Dilovası ve Değirmendere örneklerinde çoğu PCDD/F türevi tanımlanabilmişken, özellikle Kandıra bölgesi olmak üzere diğer bölgelerde çoğu PCDD/F türevi HRGC/HRMS veya HRGC/LRMS-NCI yöntemleriyle tanımlanamamıştır. PCDD/F seviyelerinin bölgesel dağılımı hayvansal gıdalarda elde edilen dağılıma benzer bulunmuştur. EC-2375/2001 direktifinde bitkisel gıdalar için bir limit verilmemiş olup, sadece bitkisel kaynaklı yağlar için limit değer 0.75 pg TEQ/g yağ olarak belirlenmiştir. Bununla birlikte Tablo 5.1'de görüldüğü gibi EC-60/1998 direktifinde turunçgiller için belirlenen maksimum limit değer, 0.5 pg TEQ/g'dır. İngiltere tarım yasalarında (2006) ise yağlar dışındaki bitkisel kaynaklı gıdalarda maksimum limit 1.25 pg TEQ/g olarak belirlenmiştir. EC 201/2002 direktifinde ise eylem limiti 0.5 pg TEQ/g olarak belirlenmiştir. Ulusal kaynaklarda ise bitkisel gıdalar için bir limit verilmemiştir. Buna göre çalışmada yapraklı yerel sebzelerden elde edilen PCDD/F düzeyleri her durumda (alt limit değer, üst limit değer ve ortalama değer olarak) maksimum limitlerin ve eylem limitlerinin oldukça altında bulunmuştur.

Ticari olarak alınan yapraklı sebzelerde yapılan analizlerin sonuçları Tablo 5.24'te, ortalama konjener dağılımı ise Şekil 5.14'de verilmiştir. Ticari yapraklı sebzelerde yapılan GC/MS-NCI ve HRGC/HRMS analizlerinde, konjenerlerin büyük çoğunluğu ölçülebilir sınırlarının altında bulunmuşlardır. Bu bakımdan analiz edilen örnekler temelinde PCDD/F düzeyleri oldukça düşüktür. Ortalama bakımından ticari örneklerdeki PCDD/F düzeyi (0.035 pg TEQ/g yaş ağırlık) yerel örneklerin (0.06 pg TEQ/g yaş ağırlık) yaklaşık yarısı kadar bulunmuştur.

PCDD/F konsantrasyonlarının oldukça düşük olması nedeniyle konjener profili değerlendirmesi çok gerçekçi olmayacaktır. Ancak genel olarak hem ticari hem yerel örneklerde OCDD'nin baskın olduğu görülmektedir (TCDD tanımlama limiti diğer konjenerlere göre yüksek olduğundan, konjener profilinde göz önünde bulundurulmamıştır). Literatürde yapılan bir çok çalışmada benzer konjener dağılımları elde edilmiştir (Papadopoulos ve diğ., 2004; Jou ve diğ., 2007).

Tablo 5.23: Yerel yapraklı sebze örneklerindeki PCDD/F konsantrasyonları

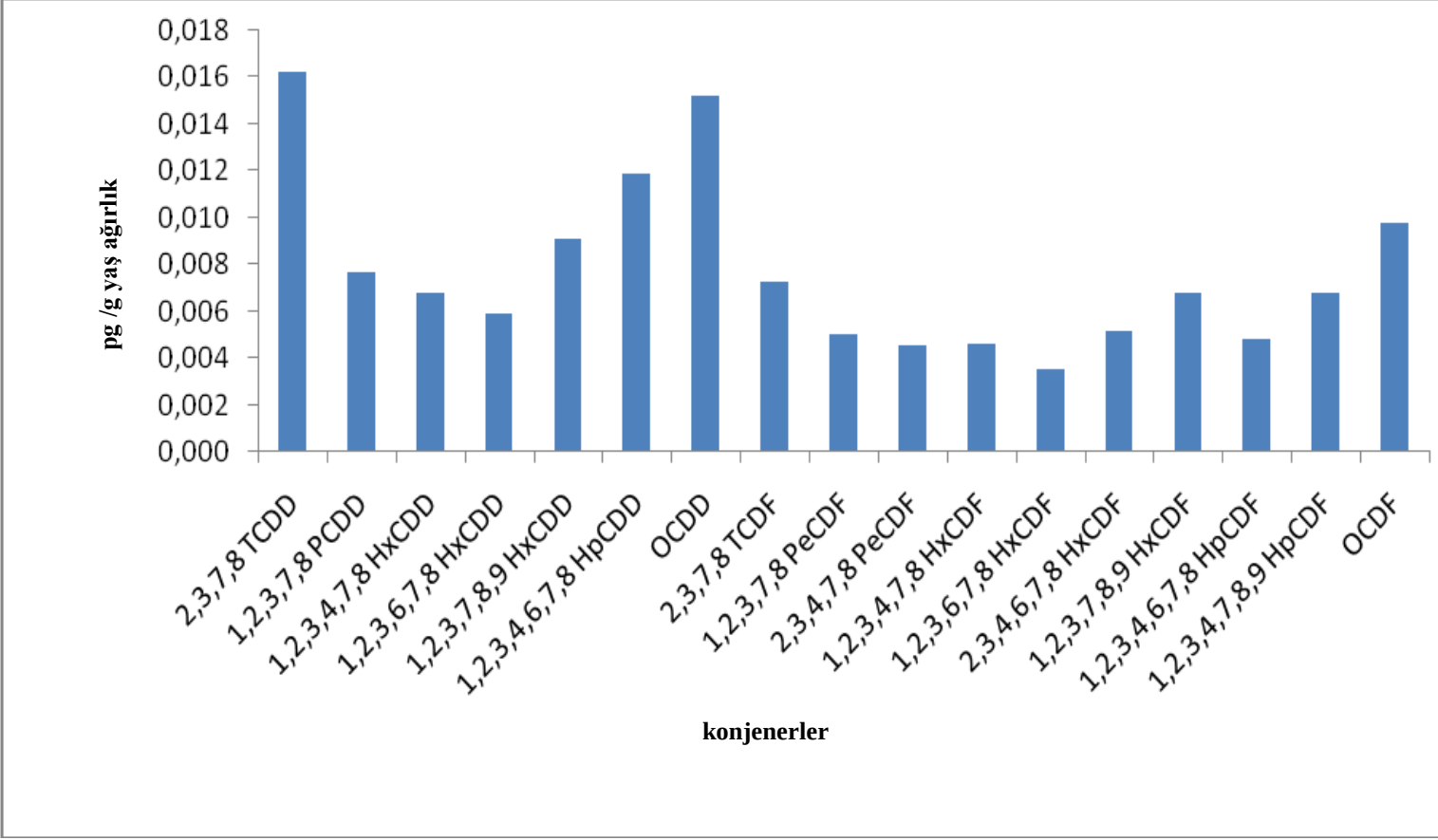
	Yerel Konsantrasyon pg/g yaş ağırlık													
Nokta	1+	2x	3+	5+	5x	7+	8+	9+	11+	12+	16+	17+	Geo. Ortalama	Standart sapma
Konjener														
2,3,7,8 TCDD	0,03	0,01	0,008	0,027	0,01	0,027	0,032	0,017	0,014	0,050	0,027	0,021	0,02	0,01
1,2,3,7,8 PCDD	0,11	0,02	0,001	0,004	0,01	0,060	0,005	0,003	0,002	0,008	0,074	0,028	0,01	0,03
1,2,3,4,7,8 HxCDD	0,08	0,02	0,001	0,032	0,02	0,072	0,004	0,002	0,002	0,006	0,094	0,015	0,01	0,03
1,2,3,6,7,8 HxCDD	0,05	0,01	0,001	0,002	0,01	0,037	0,003	0,001	0,011	0,004	0,057	0,002	0,01	0,02
1,2,3,7,8,9 HxCDD	0,08	0,01	0,002	0,006	0,01	0,006	0,007	0,004	0,003	0,012	0,194	0,005	0,01	0,06
1,2,3,4,6,7,8 HpCDD	0,15	0,01	0,064	0,043	0,02	0,012	0,014	0,008	0,006	0,023	0,115	0,009	0,02	0,05
OCDD	0,64	0,02	0,004	0,220	0,04	0,213	0,315	0,008	0,007	0,024	0,365	0,010	0,05	0,20
2,3,7,8 TCDF	0,20	0,01	0,023	0,050	0,02	0,005	0,070	0,003	0,047	0,009	0,127	0,004	0,02	0,06
1,2,3,7,8 PeCDF	0,10	0,02	0,014	0,015	0,02	0,052	0,038	0,001	0,011	0,020	0,057	0,023	0,02	0,03
2,3,4,7,8 PeCDF	0,11	0,01	0,010	0,016	0,01	0,052	0,047	0,001	0,012	0,026	0,059	0,039	0,02	0,03
1,2,3,4,7,8 HxCDF	0,12	0,01	0,012	0,029	0,02	0,059	0,032	0,001	0,029	0,005	0,082	0,040	0,02	0,03
1,2,3,6,7,8 HxCDF	0,04	0,01	0,005	0,014	0,01	0,024	0,009	0,001	0,008	0,002	0,043	0,014	0,01	0,01
2,3,4,6,7,8 HxCDF	0,08	0,01	0,011	0,037	0,01	0,055	0,030	0,001	0,021	0,003	0,130	0,050	0,02	0,04
1,2,3,7,8,9 HxCDF	0,06	0,01	0,001	0,003	0,01	0,053	0,004	0,002	0,020	0,006	0,141	0,038	0,01	0,04
1,2,3,4,6,7,8 HpCDF	0,10	0,02	0,026	0,028	0,05	0,059	0,048	0,001	0,028	0,016	0,144	0,046	0,03	0,04
1,2,3,4,7,8,9 HpCDF	0,06	0,01	0,001	0,030	0,01	0,024	0,004	0,002	0,002	0,006	0,185	0,035	0,01	0,05
OCDF	0,15	0,01	0,011	0,069	0,04	0,009	0,007	0,004	0,003	0,011	0,307	0,043	0,02	0,09
WHO ₀₅ -TEQ ^a	0,25	0,04	0,019	0,054	0,04	0,136	0,068	0,021	0,034	0,071	0,212	0,078	0,06	0,07
WHO ₀₅ -TEQ ^b	0,277	0,080	0,029	0,087	0,075	0,164	0,107	0,043	0,050	0,133	0,239	0,100	0,115	0,077
WHO ₀₅ -TEQ ^c	0,216	0,000	0,008	0,022	0,000	0,108	0,030	0,000	0,018	0,009	0,185	0,057	0,05	0,08
PCDF/PCDD	0,89	1,16	1,428	0,871	1,63	0,917	0,763	0,373	4,068	0,813	1,376	3,692	1,20	1,17
+ : GC/MSNCI yöntemiyle analiz edilen örnekler. x: HRGC/HRMS yöntemiyle analiz edilen örnekler.														
Örnekleme Noktaları: 1- Dilovası 2- Orhaniye 3- Kandıra 5- Alıkahya 7- Sanayi				8-Tepecik 9- Uzunçiftlik 11- Bayraktar 12- Maşukiye 16- Değirmendere 17- Karamürsel										
İtalik ve koyu olarak belirtilen konjener konsantrasyonları, GC/MS NCI ve HRGC/HRMS yöntemiyle belirlenemediğinden dolayı cihaz tanımlama limitlerinin yarısı olarak kabul edilmiştir.														
a: Orta değer (belirlenemeyen konjenerler tanımlama limitlerinin yarısı kabul edilerek hesaplanan TEQ değeri) b: Üst değer (belirlenemeyen konjenerler tanımlama limitlerine eşit kabul edilerek hesaplanan TEQ değeri) c: Alt değer (belirlenemeyen konjenerler 0 kabul edilerek hesaplanan TEQ değeri)														



Şekil 5.13: Yerel yapraklı sebze örneklerinin ortalama konjener dağılımları (pg/g yağ ağırlık).

Tablo 5.24: Ticari Yapraklı Sebze Örneklerindeki PCDD/F Konsantrasyonları

Nokta	Konsantrasyon pg/g yaş ağırlık					Geo. Ortalama	Standart Sapma
	T1+	T2+	T3x	T4x	T5x		
Konjener							
2,3,7,8 TCDD	0,033	0,033	0,01	0,01	0,01	0,016	0,013
1,2,3,7,8 PCDD	0,005	0,005	0,01	0,01	0,01	0,008	0,003
1,2,3,4,7,8 HxCDD	0,004	0,004	0,01	0,01	0,01	0,007	0,003
1,2,3,6,7,8 HxCDD	0,003	0,003	0,01	0,01	0,01	0,006	0,004
1,2,3,7,8,9 HxCDD	0,008	0,008	0,01	0,01	0,01	0,009	0,001
1,2,3,4,6,7,8 HpCDD	0,015	0,015	0,01	0,01	0,01	0,012	0,003
OCDD	0,016	0,016	0,02	0,02	0,01	0,015	0,003
2,3,7,8 TCDF	0,006	0,006	0,01	0,01	0,01	0,007	0,002
1,2,3,7,8 PeCDF	0,002	0,002	0,01	0,01	0,01	0,005	0,004
2,3,4,7,8 PeCDF	0,002	0,002	0,01	0,01	0,01	0,005	0,004
1,2,3,4,7,8 HxCDF	0,002	0,002	0,01	0,01	0,01	0,005	0,004
1,2,3,6,7,8 HxCDF	0,001	0,001	0,01	0,01	0,01	0,003	0,005
2,3,4,6,7,8 HxCDF	0,002	0,002	0,01	0,01	0,01	0,005	0,004
1,2,3,7,8,9 HxCDF	0,004	0,004	0,01	0,01	0,01	0,007	0,003
1,2,3,4,6,7,8 HpCDF	0,002	0,002	0,01	0,01	0,01	0,005	0,004
1,2,3,4,7,8,9 HpCDF	0,004	0,004	0,01	0,01	0,01	0,007	0,003
OCDF	0,007	0,007	0,01	0,02	0,01	0,010	0,004
WHO ₀₅ -TEQ	0,042	0,042	0,03	0,03	0,03	0,035	0,006
ΣPCDD	0,084	0,084	0,08	0,08	0,07	0,078	0,006
ΣPCDF	0,031	0,031	0,10	0,09	0,10	0,061	0,035
PCDF/PCDD	0,373	0,373	1,24	1,13	1,43	0,775	0,501
+ : GC/MSNCI yöntemiyle analiz edilen örnekler.							
x: HRGC/HRMS yöntemiyle analiz edilen örnekler.							
İtalik ve koyu olarak belirtilen konjener konsantrasyonları, GC/MS NCI ve HRGC/HRMS yöntemiyle belirlenemediğinden dolayı cihaz tanımlama limitlerinin yarısı olarak kabul edilmiştir.							



Şekil 5.14: Ticari yapraklı sebze örneklerinin ortalama konjener dağılımları (pg/g yaş ağırlık).

Çalışmada elde edilen veriler, Amerika, Avrupa ve Uzak Doğu ülkelerinden elde edilen verilere benzerlik göstermektedir (Tablo 5.25).

Tablo 5.25: Bazı ülkelerde bitkisel kaynaklı gıda ürünlerinde PCDD/F konsantrasyonları

Ülke	Ürün	Yıl	Grup	PCDD/F konsantrasyonu pg TEQ/g	Kaynak
Japonya	Ispanak Garland Maydanoz Chingentsuai	1999	Yerel	0,07 WHO TEQ 0,13 WHO TEQ 0,01 WHO TEQ 0,01 WHO TEQ	Nakagowa ve diğ., 2002
Genel	Meyve-Sebze	-	Genel	0,029 I TEQ	SCF,2000
Danimarka	Meyve	-	Genel	0,015 I-TEQ	(National Academy of science, 2003)
Amerika	Elma Kayısı Kuşkonmaz Avakado	1994- 1997	Genel	0,0029 I-TEQ 0,0022 I-TEQ 0,0032 I-TEQ 0,0034 I-TEQ	(National Academy of science, 2003)
Amerika	Vejeteryan örnekleri	-	Genel	0,09 I-TEQ	Schecter, 2001
Finlandiya	Yapraklı sebze.	1997- 1998	Ticari	0,01 I-TEQ	Kiviranta ve diğ., 2001
Japonya	Ispanak	1999	Yerel	0,07 WHO-TEQ	Nakagawa ve diğ., 2002
İspanya	Sebze Meyve	2001- 2003	Genel	1,85-0,09 I-TEQ 0,51-0,04 I-TEQ	Bocio ve Domingo, 2005
Hollanda	Yapraklı sebze	2004	Genel	0,008 WHO-TEQ	Mul ve diğ., 2008
Yunanistan	Yapraksız sebze	-	Ticari	0,43 WHO-TEQ	Papadopoulos ve diğ., 2004
İspanya	Sebze Bakliyat	2006	Ticari	0,04 WHO-TEQ 0,015 WHO-TEQ	Marti-Cid ve diğ., 2007
Tayvan	Beyaz lahana	-	Ticari	0,025 I-TEQ	Wang ve diğ., 2009
Türkiye	Yapraklı sebze Yapraksız sebze	2008 2008	Yerel Ticari Yerel Ticari	0,019-0,25 WHO-TEQ 0,03-0,12 WHO-TEQ 0,03-0,12 WHO-TEQ 0,03-0,12 WHO-TEQ	Bu çalışma

5.1.6. Yapraksız sebzelerde PCDD/F düzeyleri

Kocaeli bölgesinden alınan yapraksız sebze (çoğunlukla salatalık ve domates) örneklerinin analiz sonuçları Tablo 5.26'da (pg/g yaş ağırlık olarak), ortalama konjener dağılımı ise Şekil 5.15'de verilmiştir. Yapraksız sebzelerde GC/MS-NCI ve HRGC/HRMS analizlerinde, konjenerlerin neredeyse tamamı ölçülebilme sınırlarının altında bulunmuşlardır.

Ticari olarak alınan yapraksız sebzelerde yapılan analizlerin sonuçları Tablo 5.27'de, ortalama konjener dağılımı ise Şekil 5.16'da verilmiştir. Ticari yapraksız sebzelerde yapılan GC/MS-NCI ve HRGC/HRMS analizlerinde de, konjenerlerin neredeyse tamamı ölçülebilme sınırlarının altında bulunmuşlardır. Bu bakımdan analiz edilen yerel ve ticari örnekler temelinde PCDD/F düzeyleri oldukça düşüktür.

Tablo 5. 26: Yerel Yapraksız Sebzelerdeki PCDD/F Konsantrasyonları

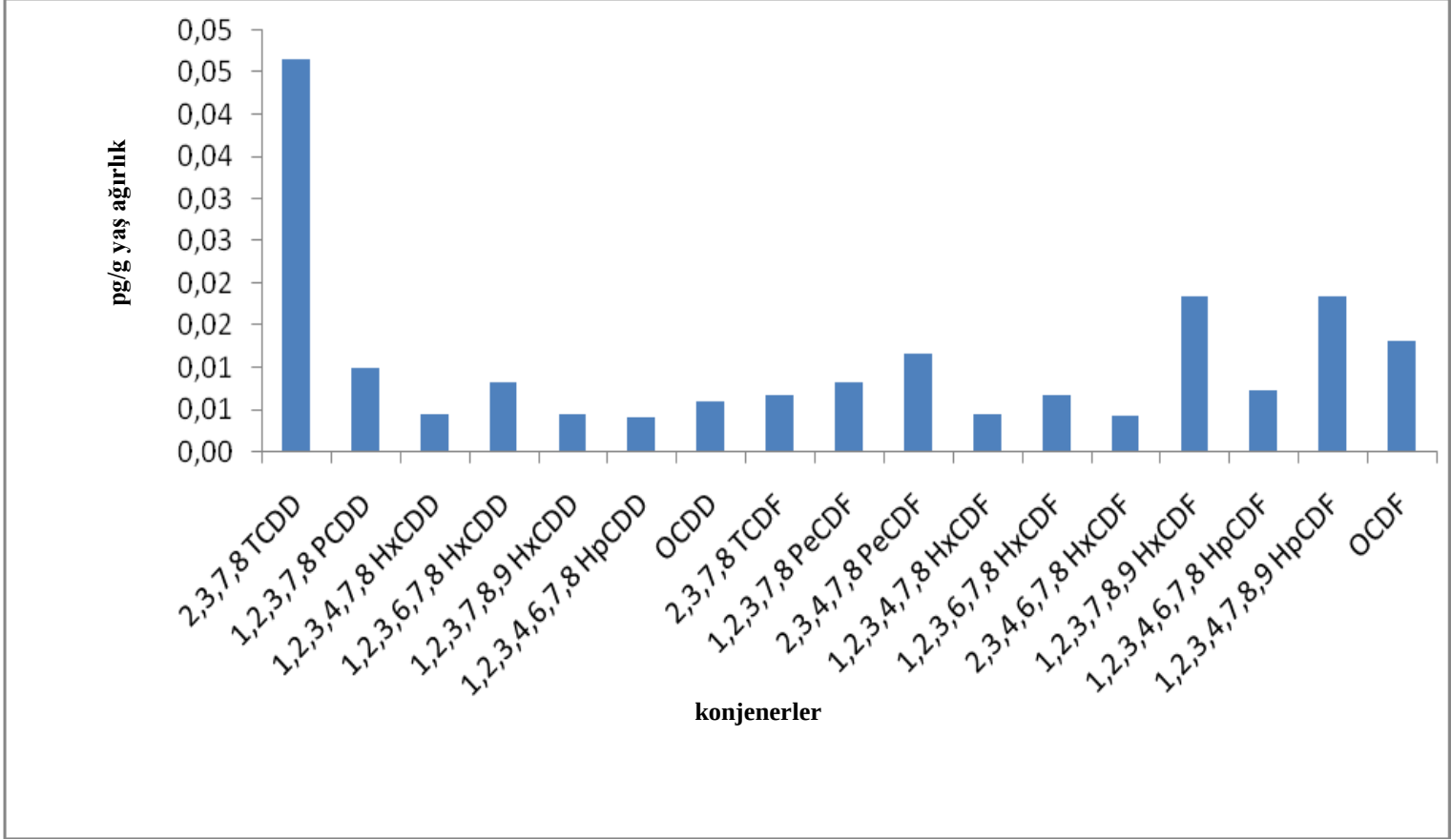
			Yerel Konsantrasyon pg/g yaş ağırlık								
Nokta	3+	3x	6+	6x	11+	11x	12+	14+	17+	Geo. Ortalama	Standart sapma
2,3,7,8 TCDD	0,100	0,01	0,10	0,01	0,10	0,01	0,10	0,10	0,10	0,05	0,05
1,2,3,7,8 PCDD	0,010	0,01	0,01	0,01	0,01	0,009	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00
1,2,3,4,7,8 HxCDD	0,003	0,01	0,003	0,01	0,003	0,012	0,003	0,003	0,003	0,00	0,00
1,2,3,6,7,8 HxCDD	0,008	0,01	0,01	0,01	0,01	0,007	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00
1,2,3,7,8,9 HxCDD	0,003	0,01	0,003	0,01	0,003	0,009	0,003	0,003	0,003	0,00	0,00
1,2,3,4,6,7,8 HpCDD	0,003	0,005	0,003	0,01	0,003	0,008	0,003	0,003	0,003	0,00	0,00
OCDD	0,003	0,051	0,003	0,024	0,003	0,01	0,003	0,003	0,003	0,01	0,02
2,3,7,8 TCDF	0,006	0,006	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00
1,2,3,7,8 PeCDF	0,008	0,007	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00
2,3,4,7,8 PeCDF	0,013	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00
1,2,3,4,7,8 HxCDF	0,003	0,008	0,00	0,01	0,003	0,01	0,003	0,003	0,003	0,00	0,00
1,2,3,6,7,8 HxCDF	0,006	0,007	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00
2,3,4,6,7,8 HxCDF	0,003	0,006	0,003	0,01	0,003	0,01	0,003	0,003	0,003	0,00	0,00
1,2,3,7,8,9 HxCDF	0,025	0,01	0,03	0,01	0,03	0,01	0,03	0,03	0,03	0,02	0,01
1,2,3,4,6,7,8 HpCDF	0,006	0,022	0,01	0,006	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
1,2,3,4,7,8,9 HpCDF	0,025	0,01	0,03	0,01	0,03	0,01	0,03	0,03	0,03	0,02	0,01
OCDF	0,013	0,028	0,01	0,014	0,01	0,007	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
WHO ₀₅ -TEQ	0,12	0,03	0,12	0,03	0,12	0,03	0,12	0,12	0,12	0,08	0,04
ΣPCDD	0,13	0,10688	0,13	0,0839	0,13	0,067	0,13	0,13	0,13	0,11	0,02
ΣPCDF	0,107	0,11728	0,107	0,10	0,107	0,097	0,107	0,107	0,107	0,11	0,01
PCDF/PCDD	0,82	1,097	0,82	1,193	0,823	1,45	0,82	0,82	0,823	0,94	0,23

+ : GC/MSNCI yöntemiyle analiz edilen örnekler.
x: HRGC/HRMS yöntemiyle analiz edilen örnekler.

Örnekleme Noktaları: 3- Kandıra 6- Çayırköy 11- Bayraktar 12- Maşukiye 14- Yuvacık 17- Karamürsel

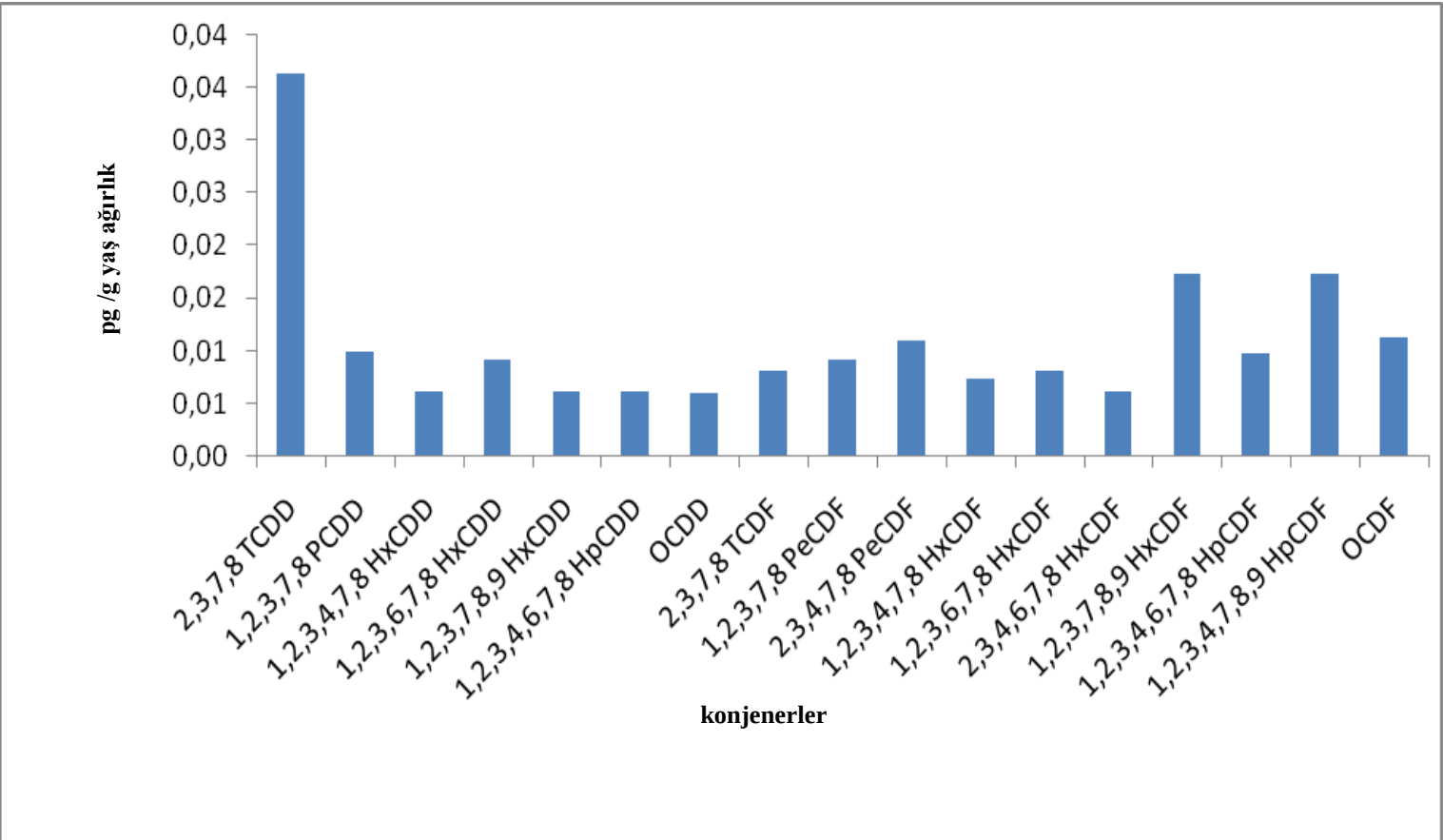
İtalik ve koyu olarak belirtilen konjenler konsantrasyonları, GC/MS NCI ve HRGC/HRMS yöntemiyle belirlenemediğinden dolayı cihaz tanımlama limitlerinin yarısı olarak kabul edilmiştir.

Şekil 5. 15: Yerel yapraksız sebze örneklerinin ortalama konjener dağılımları



Tablo 5.27: Ticari Yapraksız Sebze Örneklerindeki PCDD/F Konsantrasyonları

Nokta	Ticari konsantrasyon pg/g yaş ağırlık						Standart sapma
	T1+	T2+	T3x	T4x	T5x	Geo. Ortalama	
Konjener							
2,3,7,8 TCDD	0,100	0,100	0,03	0,025	0,01	0,04	0,044
1,2,3,7,8 PCDD	0,010	0,010	0,01	0,010	0,01	0,01	0,000
1,2,3,4,7,8 HxCDD	0,003	0,003	0,01	0,010	0,01	0,01	0,004
1,2,3,6,7,8 HxCDD	0,008	0,008	0,01	0,010	0,01	0,01	0,001
1,2,3,7,8,9 HxCDD	0,003	0,003	0,01	0,010	0,01	0,01	0,004
1,2,3,4,6,7,8 HpCDD	0,003	0,003	0,01	0,010	0,01	0,01	0,004
OCDD	0,003	0,003	0,01	0,010	0,01	0,01	0,004
2,3,7,8 TCDF	0,006	0,006	0,01	0,010	0,01	0,01	0,002
1,2,3,7,8 PeCDF	0,008	0,008	0,01	0,010	0,01	0,01	0,001
2,3,4,7,8 PeCDF	0,013	0,013	0,01	0,010	0,01	0,01	0,001
1,2,3,4,7,8 HxCDF	0,003	0,003	0,01	0,025	0,01	0,01	0,009
1,2,3,6,7,8 HxCDF	0,006	0,006	0,01	0,010	0,01	0,01	0,002
2,3,4,6,7,8 HxCDF	0,003	0,003	0,01	0,010	0,01	0,01	0,004
1,2,3,7,8,9 HxCDF	0,025	0,025	0,01	0,025	0,01	0,02	0,008
1,2,3,4,6,7,8 HpCDF	0,006	0,006	0,01	0,018	0,01	0,01	0,005
1,2,3,4,7,8,9 HpCDF	0,025	0,025	0,01	0,025	0,01	0,02	0,008
OCDF	0,013	0,013	0,03	0,005	0,01	0,01	0,007
WHO₀₅-TEQ	0,120	0,120	0,05	0,050	0,03	0,06	0,043
ΣPCDD	0,130	0,130	0,09	0,085	0,07	0,10	0,028
ΣPCDF	0,107	0,107	0,12	0,147	0,10	0,12	0,018
PCDF/PCDD	0,823	0,823	1,35	1,735	1,51	1,19	0,412
+ : GC/MSNCI yöntemiyle analiz edilen örnekler.							
x: HRGC/HRMS yöntemiyle analiz edilen örnekler.							
İtalik ve koyu olarak belirtilen konjener konsantrasyonları, GC/MS NCI ve HRGC/HRMS yöntemiyle belirlenemediğinden dolayı cihaz tanımlama limitlerinin yarısı olarak kabul edilmiştir.							



Şekil 5.16: Ticari yapraksız sebze örneklerinin ortalama konjener dağılımları (pg/g yaş ağırlık)

5.1.7. Meyveler’de PCDD/F düzeyleri

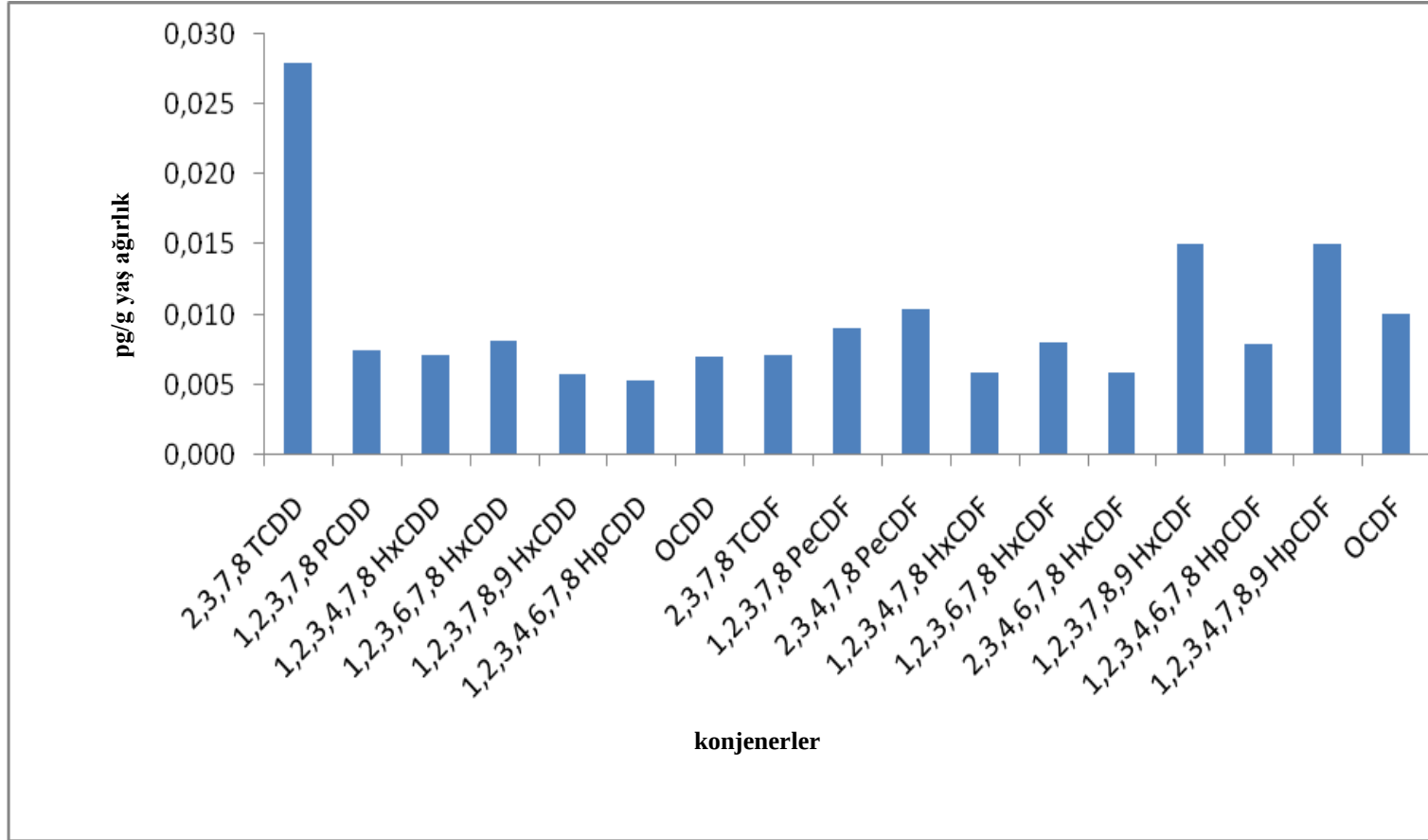
Kocaeli bölgesinden alınan meyve (çoğunlukla kiraz, çilek ve erik) örneklerinin analiz sonuçları Tablo 5.28’de (pg/g yaş ağırlık olarak), ortalama konjener dağılımı ise Şekil 5.17’de verilmiştir. Meyvelerde GC/MS-NCI ve HRGC/HRMS analizlerinde, konjenerlerin neredeyse tamamı ölçülebilir sınırlarının altında bulunmuşlardır.

Ticari olarak alınan meyvelerde yapılan analizlerin sonuçları Tablo 5.29’da, ortalama konjener dağılımı ise Şekil 5.18’de verilmiştir. Ticari meyvelerde yapılan GC/MS-NCI ve HRGC/HRMS analizlerinde de, konjenerlerin neredeyse tamamı ölçülebilir sınırlarının altında bulunmuşlardır. Bu bakımdan analiz edilen yerel ve ticari örnekler temelinde PCDD/F düzeyleri oldukça düşüktür.

Tablo 5.28: Yerel Meyve Örneklerindeki PCDD/F Konsantrasyonları

Yerel Konsantrasyon pg/g yaş ağırlık											
Nokta	2+	2x	3+	3x	6+	6x	12+	12x	17+	Geo. Ortalama	Standart sapma
Konjener											
2,3,7,8 TCDD	0,100	0,010	0,010	0,010	0,100	0,010	0,100	0,010	0,100	0,028	0,047
1,2,3,7,8 PCDD	0,010	0,006	0,004	0,010	0,010	0,003	0,010	0,010	0,010	0,007	0,003
1,2,3,4,7,8 HxCDD	0,003	0,013	0,017	0,016	0,003	0,016	0,003	0,010	0,003	0,007	0,006
1,2,3,6,7,8 HxCDD	0,008	0,007	0,008	0,008	0,008	0,009	0,008	0,010	0,008	0,008	0,001
1,2,3,7,8,9 HxCDD	0,003	0,008	0,008	0,010	0,003	0,012	0,003	0,010	0,003	0,006	0,004
1,2,3,4,6,7,8 HpCDD	0,003	0,009	0,009	0,010	0,003	0,005	0,003	0,010	0,003	0,005	0,003
OCDD	0,003	0,022	0,020	0,011	0,003	0,010	0,003	0,010	0,003	0,007	0,007
2,3,7,8 TCDF	0,006	0,005	0,010	0,007	0,006	0,010	0,006	0,010	0,006	0,007	0,002
1,2,3,7,8 PeCDF	0,008	0,010	0,010	0,010	0,008	0,010	0,008	0,010	0,008	0,009	0,001
2,3,4,7,8 PeCDF	0,013	0,010	0,010	0,007	0,013	0,008	0,013	0,010	0,013	0,010	0,002
1,2,3,4,7,8 HxCDF	0,003	0,010	0,010	0,010	0,003	0,010	0,003	0,010	0,003	0,006	0,004
1,2,3,6,7,8 HxCDF	0,006	0,010	0,010	0,010	0,006	0,010	0,006	0,010	0,006	0,008	0,002
2,3,4,6,7,8 HxCDF	0,003	0,010	0,010	0,010	0,003	0,010	0,003	0,010	0,003	0,006	0,004
1,2,3,7,8,9 HxCDF	0,025	0,010	0,010	0,010	0,025	0,010	0,025	0,010	0,025	0,015	0,008
1,2,3,4,6,7,8 HpCDF	0,006	0,010	0,009	0,010	0,006	0,010	0,006	0,010	0,006	0,008	0,002
1,2,3,4,7,8,9 HpCDF	0,025	0,010	0,010	0,010	0,025	0,010	0,025	0,010	0,025	0,015	0,008
OCDF	0,013	0,010	0,004	0,010	0,013	0,010	0,013	0,010	0,013	0,010	0,003
WHO ₀₅ -TEQ	0,120	0,027	0,026	0,031	0,120	0,025	0,120	0,032	0,120	0,053	0,049
ΣPCDD	0,130	0,076	0,075	0,075	0,130	0,065	0,130	0,070	0,130	0,094	0,031
ΣPCDF	0,107	0,095	0,093	0,094	0,107	0,098	0,107	0,100	0,107	0,101	0,006
PCDF/PCDD	0,823	1,248	1,246	1,247	0,823	1,510	0,823	1,429	0,823	1,075	0,284
+ : GC/MSNCI yöntemiyle analiz edilen örnekler.											
x: HRGC/HRMS yöntemiyle analiz edilen örnekler.											
Örnekleme Noktaları: 2- Orhaniye 3- Kandıra 6-Çayırköy 12- Maşukiye 17- Karamürsel											
İtalik ve koyu olarak belirtilen konjener konsantrasyonları, GC/MS NCI ve HRGC/HRMS yöntemiyle belirlenemediğinden dolayı cihaz tanımlama limitlerinin yarısı olarak kabul edilmiştir.											

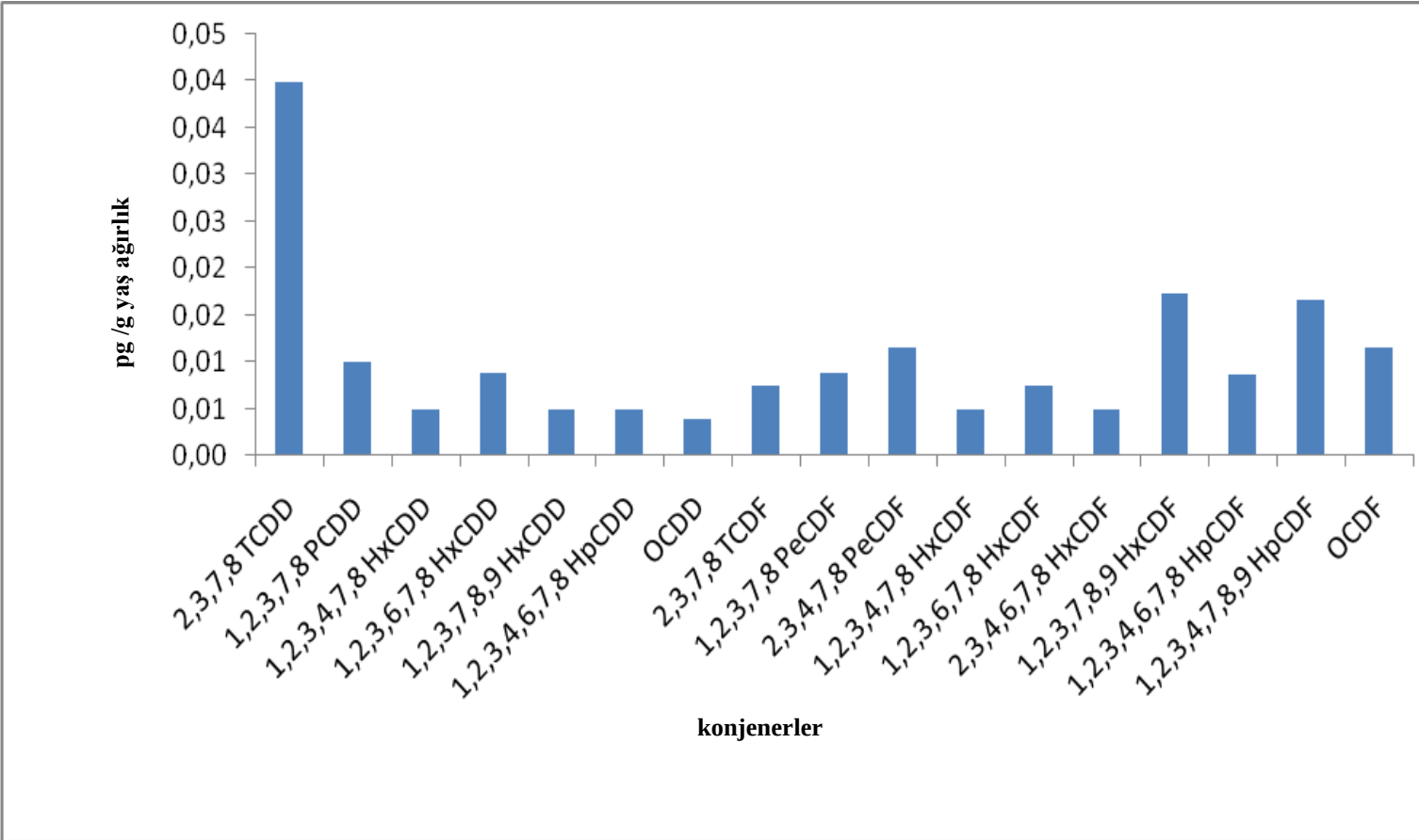
Şekil 5.17: Yerel meyve örneklerinin ortalama konjener dağılımları (pg/g yağ ağırlık).



Tablo 5.29: Ticari Meyve Örneklerindeki PCDD/F Konsantrasyonları

Nokta Konjener	Ticari konsantrasyon pg/g yaş ağırlık					Geo. Ortalama	Standart sapma
	T1+	T2+	T3+	T4x	T5x		
2,3,7,8 TCDD	0,100	0,100	0,100	0,01000	0,01000	0,04	0,049
1,2,3,7,8 PCDD	0,010	0,010	0,010	0,01000	0,01000	0,01	0,000
1,2,3,4,7,8 HxCDD	0,003	0,003	0,003	0,01000	0,01000	0,00	0,004
1,2,3,6,7,8 HxCDD	0,008	0,008	0,008	0,01000	0,01000	0,01	0,001
1,2,3,7,8,9 HxCDD	0,003	0,003	0,003	0,01000	0,01000	0,00	0,004
1,2,3,4,6,7,8 HpCDD	0,003	0,003	0,003	0,01000	0,01000	0,00	0,004
OCDD	0,003	0,003	0,003	0,00486	0,00702	0,00	0,002
2,3,7,8 TCDF	0,006	0,006	0,006	0,01000	0,01000	0,01	0,002
1,2,3,7,8 PeCDF	0,008	0,008	0,008	0,01000	0,01000	0,01	0,001
2,3,4,7,8 PeCDF	0,013	0,013	0,013	0,01000	0,01000	0,01	0,001
1,2,3,4,7,8 HxCDF	0,003	0,003	0,003	0,01000	0,01000	0,00	0,004
1,2,3,6,7,8 HxCDF	0,006	0,006	0,006	0,01000	0,01000	0,01	0,002
2,3,4,6,7,8 HxCDF	0,003	0,003	0,003	0,01000	0,01000	0,00	0,004
1,2,3,7,8,9 HxCDF	0,025	0,025	0,025	0,01000	0,01000	0,02	0,008
1,2,3,4,6,7,8 HpCDF	0,006	0,006	0,006	0,02160	0,01000	0,01	0,007
1,2,3,4,7,8,9 HpCDF	0,025	0,025	0,025	0,00796	0,01000	0,02	0,009
OCDF	0,013	0,013	0,013	0,01000	0,01000	0,01	0,001
WHO ₀₅ -TEQ	0,120	0,120	0,12	0,032	0,03	0,07	0,048
ΣPCDD	0,130	0,130	0,13	0,065	0,07	0,10	0,035
ΣPCDF	0,107	0,107	0,11	0,110	0,10	0,11	0,004
PCDF/PCDD	0,823	0,823	0,82	1,689	1,49	1,07	0,426
+ : GC/MSNCI yöntemiyle analiz edilen örnekler.							
x: HRGC/HRMS yöntemiyle analiz edilen örnekler.							
İtalik ve koyu olarak belirtilen konjener konsantrasyonları, GC/MS NCI ve HRGC/HRMS yöntemiyle belirlenemediğinden dolayı cihaz tanımlama limitlerinin yarısı olarak kabul edilmiştir.							

Şekil 5.18: Ticari meyve örneklerinin ortalama konjener dağılımları (pg/g yaş ağırlık).



5.1.8. Köklü sebzelerde PCDD/F düzeyleri

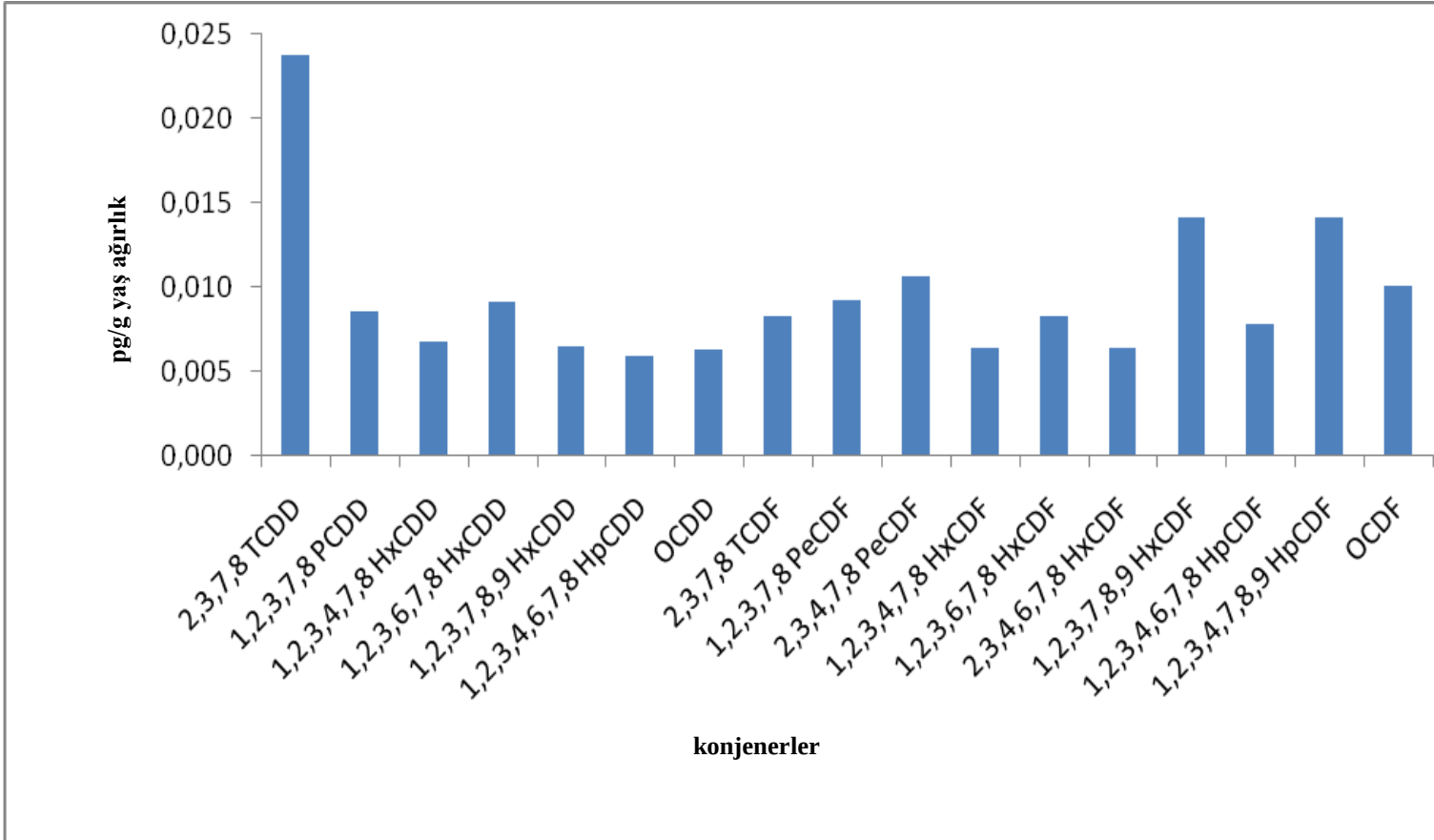
Kocaeli bölgesinden alınan köklü sebze (çoğunlukla pataes ve soğan) örneklerinin analiz sonuçları Tablo 5.30'da (pg/g yaş ağırlık olarak), ortalama konjener dağılımı ise Şekil 5.19'da verilmiştir. Köklü sebzelerde GC/MS-NCI ve HRGC/HRMS analizlerinde, konjenerlerin neredeyse tamamı ölçülebilir sınırlarının altında bulunmuşlardır.

Ticari olarak alınan köklü sebzelerde yapılan analizlerin sonuçları Tablo 5.31'de, ortalama konjener dağılımı ise Şekil 5.20'de verilmiştir. Ticari köklü sebzelerde yapılan GC/MS-NCI ve HRGC/HRMS analizlerinde de, konjenerlerin neredeyse tamamı ölçülebilir sınırlarının altında bulunmuşlardır. Bu bakımdan analiz edilen yerel ve ticari örnekler temelinde PCDD/F düzeyleri oldukça düşüktür.

Tablo 5.30: Yerel Köklü Sebze Örneklerindeki PCDD/F Konsantrasyonları

Nokta Konjener	Yerel Konsantrasyon pg/g yaş ağırlık								Geo. Ortalama	Standart sapma
	3+	3x	6+	6x	10+	10x	11+	12+		
2,3,7,8 TCDD	0,100	0,010	0,100	0,010	0,100	0,010	0,01000	0,010	0,024	0,047
1,2,3,7,8 PCDD	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,003	0,01000	0,010	0,009	0,003
1,2,3,4,7,8 HxCDD	0,003	0,010	0,003	0,010	0,003	0,016	0,01000	0,010	0,007	0,005
1,2,3,6,7,8 HxCDD	0,008	0,010	0,008	0,010	0,008	0,009	0,01000	0,010	0,009	0,001
1,2,3,7,8,9 HxCDD	0,003	0,010	0,003	0,010	0,003	0,012	0,01000	0,010	0,006	0,004
1,2,3,4,6,7,8 HpCDD	0,003	0,010	0,003	0,010	0,003	0,005	0,01000	0,010	0,006	0,004
OCDD	0,003	0,010	0,003	0,010	0,003	0,010	0,00895	0,010	0,006	0,004
2,3,7,8 TCDF	0,006	0,010	0,006	0,010	0,006	0,010	0,01000	0,010	0,008	0,002
1,2,3,7,8 PeCDF	0,008	0,010	0,008	0,010	0,008	0,010	0,01000	0,010	0,009	0,001
2,3,4,7,8 PeCDF	0,013	0,010	0,013	0,010	0,013	0,008	0,01000	0,010	0,011	0,002
1,2,3,4,7,8 HxCDF	0,003	0,010	0,003	0,010	0,003	0,010	0,01000	0,010	0,006	0,004
1,2,3,6,7,8 HxCDF	0,006	0,010	0,006	0,010	0,006	0,010	0,01000	0,010	0,008	0,002
2,3,4,6,7,8 HxCDF	0,003	0,010	0,003	0,010	0,003	0,010	0,01000	0,010	0,006	0,004
1,2,3,7,8,9 HxCDF	0,025	0,010	0,025	0,010	0,025	0,010	0,01000	0,010	0,014	0,008
1,2,3,4,6,7,8 HpCDF	0,006	0,010	0,006	0,010	0,006	0,010	0,00648	0,010	0,008	0,002
1,2,3,4,7,8,9 HpCDF	0,025	0,010	0,025	0,010	0,025	0,010	0,01000	0,010	0,014	0,008
OCDF	0,013	0,010	0,013	0,010	0,013	0,010	0,00518	0,010	0,010	0,002
WHO ₀₅ -TEQ	0,120	0,032	0,120	0,032	0,120	0,025	0,032	0,032	0,051	0,047
ΣPCDD	0,130	0,070	0,130	0,070	0,130	0,065	0,069	0,070	0,087	0,032
ΣPCDF	0,107	0,100	0,107	0,100	0,107	0,098	0,092	0,100	0,101	0,005
PCDF/PCDD	0,823	1,429	0,823	1,429	0,823	1,510	1,329	1,429	1,159	0,315
+ : GC/MSNCI yöntemiyle analiz edilen örnekler.										
x: HRGC/HRMS yöntemiyle analiz edilen örnekler.										
Örnekleme Noktaları: 3-Kandıra 6-Çayırköy 10-Solaklar 11-Bayraktar 12- Maşukiye										
İtalik ve koyu olarak belirtilen konjener konsantrasyonları, GC/MS NCI ve HRGC/HRMS yöntemiyle belirlenemediğinden dolayı cihaz tanımlama limitlerinin yarısı olarak kabul edilmiştir.										

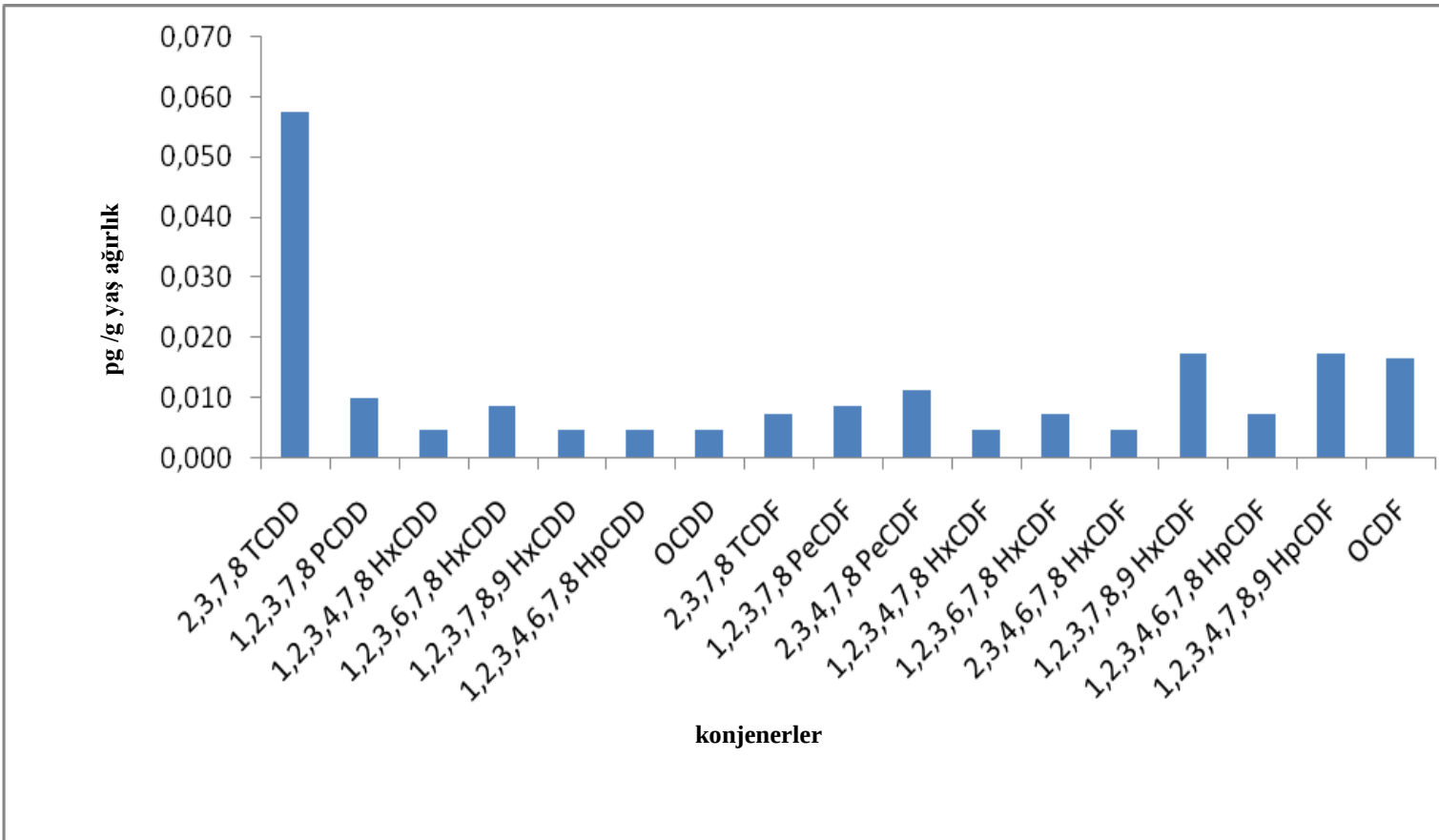
Şekil 5.19: Yerel köklü sebze örneklerinin ortalama konjener dağılımları (pg/g yaş ağırlık).



Tablo 5.31: Ticari Köklü Sebze Örneklerindeki PCDD/F Konsantrasyonları

Nokta Konjener	Ticari konsantrasyon pg/g yaş ağırlık					Geo. Ortalama	Standart sapma
	T1+	T2+	T3+	T4x	T5x		
2,3,7,8 TCDD	0,100	0,100	0,100	0,02500	0,02500	0,06	0,041
1,2,3,7,8 PCDD	0,010	0,010	0,010	0,01000	0,01000	0,01	0,000
1,2,3,4,7,8 HxCDD	0,003	0,003	0,003	0,01000	0,01000	0,00	0,004
1,2,3,6,7,8 HxCDD	0,008	0,008	0,008	0,01000	0,01000	0,01	0,001
1,2,3,7,8,9 HxCDD	0,003	0,003	0,003	0,01000	0,01000	0,00	0,004
1,2,3,4,6,7,8 HpCDD	0,003	0,003	0,003	0,01000	0,01000	0,00	0,004
OCDD	0,003	0,003	0,003	0,01000	0,01000	0,00	0,004
2,3,7,8 TCDF	0,006	0,006	0,006	0,01000	0,01000	0,01	0,002
1,2,3,7,8 PeCDF	0,008	0,008	0,008	0,01000	0,01000	0,01	0,001
2,3,4,7,8 PeCDF	0,013	0,013	0,013	0,01000	0,01000	0,01	0,001
1,2,3,4,7,8 HxCDF	0,003	0,003	0,003	0,01000	0,01000	0,00	0,004
1,2,3,6,7,8 HxCDF	0,006	0,006	0,006	0,01000	0,01000	0,01	0,002
2,3,4,6,7,8 HxCDF	0,003	0,003	0,003	0,01000	0,01000	0,00	0,004
1,2,3,7,8,9 HxCDF	0,025	0,025	0,025	0,01000	0,01000	0,02	0,008
1,2,3,4,6,7,8 HpCDF	0,006	0,006	0,006	0,01000	0,01000	0,01	0,002
1,2,3,4,7,8,9 HpCDF	0,025	0,025	0,025	0,01000	0,01000	0,02	0,008
OCDF	0,013	0,013	0,013	0,02500	0,02500	0,02	0,007
WHO ₀₅ -TEQ	0,120	0,120	0,12	0,047	0,05	0,08	0,040
ΣPCDD	0,130	0,130	0,13	0,085	0,09	0,11	0,025
ΣPCDF	0,107	0,107	0,11	0,115	0,12	0,11	0,004
PCDF/PCDD	0,823	0,823	0,82	1,353	1,35	1,00	0,290
+ : GC/MSNCI yöntemiyle analiz edilen örnekler.							
x: HRGC/HRMS yöntemiyle analiz edilen örnekler.							
İtalik ve koyu olarak belirtilen konjener konsantrasyonları, GC/MS NCI ve HRGC/HRMS yöntemiyle belirlenemediğinden dolayı cihaz tanımlama limitlerinin yarısı olarak kabul edilmiştir.							

Şekil 5.20: Ticari köklü sebze örneklerinin ortalama konjener dağılımları (pg/g yağ ağırlık).



5.1.9. Un örneklerinde PCDD/F düzeyleri

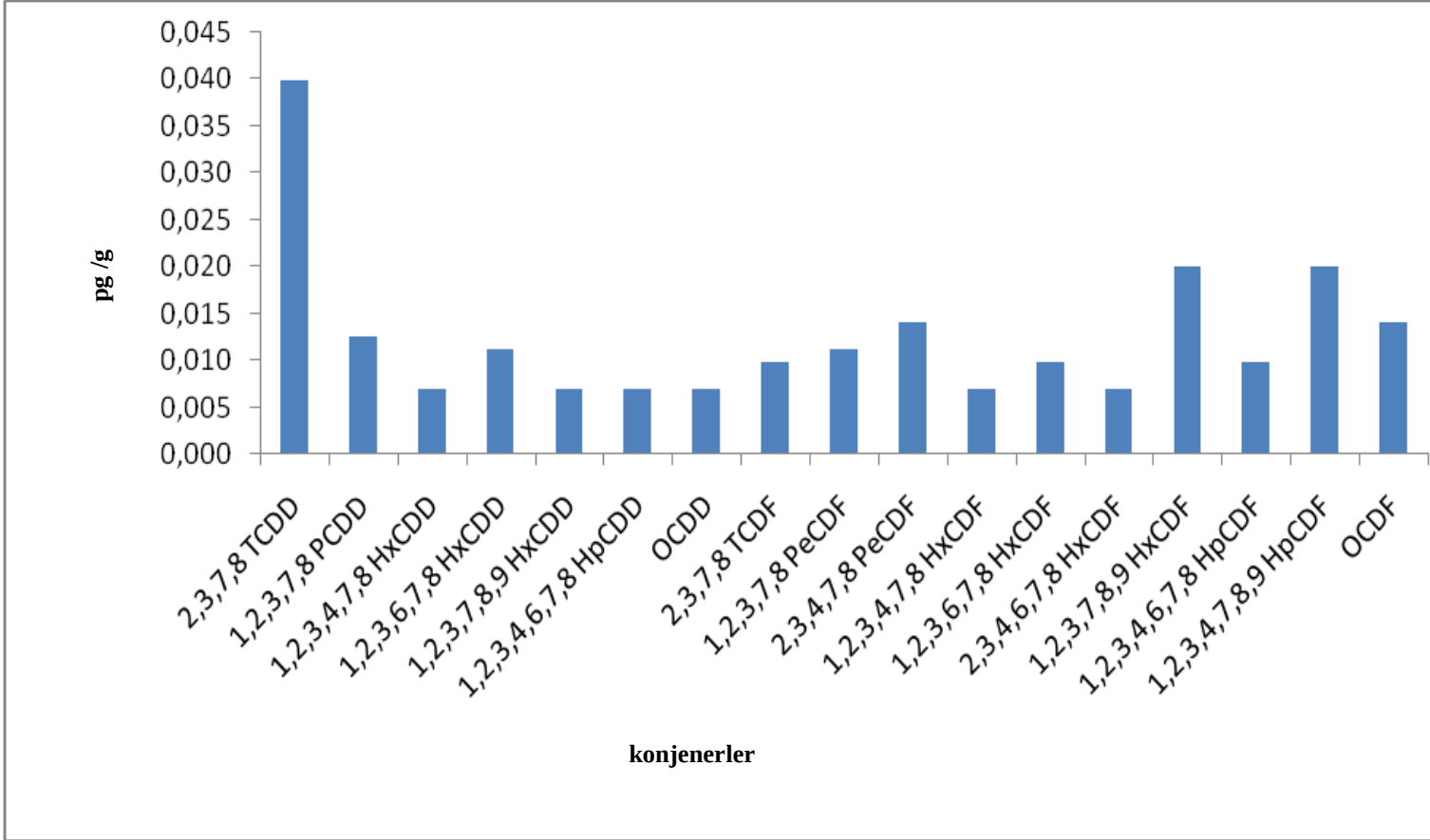
Kocaeli bölgesinden alınan un örneklerinin analiz sonuçları Tablo 5.32’de (pg/g olarak), ortalama konjener dağılımı ise Şekil 5.21’de verilmiştir. Un örneklerinde yapılan GC/MS-NCI ve HRGC/HRMS analizlerinde, konjenerlerin neredeyse tamamı ölçülebilir sınırlarının altında bulunmuşlardır.

Ticari olarak alınan un örneklerinde yapılan analizlerin sonuçları Tablo 5.33’de, ortalama konjener dağılımı ise Şekil 5.22’de verilmiştir. Ticari unlarda yapılan GC/MS-NCI ve HRGC/HRMS analizlerinde de, konjenerlerin neredeyse tamamı ölçülebilir sınırlarının altında bulunmuşlardır. Bu bakımdan analiz edilen yerel ve ticari örnekler temelinde PCDD/F düzeyleri oldukça düşüktür.

Tablo 5.32: Yerel Un Örneklerindeki PCDD/F Konsantrasyonları

Nokta	Yerel Konsantrasyon pg/g yaş ağırlık					Standart sapma
	9+	10+	11+	11x	Geo. Ortalama	
Konjener						
2,3,7,8 TCDD	0,100	0,010	0,100	0,025	0,040	0,048
1,2,3,7,8 PCDD	0,010	0,010	0,010	0,025	0,013	0,008
1,2,3,4,7,8 HxCDD	0,003	0,010	0,003	0,025	0,007	0,010
1,2,3,6,7,8 HxCDD	0,008	0,010	0,008	0,025	0,011	0,008
1,2,3,7,8,9 HxCDD	0,003	0,010	0,003	0,025	0,007	0,010
1,2,3,4,6,7,8 HpCDD	0,003	0,010	0,003	0,025	0,007	0,010
OCDD	0,003	0,010	0,003	0,025	0,007	0,010
2,3,7,8 TCDF	0,006	0,010	0,006	0,025	0,010	0,009
1,2,3,7,8 PeCDF	0,008	0,010	0,008	0,025	0,011	0,008
2,3,4,7,8 PeCDF	0,013	0,010	0,013	0,025	0,014	0,007
1,2,3,4,7,8 HxCDF	0,003	0,010	0,003	0,025	0,007	0,010
1,2,3,6,7,8 HxCDF	0,006	0,010	0,006	0,025	0,010	0,009
2,3,4,6,7,8 HxCDF	0,003	0,010	0,003	0,025	0,007	0,010
1,2,3,7,8,9 HxCDF	0,025	0,010	0,025	0,025	0,020	0,008
1,2,3,4,6,7,8 HpCDF	0,006	0,010	0,006	0,025	0,010	0,009
1,2,3,4,7,8,9 HpCDF	0,025	0,010	0,025	0,025	0,020	0,008
OCDF	0,013	0,010	0,013	0,025	0,014	0,007
WHO₀₅-TEQ	0,120	0,032	0,120	0,079	0,077	0,042
ΣPCDD	0,130	0,070	0,130	0,175	0,120	0,043
ΣPCDF	0,107	0,100	0,107	0,250	0,130	0,073
PCDF/PCDD	0,823	1,429	0,823	1,429	1,084	0,350
+ : GC/MSNCI yöntemiyle analiz edilen örnekler.						
x: HRGC/HRMS yöntemiyle analiz edilen örnekler.						
Örnekleme Noktaları: 9- uzunciftlik 10-Solaklar 11-Bayraktar						
İtalik ve koyu olarak belirtilen konjener konsantrasyonları, GC/MS NCI ve HRGC/HRMS yöntemiyle belirlenemediğinden dolayı cihaz tanımlama limitlerinin yarısı olarak kabul edilmiştir.						

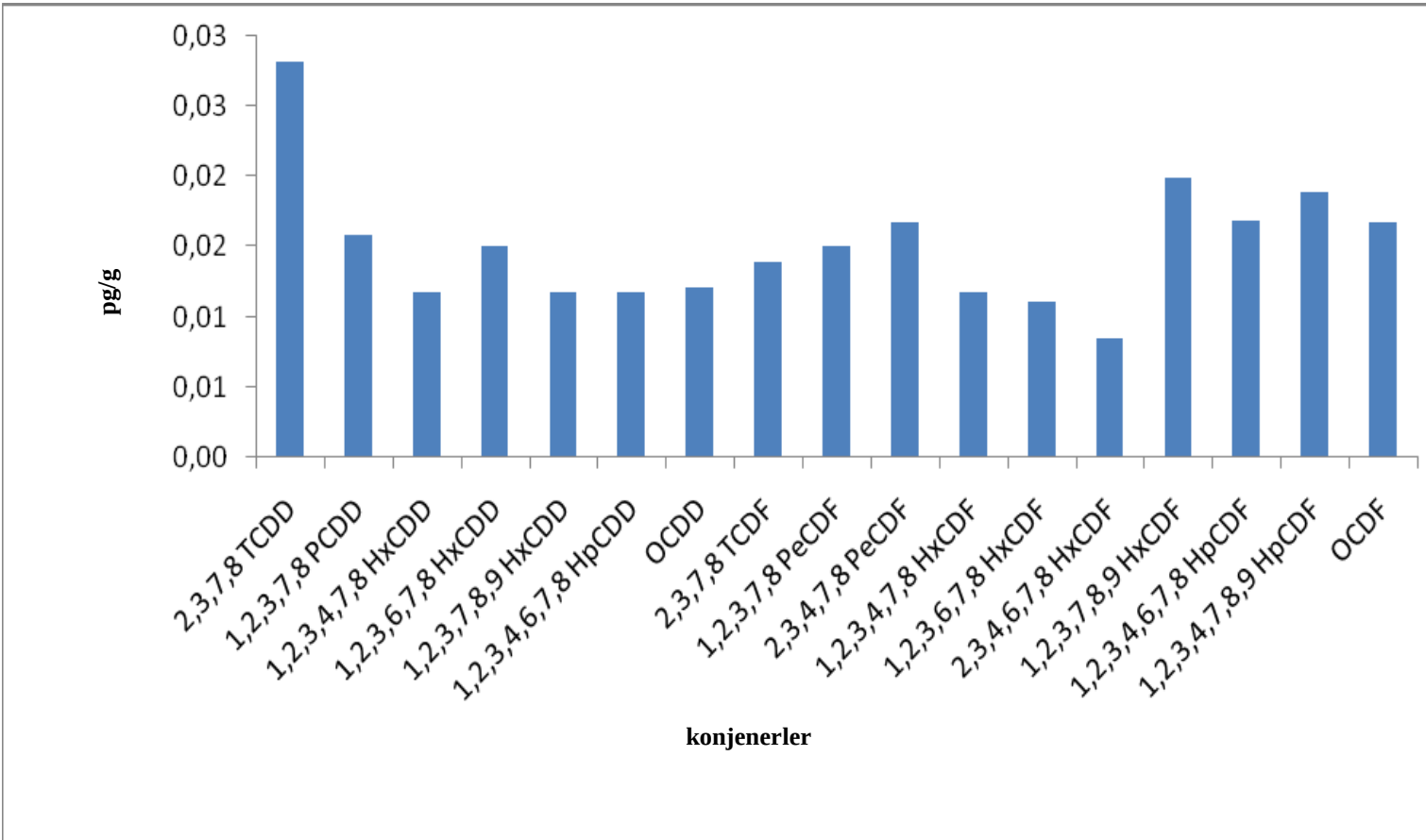
Şekil 5.21: Yerel un örneklerinin ortalama konjener dağılımları (pg/g).



Tablo 5.33: Ticari Un Örneklerindeki PCDD/F Konsantrasyonları

Nokta	Ticari konsantrasyon pg/g yağ ağırlık				Geo. Ortalama	Standart sapma
	T1+	T2x	T3x	T4x		
Konjener						
2,3,7,8 TCDD	0,100	0,02500	0,02500	0,01000	0,03	0,041
1,2,3,7,8 PCDD	0,010	0,02500	0,02500	0,01000	0,02	0,009
1,2,3,4,7,8 HxCDD	0,003	0,02500	0,02500	0,01000	0,01	0,011
1,2,3,6,7,8 HxCDD	0,008	0,02500	0,02500	0,01000	0,01	0,009
1,2,3,7,8,9 HxCDD	0,003	0,02500	0,02500	0,01000	0,01	0,011
1,2,3,4,6,7,8 HpCDD	0,003	0,02500	0,02500	0,01000	0,01	0,011
OCDD	0,003	0,05810	0,02500	0,00486	0,01	0,026
2,3,7,8 TCDF	0,006	0,02500	0,02500	0,01000	0,01	0,010
1,2,3,7,8 PeCDF	0,008	0,02500	0,02500	0,01000	0,01	0,009
2,3,4,7,8 PeCDF	0,013	0,02500	0,02500	0,01000	0,02	0,008
1,2,3,4,7,8 HxCDF	0,003	0,02500	0,02500	0,01000	0,01	0,011
1,2,3,6,7,8 HxCDF	0,006	0,01010	0,02500	0,01000	0,01	0,008
2,3,4,6,7,8 HxCDF	0,003	0,00666	0,02500	0,01000	0,01	0,010
1,2,3,7,8,9 HxCDF	0,025	0,02500	0,02500	0,01000	0,02	0,008
1,2,3,4,6,7,8 HpCDF	0,006	0,06260	0,00992	0,02160	0,02	0,026
1,2,3,4,7,8,9 HpCDF	0,025	0,02500	0,02500	0,00796	0,02	0,009
OCDF	0,013	0,02500	0,02500	0,01000	0,02	0,008
WHO₀₅-TEQ	0,120	0,076	0,08	0,032	0,07	0,036
ΣPCDD	0,130	0,208	0,18	0,065	0,13	0,062
ΣPCDF	0,107	0,254	0,23	0,110	0,16	0,079
PCDF/PCDD	0,823	1,222	1,34	1,689	1,23	0,357
+ : GC/MSNCI yöntemiyle analiz edilen örnekler.						
x: HRGC/HRMS yöntemiyle analiz edilen örnekler.						
İtalik ve koyu olarak belirtilen konjener konsantrasyonları, GC/MS NCI ve HRGC/HRMS yöntemiyle belirlenemediğinden dolayı cihaz tanımlama limitlerinin yarısı olarak kabul edilmiştir.						

Şekil 5.22: Ticari un örneklerinin ortalama konjener dağılımları (pg/g).



5.1.10. Genel değerlendirme

Kocaeli’nde yetiştirilen ya da üretilen yerel gıda ürünleri ile bölgeye dışarıdan getirilip market ve pazarlarda satılan ticari ürünlerde yapılan PCDD/F analizlerinde genel olarak süt, yumurta, et ve tavuk gibi belirli bir yağ içeriğine sahip, dolayısıyla da PCDD/F gibi yağ sever kimyasalların biyolojik birikim yapabildiği özellikle yerel ürünler başta olmak üzere hayvansal gıdalarda daha yüksek PCDD/F konsantrasyonları (et hariç) bulunmuştur. Özellikle belirli bölgelerden (başta Dilovası olmak üzere Değirmendere, Maşukiye, Karamürsel gibi güney ile kentin doğu-güneydoğu kısmı) alınan ürünlerde yüksek PCDD/F düzeyleri gözlenmiş ve genellikle bu bölgelerde Avrupa birliği tarafından belirlenen eylem limitlerinin aşıldığı görülmüştür. Bu bölgelerden elde edilen yüksek PCDD/F değerleri sanayi yoğunluğunun diğer kirleticilerde olduğu gibi PCDD/F kirliliği üzerinde de büyük oranda etkisi olduğunu göstermiştir. Atık yakma tesisi civarında alınan örneklerde görülen görece düşük değerler ise PCDD/F’lerin rüzgarın da etkisiyle daha uzun menzilli birikimlere eğiliminin bir göstergesidir. Kentteki ortalama PCDD/F kirliliğinin üzerinde bir kirliliğe sahip olan bölgelerde gerek PCDD/F ve benzeri kalıcı organik kirleticilerin, gerekse ağır metal türü diğer sanayi kaynaklı kirleticilerin gıdalardaki ve başka çevresel ortamlardaki düzeylerinin dikkatle izlenmesi, bunlara ilişkin sağlık riski değerlendirmeleri yapılması ve kısa-orta-uzun vadeli önlemler alınması yararlı olacaktır. Ticari ürünlerde ise etlerde belirli oranda yüksek değerler gözlenmiş, ancak genel olarak yerel ürünlerden daha düşük PCDD/F düzeylerine sahip olmuşlardır. Ticari et rnlerindeki PCDD/F kirliliğinin yemlerden kaynaklanabileceği düşünülmüştür. Bu nedenle bölgedeki hayvansal besinlerin de PCDD/F kirliliği açısından kontrol altında olması ve buna ilişkin bir denetleme mekanizmasının oluşturulması gerekmektedir. Özellikle hayvansal gıdalar başta olmak üzeri genel konjener profilleri hayvanların özelliklerine bağlı olmakla birlikte literatürdeki genel yaklaşımları desteklemiştir.

Bitkisel gıda ürünlerinde ise PCDD/F’ler, oldukça düşük düzeylerde kalmış ve analizlerde çoğunlukla llebilme sınırının altında bulunmuştur. Bu da PCDD/F’lere ilişkin olarak yapılacak çalışmalarda daha çok hayvansal ürünler üzerinde yoğunlaşılması gerektiğini ortaya koymaktadır. Bitkisel ürünlerde, daha

önce de açıklandığı üzere, havayla temas yüzeyi ve kesişim oranı yüksek olan yapraklı sebzelerde konjenerlerin belirli bir kısmı ölçülebilir PCDD/F düzeylerinde bulunmuş ve bu bakımdan bitkilerdeki en yüksek değerler beklenildiği üzere bu grupta elde edilmiştir. Ticari ürünlerde de aynı şekilde PCDD/F konjenerlerinin neredeyse tamamı ölçülebilir sınırlarının altında PCDD/F düzeyleri göstermişlerdir.

Çalışmada elde edilen tüm gıda ürünlerindeki ortalama PCDD/F değerleri Avrupa Birliği Ülkelerindeki seviyelerle benzer, bazı bölgelerde hayvansal gıdalarda daha yüksek bulunmuştur.

5.2. Kocaeli’ndeki Alıcılar için Maruz Kalınan Dozlar

Bölüm 4.3.1’de tanımlanan, her bir ana ve alt alıcı grupları için günlük PCDD/F alım dozları, maruz kalınan konsantrasyonlar ile gıdaların tüketim miktarları, solunum ve toprak yutma oranları gibi her bir maruziyet senaryosuna özgü parametrelerin bir fonksiyonudur. Bu çalışmada, maruz kalınan dozların belirlenmesinde “@Risk Professional/Palisade” yazılımı kullanılarak “Monte Carlo Simülasyonu” yöntemi uygulanmıştır. Simülasyon 1000 örnekleme sayısı ile gerçekleştirilmiş ve dozların belirlenmesinin yanında duyarlık analizi de yapılmıştır. Giriş verileri için PCDD/F konsantrasyonları ve maruziyet parametreleri bir dağılım olarak belirlenmiş ve maruz kalınan dozlar da model çıkış verileri olarak bir dağılım halinde elde edilmiştir. Böylece elde edilen veriler, minimum, maksimum, ortalama, medyan (%50’lik santil değeri), mod (en çok beklenen değer), %95’lik santil değeri (tüm değerlerin kendisinden küçük olduğu limit değer) ve %5’lik santil değeri (tüm değerlerin kendisinden büyük olduğu değer) olarak ifade edilmiştir.

5.2.1. Kentli alıcılar için beklenen toplam PCDD/F dozları

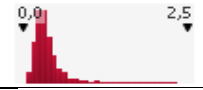
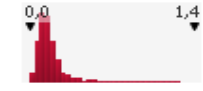
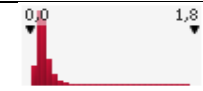
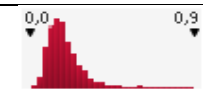
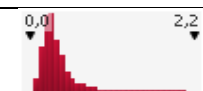
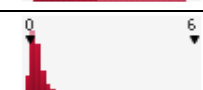
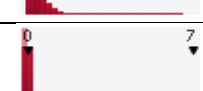
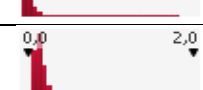
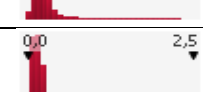
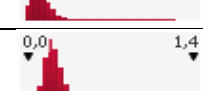
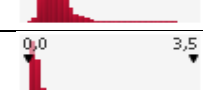
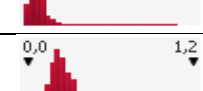
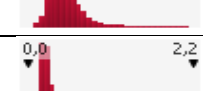
Kentli alıcılar daha önceki bölümlerde de ifade edildiği gibi daha çok market ve pazarlarda satılan ve bölgeye dışarıdan getirilen ürünleri tüketen alıcı grubudur.

5.2.1.1. Kentli yetişkinler için toplam PCDD/F dozları

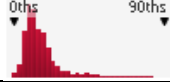
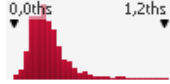
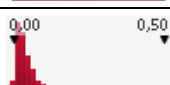
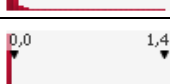
Kentli yetişkinler için beklenen toplam konjener dozları Tablo 5.34’de, maruz kalma senaryosuna bağlı olarak hesaplanan toplam maruziyet dozları (TEQ olarak) ise 5.35’de özetlenmiştir. Maruz kalınan toplam dozlara ilişkin olarak dağılım grafiği Şekil 5.23’de verilmiştir.

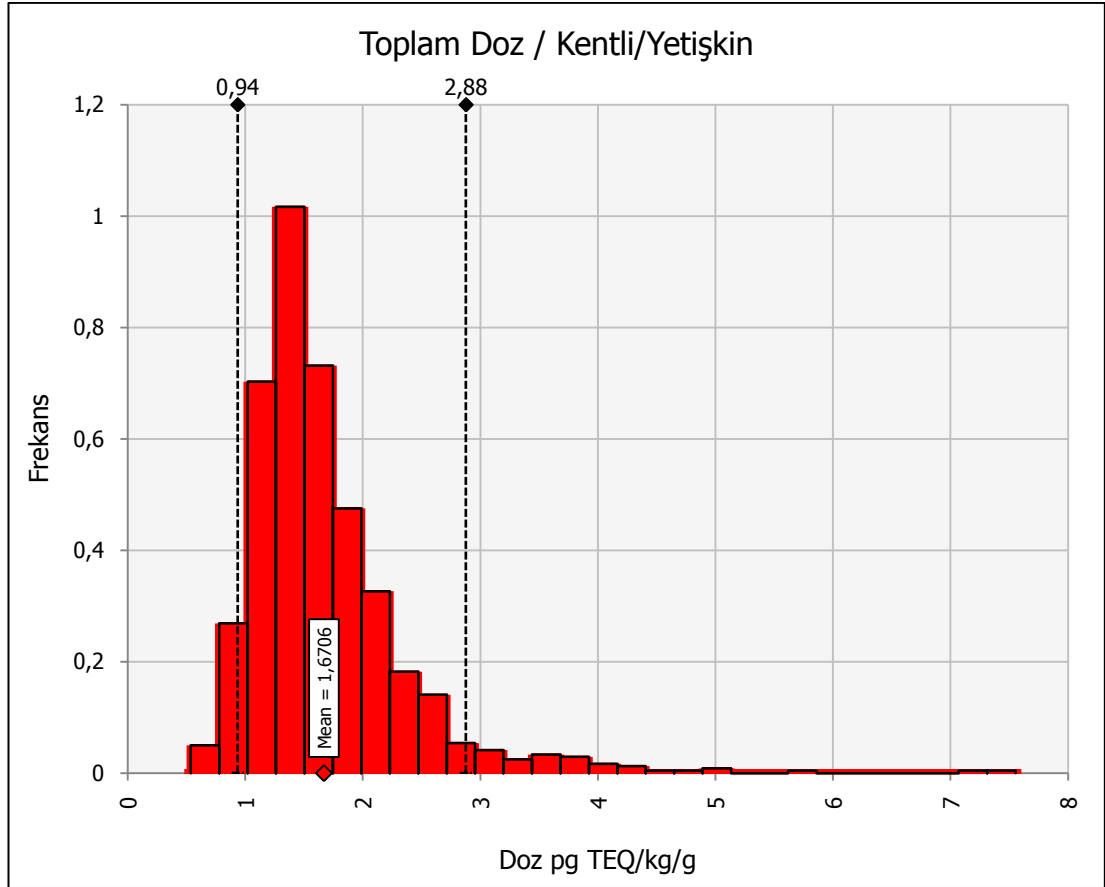
Görüldüğü gibi kentli yetişkinlerin maruz kalmaları beklenen ortalama PCDD/F dozu 1.671 pg TEQ/kg/gün, en çok beklenen değer 1.315 pg TEQ/kg/gün ve limit maruziyet oranı 2.878 pg TEQ/kg/gün olarak hesaplanmıştır.

Tablo 5.34: Kentli Yetişkinlerin için Hesaplanan Konjener Dozları (pg.kg⁻¹gün⁻¹)

Konjener	Dağılım grafiği	minimum	ortalama	maksimum	medyan	mod	5%	95%
2,3,7,8-TCDD		0,151	0,855	7,062	0,705	0,591	0,342	1,826
1,2,3,7,8-PeCDD		0,157	0,439	2,287	0,407	0,420	0,245	0,728
1,2,3,4,7,8-HxCDD		0,058	0,208	1,258	0,195	0,200	0,108	0,364
1,2,3,6,7,8-HxCDD		0,089	0,225	1,704	0,207	0,193	0,133	0,362
1,2,3,7,8,9-HxCDD		0,045	0,209	0,875	0,194	0,225	0,111	0,355
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD		0,143	0,408	2,033	0,374	0,344	0,216	0,713
OCDD		0,105	0,565	5,140	0,477	0,289	0,245	1,167
2,3,7,8-TCDF		0,039	0,186	1,093	0,168	0,160	0,103	0,315
1,2,3,7,8-PeCDF		0,044	0,241	1,618	0,220	0,189	0,140	0,393
2,3,4,7,8-PeCDF		0,168	0,544	5,029	0,474	0,370	0,274	1,001
1,2,3,4,7,8-HxCDF		0,064	0,327	6,237	0,273	0,272	0,150	0,577
1,2,3,6,7,8-HxCDF		0,069	0,246	1,801	0,223	0,198	0,138	0,411
2,3,4,6,7,8-HxCDF		0,073	0,271	2,180	0,247	0,239	0,141	0,470
1,2,3,7,8,9-HxCDF		0,053	0,277	1,241	0,261	0,229	0,161	0,441
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF		0,093	0,346	3,089	0,303	0,303	0,171	0,633
1,2,3,4,7,8,9-HpCDD		0,093	0,300	1,130	0,282	0,249	0,173	0,477
OCDF		0,095	0,328	2,053	0,309	0,285	0,203	0,507
Toplam TEQ		0,536	1,671	7,553	1,511	1,315	0,937	2,878

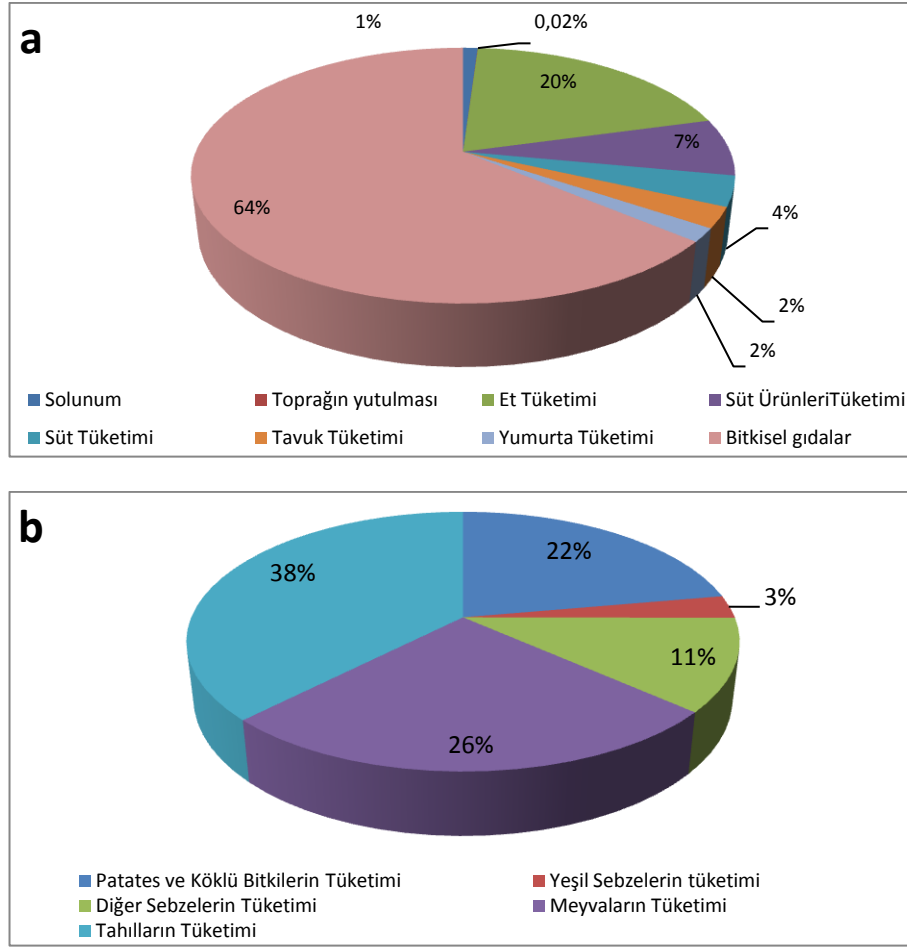
Tablo 5.35: Farklı Senaryolar için Kentli Yetişkinlerin Maruz Kalmaları Beklenen Toplam PCDD/F Dozları (pg-TEQ.kg⁻¹gün⁻¹)

Maruziyet Senaryosu	Dağılım grafiği	Minimum	Ortalama	Maksimum	Medyan	Mod	%5	%95
Solunum		0,003	0,018	0,081	0,016	0,014	0,009	0,033
Toprağın Yutulması		0,0001	0,0003	0,0012	0,0003	0,0003	0,0002	0,0005
Et Tüketimi		0,064	0,324	2,805	0,276	0,202	0,150	0,647
Süt Ürünleri Tüketimi		0,023	0,116	0,780	0,092	0,078	0,042	0,257
Süt Tüketimi		0,011	0,064	0,462	0,051	0,035	0,026	0,139
Tavuk Tüketimi		0,005	0,043	1,377	0,030	0,019	0,013	0,108
Yumurta Tüketimi		0,005	0,031	1,362	0,021	0,018	0,009	0,075
Patates ve Köklü Bitkilerin Tüketimi		0,030	0,239	2,946	0,184	0,182	0,085	0,516
Yeşil Sebzelerin Tüketimi		0,006	0,030	0,156	0,024	0,018	0,012	0,068
Diğer Sebzelerin Tüketimi		0,016	0,119	1,024	0,092	0,044	0,042	0,298
Meyvaların Tüketimi		0,033	0,270	2,624	0,198	0,140	0,088	0,640
Tahılların Tüketimi		0,047	0,417	6,837	0,268	0,165	0,089	1,161
Toplam Doz		0,536	1,671	7,553	1,511	1,315	0,937	2,878



Şekil 5.23: Kentli yetişkin alıcıların maruz kaldığı toplam PCDD/F dozlarının dağılımı

Şekil 5.24’de, ortalama maruz kalınan toplam doz değerlerine göre her bir maruziyet yolunun toplam maruziyete katkıları verilmiştir. Buna göre kentli yetişkinler için toplam PCDD/F dozunun %64’ü bitkiler tarafından alınmaktadır. Bunu takiben en fazla alım oranı kırmızı et ürünleri (%20) ile süt ve süt ürünlerinin (%4-%7) tüketilmesidir. Yumurta ve tavukların ürünlerinin katkısı ise %2’dir. Toprak yutulmasıyla maruziyet oranı ise sıfıra çok yakın olup oldukça düşüktür, bununla birlikte havanın solunmasıyla alınan PCDD/F dozlarının katkısı % 1 olarak belirlenmiştir. PCDD/F dozlarının alımında en çok katkısı olan bitkisel gıda ürünlerinin tüketilmesinde ise en çok katkıyı tahıl ürünleri (%38) yapmaktadır. Diğer bitkisel gıdaların katkısı ise sırasıyla, Meyveler %26, patates ve diğer köklü sebzeler %22, diğer sebzeler %11 ve yeşil sebzeler ise %3’tür.



Şekil 5.24: a) Kentli yetişkinler için maruz kalma yollarının toplam PCDD/F dozuna katkıları

b) Kentli yetişkinler için farklı bitkisel gıda gruplarının bitkisel gıda tüketimiyle alınan toplam PCDD/F dozlarına katkısı

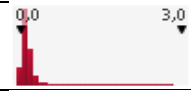
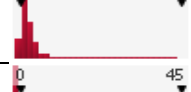
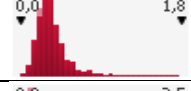
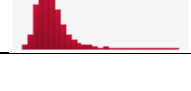
5.2.1.2 Kentli 11-16 yaş arası alıcılar için toplam PCDD/F dozları

11-16 yaş arası kentli alıcılar için hesaplanan toplam konjener dozları Tablo 5.36’de, maruz kalma senaryosuna bağlı olarak hesaplanan toplam maruziyet dozları (TEQ olarak) ise 5.37’de özetlenmiştir. Maruz kalınan toplam dozlara ilişkin olarak dağılım grafiği Şekil 5.25’de verilmiştir. Buna göre 11-16 yaş arasındaki kentli alıcıların maruz kaldıkları ortalama PCDD/F dozu 2.154 pg TEQ/kg/gün, en çok beklenen değer 1.449 pg TEQ/kg/gün ve toplam limit doz 3.576 pg TEQ/kg/gün olarak hesaplanmıştır.

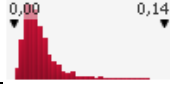
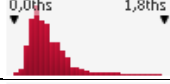
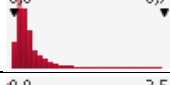
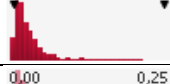
Şekil 5.26’da, ortalama maruz kalınan toplam doz değerlerine göre her bir maruziyet yolunun toplam maruziyete katkıları verilmiştir. Buna göre, 11-16 yaş arasındaki

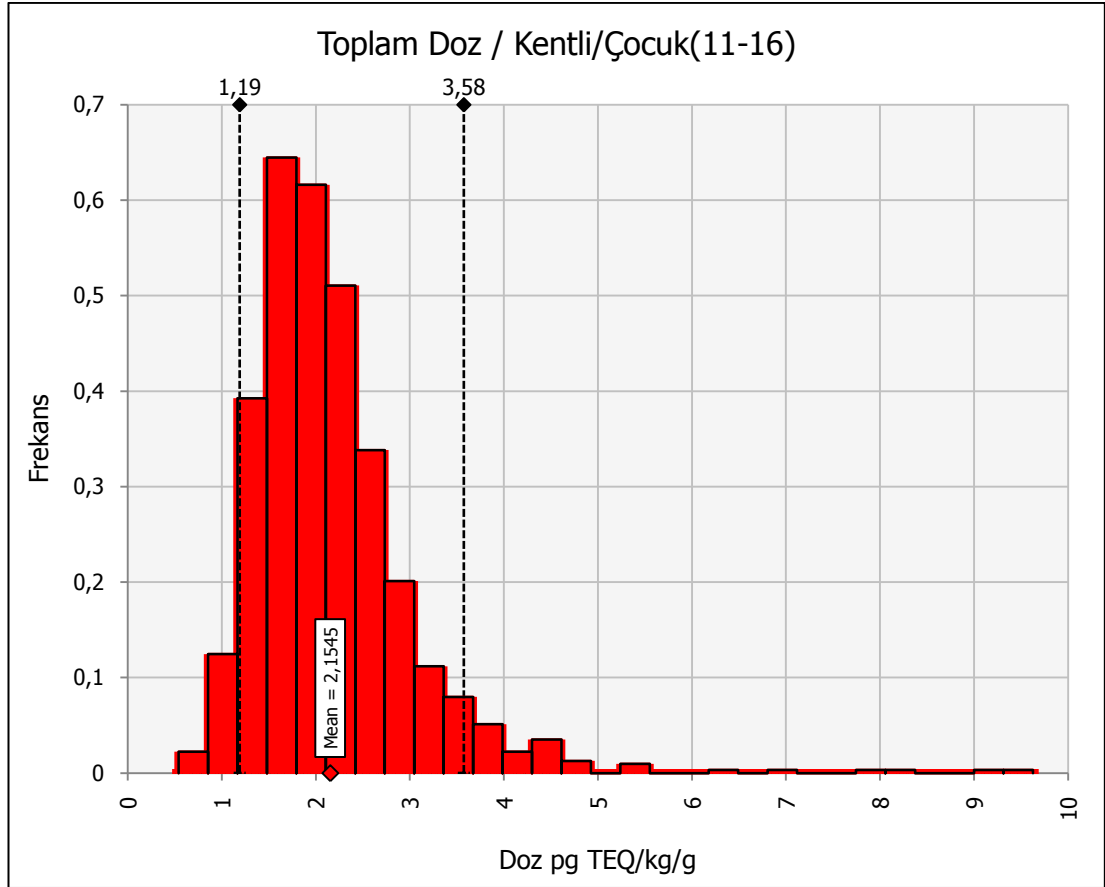
kentli alıcıların toplam PCDD/F alımında en çok etkili olan maruziyet yolu, yetişkinlere benzer şekilde bitkisel gıda ürünlerinin tüketilmesidir (%60), diğer gıda ürünlerinin katkısı da yetişkinlerde elde edilen verilere benzerlik göstermiştir. Bitkisel gıda ürünlerinin tüketilmesi sonucu PCDD/F alımında en çok etkili olan gıda türü meyveler olmakla birlikte (%32), tahıllar da benzer katkı sağlamaktadır (%31). Diğer sebzelerin katkısı yetişkinlerle benzer düzeylerde elde edilmiştir.

Tablo 5.36: 11-16 Yaş Arası Kentli Alıcılar için Hesaplanan Konjener Dozları (pg.kg⁻¹.gün⁻¹)

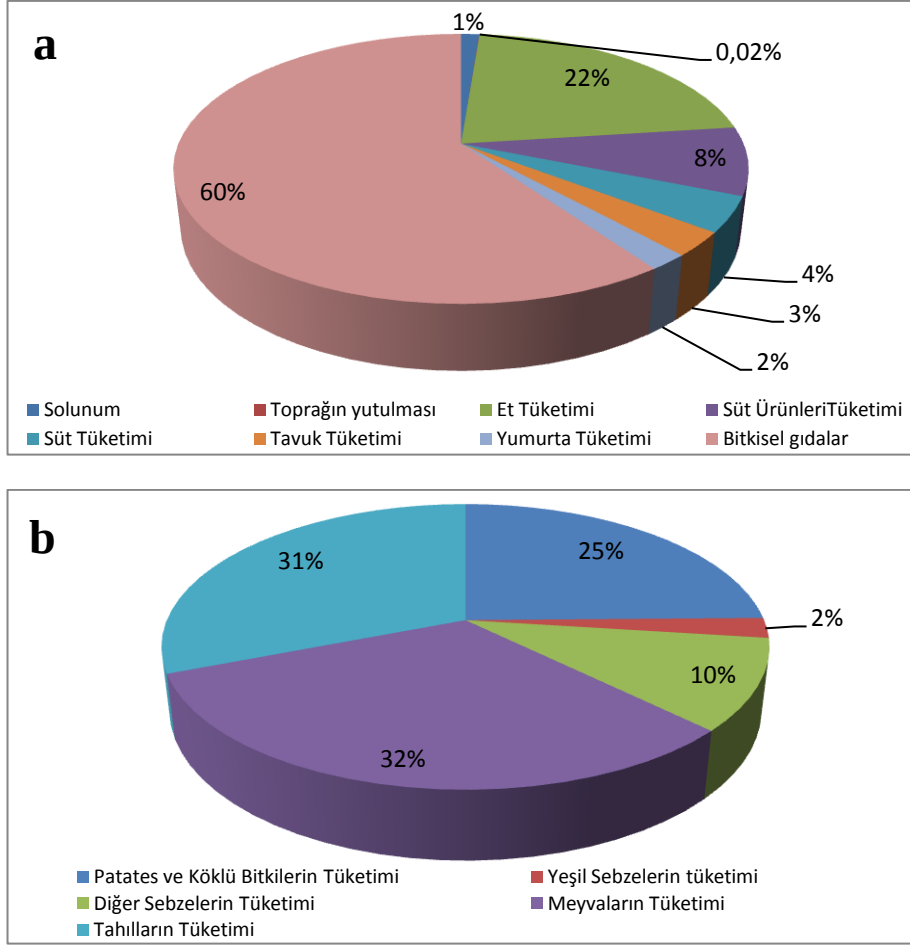
Konjener	Dağılım grafiği	Minimum	Ortalama	Maksimum	Medyan	Mod	%5	%95
2,3,7,8-TCDD		0,218	1,033	8,190	0,870	0,860	0,419	2,091
1,2,3,7,8-PeCDD		0,128	0,611	3,538	0,565	0,635	0,310	1,069
1,2,3,4,7,8-HxCDD		0,053	0,260	1,696	0,240	0,213	0,134	0,435
1,2,3,6,7,8-HxCDD		0,092	0,296	3,542	0,273	0,237	0,170	0,481
1,2,3,7,8,9-HxCDD		0,039	0,263	2,842	0,240	0,218	0,132	0,445
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD		0,137	0,560	4,920	0,497	0,446	0,281	0,994
OCDD		0,106	0,775	8,388	0,647	0,506	0,333	1,636
2,3,7,8-TCDF		0,060	0,238	2,765	0,218	0,203	0,133	0,386
1,2,3,7,8-PeCDF		0,066	0,313	2,520	0,289	0,254	0,177	0,523
2,3,4,7,8-PeCDF		0,143	0,765	8,534	0,652	0,577	0,351	1,400
1,2,3,4,7,8-HxCDF		0,068	0,464	41,265	0,357	0,361	0,191	0,818
1,2,3,6,7,8-HxCDF		0,083	0,340	5,296	0,303	0,236	0,183	0,571
2,3,4,6,7,8-HxCDF		0,072	0,352	1,628	0,322	0,334	0,181	0,626
1,2,3,7,8,9-HxCDF		0,073	0,357	2,016	0,339	0,330	0,196	0,582
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF		0,056	0,465	2,148	0,422	0,376	0,217	0,836
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF		0,082	0,392	1,722	0,370	0,371	0,212	0,639
OCDF		0,097	0,440	3,106	0,416	0,458	0,268	0,662
Toplam TEQ		0,540	2,154	9,626	1,988	1,449	1,192	3,576

Tablo 5.37: Farklı Senaryolar için 11-16 Yaş Arası Kentli Alıcıların Maruz Kalmaları Beklenen Toplam PCDD/F Dozları (pg-TEQ.kg⁻¹gün⁻¹)

Maruziyet Senaryosu	Dağılım grafiği	Minimum	Ortalama	Maksimum	Medyan	Mod	%5	%95
Solunum		0,007	0,027	0,124	0,024	0,020	0,013	0,050
Toprağın Yutulması		0,00008	0,0004	0,001	0,0004	0,0003	0,0002	0,0008
Et Tüketimi		0,107	0,494	5,471	0,414	0,339	0,201	1,059
Süt Ürünleri Tüketimi		0,024	0,173	3,712	0,136	0,091	0,062	0,391
Süt Tüketimi		0,019	0,088	0,674	0,073	0,049	0,037	0,189
Tavuk Tüketimi		0,010	0,059	2,217	0,043	0,026	0,019	0,149
Yumurta Tüketimi		0,003	0,042	0,837	0,031	0,025	0,013	0,100
Patates ve Köklü Bitkilerin Tüketimi		0,051	0,310	2,105	0,245	0,162	0,111	0,694
Yeşil Sebzelerin Tüketimi		0,005	0,029	0,241	0,023	0,016	0,011	0,063
Diğer Sebzelerin Tüketimi		0,025	0,127	0,855	0,098	0,096	0,047	0,309
Meyvaların Tüketimi		0,043	0,400	5,564	0,287	0,286	0,125	1,027
Tahılların Tüketimi		0,038	0,405	7,864	0,259	0,100	0,088	1,178
Toplam Doz		0,540	2,154	9,626	1,988	1,449	1,192	3,576



Şekil 5.25: 11-16 Yaş Arası Kentli alıcıların maruz kaldığı toplam PCDD/F dozlarının dağılımı



Şekil 5.26: a) 11-16 yaş arasındaki kentli alıcılar için maruz kalma yollarının toplam PCDD/F dozuna katkıları

b) 11-16 yaş arasındaki kentli alıcılar için farklı bitkisel gıda gruplarının bitkisel gıda tüketimiyle alınan toplam PCDD/F dozlarına katkısı

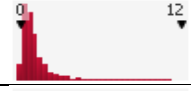
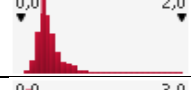
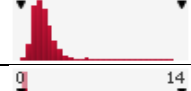
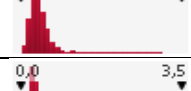
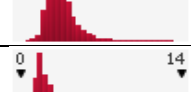
5.2.1.3. Kentli 6-11 yaş arası alıcılar için toplam PCDD/F dozları

6-11 yaş arası kentli alıcılar için için hesaplanan toplam konjener dozları Tablo 5.38’de, maruz kalma senaryosuna bağlı olarak hesaplanan toplam maruziyet dozları (TEQ olarak) ise 5.39’da özetlenmiştir. Maruz kalınan toplam dozlara ilişkin olarak dağılım grafiği Şekil 5.27’de verilmiştir. Buna göre 6-11 yaş arasındaki kentli alıcıların maruz kaldıkları ortalama PCDD/F dozu 2.766 pg TEQ/kg/gün, en çok beklenen değer 2.339 pg TEQ/kg/gün ve toplam limit doz 4.733 pg TEQ/kg/gün olarak hesaplanmıştır.

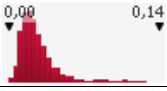
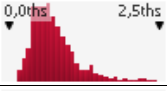
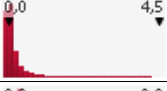
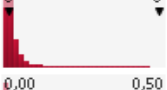
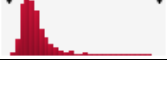
Şekil 5.28’de maruz kalınan ortalama toplam doz değerlerine göre her bir maruziyet yolunun toplam maruziyete katkıları verilmiştir. Buna göre, 6-11 yaş arası kentli

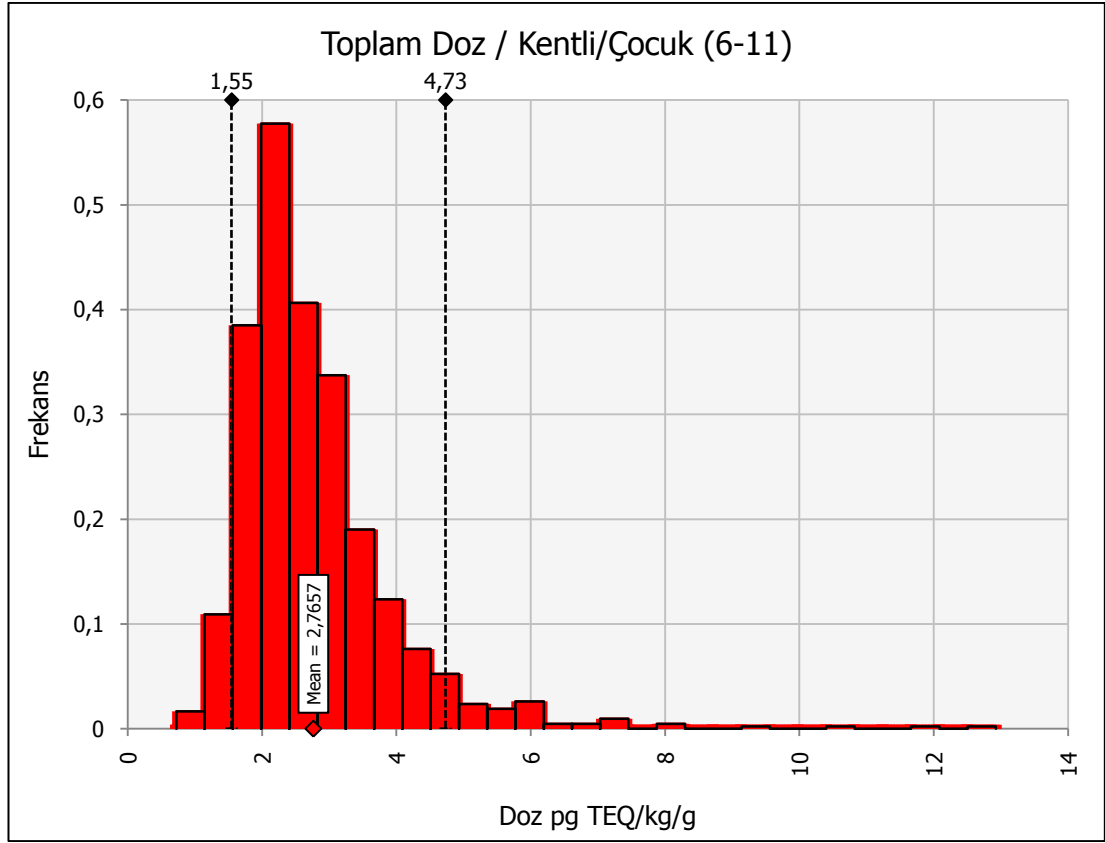
alıcılar için toplam PCDD/F dozunun %65'i bitkiler tarafından alınmaktadır. Bunu takiben en fazla alım oranı süt ve süt ürünleri (%11-%6) ile kırmızı et ürünlerinin (%13) tüketilmesidir. Yumurta ve tavuk etlerinin katkısı ise toplam %4'tür. Toprak yutulmasıyla maruziyet oranı ise sıfıra çok yakın olup oldukça düşüktür, bununla birlikte havanın solunmasıyla alınan PCDD/F dozlarının katkısı % 1 olarak belirlenmiş olup diğr alıcılarla aynı oranda hesaplanmıştır. PCDD/F dozlarının alımında en çok katkısı olan bitkisel gıda ürünlerinin tüketilmesinde ise en çok katkıyı meyveler (%39) yapmaktadır. Bunu takiben , patates ve diğr köklü sebzeler %28 ve tahıl ise %24 oranında katkı yapmaktadır.

Tablo 5.38: 6-11 Yaş Arası Kentli Alıcılar için Hesaplanan Konjener Dozları (pg.kg⁻¹gün⁻¹)

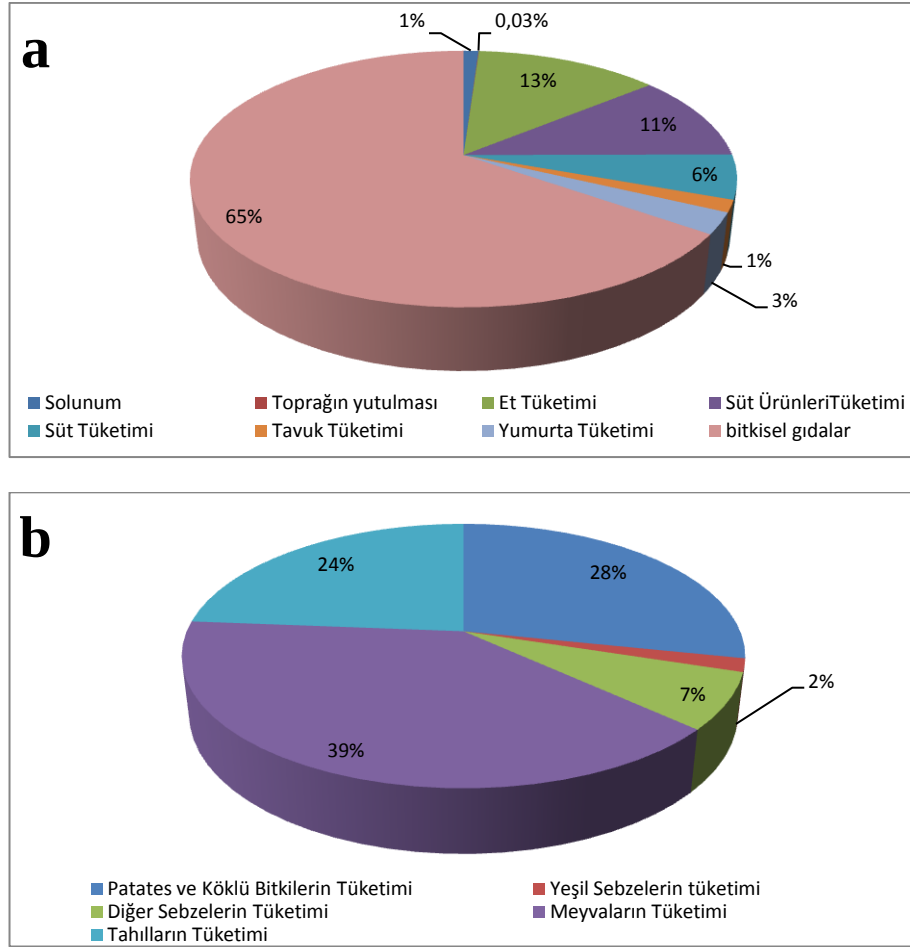
Konjener	Dağılım grafiği	Minimum	Ortalama	Maksimum	Medyan	Mod	%5	%95
2,3,7,8-TCDD		0,231	1,427	11,018	1,167	0,892	0,588	3,102
1,2,3,7,8-PeCDD		0,206	0,654	3,515	0,613	0,559	0,370	1,061
1,2,3,4,7,8-HxCDD		0,089	0,352	3,469	0,328	0,337	0,184	0,586
1,2,3,6,7,8-HxCDD		0,121	0,406	1,949	0,379	0,392	0,244	0,647
1,2,3,7,8,9-HxCDD		0,112	0,348	2,937	0,318	0,235	0,177	0,583
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD		0,196	0,649	7,428	0,588	0,617	0,344	1,105
OCDD		0,210	0,828	7,009	0,715	0,639	0,407	1,667
2,3,7,8-TCDF		0,083	0,322	1,365	0,297	0,249	0,186	0,531
1,2,3,7,8-PeCDF		0,119	0,436	2,308	0,409	0,319	0,256	0,684
2,3,4,7,8-PeCDF		0,212	1,040	13,696	0,902	0,794	0,506	1,941
1,2,3,4,7,8-HxCDF		0,141	0,543	10,148	0,475	0,377	0,262	1,012
1,2,3,6,7,8-HxCDF		0,149	0,450	2,583	0,419	0,349	0,257	0,703
2,3,4,6,7,8-HxCDF		0,117	0,482	3,158	0,441	0,325	0,250	0,830
1,2,3,7,8,9-HxCDF		0,148	0,507	2,152	0,468	0,337	0,282	0,869
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF		0,150	0,608	4,429	0,537	0,512	0,286	1,121
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF		0,173	0,547	1,783	0,501	0,442	0,292	0,936
OCDF		0,156	0,604	2,034	0,579	0,581	0,376	0,917
Toplam TEQ		0,723	2,766	12,926	2,496	2,339	1,547	4,733

Tablo 5.39: Farklı Senaryolar için 6-11 Yaş Arası Kentli Alıcıların Maruz Kalmaları Beklenen Toplam PCDD/F Dozları (pg-TEQ.kg⁻¹gün⁻¹)

Maruziyet Senaryosu	Dağılım grafiği	Minimum	Ortalama	Maksimum	Medyan	Mod	5%	95%
Solunum		0,006	0,029	0,124	0,027	0,023	0,014	0,054
Toprağın Yutulması		0,0002	0,0007	0,002	0,0007	0,0006	0,0003	0,001
Et Tüketimi		0,081	0,360	2,601	0,307	0,277	0,162	0,731
Süt Ürünleri Tüketimi		0,052	0,299	4,181	0,228	0,170	0,109	0,683
Süt Tüketimi		0,029	0,154	0,833	0,130	0,110	0,065	0,329
Tavuk Tüketimi		0,008	0,042	1,673	0,030	0,020	0,013	0,097
Yumurta Tüketimi		0,009	0,074	0,793	0,053	0,050	0,021	0,184
Patates ve Köklü Bitkilerin Tüketimi		0,079	0,511	7,283	0,399	0,313	0,176	1,251
Yeşil Sebzelerin Tüketimi		0,006	0,029	0,457	0,024	0,016	0,011	0,062
Diğer Sebzelerin Tüketimi		0,020	0,124	2,141	0,094	0,053	0,041	0,298
Meyvaların Tüketimi		0,072	0,713	11,211	0,511	0,280	0,222	1,927
Tahılların Tüketimi		0,040	0,429	8,415	0,263	0,162	0,094	1,295
Toplam Doz		0,723	2,766	12,926	2,496	2,339	1,547	4,733



Şekil 5.27: 6-11 Yaş Arası Kentli alıcıların maruz kaldığı toplam PCDD/F dozlarının dağılımı



Şekil 5.28: a) 6-11 yaş arasındaki kentli alıcılar için maruz kalma yollarının toplam PCDD/F dozuna katkıları

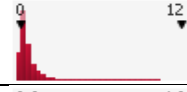
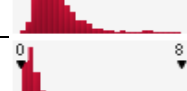
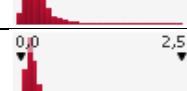
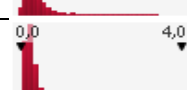
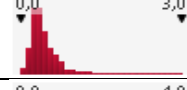
b) 6-11 yaş arasındaki kentli alıcılar için farklı bitkisel gıda gruplarının bitkisel gıda tüketimiyle alınan toplam PCDD/F dozlarına katkısı

5.2.1.4 Kentli 1-6 yaş arası alıcılar için toplam PCDD/F dozları

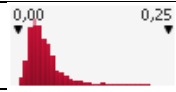
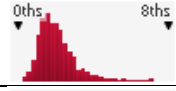
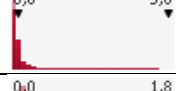
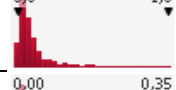
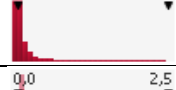
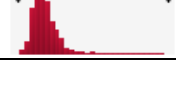
1-6 yaş arası kentli alıcılar için hesaplanan toplam konjener dozları Tablo 5.40'da, maruz kalma senaryosuna bağlı olarak hesaplanan toplam maruziyet dozları (TEQ olarak) ise 5.41'de özetlenmiştir. Maruz kalınan toplam dozlara ilişkin olarak dağılım grafiği Şekil 5.29'da verilmiştir. Buna göre 1-6 yaş arasındaki kentli alıcıların maruz kaldıkları ortalama PCDD/F dozu 2.48 pg TEQ/kg/gün, en çok beklenen değer 2.287 pg TEQ/kg/gün ve toplam limit doz 3.89 pg TEQ/kg/gün olarak hesaplanmıştır.

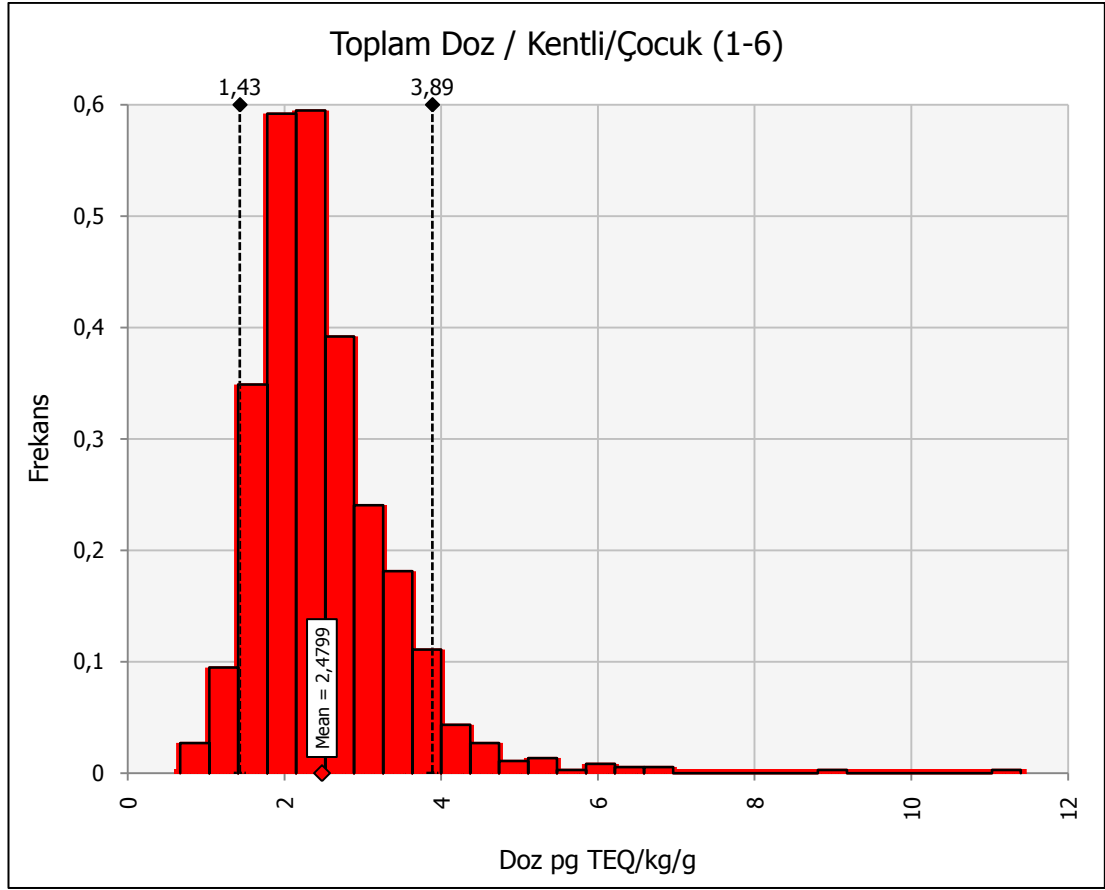
Şekil 5.30’da maruz kalınan ortalama toplam doz değerlerine göre her bir maruziyet yolunun toplam maruziyete katkıları verilmiştir. Buna göre, 1-6 yaş arası kentli alıcılar için toplam PCDD/F dozunun %43’ü bitkiler tarafından alınmakta olup diğer alıcılara oranla bitkisel gıdaların toplam doza katkısı oldukça azalmıştır. Bunu takiben süt (%21) ve kırmızı etin (%15) toplam doza katkısı önemli oranlarda hesaplanmıştır. Yumurta ve tavuk etlerinin katkısı da diğer alıcılara göre artmıştır (toplam %7). Toprak yutulmasıyla ve havanın solunmasıyla oluşan maruziyetin toplam doza katkısı diğer alıcılarda olduğu gibi düşük olup, bir miktar arttığı görülmektedir. PCDD/F dozlarının alımında en çok katkısı olan bitkisel gıda ürünlerinin tüketilmesinde ise en çok katkıyı diğer alıcılara benzer şekilde tahıl ürünleri (%39) yapmaktadır. Bunu takiben , patates ve diğer köklü sebzeler (%22) ile Meyveler (%25) gelmektedir.

Tablo 5.40: 1-6 Yaş Arası Kentli Alıcılar için Hesaplanan Konjener Dozları (pg.kg⁻¹gün⁻¹)

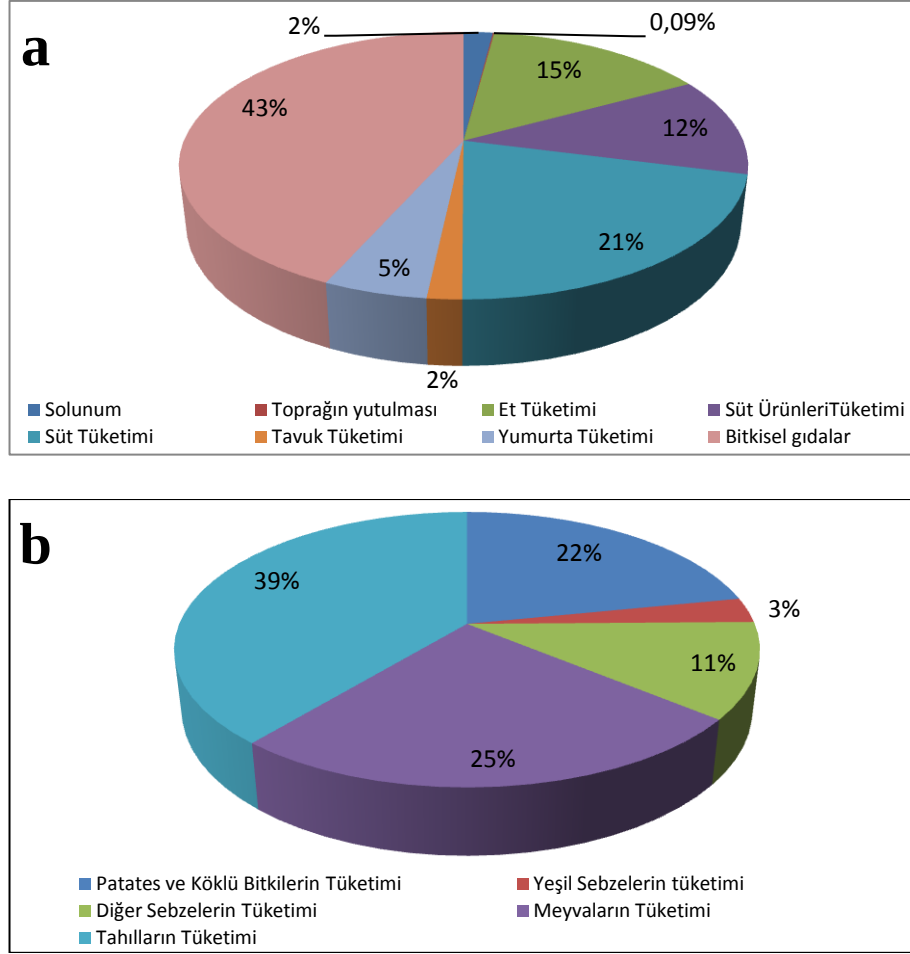
Konjener	Dağılım grafiği	Minimum	Ortalama	Maksimum	Medyan	Mod	%5	%95
2,3,7,8-TCDD		0,219	0,981	10,258	0,833	0,656	0,437	1,957
1,2,3,7,8-PeCDD		0,161	0,693	3,639	0,607	0,535	0,361	1,275
1,2,3,4,7,8-HxCDD		0,100	0,394	2,429	0,358	0,336	0,203	0,707
1,2,3,6,7,8-HxCDD		0,098	0,414	3,443	0,382	0,389	0,231	0,686
1,2,3,7,8,9-HxCDD		0,092	0,391	2,011	0,344	0,320	0,196	0,730
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD		0,156	0,835	3,375	0,759	0,535	0,428	1,484
OCDD		0,191	1,053	7,790	0,918	0,733	0,484	2,032
2,3,7,8-TCDF		0,072	0,303	2,088	0,270	0,253	0,157	0,537
1,2,3,7,8-PeCDF		0,098	0,455	3,762	0,412	0,434	0,241	0,799
2,3,4,7,8-PeCDF		0,204	1,337	10,005	1,106	0,839	0,601	2,590
1,2,3,4,7,8-HxCDF		0,172	0,700	9,801	0,587	0,534	0,320	1,413
1,2,3,6,7,8-HxCDF		0,135	0,531	2,924	0,479	0,423	0,286	0,900
2,3,4,6,7,8-HxCDF		0,110	0,628	3,773	0,563	0,517	0,309	1,124
1,2,3,7,8,9-HxCDF		0,107	0,350	1,856	0,324	0,336	0,195	0,597
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF		0,122	0,751	8,738	0,622	0,645	0,313	1,529
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF		0,101	0,415	4,246	0,380	0,332	0,227	0,720
OCDF		0,162	0,635	2,355	0,602	0,525	0,383	0,997
Toplam TEQ		0,670	2,480	11,398	2,301	2,287	1,432	3,890

Tablo 5.41: Farklı Senaryolar için 1-6 Yaş Arası Kentli Alıcıların Maruz Kalmaları
Beklenen Toplam PCDD/F Dozları (pg-TEQ.kg⁻¹gün⁻¹)

Maruziyet Senaryosu	Dağılım grafiği	Minimum	Ortalama	Maksimum	Medyan	Mod	5%	95%
Solunum		0,013	0,049	0,215	0,045	0,038	0,024	0,090
Toprağın Yutulması		0,001	0,002	0,007	0,002	0,002	0,001	0,004
Et Tüketimi		0,072	0,372	3,363	0,311	0,207	0,160	0,780
Süt Ürünleri Tüketimi		0,035	0,296	2,600	0,231	0,164	0,107	0,704
Süt Tüketimi		0,091	0,522	4,557	0,419	0,389	0,219	1,195
Tavuk Tüketimi		0,006	0,041	0,571	0,029	0,024	0,013	0,104
Yumurta Tüketimi		0,016	0,123	2,756	0,089	0,057	0,038	0,326
Patates ve Köklü Bitkilerin Tüketimi		0,044	0,235	1,776	0,180	0,133	0,085	0,582
Yeşil Sebzelerin Tüketimi		0,006	0,031	0,344	0,026	0,022	0,012	0,071
Diğer Sebzelerin Tüketimi		0,018	0,120	1,907	0,091	0,059	0,042	0,276
Meyvaların Tüketimi		0,052	0,269	2,303	0,195	0,161	0,085	0,694
Tahılların Tüketimi		0,046	0,418	9,863	0,268	0,228	0,090	1,204
Toplam Doz		0,670	2,480	11,398	2,301	2,287	1,432	3,890



Şekil 5.29: 1-6 Yaş arası kentli alıcıların maruz kaldığı toplam PCDD/F dozlarının dağılımı



Şekil 5.30: a) 1-6 yaş arasındaki kentli alıcılar için maruz kalma yollarının toplam PCDD/F dozuna katkıları

b) 1-6 yaş arasındaki kentli alıcılar için farklı bitkisel gıda gruplarının bitkisel gıda tüketimiyle alınan toplam PCDD/F dozlarına katkısı

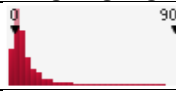
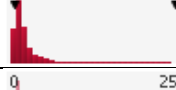
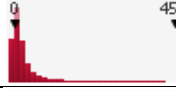
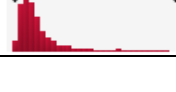
5.2.1.5 Kentli bebekler için toplam PCDD/F dozları

Kentli bebekler için hesaplanan toplam konjener dozları Tablo 5.42’de, maruz kalma senaryosuna bağlı olarak hesaplanan toplam maruziyet dozları (TEQ olarak) ise 5.43’de özetlenmiştir. Maruz kalınan toplam dozlara ilişkin olarak dağılım grafiği Şekil 5.31’de verilmiştir. Buna göre kentli bebeklerin maruz kaldıkları ortalama PCDD/F dozu 17.87 pg TEQ/kg/gün, en çok beklenen değer 11.852 pg TEQ/kg/gün ve toplam limit doz 38.279 pg TEQ/kg/gün olarak hesaplanmıştır.

Şekil 5.32’de maruz kalınan ortalama toplam doz değerlerine göre her bir maruziyet yolunun toplam maruziyete katkıları verilmiştir. Buna göre, kentli bebekler için

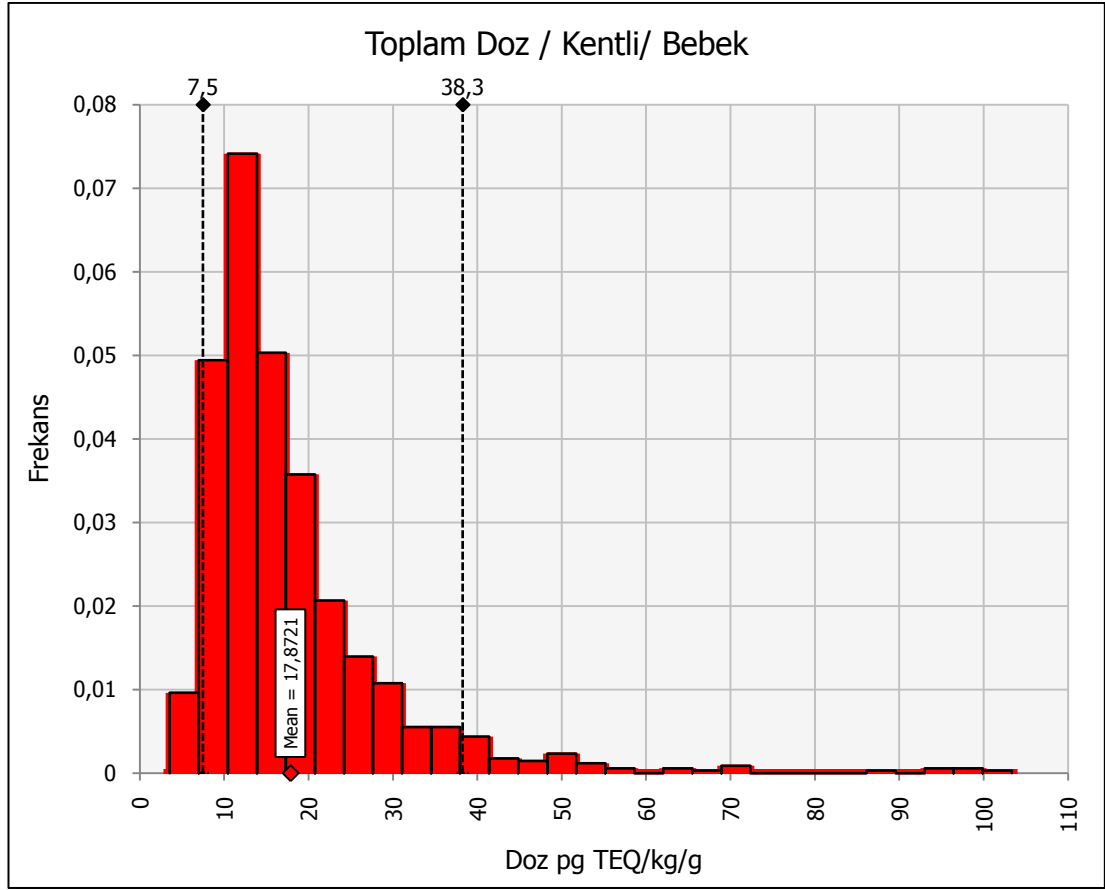
toplam PCDD/F dozunun büyük bir kısmı süt (%90) tüketimiyle alınmakla birlikte bitkisel gıdalar (%6) ve kırmızı et tüketiminin (%2) de bir miktar katkısı vardır. Yumurta ve tavuk etlerinin katkısı ise oldukça düşüktür. Toprak yutulmasıyla ve havanın solunmasıyla oluşan maruziyetin toplam doza katkısı ise %1'de düşüktür. Bitkisel gıda ürünlerinde en çok katkı oranı diğer alıcılarda olduğu gibi tahıl (%38), patates ve köklü bitkiler (%22) ile meyvelerde (%26) hesaplanmıştır.

Tablo 5.42: Kentli Bebekler için Hesaplanan Konjener Dozları (pg.kg⁻¹gün⁻¹)

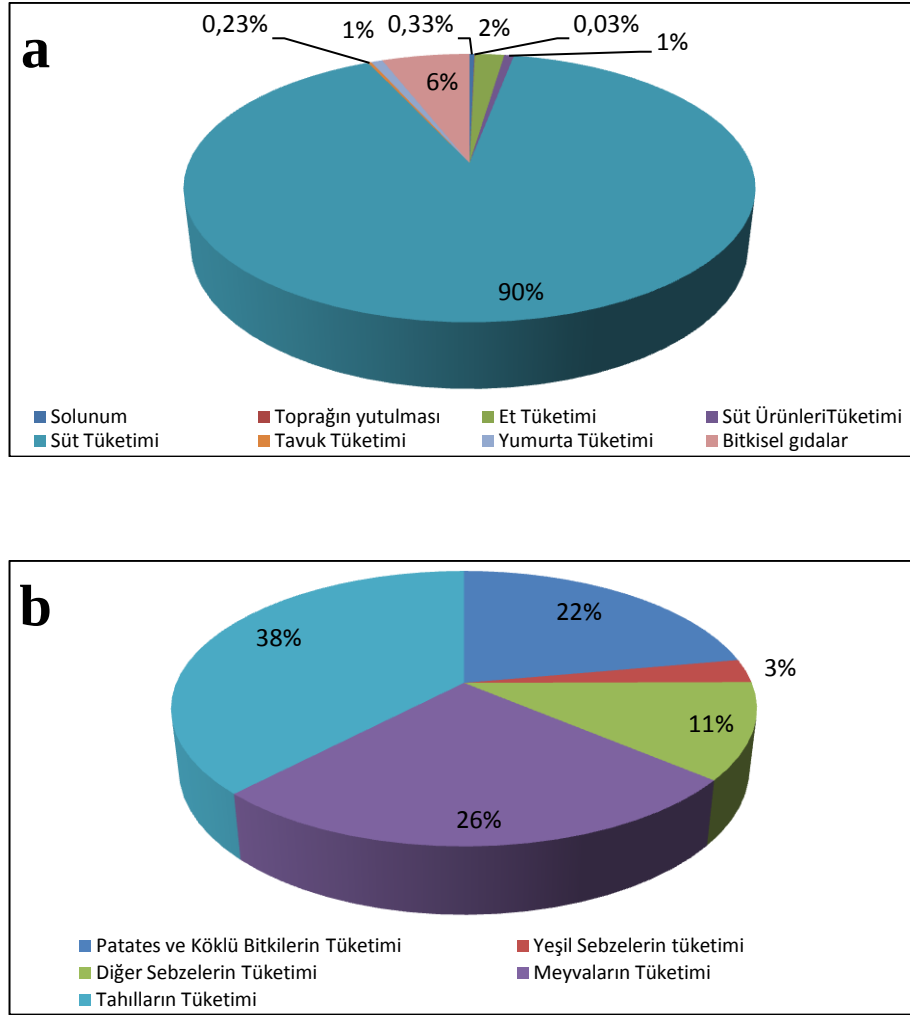
Konjener	Dağılım grafiği	Minimum	Ortalama	Maksimum	Medyan	Mod	%5	%95
2,3,7,8-TCDD		1,075	9,072	82,576	6,984	4,510	2,910	22,075
1,2,3,7,8-PeCDD		1,047	4,757	33,077	3,928	3,719	1,958	10,165
1,2,3,4,7,8-HxCDD		0,492	2,224	17,062	1,872	1,570	0,905	4,684
1,2,3,6,7,8-HxCDD		0,642	2,416	23,671	1,964	1,734	1,023	5,143
1,2,3,7,8,9-HxCDD		0,489	2,252	21,034	1,835	1,235	0,891	4,844
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD		0,844	4,510	45,274	3,660	2,651	1,859	9,423
OCDD		1,140	6,367	94,349	4,979	3,781	2,138	14,264
2,3,7,8-TCDF		0,520	2,067	15,236	1,698	1,122	0,818	4,342
1,2,3,7,8-PeCDF		0,502	2,628	34,101	2,197	1,930	1,137	5,421
2,3,4,7,8-PeCDF		1,353	5,817	48,460	4,602	3,129	2,212	13,111
1,2,3,4,7,8-HxCDF		0,664	3,520	52,804	2,656	1,753	1,226	7,624
1,2,3,6,7,8-HxCDF		0,522	2,646	19,198	2,163	1,960	1,104	5,500
2,3,4,6,7,8-HxCDF		0,593	2,895	26,667	2,339	2,013	1,149	6,425
1,2,3,7,8,9-HxCDF		0,679	2,990	24,685	2,489	2,262	1,246	6,136
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF		0,680	3,828	41,088	3,046	2,173	1,387	8,757
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF		0,736	3,267	26,972	2,730	2,788	1,345	6,629
OCDF		0,930	3,616	35,658	3,017	2,819	1,553	7,532
Toplam TEQ		3,560	17,872	103,329	14,566	11,852	7,502	38,279

Tablo 5.43: Farklı Senaryolar için Kentli Bebeklerin Maruz Kalmaları Beklenen Toplam PCDD/F Dozları (pg-TEQ.kg⁻¹gün⁻¹)

Maruziyet Senaryosu	Dağılım grafiği	Minimum	Ortalama	Maksimum	Medyan	Mod	%5	%95
Solunum		0,014	0,059	0,320	0,053	0,045	0,029	0,114
Toprağın Yutulması		0,001	0,005	0,015	0,004	0,004	0,002	0,008
Et Tüketimi		0,076	0,356	3,796	0,301	0,215	0,156	0,717
Süt Ürünleri Tüketimi		0,018	0,117	0,815	0,092	0,061	0,044	0,269
Süt Tüketimi		2,970	16,092	101,058	12,905	10,092	6,084	35,915
Tavuk Tüketimi		0,005	0,041	0,562	0,031	0,017	0,014	0,103
Yumurta Tüketimi		0,020	0,139	3,002	0,097	0,059	0,039	0,373
Patates ve Köklü Bitkilerin Tüketimi		0,019	0,235	2,158	0,184	0,126	0,083	0,555
Yeşil Sebzelerin Tüketimi		0,002	0,029	0,240	0,023	0,019	0,011	0,067
Diğer Sebzelerin Tüketimi		0,011	0,120	1,165	0,092	0,094	0,041	0,267
Meyvaların Tüketimi		0,043	0,276	2,813	0,199	0,098	0,082	0,720
Tahılların Tüketimi		0,032	0,402	7,174	0,259	0,181	0,090	1,171
Toplam Doz		3,560	17,872	103,329	14,566	11,852	7,502	38,279



Şekil 5.31: Kentli bebeklerin maruz kaldığı toplam PCDD/F dozlarının dağılımı



Şekil 5.32: a) Kentli bebekler için maruz kalma yollarının toplam PCDD/F dozuna katkıları
b) Kentli bebekler için farklı bitkisel gıda gruplarının bitkisel gıda tüketimiyle alınan toplam PCDD/F dozlarına katkısı

5.2.2. Yarı kentli alıcılar için beklenen toplam PCDD/F dozları

Yarı kentli alıcılar daha çok Kocaeli'nin kent merkezi dışında bulunan semt ve mahallelerinde yaşayan ve günlük diyetlerinde, kendi yetiştirdikleri ve pazarlarda satılan yerel gıda ürünleriyle birlikte, marketlerden satın aldıkları ticari ürünleri de tüketen alıcılardır.

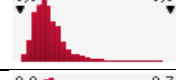
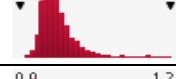
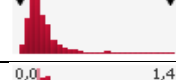
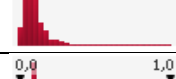
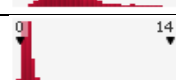
5.2.2.1. Yarıkentli yetişkinler için toplam PCDD/F dozları

Yarı kentli yetişkinler için beklenen toplam konjener dozları Tablo 5.44'de, maruz kalma senaryosuna bağlı olarak hesaplanan toplam maruziyet dozları (TEQ olarak)

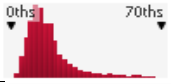
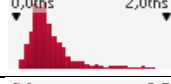
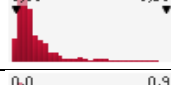
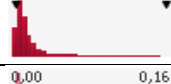
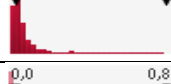
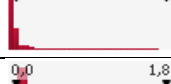
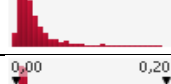
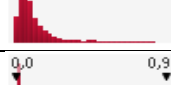
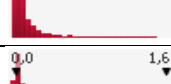
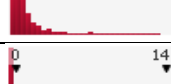
ise 5.45’de özetlenmiştir. Maruz kalınan toplam dozlara ilişkin olarak dağılım grafiği Şekil 5.33’de verilmiştir. Görüldüğü gibi yarı kentli yetişkinlerin maruz kalmaları beklenen ortalama PCDD/F dozu 1.48 pg TEQ/kg/gün, en çok beklenen değer 1.46 pg TEQ/kg/gün ve limit maruziyet oranı 2.810 pg TEQ/kg/gün olarak hesaplanmış ve kentli yetişkinlere benzer düzeylerde elde edilmiştir.

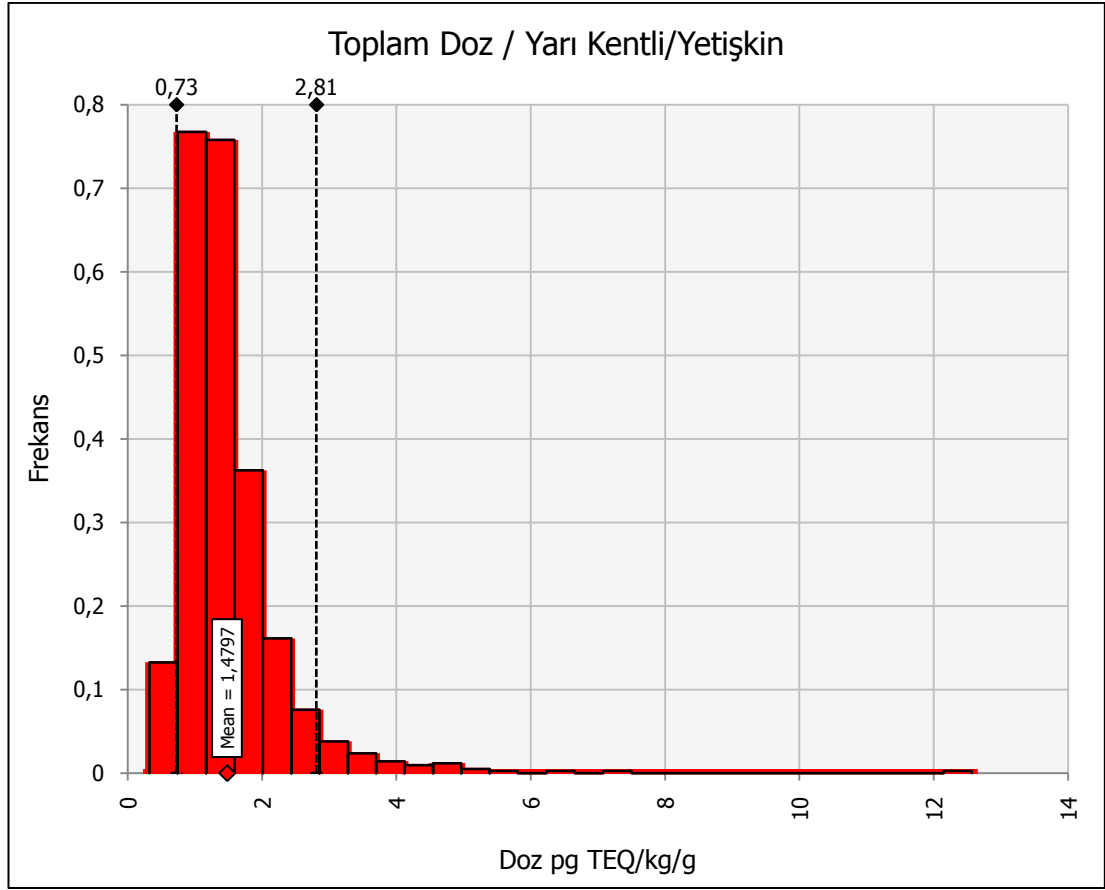
Şekil 5.34’de, ortalama maruz kalınan toplam doz değerlerine göre her bir maruziyet yolunun toplam maruziyete katkıları verilmiştir. Buna göre yarı kentli yetişkinler için toplam PCDD/F dozunun %77’si bitkiler tarafından alınmaktadır. Bunu takiben en fazla alım oranı kırmızı et ürünleri (%9) ile süt ve süt ürünlerinin (%7-%3) tüketilmesidir. Yumurta ve tavukların ürünlerinin katkısı ise yaklaşık %3’tür. Bu alıcılar için elde edilen maruziyet oranlarının sıralaması kentli yetişkinlere benzerlik gösterse de toplam doza katkıda bitkisel gıdaların oranı artmış, hayvansal gıdaların ise azalmıştır. Toprak yutulmasıyla maruziyet oranı ise sıfıra çok yakın olup oldukça düşüktür, bununla birlikte havanın solunmasıyla alınan PCDD/F dozlarının katkısı ise % 1.25 olarak belirlenmiştir. PCDD/F dozlarının alımında en çok katkısı olan bitkisel gıda ürünlerinin tüketilmesinde ise en çok katkısı tahıl ürünleri (%54) yapmaktadır. Diğer bitkisel gıdaların katkısı ise sırasıyla, patates ve diğer köklü sebzeler %22, Meyveler %14, , diğer sebzeler %8 ve yeşil sebzeler ise %2’dir.

Tablo 5.44: Yarı Kentli Yetişkinler için Hesaplanan Konjener Dozları (pg.kg⁻¹gün⁻¹)

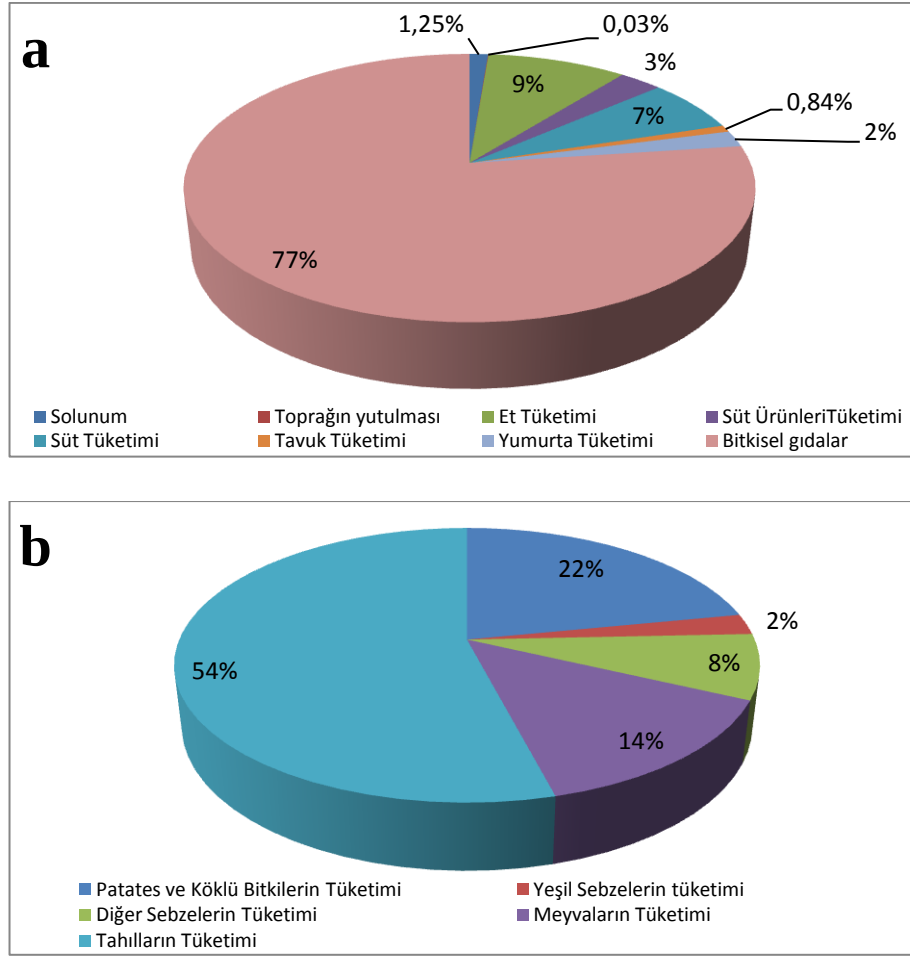
Konjener	Dağılım grafiği	Minimum	Ortalama	Maksimum	Medyan	Mod	5%	95%
2,3,7,8-TCDD		0,130	0,875	12,041	0,674	0,520	0,289	2,139
1,2,3,7,8-PeCDD		0,094	0,289	2,130	0,265	0,255	0,162	0,478
1,2,3,4,7,8-HxCDD		0,052	0,203	0,834	0,185	0,129	0,099	0,366
1,2,3,6,7,8-HxCDD		0,050	0,190	0,684	0,176	0,166	0,109	0,312
1,2,3,7,8,9-HxCDD		0,048	0,203	1,199	0,183	0,178	0,097	0,374
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD		0,082	0,325	1,248	0,298	0,222	0,172	0,567
OCDD		0,098	0,441	3,424	0,387	0,300	0,202	0,853
2,3,7,8-TCDF		0,055	0,174	0,963	0,153	0,147	0,092	0,315
1,2,3,7,8-PeCDF		0,066	0,211	2,259	0,194	0,158	0,116	0,341
2,3,4,7,8-PeCDF		0,101	0,425	6,533	0,374	0,395	0,215	0,813
1,2,3,4,7,8-HxCDF		0,077	0,275	2,571	0,243	0,212	0,126	0,521
1,2,3,6,7,8-HxCDF		0,053	0,196	0,733	0,184	0,161	0,110	0,320
2,3,4,6,7,8-HxCDF		0,042	0,243	0,921	0,225	0,184	0,119	0,416
1,2,3,7,8,9-HxCDF		0,071	0,247	0,656	0,234	0,197	0,134	0,410
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF		0,050	0,280	1,677	0,254	0,257	0,137	0,505
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF		0,074	0,261	0,813	0,245	0,251	0,146	0,439
OCDF		0,088	0,279	0,829	0,267	0,253	0,166	0,430
Toplam TEQ		0,321	1,480	12,568	1,287	1,146	0,729	2,810

Tablo 5.45: Farklı Senaryolar için Yarı Kentli Yetişkinlerin Maruz Kalmaları Beklenen Toplam PCDD/F Dozları (pg-TEQ.kg⁻¹gün⁻¹)

Maruziyet Senaryosu	Dağılım grafiği	Minimum	Ortalama	Maksimum	Medyan	Mod	5%	95%
Solunum		0,004	0,019	0,066	0,017	0,013	0,009	0,034
Toprağın Yutulması		0,000	0,000	0,002	0,000	0,000	0,000	0,001
Et Tüketimi		0,018	0,140	2,366	0,114	0,085	0,061	0,279
Süt Ürünleri Tüketimi		0,007	0,043	0,277	0,034	0,027	0,015	0,098
Süt Tüketimi		0,015	0,095	0,839	0,073	0,062	0,034	0,225
Tavuk Tüketimi		0,001	0,012	0,153	0,009	0,005	0,004	0,031
Yumurta Tüketimi		0,003	0,029	0,741	0,020	0,019	0,008	0,082
Patates ve Köklü Bitkilerin Tüketimi		0,030	0,250	1,700	0,196	0,113	0,089	0,612
Yeşil Sebzelerin Tüketimi		0,006	0,028	0,180	0,022	0,019	0,011	0,060
Diğer Sebzelerin Tüketimi		0,015	0,087	0,824	0,066	0,049	0,031	0,215
Meyvaların Tüketimi		0,021	0,160	1,493	0,115	0,055	0,049	0,420
Tahılların Tüketimi		0,045	0,617	12,053	0,394	0,239	0,138	1,811
Toplam Doz		0,321	1,480	12,568	1,287	1,146	0,729	2,810



Şekil 5.33: Yarı Kentli Yetişkinlerin maruz kaldığı toplam PCDD/F dozlarının dağılımı



Şekil 5.34: a) Yarı Kentli Yetişkinler için maruz kalma yollarının toplam PCDD/F dozuna katkıları

b) Yarı Kentli Yetişkinler için farklı bitkisel gıda gruplarının bitkisel gıda tüketimiyle alınan toplam PCDD/F dozlarına katkısı

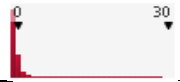
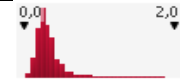
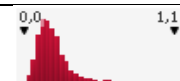
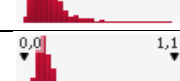
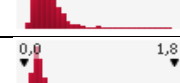
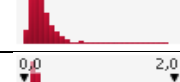
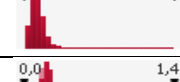
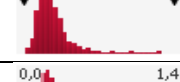
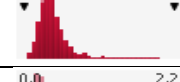
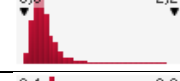
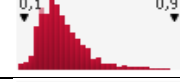
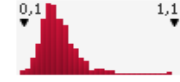
5.2.2.2. Yarı kentli 11-16 yaş arası alıcılar için toplam PCDD/F dozları

11-16 yaş arası yarı kentli alıcılar için hesaplanan toplam konjener dozları Tablo 5.46'da, maruz kalma senaryosuna bağlı olarak hesaplanan toplam maruziyet dozları (TEQ olarak) ise 5.47'de özetlenmiştir. Maruz kalınan toplam dozlara ilişkin olarak dağılım grafiği Şekil 5.35'da verilmiştir. Buna göre 11-16 yaş arasındaki yarı kentli alıcıların maruz kaldıkları ortalama PCDD/F dozu 1.815 pg TEQ/kg/gün, en çok beklenen değer 1.538 pg TEQ/kg/gün ve toplam limit doz 3.178 pg TEQ/kg/gün olarak hesaplanmıştır.

Şekil 5.36'de, ortalama maruz kalınan toplam doz değerlerine göre her bir maruziyet yolunun toplam maruziyete katkıları verilmiştir. Buna göre, 11-16 yaş arasındaki yarı

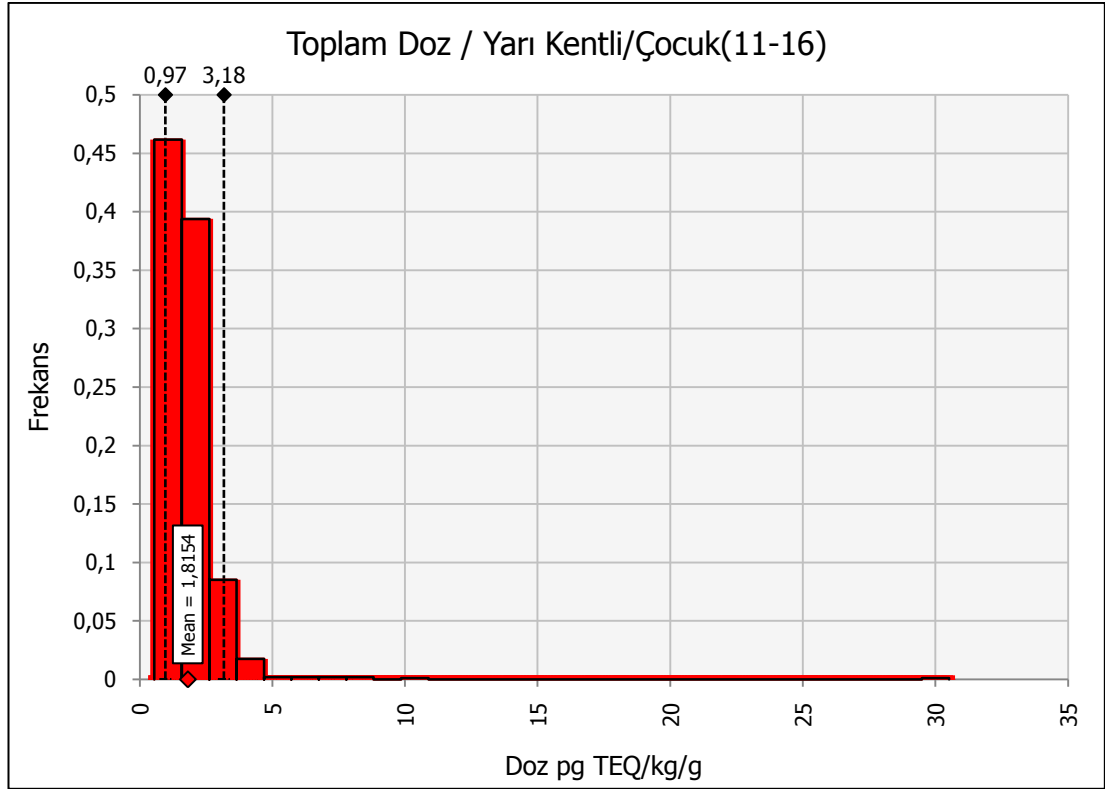
kentli alıcıların toplam PCDD/F alımında en çok etkili olan maruziyet yolu, yetişkinlere benzer şekilde bitkisel gıda ürünlerinin tüketilmesidir (%73), diğer gıda ürünlerinin katkısı da yetişkinlerde elde edilen verilere benzerlik göstermiştir. Bitkisel gıda ürünlerinin tüketilmesi sonucu PCDD/F alımında en çok etkili olan gıda türü tahıl olmakla birlikte (%48) meyveler ve diğer sebzelerin katkısı yetişkinlere benzer şekilde elde edilmiştir. Bu alıcılarda kentli alıcılara göre meyvelerin katkısı azalmıştır.

Tablo 5.46: 11-16 Yaş Arası Yarı Kentli Alıcılar için Hesaplanan Konjener Dozları
(pg.kg⁻¹gün⁻¹)

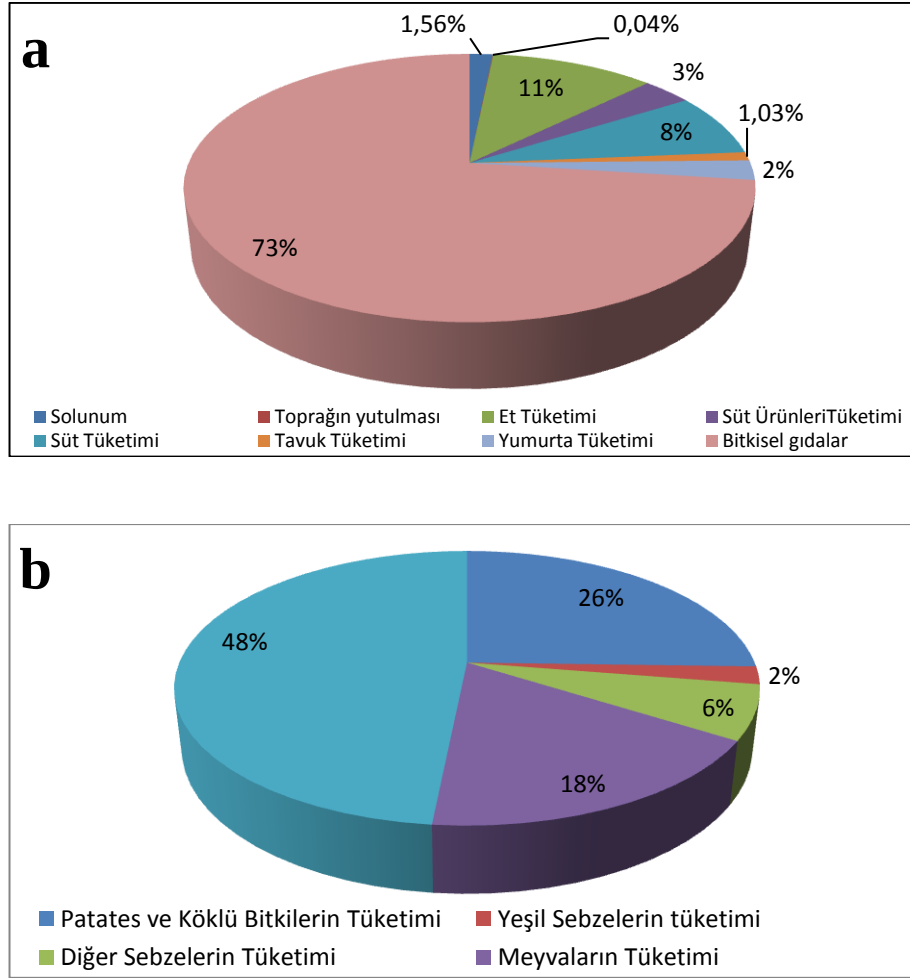
Konjener	Dağılım grafiği	Minimum	Ortalama	Maksimum	Medyan	Mod	5%	95%
2,3,7,8-TCDD		0,142	1,036	27,954	0,823	0,512	0,362	2,275
1,2,3,7,8-PeCDD		0,116	0,379	1,836	0,353	0,449	0,215	0,609
1,2,3,4,7,8-HxCDD		0,065	0,239	1,003	0,221	0,159	0,119	0,413
1,2,3,6,7,8-HxCDD		0,083	0,237	0,903	0,221	0,193	0,136	0,380
1,2,3,7,8,9-HxCDD		0,067	0,239	1,525	0,218	0,198	0,118	0,424
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD		0,120	0,420	3,384	0,388	0,363	0,223	0,724
OCDD		0,113	0,579	2,857	0,514	0,460	0,267	1,131
2,3,7,8-TCDF		0,062	0,209	1,050	0,193	0,157	0,114	0,342
1,2,3,7,8-PeCDF		0,082	0,261	1,605	0,243	0,215	0,148	0,419
2,3,4,7,8-PeCDF		0,166	0,565	4,972	0,492	0,319	0,289	1,040
1,2,3,4,7,8-HxCDF		0,104	0,337	2,069	0,304	0,248	0,169	0,589
1,2,3,6,7,8-HxCDF		0,104	0,254	1,939	0,238	0,199	0,142	0,396
2,3,4,6,7,8-HxCDF		0,075	0,302	1,249	0,279	0,253	0,160	0,520
1,2,3,7,8,9-HxCDF		0,090	0,300	1,239	0,284	0,250	0,164	0,492
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF		0,099	0,367	2,042	0,332	0,295	0,186	0,644
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF		0,107	0,320	0,855	0,301	0,275	0,189	0,508
OCDF		0,124	0,357	1,061	0,339	0,287	0,218	0,540
Toplam TEQ		0,552	1,815	30,519	1,614	1,538	0,971	3,178

Tablo 5.47: Farklı Senaryolar için 11-16 Yaş Arası Yarı Kentli Alıcıların Maruz Kalmaları
Beklenen Toplam PCDD/F Dozları (pg-TEQ.kg⁻¹gün⁻¹)

Maruziyet Senaryosu	Dağılım grafiği	Minimum	Ortalama	Maksimum	Medyan	Mod	5%	95%
Solunum		0,007	0,028	0,122	0,025	0,029	0,014	0,053
Toprağın Yutulması		0,000	0,001	0,003	0,001	0,001	0,000	0,001
Et Tüketimi		0,053	0,202	1,354	0,174	0,122	0,090	0,404
Süt Ürünleri Tüketimi		0,015	0,061	0,865	0,049	0,033	0,022	0,134
Süt Tüketimi		0,023	0,137	1,644	0,105	0,076	0,051	0,321
Tavuk Tüketimi		0,003	0,019	0,413	0,014	0,017	0,006	0,042
Yumurta Tüketimi		0,007	0,043	1,056	0,031	0,019	0,013	0,105
Patates ve Köklü Bitkilerin Tüketimi		0,075	0,337	2,401	0,269	0,141	0,123	0,767
Yeşil Sebzelerin Tüketimi		0,005	0,028	0,278	0,021	0,021	0,011	0,061
Diğer Sebzelerin Tüketimi		0,013	0,085	0,610	0,065	0,041	0,031	0,202
Meyvaların Tüketimi		0,040	0,233	2,025	0,169	0,096	0,073	0,575
Tahılların Tüketimi		0,064	0,641	28,875	0,404	0,250	0,127	1,803
Toplam Doz		0,552	1,815	30,519	1,614	1,538	0,971	3,178



Şekil 5.35: 11-16 Yaş Arası Yarı Kentli alıcıların maruz kaldığı toplam PCDD/F dozlarının dağılımı



Şekil 5.36: a) 11-16 Yaş Arası Yarı Kentli alıcılar için maruz kalma yollarının toplam PCDD/F dozuna katkıları

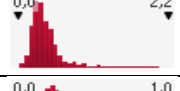
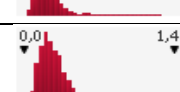
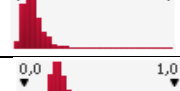
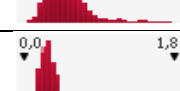
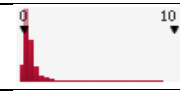
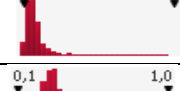
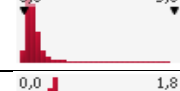
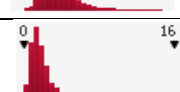
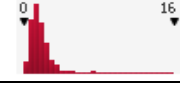
b) 11-16 Yaş Arası Yarı Kentli alıcılar için farklı bitkisel gıda gruplarının bitkisel gıda tüketimiyle alınan toplam PCDD/F dozlarına katkısı

5.2.2.3. Yarıkentli 6-11 yaş arası alıcılar için toplam PCDD/F dozları

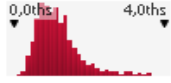
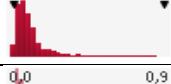
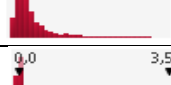
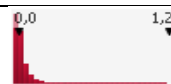
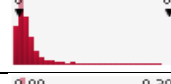
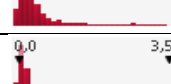
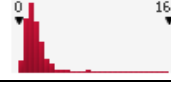
6-11 yaş arası yarı kentli alıcılar için hesaplanan toplam konjener dozları Tablo 5.48’de, maruz kalma senaryosuna bağlı olarak hesaplanan toplam maruziyet dozları (TEQ olarak) ise 5.49’da özetlenmiştir. Maruz kalınan toplam dozlara ilişkin olarak dağılım grafiği Şekil 5.37’de verilmiştir. Buna göre 6-11 yaş arasındaki yarı kentli alıcıların maruz kaldıkları ortalama PCDD/F dozu 2.352 pg TEQ/kg/gün, en çok beklenen değer 2.247 pg TEQ/kg/gün ve toplam limit doz 4.007pg TEQ/kg/gün olarak hesaplanmıştır. hesaplanan bu değerler aynı gruptaki kentli alıcılarda elde edilen değerlere benzerlik göstermektedir.

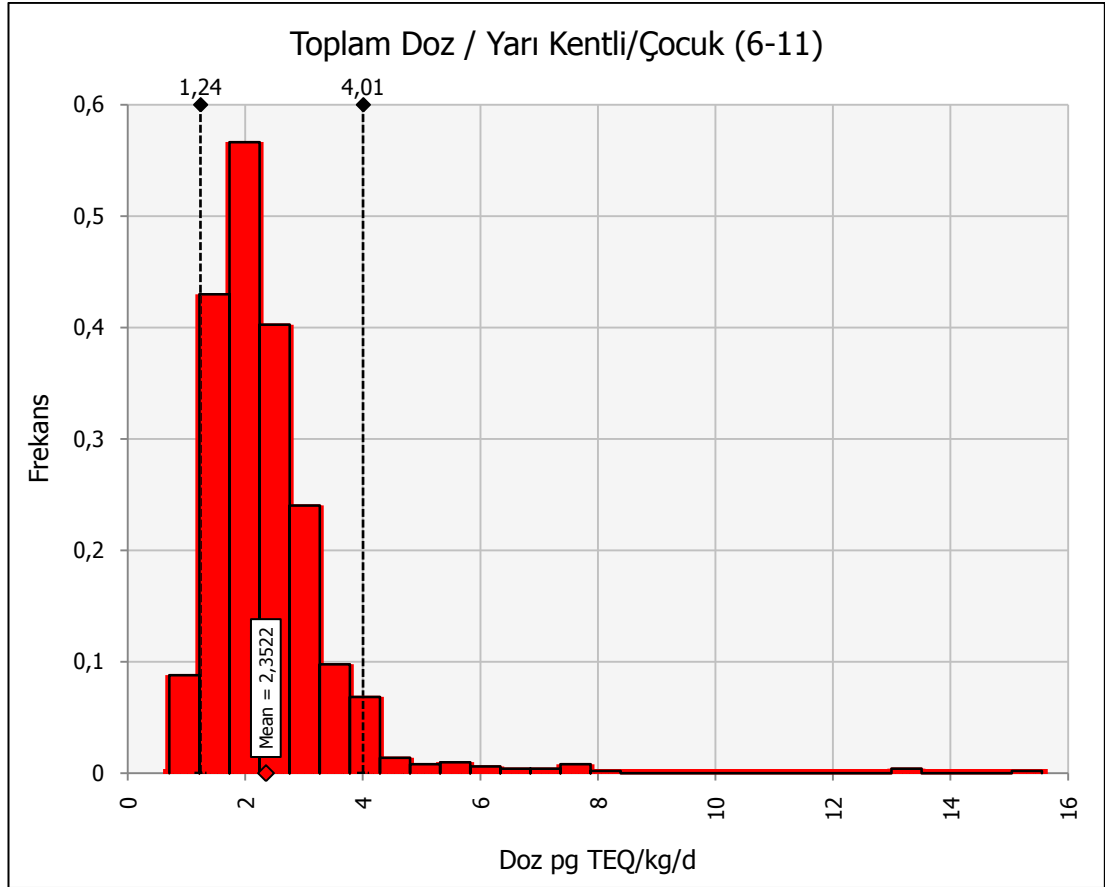
Şekil 5.38’da maruz kalınan ortalama toplam doz değerlerine göre her bir maruziyet yolunun toplam maruziyete katkıları verilmiştir. Buna göre, 6-11 yaş arası yarı kentli alıcılar için toplam PCDD/F dozunun büyük bir kısmı bitkiler tarafından alınmaktadır (%86). Bunu takiben en fazla alım oranı süt ve süt ürünleri (%5-%2) ile kırmızı et ürünlerinin (%3) tüketilmesidir. Yumurta ve tavuk etlerinin katkısı ise toplam %2.68’dir. Maruziyet yollarının toplam dozlara katkısı kentli alıcılarda olduğu gibi bitkisel gıdalarda daha fazla olmasına karşın, oran olarak bitkisel gıdaların katkısı hayvansal gıdalara göre yarı kentli alıcı grubunda daha fazla hesaplanmıştır. Toprak ve havanın solunmasıyla alınan PCDD/F dozlarının katkısı ise oldukça düşük bulunmuştur. PCDD/F dozlarının bitkisel gıdalar yoluyla alımında en çok katkısı olan gıda ürünleri ise tahıl (%36), patates ve diğer köklü sebzeler (%33) ve Meyvelerdir(%26). Bitkisel gıda ürünlerinin katkısı kentli alıcılara benzer oranda elde edilmiştir.

Tablo 5.48: 6-11 Yaş Arası Yarı Kentli Alıcılar için Hesaplanan Konjener Dozları
(pg.kg⁻¹gün⁻¹)

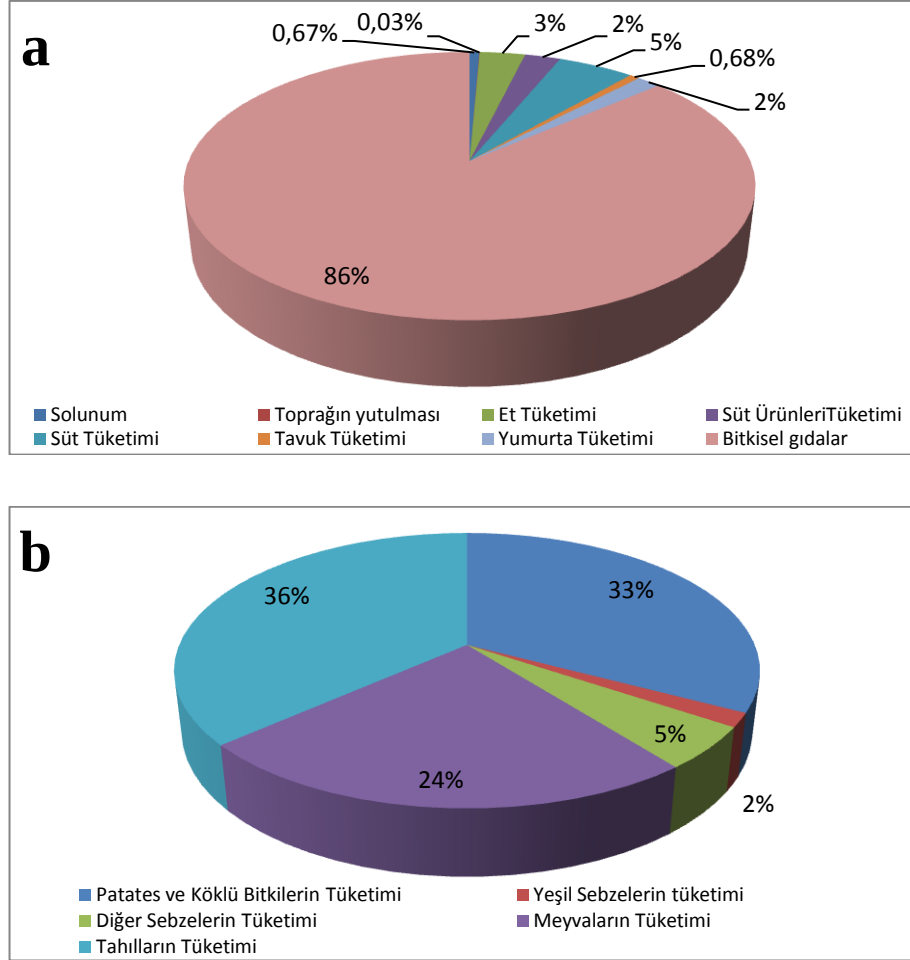
Konjener	Dağılım grafiği	Minimum	Ortalama	Maksimum	Medyan	Mod	5%	95%
2,3,7,8-TCDD		0,289	1,330	14,805	1,099	0,985	0,503	2,694
1,2,3,7,8-PeCDD		0,119	0,458	2,007	0,423	0,372	0,255	0,783
1,2,3,4,7,8-HxCDD		0,063	0,321	0,930	0,301	0,347	0,167	0,546
1,2,3,6,7,8-HxCDD		0,111	0,339	1,606	0,320	0,247	0,196	0,530
1,2,3,7,8,9-HxCDD		0,074	0,314	1,220	0,293	0,254	0,168	0,526
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD		0,128	0,527	5,565	0,476	0,366	0,279	0,901
OCDD		0,121	0,701	4,973	0,632	0,469	0,332	1,258
2,3,7,8-TCDF		0,064	0,288	0,963	0,268	0,219	0,156	0,470
1,2,3,7,8-PeCDF		0,106	0,377	1,688	0,351	0,315	0,217	0,603
2,3,4,7,8-PeCDF		0,161	0,818	8,997	0,707	0,675	0,417	1,487
1,2,3,4,7,8-HxCDF		0,092	0,459	4,229	0,406	0,359	0,227	0,840
1,2,3,6,7,8-HxCDF		0,116	0,358	0,990	0,343	0,390	0,209	0,558
2,3,4,6,7,8-HxCDF		0,092	0,423	3,263	0,393	0,305	0,221	0,728
1,2,3,7,8,9-HxCDF		0,132	0,424	1,721	0,400	0,401	0,233	0,683
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF		0,088	0,496	4,744	0,441	0,392	0,245	0,896
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF		0,129	0,452	1,709	0,427	0,428	0,242	0,755
OCDF		0,149	0,521	1,695	0,498	0,412	0,318	0,792
Toplam TEQ		0,710	2,352	15,555	2,148	2,247	1,240	4,007

Tablo 5.49: Farklı Senaryolar için 6-11 Yaş Arası Yarı Kentli Alıcıların Maruz Kalmaları
Beklenen Toplam PCDD/F Dozları (pg-TEQ.kg⁻¹gün⁻¹)

Maruziyet Senaryosu	Dağılım grafiği	Minimum	Ortalama	Maksimum	Medyan	Mod	5%	95%
Solunum		0,004	0,031	0,231	0,028	0,021	0,015	0,057
Toprağın Yutulması		0,000	0,001	0,004	0,001	0,001	0,001	0,002
Et Tüketimi		0,025	0,145	1,020	0,121	0,096	0,062	0,306
Süt Ürünleri Tüketimi		0,017	0,114	0,801	0,089	0,061	0,040	0,269
Süt Tüketimi		0,027	0,243	3,451	0,190	0,141	0,092	0,578
Tavuk Tüketimi		0,003	0,032	0,319	0,023	0,017	0,010	0,079
Yumurta Tüketimi		0,010	0,076	1,148	0,054	0,034	0,023	0,179
Patates ve Köklü Bitkilerin Tüketimi		0,086	0,560	5,575	0,455	0,304	0,198	1,252
Yeşil Sebzelerin Tüketimi		0,006	0,028	0,278	0,023	0,017	0,011	0,061
Diğer Sebzelerin Tüketimi		0,009	0,086	0,671	0,069	0,059	0,030	0,199
Meyvaların Tüketimi		0,043	0,412	3,439	0,302	0,156	0,129	1,028
Tahılların Tüketimi		0,051	0,625	14,419	0,406	0,193	0,139	1,617
Toplam Doz		0,710	2,352	15,555	2,148	2,247	1,240	4,007



Şekil 5.37: 6-11 Yaş Arası Yarı Kentli alıcıların maruz kaldığı toplam PCDD/F dozlarının dağılımı



Şekil 5.38: a) 6-11 Yaş Arası Yarı Kentli alıcılar için maruz kalma yollarının toplam PCDD/F dozuna katkıları

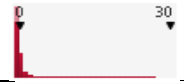
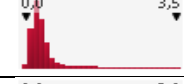
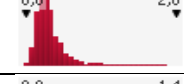
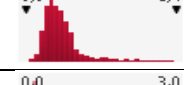
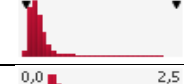
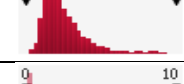
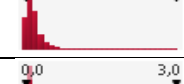
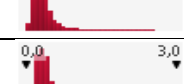
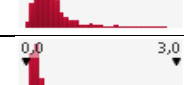
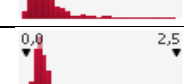
b) 6-11 Yaş Arası Yarı Kentli alıcılar için farklı bitkisel gıda gruplarının bitkisel gıda tüketimiyle alınan toplam PCDD/F dozlarına katkısı

5.2.2.4. Yarıkentli 1-6 yaş arası alıcılar için toplam PCDD/F dozları

1-6 yaş arası yarı kentli alıcılar için için hesaplanan toplam konjener dozları Tablo 5.50’de, maruz kalma senaryosuna bağlı olarak hesaplanan toplam maruziyet dozları (TEQ olarak) ise 5.51’de özetlenmiştir. Maruz kalınan toplam dozlara ilişkin olarak dağılım grafiği Şekil 5.39’da verilmiştir. Buna göre 1-6 yaş arasındaki yarı kentli alıcıların maruz kaldıkları ortalama PCDD/F dozu 2.302 pg TEQ/kg/gün, en çok beklenen değer 1.885 pg TEQ/kg/gün ve toplam limit doz 3.98 pg TEQ/kg/gün olarak hesaplanmıştır.

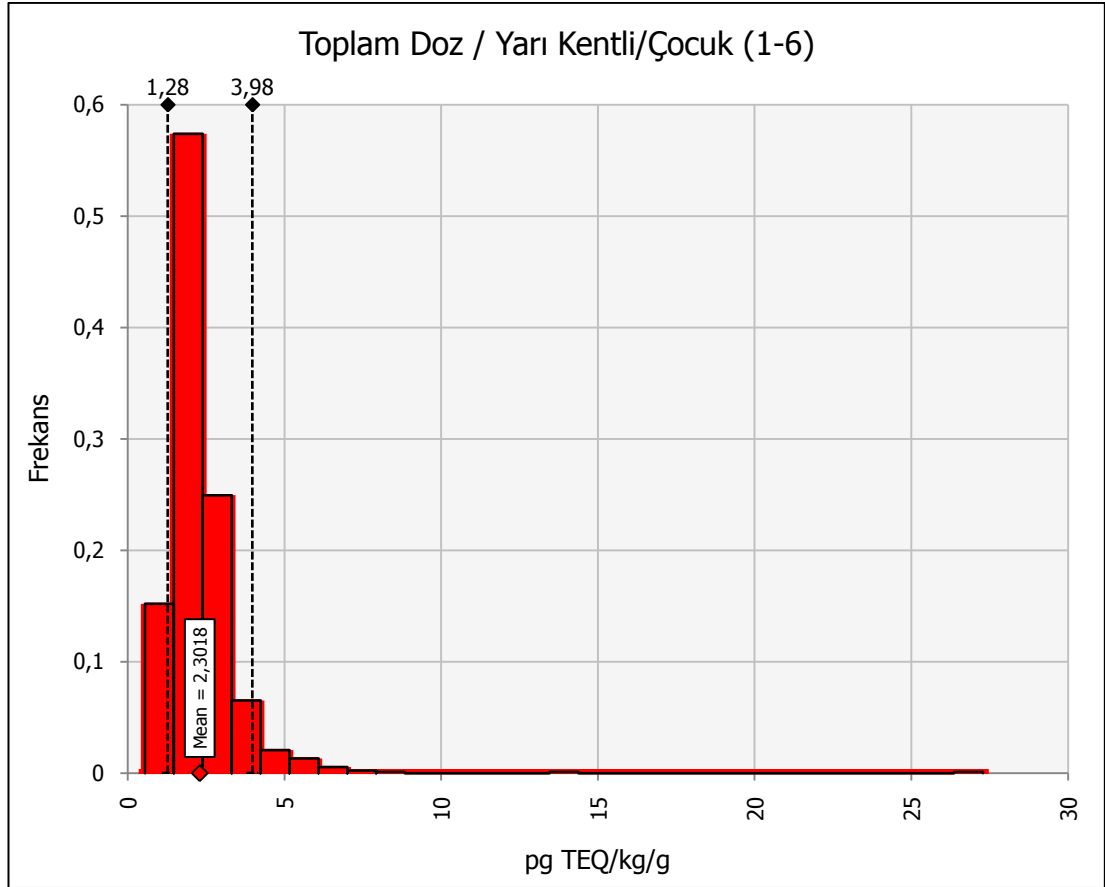
Şekil 5.40’da maruz kalınan ortalama toplam doz değerlerine göre her bir maruziyet yolunun toplam maruziyete katkıları verilmiştir. Buna göre, 1-6 yaş arası yarı kentli alıcılar için toplam PCDD/F dozunun %56’sı bitkiler tarafından alınmakta olup diğer alıcılara oranla bitkisel gıdaların toplam doza katkısı oldukça azalmıştır. Bunu takiben süt (%24) ve kırmızı etin (%6) toplam doza katkısı önemli oranlarda hesaplanmıştır. Yumurta ve tavuk etlerinin katkısı da diğer alıcılara göre artmıştır (toplam %6,53). Toprak yutulmasıyla ve havanın solunmasıyla oluşan maruziyetin toplam doza katkısı diğer alıcılarda olduğu gibi düşük olup, özellikle solunum yoluyla maruziyetin bir miktar arttığı görülmektedir. Bitkisel gıda ürünlerinin tüketilmesi yoluyla PCDD/F dozlarının alımında ise en çok katkısı diğer alıcılara benzer şekilde tahıl ürünleri (%50) yapmaktadır. Bunu takiben , patates ve diğer köklü sebzeler (%29) ile Meyveler (%12) gelmektedir. PCDD/F alımlarına gıda ürünlerinin katkıları kentli alıcı grubuna benzer sıralamada hesaplanmıştır, ancak diğer alıcı gruplarında da olduğu gibi bitkisel gıdalardan alım oranı kentli alıcılara göre daha yüksektir ve bu gıda grubundan özellikle tahılların toplam bitkisel alıma katkısının kentli alıcılara göre arttığı görülmektedir.

Tablo 5.50: 1-6 Yaş Arası Yarı Kentli Alıcılar için Hesaplanan Konjener Dozları
(pg.kg⁻¹gün⁻¹)

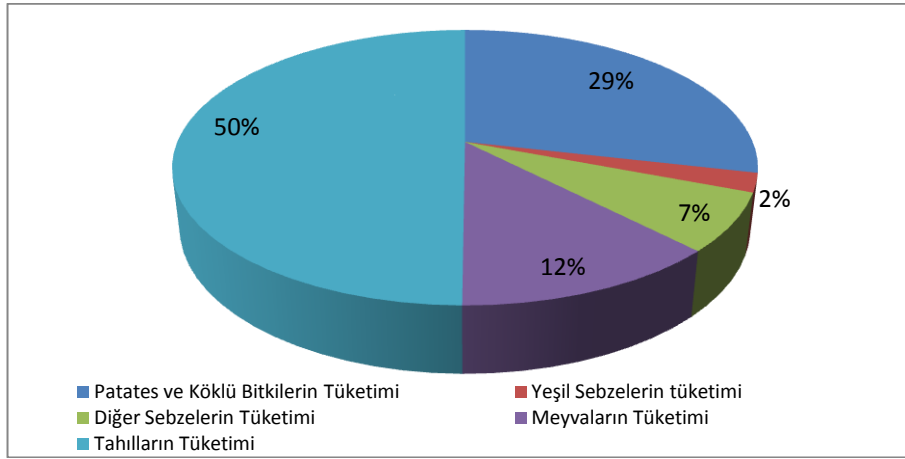
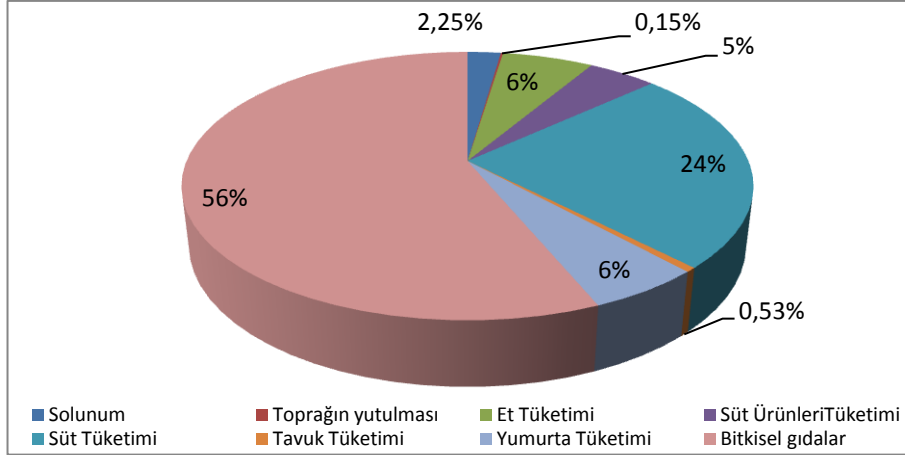
Konjener	Dağılım grafiği	Minimum	Ortalama	Maksimum	Medyan	Mod	5%	95%
2,3,7,8-TCDD		0,233	1,105	26,416	0,877	0,555	0,440	2,367
1,2,3,7,8-PeCDD		0,084	0,496	3,488	0,428	0,331	0,251	1,006
1,2,3,4,7,8-HxCDD		0,068	0,368	1,839	0,340	0,361	0,189	0,634
1,2,3,6,7,8-HxCDD		0,087	0,356	1,346	0,327	0,274	0,192	0,646
1,2,3,7,8,9-HxCDD		0,076	0,359	2,675	0,323	0,249	0,181	0,637
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD		0,157	0,676	2,290	0,609	0,541	0,329	1,240
OCDD		0,230	0,901	9,807	0,786	0,788	0,423	1,723
2,3,7,8-TCDF		0,074	0,297	2,912	0,269	0,250	0,158	0,495
1,2,3,7,8-PeCDF		0,122	0,413	2,925	0,361	0,292	0,210	0,739
2,3,4,7,8-PeCDF		0,205	1,142	12,805	0,901	0,566	0,488	2,401
1,2,3,4,7,8-HxCDF		0,133	0,585	5,027	0,507	0,402	0,262	1,071
1,2,3,6,7,8-HxCDF		0,137	0,430	2,520	0,395	0,396	0,248	0,736
2,3,4,6,7,8-HxCDF		0,115	0,550	2,746	0,483	0,423	0,268	1,067
1,2,3,7,8,9-HxCDF		0,080	0,336	2,927	0,309	0,270	0,189	0,539
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF		0,100	0,635	3,860	0,536	0,529	0,270	1,294
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF		0,090	0,383	2,094	0,355	0,359	0,208	0,638
OCDF		0,122	0,585	4,741	0,546	0,479	0,338	0,935
Toplam TEQ		0,550	2,302	27,285	2,034	1,885	1,280	3,980

Tablo 5.51: Farklı Senaryolar için 1-6 Yaş Arası Yarı Kentli Alıcıların Maruz Kalmaları
Beklenen Toplam PCDD/F Dozları (pg-TEQ.kg⁻¹gün⁻¹)

Maruziyet Senaryosu	Dağılım grafiği	Minimum	Ortalama	Maksimum	Medyan	Mod	5%	95%
Solunum		0,013	0,052	0,261	0,047	0,042	0,025	0,093
Toprağın Yutulması		0,001	0,003	0,010	0,003	0,003	0,002	0,006
Et Tüketimi		0,027	0,142	0,826	0,120	0,112	0,061	0,301
Süt Ürünleri Tüketimi		0,021	0,107	1,839	0,084	0,071	0,038	0,234
Süt Tüketimi		0,061	0,563	4,658	0,421	0,325	0,211	1,332
Tavuk Tüketimi		0,002	0,012	0,456	0,009	0,007	0,004	0,030
Yumurta Tüketimi		0,013	0,127	1,980	0,089	0,083	0,038	0,318
Patates ve Köklü Bitkilerin Tüketimi		0,045	0,370	1,589	0,319	0,267	0,165	0,751
Yeşil Sebzelerin Tüketimi		0,004	0,029	0,215	0,023	0,013	0,011	0,065
Diğer Sebzelerin Tüketimi		0,012	0,088	0,845	0,068	0,041	0,032	0,208
Meyvaların Tüketimi		0,020	0,162	3,875	0,113	0,055	0,049	0,417
Tahılların Tüketimi		0,046	0,646	26,186	0,389	0,270	0,126	1,768
Toplam Doz		0,550	2,302	27,285	2,034	1,885	1,280	3,980



Şekil 5.39: 1-6 Yaş Arası Yarı Kentli alıcıların maruz kaldığı toplam PCDD/F dozlarının dağılımı



Şekil 5.40: a) 1-6 Yaş Arası Yarı Kentli alıcılar için maruz kalma yollarının toplam PCDD/F dozuna katkıları

b) 1-6 Yaş Arası Yarı Kentli alıcılar için farklı bitkisel gıda gruplarının bitkisel gıda tüketimiyle alınan toplam PCDD/F dozlarına katkısı

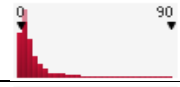
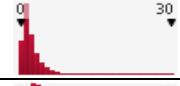
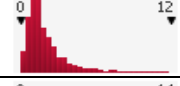
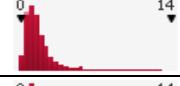
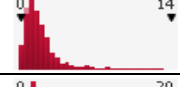
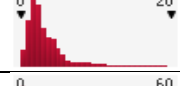
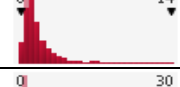
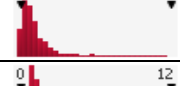
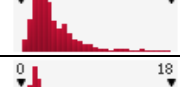
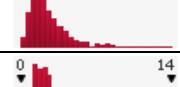
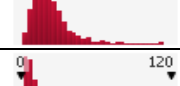
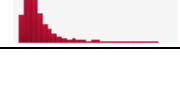
5.2.2.5. Yarı kentli bebekler için toplam PCDD/F dozları

Yarı kentli bebekler için hesaplanan toplam konjener dozları Tablo 5.52’de, maruz kalma senaryosuna bağlı olarak hesaplanan toplam maruziyet dozları (TEQ olarak) ise 5.53’de özetlenmiştir. Maruz kalınan toplam dozlara ilişkin olarak dağılım grafiği Şekil 5.41’de verilmiştir. Buna göre yarı kentli bebeklerin maruz kaldıkları ortalama PCDD/F dozu 16.196 pg TEQ/kg/gün, en çok beklenen değer 9.63 pg TEQ/kg/gün ve toplam limit doz 35.636 pg TEQ/kg/gün olarak hesaplanmıştır.

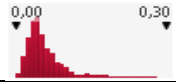
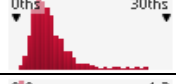
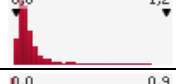
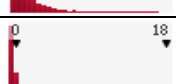
Şekil 5.42’de maruz kalınan ortalama toplam doz değerlerine göre her bir maruziyet yolunun toplam maruziyete katkıları verilmiştir. Buna göre, yarı kentli bebekler için

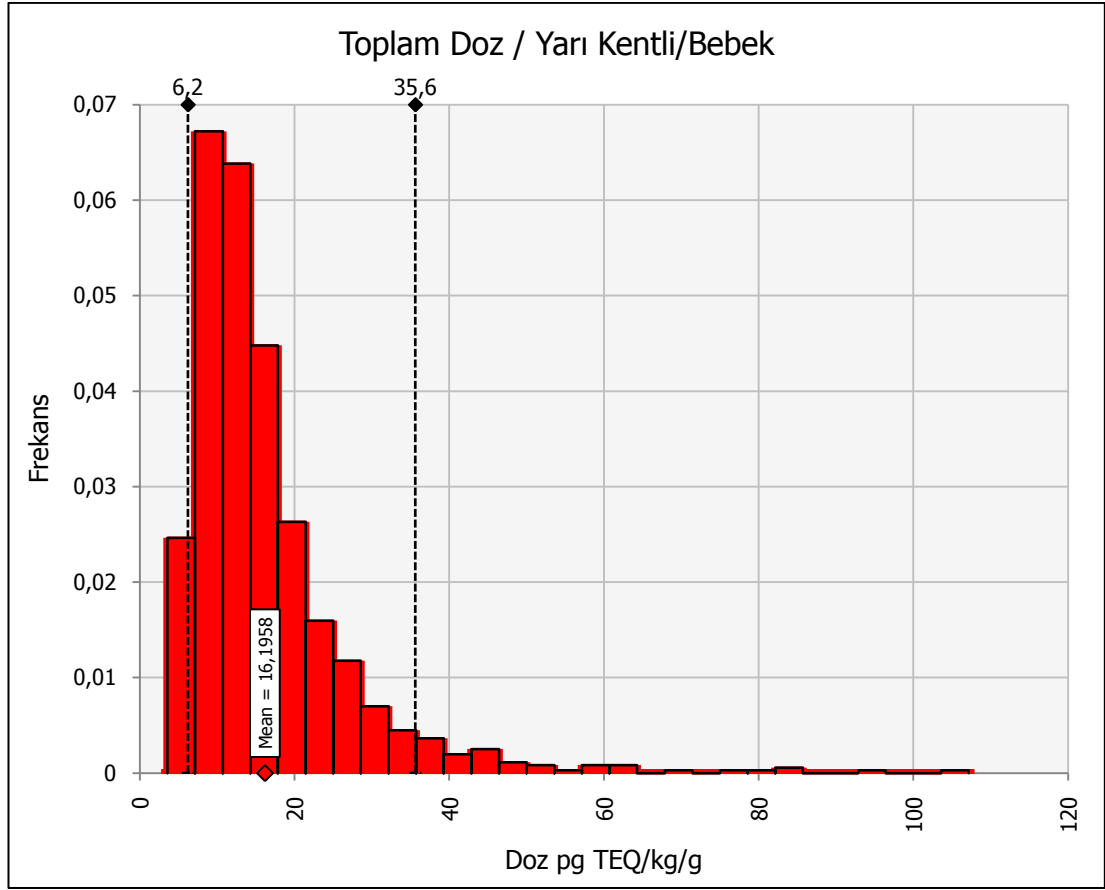
toplam PCDD/F dozunun büyük bir kısmı süt (%90) tüketimiyle alınmakla birlikte bitkisel gıdaların da (%8) bir miktar katkısı vardır. Yumurta ve tavuk etlerinin katkısı ise oldukça düşüktür. Toprak yutulmasıyla ve havanın solunmasıyla oluşan maruziyetin toplam doza katkısı ise %1'den düşüktür. Bitkisel gıda ürünlerinde en çok katkı oranı diğer alıcılarda olduğu gibi tahıl (%56), patates ve köklü bitkiler (%21) ile meyvelerde (%14) hesaplanmıştır. alım oranları ve bu oranlara maruziyet yollarının katkısı kentli bebeklere benzer bulunmuştur.

Tablo 5.52: Yarı Kentli Bebekler için Hesaplanan Konjener Dozları (pg.kg⁻¹gün⁻¹)

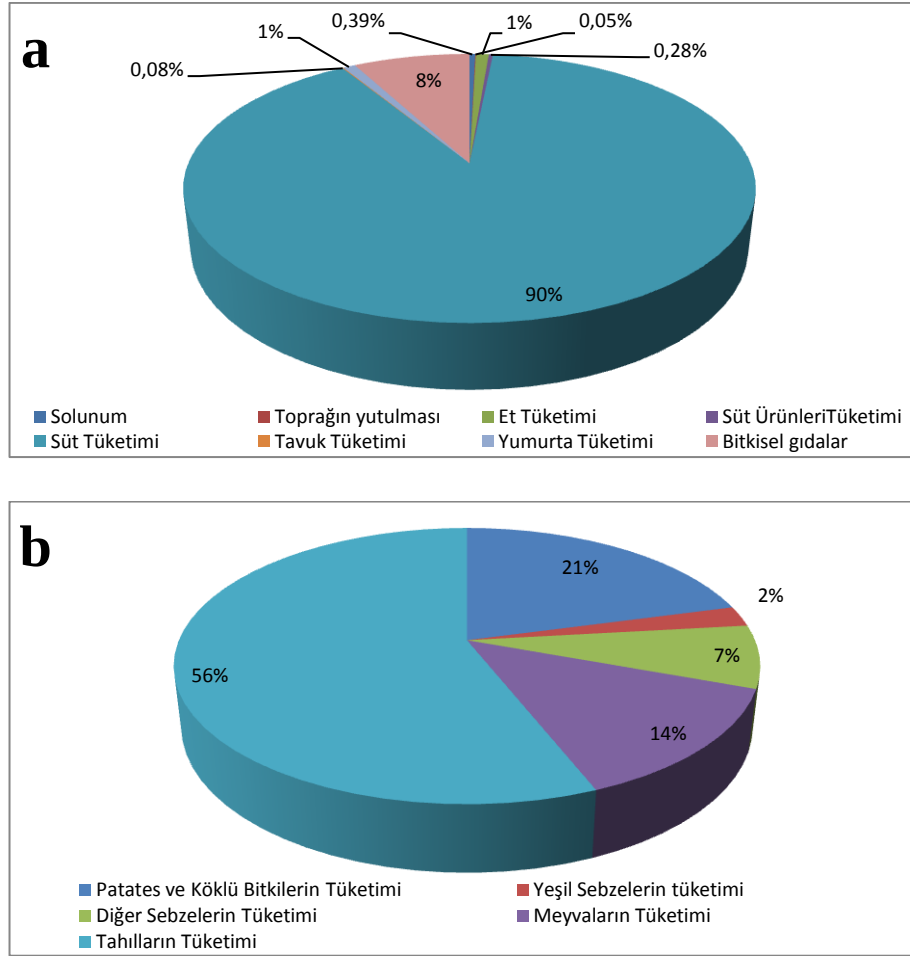
Konjener	Dağılım grafiği	Minimum	Ortalama	Maksimum	Medyan	Mod	5%	95%
2,3,7,8-TCDD		1,452	9,596	88,379	6,963	5,357	2,670	24,554
1,2,3,7,8-PeCDD		0,855	3,152	29,525	2,673	2,263	1,431	6,275
1,2,3,4,7,8-HxCDD		0,495	2,225	11,527	1,891	1,583	0,862	4,786
1,2,3,6,7,8-HxCDD		0,485	2,080	12,824	1,827	1,340	0,917	4,190
1,2,3,7,8,9-HxCDD		0,508	2,222	13,031	1,928	1,343	0,888	4,654
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD		0,868	3,636	18,875	3,106	2,690	1,494	7,649
OCDD		0,880	5,168	56,806	4,195	2,901	1,966	11,363
2,3,7,8-TCDF		0,436	1,970	13,923	1,611	1,500	0,810	4,176
1,2,3,7,8-PeCDF		0,524	2,338	27,890	2,045	1,463	0,981	4,453
2,3,4,7,8-PeCDF		1,044	4,590	64,380	3,735	3,450	1,835	9,830
1,2,3,4,7,8-HxCDF		0,625	3,005	23,542	2,475	1,346	1,145	6,351
1,2,3,6,7,8-HxCDF		0,492	2,149	10,912	1,814	1,489	0,949	4,387
2,3,4,6,7,8-HxCDF		0,498	2,657	16,088	2,309	1,510	1,044	5,394
1,2,3,7,8,9-HxCDF		0,602	2,709	11,561	2,363	1,735	1,130	5,367
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF		0,422	3,164	16,258	2,706	2,298	1,231	6,566
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF		0,650	2,857	13,691	2,449	1,900	1,242	5,608
OCDF		0,815	3,122	12,939	2,779	1,915	1,415	5,885
Toplam TEQ		3,580	16,196	107,156	13,234	9,636	6,245	35,636

Tablo 5.53: Farklı Senaryolar için Yarı Kentli Bebeklerin Maruz Kalmaları Beklenen Toplam PCDD/F Dozları (pg-TEQ.kg⁻¹gün⁻¹)

Maruziyet Senaryosu	Dağılım grafiği	Minimum	Ortalama	Maksimum	Medyan	Mod	5%	95%
Solunum		0,013	0,063	0,274	0,056	0,048	0,029	0,117
Toprağın Yutulması		0,002	0,007	0,026	0,007	0,005	0,004	0,013
Et Tüketimi		0,038	0,141	1,058	0,119	0,091	0,062	0,292
Süt Ürünleri Tüketimi		0,008	0,045	0,809	0,035	0,034	0,015	0,099
Süt Tüketimi		2,450	14,515	104,654	11,639	8,137	5,128	32,815
Tavuk Tüketimi		0,002	0,012	0,141	0,009	0,008	0,004	0,032
Yumurta Tüketimi		0,019	0,135	2,011	0,101	0,067	0,043	0,322
Patates ve Köklü Bitkilerin Tüketimi		0,050	0,266	2,333	0,205	0,178	0,093	0,622
Yeşil Sebzelerin Tüketimi		0,007	0,030	0,313	0,025	0,018	0,012	0,068
Diğer Sebzelerin Tüketimi		0,019	0,094	0,725	0,073	0,040	0,034	0,219
Meyvaların Tüketimi		0,021	0,171	1,473	0,123	0,117	0,055	0,435
Tahılların Tüketimi		0,043	0,715	17,224	0,450	0,475	0,153	2,130
Toplam Doz		3,580	16,196	107,156	13,234	9,636	6,245	35,636



Şekil 5.41: Yarı Kentli bebeklerin maruz kaldığı toplam PCDD/F dozlarının dağılımı



Şekil 5.42: a) Yarı Kentli bebekler için maruz kalma yollarının toplam PCDD/F dozuna katkıları

b) Yarı Kentli bebekler için farklı bitkisel gıda gruplarının bitkisel gıda tüketimiyle alınan toplam PCDD/F dozlarına katkısı

5.2.3. Köylü alıcılar

Köylü alıcılar, Kocaeli'nin kent merkezleri dışındaki köylerde yaşayan ve genellikle kendi yetiştirdikleri gıda ürünlerini tüketen alıcılardır. Bu alıcılar daha çok bitkisel gıdaları tüketmektedirler.

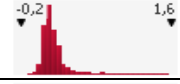
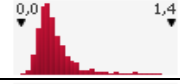
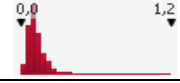
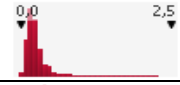
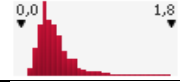
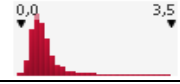
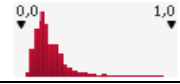
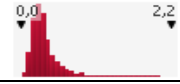
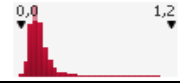
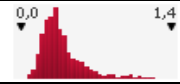
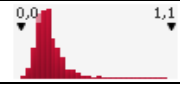
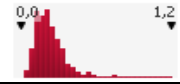
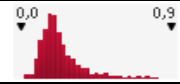
5.2.3.1. Köylü yetişkinler için toplam PCDD/F dozları

Köylü yetişkinler için beklenen toplam konjener dozları Tablo 5.54'de, maruz kalma senaryosuna bağlı olarak hesaplanan toplam maruziyet dozları (TEQ olarak) ise Tablo 5.55'de özetlenmiştir. Maruz kalınan toplam dozlara ilişkin olarak dağılım

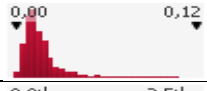
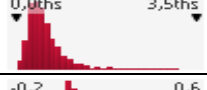
grafiği Şekil 5.43’de verilmiştir. Görüldüğü gibi köylü yetişkinlerin maruz kalmaları beklenen ortalama PCDD/F dozu 2.35 pg TEQ/kg/gün, en çok beklenen değer 1.24 pg TEQ/kg/gün ve limit maruziyet oranı 5.23 pg TEQ/kg/gün olarak hesaplanmıştır. elde edilen bu değerler yarı kentli yetişkinlerin maruz kaldığı toplam dozların yaklaşık iki katıdır. Köylü alıcılar genellikle , ticari ürünlere göre daha yüksek PCDD/F içeriğine sahip olan, kendi yetiştirdikleri gıda ürünlerini tükettiklerinden dolayı toplam maruziyet oranları kentli ve yarı-kentli alıcılara göre daha yüksektir.

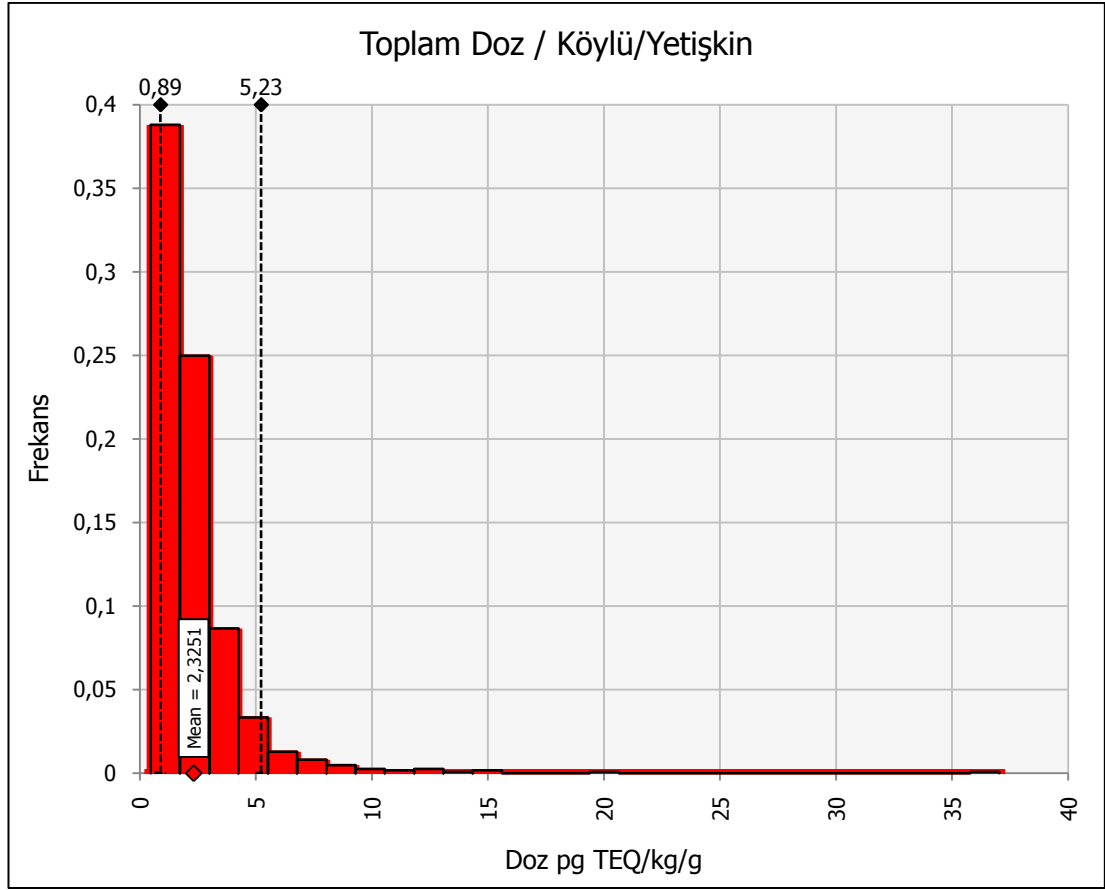
Şekil 5.44’de, ortalama maruz kalınan toplam doz değerlerine göre her bir maruziyet yolunun toplam maruziyete katkıları verilmiştir. Buna göre köylü yetişkinler için toplam PCDD/F dozunun %87’si bitkiler tarafından alınmaktadır. Toplam alıma katkı sağlayan diğer gıda ürünleri sırasıyla süt (%4), kırmızı et ürünleri (%3), tavuk eti ve yumurta (%2.6) süt ürünleridir (%2,5). Alım oranlarına bakıldığında köylü alıcılar için PCDD/F alımında bitkisel gıdaların katkısı kentli ve yarı kentli alıcılara göre oldukça fazladır. Bu durum köylü alıcıların hayvansal gıdalara nazaran bitkisel gıda ürünlerini daha fazla tüketmelerinden kaynaklanmaktadır. Toprak yutulması ve havanın solunmasıyla alınan PCDD/F dozlarının katkısı ise % 1’den düşük olarak bulunmuştur. Bitkisel gıdalar içerisinde en önemli katkıyı tahıl ürünleri (%73) yapmaktadır. Diğer bitkisel gıdaların katkısı ise sırasıyla, patates ve diğer köklü sebzeler %11, Meyveler %5, , diğer sebzeler ve yeşil sebzeler ise %6’dır. Bitkisel gıdaların doz alımındaki oranları incelendiğinde tahılların alımdaki katkısının yarı kentli ve kentli alıcılara göre oldukça fazla arttığı görülmektedir. Bunun nedeni köylü alıcıların diğer alıcı gruplarına göre daha fazla ekmek tüketmesidir.

Tablo 5.54: Köylü Yetişkinler için Hesaplanan Konjener Dozları (pg.kg⁻¹gün⁻¹)

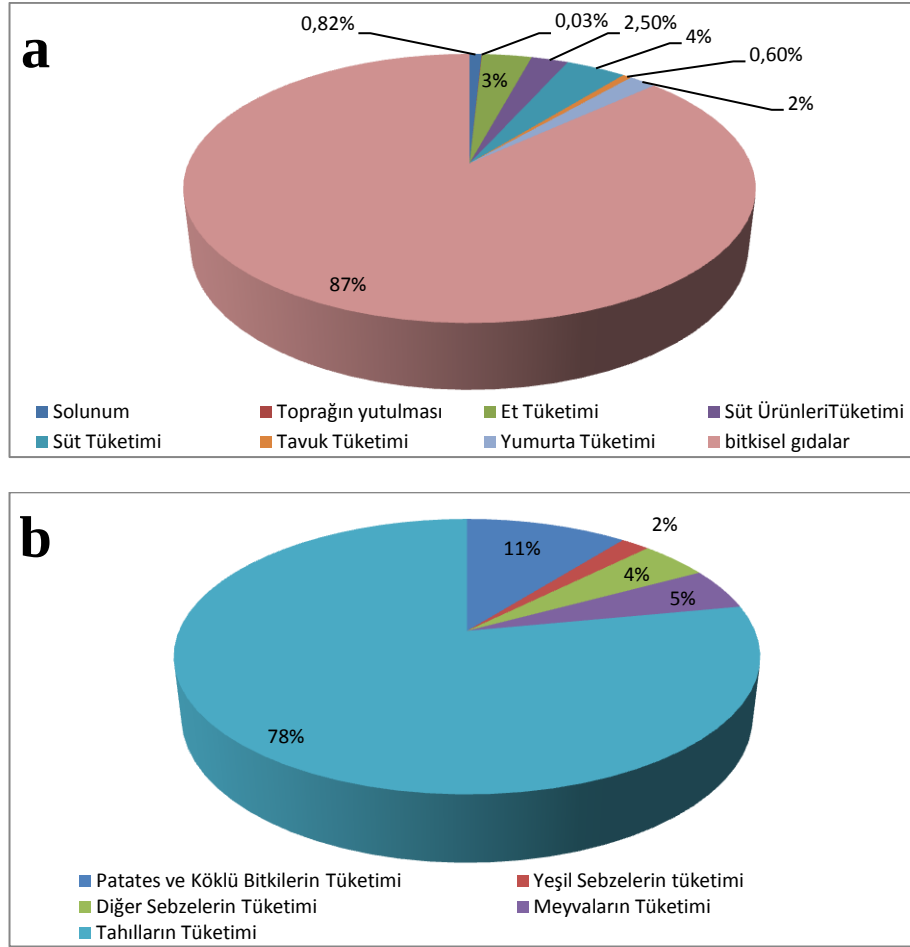
Konjener	Dağılım grafiği	Minimum	Ortalama	Maksimum	Medyan	Mod	5%	95%
2,3,7,8-TCDD		0,211	1,715	36,610	1,139	0,750	0,428	4,458
1,2,3,7,8-PeCDD		-0,053	0,231	1,524	0,208	0,203	0,110	0,420
1,2,3,4,7,8-HxCDD		0,063	0,339	1,285	0,309	0,321	0,184	0,576
1,2,3,6,7,8-HxCDD		0,050	0,166	1,167	0,151	0,168	0,091	0,283
1,2,3,7,8,9-HxCDD		0,072	0,331	2,245	0,300	0,276	0,178	0,581
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD		0,152	0,443	1,738	0,406	0,326	0,234	0,781
OCDD		0,093	0,630	3,392	0,565	0,431	0,313	1,131
2,3,7,8-TCDF		0,033	0,180	1,593	0,162	0,097	0,091	0,315
1,2,3,7,8-PeCDF		0,070	0,215	0,923	0,196	0,167	0,115	0,366
2,3,4,7,8-PeCDF		0,039	0,463	3,796	0,393	0,308	0,222	0,847
1,2,3,4,7,8-HxCDF		0,107	0,412	2,000	0,371	0,316	0,216	0,752
1,2,3,6,7,8-HxCDF		0,035	0,185	1,084	0,172	0,159	0,101	0,305
2,3,4,6,7,8-HxCDF		0,112	0,397	1,223	0,361	0,347	0,212	0,699
1,2,3,7,8,9-HxCDF		0,045	0,234	1,043	0,220	0,199	0,125	0,394
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF		0,073	0,259	1,180	0,241	0,174	0,135	0,434
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF		0,059	0,245	0,809	0,225	0,217	0,131	0,420
OCDF		0,070	0,279	1,585	0,261	0,251	0,156	0,455
Toplam TEQ		0,475	2,325	37,040	1,760	1,245	0,893	5,234

Tablo 5.55: Farklı Senaryolar için Köylü Yetişkinlerin Maruz Kalmaları Beklenen Toplam PCDD/F Dozları (pg-TEQ.kg⁻¹gün⁻¹)

Maruziyet Senaryosu	Dağılım grafiği	Minimum	Ortalama	Maksimum	Medyan	Mod	5%	95%
Solunum		0,004	0,019	0,106	0,017	0,014	0,009	0,036
Toprağın Yutulması		0,000	0,001	0,003	0,001	0,001	0,000	0,001
Et Tüketimi		-0,130	0,078	0,582	0,069	0,049	0,021	0,175
Süt Ürünleri Tüketimi		0,007	0,058	0,550	0,045	0,043	0,018	0,133
Süt Tüketimi		0,014	0,095	1,359	0,066	0,039	0,028	0,232
Tavuk Tüketimi		0,002	0,014	0,983	0,008	0,005	0,003	0,036
Yumurta Tüketimi		0,005	0,043	1,185	0,028	0,021	0,012	0,113
Patates ve Köklü Bitkilerin Tüketimi		0,038	0,215	2,652	0,165	0,107	0,079	0,508
Yeşil Sebzelerin Tüketimi		0,002	0,038	0,848	0,029	0,019	0,011	0,085
Diğer Sebzelerin Tüketimi		0,017	0,091	0,920	0,067	0,053	0,029	0,231
Meyvaların Tüketimi		0,015	0,099	0,889	0,072	0,047	0,031	0,267
Tahılların Tüketimi		0,117	1,574	36,622	0,960	0,396	0,290	4,476
Toplam Doz		0,475	2,325	37,040	1,760	1,245	0,893	5,234



Şekil 5.43: Köylü Yetişkinlerin maruz kaldığı toplam PCDD/F dozlarının dağılımı



Şekil 5.44: a) Köylü Yetişkinler için maruz kalma yollarının toplam PCDD/F dozuna katkıları

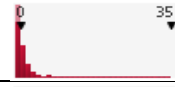
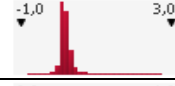
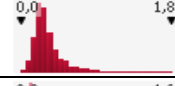
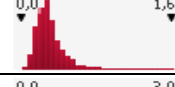
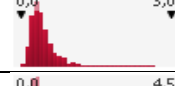
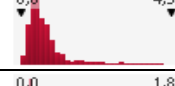
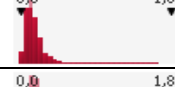
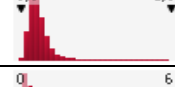
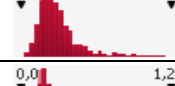
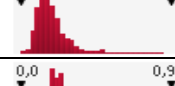
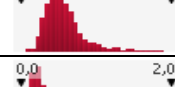
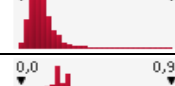
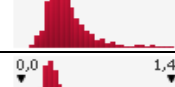
b) Köylü Yetişkinler için farklı bitkisel gıda gruplarının bitkisel gıda tüketimiyle alınan toplam PCDD/F dozlarına katkısı

5.2.3.2. Köylü 11-16 yaş arası alıcılar için toplam PCDD/F dozları

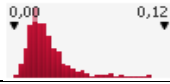
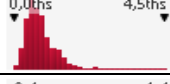
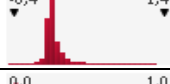
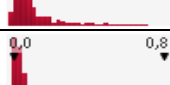
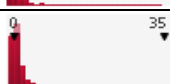
11-16 yaş arası köylü alıcılar için hesaplanan toplam konjener dozları Tablo 5.56’da, maruz kalma senaryosuna bağlı olarak hesaplanan toplam maruziyet dozları (TEQ olarak) ise 5.57’de özetlenmiştir. Maruz kalınan toplam dozlara ilişkin olarak dağılım grafiği Şekil 5.45’de verilmiştir. Buna göre 11-16 yaş arasındaki köylü alıcıların maruz kaldıkları ortalama PCDD/F dozu 2.569 pg TEQ/kg/gün, en çok beklenen değer 1.724 pg TEQ/kg/gün ve toplam limit doz 5.646 pg TEQ/kg/gün olarak hesaplanmıştır. Bu alıcı grubundan elde edilen maruziyet değerleri de yetişkinlere benzer şekilde, kentli ve yarı kentli alıcıların yaklaşık iki katı olarak hesaplanmıştır.

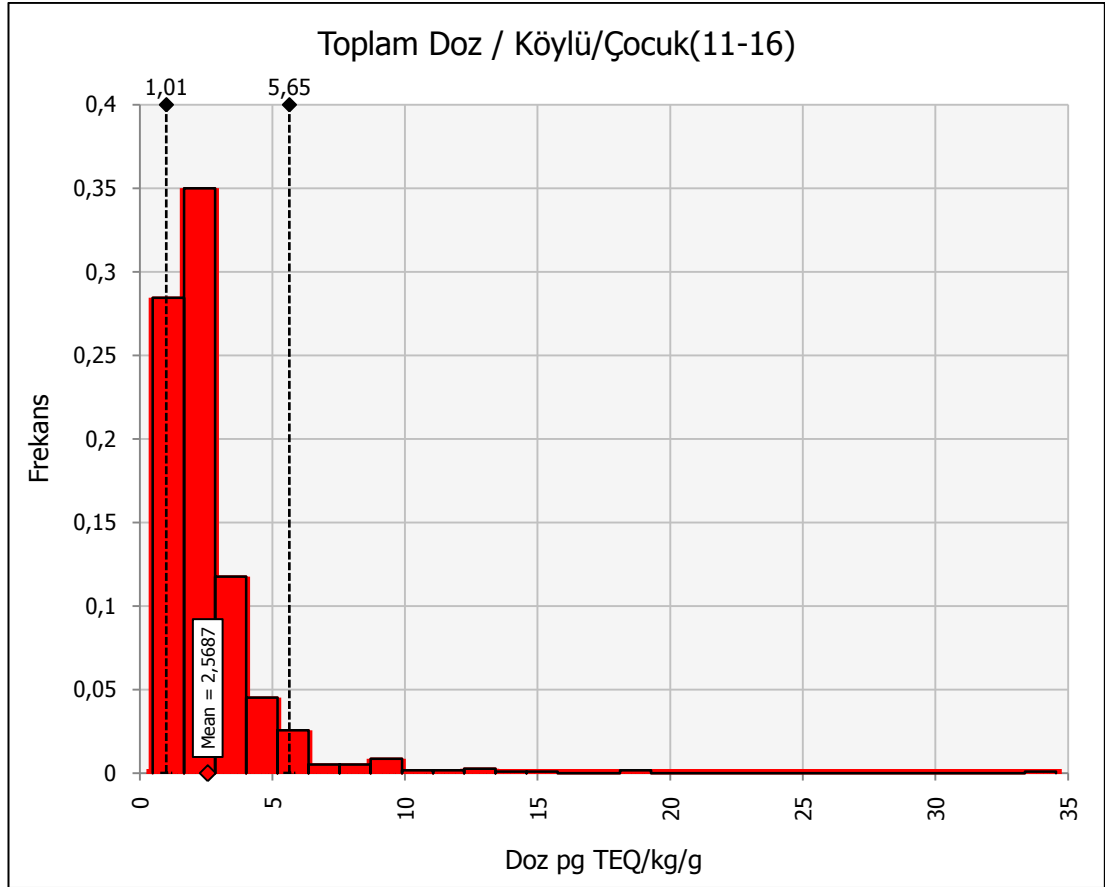
Şekil 5.46’da, ortalama maruz kalınan toplam doz değerlerine göre her bir maruziyet yolunun toplam maruziyete katkıları verilmiştir. Buna göre, 11-16 yaş arasındaki köylü alıcıların toplam PCDD/F alımında en çok etkili olan maruziyet yolu, yetişkinlere benzer şekilde bitkisel gıda ürünlerinin tüketilmesidir (%82), diğer gıda ürünlerinin katkısı ise sırasıyla süt ve kırmızı et tüketimi için %5, süt ürünleri için %3.29, tavuk eti ve yumurta için %3.81 olarak belirlenmiştir. Bu oranlara bakıldığında et, tavuk ve yumurta tüketimiyle maruz kalınan doz oranının bir miktar arttığı görülmektedir. Solunum ve toprak yutulmasıyla maruz kalınan PCDD/F dozlarının katkısı ise yetişkinlere benzer şekilde daha düşük olup solunumun katkısının bir miktar arttığı görülmektedir. Bitkisel gıda ürünlerinin tüketilmesi sonucu PCDD/F alımında en çok etkili olan gıda türü tahıl olmakla birlikte (%72) meyveler ve diğer sebzelerin katkısı yetişkinlere benzer şekilde elde edilmiştir. Bu alıcılarda da, yetişkinlerde olduğu gibi, kentli ve yarı kentli alıcılara göre tahıl ürünlerinin toplam bitkisel alıma katkısının arttığı görülmektedir.

Tablo 5.56: 11-16 Yaş Arası Köylü Alıcılar için Hesaplanan Konjener Dozları (pg.kg⁻¹gün⁻¹)

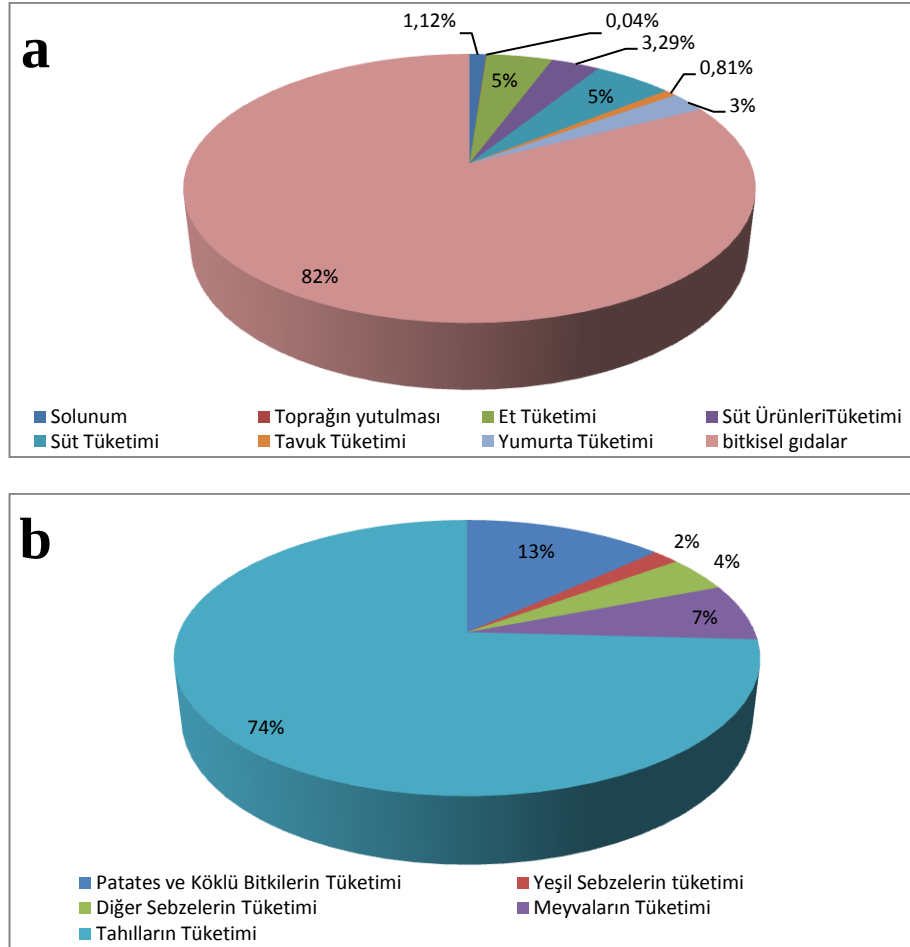
Konjener	Dağılım grafiği	Minimum	Ortalama	Maksimum	Medyan	Mod	5%	95%
2,3,7,8-TCDD		0,226	1,810	33,787	1,248	0,598	0,460	4,748
1,2,3,7,8-PeCDD		-0,669	0,293	2,654	0,260	0,238	0,125	0,548
1,2,3,4,7,8-HxCDD		0,083	0,370	1,764	0,339	0,316	0,205	0,645
1,2,3,6,7,8-HxCDD		0,047	0,206	1,470	0,190	0,196	0,112	0,354
1,2,3,7,8,9-HxCDD		0,092	0,355	1,584	0,326	0,305	0,197	0,598
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD		0,126	0,527	2,605	0,477	0,409	0,274	0,936
OCDD		0,195	0,799	4,151	0,700	0,691	0,378	1,521
2,3,7,8-TCDF		0,056	0,223	1,612	0,201	0,221	0,112	0,414
1,2,3,7,8-PeCDF		0,055	0,271	1,724	0,250	0,200	0,148	0,454
2,3,4,7,8-PeCDF		0,126	0,622	5,442	0,527	0,338	0,278	1,218
1,2,3,4,7,8-HxCDF		0,121	0,468	1,685	0,428	0,358	0,241	0,826
1,2,3,6,7,8-HxCDF		0,037	0,238	1,044	0,225	0,231	0,132	0,375
2,3,4,6,7,8-HxCDF		0,082	0,457	1,851	0,424	0,390	0,247	0,762
1,2,3,7,8,9-HxCDF		0,068	0,273	0,833	0,257	0,214	0,151	0,460
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF		0,072	0,336	1,951	0,314	0,332	0,167	0,582
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF		0,089	0,290	0,895	0,272	0,243	0,164	0,484
OCDF		0,091	0,355	1,286	0,337	0,297	0,199	0,550
Toplam TEQ		0,492	2,569	34,544	2,026	1,724	1,005	5,646

Tablo 5.57: Farklı Senaryolar için 11-16 Yaş Arası Köylü Alıcıların Maruz Kalmaları
Beklenen Toplam PCDD/F Dozları (pg-TEQ.kg⁻¹gün⁻¹)

Maruziyet Senaryosu	Dağılım grafiği	Minimum	Ortalama	Maksimum	Medyan	Mod	5%	95%
Solunum		0,005	0,029	0,107	0,026	0,021	0,013	0,053
Toprağın Yutulması		0,000	0,001	0,004	0,001	0,001	0,000	0,002
Et Tüketimi		-0,374	0,115	1,261	0,098	0,079	0,024	0,264
Süt Ürünleri Tüketimi		0,014	0,084	0,951	0,065	0,049	0,027	0,201
Süt Tüketimi		0,016	0,138	1,805	0,096	0,066	0,040	0,365
Tavuk Tüketimi		0,002	0,021	1,198	0,013	0,010	0,005	0,058
Yumurta Tüketimi		0,008	0,063	2,340	0,043	0,026	0,018	0,162
Patates ve Köklü Bitkilerin Tüketimi		0,057	0,279	2,067	0,220	0,173	0,101	0,670
Yeşil Sebzelerin Tüketimi		0,002	0,038	0,260	0,028	0,021	0,011	0,097
Diğer Sebzelerin Tüketimi		0,001	0,089	0,739	0,069	0,045	0,029	0,207
Meyvaların Tüketimi		-0,057	0,142	1,085	0,109	0,091	0,045	0,354
Tahılların Tüketimi		0,106	1,570	33,604	0,942	0,535	0,283	4,606
Toplam Doz		0,492	2,569	34,544	2,026	1,724	1,005	5,646



Şekil 5.45: 11-16 Yaş Arası Köylü alıcıların maruz kaldığı toplam PCDD/F dozlarının dağılımı



Şekil 5.46: a) 11-16 Yaş Arası Köylü alıcılar için maruz kalma yollarının toplam PCDD/F dozuna katkıları

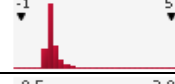
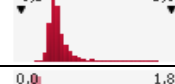
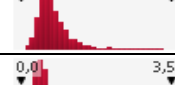
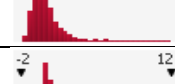
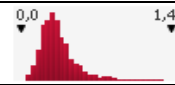
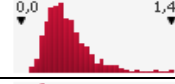
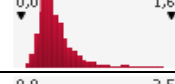
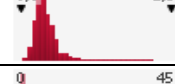
b) 11-16 Yaş Arası Köylü alıcılar için farklı bitkisel gıda gruplarının bitkisel gıda tüketimiyle alınan toplam PCDD/F dozlarına katkısı

5.2.3.3. Köylü 6-11 yaş arası alıcılar için toplam PCDD/F dozları

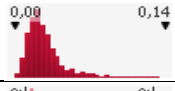
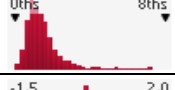
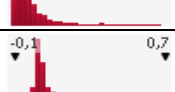
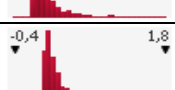
6-11 yaş arası köylü alıcılar için hesaplanan toplam konjener dozları Tablo 5.58’de, maruz kalma senaryosuna bağlı olarak hesaplanan toplam maruziyet dozları (TEQ olarak) ise 5.59’da özetlenmiştir. Maruz kalınan toplam dozlara ilişkin olarak dağılım grafiği Şekil 5.47’de verilmiştir. Buna göre 6-11 yaş arasındaki köylü alıcıların maruz kaldıkları ortalama PCDD/F dozu 3.107 pg TEQ/kg/gün, en çok beklenen değer 1.954 pg TEQ/kg/gün ve toplam limit doz 6.463 pg TEQ/kg/gün olarak hesaplanmıştır.

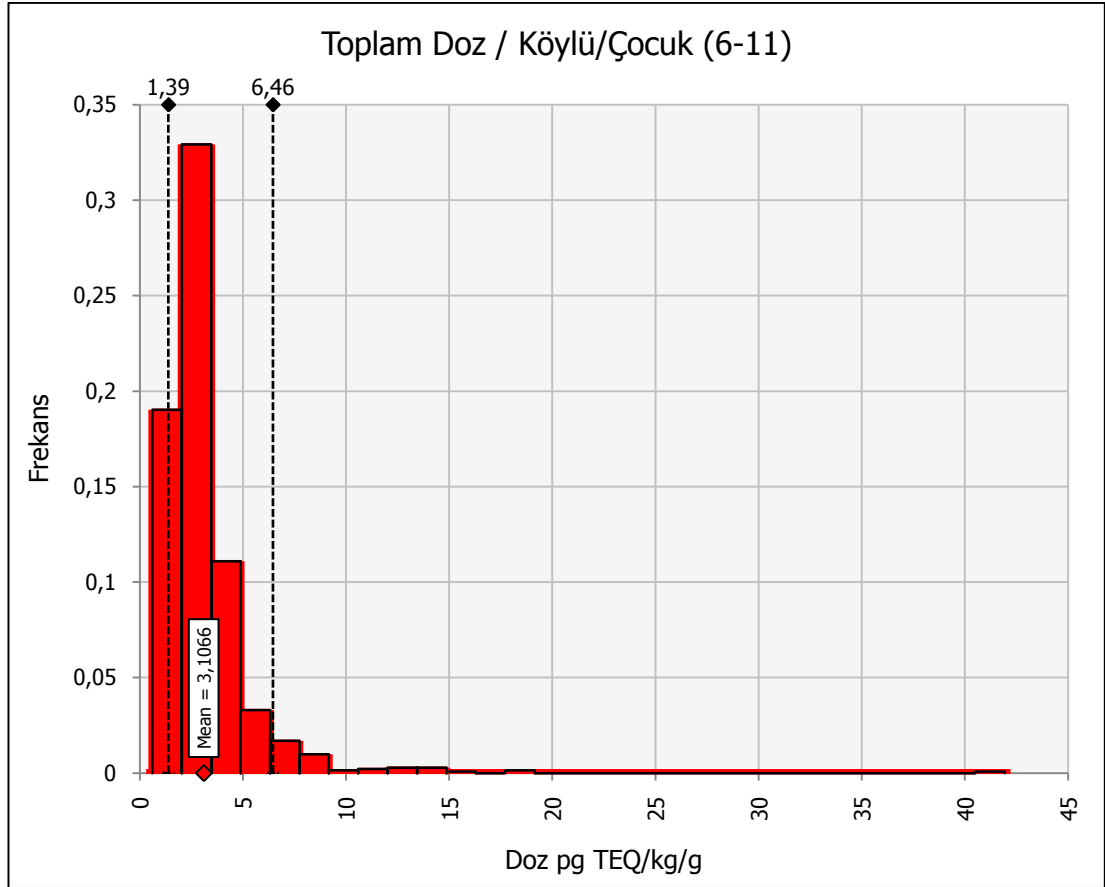
Şekil 5.48’de maruz kalınan ortalama toplam doz değerlerine göre her bir maruziyet yolunun toplam maruziyete katkıları verilmiştir. Buna göre, 6-11 yaş arası köylü alıcılar için toplam PCDD/F dozunun büyük bir kısmı bitkiler tarafından alınmaktadır (%77). Bunu takiben en fazla alım oranı süt (%8) ile kırmızı et ürünlerinin (%6) tüketilmesidir. Yumurta ve tavuk etlerinin katkısı ise toplam %5’tir. Maruziyet yollarının toplam dozlara katkısı kentli alıcılarda olduğu gibi bitkisel gıdalarda daha fazla olmasına karşın, oran olarak bitkisel gıdaların katkısı hayvansal gıdalara göre yarı kentli alıcı grubunda olduğu gibi daha fazla hesaplanmıştır. Toprak ve havanın solunmasıyla alınan PCDD/F dozlarının katkısı ise oldukça düşük bulunmuştur. PCDD/F dozlarının bitkisel gıdalar yoluyla alımında en çok katkısı olan gıda ürünleri ise tahıl (%66), patates ve diğer köklü sebzeler (%18) ve Meyvelerdir(%10). Elde edilen bu değerlere göre diğer alıcı gruplarında da olduğu gibi 6-11 yaş arası köylü alıcılar için tahıl ürünleri tüketiminin, bitkisel gıdalarla maruz kalınan dozlara katkısı kentli ve yarı kentli aynı gruptaki alıcılardan oldukça fazla olduğu görülmektedir.

Tablo 5.58: 6-11 Yaş Arası Köylü Alıcılar için Hesaplanan Konjener Dozları (pg.kg⁻¹gün⁻¹)

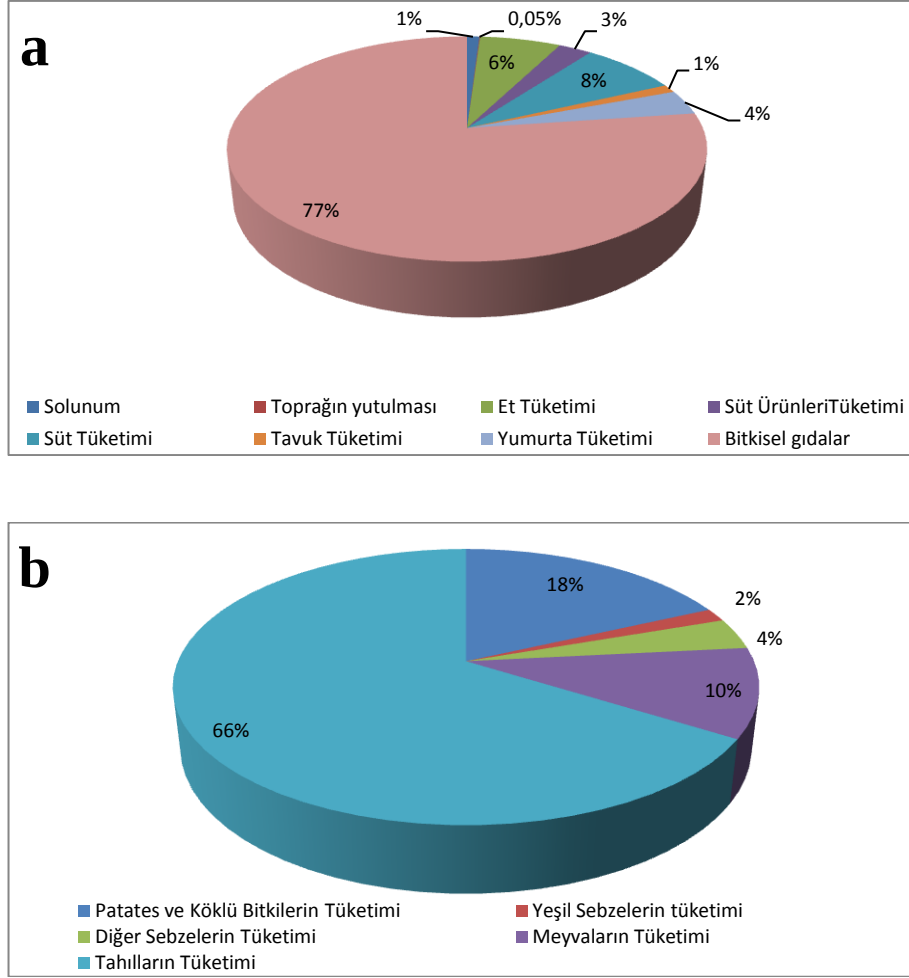
Konjener	Dağılım grafiği	Minimum	Ortalama	Maksimum	Medyan	Mod	5%	95%
2,3,7,8-TCDD		0,274	2,046	40,998	1,494	0,873	0,639	5,144
1,2,3,7,8-PeCDD		-0,978	0,422	4,983	0,368	0,369	0,179	0,822
1,2,3,4,7,8-HxCDD		-0,053	0,451	2,618	0,412	0,343	0,243	0,787
1,2,3,6,7,8-HxCDD		0,023	0,291	1,662	0,264	0,202	0,159	0,499
1,2,3,7,8,9-HxCDD		0,129	0,427	1,667	0,391	0,299	0,247	0,708
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD		0,177	0,672	3,385	0,600	0,506	0,348	1,222
OCDD		-1,071	1,098	10,659	0,956	1,025	0,468	2,160
2,3,7,8-TCDF		0,082	0,312	1,925	0,279	0,275	0,160	0,572
1,2,3,7,8-PeCDF		0,099	0,384	3,721	0,348	0,332	0,204	0,657
2,3,4,7,8-PeCDF		-0,242	0,917	7,353	0,744	0,456	0,399	2,043
1,2,3,4,7,8-HxCDF		0,115	0,597	6,043	0,529	0,440	0,291	1,120
1,2,3,6,7,8-HxCDF		0,101	0,337	3,528	0,310	0,254	0,189	0,546
2,3,4,6,7,8-HxCDF		0,159	0,572	2,239	0,521	0,381	0,301	0,961
1,2,3,7,8,9-HxCDF		0,109	0,375	1,300	0,349	0,318	0,201	0,633
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF		0,132	0,454	1,386	0,420	0,345	0,237	0,782
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF		0,111	0,401	1,473	0,370	0,396	0,221	0,686
OCDF		0,146	0,493	2,161	0,465	0,442	0,288	0,784
Toplam TEQ		0,618	3,107	41,932	2,565	1,954	1,392	6,463

Tablo 5.59: Farklı Senaryolar için 6-11 Yaş Arası Köylü Alıcıların Maruz Kalmaları
Beklenen Toplam PCDD/F Dozları (pg-TEQ.kg⁻¹gün⁻¹)

Maruziyet Senaryosu	Dağılım grafiği	Minimum	Ortalama	Maksimum	Medyan	Mod	5%	95%
Solunum		0,007	0,031	0,131	0,028	0,018	0,015	0,059
Toprağın Yutulması		0,000	0,002	0,007	0,002	0,001	0,001	0,003
Et Tüketimi		-1,444	0,203	1,797	0,174	0,131	0,045	0,457
Süt Ürünleri Tüketimi		0,013	0,083	0,725	0,065	0,036	0,028	0,201
Süt Tüketimi		0,036	0,242	4,983	0,175	0,101	0,070	0,638
Tavuk Tüketimi		0,004	0,036	1,714	0,022	0,018	0,008	0,100
Yumurta Tüketimi		0,013	0,111	3,195	0,075	0,053	0,030	0,292
Patates ve Köklü Bitkilerin Tüketimi		0,000	0,436	2,655	0,349	0,277	0,167	1,004
Yeşil Sebzelerin Tüketimi		0,005	0,037	0,283	0,028	0,024	0,012	0,096
Diğer Sebzelerin Tüketimi		-0,071	0,088	0,684	0,067	0,034	0,028	0,222
Meyvaların Tüketimi		-0,265	0,251	1,605	0,188	0,106	0,076	0,668
Tahılların Tüketimi		0,134	1,586	40,740	0,988	0,664	0,309	4,769
Toplam Doz		0,618	3,107	41,932	2,565	1,954	1,392	6,463



Şekil 5.47: 6-11 Yaş Arası Köylü alıcıların maruz kaldığı toplam PCDD/F dozlarının dağılımı



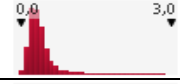
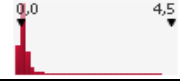
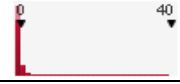
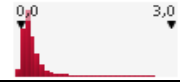
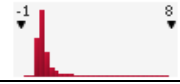
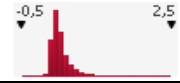
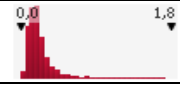
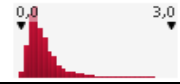
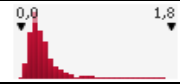
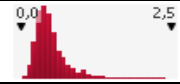
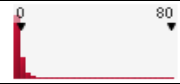
Şekil 5.48: a) 6-11 Yaş Arası Köylü alıcılar için maruz kalma yollarının toplam PCDD/F dozuna katkıları
b) 6-11 Yaş Arası Köylü alıcılar için farklı bitkisel gıda gruplarının bitkisel gıda tüketimiyle alınan toplam PCDD/F dozlarına katkısı

5.2.3.4. Köylü 1-6 yaş arası alıcılar için toplam PCDD/F dozları

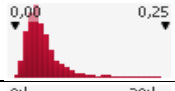
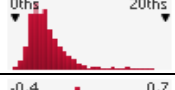
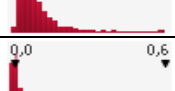
1-6 yaş arası köylü alıcılar için hesaplanan toplam konjener dozları Tablo 5.60'da, maruz kalma senaryosuna bağlı olarak hesaplanan toplam maruziyet dozları (TEQ olarak) ise 5.61'de özetlenmiştir. Maruz kalınan toplam dozlara ilişkin olarak dağılım grafiği Şekil 5.49'da verilmiştir. Buna göre 1-6 yaş arasındaki köylü alıcıların maruz kaldıkları ortalama PCDD/F dozu 2.99 pg TEQ/kg/gün, en çok beklenen değer 1.553 pg TEQ/kg/gün ve toplam limit doz 6.485 pg TEQ/kg/gün olarak hesaplanmıştır.

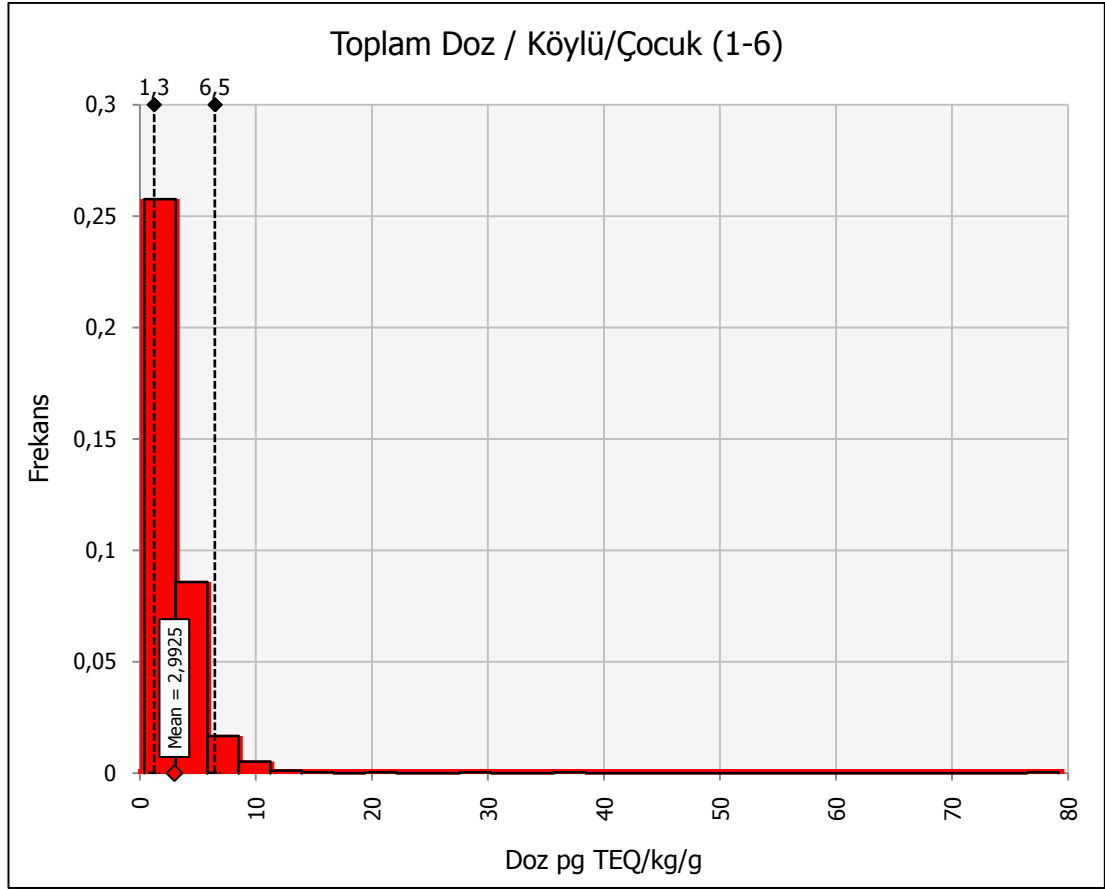
Şekil 5.50’de maruz kalınan ortalama toplam doz değerlerine göre her bir maruziyet yolunun toplam maruziyete katkıları verilmiştir. Buna göre, 1-6 yaş arası köylü alıcılar için toplam PCDD/F dozunun %69’u bitkiler tarafından alınmakta olup diğer alıcılara oranla bitkisel gıdaların toplam doza katkısı oldukça azalmıştır. Bunu takiben süt (%18) ve yumurta ve tavuk etlerinin (%6.43) toplam doza katkısı önemli oranlarda hesaplanmıştır. bu alıcı grubunda Yumurta ve tavuk etlerinin katkısı da diğer alıcılara göre ve yarı kentli alıcılara oranla artmıştır . Bununla birlikte kırmızı etin katkısı yarı-kentli alıcılara göre azalmıştır (%3). Toprak yutulmasıyla ve havanın solunmasıyla oluşan maruziyetin toplam doza katkısı diğer alıcılarda olduğu gibi düşük olup, özellikle solunum yoluyla maruziyetin bir miktar arttığı görülmektedir. Bitkisel gıda ürünlerinin tüketilmesi yoluyla PCDD/F dozlarının alımında ise en çok katkırı diğer alıcılara benzer şekilde tahıl ürünleri (%79) yapmaktadır. Bunu takiben , patates ve diğer köklü sebzeler (%10) ile Meyveler (%5) gelmektedir. PCDD/F alımlarına gıda ürünlerinin katkıları kentli ve yarı kentli alıcı grubuna benzer sıralamada hesaplanmıştır, ancak diğer alıcı gruplarında da olduğu gibi bitkisel gıdalardan alım oranı daha yüksektir ve bu gıda grubundan özellikle tahılların toplam bitkisel alıma katkısının kentli ve yarı kentli alıcılara göre arttığı görülmektedir.

Tablo 5.60: 1-6 Yaş Arası Köylü Alıcılar için Hesaplanan Konjener Dozları (pg.kg⁻¹gün⁻¹)

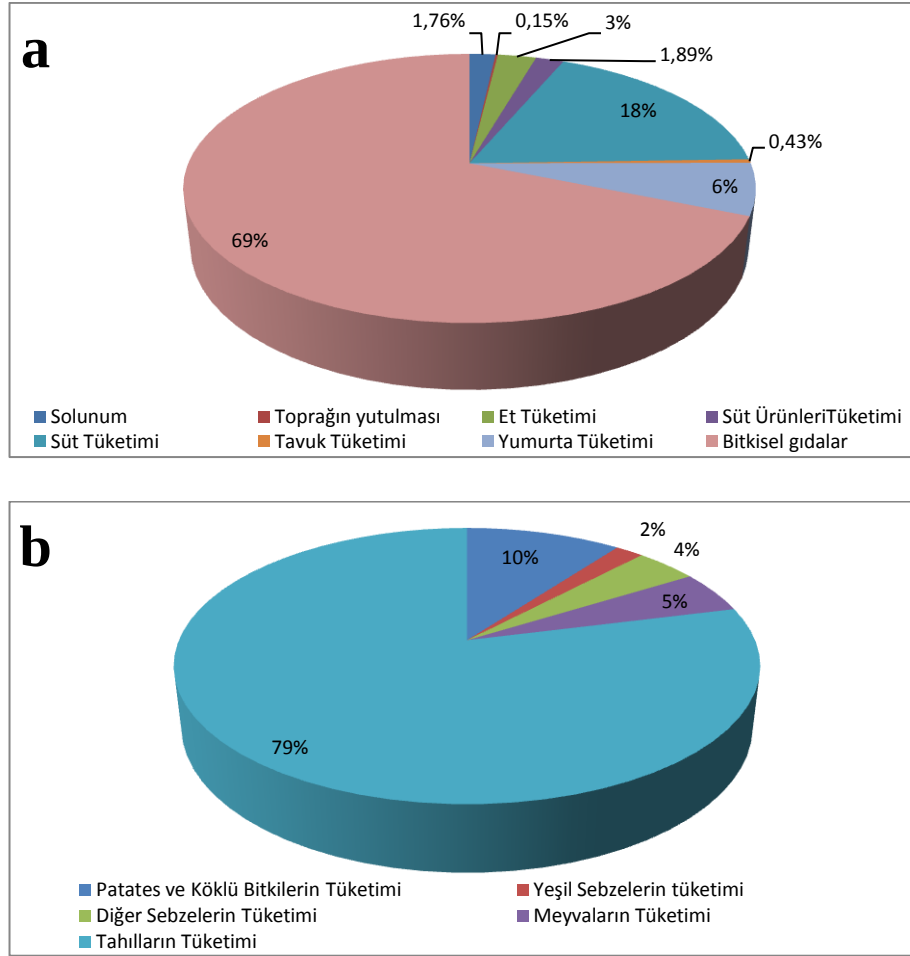
Konjener	Dağılım grafiği	Minimum	Ortalama	Maksimum	Medyan	Mod	5%	95%
2,3,7,8-TCDD		0,148	1,878	77,976	1,250	0,680	0,486	4,844
1,2,3,7,8-PeCDD		0,004	0,386	7,915	0,283	0,258	0,142	0,887
1,2,3,4,7,8-HxCDD		0,094	0,468	2,808	0,422	0,347	0,245	0,800
1,2,3,6,7,8-HxCDD		0,031	0,275	4,129	0,232	0,212	0,126	0,540
1,2,3,7,8,9-HxCDD		0,056	0,436	3,206	0,406	0,333	0,252	0,726
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD		0,150	0,686	6,329	0,601	0,390	0,329	1,262
OCDD		0,264	1,121	38,202	0,949	0,642	0,496	2,026
2,3,7,8-TCDF		0,040	0,333	2,610	0,283	0,283	0,139	0,659
1,2,3,7,8-PeCDF		0,079	0,423	5,902	0,352	0,203	0,169	0,885
2,3,4,7,8-PeCDF		0,145	1,178	12,578	0,814	0,697	0,375	3,180
1,2,3,4,7,8-HxCDF		-0,410	0,662	7,623	0,543	0,362	0,298	1,332
1,2,3,6,7,8-HxCDF		-0,333	0,354	2,414	0,314	0,272	0,170	0,672
2,3,4,6,7,8-HxCDF		0,151	0,661	5,308	0,568	0,412	0,309	1,229
1,2,3,7,8,9-HxCDF		0,069	0,274	1,682	0,249	0,206	0,144	0,493
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF		0,108	0,520	2,608	0,454	0,421	0,242	1,040
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF		0,049	0,317	1,686	0,281	0,221	0,159	0,576
OCDF		0,126	0,559	2,328	0,512	0,413	0,290	0,998
Toplam TEQ		0,394	2,993	79,179	2,342	1,553	1,254	6,485

Tablo 5.61: Farklı Senaryolar için 1-6 Yaş Arası Köylü Alıcıların Maruz Kalmaları
Beklenen Toplam PCDD/F Dozları (pg-TEQ.kg⁻¹gün⁻¹)

Maruziyet Senaryosu	Dağılım grafiği	Minimum	Ortalama	Maksimum	Medyan	Mod	5%	95%
Solunum		0,009	0,053	0,237	0,047	0,042	0,026	0,096
Toprağın Yutulması		0,001	0,005	0,018	0,004	0,005	0,002	0,008
Et Tüketimi		-0,300	0,078	0,640	0,067	0,069	0,015	0,176
Süt Ürünleri Tüketimi		0,007	0,057	0,674	0,043	0,036	0,018	0,130
Süt Tüketimi		0,068	0,542	4,642	0,394	0,310	0,161	1,455
Tavuk Tüketimi		0,002	0,013	0,404	0,008	0,005	0,003	0,036
Yumurta Tüketimi		0,015	0,187	7,635	0,123	0,091	0,050	0,481
Patates ve Köklü Bitkilerin Tüketimi		0,020	0,211	1,156	0,167	0,144	0,079	0,486
Yeşil Sebzelerin Tüketimi		0,004	0,038	0,542	0,029	0,034	0,012	0,092
Diğer Sebzelerin Tüketimi		-0,037	0,084	0,661	0,064	0,034	0,028	0,210
Meyvaların Tüketimi		-0,225	0,101	2,073	0,074	0,069	0,031	0,256
Tahılların Tüketimi		0,071	1,625	77,871	0,945	0,588	0,288	4,774
Toplam Doz		0,394	2,993	79,179	2,342	1,553	1,254	6,485



Şekil 5.49: 1-6 Yaş Arası Köylü alıcıların maruz kaldığı toplam PCDD/F dozlarının dağılımı



Şekil 5.50: a) 1-6 Yaş Arası Köylü alıcılar için maruz kalma yollarının toplam PCDD/F dozuna katkıları

b) 1-6 Yaş Arası Köylü alıcılar için farklı bitkisel gıda gruplarının bitkisel gıda tüketimiyle alınan toplam PCDD/F dozlarına katkısı

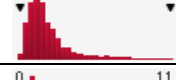
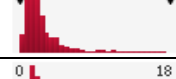
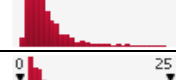
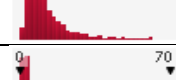
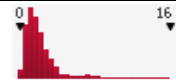
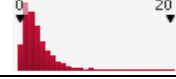
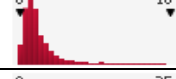
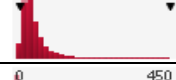
5.2.3.5. Köylü bebekler için toplam PCDD/F dozları

Köylü bebekler için hesaplanan toplam konjener dozları Tablo 5.62’de, maruz kalma senaryosuna bağlı olarak hesaplanan toplam maruziyet dozları (TEQ olarak) ise 5.63’de özetlenmiştir. Maruz kalınan toplam dozlara ilişkin olarak dağılım grafiği Şekil 5.51’de verilmiştir. Buna göre köylü bebeklerin maruz kaldıkları ortalama PCDD/F dozu 24.931 pg TEQ/kg/gün, en çok beklenen değer 13.088 pg TEQ/kg/gün ve toplam limit doz 63.522 pg TEQ/kg/gün olarak hesaplanmıştır.

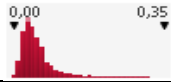
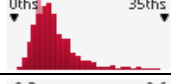
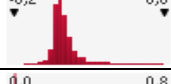
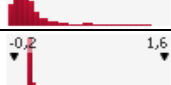
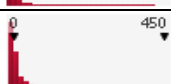
Şekil 5.52’de maruz kalınan ortalama toplam doz değerlerine göre her bir maruziyet yolunun toplam maruziyete katkıları verilmiştir. Buna göre, köylü bebekler için toplam PCDD/F dozunun büyük bir kısmı süt (%90) tüketimiyle alınmakla birlikte

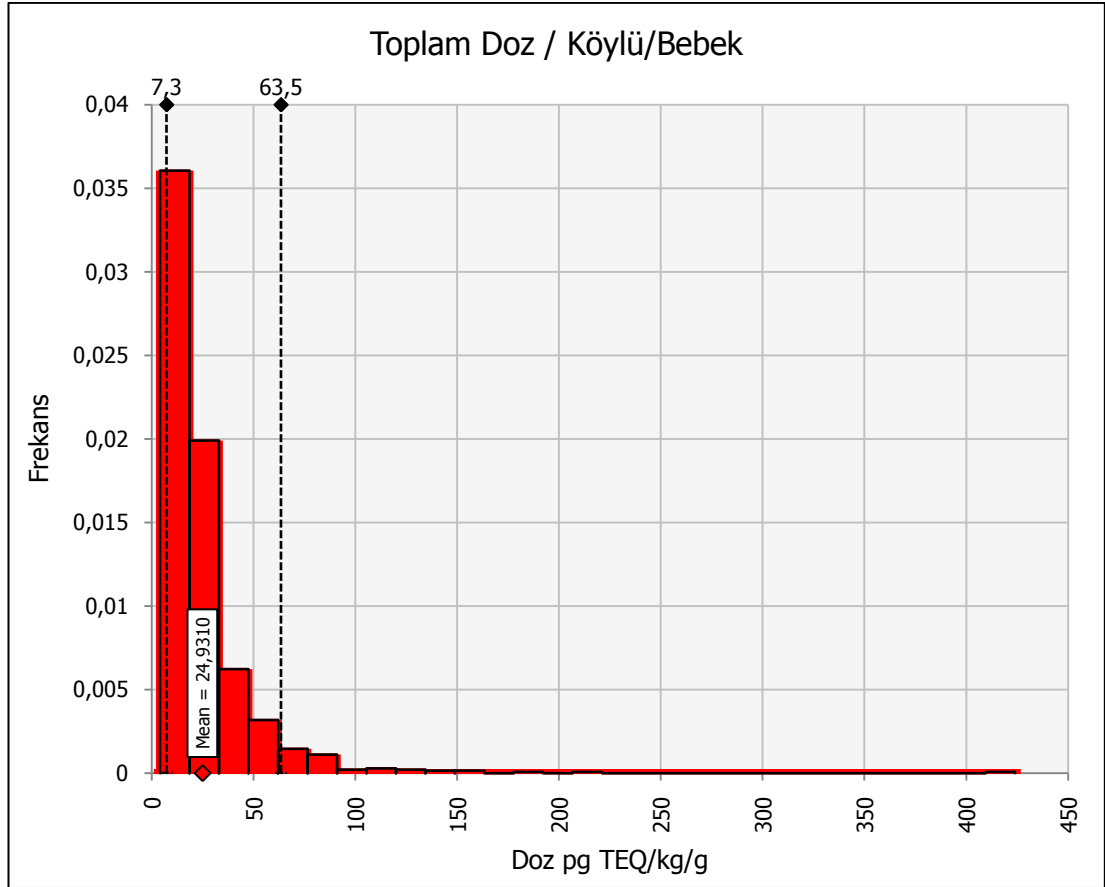
bitkisel gıdaların da (%8) bir miktar katkısı vardır. Yumurta ve tavuk etlerinin katkısı ise oldukça düşüktür. Toprak yutulmasıyla ve havanın solunmasıyla oluşan maruziyetin toplam doza katkısı ise %1'den düşüktür. Bitkisel gıda ürünlerinde en çok katkı oranı diğer alıcılarda olduğu gibi tahıllarda (%79) hesaplanmıştır. Diğer bitkisel gıdaların toplam doza katkısı 1-6 yaş arası köylü alıcılara benzer bulunmuştur. Alım oranları ve bu oranlara maruziyet yollarının katkısı kentli ve yarı kentli bebeklere benzer bulunmuştur.

Tablo 5.62: Köylü Bebekler için Hesaplanan Konjener Dozları (pg.kg⁻¹gün⁻¹)

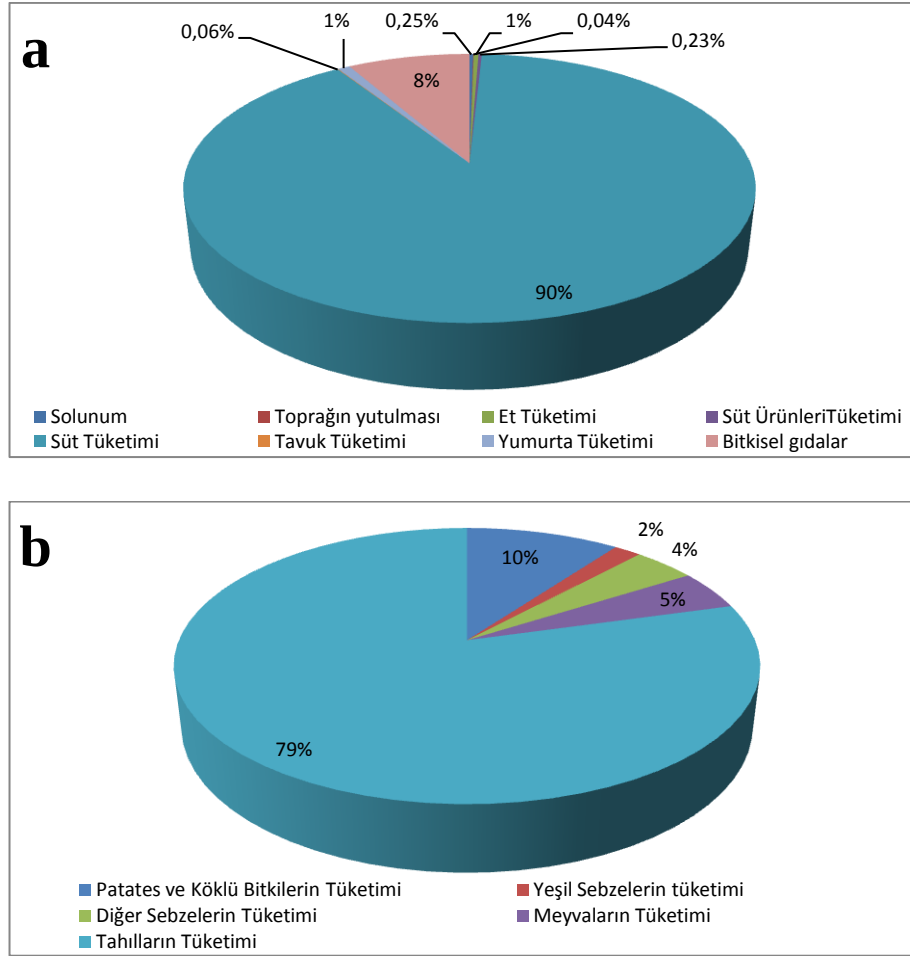
Konjener	Dağılım grafiği	Minimum	Ortalama	Maksimum	Medyan	Mod	5%	95%
2,3,7,8-TCDD		1,615	18,260	418,796	11,554	6,666	3,598	54,656
1,2,3,7,8-PeCDD		-0,453	2,556	50,091	2,074	2,021	0,927	5,509
1,2,3,4,7,8-HxCDD		0,597	3,685	17,903	3,134	2,184	1,514	7,855
1,2,3,6,7,8-HxCDD		0,460	1,839	10,394	1,551	1,017	0,781	3,820
1,2,3,7,8,9-HxCDD		0,766	3,586	17,024	3,041	1,987	1,514	7,639
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD		1,087	4,919	21,625	4,182	2,798	2,023	10,321
OCDD		0,976	7,187	62,768	6,079	5,943	2,802	15,626
2,3,7,8-TCDF		0,312	2,095	28,934	1,743	1,454	0,768	4,479
1,2,3,7,8-PeCDF		0,585	2,408	20,030	2,040	2,037	0,970	4,817
2,3,4,7,8-PeCDF		0,981	4,932	42,341	4,011	2,413	1,832	11,093
1,2,3,4,7,8-HxCDF		1,061	4,439	20,598	3,815	3,308	1,809	9,223
1,2,3,6,7,8-HxCDF		0,397	2,045	13,287	1,736	1,763	0,839	4,451
2,3,4,6,7,8-HxCDF		1,107	4,313	25,274	3,661	4,119	1,755	9,026
1,2,3,7,8,9-HxCDF		0,426	2,541	15,460	2,209	1,925	1,082	5,121
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF		0,675	2,972	19,914	2,486	1,837	1,176	6,214
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF		0,610	2,673	16,949	2,268	1,525	1,100	5,546
OCDF		0,627	3,148	24,309	2,644	1,846	1,370	6,399
Toplam TEQ		4,086	24,931	423,929	17,786	13,088	7,297	63,522

Tablo 5.63: Farklı Senaryolar için Köylü Bebeklerin Maruz Kalmaları Beklenen Toplam PCDD/F Dozları (pg-TEQ.kg⁻¹gün⁻¹)

Maruziyet Senaryosu	Dağılım grafiği	Minimum	Ortalama	Maksimum	Medyan	Mod	5%	95%
Solunum		0,010	0,062	0,307	0,055	0,034	0,030	0,116
Toprağın Yutulması		0,002	0,010	0,033	0,009	0,009	0,005	0,017
Et Tüketimi		-0,115	0,080	0,577	0,068	0,060	0,021	0,183
Süt Ürünleri Tüketimi		0,005	0,056	0,717	0,043	0,031	0,018	0,134
Süt Tüketimi		3,288	22,440	381,986	15,941	12,638	6,131	58,580
Tavuk Tüketimi		0,001	0,014	0,847	0,008	0,004	0,003	0,039
Yumurta Tüketimi		0,027	0,205	9,992	0,134	0,108	0,054	0,496
Patates ve Köklü Bitkilerin Tüketimi		0,030	0,209	1,559	0,168	0,124	0,079	0,481
Yeşil Sebzelerin Tüketimi		0,005	0,037	0,270	0,028	0,028	0,012	0,090
Diğer Sebzelerin Tüketimi		-0,020	0,085	1,440	0,063	0,046	0,026	0,198
Meyvaların Tüketimi		0,015	0,096	0,611	0,073	0,051	0,029	0,247
Tahılların Tüketimi		0,113	1,637	45,582	0,965	0,470	0,290	4,685
Toplam Doz		4,086	24,931	423,929	17,786	13,088	7,297	63,522



Şekil 5.51: Köylü bebeklerin maruz kaldığı toplam PCDD/F dozlarının dağılımı



Şekil 5.52:a) Köylü bebekler için maruz kalma yollarının toplam PCDD/F dozuna katkıları
b) Köylü bebekler için farklı bitkisel gıda gruplarının bitkisel gıda tüketimiyle alınan toplam PCDD/F dozlarına katkısı

5.2.4. Maruz kalan dozlara ilişkin genel değerlendirme

Tüm alıcı grupları için hesaplanan maruziyet dozlarına göre, en yüksek maruziyet değerlerinin köylü alıcı gruplarında, en düşük maruziyet değerlerinin ise yarı kentli alıcı grubunda elde edildiği görülmektedir. Yarı kentli alıcılar gerek yerel ürünleri kısmi olarak tüketmesinden, gerekse sosyo ekonomik durumlarından dolayı kentli alıcılara göre daha az miktarda gıda tükettiklerinden dolayı en düşük maruziyet oranları bu grupta elde edilmiştir.

Maruziyet yollarının toplam doza katkılarına bakıldığında, bebeklerde PCDD/F dozunun %90'ı süt (anne sütü) ile alınmaktadır. Yaş arttıkça süt ve süt ürünlerinin toplam doza katkısı azalırken bitkisel gıdaların ürünlerinin katkısı artmaktadır.

Bununla birlikte başta et olmak üzere hayvansal gıdaların toplam doza katkısı en fazla kentli alıcılarda görülürken, en az köylü alıcılarda görülmektedir. Ancak bebekler dışındaki tüm alıcı grupları için bitkisel gıdaların toplam doza katkısı diğer gıda gruplarına göre daha fazladır. Türk Halkı'nın günlük besin diyetinin önemli bir kısmını oluşturan ekmek tüketimi dolayısıyla, un tüketimi toplam doza bitkisel gıdaların katkısını arttırmaktadır. Bu nedenle bitkisel gıdalar içerisinde de en fazla katkıyı tahıllar yapmaktadır. Bu çalışmada tahıl örneği olarak un alınmıştır. Benzer şekilde et ürünlerinin katkısı da yaş ilerledikçe artmaktadır. Bununla birlikte küçük çocuklar ve bebekler dışında yaş azaldıkça meyvelerin katkısı bir miktar artmıştır. Tavuk eti ve yumurtanın katkısı ise bebekler hariç yaklaşık %2.5-7 arasındadır. Çalışmada elde edilen verilere göre solunum ve toprak yutulmasıyla maruz kalınan dozların toplam doza katkısı oldukça düşüktür. Özellikle toprak yutulmasıyla alınan PCDD/F dozlarının katkısı tüm alıcı gruplarında %1'den küçük hesaplanmıştır. Dolayısıyla günlük maruziyetin %90'ından fazlası gıdalar yoluyla alınmıştır. Benzer bulgular literatürde yapılan daha önceki çalışmalarda da elde edilmiştir (Cangliosi ve diğ., 2008; Lonati ve diğ., 2007).

Çalışmada elde edilen bulgulara göre gıda ürünlerinin maruziyet dozlarına katkıları gıda ürünlerindeki PCDD/F konsantrasyonlarından çok, alıcıların tüketim alışkanlıklarını yansıtmıştır. Öyle ki hayvansal gıda ürünleriyle karşılaştırıldıklarında, özellikle un, yapraksız sebzeler ve meyveler gibi bitkisel gıda ürünlerindeki PCDD/F seviyeleri oldukça düşük bulunmuş, çoğu konjener tanımlama limitlerinin altında kalmıştır. Dolayısıyla bitkisel maruziyetin tüketim miktarına bağlı olarak sabit olduğu düşünülürse maruz kalınan dozların boyutlarının değerlendirilmesinde ve bunlara ilişkin olarak gerekli önlemlerin alınmasında daha çok hayvansal gıda ürünlerinden kaynaklanan dozların göz önünde bulundurulması daha doğru olacaktır.

PCDD/F'lerin insanlar tarafından alımında toplam doza farklı gıda gruplarının katkısı, günlük besin diyetinin ülkelere hatta bölgelere göre değişmesinden dolayı bölgesel ve ülkesel bazda elde edilen veriler çok farklı olabilmektedir. Elde edilen bulgular genellikle çalışmanın yapıldığı bölgedeki kirleticilerin birikim oranları yanında, bölge halkının genel beslenme ve sosyo-ekonomik durumunu da

yansıtmaktadır. Nadal ve diğerleri (2004) İspanya/Tarragona’da yaptıkları çalışmada, endüstriyel bölgede yaşayan insanların sosyo ekonomik durumlarına göre PCDD/F alımlarını değerlendirmişlerdir. Yapılan çalışmada gıdalar yoluyla alımda en fazla katkının balıklar olduğu görülmüştür. Ardından doz alımında en fazla katkıyı tahıllar yapmaktadır. Kocaeli Körfezi’nin çok kirli olması nedeniyle bölgede tüketilen balıkların genellikle başka bölgelerden getirilmesi ve bölgede balık tüketiminin az olması nedeniyle bu çalışmada balıklardaki PCDD/F konsantrasyonları belirlenmemiş ve maruziyette göz önünde bulundurulmamıştır. Bu durum göz önüne alındığında, bu çalışmada elde edilen maruziyet yollarının katkısı İspanya’da yapılan çalışmaya benzer bulunmuştur. Bununla birlikte İspanya’da yapılan çalışmada gıda tüketim oranları çok fazla olmasına karşın PCDD/F’lerle kirlenmiş bölgeden uzakta yaşayan ve geliri yüksek olan alıcıların maruz kaldıkları PCDD/F dozları, daha az gıda tüketen ve kirlenmiş bölgeye yakın yerlerde yaşayan düşük gelirli alıcılara göre daha fazla bulunmuştur. Kocaeli’nde yapılan bu çalışmada ise genel olarak düşük gelire sahip köylü alıcıların maruz kaldığı dozlar daha yüksek bulunurken, en düşük dozlar yarı kentli alıcılarda elde edilmiştir. Elde edilen bu bulgular köylü alıcıların daha çok yerel gıda ürünlerini tüketmesinden kaynaklanmıştır. Bununla birlikte tüketilen un miktarının da köylü alıcılar için fazla olması daha fazla PCDD/F alımına neden olmuştur.

Bir çok ülkede PCDD/F’lerin günlük alımında hayvansal gıda ürünlerinin katkısı incelenmiştir. Bu çalışmalarda elde edilen veriler de günlük besin diyetini yansıtmaktadır. Örneğin Finlandiya, Norveç, Japonya, Kore vb. balık tüketiminin çok fazla olduğu ülkelerde balıklardan alınan PCDD/F dozlarının toplam alıma katkısı %30-80 aralığında iken İngiltere, Belçika, Almanya, Hollanda, Amerika vb. ülkelerde PCDD/F’lerin alımında en fazla katkı et, süt ve süt ürünleri ile olmaktadır (%30) (Becher ve diğ., ; 1998Kiviranta ve diğ., 2001; Tsutsumi ve diğ., 2001; Lime ve diğ., 2002; Focant ve diğ., 2002). Bu çalışmada da hayvansal gıdalarda en fazla katkı et, süt ve süt ürünleri ile olmuştur.

5.2.5. Duyarlık analizi

Kurulan modelin hangi parametrelere daha duyarlı olduğunun belirlenmesi için yapılan bu analiz, modeldeki etkin parametrelerin belirlenmesi ve ileride yapılacak çalışmalarda bu parametreler üzerinde yoğunlaşılmasını sağlamaktadır. Bu konuda istatistiksel olarak verilerin işlenmesine dayalı bilgisayar yazılımları kullanılsa da, sürecin mantığı, temelde model sonucunun giriş parametrelerinden ne derece etkilendiğı üzerine kuruludur. Bu çalışmada duyarlılık analizi, @Risk Professional yazılımı ile yapılmış olup sonuçlar Tablo 5.64’de gösterilmiştir.

Duyarlık analizi, Türk halkının günlük besin diyetinde önemli bir yer tutan un tüketiminin yüksekliğı nedeniyle, bu gıda maddesinin tüketim miktarı ve TEF değeri en yüksek konjenerlerden olan 2,3,7,8-TCDD konsantrasyonlarının tüm alıcı gruplar için toplam doz üzerindeki etkisini açıkça ortaya koymaktadır. Ancak daha önce de açıklandığı üzere tahıllar da, köklü sebzeler gibi kapalı ortamlarda yetiştiklerinden bu gıdalardaki PCDD/F düzeylerinin, sıradışı bir durum (doğrudan PCDD/F’li atık boşaltma, kaza vb.) olmadığı takdirde, fazla yükselmesi ve toplam dozda önemli bir yer tutması beklenmez. Bebek ve 1-6 yaş arası çocuklar açısından önemli parametreler ise süt ve un tüketimi ile sütteki 1,2,3,7,8-PeCDD konsantrasyonlarıdır. Özellikle süt ve süt ürünleri, gerek en hassas alıcı grubunu oluşturan bebek ve küçük çocukların besin diyetinde temel bir yer tutmaları, gerekse yağ içeriklerinden dolayı PCDD/F gibi kalıcı organiklerin besin zincirinden geçerek birikim yapabilmeleri dolayısıyla son derece önemlidir. Bu nedenle bu gıdalardaki PCDD/F’lerin dikkatle bir şekilde araştırılması ve izlenmesi, alıcıların PCDD/F kirliliğinden olumsuz etkilenmemeleri için gerekli görölmektedir. Diğer çocuk alıcılar için ise meyve, et ve köklü sebzelerin tüketim miktarlarıyla, bu gıda ürünlerindeki PCDD/F konsantrasyonlarının etkisi ortaya çıkmaktadır. Yetişkinlerde ise en önemli parametreler un tüketimi ve yerel undaki 2,3,7,8-TCDD konsantrasyonlarıdır. Bununla birlikte özellikle kentli alıcılar için tüketilen et miktarı ve ticari meyvelerdeki 2,3,7,8-TCDD konsantrasyonlarının etkisi görölmektedir. Alıcı gruplarının maruz kaldıkları dozlar üzerindeki farklı gıda gruplarına özel parametrelerin değışen orandaki etkileri, alıcı gruplarının gerek sosyo ekonomik durumları ve gerekse gıda tüketim alışkanlıklarındaki farklılıklarla karakterize

edilebilir. Öyle ki kentli yetişkin ve 11-16 yaş grubu arasındaki alıcılardaki et tüketim parametresinin toplam doza etkisi %20'nin üzerindeyken yarı kentli aynı alıcı grupları için bu parametrenin %10 civarında bir etkisi vardır. Aynı alıcı gruplarındaki köylü alıcılar için bu parametrenin etkisi ise yoktur. Bu durum, sosyo-ekonomik durumu diğer alıcılara göre oldukça düşük olan köylü alıcıların günlük dietteki et tüketimlerinin çok az olmasından kaynaklanmaktadır. Tüm alıcı grupları için vücut ağırlıklarının da toplam doz üzerinde önemli etkileri vardır.

Tablo 5.64: Duyarlık Analizi Sonuçları

Alıcı Grubu	Önemli Parametreler ve Regresyon Katsayıları ^a	Önemli Parametreler ve Regresyon Katsayıları ^a	Önemli Parametreler ve Regresyon Katsayıları
	Kentli	Yarı-kentli	Köylü
Bebek	Tüketilen süt miktarı (0.77) Yerel undaki 2,3,7,8-TCDD kons. (0.22) Yetişkinlerce tüketilen un miktarı (0.19) Vücut ağırlığı (-0.200)	Tüketilen süt miktarı (0.61) Yerel undaki 2,3,7,8-TCDD kons. (0.348) Yetişkinlerce tüketilen un miktarı (0.250) Yerel sütteki 1,2,3,7,8 PeCDD kons. (0.224) Vücut ağırlığı (-0.212) Yetişkinlerin tükettiği Yerel un fraksiyonu (0.197)	Yerel undaki 2,3,7,8-TCDD kons. (0.632) Tüketilen süt miktarı (0.451) Yetişkinlerce tüketilen un miktarı (0.377)
Çocuk (1-6 yaş)	Yerel sütteki 1,2,3,7,8 PeCDD kons. (0.42) Vücut ağırlığı (-0.33) Yerel undaki 2,3,7,8-TCDD kons. (0.32) Tüketilen süt miktarı (0.25) Tüketilen un miktarı (0.24) Yerel un fraksiyonu (0.21) Yerel süt ürünlerindeki 2,3,7,8 PeCDD kons. (19.7)	Yerel sütteki 1,2,3,7,8 PeCDD konsantrasyonu (0.81) Yerel undaki 2,3,7,8-TCDD kons. (0.216)	Yerel undaki 2,3,7,8-TCDD kons. (0.666) Yerel sütteki 1,2,3,7,8 PeCDD kons. (0.507) Tüketilen un miktarı (0.305) Vücut ağırlığı (-0.201)
Çocuk (6-11 yaş)	Ticari meyvedeki 2,3,7,8-TCDD kons. (0.45) Vücut ağırlığı (-0.33) Tüketilen meyve miktarı (0.314) Yerel undaki 2,3,7,8-TCDD kons. (0.232) Ticari köklü sebzelerdeki 2,3,7,8-TCDD kons. (0.231) Tüketilen un miktarı (0.203) Köklü sebze tüketimi (0.201)	Yerel undaki 2,3,7,8-TCDD kons. (0.378) Vücut ağırlığı (-0.329) Ticari köklü sebzelerdeki 2,3,7,8-TCDD kons. (0.315) Tüketilen un miktarı (0.289) Ticari meyvedeki 2,3,7,8-TCDD kons. (0.289) Tüketilen köklü sebze miktarı (0.288) Yerel un fraksiyonu (0.237)	Yerel undaki 2,3,7,8-TCDD kons. (0.72) Tüketilen un miktarı (0.384) Yerel sütteki 1,2,3,7,8 PeCDD kons. (0.284) Vücut ağırlığı (-0.209)
Çocuk (11-16 yaş)	Vücut ağırlığı (-0.375) Ticari meyvedeki 2,3,7,8-TCDD kons. (0.365) Yerel undaki 2,3,7,8-TCDD kons. (0.294) Tüketilen un miktarı (0.286) Tüketilen et miktarı (0.274) Tüketilen meyve miktarı (0.250)	Yerel undaki 2,3,7,8-TCDD kons. (0.46) Tüketilen un miktarı (0.338) Vücut ağırlığı (-0.267) Yerel un fraksiyonu (0.266) Ticari köklü sebzelerdeki 2,3,7,8-TCDD kons. (0.248) Meyve tüketimi (0.222) Köklü sebze tüketimi (0.218)	Yerel undaki 2,3,7,8-TCDD kons. (0.751) Tüketilen un miktarı (0.382)
Yetişkin	Tüketilen un miktarı (0.366) Yerel undaki 2,3,7,8-TCDD kons. (0.358) Vücut ağırlığı (-0.309) Ticari meyvedeki 2,3,7,8-TCDD kons. (0.293) Yerel un fraksiyonu (0.247) Tüketilen et miktarı (0.232)	Yerel undaki 2,3,7,8-TCDD kons. (0.484) Tüketilen un miktarı (0.384) Yerel sütteki 1,2,3,7,8 PeCDD kons. (0.305) Yerel un fraksiyonu (0.299) Vücut ağırlığı (-0.261)	Yerel undaki 2,3,7,8-TCDD kons. (0.715) Tüketilen un miktarı (0.481)
^a Regresyon katsayıları 0.2'den büyük parametreler alınmıştır.			

5.3. Risk Karakterizasyonu

5.3.1. Kansere dışı risklerin değerlendirilmesi

Kanserojen olmayan sağlık riskleri genel anlamda kanser dışı sağlık etkilerini tanımlar. Dioksin ve benzeri bileşiklerle ilgili olarak insanlar ve hayvanlar üzerinde yapılan çalışmalar sonucunda bu bileşiklerin insanlarda kanser dışında, üreme, gelişim, bağışıklık ve sinir sistemi üzerinde etkileri olduğu ortaya konmuştur. Bu bileşiklerin insanlardaki bu genel mekanizmalar üzerine etkileri dışında klorakne, enzim indüksiyonu, endometriyozis gibi özel etkileri de ispatlanmıştır.

Dioksinlerin bu etkilerini azaltmaya yönelik olarak bir çok uluslararası kuruluş tarafından yapılan çalışmalar sonucunda, “güvenli doz” olarak adlandırılan kabul edilebilir dozlar tanımlanmıştır. Referans doz olarak da ifade edilen bu dozlar genellikle $1-5 \text{ pg-TEQ.kg}^{-1}\text{gün}^{-1}$ aralığında değişmektedir. Ülkemizde ise PCDD/F’ler konusu çok yeni olduğundan bu bileşiklere ilişkin olarak toksikolojik çalışmalar henüz yapılmamıştır ve güvenli bir doz belirlenmemiştir. Bu çalışmada maruz kalınan dozların kanser dışı risklerinin değerlendirilebilmesi amacıyla kabul edilebilir günlük doz $2 \text{ pg-TEQ.kg}^{-1}\text{gün}^{-1}$ olarak kabul edilmiştir.

Tablo 5.65’de tüm alıcı gruplarının maruz kaldığı toplam dozlar verilmiştir. Maruz kalınan ortalama, medyan ve en çok beklenen (mod) dozlar temel alındığında maruziyet dozları yetişkinler için $1.146-2.325 \text{ pg-TEQ.kg}^{-1}\text{gün}^{-1}$, bebekler için $9.636-24.931 \text{ pg-TEQ.kg}^{-1}\text{gün}^{-1}$, 1-6 yaş arası alıcılar için $1.553-2.993 \text{ pg-TEQ.kg}^{-1}\text{gün}^{-1}$, 6-11 yaş arası alıcılar için $1.954-3.107 \text{ pg-TEQ.kg}^{-1}\text{gün}^{-1}$ ve 11-16 yaş arası alıcılar için $1.449-2.569 \text{ pg-TEQ.kg}^{-1}\text{gün}^{-1}$ aralığında bulunmuştur. Hesaplanan dozlarda en yüksek değerler köylü alıcılarda elde edilmiş en düşük değerler ise yarı kentli alıcılarda elde edilmiştir. Ancak tüm alıcı gruplarının maruz kaldıkları toplam dozların çoğunlukla sınır değer olarak verilen $2 \text{ pg-TEQ.kg}^{-1}\text{gün}^{-1}$ değerinden yüksek olduğu görülmektedir. Sadece kentli ve yarıkentli yetişkinler ile, yarı kentli 11-16 yaş arasındaki alıcılardan elde edilen değerlerin limit değeri aşmadığı görülmektedir. Ancak bu alıcılar için elde edilen değerlerde limit değere oldukça yakın hesaplanmıştır. Bebeklerde elde edilen maruziyet değerleri ise güvenli referans

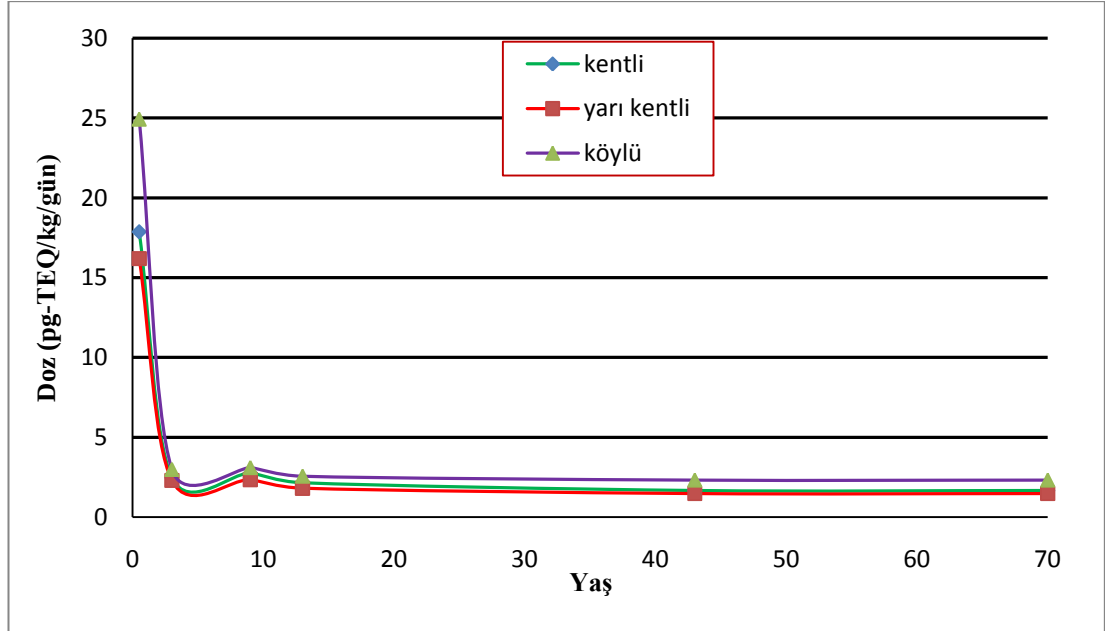
dozundan oldukça fazla hesaplanmıştır. Maruz kalınan dozlar vücut ağırlığına bağlı olarak günlük süt tüketiminin fazla olması nedeniyle bebeklerde daha fazladır.

Tablo 5.65: Tüm Alıcı Gruplar için Belirlenen PCDD/F Dozları (pg-TEQ.kg⁻¹gün⁻¹)

Alıcı/Alt grup	Dağılım grafiği	Minimum	Ortalama	Maksimum	Medyan	Mod	5%	95%
Kentli/Bebek		3,560	17,872	103,329	14,566	11,852	7,502	38,279
Kentli/Çocuk (1-6)		0,670	2,480	11,398	2,301	2,287	1,432	3,890
Kentli/Çocuk (6-11)		0,723	2,766	12,926	2,496	2,339	1,547	4,733
Kentli/Çocuk(11-16)		0,540	2,154	9,626	1,988	1,449	1,192	3,576
Kentli/Yetişkin		0,536	1,671	7,553	1,511	1,315	0,937	2,878
Yarı Kentli/Bebek		3,580	16,196	107,156	13,234	9,636	6,245	35,636
Yarı Kentli/Çocuk (1-6)		0,550	2,302	27,285	2,034	1,885	1,280	3,980
Yarı Kentli/Çocuk (6-11)		0,710	2,352	15,555	2,148	2,247	1,240	4,007
Yarı Kentli/Çocuk(11-16)		0,552	1,815	30,519	1,614	1,538	0,971	3,178
Yarı Kentli/Yetişkin		0,321	1,480	12,568	1,287	1,146	0,729	2,810
Köylü/Bebek		4,086	24,931	423,929	17,786	13,088	7,297	63,522
Köylü/Çocuk (1-6)		0,394	2,993	79,179	2,342	1,553	1,254	6,485
Köylü/Çocuk (6-11)		0,618	3,107	41,932	2,565	1,954	1,392	6,463
Köylü/Çocuk(11-16)		0,492	2,569	34,544	2,026	1,724	1,005	5,646
Köylü/Yetişkin		0,475	2,325	37,040	1,760	1,245	0,893	5,234

Çocuklarda da düşük vücut ağırlıkları ve buna bağlı olarak yetişkinlere göre fazla miktarda gıda tüketmelerinden dolayı PCDD/F alımı daha fazladır. Dolayısıyla bu çalışmada da literatürde yapılan diğer çalışmalara benzer şekilde yaş ilerledikçe

maruz kalınan dozlar azalmıştır (Şekil 5.53). Bununla birlikte maruz kalınan toplam dozların sınır değerden yüksek olması bölgede yaşayan halk için PCDD/F kaynaklı bir sağlık riskinin olduğunu açıkça ortaya koymaktadır.



Şekil 5.53: Yaşlara bağlı olarak maruz kalınan PCDD/F dozları

Tablo 5.66’da farklı ülkelerde, çeşitli gıda gruplarından PCDD/F dozlarının alımına ilişkin olarak son yıllarda yapılmış olan çalışmaların bir özeti verilmiştir. Bu çalışmada elde edilen veriler son zamanlarda yapılan çalışmalarla karşılaştırıldığında yetişkinler için elde edilen değerlerin Tayvan’da yapılan çalışmanın yaklaşık iki katı olduğu görülmektedir. Bununla birlikte Kore, Amerika’da 1999’da elde edilen veriler ve Japonya’daki verilerle benzerlik göstermiştir. Bir çok çalışmada alınan dozlar yaş ilerledikçe azalmaktadır, bununla birlikte sadece süpermarketlerdeki gıdalardan alınan dozların değerlendirildiği Amerika’da yapılan çalışmada, yaş ilerledikçe maruz kalınan dozların arttığı görülmektedir. Bu bulgulara göre yaş ilerledikçe bireylerin daha çok marketlerden aldıkları gıda ürünlerini tükettikleri düşünülebilir.

Bu çalışmada elde edilen verilerin ortalama konsantrasyonlar kullanılarak hesaplandığı göz önünde bulundurulursa, elde edilen veriler Dilovası ve Değirmendere gibi yüksek derecede kirlenmiş olan bölgeleri temsil etmemektedir.

Tablo 5.66: Çeşitli ülkelerde PCDD/F’lerin gıda ürünleriyle alımına ilişkin son yıllarda yapılan çalışmaların özeti

Ülke	PCDD/F alımı (pg-TEQ.kg ⁻¹ gün ⁻¹)	Kaynak
Kore	Balıklardan maruziyet için elde edilen ort. Değerler Kadın: 1.06 Erkek : 1.4	Moon ve Choi, 2009
Tayvan	12-18 yaş arası erkek alıcılar: 0.609 12-18 yaş arası bayan alıcılar: 0.428 19-64 yaş arası yetişkin erkek alıcılar: 0.531 19-64 yaş arası yetişkin bayan alıcılar: 0.445 65 yaşından büyük erkek alıcılar : 0.614 65 yaşından büyük erkek alıcılar : 0.492	Wang ve diğ., 2009
İsveç	1-6 yaş arası kız çocuk: 2.2-2.6 1-6 yaş arası erkek çocuk: 2.4-2.7 7-14 yaş arası kız çocuk:1.2-1.6 7-14 yaş arası erkek çocuk:1.1-1.7 15-24 yaş arası kız çocuk:0.9 15-24 yaş arası erkek çocuk:0.7-0.6	Bergkvist ve diğ., 2008
Hollanda	Yetişkinler için elde edilen ortalama değer: 0.9	Demul ve diğ., 2008
İspanya/Tarragona	Yakma tesisi yakınında yaşayan genel popülasyon için ort. değer: 0.39	Marti-Cid ve diğ.,2007
Japonya	Yetişkinler için ortalama değer: 1.55	Sasamoto ve diğ., 2006
Amerika	Genel popülasyon için 1999’da elde edilen ortalama değer: 1.2 Genel popülasyon için 2002’de elde edilen ortalama değer:0.38	Charnley ve diğ., 2005
Amerika	Süper marketlerden alınan gıda ürünlerinden alınan PCDD/F dozları 0-1 yaş arası bebekler: 42 1-11 yaş arası erkek alıcılar: 6.3 1-11 yaş arası bayan alıcılar: 6.1 12-19 yaş arası erkek alıcılar: 3.5 12-19 yaş arası bayan alıcılar: 2.7 20-79 yaş arası erkek alıcılar: 36.4 20-79 yaş arası bayan alıcılar: 28.5 >80 yaş arası erkek alıcılar: 36.3 >80 yaş arası bayan alıcılar: 26.6	Schechter, 2001
Türkiye	Yetişkinler için ort. Değerler:1.28-1.7 11-16 yaş arası alıcılar için ort. Değerler: 1.6-2.02 6-11 yaş arası alıcılar için ort. Değerler: 2.14-2.5 1-6 yaş arası alıcılar için ort. Değerler: 2.03-2.3 Bebekler için ort. Değerler: 13.23-17.78	Bu çalışma

Dolayısıyla bu bölgelerde yaşayan insanların daha yüksek oranlarda PCDD/F’lere maruz kalacakları bir gerçektir. Örneğin bu değerlendirme sadece Dilovası için yapılacak olursa ve tüm maruz kalma parametreleri aynı kalmak kaydıyla Dilovası’ndan alınan örneklerde bulunan PCDD/F konsantrasyonları temelinde dozlar yeniden hesaplanırsa bölgedeki maruz kalma değerleri bebekler için yaklaşık 20 pg TEQ/kg/d, 1-6 ve 6-11 yaş aralığındaki çocuklar için ise 3.5-6 pg TEQ/kg/d

aralığında olmaktadır. Dolayısıyla kirlenme açısından spesifik olarak ele alınması gereken bu bölgelerdeki risk daha yüksek olacaktır.

Çalışmada elde edilen veriler dioksin benzeri toksisiteye sahip PCB'leri (db-PCB) içermemektedir. Dünya'da son yıllarda yapılan bazı çalışmalarda db-PCB'lerin toplam doza katkısının PCDD/F'lerden bile daha yüksek olduğu ortaya konmuştur. (Llobet ve diğ., 2003a,b; Fernandez ve diğ., 2004; Bocio ve diğ., 2007; Gies ve diğ., 2007; Hsu ve diğ., 2007). Ancak ülkemizde bu bileşiklere ilişkin olarak henüz bir çalışma yapılmadığından dolayı bu bileşiklerin katkısı bilinmemektedir.

Bazı risk değerlendirme çalışmalarında alıcı gruplarına ilişkin en kötü durum senaryoları genellikle maksimum değerler üzerinden yapılmaktadır. Maksimum değerler, bir alıcı grubunun tüm maruz kalma senaryolarına aynı anda, en yüksek derecede ve en yüksek konsantrasyonlarda maruz kaldığı göz önünde bulundurularak hesaplanmaktadır. Bir kişinin bir günde PCDD/F konsantrasyonu en yüksek gıda ürünlerini, en yüksek miktarlarda tüketmesi beklenen bir durum olmadığından gerçekçi değildir. Bu nedenle bu çalışmada en kötü durum senaryosunu değerlendirmek amacıyla, tüm alıcı grupları için %95'lik santil değerleri göz önünde bulundurulmuştur (Tablo 5.65). Bu değerlere bakıldığında en kötü durum senaryolarında beklenen maruziyet değerleri yetişkin alıcılar için, 2.810-5.234 pg TEQ/kg/gün ,11-16 yaş arası alıcılar için 3.178-5.646 pg TEQ/kg/gün, 6-11 yaş arası alıcılar için 4.007-6.463 pg TEQ/kg/gün , 1-6 yaş arası alıcılar için 3.89-6.485 pg TEQ/kg/gün ve bebekler için 35.636-63.522 pg TEQ/kg/gün olarak bulunmuştur. Tüm alıcı grupları için elde edilen bu değerlerin 2 pg TEQ/kg/gün olan kabul edilebilir günlük limit doz değerini aştığı görülmektedir. Özellikle bebek alıcılar için en kötü durum senaryolarında beklenen doz değerlerinin oldukça yüksek olduğu görülmektedir. Ortalama maruziyet dozları göz önünde bulundurulduğunda, en kötü durum senaryolarında maruz kalınan PCDD/F dozlarının köylü bebekler dışında yaklaşık olarak iki kat daha fazla olduğu görülmektedir. Ancak bu fark maruziyet değerlendirmesi açısından çok büyük bir fark olarak düşünülmeyebilir.

5.3.2. Kanser risklerinin değerlendirilmesi

Dioksin ve benzeri bileşiklerle yapılan epidemiyolojik ve hayvanlarla yapılan toksikolojik çalışmalar başta 2,3,7,8-TCDD konjeneri olmak üzere bu bileşiklerin muhtemel karsinojenler olduğunu ortaya koymuştur. Kanser riskleri, özel bir bileşene maruz kalan bireyin karsinojen tepkilerinin olasılığı olarak tanımlanabilir. Bu olasılıklar, daha önceki bölümlerde de ifade edildiği gibi kanserojenlik eğim faktörleri kullanılarak hesaplanır. Genellikle hayvanlarda yapılan çalışmalar sonucunda, her bir spesifik bileşik için elde edilen eğim faktörlerinin maruz kalınan dozlarla çarpılmasıyla kanser riskleri belirlenir.

Bu çalışmada elde edilen dozlar EPA tarafından kanserojen maddeler için 10^{-6} 'lık (milyonda bir) yaşam boyu kanser riski için benimsenen “kabul edilebilir hayat boyu kanser riski” yaklaşımı temelinde dioksinler için belirlenen eğim faktörü ($156\ 000\text{ kg.gün.mg}^{-1}$) ile çarpılarak kanser riskleri olasılıkları değerlendirilmiştir. Kanser riskleri de, maruz kalınan dozlarda olduğu gibi “@Risk Professional, Pallisade” yazılımı kullanılarak dağılım olarak ifade edilmiştir.

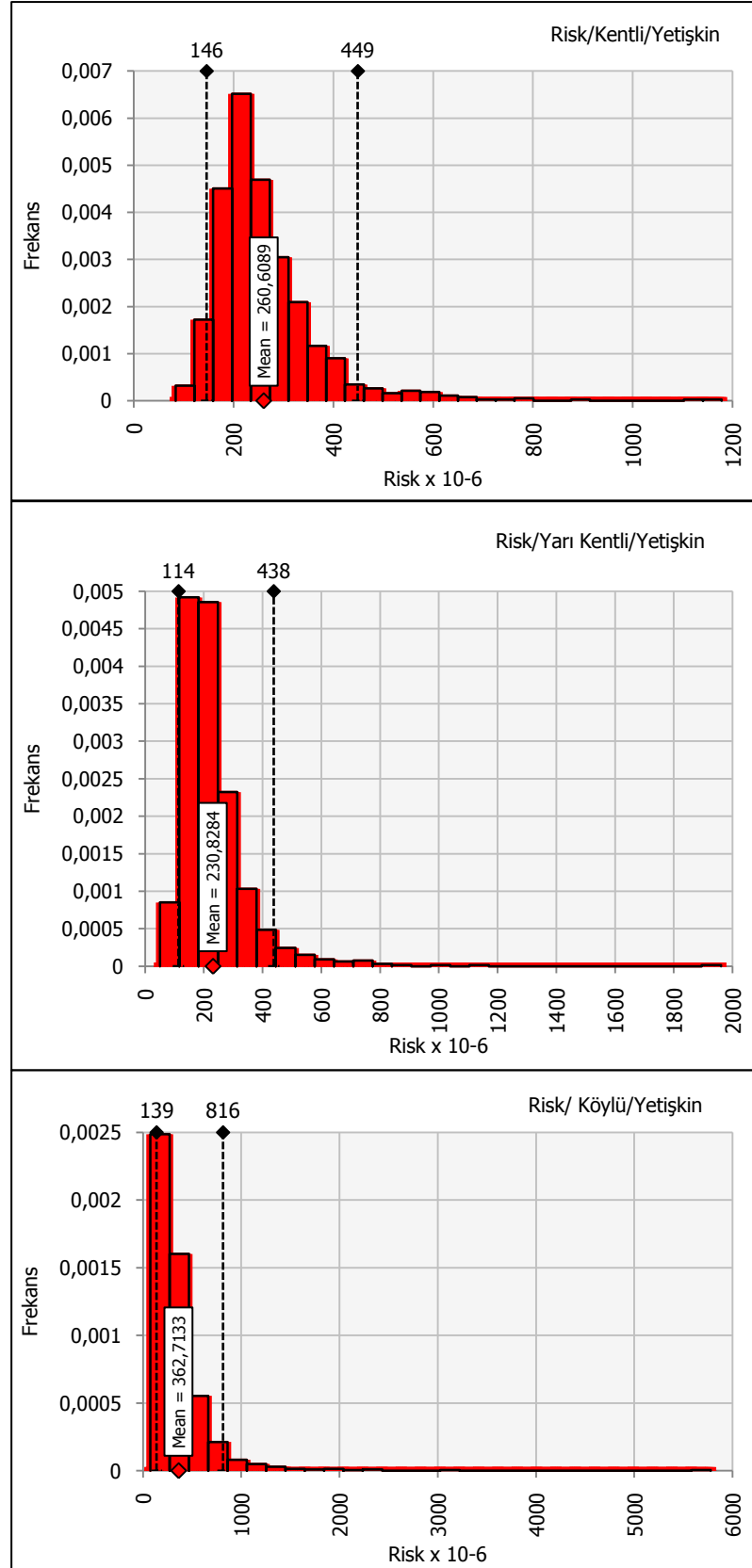
5.3.2.1. Yetişkin alıcılar için hesaplanan kanser riskleri

Yetişkinler için hesaplanan kanser riskleri Tablo 5.67’de, risk dağılım grafikleri ise Şekil 5.54’de verilmiştir. Mevcut kanser risklerinin dağılımına bakıldığında yetişkinler için belirlenen ortalama kanser risklerinin $230\text{-}362 \times 10^{-6}$ aralığında olduğu, beklenen değerlerin %95’inin kentli alıcılar için 448.94×10^{-6} , yarı kentli alıcılar için 438.4×10^{-6} ve köylü alıcılar için 816.4×10^{-6} ’dan küçük olacağı görülmektedir. Bununla beraber beklenen değerlerin sadece %5’inin kentli alıcılar için 146.16×10^{-6} , yarı kentli alıcılar için 113.7×10^{-6} ve köylü alıcılar için 139.3×10^{-6} ’dan düşük olacaktır. Dolayısıyla yetişkin alıcılar için her durumda kanser riskleri kabul edilebilir risk değerlerinin oldukça üstündedir. Ortalama değerler yaklaşık olarak 4350 kişide 1 kişi ile 2750 kişide 1 kişi’lik bir değer olarak da ifade edilebilir. Limit risk değerleri ise (%95’lik santil) ortalama değerlerin yaklaşık iki katı olup, ortalama değerlerin limit risklere oldukça yakın olduğu görülmektedir. Yetişkinler için elde edilen minimum risk değerleri bile kabul edilebilir risk değerinin üzerinde

hesaplanmıştır. Yetişkin alıcılarda, en yüksek kanser riski olasılığı köylü alıcılarda belirlenmiştir.

Tablo 5.67: Yetişkinler için hesaplanan kanser riskleri (10^{-6})

Alıcı	Minimum	Ortalama	Maksimum	Medyan	Mod	5%	95%
Kentli/Yetişkin	83,60432	260,6089	1178,313	235,7711	205,1712	146,162	448,9435
Yarı Kentli/Yetişkin	50,13453	230,8284	1960,684	200,8176	178,7698	113,7932	438,4166
Köylü/Yetişkin	74,04074	362,7133	5778,275	274,5514	194,2222	139,3695	816,4883



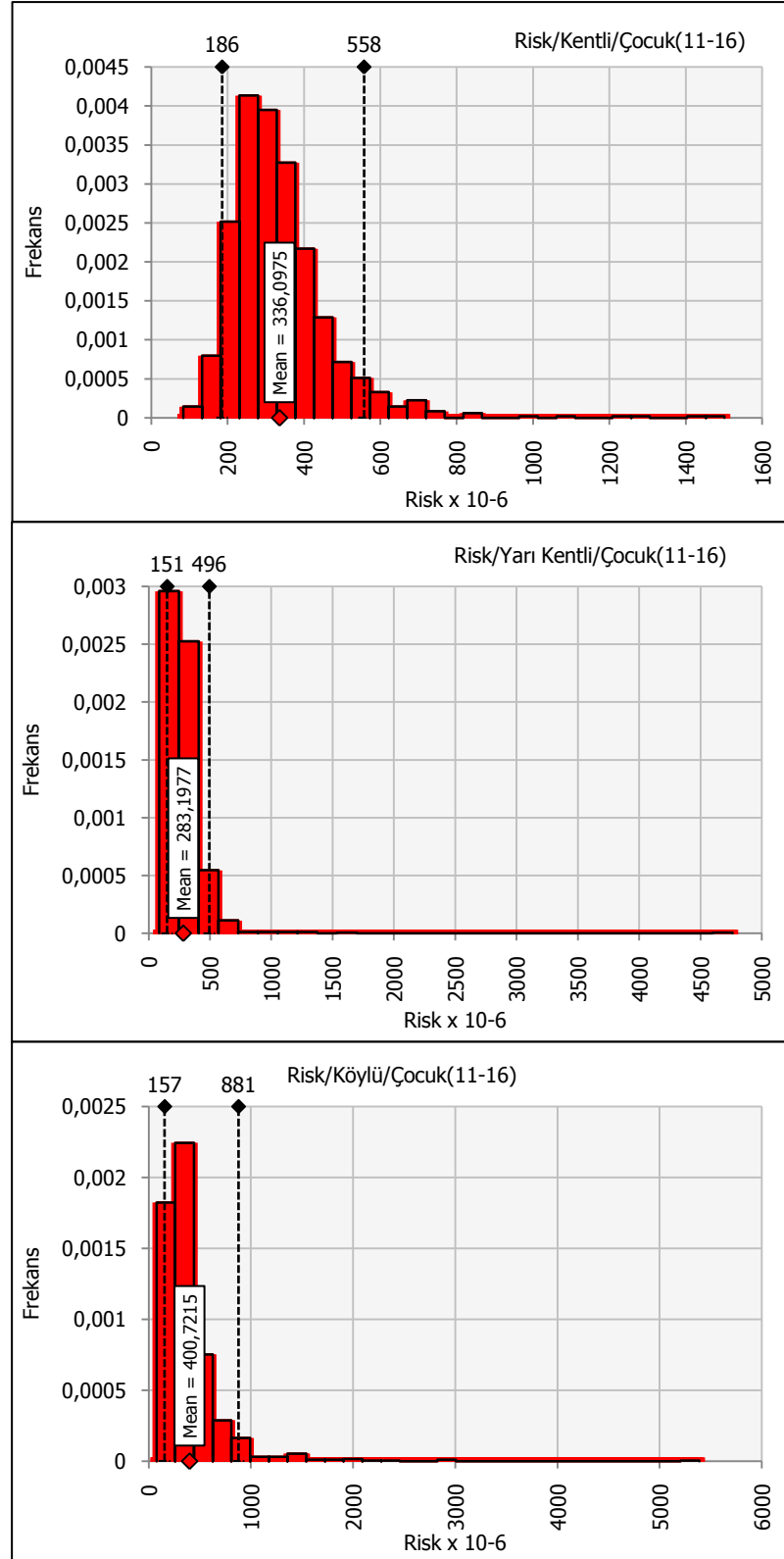
Şekil 5.54: Yetişkin alıcılar için kanser risklerinin dağılımı

5.3.2.2. 11-16 yaş arası alıcılar için hesaplanan kanser riskleri

11-16 yaş arası alıcılar için hesaplanan kanser riskleri Tablo 5.68’da risk dağılım grafikleri ise Şekil 5.55’de verilmiştir. Mevcut kanser risklerinin dağılımına bakıldığında 11-16 yaş arası alıcılar için belirlenen ortalama kanser risklerinin $283-400 \times 10^{-6}$ aralığında olduğu, beklenen değerlerin %95’inin kentli alıcılar için 557.82×10^{-6} , yarı kentli alıcılar için 495.71×10^{-6} ve köylü alıcılar için 880.77×10^{-6} ’dan küçük olacağı görülmektedir. Bununla beraber beklenen değerlerin sadece %5’inin kentli alıcılar için 185.4×10^{-6} , yarı kentli alıcılar için 151.4×10^{-6} ve köylü alıcılar için 156.84×10^{-6} ’dan düşük olacaktır. Dolayısıyla 11-16 yaş arası alıcılar için, yetişkinlerde olduğu gibi, her durumda kanser riskleri kabul edilebilir risk değerlerinin oldukça üstündedir. Limit risk değerleri ise ortalama değerlerin yaklaşık 2 katı olup, ortalama değerlerin limit risklere oldukça yakın olduğu görülmektedir. 11-16 yaş arası alıcılar için elde edilen minimum risk değerleri bile kabul edilebilir riskin değerinin üzerinde hesaplanmıştır. 11-16 yaş arası alıcılarda, en yüksek kanser riski olasılığı yetişkinlerde olduğu gibi köylü alıcılarda belirlenmiştir.

Tablo 5.68: 11-16 yaş arası alıcılar için hesaplanan kanser riskleri (10^{-6})

Alıcı	Minimum	Ortalama	Maksimum	Medyan	Mod	5%	95%
Kentli/Çocuk(11-16)	84,23969	336,0975	1501,607	310,1047	226,0012	185,9418	557,8241
Yarı Kentli/Çocuk(11-16)	86,17046	283,1977	4761,004	251,8077	239,8734	151,4351	495,7167
Köylü/Çocuk(11-16)	76,81381	400,7215	5388,838	316,0542	268,9096	156,8428	880,7786



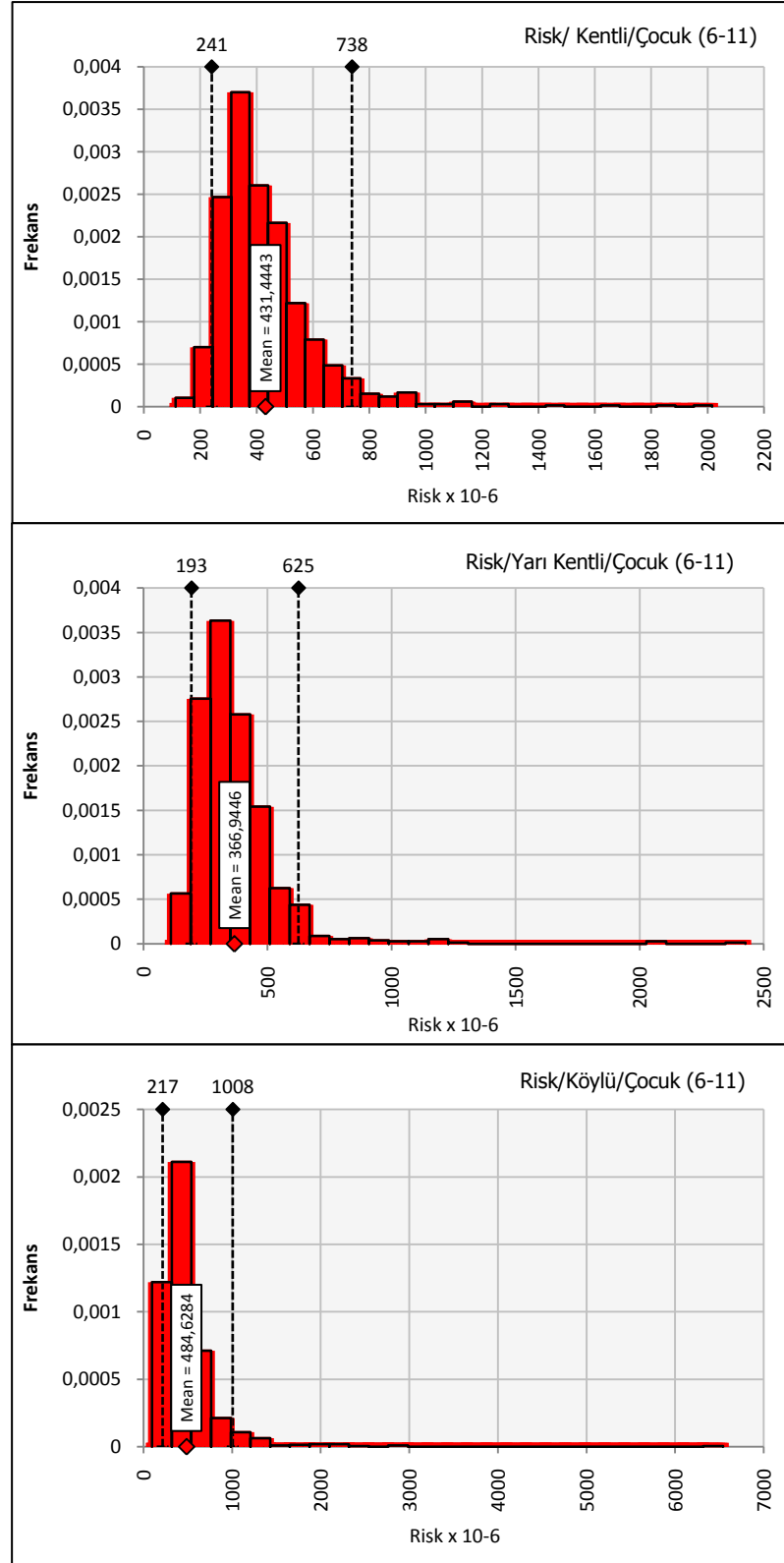
Şekil 5.55: 11-16 yaş arası alıcılar için kanser risklerinin dağılımı

5.3.2.3. 6-11 yaş arası alıcılar için hesaplanan kanser riskleri

6-11 yaş arası alıcılar için hesaplanan kanser riskleri Tablo 5.69’da kanser riski dağılım grafikleri ise Şekil 5.56’da verilmiştir. Mevcut kanser risklerinin dağılımına bakıldığında 6-11 yaş arası alıcılar için belirlenen ortalama kanser risklerinin $367-485 \times 10^{-6}$ aralığında olduğu, beklenen değerlerin %95’inin kentli alıcılar için 738.4×10^{-6} , yarı kentli alıcılar için 625.08×10^{-6} ve köylü alıcılar için 1008.2×10^{-6} ’dan küçük olacağı görülmektedir. Bununla beraber beklenen değerlerin sadece %5’inin kentli alıcılar için 241.28×10^{-6} , yarı kentli alıcılar için 193.43×10^{-6} ve köylü alıcılar için 217.21×10^{-6} ’dan düşük olacaktır. Dolayısıyla 6-11 yaş arası alıcılar için, yetişkinlerde olduğu gibi, her durumda kanser riskleri kabul edilebilir risk değerlerinin oldukça üstündedir. Limit risk değerleri ise ortalama değerlerin yaklaşık 2 katı olup, ortalama değerlerin limit risklere oldukça yakın olduğu görülmektedir. 6-11 yaş arası alıcılar için elde edilen minimum risk değerleri de kabul edilebilir riskin değerinin üzerinde hesaplanmıştır. 6-11 yaş arası alıcılarda, en yüksek kanser riski olasılığı yetişkinler ve 11-16 yaş arası alıcılarda olduğu gibi köylü alıcılarda belirlenmiştir. Bu alıcı grubunun kanser riskleri yetişkinlerden daha yüksek bulunmuştur.

Tablo 5.69: 6-11 yaş arası alıcılar için hesaplanan kanser riskleri (10^{-6})

Alıcı	Minimum	Ortalama	Minimum	Medyan	Mod	5%	95%
Kentli/Çocuk (6-11)	112,771	431,4442	2016,377	389,4215	364,8751	241,2858	738,418
Yarı Kentli/Çocuk (6-11)	110,6997	366,9446	2426,655	335,124	350,5386	193,4388	625,0586
Köylü/Çocuk (6-11)	96,45442	484,6284	6541,415	400,1163	304,8958	217,219	1008,282



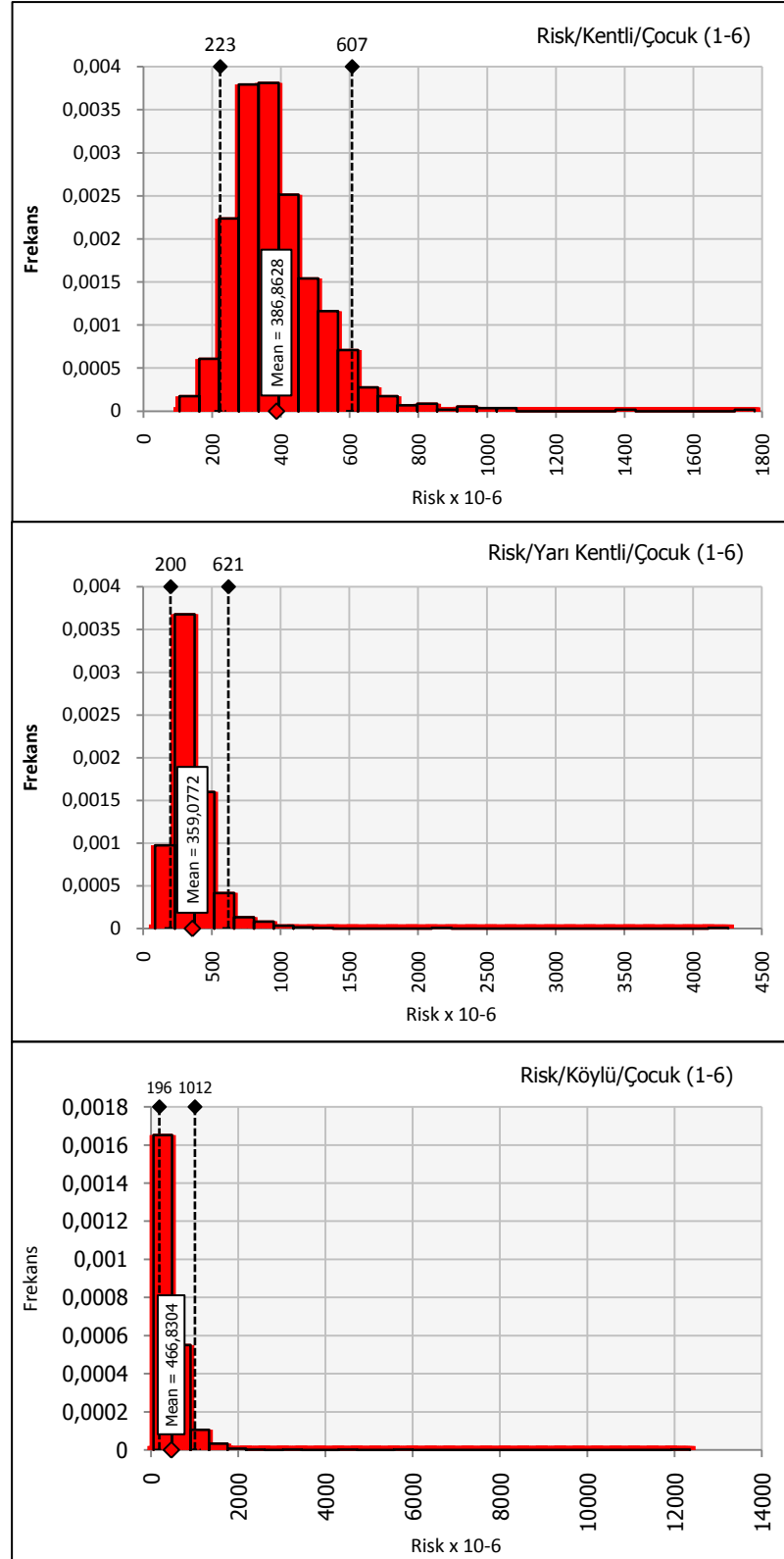
Şekil 5.56: 6-11 yaş arası alıcılar için kanser risklerinin dağılımı

5.3.2.4. 1-6 yaş arası alıcılar için hesaplanan kanser riskleri

1-6 yaş arası alıcılar için hesaplanan kanser riskleri Tablo 5.70’de risk dağılım grafikleri ise Şekil 5.57’de verilmiştir. Mevcut kanser risklerinin dağılımına bakıldığında 1-6 yaş arası alıcılar için belirlenen ortalama kanser risklerinin $359-467 \times 10^{-6}$ aralığında olduğu, beklenen değerlerin %95’inin kentli alıcılar için 606.79×10^{-6} , yarı kentli alıcılar için 620.82×10^{-6} ve köylü alıcılar için 1011.59×10^{-6} ’dan küçük olacağı görülmektedir. Bununla beraber beklenen değerlerin sadece %5’inin kentli alıcılar için 223.37×10^{-6} , yarı kentli alıcılar için 199.69×10^{-6} ve köylü alıcılar için 195.59×10^{-6} ’dan düşük olacaktır. Dolayısıyla 1-6 yaş arası alıcılar için, yetişkinlerde olduğu gibi, her durumda kanser riskleri kabul edilebilir risk değerlerinin oldukça üstündedir. Limit risk değerleri ise ortalama değerlerin yaklaşık 2 katı olup, ortalama değerlerin limit risklere oldukça yakın olduğu görülmektedir. 1-6 yaş arası alıcılar için elde edilen minimum risk değerleri de kabul edilebilir riskin değerinin üzerinde hesaplanmıştır. 1-6 yaş arası alıcılarda, en yüksek kanser riski olasılığı yetişkinlerde olduğu gibi köylü alıcılarda belirlenmiştir.

Tablo 5.70: 1-6 yaş arası alıcılar için hesaplanan kanser riskleri (10^{-6})

Alıcı	Minimum	Ortalama	Minimum	Medyan	Mod	5%	95%
Kentli/Çocuk (1-6)	104,5476	386,8628	1778,092	359,0209	356,7714	223,3768	606,7965
Yarı Kentli/Çocuk (1-6)	85,76575	359,0772	4256,49	317,2743	294,0841	199,6929	620,8217
Köylü/Çocuk (1-6)	61,4229	466,8304	12351,89	365,3605	242,2312	195,5999	1011,596



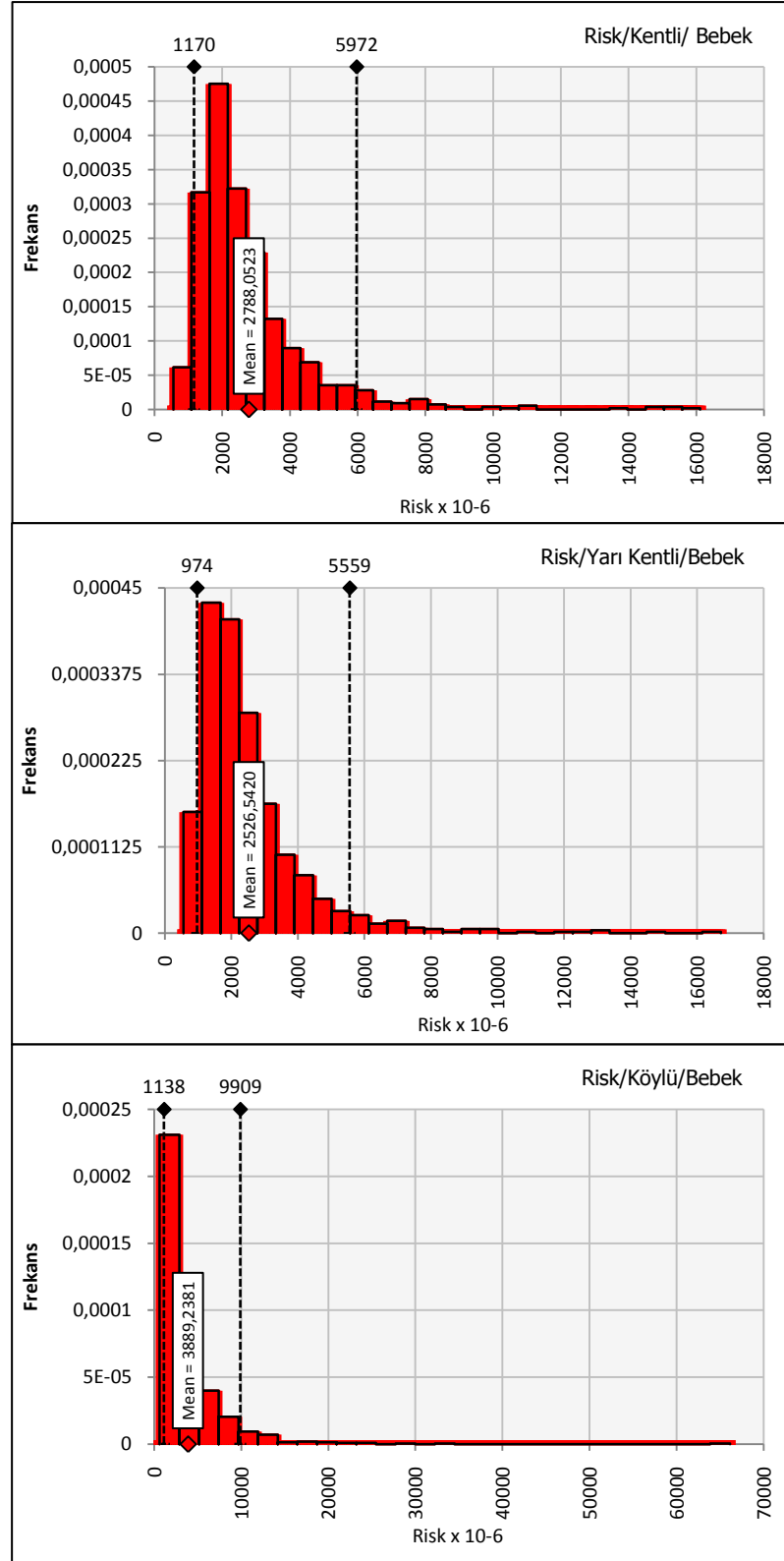
Şekil 5.57: 1-6 yaş arası alıcılar için kanser risklerinin dağılımı

5.3.2.5. Bebekler için hesaplanan kanser riskleri

Bebekler için hesaplanan kanser riskleri Tablo 5.71’de risk dağılım grafikleri ise Şekil 5.58’de verilmiştir. Mevcut kanser risklerinin dağılımına bakıldığında bebekler için belirlenen ortalama kanser risklerinin $2526-3889 \times 10^{-6}$ aralığında olduğu, beklenen değerlerin %95’inin kentli alıcılar için 5971.56×10^{-6} , yarı kentli alıcılar için 5559.22×10^{-6} ve köylü alıcılar için 9909.44×10^{-6} ’dan küçük olacağı görülmektedir. Bununla beraber beklenen değerlerin sadece %5’inin kentli alıcılar için 1170.33×10^{-6} , yarı kentli alıcılar için 974.29×10^{-6} ve köylü alıcılar için 1138.18×10^{-6} ’dan düşük olacaktır. Dolayısıyla bebekler için de, diğer alıcılarda olduğu gibi, her durumda kanser riskleri kabul edilebilir risk değerlerinin oldukça üstündedir. Diğer alıcılara göre bebekler için risk yaklaşık 7-8 kat daha fazladır. Ortalama değerler yaklaşık olarak 257 bebekte 1 ve 395 bebekte 1 bebeğe denk gelmekte olup, bebeklerin çok yüksek risk altında olduğunu göstermektedir. Limit risk değerleri ise ortalama değerlerin yaklaşık 2 katı olup, ortalama değerlerin limit risklere oldukça yakın olduğu görülmektedir. Bebeklerde de en yüksek kanser riski diğer alıcılarda olduğu gibi köylü alıcılarda belirlenmiştir.

Tablo 5.71: Bebekler için hesaplanan kanser riskleri (10^{-6})

Alıcı	Minimum	Ortalama	Minimum	Medyan	Mod	5%	95%
Kentli/ Bebek	555,4216	2788,052	16119,28	2272,279	1848,942	1170,335	5971,567
Yarı Kentli/Bebek	558,4107	2526,542	16716,28	2064,537	1503,245	974,2956	5559,225
Köylü/Bebek	637,4532	3889,238	66132,88	2774,539	2041,754	1138,281	9909,44



Şekil 5.58: 1-6 yaş arası alıcılar için kanser risklerinin dağılımı

5.3.2.6. Kanser risklerine ilişkin genel değerlendirme

Çalışmada elde edilen verilere göre Kocaeli’nde yaşayan tüm alıcı grupları için beklenen kanser riski değerlerinin, her durumda (minimum, ortalama, maksimum, %5 ve %95’lik santil değerleri), EPA tarafından belirlenen 10^{-6} ’lık (milyonda bir) kabul edilebilir risk değerinin oldukça üzerinde olduğu görülmektedir. Alıcı grupları içerisinde risk altındaki en yüksek grubun bebekler en az grubun ise yetişkinler olduğu görülmektedir. Bununla birlikte en az risk altındaki grup olan yetişkinlerde minimum risk değerlerinin bile, kabul edilebilir risk değerinin oldukça üzerinde olduğu görülmektedir (min. değerler için en az 50 kat). Alıcıların yaşam biçimlerine göre bir değerlendirme yapılacak olursa, en yüksek kanser riski değerleri köylü alıcılarda, en düşük riskler ise yarı kentli alıcılarda elde edilmiştir. Karademir (2002) tarafından atık yakma tesisinden kaynaklanan PCDD/F’lerin farklı alıcı gruplarındaki yetişkinler için oluşturacağı kanser riskleri ortalama olarak 1.62×10^{-8} - 1.15×10^{-7} aralığında bulunmuştur. Bu çalışmada yetişkinler için hesaplanan minimum kanser risklerinin bile Karademir (2002) tarafından belirlenen ortalama risklerden yaklaşık olarak 3086 kat daha fazla olduğu görülmektedir. Bu durum bölgede atık yakma tesisi dışında bir çok PCDD/F kaynağının olduğunu açıkça göstermektedir. Tüm bu sonuçlara göre Kocaeli için PCDD/F’lerden kaynaklanan kanser risklerinin yüksek olduğu ve bunlara ilişkin önlemler alınması gerektiği ortadadır.

5.4. Olası PCDD/F Kaynaklarının Tahmini

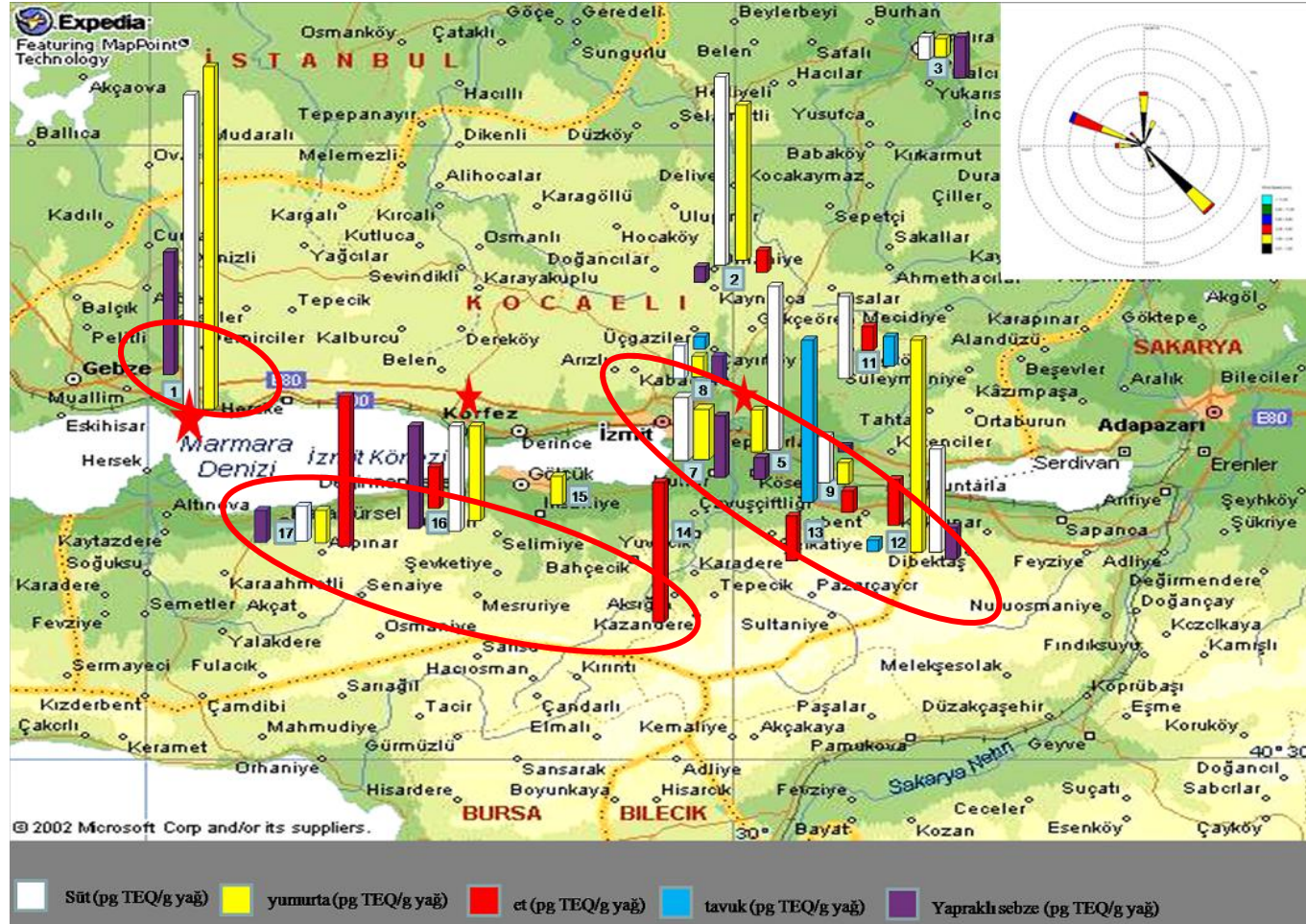
Çevresel örneklerdeki kirleticilerin analizlerinden hareketle kaynak tahmini yapılması süreci, yüksek derecede kirli bölgelerin coğrafi özellikleri ile rüzgar yönü, yağış gibi meteorolojik faktörlerin birlikte değerlendirilmesi gibi yöntemlerin yanı sıra, birincil bileşen analizi (principal component analysis-PCA), faktör analiz (FA) gibi istatistiksel yöntemlerle de yapılmaktadır. Kaynakta kirletici ölçümünü içermeyen bu yöntemler, genel olarak kaynağın sürekliliği gibi belirli kabuller ve geçmişteki durumlara ilişkin belirsizlikler içerirler. İstatistiksel yöntemler, çoğunlukla belirli kirletici kaynaklarının ve bunlara ilişkin kirletici profillerinin belirlenmesi ve hava, su, toprak ve bitkiler gibi kirleticilere doğrudan maruz kalan ortamlardaki kirletici profillerinin kaynak profilleriyle birlikte istatistiksel bir değerlendirmeye tabi tutulmasını içerirler. Çalışmada öncelikle kaynak tahmini için bu yöntemlere başvurulması düşünülmüş, ancak bitkisel gıdalarda, özellikle de kirleticilere atmosferik difüzyon yoluyla doğrudan maruz kalan yer üstü bitkilerinde ölçülen konjenerlerin büyük bölümünün ölçülebilme sınırlarının altında kalmasının yol açtığı yüksek belirsizlikten dolayı bu yöntemler kullanılmamıştır. Hayvansal gıdalardaki konjener dağılımları ise, nispeten daha belirli olsa da, uzun ve dolaylı bir birikimi göstermeleri ve her bir konjenerin farklı hayvansal gıdalar için farklı biyokonsantrasyon faktörlerine sahip olması nedeniyle bu tür bir amaç için uygun değildirler, zira kaynak profilleriyle ilişkilendirilmeleri güçtür. Bu bakımdan kirlilik verilerinin coğrafi ve meteorolojik faktörler bakımından değerlendirilmesi yoluna gidilmiştir.

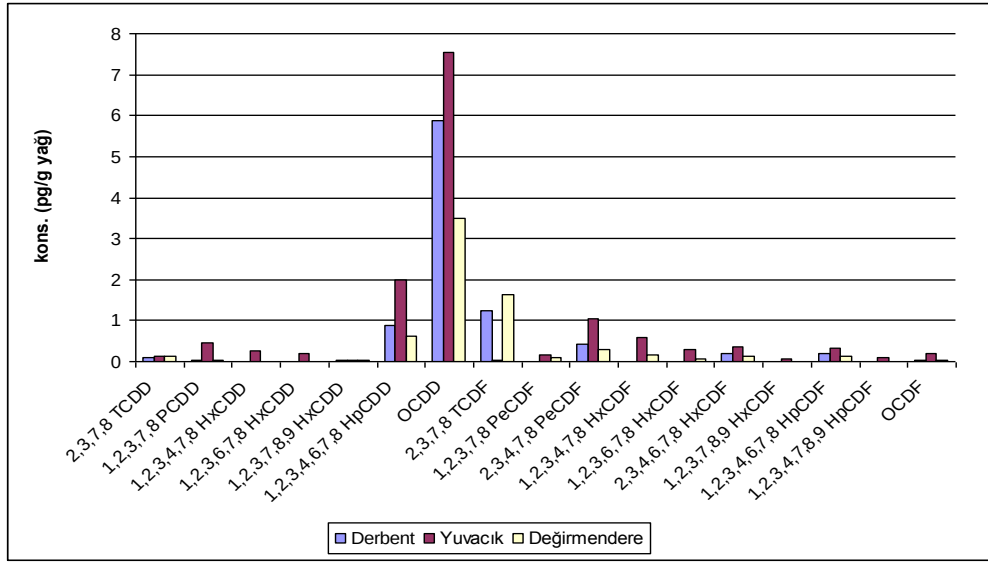
Yerel gıda ürünlerinde yapılan PCDD/F analizlerinin yetiştirildikleri ya da üretildikleri bölgeler bakımından bir karşılaştırılması Şekil 5.59’da verilmiştir. Buna göre Kocaeli genelinde başta Dilovası olmak üzere, kentin güneyinden doğusuna doğru çizilen bir hat boyunca dizilen Değirmendere, Derbent, Yuvacık, Maşukiye, Uzunçiftlik bölümünün PCDD/F’ler açısından belirli oranda kirli olduğu söylenebilir. Ek olarak kent merkezinin kuzeyinde kalan Orhaniye’de de yüksek değerlere rastlanmıştır. İldeki olası PCDD/F kaynakları ise metal sanayi, petrokimya sanayi ve rafineri ile atık yakma tesisi olarak düşünülmüştür. Gerçekten de coğrafi

olarak bir çanak görünümünde olan Dilovası'ndaki yüksek PCDD/F düzeylerinin burada bulunan büyük ölçekli metal işleme tesislerinden kaynaklanması olasıdır. Yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilen metal proseslerinde ortamdaki klor varlığının PCDD/F'lerin oluşumuna yol açabildiği bilinmektedir. Kentin güney ve güney doğu kesimlerinde gözlenen yüksek PCDD/F değerlerinin ise, Körfez'in kuzeyindeki petrokimya ve rafineri tesislerinden kaynaklandığı sanılmaktadır. Şekil 5.59'da görüldüğü üzere, Kocaeli ilindeki rüzgar gülü temel olarak üç yöne sahiptir: kuzey, kuzeybatı ve güneydoğu. Petrokimya ve rafineri işlemlerinden kaynaklanan PCDD/F emisyonlarının baskın kuzey ve kuzeybatı rüzgarlarıyla kentin güneyine ve güneydoğusuna taşınması ve burada doğu-batı eksenin de uzanan Samanlı Dağları'nın eteklerinde toprağa birikim yapması ve buradan besin zinciri yoluyla gıda ürünlerine ulaşması olası gözükmemektedir. Bu bölgelerden elde edilen (Değirmendere, Yuvacık ve Derbent) et örneklerinin konjener dağılımları Şekil 5.60'da verilmiştir. Burada et örneklerinde belirlenen konjener dağılımlarının benzerliği, bu bölgelere ilişkin kirletici kaynağın ya da kaynakların benzer olabileceği sanısını güçlendirmektedir. Ek olarak bu örneklerde OCDD'nin baskın olması, uzun süreli bir birikimin varlığına işaret etmektedir. Orhaniye'de elde edilen yüksek değerler de bölgenin atık yakma tesisine yakınlığı dolayısıyla baskın güneydoğu rüzgarlarının yakma tesisi emisyonları buraya sürükleyebileceğini akla getirmektedir. Benzer şekilde atık yakma tesisinin güneyinde ve güneydoğusunda yer alan ve tesis emisyonlarının baskın kuzey ve kuzeybatı rüzgarları yoluyla taşınabileceği düşünülen Alikahya, Bayraktar ve Maşukiye'de de yumurta ve süt örneklerinde görece yüksek PCDD/F konsantrasyonları bulunmuştur. Bu bakımdan kaynak tahminleri, metal sanayi, petrokimya ve rafineri ve atık yakma tesisi üzerinde yoğunlaşmıştır. Bunlara ek olarak bölgede henüz tanımlanmamış PCDD/F kaynaklarının varlığı da düşünülebilir. Örneğin Bakoğlu et al. (2005) ve Karademir et al. (2007)'de yoğun bir trafiğin söz konusu olduğu bir ana yolun yakınında alınan hava, süt ve çimen örneklerinde yüksek PCDD/F konsantrasyonları bulunmuştur. Çalışmada da D-100 ve TEM karayollarına yakın olan Alikahya ve Uzunçiftlik'te görece yüksek PCDD/F değerleri elde edilmiştir. Ancak tüm bu kaynakların PCDD/F emisyonu kütesel debileri ve toplam PCDD/F kirliliğine katkıları kaynakta, emisyon ve deşarj noktalarında yapılacak ölçümlerle açığa çıkarılabilir. Özellikle ülkemizde PCDD/F kaynaklarına ilişkin sağlıklı ve ayrıntılı bir emisyon envanterinin günümüze

kadar çıkarılamamış olması göz önüne alındığında, bölgede yaşayanlar için PCDD/F riskinin varlığı da düşünülerek bu tür kaynak belirleme çalışmalarının hızlı bir şekilde yapılmasının gerekliliği de ortaya çıkmaktadır.

Şekil 5.59: Gıda örneklerinin PCDD/F konsantrasyonlarının karşılaştırılması





Şekil 5.60: Derbent, Yuvacık ve Değirmendere'den alınan et örneklerindeki konjener dağılımı.

6. SONUÇ

Bu çalışmada Kocaeli’nde yerel olarak yetiştirilen gıda ürünleri ile bölgeye dışarıdan getirilip pazar ve marketlerde satılan ticari ürünlerde PCDD/F analizleri yapılmış ve bu gıdaların tüketiminden kaynaklanan maruziyet dozları hesaplanarak, bölgede yaşayan halk için kanser ve kanser dışı sağlık riskleri değerlendirilmiştir. Bu amaçla yapılan çalışma kapsamında öncelikle yerel ve ticari ürünlerde PCDD/F konsantrasyonlarının belirlenebilmesi için GC-MS/NCI sisteminde analiz metodu geliştirilmiş ve sistemin tanımlama limitleri belirlenmiştir. Özellikle hayvansal gıdalar başta olmak üzere gıda ürünlerinde PCDD/F konsantrasyonlarının bir kısmı Kocaeli Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Laboratuvarında bulunan GC-MS/NCI cihazında analiz edilmiştir. Daha düşük PCDD/F içeriğine sahip başta bitkisel gıdalar ile hayvansal gıdaların bir kısmı yurt dışında akredite olmuş bir laboratuvarında HRGC-HRMS sisteminde analiz ettirilmiştir.

Her bir gıda ürünü için belirlenen ortalama PCDD/F konsantrasyonları, yörede yaşayan alıcı gruplarına özgü tüketim miktarları ve maruziyet parametreleriyle ilişkilendirilerek maruz kalınan dozlar hesaplanmıştır. Bununla birlikte bölgede yaşayan alıcılar için solunum ve toprak yutma yoluyla PCDD/F alımının katkısı ve öneminin belirlenmesi amacıyla, literatürde bölge için daha önceden belirlenen ortam havası ve toprak örneklerindeki konsantrasyonlar kullanılarak bu maruziyet yolları için de maruziyet dozları belirlenmiştir. Yörede yaşayan alıcılar gıda tüketim alışkanlıkları ve yerleşim yerlerinin özelliklerine bağlı olarak, kentli, yarı kentli ve köylü alıcılar olarak gruplandırılmıştır. Her bir ana alıcı grup için, yaş, davranış özellikleri ve gıda tüketim alışkanlıklarına bağlı olarak alt gruplar oluşturulmuştur. Bu bağlamda her bir alıcıya özgü maruziyet dozları ayrı ayrı belirlenmiştir. Maruz kalınan dozların daha gerçekçi olarak değerlendirilebilmesi, farklı maruziyet durumlarının ortaya koyabileceği etkilerin daha iyi anlaşılması ve alıcılarda meydana gelecek risklerin farklı açılardan değerlendirilebilmesi amacıyla tek bir değer

üzerinden hesaplama yerine “Monte-carlo Simulasyonu” yaklaşımı kullanılarak, maruz kalınan dozlar istatistiksel olarak ifade edilmiştir.

Maruz kalınan dozların bölgedeki alıcılar için oluşturdukları risklerin değerlendirilebilmesi amacıyla literatürdeki uluslararası disiplinler tarafından kabul edilen yaklaşımlar göz önünde bulundurulmuştur. Bu amaçla kanser dışı sağlık risklerinin değerlendirilmesi amacıyla kabul edilebilir günlük doz olarak da ifade edilen referans dozlar dikkate alınmıştır. Bu bağlamda maruz kalınan dozlar 2 pg TEQ/kg/gün TDI değeriyle karşılaştırılmıştır. Kanser risklerinin değerlendirilmesi için ise öncelikle maruz kalınan dozlar toksikolojik çalışmalarla belirlenmiş eğim faktörleriyle çarpılarak her bir alıcı grubu için kanser riskleri belirlenmiştir. Daha sonra elde edilen veriler EPA tarafından belirlenen 10^{-6} 'lık (milyonda bir) kabul edilebilir risk değerine göre değerlendirilmiştir.

Son olarak çalışmada elde edilen dozlara ilişkin verilerin hangi parametrelere duyarlı olduğu ve dolayısıyla mevcut riskin azaltılmasına yönelik olarak yapılacak çalışmalarda hangi parametrelerin önemli olduğunun daha iyi algılanabilmesi amacıyla duyarlılık analizi yapılmıştır. Bununla birlikte bölgedeki PCDD/F kaynaklarının genel olarak belirlenmesi amacıyla, gıdalardaki PCDD/F konjenerlerinin konsantrasyonlarına bağlı olarak bazı tahminler yapılmış ve ileride yapılabilecek olan PCDD/F envanter çalışmalarına katkıda bulunabileceği düşünülen genel bir görüş ortaya konmuştur.

Çalışmada elde edilen bulgulara bağlı olarak elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir:

- Çalışmada yerel hayvansal gıda ürünlerindeki (yumurta, süt, et ve tavuk eti) ortalama PCDD/F konsantrasyonları 0,41 pg-TEQ/g yağ ile 1,92 pg-TEQ/g yağ aralığında bulunmuştur, Ticari hayvansal gıda ürünlerinde ise ortalama PCDD/F konsantrasyonları 0,21 pg-TEQ/g yağ ile 1,24 pg-TEQ/g yağ aralığında bulunmuştur. Yerel gıda ürünlerinde en yüksek konsantrasyonlar yumurta örneklerinde elde edilirken, ticari örneklerde en yüksek konsantrasyonlar etlerde elde edilmiştir. Et örnekleri dışında ticari ürünlerdeki PCDD/F konsantrasyonları

yerel ürünlerden daha düşük seviyelerde bulunmuştur. Ticari et ürünlerindeki görece yüksek PCDD/F konsantrasyonlarının yemlerden kaynaklanabileceği düşünülmüştür.

- Başta Dilovası olmak üzere kentin özellikle güney bölgelerinden alınan (Değirmendere, Maşukiye, Orhaniye) hayvansal gıda örneklerindeki PCDD/F konsantrasyonlarının her durumda (alt limit değer, ortalama değer, üst limit değer olarak) Avrupa Birliği ve Türk Gıda Kodeksi (2008) tarafından belirlenen eylem ve maksimum limitleri aştığı görülmüştür. Bu bölgelerden elde edilen görece yüksek PCDD/F konsantrasyonları sanayi yoğunluğunun PCDD/F kirliliği üzerindeki etkisini ortaya koymuştur. Bununla birlikte atık yakma tesisi civarında alınan örneklerdeki görece daha düşük PCDD/F konsantrasyonları bu bileşiklerin rüzgarın da etkisiyle uzun menzilli birikimlere eğilimi olduğunu bir göstergesidir.
- Yerel ve ticari bitkisel gıda ürünlerindeki PCDD/F seviyeleri hayvansal gıda ürünlerine göre oldukça düşük bulunmuştur ve bir çok örneğin analizinde konjenerlerin çoğu ölçülebilir sınırının altında kalmıştır. Yerel bitkisel gıda ürünlerindeki ortalama PCDD/F konsantrasyonları 0.051 pg-TEQ/g yaş ağırlık ile 0.08 pg-TEQ/g yaş ağırlık aralığında, ticari ürünlerde ise 0.035 pg-TEQ/g yaş ağırlık ile 0.08 pg-TEQ/g yaş ağırlık aralığında bulunmuştur. Bitkisel gıda ürünleri içerisinde yapraklı sebzelerde genel olarak çoğu konjener belirlenmesine rağmen yerel ürünlerde en yüksek konsantrasyonlar yapraksız sebzelerde, ticari ürünlerde ise köklü sebzelerde elde edilmiştir. Ancak yapraklı sebzelerde belli bölgelerde görece yüksek değerler elde edilmiştir. Yapraklı sebzelerdeki PCDD/F seviyelerinin bölgesel bazda dağılımı hayvansal gıdalara benzer bulunmuştur.
- Bitkisel gıda örneklerinde özellikle yerel olarak üretilen yapraklı sebzelerde bölgesel olarak görece yüksek PCDD/F düzeyleri elde edilse de, tüm bitkisel gıda örneklerindeki PCDD/F seviyelerinin her durumda (alt limit değer, üst limit değer, ortalama değer olarak) ulusal ve uluslararası limit değerleri aşmadığı görülmektedir.
- Özellikle hayvansal gıda ürünleri başta olmak üzere gıda ürünlerinden elde edilen konjener profilleri literatürdeki genel yaklaşımları destekler niteliktedir.
- Çalışmada elde edilen PCDD/F konsantrasyonları Avrupa ve Amerika'da yapılan çeşitli çalışmalarda elde edilen seviyelere benzer bulunmuştur. Bununla birlikte

bazı bölgelerdeki özellikle yerel olarak üretilen hayvansal gıdalardaki PCDD/F seviyeleri çeşitli ülkelerde elde edilen verilerden yüksek bulunmuştur.

- Yerel ve ticari gıda ürünleri ile solunum ve toprak yutma sonucu bölgede yaşayan alıcıların maruz kaldıkları ortalama PCDD/F dozları yetişkinler için 1,48 pg-TEQ/kg/gün ile 2,325 pg-TEQ/kg/gün, 11-16 yaş arasındaki çocuklar için 1,815 pg-TEQ/kg/gün ile 2, 569 pg-TEQ/kg/gün, 6-11 yaş arasındaki çocuklar için 2,352 pg-TEQ/kg/gün ile 3,107 pg-TEQ/kg/gün, 1-6 yaş arasındaki çocuklar için 2,302 pg-TEQ/kg/gün ile 2,993 aralığında bulunmuştur. Bebekler için ise maruz kalınan dozlar diğer alıcılardan 7-8 kat yüksek bulunmuş olup ortalama 16,196 pg-TEQ/kg/gün ile 24,931 pg-TEQ/kg/gün aralığında belirlenmiştir. Bebeklerde vücut ağırlığına göre günlük süt tüketiminin fazla olması nedeniyle maruziyet daha fazla olmaktadır.
- Her bir alıcı grubu için belirlenen en kötü durum senaryolarında ise (%95'lik santil değerler) maruz kalınan dozlar bebekler hariç 2.810 pg-TEQ/kg/gün ile 6.485 pg-TEQ/kg/gün aralığında bulunmuştur. Bebeklerde ise bu değerler 35.636 pg-TEQ/kg/gün ile 63.552 pg-TEQ/kg/gün aralığında bulunmuştur. PCDD/F dozlarına ilişkin olarak en kötü durum senaryolarında elde edilen değerler bebekler dışındaki alıcılar için ortalama değerlerin yaklaşık iki katı olarak belirlenmiştir. Bu durum mevcut PCDD/F risklerinin boyutlarını açıkça ortaya koymaktadır. Bebeklerle birlikte diğer alıcı gruplarının çoğunda elde edilen maruziyet değerlerinin 2 pg-TEQ/kg/gün olarak kabul edilen tolere edilebilir günlük dozdan fazla olması bölgede yaşayan insanlar için PCDD/F kaynaklı bir sağlık riskinin olduğunu ortaya koymuştur. Bununla birlikte Dilovası gibi kirlenme açısından spesifik bölgelerde maruz kalınan dozların daha yüksek olacağı vurgulanmıştır.
- Çalışmada elde edilen toplam maruziyet değerleri çeşitli ülkelerde yapılan çalışmalarda elde edilen değerlere benzer veya daha yüksek bulunmuştur.
- Yaşam biçimleri ve tüketim alışkanlıklarına göre en yüksek maruziyet dozları köylü alıcılarda, en düşük dozlar ise yarı kentli alıcılarda elde edilmiştir. Bu durum alıcıların tüketim alışkanlıklarının yanı sıra, sosyo-ekonomik durumlarının bir yansıması olarak ortaya çıkmıştır.
- Alıcıların PCDD/F'lere maruz kalma sürecinde yaş ilerledikçe maruziyet değerleri azalmıştır. Bebek ve çocukların düşük vücut ağırlıklarına göre yetişkinlerden daha

fazla gıda tüketmeleri nedeniyle maruziyet oranları daha yüksek olmaktadır. Benzer bulgular çeşitli ülkelerde yapılan çalışmalarda da elde edilmiştir.

- Yörede yaşayan insanların PCDD/F'lere maruziyetinde etkili olan en önemli maruz kalma yolları bebeklerde anne sütü alımıyken, ilerleyen yaşlarda toplam maruziyete süt ve süt ürünlerinin katkısı azalmaktadır. Bitkisel gıda ürünlerinin katkısı ise yaş ilerledikçe artmaktadır. Tüketim miktarlarına bağlı olarak başta etlerden alım olmak üzere hayvansal gıdaların toplam doza katkısı en fazla kentli alıcılarda, en az köylü alıcılarda görülmektedir. Bu durum sosyo-ekonomik özelliklerin maruziyet oranlarına etkisini bir kez daha ortaya koymuştur. Bitkisel gıdalar içerisinde en fazla alım tahıllardan olmuştur. Yaş azaldıkça meyvelerden alımın katkısı küçük çocuklar ve bebekler dışında artmıştır. Tavuk eti ve yumurtanın katkısı is bebekler hariç %2.5 ile %7 arasında bulunmuştur. bununla birlikte solunum ve toprak yutulması yoluyla PCDD/F dozlarının alımı oldukça düşük olup, özellikle topraktan alımın katkısı %1'den küçük hesaplanmıştır. Dolayısıyla literatürdeki çalışmalara benzer şekillerde toplam maruziyetin %90'ından fazlası gıdalar yoluyla alınmıştır.
- Çalışmada elde edilen maruziyet yollarının toplam dozlara katkı oranları, literatürdeki benzer çalışmalarla karşılaştırıldığında hem bu çalışmada hem de diğer bir çok çalışmada farklı maruz kalma senaryolarının baskın olduğu görülmüştür. Bu durumun bölgeler ve ülkeler arası yaşam tarzı ve farklı tüketim alışkanlıklarından kaynaklandığı vurgulanmıştır. Bulunan toplam PCDD/F dozlarının yol açacağı kanserojenlik riski değerlendirmesinde ise tüm değerler, EPA tarafından belirlenen 10^{-6} 'lık (milyonda bir) kabul edilebilir riskin oldukça üzerinde bulunmuşlardır. Belirlenen ortalama kanser riskleri bebekler dışındaki diğer alıcılar için $230-487 \times 10^{-6}$ arasında iken, bebekler için bu değerler diğer alıcılara göre yaklaşık 10 kat daha fazla hesaplanmıştır ($2526-3889 \times 10^{-6}$). Dolayısıyla kanserojen riskler açısından en düşük risk grubu yetişkinler, en yüksek risk grubu bebeklerdir. Bununla birlikte tüm alıcı gruplar için belirlenen kanser riskleri oldukça yüksek olup, yetişkinlerde elde edilen minimum değerlerin bile kabul edilebilir limitin en az 50 kat üstünde olduğu görülmüştür. Sonuç olarak gerek WHO'nun "tolere edilebilir doz", gerekse EPA'nın "kabul edilebilir risk" tanımları çerçevesinde Kocaeli için hesaplanan toplam PCDD/F dozlarının

yüksek olduğu ve bunlara ilişkin önlemler alınması gerekliliği ortaya konulmuştur.

- Çalışmada yapılan duyarlılık analizinde özellikle yetişkin alıcılar başta olmak üzere Türk Halkı'nın günlük besin diyetinde önemli yer tutan ekmek tüketimi dolayısıyla un tüketiminin yüksekliği nedeniyle, bu gıda maddesinin tüketim miktarı ve yüksek TEF değerinden dolayı 2,3,7,8-TCDD konsantrasyonlarının tüm alıcı gruplar için toplam doz üzerinde önemli bir etkisi olduğu görülmüştür. Bebek ve küçük çocuklarda ise en önemli parametrelerin süt ve süt ürünlerinin tüketimi ile bu ürünlerdeki 1,2,3,7,8-PeCDD konsantrasyonları önemlidir. Diğer çocuklarda ise meyve, et ve köklü sebzelerin tüketim miktarlarıyla, bu gıda ürünlerindeki PCDD/F konsantrasyonları önemli bir etkiye sahiptir.
- Son olarak elde edilen PCDD/F kirliliği verileri, bölgeler ve meteorolojik faktörler ışığında değerlendirilerek kaynak tahmini yapılmaya çalışılmıştır. Bu değerlendirmede Dilovası ile kentin güney ve doğu-güneydoğu kesiminde gözlenen yüksek PCDD/F konsantrasyonları, büyük ölçekli metal sanayi, petrokimya ve rafineri işlemleri ve atık yakma tesisinin etkilerine bağlanmıştır. Ancak kaynaklar konusunda tanımlanamayan kaynakların da var olabileceği ve bu nedenle ayrıntılı bir PCDD/F emisyon envanteri çalışması yapılmaksızın bölgedeki kaynakların varlığı, toplam PCDD/F kirliliğine katkı düzeyleri vb. bilgilerin elde edilmesinin güç olduğu vurgulanmıştır.

Bu çalışmadan elde edilen sonuçlar ışığında ilerideki çalışmalar açısından aşağıdaki öneriler getirilmiştir:

- Yapılan çalışma sonucunda hayvansal gıdalarda daha yüksek PCDD/F konsantrasyonları elde edilmiştir. Bu çalışmada yöre halkının günlük beslenme diyeti göz önünde bulundurularak balık ve balık ürünlerinde PCDD/F konsantrasyonları belirlenmemiş ve dolayısıyla maruziyete katkısı hesaplanmamıştır. Ancak gerek PCDD/F'lerin son birikim ortamlarının sedimentler olması, gerekse balıklardaki biyoakümülyasyon oranının fazla olması nedeniyle İzmit Körfezi'nden alınacak yerel ve bölgeye dışarıdan getirilen ticari balık örneklerinde de PCDD/F düzeylerinin belirlenmesi ve bölgede balık tüketiminin az olmasına karşın, balıklardan PCDD/F alımının toplam maruziyete

katkısının belirlenmesi toplam dozların tam olarak ifade edilebilmesi için faydalı olacaktır.

- Çalışmada özellikle yerel olarak üretilen hayvansal gıdalarda belli bölgelerde (Dilovası, Maşukiye, Değirmendere vb.) PCDD/F düzeylerinin yüksek bulunmuştur. Bu nedenle gerek PCDD/F benzeri bileşiklerin ve gerekse ağır metal vb. diğer sanayi kaynaklı kirleticilerin gıdalar ve çevresel ortamlardaki seviyelerinin daha ayrıntılı olarak incelenmesi, bunlara ilişkin olarak risk değerlendirme çalışmalarının yapılarak kirliliğin azaltılmasına yönelik önlemler alınmalıdır.
- Çalışmada özellikle ticari et ürünlerinden elde edilen görece yüksek değerler, kirlenmiş bölge etkilerinden uzak çiftliklerdeki ineklerden alınan örneklerdeki PCDD/F kirliliğinin daha çok yemlerden kaynaklı olduğunu düşündürmektedir. Bu nedenle hayvan yemlerinin de PCDD/F ve benzeri bileşikler açısından kontrol altında tutulması ve bu yönelik olarak idari önlemlerin alınması gerekmektedir.
- Hayvansal gıda ürünlerinde elde edilen PCDD/F verilerinin çoğu örnekte limit değerleri aştığı görülmüştür. Bu nedenle ülkemiz için henüz çok yeni belirlenen ve TGK (2008) tarafından yayınlanan gıdalardaki maksimum bulaşanlar içerisinde yer alan PCDD/F limitlerine ilişkin olarak gerekli gıda güvenlik önlemleri acilen alınmalı ve süratle uygun denetim mekanizmalarının oluşturulması gerekmektedir.
- Çalışmada bölgede yaşayan alıcıların maruz kaldıkları toplam PCDD/F dozlarının gerek kanserojen riskler açısından ve gerekse maruz kalınan dozların kanser dışı etkileri açısından yüksek olduğu ve risklerin azaltılması için çeşitli önlemler alınması gerekliliği ortaya çıkmıştır. Bu amaçla bölgede PCDD/F'ler için sağlıklı bir envanter çalışması yapıp, mevcut kaynakları ve katkı paylarının belirlenmesi, bu bileşiklerin atmosfere salınmadan önce kaynakta azaltılmasına yönelik olarak önlemler alınarak kirliliğin kaynaktan azaltılmasına yönelik çalışmaların hızla başlatılması gerekmektedir. Bu nedenle PCDD/F emisyonlarına yönelik olarak, ülkeye özgü gerçekçi limit değerler belirlenerek, idari yaptırımlar acilen uygulanmalıdır. Bununla beraber ilerleyen zaman içerisinde bu bileşiklerin salınımları ve geçmiş kaynaklı birikimlerinin belli periyotlarla takip edilmesi, dolayısıyla önleme çalışmalarının yeterliliğinin değerlendirilmesi ve gerekiyorsa sanayi kuruluşlarında eskiyen teknolojilerin yenilenmesi gerekmektedir.

- Çalışmada elde edilen bulgulara gıda ürünlerinin toplam maruziyete katkıları daha çok gıda tüketim alışkanlıklarını yansıtmıştır. Bu nedenle hayvansal gıdalardaki PCDD/F konsantrasyonlarının fazla olmasına karşın, bebekler ve küçük çocuklar dışındaki alıcılarda toplam maruziyet dozlarının alımında en fazla katkıyı bitkisel gıdalar sağlamıştır. Ancak bitkisel gıdalarda çoğu PCDD/F konjenerinin belirlenemediği veya çok az olduğu düşünülürse, toplam maruziyette gıda tüketim miktarına ve maruziyet parametrelerine bağlı olarak bitkisel gıdaların katkısı genel olarak sabit olacaktır. Bu nedenle ileride yapılacak maruziyet çalışmalarında daha çok hayvansal gıdalar üzerinde yoğunlaşılması faydalı olacaktır.
- Çalışmada yapılan risk değerlendirmesi kapsamında sadece PCDD/F bileşikleri göz önünde bulundurulmuştur. Bununla birlikte literatürde yapılan çalışmalar dioksin benzeri PCB'lerin (db-PCB) dioksin toksisitesinin yaklaşık yarısını oluşturduğu ve toplam maruziyette büyük rol oynadığını göstermiştir. Diğer yandan özellikle son yıllarda yapılan çalışmalarda Polibromlu dibenzo dioksinler (PBDD) ve Polibromlu difenil eterlerin (PBDE) de dioksin benzeri toksisiteye sahip olduğu ve toplam dioksin benzeri maruziyetinin hesaplanmasında göz önünde bulundurulması gerektiği vurgulanmıştır. Dolayısıyla bölgede bu bileşiklere yönelik olarak da kapsamlı çalışmaların yapılması ve bölgedeki kalıcı organik bileşiklerden kaynaklanan risklerinin daha gerçekçi olarak belirlenmesi gerekmektedir.
- Bebeklerde toplam PCDD/F dozlarının %90'ından fazlası anne sütüyle alınmaktadır. Bu çalışmada anne sütündeki konsantrasyonlar, annenin maruz kaldığı dozlar temelinde, anne sütüne taşınım yaklaşımları kullanılarak hesaplama yöntemiyle tahmin edilmiştir. Dolayısıyla bebeklerin maruz kaldığı PCDD/F dozlarının daha gerçekçi olarak ifade edilebilmesi için anne sütünden alınan örneklerde de PCDD/F analizleri yapılmalı ve bebekler için bu maruz kalma yolu ayrı olarak değerlendirilmelidir.
- Çalışmada elde edilen bulgulara, maruz kalınan toplam dozların alımının %90'ından fazlasının gıda ürünlerinin tüketimiyle olduğu görülmüştür. Bu nedenle PCDD/F risklerinin azaltılması amacıyla bebekler dışındaki alıcılar için beslenme alışkanlıklarının değiştirilmesi önerilebilir. Bu bağlamda her ne kadar bitkisel gıdaların toplam alımda katkısı yüksek olsa da, özellikle yüksek yağ

içeriklerinden dolayı daha çok PCDD/F içeren hayvansal ürünlerin ve günlük diette tüketilen ekmek miktarının azaltılması önerilebilir.

- Çevresel ortamlarda kirleticilerin konsantrasyonlarının çeşitli maruziyet parametreleriyle ilişkilendirilerek yapılan maruziyet ve risk değerlendirme çalışmaları genellikle belli kabullere dayalı olarak gerçekleşmekte ve bu nedenle risklerin ifade edilmesinde olası veriler ortaya koymaktadır. Dolayısıyla spesifik bir kirleticinin neden olduğu mevcut sağlık etkileri net olarak ifade edilememektedir. Bu nedenle özellikle insanların maruz kaldığı PCDD/F dozlarının boyutlarının net olarak belirlenebilmesi için bu bileşiklere ilişkin olarak insanlardan alınan doku, kan vb. örneklerde PCDD/F analizleri yapılarak bu bileşiklerin insan vücudundaki düzeyleri ve etkileri de belirlenmelidir. Ancak gerek örneklerin toplanması, gerekse oluşan spesifik etkilerin yorumlanması açısından disiplinler arası geniş çaplı çalışmaların yapılması şarttır. Kanser risklerine ilişkin verilerin daha tutarlı olarak değerlendirilebilmesi için ise bölgesel kanser vakaları, kanser ölümleri ve nedenlerine ilişkin istatistiksel çalışmaların yapılması yararlı olacaktır.

Sonuç olarak çalışmada elde edilen bulgulara göre, Kocaeli’nde yaşayan insanlar için PCDD/F’lerden kaynaklanan bir sağlık riskinin olduğu ortaya çıkmıştır. Mevcut PCDD/F dozlarının alımında en etkili maruziyet yolu gıda maddelerinin tüketilmesidir. Bu nedenle Kocaeli için başta PCDD/F’ler olmak üzere dioksin benzeri bileşiklerin oluşturduğu, oluşturacağı risklerin azaltılması için daha geniş çaplı çalışmalar yapılmalı ve bölgeye yönelik PCDD/F envanteri, kaynakları çıkarılmalı ve riskin azaltılması için gerekli önlem ve düzenlemeler bir risk yönetim planı çerçevesinde hızla başlatılmalıdır.

KAYNAKLAR

Abalos, M., Parera, J., Rivera, J., Abad, E., “PCDD/F and DL-PCB Levels in Meat From Broilers and Rabbits Fed With Fish-Oil Enriched Feeds”, *Chemosphere*, 78, 175–184, (2010).

Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), “Toxicological Profile for chlorodibenzofurans”, *Department of Health and Human Services*, U.S. Atlanta, (1994).

Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), “Toxicological Profile for Chlorinated Dibenzo-p-Dioxins (CDDs)”, *Department of Health and Human Services*, U.S. Atlanta, (1998).

Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), “Toxicological Profile for Polychlorinated Biphenyls (PCBs)”, *ATSDR, Atlanta G.A.*, (2000).

Agency For Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), “Dioxins: Tox FaQs”, *Chemical Agent Brieling Sheet*, 1-8,(2006).

Agriculture, England “The Feed (Specified Undesirable Substances) (England) Regulations 2006”, *Statutory Instruments*,1-9, England, (2006).

Alcock, R., Sweetman, A., Anderson, D. R., Fisher, R., Jennings, R., Jones, K.C., “Using PCDD/F Congener Patterns to Determine The Source of Elevated TEQ Concentrations in Cows Milk: A Case Study”, *Chemosphere*, 46, 383–391, (2002).

Aylward, L. L., Brunet, R. C., Carrier, G., Hays, S. M., Cushing, C. A., Needham, L. L., Patterson, D. G., Jr., Gerthoux, P. M., Brambilla, P., and Mocarelli, P. A., “Concentration-Dependent TCDD Elimination Kinetics in Humans: Toxicokinetic Modeling For Moderately to Highly Exposed Adults From Seveso, Italy, And Vienna, Austria, and Impact on Dose Estimates For The NIOSH Cohort”, *J. Expos.Anal. Environ. Epidemiol*, 15, 51–65, (2005)

Anonim, “Kocaeli’nin Özellikleri ve Önemli Yerleri Nelerdir”, www.uzmanportal.com/kocaelinin-izmitin-ozellikleri-ve-onemli-yerleri-nelerdir.html, (**Ziyaret Tarihi: 25 Ocak 2010**).

Asante-Duah, D. K., “ Hazardous Waste Risk Assessment”, *Lewis Publishers, USA*, (1993).

Bakoglu, M, Karademir, A, Durmusoglu, E., “ Evaluation of PCDD/F levels in ambient air and soils and estimation of deposition rates in Kocaeli, Turkey”, *Chemosphere*, 59, 1373-1385. (2005).

Baldassarri, L.T., Alivernini, S., Carasi, S., Casella, M., Fuselli, S., Lacovella, N., Iamiceli, A. L., Rocca, C. L., Scarcella, C., Battistelli, C. L., “PCB, PCDD and PCDF Contamination of Food of Animal Origin as The Effect of Soil Pollution and The Cause of Human Exposure in Brescia”, **Chemosphere**, 76, 278–285, (2009).

Becher, G., Eriksen, G. S., Lund-Larsen, K., Utne Skaare, J., Schlabach, M., Alexander, J., “ Dietary Exposure and Human Body Burden of Dioxins and Dioxin-Like PCBs in Norway”, **Organohalogen Compounds**, 38, 79-82, (1998).

Bergkvist, C., Öberg, M., Appelgren, M., Becker, Wulf., Aune, Marie., Ankarberg H. E., Berglund, M., Hakansson H., “Exposure to Dioxin-Like Pollutants via Different Food Commodities in Swedish Children and Young Adults”, **Food and Chemical Toxicology**, 46, 3360–3367, (2008).

Birmingham B., “Analysis of PCDD and PCDF patterns in soil samples: Use in the estimation of the risk of exposure”, **Chemosphere**, 20(7-9), 807-814, (1990).

Bocio, A., Domingo, J.L. “ Daily Intake of PCDD/PCDFs in Foodstuffs Consumed in Tarragona, Spain: A Review of Recent Studies (2001-2003) on Human PCDD/PCDF Exposure Through the Diet”, **Environmental Research**, 1-9, (2005).

Bocio, A., Domingo, J.L., Falco´ , G., Llobet, J.M., “Daily intake of PCDD/PCDFs and PCBs by consumption of edible marine species in Catalonia, Spain”, **Environ. Int.** 33, 170–175, (2007).

Brunner, S., (2009), “The Dioxin Poisoning Of Victor Yushchenko: Need For Methods In Routine Analysis Of Metabolites Of The Poison TCDD”, <http://www.medicalnewstoday.com/articles/159819.php>, (**Ziyaret tarihi: 10 Temmuz 2010**)

California Environmental Protection Agency (Cal EPA), Office of Health Hazard Assessment, “A Guide to Health Risk Assessment”, **Cal EPA**, (2001).

Cangialosi, F., Intini, G., Liberti, L., Notarnicola M., Stellacci P., “Health Risk Assessment of Air Emissions From a Municipal Solid Waste Incineration Plant: A Case Study”, **Waste Management**, 28, 885–895, (2008).

Carpenter, R. A., “Risk Assessment”, **Impact Assessment**, 13, 153-186, (1995).

Charnley G., Doull, J., “Human Exposure to Dioxins From Food, 1999–2002”, **Food and Chemical Toxicology**, 43, 671–679, (2005).

Chernetsova, E. S., Revelsky, A. I., Mikhasenko, I. A., and Sobolevsky, T. G., “Determination Of Polychlorinated Dibenzo-p-Dioxins, Dibenzofurans, and Biphenyls by Gas Chromatography/Mass Spectrometry in The Negative Chemical Ionization Mode With Different Reagent Gases”, **Mass Spectrometry Reviews**, 21, 373– 387, (2002).

Chovancova, J., Kocan, A., Jursa S., “PCDDs, PCDFs and Dioxin-Like PCBs in Food Of Animal Origin (Slovakia)”, **Chemosphere**, 61, 1305-1311, (2005).

Cleverly, D., Monetti, M., Phillips, L., Cramer, P., Hert, M., McCarthy, S., O'Rourke, K., Stanley, L., Winters, D., “A Time-trends Study of the Occurrences and Levels of CDDs/CDFs and Dioxin-like PCBs in Sediment Cores from 11 Geographically Distributed Lakes in the United States”, **Organohalogen Compounds**, 28, 77–82, (1996).

Committee on Toxicity and Chemicals in Food (COT), Consumer Products and the Environment, “Statement on The Tolerable Daily Intake for Dioxins and Dioxin-Like Polychlorinated Biphenyls”, **COT, United Kingdom, COT/2001/07**, (2001).

Committee On Toxicity of Chemicals In Food (COT), Consumer Products And The Environment, “2005 WHO Toxic Equivalency Factors For Dioxins And Dioxinlike Compounds”, **COT, England**, (2006).

Costera, A., Feidt, C., Marchand, P., Bizec, B., Rychen, G., “PCDD/F and PCB Transfer to Milk in Goats Exposed to a Long-Term Intake of Contaminated Hay”, **Chemosphere**, 64, 650–657, (2006).

Darnerud, D.O., Atuma, S., Aune, M., Bjerselius, R., Glynn, A., Petersson, K., Becker, W., “Based on Swedish Market Basket Data”, **Food and Chemical Toxicology**, 44, 1597-1606, (2006).

De Mul, A., Bakker, M. I., Zeilmaker, M. J., Traag, W. A., Van Leeuwen, S. P.J., Hoogenboom, R. L.A.P., Boon P. E., Van Klaveren, J. D., “Dietary exposure to dioxins and dioxin-like PCBs in The Netherlands anno 2004”, **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, 51, 278–287, (2008).

DIONEX, “Extraction of Polychlorinated Dibenzo-*p*-dioxins and Polychlorinated Dibenzofurans from Environmental Samples Using Accelerated Solvent Extraction (ASE®)”, **DIONEX, Application note 373**, (1999).

Domingo, J.L.; Schuhmacher, M.; Granero, S.; Llober, J.M., “PCDDs and PCDFs in food samples from Catalonia, Spain: An assessment of dietary intake”, **Chemosphere**, 38(15), 3517-3528, (1999).

Douben, P. E. T., Alcock, R. E. And Jones, K. C., “Congener Specific Transfer of PCDD/Fs from Air to Cow's Milk: An Evaluation of Current Modelling Approaches”, **Environmental Pollution**, 95-3, 333-344, (1997).

Durand, B., Dufour, B., Vindel, E., Fraisse, D., “A Survey of PCDD and PCDF in French Long-life Half-Skimmed Drinking Milk”, **Chemosphere**, 41, 865 - 869, (2000).

European Commission (EC) DG Environment and UK Department of the Environment Transport and the Regions (DETR), “Compilation of EU Dioxin Exposure and Health Data”, **EC DETR**, (1999).

European Commission (EC) Health&Consumer Protection Directorate-General, “Opinion of the SCF on the Risk Assessment of Dioxins and Dioxin-like PCBs in Food”, **EC Scientific Committee on Food (SCF), SCF/CS/CNTM/DIOXIN/8 Final**, Belgium, (2000a).

European Commission (EC) Health&Consumer Protection Directorate General, “Assesment of dietary intake of dioxins and related PCBs by the population of EU Member States”, **EC, Reports on tasks for scientific cooperation, Report of experts participating task 3.2.5**, Belgium, (2000b).

European Commission (EC) Health and Consumer Protection Directorate General, “Opinion of The Scientific Committee on Food on The Risk Assessment of Dioxins and Dioxin-Like Food”. **EC Scientific Committee on Food (SCF), CS/CNTM/DIOXIN/20 Final**, Brussels, (2001).

European Community (EC), “Amending Commission Regulation (EC) No 466/2001 Setting Maximum Levels for Certain Contaminants in Foodstuffs”, Official Journal of EC, **Council Regulation (EC) No 2375/2001**, November, (2001).

European Community (EC), “Commission Recommendation Of 4 March 2002 on The Reduction of The Presence of Dioxins, Furans And PCBs in Feedingstuffs and Foodstuffs”, **2002/201/EC**, (2002).

Eisler R., “Handbook of Chemical Risk Assessment, Health, Hazards to Humans, Plants and Animals”, Vol:2, **Lewis Publishers**, Chapter:18, (2000).

Eljarrat, E., Caixach, J., Rivera, J., “Determination of PCDDs and PCDFs in Different Animal Feed Ingredients”, **Chemosphere**, 46, 1403–1407, (2002).

Environmental Agency and the Ministry of Health and Welfare of Japan, “ Report on Tolerable Daily Intake (TDI) of Dioxins and Related Compounds (Japan)”, (1999).

Eppe, G., Focant, J.F., Pirard, C., De Pauw, E., “PTV-LV-GC/MS/MS as Screening and Complementary Method Tto HRMS for the Monitoring of Dioxin Levels in Food and Feed” , **Talanta**, 63, 1135–1146, (2004).

Fernandes A., White S., D’Silva K., Rose M., “Simultaneous determination of PCDDs, PCDFs, PCBs and PBDEs in food”, **Talanta** ,63, 1147–1155, (2004).

Fernandez, M.A., Gomara, B., Bordajandi, L.R., Herrero, L., Abad, E., Abalos, M., Rivera, J., Gonzalez, M.J., “Dietary intakes of polychlorinated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans and dioxin-like polychlorinated biphenyls in Spain”, **Food Addit. Contam.** 21, 983–991, (2004).

Fiedler H., “Dioxins and Furans (PCDD/PCDF)” The Handbook of Environmental Chemistry, Persistent Organic Pollutants, 3, 126-195, (2003).

Fisher, T. S., "Polychlorinated Di-benzo-dioxins and Di-benzo-furans in Los Angeles Urban Runoff", A thesis submitted in partial satisfaction of the requirements for the degree Master of Science in Civil Engineering, **University Of California**, Los Angeles. (1999).

Focant, J.-F., Eppe, G., Pirard, C., Massart, A.C., Andre, J.E., De Pauw, E., "Levels and Congener Distributions of PCDD/Fs and cPCBs in Belgian Foodstuffs, Assessment of Dietary Intake", **Chemosphere**, 48, 167–179, (2002).

Focant, J., F., Pirard, C., Massart, A., C., De Pauw, E., "Survey of Commercial Pasteurised Cows' Milk in Wallonia (Belgium) for the Occurrence of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins, Dibenzofurans and Coplanar Polychlorinated Biphenyls", **Chemosphere**, 52, 725 – 733, (2003).

Food Standard Agency (FSA), " Dioxins and Dioxin-Like PCBs in the UK Diet: 2001 Total Diet Study Samples", **Food Survey Information Sheets**, 38/03, July, (2003).

Fries, G.F., "A Review of the Significance of Animal Food Products as Potential Pathways of Human Exposures to Dioxins", **Journal of Animal Science**, 73, 1639-1650, (1995).

Fries, G. F. And Paustenbach, D.J., "Evaluation of Potential Transmission of 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p-Dioxin Contaminated Incinerator Emissions to Humans via Foods", **Journal of Toxicology and Environmental Health**, 29,1-43, (1990).

Gies, A., Neumeier, G., Rappolder, M., Konietzka, R., "Risk Assessment of Dioxins and Dioxin-like PCBs in Food–Comments by the German Federal Environmental Agency", **Chemosphere**, 67, S344–S349, (2007).

Gephart, L. A., Tell, J. G., Triemer L. R., "Exposure Factors Manual", **Journal of Soil Contamination**, 3(1), 1-71(1994).

Greene, J. F., Hays, S., and Paustenbach, D., "Basis For a Proposed Reference Dose (Rfd) for Dioxin of 1–10 Pg/Kg-Day: A Weight of Evidence Evaluation of The Human and Animal Studies", **J. Toxicol. Environ. Health**, B 6, 115–159, (2003).

Hamm, S., Grümping, R., Schwietering, J., "Levels of Polychlorinated Dibenzo(p)dioxins, Dibenzofurans and Dioxin-like PCBs in Milk, Milk Products and Eggs from West European Countries", **Organohalogen Compounds**, 67, 1406-1408, (2005).

Hattemer-Frey, H. And Travis, C. C., "An Overview of Food Chain Impacts from Municipal Waste Combustion In Municipal Waste Incineration Risk Assessment", **Plenum Press, New York**, (1991).

Hays, S., Aylward, L. L., Finley, B., and Paustenbach, D., "Implementing a Cancer Risk Assessment for Dioxin Using a Margin of Exposure Approach and an Internal Measure of Dose", **Organohalogen Compounds**, 53, 225–228, (2001).

Her Majesty's Inspectorate of Pollution (HMIP), "Risk Assessment of Dioxin Releases from Municipal Waste Incineration Processes", **HMIP Environmental Resources Management, HMIP/CPR2/41/1/81**, London, (1996).

Hirako, M., "Comparison of The Levels of Dioxins and Dioxin-Like Compounds in Blood and Milk in Grazing Beef Cows", **Grassland Science**, 54, 98–106, (2008).

Hori, T., Tobiishi, K., Lida, T., Tsutsumu, T., Sasaki, K., Toyoda, M., "Effects of Cooking on Concentrations of Polychlorinated Dibenzo-p-Dioxins and Related Compounds in Fish and Meat", **J. Agric. Food Chem.**, 53, 8820-8828, (2005).

Hsu, M., Hsu, K., Wang, S., Chou, U., Chen, S., Huang, N., Liao, C., Yu, T., Ling Y., "A Total Diet Study to Estimate PCDD/Fs and Dioxin-Like PCBs Intake From Food in Taiwan", **Chemosphere**, 67, S65–S70, (2007).

Jiang, Q.T., Lee, T.K.M., Chen, K., Wong, H.L., Zheng, J.S., Giesy, J.P., Lo, K.K.W., Yamashita, N., Lam, P.K.S., "Human Health Risk Assessment of Organochlorines Associated With Fish Consumption in a Coastal City in China", **Environmental Pollution**, 136, 155-165, (2005).

Jou, J.J., Chung, J.C., Weng, Y.M., Liaw, S.L., Wang, M.K., "Identification of Dioxin and Dioxin-Like Polychlorobiphenyls in Plant Tissues and Contaminated Soils", **Journal of Hazardous Materials**, 149, 174-179, (2007).

Karademir A., "Tehlikeli atık yakma tesisi dioksin emisyonlarının doğadaki dağılımlarının modellenmesi ve risk değerlendirmesi", Doktora tezi, **Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Kocaeli, 1-393, (2002).

Katsoyiannis A., Gioia R., Sweetman A. J., Jones K. C., "Continuous Monitoring of PCDD/Fs in the UK Atmosphere: 1991–2008", **Environ. Sci. Technol.**, Article in press, (2010).

Kiviranta, H., Hallikainen, A., Ovaskainen, M. L., Kumpulainen, J., Vartiainen, T., "Dietary Intakes of Polychlorinated Dibenzo-p-Dioxins and Polychlorinated Biphenyls in Finland", **Food Additives and Contaminants**, 18 (11), 945-953, (2001).

Kiviranta, H., Ovaskainen, M-L., Vartiainen, T., "Market Basket Study on Dietary Intake of PCDD/Fs, PCBs And PBDEs in Finland", **Environment International**, 30, 923-932, (2004).

Kulkarni P. S., Crespo J.G., Afonso C.A.M., "Dioxins Sources And Current Remediation Technologies — A Review", **Environment International**, 34, 139–153, (2008).

Lagrega, M. D., Buckingham, P. L., Evans, Jeffrey C. and The Environmental Resources Group, "Hazardous Waste Management", **McGraw-Hill International Editions, Civil Engineering Series, ISBN: 0-07-113454-9**, (1994).

Leeuwen F.X. R., Feeley M., Schrenk D., Larsen J.C., Farland W., Younes M., “Dioxins: WHO's Tolerable Daily Intake (TDI) Revisited”, **Chemosphere**, 40, 1095-1101, (2000).

Lessmann, K., “Probabilistic Exposure Assessment, Parameter Uncertainties and their Effects on Model Output”, Diploma Thesis, **University of Osnabrueck Department of Mathematics/Computer Science**, 13-102, (2002).

Levin, A., Brocco, D., Di Palo, V And Possanzini, M., “Comparative Analysis of Health Risk Assessments for Municipal Waste Combustors”, **Journal of Air Waste Management Association**, 41, 20-31, (1991).

Llobet, J.M., Domingo, J.L., Bocio, A., Casas, A., Teixido, A., Muller, L., “Human Exposure to Dioxins Through The Diet in Catalonia, Spain: Carcinogenic and Non-Carcinogenic Risks”, **Chemosphere**, 50, 1193–1200, (2003a).

Llobet, J.M., Bocio, A., Domingo, J.L., Teixido, A., Casas, C., Muller, L., “Levels of Polychlorinated Biphenyls in Foods From Catalonia, Spain: Estimated Dietary Intake”, **J. Food Protect**, 66, 479–484, (2003b).

Lohmann R., Jones K. C., “Dioxins and furans in air and deposition: A review of levels, behaviour and processes”, **The Science of the Total Environment**, 219, 53-81, (1998).

Lonati, G., Cenuschi, S., Guigliano, M., Grosso, M., “ Health Risk Analysis of PCDD/F Emissions from MSW Incineration: Comparison of Probabilistic and Deterministic Approaches”, **Chemosphere**, 67, S334-S343, (2007).

Lorber, M.N., Winters, D.L., Griggs, J., Cook, R., Baker, S., Ferrario, J., Byrne, C., Dupuy, A., Schaum, J., “A National Survey of Dioxin-like Compounds in the United States Milk Supply”, **Organohalogen Compounds**, 38, 125 – 129, (1998).

Loutfy, N., Fuerhacker, M., Tundo, P., Racanelli, S., Ahmed, M. T., “Monitoring of Polychlorinated Dibenzo-p-Dioxins And Dibenzofurans, Dioxin-Like PCBs and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Food and Feed Samples From Ismailia City, Egypt”, **Chemosphere**, 66, 1962–1970, (2007).

Malisch, R., “Increase of the PCDD/F Contamination of Milk, Butter and Meat Samples by Use of Contaminated Citrus Pulp”, **Chemosphere** , 40, 1041 – 1053, (2000).

Mari, M., Nadal, M., Schuhmacher M., Domingo J. L., “Exposure to heavy metals and PCDD/Fs by the population living in the vicinity of a hazardous waste landfill in Catalonia, Spain: Health risk assessment”, **Environment International**, 35, 1034-1039, (2009).

Marti-Cid, R., Bocio, A., Domingo, J. L., “Dietary exposure to PCDD/PCDFs by individuals living near a hazardous waste incinerator in Catalonia, Spain: Temporal trend”, **Chemosphere**, 70, 1588–1595, (2008).

Mayani, A., Barel, S., Soback, S. and Almagorl, M., “Dioxin Concentrations in Women with Endometriosis”, **Human Reproduction**, 12(2), 373–375, (1997).

Mayer, R., “PCDD/F Levels in Food and Canteen Meals From Southern Germany”, **Chemosphere**, 43, 857-860, (2001).

McLachlan, M. S., “Mass Balance of Polychlorinated Biphenyls and Other Organochlorine Compounds in a Lactating Cow”, **J. Agrlc. Food Chem.**, 41, 474-480, (1993).

Meneses, M, Schuhmacher, M, and Domingo, JL. “A Design of Two Simple Models to Predict PCDD/F Concentrations in Vegetation and Soils”, **Chemosphere**, 46, 1393-402, (2002).

Moon, H., Choi., H, “Human exposure to PCDDs, PCDFs and dioxin-like PCBs associated with seafood consumption in Korea from 2005 to 2007”, *Environment International*, 35, 279–284, (2009)

Nadal, M., Schuhmacher, M., Domingo, J. L., “Probabilistic human health risk of PCDD/F exposure: a socioeconomic assessment”, **J . Environ . Monit .** , 6 , 926 – 931, (2004).

Nakagowa, R., Hori, T., Tobiishi, K., Iida, T., Tomoaki, T., Sasaki, K., Toyoda, M., “Levels and Tissue-Dependent Distribution of Dioxin in Japanese Domestic Leafy Vegetables From the 1999 National Investigation”, **Chemosphere**, 48, 247-256, (2002).

National Academy of Science (NAS), “Dioxins and Dioxin-Like Compounds in the Food Supply: Strategies to Decrease Exposure”, Committee on Implications of Dioxins in the Food Supply Food and Nutrition Board, **The National Academies Press, Washington D. C.**, (2003).

North Atlantic Treaty Organization / Committee on Challenges of Modern Society, “Scientific Basis for the Development of International Toxicity Equivalency Factor (I-TEF) Method of Risk Assessment for Complex Mixtures of Dioxins and Related Compounds”, **NATO/CCMS, Report No. 187**, (1988).

Nouwen, J., Cornelis, C., De Fre, R., Mewers, M., Viaene, P., Mensink, C., Patyn, J., Verschaeve, L., Hooghe, R., Maes, A., Collier, M., Schoeters, G., Van Cleuvenbergen, R. And Geuzens, P., “Health Risk Assessment of Dioxin Emissions from Municipal Waste Incinerators: The Neerlandquarter (Wilrijk, Belgium)”, **Chemosphere**, 43, 909-923, (2001).

Onodera, S.; Sugimoto, M.; Takagi, T.; Tanaka, K., “Characterization and Determination of PCDDs and PCDFs in Sediments in the Tama River”, **Organohalogen Compounds**, 39,355-358, (1998).

Overmeire, I. V., Pussemier, L., Waegeneers, N., Hanot, V., Windal, I., Boxus, L., Covaci, A., Eppe, G., Scippo, M.L., Sioen, I., Bilau, M., Gellynck X., Steurg, H. D., Tangni, E.K., Goeyens, L., “Assessment of The Chemical Contamination in Home-Produced Eggs in Belgium: General Overview of The CONTEGG Study”, **Science of The Total Environment**, 407, 4403-4410, (2009).

Papadopoulos, A., Vassiliadou, I., Costopoulou, D., Papanicolaou, C., Leondiadis, L., “ Levels of Dioxins and Dioxin-like PCBs in Food Samples on the Greek Market”, **Chemosphere**, 57, 413-419, (2004).

Parzefall W., “Risk assessment of dioxin contamination in human food”, **Food and Chemical Toxicology**, 40,1185–1189, (2002).

Paustenbach, D. J., Fehling, K., Scott, P., Harris, M., Kerger, B., “Identifying Soil Cleanup Criteria for Dioxins in Urban Residential Soils: How Have 20 Years of Research and Risk Assessment Experience Affected The Analysis?”, **Journal of Toxicology and Environmental Health, Part B**, 9,87–145, (2006).

Paustenbach, D.J.; Shu, H.P.; Murray, F.J., “A Critical Examination of Assumptions Used in Risk Assessments of Dioxin-Contaminated Soil”, **Reg. Tox. Pharm.**, 6,, 284-301; (1986).

Pereira, M.S., “Polychlorinated Dibenzo-*P*-Dioxins (PCDD), Dibenzofurans (PCDF) and Polychlorinated Biphenyls (PCB): Main Sources, Environmental Behaviour And Risk to Man and Biota”, **Quím. Nova**, 27 (6), (2004).

Perkins, P. D. , “The Analysis of Dioxin Using a Benchtop Mass Spectrometer Application”, **Agilent Technologies, USA**. (2001).

Pirard, C., De Pauw, E., “Toxicokinetic study of dioxins and furans in laying chickens”, **Environment International**, 32(4), 466-469, (2006).

Popp, J. A., Crouch, E., and McConnell, E. E., “A weight-of-evidence analysis of the cancer dose-response characteristics of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzodioxin (TCDD)”, **Toxicol. Sci.**, (2005).

Pussemier, L., Mohimont, L., Huyghebaert, A., Goeyens, L., “Enhanced Levels of Dioxins in Eggs From Free Range Hens; A Fast Evaluation Approach”, **Talanta**, 63, 1273–1276, (2004).

Rainer, M., “ Update of PCDD/PCDF Intake From Food in Germany”, **Chemosphere**,37, 1687-1698, (1998).

Ramos, L., Eljarrat, E., Hernandez, L.M., Rivers, J., Gonzalez, M.J., “Levels of PCBs, PCDDs and PCDFs in Commercial Butter Samples in Spain”, **Chemosphere**,48(13), 3141-3153, (1999).

Reier, S.E., Martin, D. C., Bowman, R.E., Dmowski, W.P., Becker, J. L., “Endometriosis in Rhesus Monkeys (Macaca Mulatta) Following Chronic Exposure to 2,3,7,8- Tetra Choloro Dibenzo-p-Dioxin”, **Fund. Appl. Toxicol.**, 21, 433-441, (1993).

Richter, W. and McLachlan, M., S., “Uptake and Transfer of PCDD/Fs by Cattle Fed Naturally Contaminated Feedstuffs and Feed Contaminated as a Result of Sewage Sludge Application. 2. Nonlactating Cows”, **J. Agric. Food Chem.**, 49, 5857-5865, (2001).

Richter, R. O., Kerger, B. D., Leung, H.-W., and Paustenbach, D. J. “Implications of age-dependent half lives of dioxins on assessment of breast milk dose and body burden”, **Society of Toxicology Annual Meeting**, (Abstract Accepted), (2006).

Roots, O., Henkelmann, B., Schramm, K.W., “Concentration of Polychlorinated Dibenzo-P-Dioxins and Polychlorinated Dibenzofurans in Soil in The Vicinity of A Landfill”, **Chemosphere**, 57, 337-342, (2004).

Ruokojärvi P., Koistinen J., Herve S., VartiainenT., “Mussel Incubation in The Monitoring Of PCDDs, PCDFs, PCBs, PBDEs And PCNs in Two Finnish Watercourses”, **Organohalogen Compounds**, 66, 1829-1833, (2004).

Safe S., “Toxicology and Risk Assessment of POPs”, The Handbook of Environmental Chemistry, Persistent Organic Pollutants, 3, 224-232, (2003).

Scientific Committee on Food (SCF), “Opinion of the Scientific Committee on Food, on the risk assessment of Dioxins and Dioxins-like PCBs in Food”, **European Commission, Health and Consumer Protection Diretorate-General, SCF/CS/CNTM/DIOXIN/20 Final**, (2000).

Sasamoto, T., Ushio, F., Kikutani, N., Saitoh, Y., Yamaki, Y., Hashimoto, T., Horii, S., Nakagawa, J., Ibe, A., “Estimation of 1999– 2004 Dietary Daily Intake of PCDDs, PCDFs and Dioxin-Like PCBs by a Total Diet Study In Metropolitan Tokyo, Japan”, **Chemosphere**, 64, 634–641, (2006).

Scientific Committee On Animal Nutrition (SCAAN), “Dioxin Contamination of Feedingstuffs and Their Contribution to the Contamination of Food of Animal Origin” **European Commission Health & Consumer Protection Directorate-General**, (2000).

SCOOP “Assessment of Dietary intake of Dioxins And Related PCBs by the Population of EU Member States”, 7 June 2000, **European Commission, Reports on Tasks For Scientific Cooperation**, (2000).

Schechter, A., “ Dioxins and Health”, **Plenum Press Newyork**, ISBN 0-306-44785-1, 62-68, (1994).

Schechter, A., Dai, L.C., Thuy, L.T., Quynh, H.T., Mih, D.Q., Cau, H.P., Phiet, P.H., Nguyen, N.T., Constable, J. D., Baughman, R., “ Agent Orange and the Vietnam: The Persistence of Elevated Dioxin Levels in Human Tissues”, **American Journal of Public Health**, 85, 516-522, (1995).

Schechter A., “Intake of Dioxins and Related Compounds from Food in the U.S. Population”, **Journal of Toxicology and Environmental Health**, Part A, 63, 1-18. (2001).

Schmid, P., Gujer, E., Zennegg, M., Studer, C., “Temporal and Local Trends of PCDD/F Levels in Cow’s Milk in Switzerland”, **Chemosphere** , 53, 129 - 136, (2003).

Schmid P., Gujer E., Zennegg M., Bucheli T. D., Desaulles A., “Correlation of PCDD/F and PCB concentrations in soil samples from the Swiss soil monitoring network (NABO) to specific parameters of the observation sites”, **Chemosphere**, 58, 227–234, (2005).

Schoeters, G., Goyvaerts, M. P., Ooms, D., Cleuvenbergen, R.V., “The Evaluation of Dioxin and Dioxin-Like Contaminants in Selected Food Samples Obtained From The Belgian Market: Comparison of TEQ Measurements Obtained Through The Caluxbioassay With Congener Specific Chemical Analyses”, **Chemosphere**, 54, 1289–1297. (2004).

Schoeters, G. and Hoogenboom, R., “Contamination of Free-Range Chicken Eggs With Dioxins and Dioxin-Like Polychlorinated Biphenyls”, Review, **Mol. Nutr. Food Res.**, 50, 908– 914, (2006).

Schuler, F., Schmid, P., Schlatter, C., “The Transfer of PCDD/Fs From Soil Into Eggs of Foraging Chicken”, **Chemosphere**, 34, 711-718, (1997).

Schuhmacher, M., Granero, S., Rivera, J., Müller, L., Llobet, J.M., Domingo, J.L., “Atmospheric Deposition of PCDD/Fs Near an Old Municipal Solid Waste Incinerator : Levels in Soil and Vegetation”, **Chemosphere**, 40, 593 – 600, (2000).

Schwetz, B. A., Norris, J. M., Sparschu, G. L., Rowe V. K., Gehring, P. J., Emerson, J. L., Gerbig, C.G., “Toxicology of Chlorinated Dibenzo-p-Dioxins”, **Environmental Health Perspectives**, September 1973, 87-99, (1973).

Seike, N.; Matsumoto, M.; Matsuda, M.; Kawano, M.; Wakimoto, T., “Distribution and residue patterns of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in coastal, river and pond water and sediments from Matsuyama, Japan”, **Organohalogen Compounds**, 39, 97-100, (1998).

Sinkkonen, S., Paasivirta, J., “Degredation Half Times of PCDDs, PCDFs and PCBs for Environmental Fate Modelling, **Chemosphere**, 40, 943-949, (2000).

Slob, W. and Van Jaarsveld, J. A., A., “Chain Model for Dioxins: from Emissions to Cow’s Milk”, **Chemosphere**, 27, 509-516, (1993).

Smith, Killian E. C. And Jones, Kevin C., “Particles and Vegetation: Implications for the Transfer of Particle-Bound Organic Contaminants to Vegetation”, ***The Science of the Total Environment***, 246, 207-236. (2000).

Starr, T. B., “Significant Shortcomings of The U.S. Environmental Protection Agency’s Latest Draft Risk Characterization for Dioxin-Like Compounds”, ***Toxicol. Sci.***, 64, 7–13, (2001).

Starr, T. B., “Significant Issues Raised by Meta-Analyses of Cancer Mortality and Dioxin Exposure”, ***Environ. Health Perspect.***, 111, 1443–1447, (2003).

Steenland, K., Bertazzi, P., Bacarelli, A., Kogevinas, M., “Dioxin Revisited: Developments Since the 1997 IARC Classification of Dioxin as a Human Carcinogen”, ***Environmental Health Perspectives***, 112-13, 1265-1268, (2004).

Stephens, R. D., Petreas, M. X., Hayward, D.G., “ Biotransfer and Bioaccumulation of Dioxins and Furans From Soil: Chickens as a Model For Foraging Animals”. ***Sci Total Environ.***,175, 253–273, (1995).

Suzuki, N., Yasuda, M., Sakurai, T., Nakanishi, J., “Model Simulation of Environmental Profile Transformation and Fate of Polychlorinated Dibenzo-para-Dioxins and Polychlorinated Dibenzo Furans by the Multimedix Environmental Fate Model”, ***Chemosphere***, 37, 2239-2250, (1998).

Taioli, E., Marabelli, R., Scortichini, G., Migliorati, G., Pedotti, P., Cigliano, A., Caporale, V., “ Human Exposure to Dioxins Through Diet in Italy” *Chemosphere*, 61, 1672-1676, (2005).

The Chlorine Chemistry Council (Part of American Chemistry Council), “A comparison of dioxin risk characterization”, ***ACC,USA***, (2002).

Traag , W. A., Kan, C. A., Van Der Weg, G., Onstenk, C., Hoogenboom, L.A.P., “Residues of Dioxins (PCDD/Fs) and PCBs in Eggs, Fat and Livers of Laying Hens Following Consumption of Contaminated Feed”, ***Chemosphere***, 65, 1518–1525, (2006).

Tsutsumi, T., Yanagi, T., Nakamura, M., Kono, Y., Uchibe, H., Lida, T., Hori, T., Nakogawa, R., Tobiishi, K., Matsuda, R., Sasaki, K., Toyoda, M., “Update of Daily Intake of PCDDs, PCDFs and dioxin-like PCBs From Food in Japan, ***Chemosphere***, 45, 1129-1137, (2001).

Tsutsumi, T., Lida, T., Hori, T., Nakogawa, R., Tobiishi, K., Yanagi, T., Kono, Y., Uchibe, H., Matsuda, R., Sasaki, K., Toyoda, M., “Recent Survey and Effects of Cooking Processes on Levels of PCDDs, PCDFs and Co-PCBs in Leafy Vegetables in Japan”, ***Chemosphere***, 46(9-10), 1443-1449, (2002).

Türk Gıda Kodeksi (TGK), “Gıda Maddelerinde Bulaşanların Maksimum Limitleri Hakkında Tebliğ”, ***Türk Gıda Mevzuatı, Tebliğ No: 2008/26***, 17.05.2008 tarih ve 26879 sayılı Resmi Gazete, (2008).

United States Environmental Protection Agency (US EPA), “Addendum to the Methodology for Assessing Health Risks Associated with Indirect Exposure to Combustor Emissions”, **EPA/600/AP-93/003, Washington D.C.**, (1993).

United States Environmental Protection Agency (US EPA), “Estimating Exposure to Dioxin-Like Compounds”, Vol:1, Executive Summary, External Review Draft, **EPA/600/6-88/005Ca**, Washington D.C., USA, (1994a).

United States Environmental Protection Agency (US EPA), 1994b, “Dioxin Reassessment, Health Assessment”, Volume III: Risk Characterization, www.cqs.com/dioxh91.html, (**Ziyaret Tarihi: 10 Ocak 2009**).

United States Environmental Protection Agency (US EPA), “Method 8290, Polychlorinated Dibenzodioxins (PCDDs) and Polychlorinated Dibenzofurans (PCDD/Fs) by High-Resolution Gas Chromatography/High-Resolution Mass Spectrometry (HRGC/HRMS)”, **EPA**, (1994c).

United States Environmental Protection Agency (US EPA), “Method 1613, Tetra-through Octa-Chlorinated Dioxins and furans by Isotope Dilution HRGC/HRMS”, **EPA**, (1994d).

United States Environmental Protection Agency (US EPA), “Method 8280a, The Analysis of Polychlorinated Dibenzo-P-Dioxins and Polychlorinated Dibenzofurans by High Resolution Gas Chromatography/Low Resolution Mass Spectrometry (HRGC/LRMS)”, **EPA**, (1996).

United States Environmental Protection Agency (US EPA), “Exposure Factor Handbook”, **National Center for Environmental Assessment Office of Research and Development**, August, (1997).

United States Environmental Protection Agency (US EPA), “National Emission Standards for Hazardous Air Pollutants for Source Category: Pulp and Paper Production; Effluent Limitations Guidelines, Pretreatment, Standards and New Source Performance Standards; Pulp, Paper and Paperboard Category”, **EPA, Final Rule**, 63: 18504-18751, (1998a).

United States Environmental Protection Agency (US EPA), “Human Health Risk Assessment Protocol for Hazardous Waste Combustion Facilities”, Volume:1, **EPA 530-D-98-001A**, (1998b).

United States Environmental Protection Agency (US EPA), “Exposure and Human Health Reassessment of 2,3,7,8-Tetra Chloro Dibenzo-p-Dioxin (TCDD) and Related Compounds”, Vol:3, **EPA/600/P-00/001Bc**, Draft Final Report, Washington D.C., USA, (2000a).

United States Environmental Protection Agency (US EPA), “Exposure and Human Health Reassessment of 2,3,7,8-Tetra Chloro Dibenzo-p-Dioxin (TCDD) and Related Compounds”, Vol:4, **EPA/600/P-00/001Bd**, Draft Final Report, Washington D.C., USA, (2000b).

United States Environmental Protection Agency (US EPA), “Guidelines For Exposure Assessment”, **US EPA Risk Assessment Forum, EPA/600/Z-92/001**, (1992).

Uwe, J. K. H., “Dioxins in Food: A Modern Agricultural Perspective”, Reviews, **J. Agric., Food Chem.**, 50, 1739-1750, (2002).

United States Environmental Protection Agency (US EPA), U.S. Army Corps of Engineers, “Human Health Risk Assessment Ge/Housatonic River Site Rest Of River, Volume IV, Appendix C, Consumption Of Fish And Waterfowl, Risk Assessment, Environmental Remediation Contract”, **GE/Housatonic River Project Pittsfield, DCN: GE-021105-ACMT, Contract No. DACW33-00-D-0006, Task Order 0003**, Massachusetts, (2005).

Van den Berg, M., Birnbaum, L.S., Denison, M., De Vito, M., Farland, W., Feeley, M., Fiedler, H., Hakansson, H., Hanberg, A., Haws, L., Rose, M., Safe, S., Schrenk, D., Tohyama, C., Tritscher, A., Tuomisto, J., Tysklind, M., Walker, N., Peterson, R.E., “The 2005 World Health Organization reevaluation of human and mammalian toxic equivalency factors for dioxins and dioxin-like compounds”, **Toxicol. Sci.**, 93, 223–241. (2006).

Van Den Berg, M., Peterson R. E., Schrenk D., “Human Risk Assessment and TEFs”, **Food Additives & Contaminants**, 17, No:4, 347-358, (2000).

Vartiainen, T.; Hallikainen, A., “Polychlorinated dibenzo-p-dioxin and polychlorinated dibenzofuran levels in cow's milk samples, egg samples, and meat in Finland”, **Fresenius Journal of Analytical Chemistry**, 348, 150-153 (1994).

Waegeneers, N., Steurb, H., Temmermana, L., Van Steenwinkelb, S., Gellynckb, X., Viaene, J., “Transfer of Soil Contaminants to Home-Produced Eggs and Preventive Measures to Reduce Contamination”, **Science of The Total Environment**, 4438-4446, (2009).

Walker, C.H., “Organic Pollutants, an Ecotoxicological Perspective”, Second Edition, **CRC Press**, (2009).

Wang, I., Wu, Y., Lin, L., Chang-Chien, G., “Human Dietary Exposure to Polychlorinated Dibenzo-P-Dioxins and in Taiwan”, **Journal of Hazardous Materials**, 164, 621–626, (2009).

Weiss, J., Papke, O., Bignert, A., Jensen, S., Greyerz, E., Agostoni, C., Besana, R., Riva, E., Giovannini, M., Zetterstro, R., “Concentrations of dioxins and other organochlorines (PCBs, DDTs, HCHs) in human milk from Seveso, Milan and a Lombardian rural area in Italy: a study performed 25 years after the heavy dioxin exposure in Seveso”, **Acta Paediatr**, 92, 467-472, (2003).

Welsch-Pausch, K., McLachlan, M. S. & Umlauf, G., “Determination of The Principal Pathways of Polychlorinated Dibenzo-p-Dioxins And Dibenzofurans to *Lolium Rnultiforum* (Welsh Ray Grass)”, **Environ. Sci. Technol.**, 29, 1090-1098, (1995).

Welsch-Pausch, K., McLachlan, M. S., “Fate of Airborne Polychlorinated Dibenzo-p-Dioxins and Dibenzofurans in an Agricultural Ecosystem”, ***Environmental Pollution***, 102, 129-137, (1998).

World Health Organization (WHO), International Agency for Research on Cancer (IARC), “Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans: Polychlorinated Dibenzo-para-Dioxins and Polychlorinated Dibenzo Furans”, Vol:69, ***WHO-IARC, 1746-01-6***, 420-423, (1997).

World Health Organization (WHO), “Assessment of Health Risk of Dioxins: Reevaluation of The Tolerable Daily Intake (TDI)”, ***Food Addit.Contam.***, . 17, 233–369, (2000).

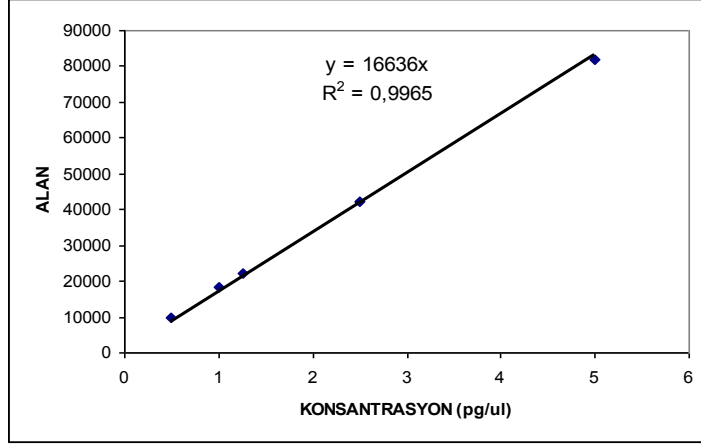
World Health Organization (WHO), Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JECFA), “Fifty-Seventh Meeting, Rome, 5–14 June. Summary and Conclusions”, ***Food and Agriculture Organization of the United Nations***, (2001).

Wüst B., “The Analysis of PCDD/Fs and PCBs Introduction and Overview” ***Agilent Technologies, Innovating the HP way***,

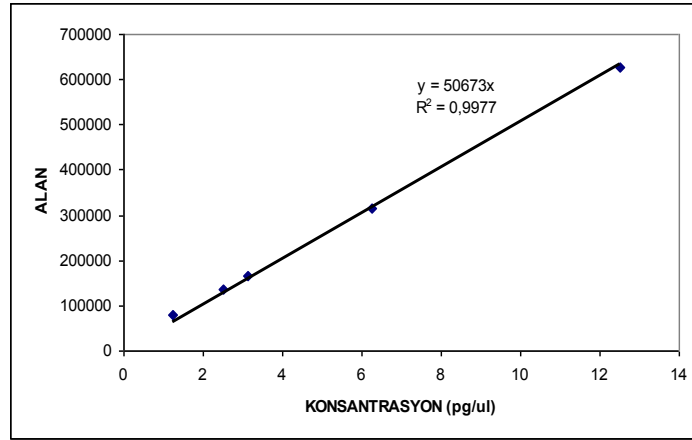
Zemba, Stephen G., Green, Laura C., Crouch, Edmund A. C. And Lester, Richard R., “Quantitative Risk Assessment of Stack Emissions from Municipal Waste Combustors”, ***Journal of Hazardous Materials***, 47, 229-275, (1996).

EKLER

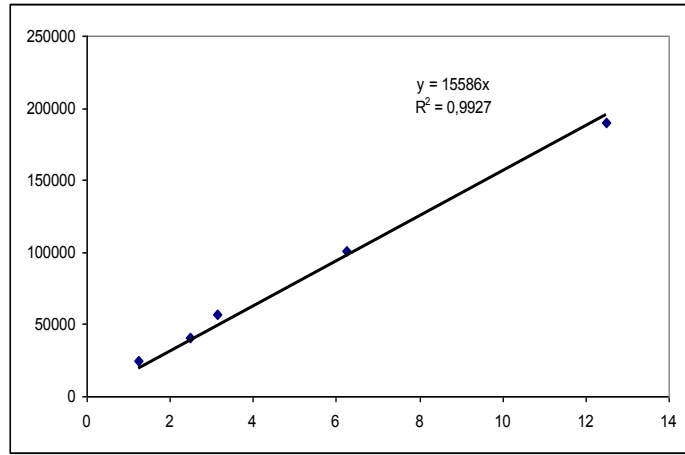
EK 1



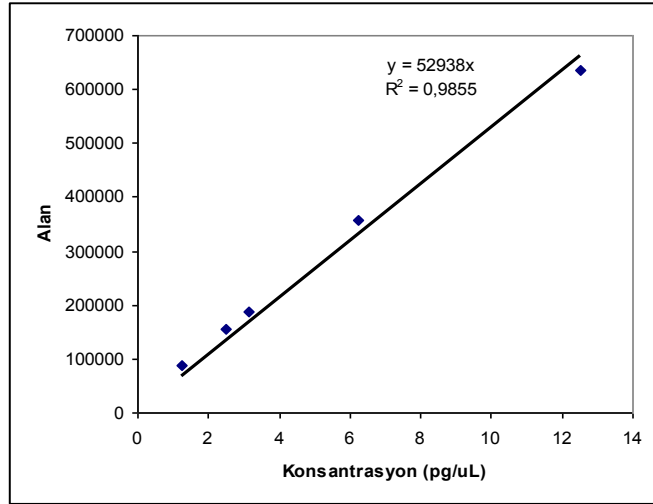
Şekil E1.1: 2,3,7,8 TCDF kalibrasyon eğrisi



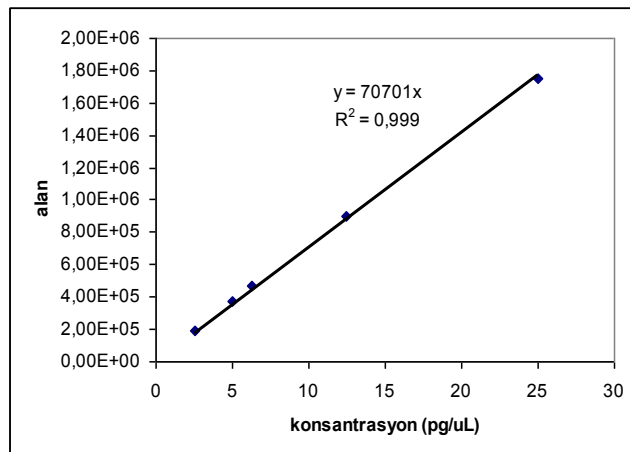
Şekil E.1: 1,2,3,7,8 PeCDF kalibrasyon eğrisi



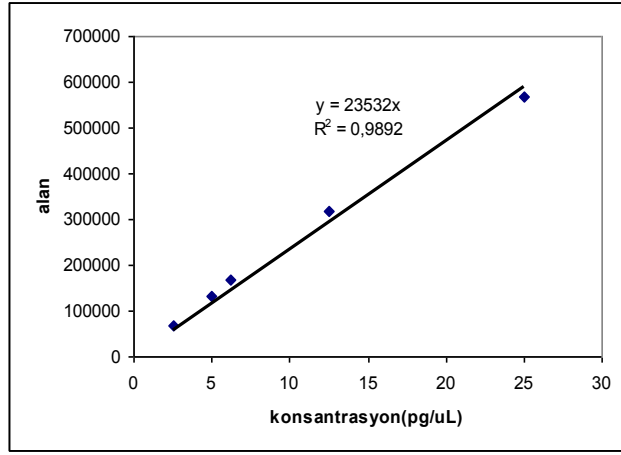
Şekil E1: 1,2,3,7,8 PeCDD kalibrasyon eğrisi



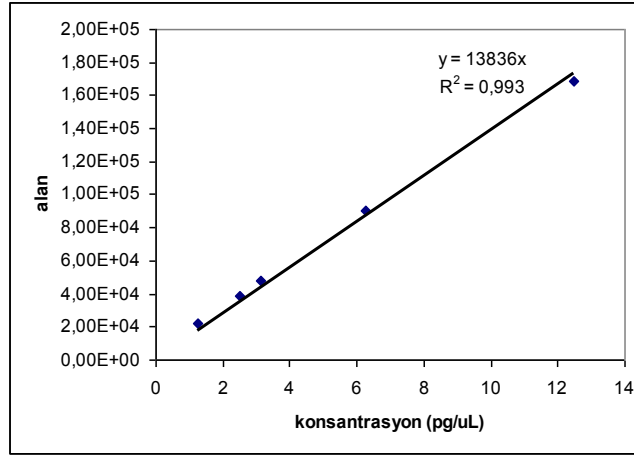
Şekil E.1: 2,3,4,7,8 PeCDF kalibrasyon eğrisi



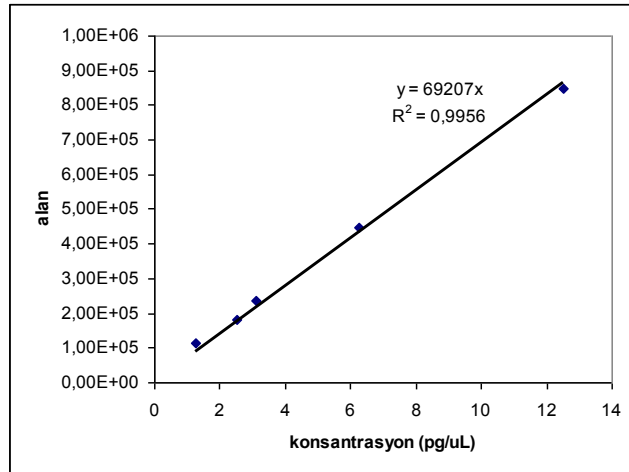
Şekil E.1: 1,2,3,4,7,8-1,2,3,6,7,8 HxCDF Kalibrasyon eğrisi



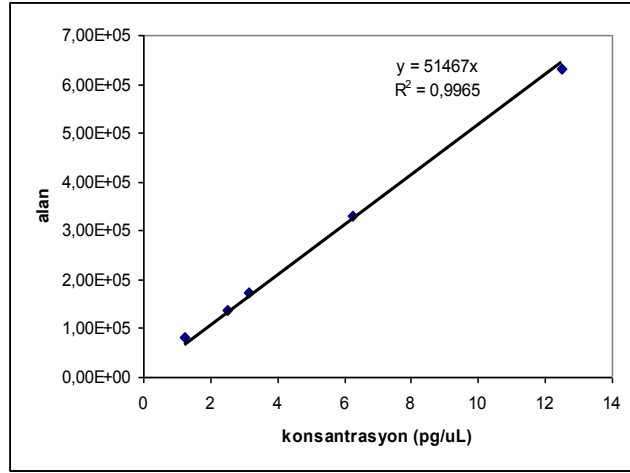
Şekil E.1: 1,2,3,4,7,8-1,2,3,6,7,8 HxCDD kalibrasyon eğrisi



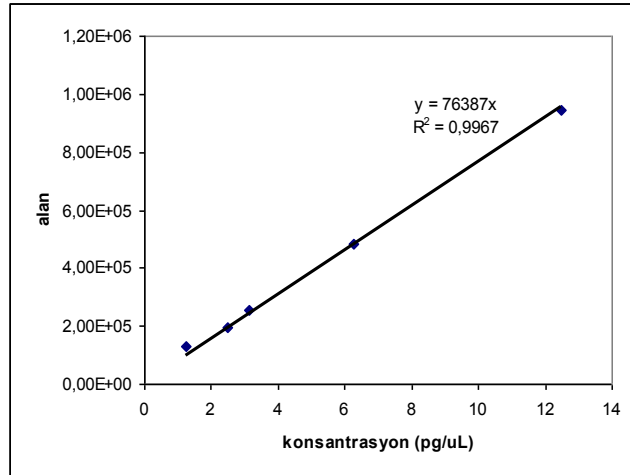
Şekil E.1: 1,2,3,7,8,9 HxCDD kalibrasyon eğrisi



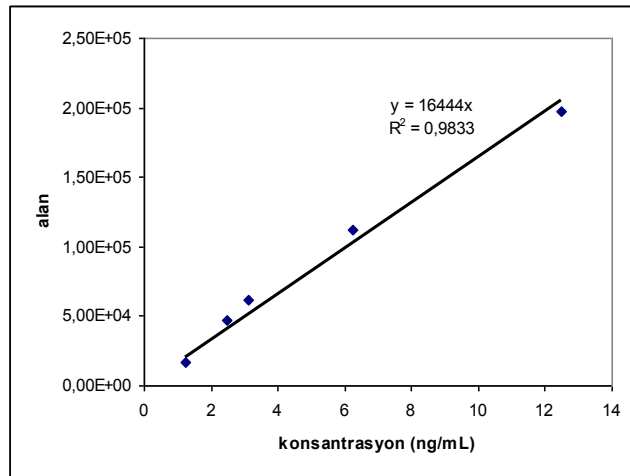
Şekil E.1: 2,3,4,6,7,8 HxCDF kalibrasyon eğrisi



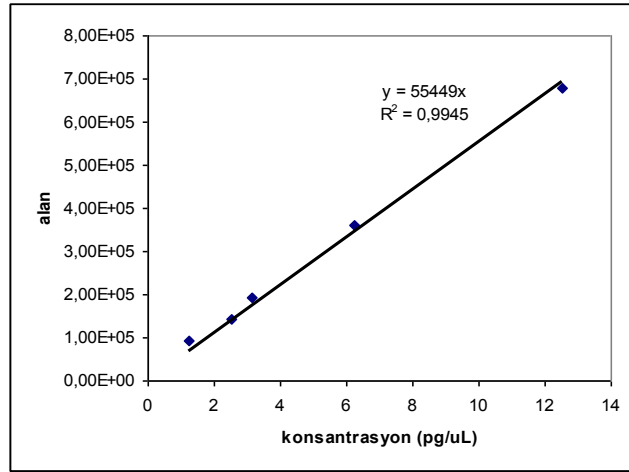
Şekil E.1: 1,2,3,7,8,9 HxCDF kalibrasyon eğrisi



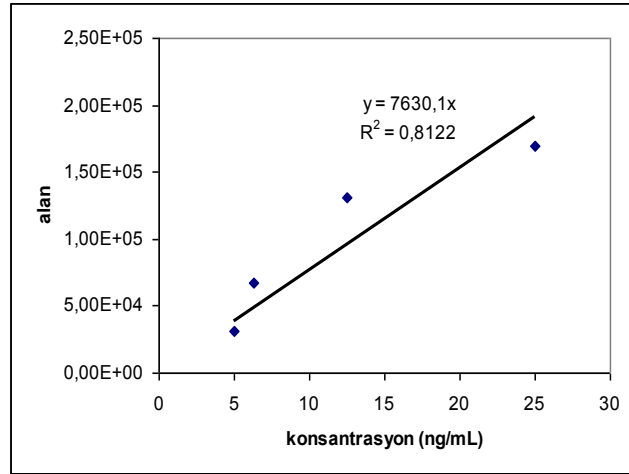
Şekil E.1: 1,2,3,4,6,7,8 HpCDF kalibrasyon eğrisi



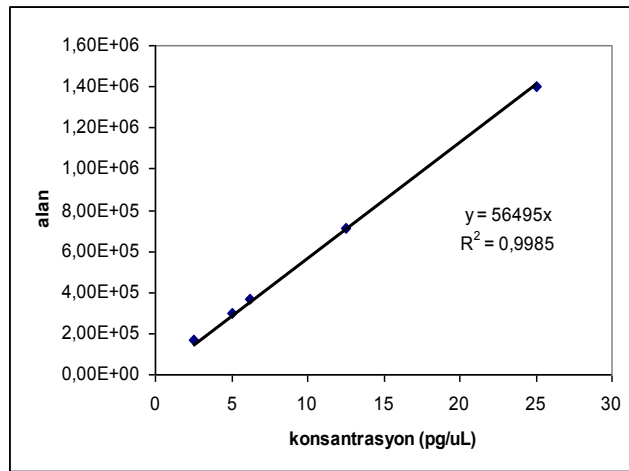
Şekil E.1: 1,2,3,4,6,7,8 HpCDD kalibrasyon eğrisi



Şekil E.1: 12. 1,2,3,4,7,8,9 HpCDF kalibrasyon eğrisi



Şekil E1.13: OCDD kalibrasyon eğrisi



Şekil E1.14: OCDF kalibrasyon eğrisi

1. Evinizde kaç kişi yaşamaktadır?

YAŞ	Kişi sayısı	Tahmini ağırlıkları (kg)	
0-1 yaş arası			
1-6 yaş arası			
6-11 yaş arası			Okula gidiyor mu? Evet O Hayır O
11-16 yaş arası			Okula gidiyor mu? Evet O Hayır O
16'dan büyük			
TOPLAM			

2. Aşağıdaki sorular gıdaların nereden temin edildiklerine ilişkindir.

GIDA	Alındığı Yer					
HAYVANSAL ÜRÜNLER						
Et	Tamamı köyden O	Çoğunu köyden O	Yarisını köyden O	Çoğunu şehirden O	Tamamı şehirden O	Diğer (belirtiniz)
Et ürünleri (Sucuk, sakatat vs.)	Tamamı köyden O	Çoğunu köyden O	Yarisını köyden O	Çoğunu kasaptan O	Tamamı kasaptan O	Diğer (belirtiniz)
Süt	Tamamı köyden O	Çoğunu köyden O	Yarisını köyden O	Çoğunu dışarıdan O	Tamamı dışarıdan O	Diğer (belirtiniz)
Süt ürünleri (peynir, yoğurt vs.)	Tamamı köyden O	Çoğunu köyden O	Yarisını köyden O	Çoğunu dışarıdan O	Tamamı dışarıdan O	Diğer (belirtiniz)
Tavuk	Tamamı köyden O	Çoğunu köyden O	Yarisını köyden O	Çoğunu dışarıdan O	Tamamı dışarıdan O	Diğer (belirtiniz)
Yumurta	Tamamı köyden O	Çoğunu köyden O	Yarisını köyden O	Çoğunu dışarıdan O	Tamamı dışarıdan O	Diğer (belirtiniz)
Balık	Tamamı köyden O	Çoğunu köyden O	Yarisını köyden O	Çoğunu dışarıdan O	Tamamı dışarıdan O	Diğer (belirtiniz)
SEBZELER						
Patates	Tamamı köyden O	Çoğunu köyden O	Yarisını köyden O	Çoğunu pazardan O	Tamamı pazardan O	Diğer (belirtiniz)
Soğan	Tamamı köyden O	Çoğunu köyden O	Yarisını köyden O	Çoğunu pazardan O	Tamamı pazardan O	Diğer (belirtiniz)
Taze fasulye	Tamamı köyden O	Çoğunu köyden O	Yarisını köyden O	Çoğunu pazardan O	Tamamı pazardan O	Diğer (belirtiniz)
Patlıcan	Tamamı köyden O	Çoğunu köyden O	Yarisını köyden O	Çoğunu pazardan O	Tamamı pazardan O	Diğer (belirtiniz)
Domates	Tamamı köyden O	Çoğunu köyden O	Yarisını köyden O	Çoğunu pazardan O	Tamamı pazardan O	Diğer (belirtiniz)
Salatalık	Tamamı köyden O	Çoğunu köyden O	Yarisını köyden O	Çoğunu pazardan O	Tamamı pazardan O	Diğer (belirtiniz)
Marul, lahana vb. yeşil sebzeler	Tamamı köyden O	Çoğunu köyden O	Yarisını köyden O	Çoğunu pazardan O	Tamamı pazardan O	Diğer (belirtiniz)
Kuru bakliyat (nohut, fasulye mercimek vs.)	Tamamı köyden O	Çoğunu köyden O	Yarisını köyden O	Çoğunu pazardan O	Tamamı pazardan O	Diğer (belirtiniz)

Şekil E2.1 Çalışmada kullanılan anket örneğinin ön yüzü

TAHILLAR

Un	Tamamı köyden O	Çoğunu köyden O	Yarisını köyden O	Çoğunu pazardan O	Tamamı pazardan O	Diğer (belirtiniz)
MEYVELER						
Elma, armut, ayva, nar	Tamamı köyden O	Çoğunu köyden O	Yarisını köyden O	Çoğunu pazardan O	Tamamı pazardan O	Diğer (belirtiniz)
Kavun, karpuz	Tamamı köyden O	Çoğunu köyden O	Yarisını köyden O	Çoğunu pazardan O	Tamamı pazardan O	Diğer (belirtiniz)
Kiraz, üzüm	Tamamı köyden O	Çoğunu köyden O	Yarisını köyden O	Çoğunu pazardan O	Tamamı pazardan O	Diğer (belirtiniz)
Çilek	Tamamı köyden O	Çoğunu köyden O	Yarisını köyden O	Çoğunu pazardan O	Tamamı pazardan O	Diğer (belirtiniz)
Fındık, ceviz	Tamamı köyden O	Çoğunu köyden O	Yarisını köyden O	Çoğunu pazardan O	Tamamı pazardan O	Diğer (belirtiniz)

3.Evinizde aşağıdaki gıdalardan tahmini olarak haftada ne kadar tüketilmektedir?

GIDA	Tüketim (haftalık ortalama) (kg olarak)	Diğer
Hayvansal Gıdalar		
Et	0-1 arası O 1-2 arası O 3-4 arası O 4-5 arası O 5'ten yukarı O	
Et ürünleri	0-1 arası O 1-2 arası O 3-4 arası O 4-5 arası O 5'ten yukarı O	
Süt	0-2 arası O 2-4 arası O 4-6 arası O 6-8 arası O 8'den yukarı O	
Beyaz peynir	0-0.5 arası O 0.5-1 arası O 1-1.5 arası O 1.5-2 arası O 2'den yukarı O	
Kaşar	0-0.5 arası O 0.5-1 arası O 1-1.5 arası O 1.5-2 arası O 2'den yukarı O	
Yoğurt, ayran	0-2 arası O 2-4 arası O 4-6 arası O 6-8 arası O 8'den yukarı O	
Tavuk	0-1 arası O 1-2 arası O 3-4 arası O 4-5 arası O 5'ten yukarı O	
Yumurta (tane)	0-8 arası O 8-16 arası O 16-24 arası O 24-30 arası O 30'dan yukarı O	
Balık	0-0.5 arası O 0.5-1 arası O 1-1.5 arası O 1.5-2 arası O 2'den yukarı O	
Sebzeler		
Patates	0-3 arası O 3-6 arası O 6-9 arası O 9-12 arası O 12'den yukarı O	
Soğan	0-1 arası O 1-2 arası O 3-4 arası O 4-5 arası O 5'ten yukarı O	
Domates	0-2 arası O 2-4 arası O 4-6 arası O 6-8 arası O 8'den yukarı O	
Salatalık	0-2 arası O 2-4 arası O 4-6 arası O 6-8 arası O 8'den yukarı O	
Taze fasulye	0-1 arası O 1-2 arası O 3-4 arası O 4-5 arası O 5'ten yukarı O	
Marul, lahan vb. yeşil sebzeler (bağ)	0-2 arası O 2-4 arası O 4-6 arası O 6-8 arası O 8'den yukarı O	
Kuru bakliyat (nohut, fasulye, mercimek vs.)	0-1 arası O 1-2 arası O 3-4 arası O 4-5 arası O 5'ten yukarı O	
Tahıllar		
Un (kg)	0-4 arası O 4-8 arası O 8-12 arası O 12-16 arası O 16'dan yukarı O	
Ekmek (tane)	0-8 arası O 8-16 arası O 16-24 arası O 24-30 arası O 30'dan yukarı O	
Meyveler		
Elma, armut, ayva, nar	0-2 arası O 2-4 arası O 4-6 arası O 6-8 arası O 8'den yukarı O	
Kavun, karpuz	0-2 arası O 2-4 arası O 4-6 arası O 6-8 arası O 8'den yukarı O	
Üzüm, kiraz	0-2 arası O 2-4 arası O 4-6 arası O 6-8 arası O 8'den yukarı O	
Çilek	0-0.5 arası O 0.5-1 arası O 1-1.5 arası O 1.5-2 arası O 2'den yukarı O	
Fındık, ceviz	0-0.5 arası O 0.5-1 arası O 1-1.5 arası O 1.5-2 arası O 2'den yukarı O	

Teşekkür ederiz.

Şekil E2.2 Çalışmada kullanılan anket örneğinin arka yüzü

EK-3

MONTE CARLO YÖNTEMİ

Monte Carlo yöntemi, karmaşık ve çok elemanlı sistemlerin özelliklerinin hesaplanmasında güçlü bir yöntem olmakla birlikte, deterministik olmayan işlemlerde de kullanılır. Matematik formüllerden ziyade, karmaşık modellerin canlandırılması yoluyla modelleme yapan bir tekniktir. "Monte Carlo" terimi, Monte Carlo şehrinde rasgele sayılarla oynanan rulet ve diğer oyunlara benzer olarak, rasgele sayılar kullanılarak, yaklaşımın gerçekleştirilmesinden kaynaklanmaktadır.

Monte Carlo yöntemi, deterministik sayısal bir yöntem değildir. Aksine, olasılıksal temellere dayalı olarak, matematiksel veya fiziki problemleri çözmeyi hedefleyen bir yöntemdir. Problemin çözümü için olasılıksal bir benzerlik kurmaya çalışarak, deneysel örnekleme aracılığı ile, matematiksel bir model kurma amacı güdüldüğünden, yöntem, raslantısal süreçlerle tanımlanan fiziksel deneylere daha yakın bir yöntemdir.

Yöntemde, rasgele sayılar üretilerek doğal rasgele süreçler canlandırılmaya çalışılır.

Bu yöntemin temel amacı, büyük elemanlar topluluğunun özelliklerinin, rasgele olarak seçilmiş bir alt kümesi aracılığı ile çıkartılmasıdır. Örneğin, herhangi bir $f(x)$ fonksiyonunun (a, b) aralığındaki beklenen değeri, bu fonksiyonun bu aralıkta, rasgele seçilen sonlu sayıdaki noktalarının beklenen değerinden çıkarılabilir.

1 Hata Değerlendirmesi

Monte Carlo yöntemi, hesaplamada kullanılan programın pek çok kez çalıştırılması ve bir çok denemenin sonucunda ulaşılan ortalama çözümler verir. Bu nedenle çözümler, beklenen değer hakkında yapılan tahminlerin dalgalanmalarını ve de yükselip alçalmalarını da içerir. Olasılıksal bir yaklaşım yapıldığından, tam olarak kesin bir sonuç elde edilmesi imkansızdır.

Monte Carlo yönteminin uygulanmasında oluşan bu olasılıksal belirsizliği değerlendirmek için, rasgele değişkenlerle ilişkili çeşitli olasılıksal tekniklere başvurulmaktadır.

Monte Carlo yönteminde, hata olarak incelenen, Bölüm 2'de de bahsedildiği gibi *elde edilen beklenen değer ve bu değerın varyansı*'dır. Bu değerler, *Merkezi Limit Teoremi* ile incelenir.

X rasgele değişkenimiz ve $p(x)$ x -rasgele değişkenimizin olasılık yoğunluk fonksiyonu olmak üzere, bu değişkenimizin beklenen değeri $\bar{x}$ olmak üzere,

$$\bar{x} = \int_{-\infty}^{\infty} xp(x)dx \quad (E3.1)$$

olduğundan, Monte Carlo yönteminde kullandığımız gibi, x_i rasgele ve bağımsız örnekler olmak üzere, $\hat{x}$ 'in seçtiğimiz bu x_i bağımsız noktalarına göre beklenen değeri,

$$\hat{x} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i \quad (E3.2)$$

olacaktır. $\hat{x}$ kestirimi, tam olarak $\bar{x}$ gerçek beklenen değerine eşit olmadığından dolayı, bu iki değer arasındaki sapmalar bize hata saçılımımızı verecektir. Bu hata saçılımını bulmak için, öncelikle $\hat{x}$ 'in kendi gerçek beklenen değerinden saçılımının karesinin beklenen değerini yani varyansını hesaplayalım.

$$Var(x) = \sigma^2 = \overline{(x - \bar{x})^2} = \int_{-\infty}^{\infty} (x - \bar{x})^2 p(x)dx \quad (E3.3)$$

$(x - \bar{x})^2 = x^2 - 2x\bar{x} + \bar{x}^2$ olduğundan, bu denklemi,

$$\sigma^2 = \int_{-\infty}^{\infty} x^2 p(x)dx - 2\bar{x} \int_{-\infty}^{\infty} xp(x)dx + \bar{x}^2 \int_{-\infty}^{\infty} p(x)dx \quad (E3.4)$$

şeklinde yazabiliriz. Buradan da,

$$\sigma^2(x) = (\overline{x^2} - \overline{x}^2) \quad (\text{E3.5})$$

denklemini elde edelim. Varyans $\sigma^2(x)$ 'in karekökü, x 'in beklenen değeri $\overline{x}$ etrafında ne kadar bir saçılım gösterdiğinin bir ifadesidir ve *standart sapma* bu durumda,

$$\sigma(x) = \left(\overline{x^2} - \overline{x}^2 \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{E3.6})$$

şeklinde gösterilir.

Bu standart sapma değeri, aynı zamanda meydana gelen hatanın büyüklüğü hakkında bilgi verir. Beklenen değeri $\overline{x}$ olan, x değerimiz ile; Monte Carlo yönteminde kullandığımız beklenen değeri $\hat{x}$ olan, bağımsız ve de rasgele seçilen x_i örneklerinin standart sapması arasında,

$$\sigma(\hat{x}) = \frac{\sigma(x)}{\sqrt{N}} \quad (\text{E3.7})$$

şeklinde bir ilişki vardır. Bu denklemden görülebileceği gibi, Monte Carlo yönteminde, $\overline{x}$ değerine ulaşabilmek için kullandığımız, x_i örneklerinin sayısı N ne kadar yüksekse, $\hat{x}$ değerimizde aradığımız $\overline{x}$ değerine o kadar yakındır. Monte Carlo yönteminde, hata boyuttan bağımsızdır ve (3.7) denkleminde görülebileceği gibi, $\frac{1}{\sqrt{N}}$ ile orantılı olarak azalır. Mesela, hatamızı $\frac{1}{10}$ azaltabilmek için, örnek sayımız $\overline{N} = 100 * N$ yani 100 kat arttırılmalıdır.

Diğer integration metodlarında hata $\frac{1}{N^{\frac{d}{2}}}$ (örneğin, trapezoid yönteminde) ile

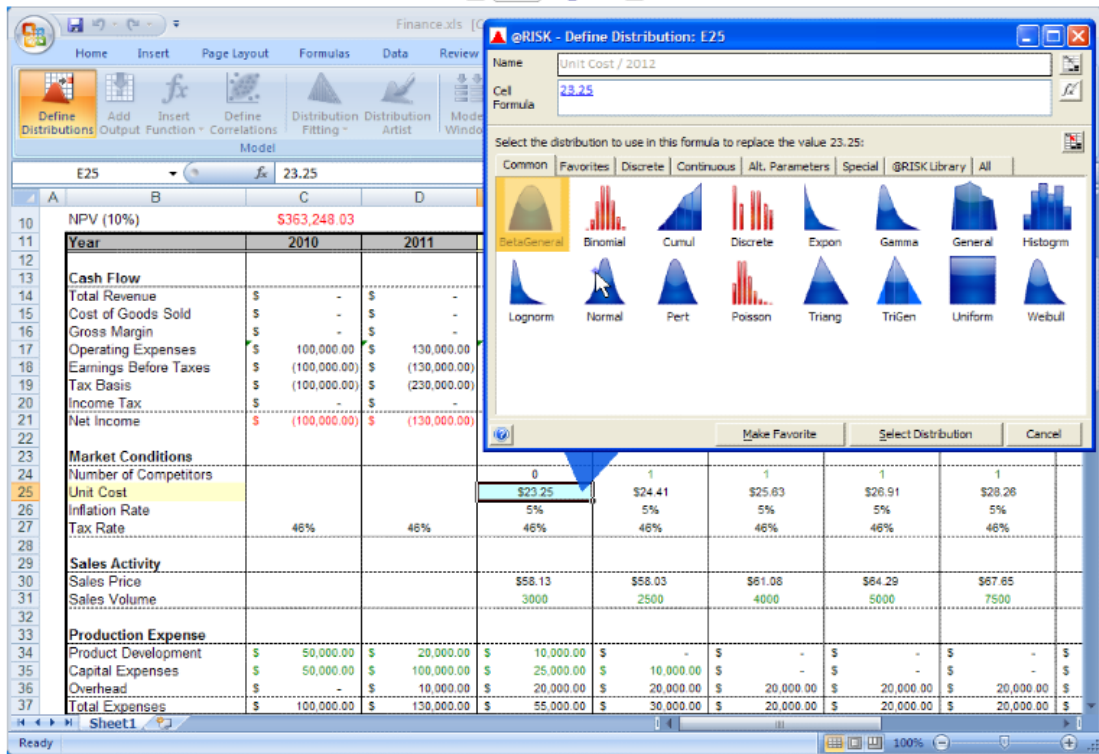
orantılıdır. Bu durumda da, Monte Carlo integral yönteminin 1 boyut için, diğer yöntemler kadar verimli olamayacağı çok açıktır. Ancak standart sapma, integrasyon boyutumuzdan bağımsız olduğundan, yöntemimiz, boyutumuzun $d > 4$ olduğu durumlar için daha hızlı ve daha az hatalı sonuçlar verecektir. Buradan da anlaşılabilir olduğu gibi, yüksek boyutlu integral alma işlemlerinde Monte Carlo yöntemi daha avantajlı haldedir.

EK-4

@RISK Programı

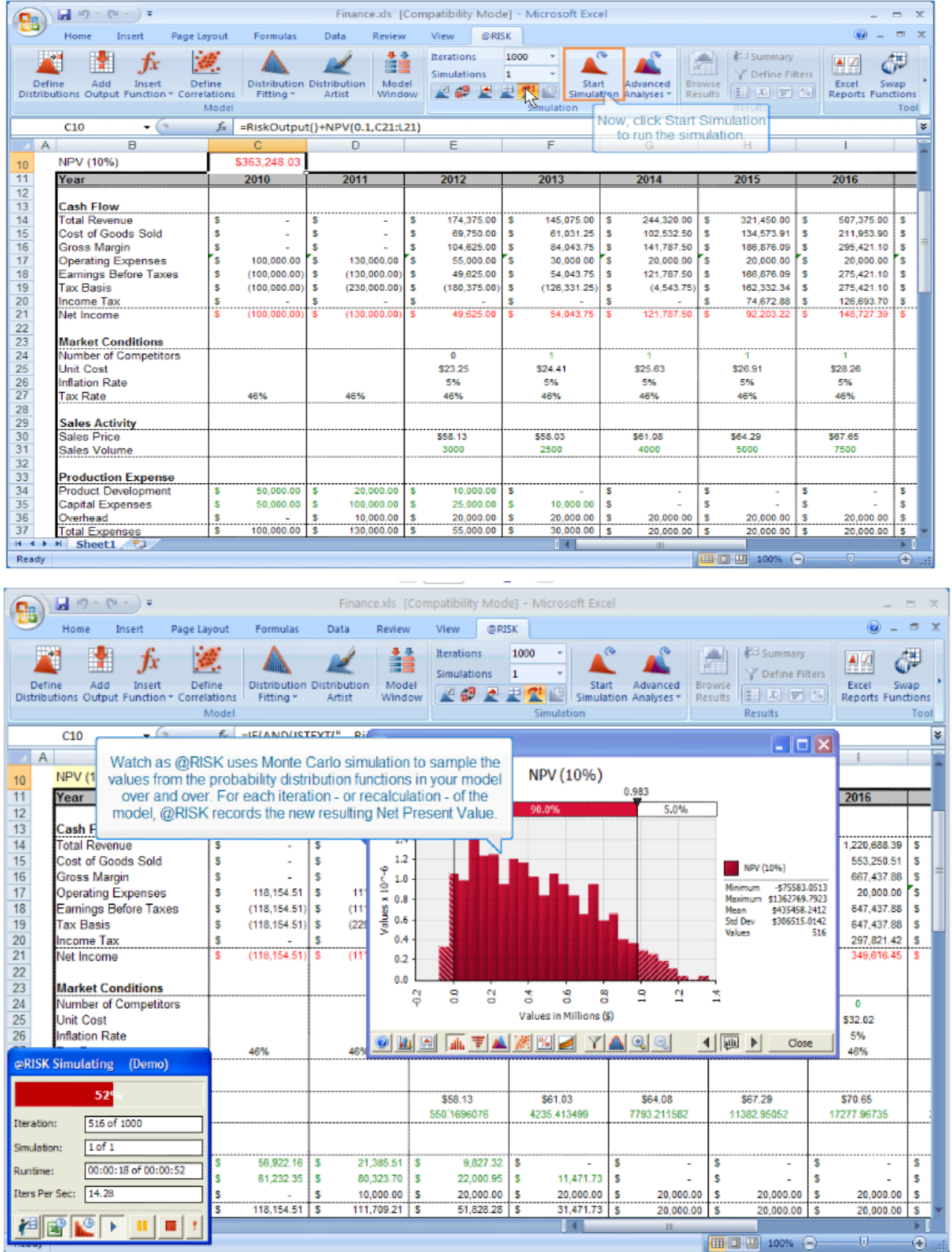
@Risk programı “Monte Carlo Simulasyonu” yöntemi kullanarak girdilere bağlı olarak Microsoft Excel programında olası bir çok sonucu vererek risk analizi yapılmasını ve sonuçların ne kadar sıklıkla gerçekleşebileceğini tahmin etmeyi sağlar. Böylece belirsizliklerin olduğu durumlarda en iyi karar verilerek hangi risklerin var olduğu ve hangilerinin daha önemli olduğu konusunda doğru kaniya varılabilir.

Programda öncelikle risk hesaplamasında kullanılacak parametreler ve belirsizliklere ait değişkenler girdi olarak “Microsoft Excel programında oluşturulur ve bu değişkenler uygun bir dağılım olarak tanımlanır (normal, lognormal, üçgensel vb.) (Şekil E4.1)



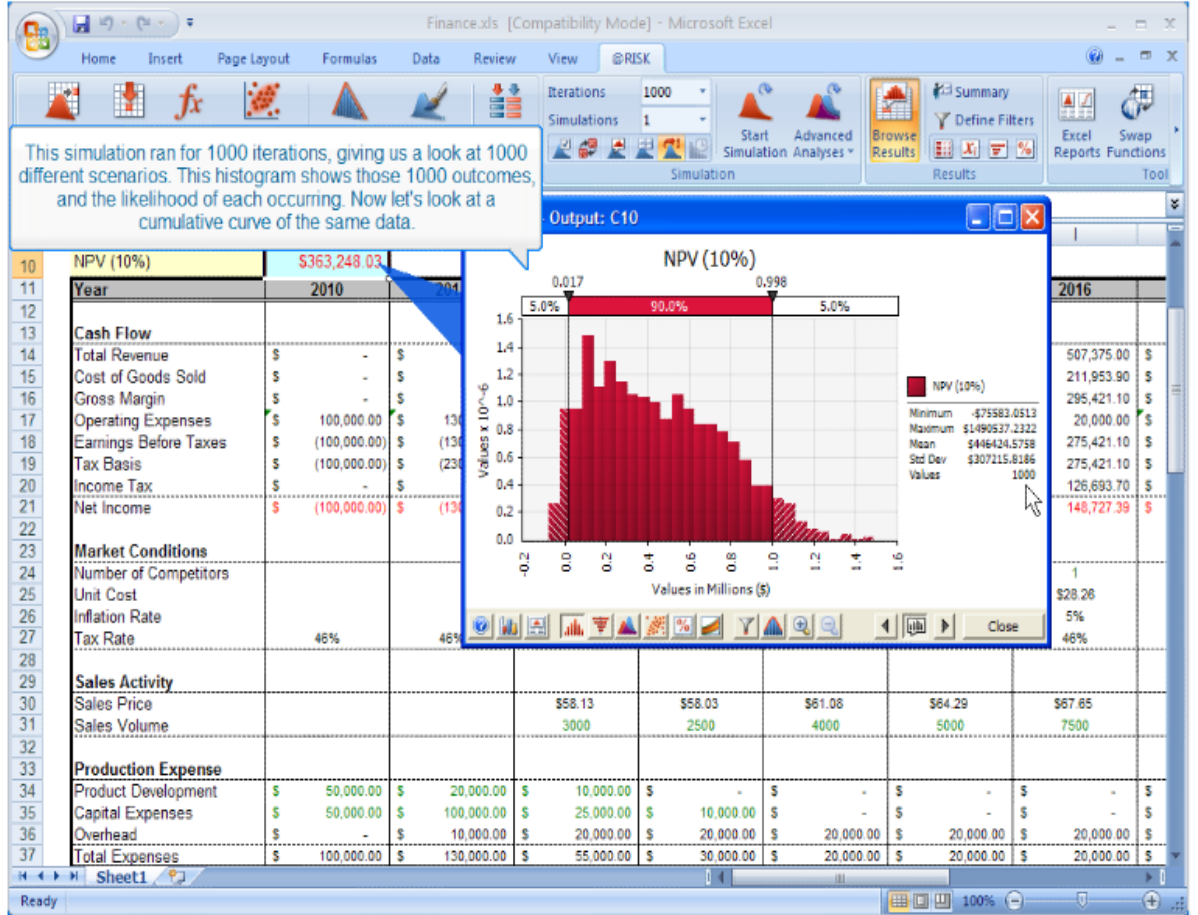
Şekil E4.1: @RISK programında değişkenlerin ve belirsizliklerin dağılım olarak tanımlanması

Daha sonra programa hesaplamada kullanılacak tekrar sayısı girilerek farklı tekrar sayısına bağlı olarak olasılıkların hesaplanması amacıyla program çalıştırılır ve simülasyon hesaplamalarının yapılması sağlanır (Şekil E4.2).



Şekil E4.2: @RİSK programının çalıştırılması (örnekte 1000 tekrar yapılmıştır)

Son olarak elde edilen çıktılar dağılım olarak ifade edilir ve sonuçlar girilen olasılık sayısına bağlı olarak tüm olasılıklardaki riskin büyüklüğünün yorumlanmasını sağlar (Şekil E4.3).



Şekil E4.3: Simulasyon sonuçlarının gösterilmesi

KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER

1. Aslan S., Korucu, M. K., Karademir A., Durmuşoğlu E., “Levels of PCDD/Fs in local and non-local food samples collected from a highly polluted area in Turkey”, **Chemosphere**, Vol: 80, 1213-1219, (2010).
2. Kuscü Ö. O., Çağlar E., Aslan S., Durmuşoğlu E., Karademir A., Sandallı N., "The prevalence of molar incisor hypomineralization (MIH) in a group of children in a highly polluted urban region and a windfarm-green energy island", **International Journal of Pediatric Dentistry**, 19, 176-1785, (2009).
3. Aslan S., Alyüz B., Bozkurt Z., Bakoğlu M., “Characterization and Biological Treatability of Edible Oil Wastewaters”, **Polish Journal of Environmental Study**, 18/4, 533-538, (2009).
4. Aslan S., Korucu, M. K., Karademir A., Durmuşoğlu E., "Kocaeli'nde Yerel ve Ticari Sebzelerde Dioksin ve Furan Konsantrasyonlarının Belirlenmesi", **8. Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi**, (2009).
5. Aslan S., Korucu, M. K., Karademir A., Durmuşoğlu E., "Kocaeli'nin Değişik Bölgelerinde Üretilen Yerel İnek Sütlerindeki PCDD/F Seviyelerinin Belirlenmesi", **İTÜ 11. Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Sempozyumu**, 257-266, (2008).
6. Aslan S., Karademir A., Durmuşoğlu E., "Gıdalarda Dioksin ve Furan Seviyeleri Üzerine bir İnceleme", **Çevre Sorunları Sempozyumu Kocaeli-2008**, 60-72, (2008).

7. Bozkurt Z., Alyüz B., Aslan S., Toksöz A. N., "Kimya Sektöründe Faaliyet Gösteren bir Fabrikanın İçortam Hava Kalitesinin ve Sağlık Risklerinin Değerlendirilmesi", **Blacksea International Environmental Symposium**, Vol III, 280-289, (2008).
8. Aslan S., Alyüz B., Bozkurt Z., Toksöz A. N., "İşçi Sağlığı açısından Gürültü Seviyelerinin Değerlendirilmesi: Boya Fabrikası Örneği", **Blacksea International Environmental Symposium**, Vol:2, 456-467, (2008).
9. Aslan S., Bakoğlu M., "Yemeklik Yağ Rafinasyonu Atıksularının Arıtımında bir Atıksu Arıtma Tesisinin İncelenmesi", **Çevre Sorunları Sempozyumu**, Kocaeli-2008, 1042-1051, (2008).
10. Toksöz A. N., Aslan S., Bozkurt Z., Alyüz B., "Metal Sektöründe Faaliyet gösteren Bir Fabrikanın Atıksu arıtma Tesisinin İncelenmesi", **Çevre Sorunları Sempozyumu**, Kocaeli-2008, 1075-1080, (2008).
11. Bozkurt Z., Aslan S., Alyüz B., "D-100 Karayolu Gürültüsünün Kent Yaşamına Etkisi: İzmit Kent Merkezi Örneği", **Kocaeli Kent Sempozyumu**, 406-409, (2008).
12. Aslan S., Korucu M. K., Karademir A., Durmuşoğlu E., "Kocaeli’nde yerel olarak üretilen yumurtalarda dioksin ve furan seviyelerinin belirlenmesi", 7. **Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi**, İzmir, (2007).
13. Aslan S., Korucu M. K., Karademir A., Durmuşoğlu E., "Gaz kromatografisi/kütle spektrometresi cihazı ile eser miktarlardaki poliklorlu dibenzo dioksin ve furanların belirlenmesi", **Ulusal Çevre Sempozyumu**, Mersin, (2007).
14. Durmuşoğlu E., Aslan S., Can Doğan E., Bulut Z., "Health Risk Assessment of Workers' Exposure to Organic Compounds in a Tire Factory", **Journal of Human and Ecological Risk Assessment**, 13, 209-222, (2007).

15. Aslan S., Bozkurt Z., Tekeli A. N., "Cu(II), Ni(II), Cd(II) ve Cr(VI) İyonlarının Sulu Çözeltilerden Biyosorpsiyon Yöntemi ile Giderilmesi", ***Sigma Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi***, 25, 209-222, (2007)
16. Aslan S., Alyüz B., Bozkurt Z., Bakoğlu M., "Yemeklik yağ fabrikası atıksularının karakterizasyonu", ***UMES'07 (Ulusal Teknik Eğitim, Mühendislik ve Eğitim Bilimleri Genç Araştırmacılar Sempozyumu)***, (2007).
17. Aslan S., Alyüz B., Bozkurt Z., Tekeli A. N., "Yemeklik yağ sektöründen kaynaklanan katı atık ve proses yan ürünlerinin değerlendirilmesi", ***TÜRKAY 2007, AB Sürecinde Türkiye’de Katı Atık Yönetimi ve Çevre Sorunları Sempozyumu***, (2007).
18. Tekeli A. N., Aslan S., Bozkurt Z., "Örnek bir kojenerasyon tesisinde gürültü kirliliğinin değerlendirilmesi", ***Ulusal Çevre Sempozyumu***, Mersin, (2007).
19. Tekeli A. N., Bulut Z., Aslan S., Durmuşoğlu E., "Lastik Endüstrisi Artırılmış Sularının Tarımsal Sulama Amaçlı Kullanılabilirliğinin İncelenmesi", ***İTÜ 6. Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Sempozyumu***, (2006).
20. Tekeli A. N., Aslan S., Bozkurt Z., Durmuşoğlu E., "Veziroğlu yerleşkesi (KOU) sınıflarında trafik kaynaklı gürültü düzeylerinin belirlenmesi ve değerlendirilmesi", ***Kocaeli özelinde büyükşehirlerin kentsel yapılaşma ve ulaşım sorunları sempozyumu***, (2006).
21. Aslan S., Gencer A. N., Bulut Z., "Atıksulardan Ağır Metallerin Mikrobiyal Biyokütle ile Biyosorpsiyonu", ***Biyoteknoloji 200, 14. Ulusal Biyoteknoloji Kongresi***, (2005).
22. 15. Aslan S., Bakoğlu M., Ayberk S., Başaran E., "Depremin Yeraltısularına Etkisinin İncelenmesi ", ***Deprem Sempozyumu 2003***, (2003).

23. 16. Genç N., Aslan S., "Arıtma Çamurlarının Çürütme Yoluyla Stabilizasyonu", *Arıtım Dünyası Dergisi*, 25, (2001).

ÖZGEÇMİŞ

1979 yılında Göztepe/İstanbul’da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini İstanbul’da tamamladı. 2000 yılında Kocaeli Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü’nden mezun oldu. Yüksek Lisans Eğitimi’ni 2003 yılında Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı’nda tamamladı. 2001-2003 yılları arasında Kocaeli Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü’nde Araştırma Görevlisi olarak çalıştı. 2003 yılından itibaren aynı bölümde Uzman olarak çalışmaktadır.