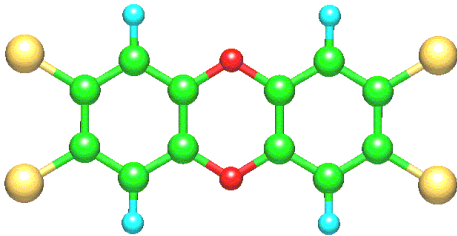


## İnsanların Balık Yağları Yolu ile Dioksin ve Furanlar (PCDD/F'ler), Dioksin Benzeri Poliklorlu Bifeniller (DL-PCB'ler) ve ndikatör Poliklorlu Bifenillere (PCB'ler) Olan Maruziyetinin Değerlendirilmesi

Gül Çelik Çakıroğulları, Yunus Uçar, Devrim Kılıç, Dursun Kırısık, Burcu Olanca

Gıda. Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı, Ulusal Gıda Referans Laboratuvarı



# Dioksin kelimesi bize ne ifade ediyor?

## The International Programme on Chemical Safety (IPCS)



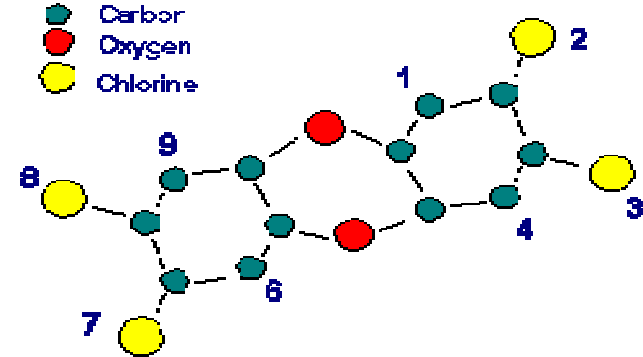
| Compound                             | WHO 1998 TEF | WHO 2005 TEF* |
|--------------------------------------|--------------|---------------|
| <i>chlorinated dibenzo-p-dioxins</i> |              |               |
| 2,3,7,8-TCDD                         | 1            | 1             |
| 1,2,3,7,8-PeCDD                      | 1            | 1             |
| 1,2,3,4,7,8-HxCDD                    | 0.1          | 0.1           |
| 1,2,3,6,7,8-HxCDD                    | 0.1          | 0.1           |
| 1,2,3,7,8,9-HxCDD                    | 0.1          | 0.1           |
| 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD                  | 0.01         | 0.01          |
| OCDD                                 | 0.0001       | 0.0003        |
| <i>chlorinated dibenzofurans</i>     |              |               |
| 2,3,7,8-TCDF                         | 0.1          | 0.1           |
| 1,2,3,7,8-PeCDF                      | 0.05         | 0.03          |
| 2,3,4,7,8-PeCDF                      | 0.5          | 0.3           |
| 1,2,3,4,7,8-HxCDF                    | 0.1          | 0.1           |
| 1,2,3,6,7,8-HxCDF                    | 0.1          | 0.1           |
| 1,2,3,7,8,9-HxCDF                    | 0.1          | 0.1           |
| 2,3,4,6,7,8-HxCDF                    | 0.1          | 0.1           |
| 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF                  | 0.01         | 0.01          |
| 1,2,3,6,7,8,9-HpCDF                  | 0.01         | 0.01          |
| OCDF                                 | 0.0001       | 0.0003        |
| <i>non-ortho substituted PCBs</i>    |              |               |
| PCB 77                               | 0.0001       | 0.0001        |
| PCB 81                               | 0.0001       | 0.0003        |
| PCB 126                              | 0.1          | 0.1           |
| PCB 169                              | 0.01         | 0.03          |
| <i>mono-ortho substituted PCBs</i>   |              |               |
| 105                                  | 0.0001       | 0.00003       |
| 114                                  | 0.0005       | 0.00003       |
| 118                                  | 0.0001       | 0.00003       |
| 123                                  | 0.0001       | 0.00003       |
| 156                                  | 0.0005       | 0.00003       |
| 157                                  | 0.0005       | 0.00003       |
| 167                                  | 0.00001      | 0.00003       |
| 189                                  | 0.0001       | 0.00003       |

\* Numbers in bold indicate a change in TEF value

Reference - Van den Berg et al :

The 2005 World Health Organization Re-evaluation of Human and Mammalian Toxic Equivalency Factors for Dioxins and Dioxin-like Compounds

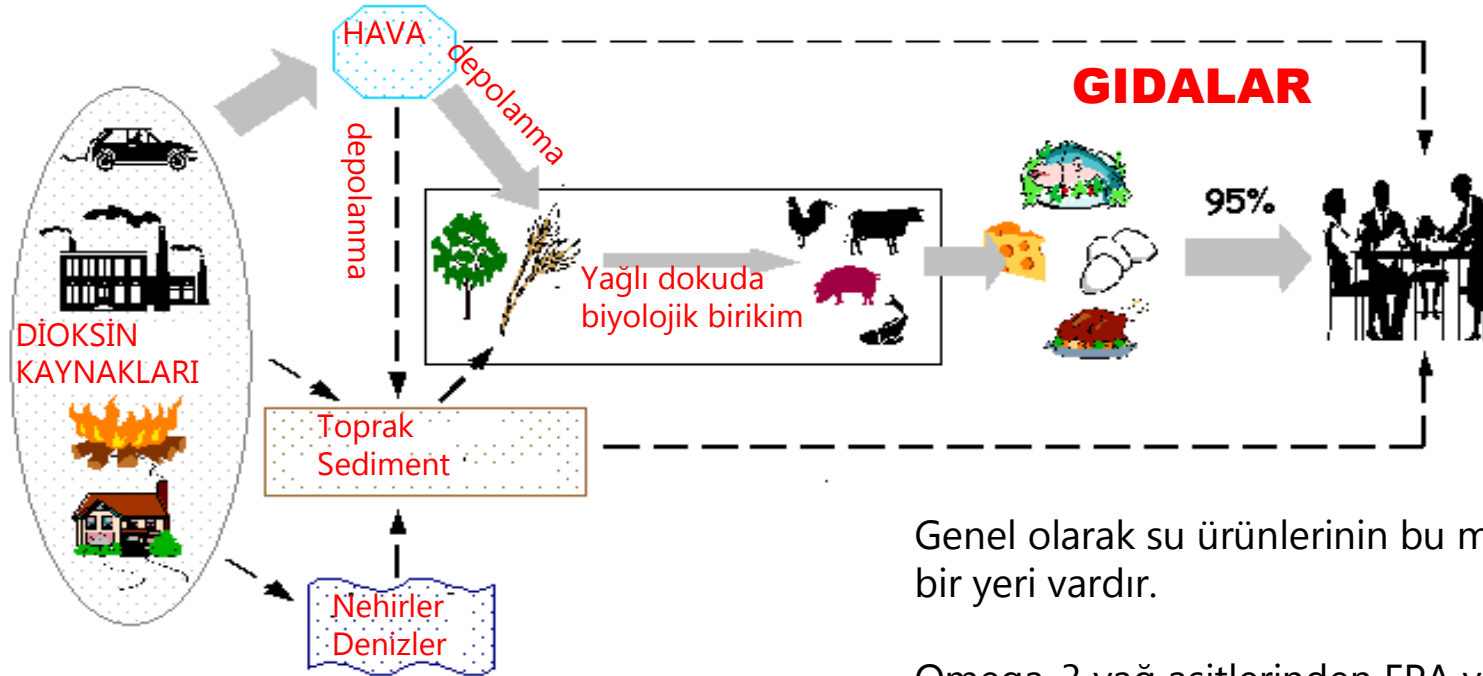
TOXICOLOGICAL SCIENCES 93(2), 223-241 (2006)



**2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin**

- Dioksinler klor varlığında yüksek derecede yanmalarla oluşan kalıcı organik bileşikler grubunun genel ismidir.
- Toksik etkiye sahip ve gıdalarda risk oluşturan 7 adet dioksin, 10 adet furan, 12 adet poliklorlu bifenil ve 6 adet toksik katsayısı olmayan indikatör PCB analiz edilmekte ve tebliğlerde yer almaktadır.
- En bilinen bileşik olan **2,3,7,8-TCDD**, aflatoksinden **600 kat** daha fazla toksiktir.

# Nasıl maruz kalıyoruz



Genel olarak su ürünlerinin bu maruziyette önemli bir yeri vardır.

Omega-3 yağ asitlerinden EPA ve DHA'nın büyüme ve sağlık üzerine olumlu etkileri bilinmektedir ve bu yağ asitleri balık veya balık yağı şurubu ve kapsülleri yolu ile vücuda alınmaktadır .

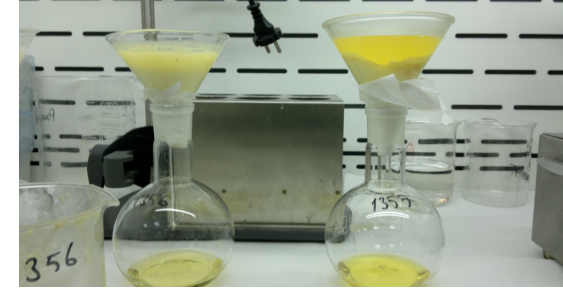
Piyasada bulaşanlardan arındırılmak üzere işlem görmüş bazı balık yağı şurubu ve/veya kapsülleri de mevcuttur

COMMISSION REGULATION (EC) No 1881/2006  
19 December 2006 setting maximum levels for  
certain contaminants in foodstuffs

TGK Bulaşanlar Yönetmeliği

## Çalışmanın ana safhaları

12 adet balık yağı kapsül  
veya şurup

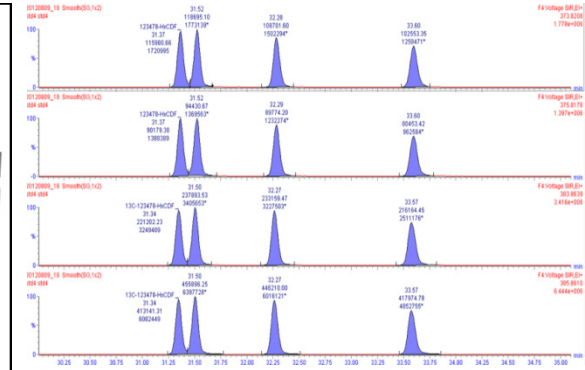


Yağ Ekstraksiyonu



Dioksin, Furan ve PCB'lerin  
Saflaştırılması

Yüksek Çözünürlüklü Kütle  
Spektrometresi



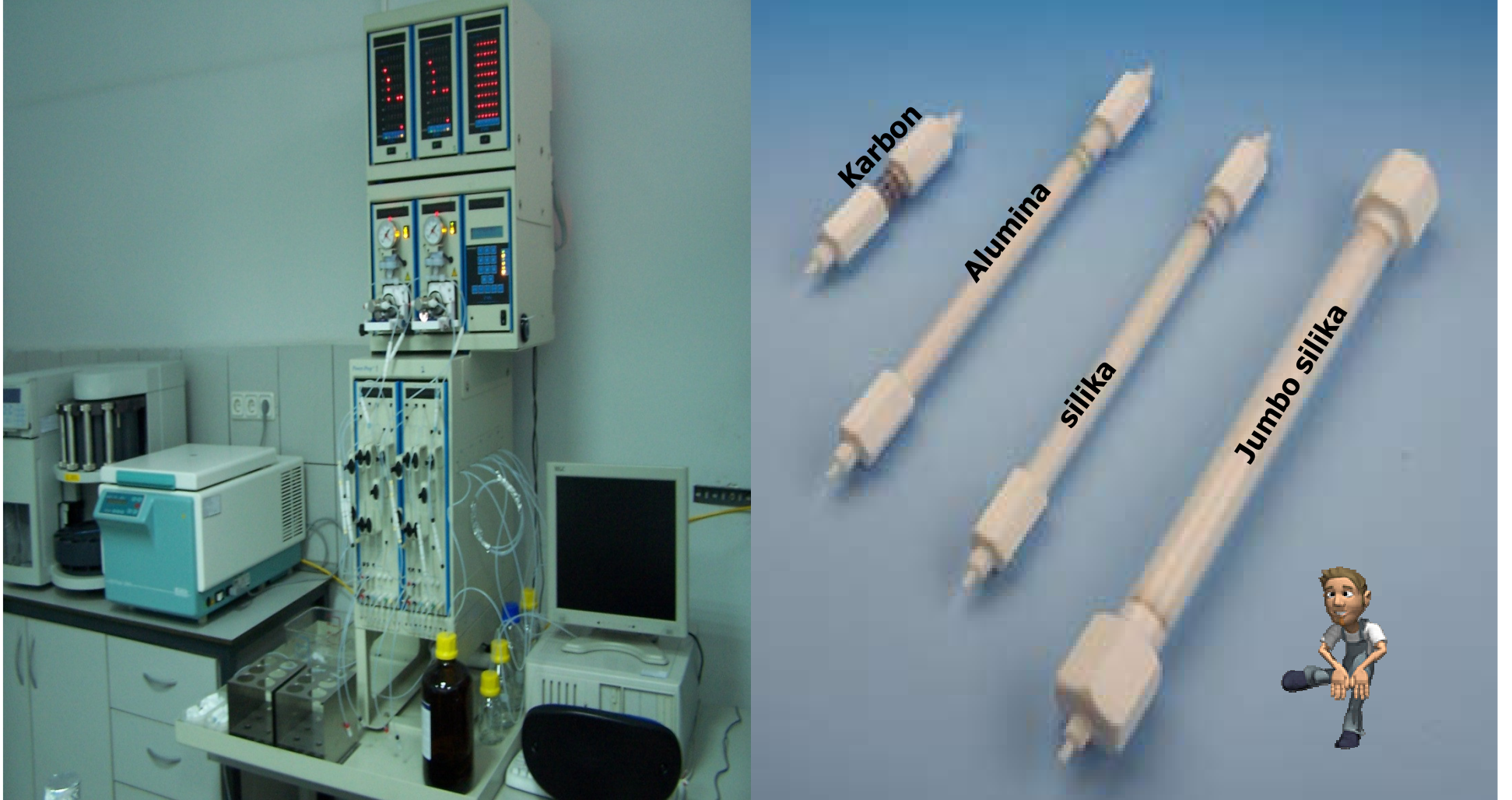
Verilerin işlenmesi ve  
raporlama

## Saflaştırmaya hazırlanmış örnekler



- 2,5 g örnek
- İnternal standartlar
- Hekzan
- Toplam hacim 25 mL

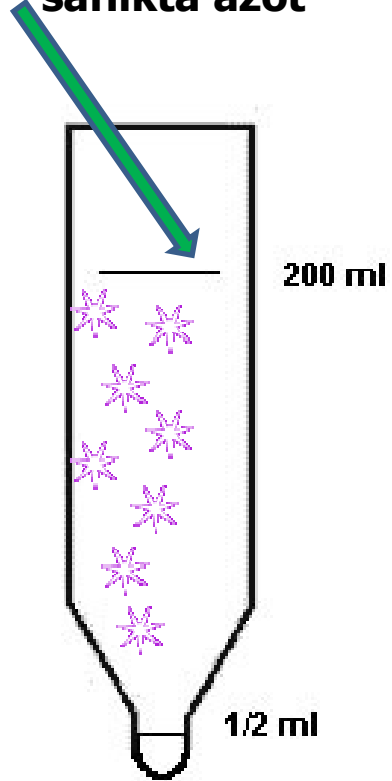
### Tek kullanımlık teflon kolon seti



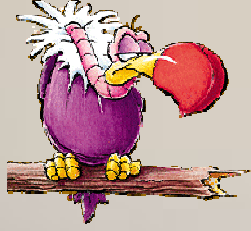
## 4 modüle sahip saflaştırma cihazı kolon tutucuları



**Yüksek  
saflıkta azot**



## GC-HRMS sistemine enjeksiyon ve sonuçların alınması



GC dedektörsüz

İyon kaynağı

250 kg mıknatıs



Bu çalışmada, Avrupa Birliği ve Ülkemizin yasal mevzuatlarında, gıda takviyesi olarak kullanılan balık yağlarında aranması belirtilen 17 adet dioksin/furan bileşeni, 12 dioksin benzeri poliklorlu bifenil ve 6 adet indikatör poliklorlu bifenil analiz edilmiştir.

Dioksin ve furanlar açısından incelendiğinde en baskın bileşenler sırasıyla 2,3,4,7,8 PeCDF, 1,2,3,7,8 PeCDD ve 2,3,7,8 TCDD olarak bulunurken, dioksin benzeri PCB'ler açısından PCB 126 ve PCB 169 olarak bulunmuştur. İndikatör PCB'ler açısından en baskın bileşenler ise canlı organizmalarda en yüksek birikim potansiyeline sahip olan PCB 153 ve PCB 138 bileşenleri ve canlı organizmalardan ziyade çevresel örneklerde tespit edilen PCB 101 ve PCB 180'dir.

Maruziyet değerlendirmesi yapılırken dikkate alınan faktörler balık yağı şurubu ve kapsüllerinden günde ne kadar tüketildiği/önerilen doz, bir kapsül ve/veya bir ölçek balık yağının kaç gram olduğu ve şurup ve kapsüllerin ne kadar yağ içerdiği.

Hesaplamalarda, yetişkinler için 60 kg, 5 yaş üstü çocuklar için 20 kg, 5 yaş altı çocuklar için ise 15 kg ortalama ağırlık kullanılmıştır (WHO/FAO 2005).



# Balık yağı örneklerinde PCDD/F' ler, dioksin benzeri PCB'ler ve indikatör PCB'lerin konsantrasyonları

|                                                  | BY1  | BY2  | BY3  | BY4  | BY5  |
|--------------------------------------------------|------|------|------|------|------|
| TOPLAM WHO-PCDD/F-TEQ pg/g yağ (ub) <sup>a</sup> | 1,18 | 0,92 | 0,79 | 0,51 | 6,95 |
| TOPLAM WHO-NOPCB-TEQ pg/g yağ (ub)               | 0,40 | 0,31 | 0,40 | 0,43 | 0,84 |
| TOPLAM WHO-MOPCB-TEQ pg/g yağ (ub)               | 0,03 | 0,01 | 0,01 | 0,02 | 0,07 |
| TOPLAM-IP (ICES 6) pg/g yağ (ub)                 | 4978 | 1683 | 1112 | 1931 | 8715 |
| TOPLAM WHO-PCDD/F-PCB-TEQ pg/g yağ (ub)          | 1,61 | 1,23 | 1,20 | 0,96 | 7,85 |
| TOPLAM I-PCB ng/g yağ (ub)                       | 4,98 | 1,68 | 1,11 | 1,93 | 8,71 |

|                                                  | BY6  | BY7  | BY8  | BY10 | BY11 | BY12  |
|--------------------------------------------------|------|------|------|------|------|-------|
| TOPLAM WHO-PCDD/F-TEQ pg/g yağ (ub) <sup>a</sup> | 0,85 | 0,58 | 0,80 | 0,33 | 0,90 | 0,86  |
| TOPLAM WHO-NOPCB-TEQ pg/g yağ (ub)               | 0,05 | 1,09 | 0,09 | 0,33 | 0,12 | 1,45  |
| TOPLAM WHO-MOPCB-TEQ pg/g yağ (ub)               | 0,01 | 0,03 | 0,00 | 0,02 | 0,00 | 0,37  |
| TOPLAM-IP (ICES 6) pg/g yağ (ub)                 | 1028 | 2671 | 138  | 2356 | 2168 | 5046  |
| TOPLAM WHO-PCDD/F-PCB-TEQ pg/g yağ (ub)          | 0,92 | 1,71 | 0,90 | 0,68 | 1,03 | 2,68  |
| TOPLAM I-PCB ng/g yağ (ub)                       | 1,03 | 2,67 | 0,14 | 2,36 | 2,17 | 50,46 |

|                                                                                                                                                |                                     |                                              |                                       |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------|----------------------------------------------|---------------------------------------|
| Deniz ürünlerinden elde edilen yağlar (insan tüketimine sunulan balık yağı, balık karaciğer yağı ve diğer deniz canlılarından elde edilen yağ) | Dioksinler toplamı<br>1,75 pg/g yağ | Dioksinler ve dl-PCB toplamı<br>6,0 pg/g yağ | indikatör PCB toplamı<br>200 ng/g yağ |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------|----------------------------------------------|---------------------------------------|

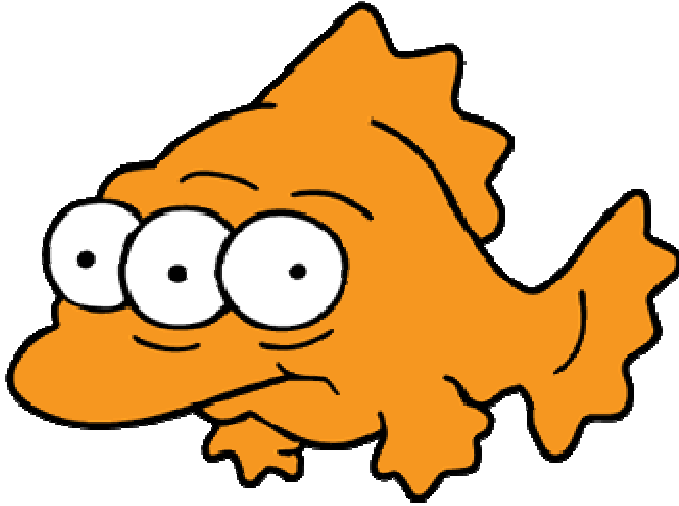


Balık yağı şurubu ve kapsülleri yolu ile dioksinler ve dioksin benzeri PCB'lere maruziyet değerleri SCF (2001) tarafından tanımlanan 2 pg WHO-TEQ değerinin altında kalmıştır.

Ancak burada yalnızca balık yağı yolu ile maruziyet ortaya koyulduğu ve diğer gıda ve çevre yolu ile maruziyet hesaplanmadığı için bu bileşenler için gerçek bir maruziyet durumu ortaya koyulamamıştır.



## PCDD/Fs ve dioksin benzeri PCB'lere balık yağları yolu ile maruziyet



### Balık yağı şurup ve kapsüllerinin % yağ oranı

**BY-1:** % 95.85 yağ  
**BY-2:** % 100 yağ  
**BY-3:** % 100 yağ  
**BY-4:** % 100 yağ  
**BY-5:** % 82.3 yağ  
**BY-6:** % 83.3 yağ  
**BY-7:** % 100 yağ  
**BY-8:** % 100 yağ  
**BY-10:** % 100 yağ  
**BY-11:** % 16.6 yağ  
**BY-12:** % 16.6 yağ

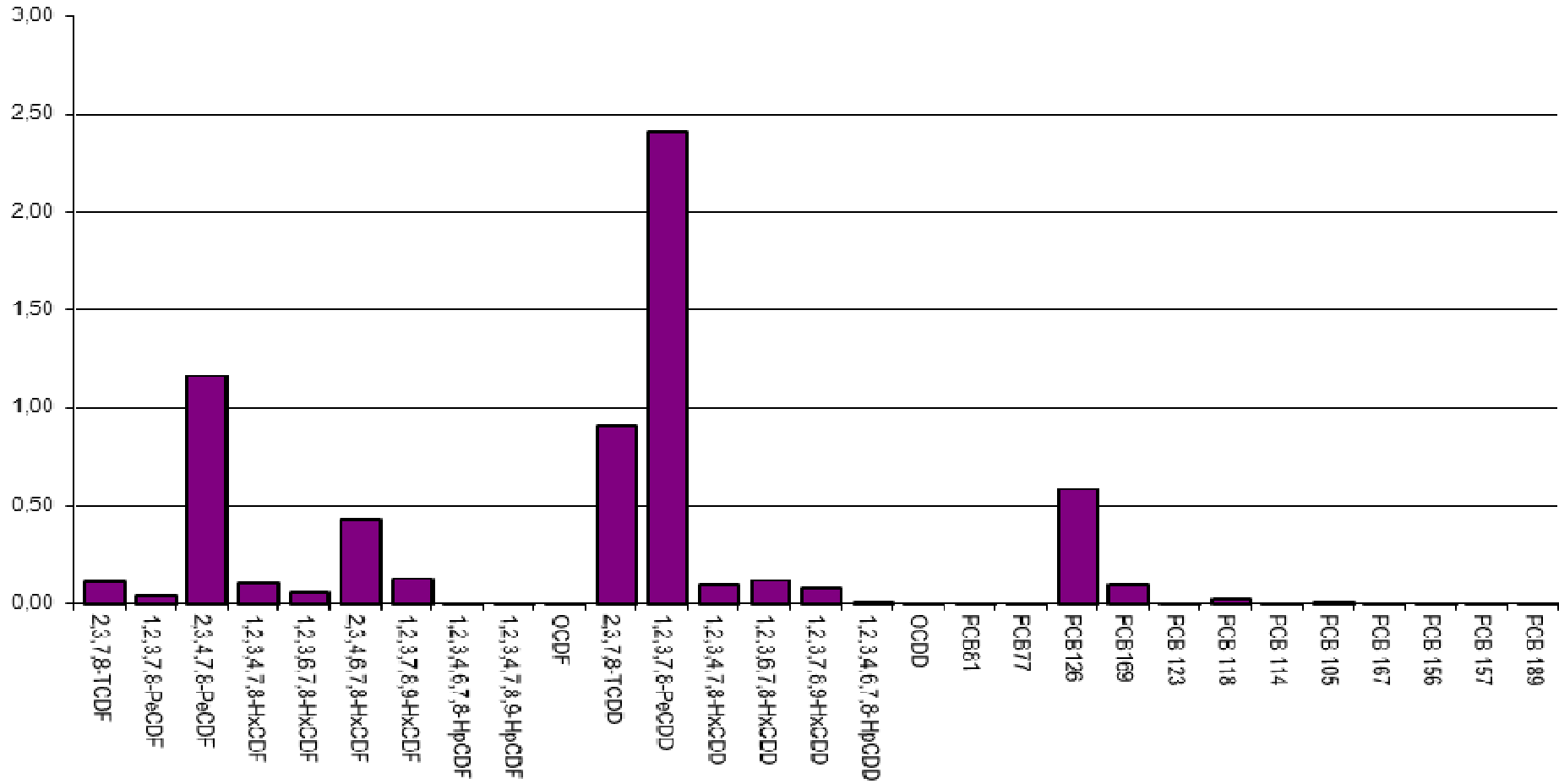


|                                     | BY1  | BY2           | BY3  | BY4   | BY5  | BY6  | BY7  | BY8               | BY10          | BY11 | BY12 |
|-------------------------------------|------|---------------|------|-------|------|------|------|-------------------|---------------|------|------|
| <b>Maruziyet<br/>&lt;5 yaş 15kg</b> | 0,24 | 0,12-<br>0,25 | -    | 0,02  | -    | -    | -    | -                 | 0,21-<br>0,63 | 0,06 | 0,93 |
| <b>Maruziyet Yetişkin 60 kg</b>     | -    | 0,03-<br>0,06 | 0,06 | 0,005 | 0,19 | 0,09 | 0,03 | 0,02<br>-<br>0,03 | -             |      | 0,23 |

## Balık yağı 5 bileşen dağılımı

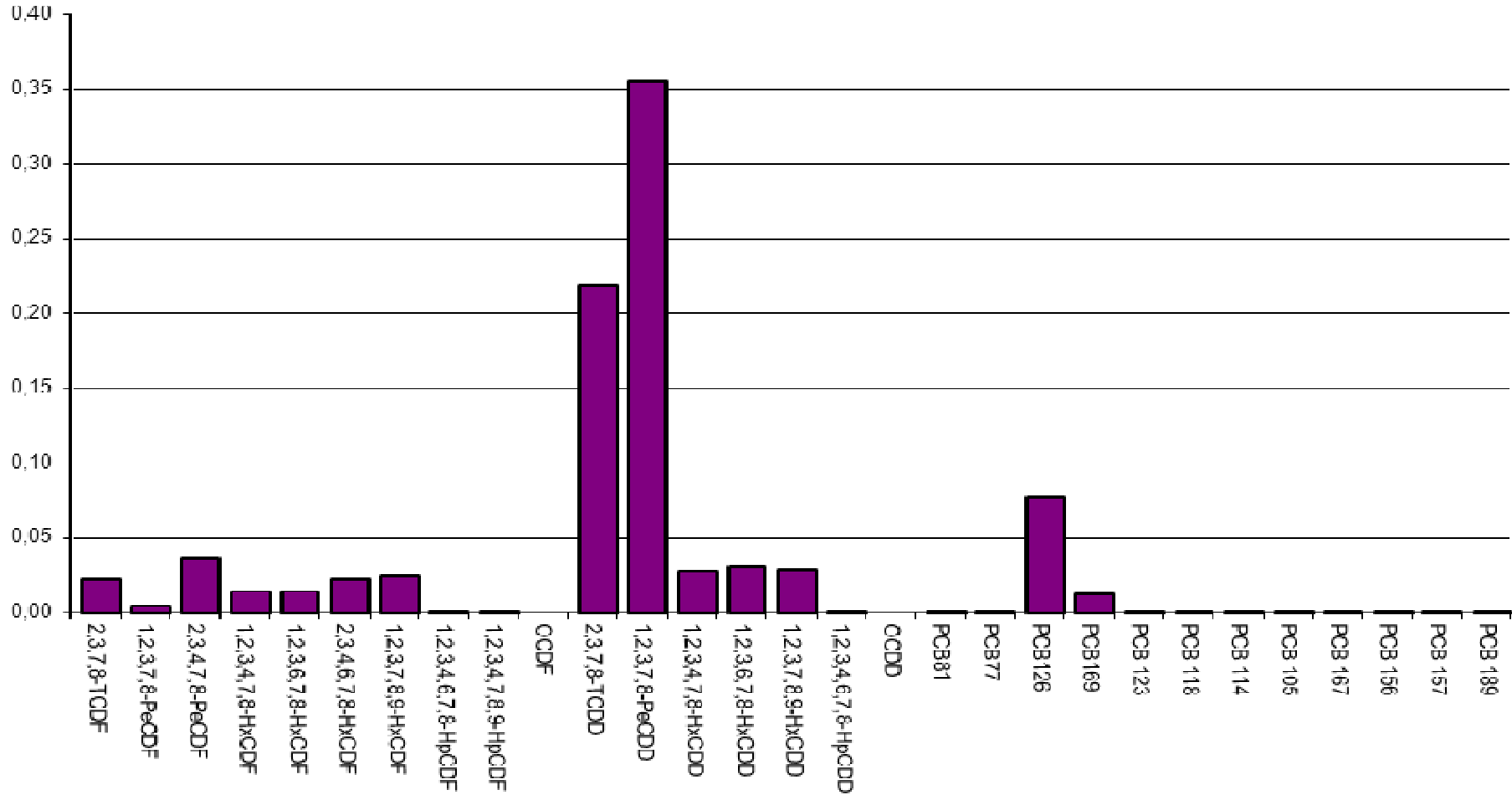
Balık Yağı 5

### Bileşen Dağılımı (pg WHO-TEQ/g)



### Bileşen Dağılımı (pg WHO-TEQ/g)

Balık Yağı 8



# Teşekkür Ederim



EC (European Commission). 2011. Commission regulation (EU) No 1259/2011 of 2 December 2011 amending Regulation (EC) No 1881/2006 as regards maximum levels for dioxins, dioxin-like PCBs and non dioxin-like PCBs in foodstuffs. L320/18-L320/23 p.

EFSA. 2004. Scientific Colloquium Summary Report. Dioxins. Methodologies and principles for setting tolerable intake levels for dioxins, furans and dioxin-like PCBs. 28-29 June 2004, Brussels, Belgium. European Food Safety Authority. Pp: 130.

SCF. 2001. European Commission, Scientific Committee on Food. Opinion on the Risk Assessment of Dioxins and Dioxin-like PCBs in food; 22 November 2000. Brussels: SCF. Available from: [http://europa.eu.int/comm/food/fs/sc/scf/out78\\_en.pdf](http://europa.eu.int/comm/food/fs/sc/scf/out78_en.pdf).

Smedes, F., and T.K. Thomassen. 1996. Evaluation of the bligh and dyer lipid determination method. Marine Pollution Bulletin, 32 (8/9): 681-688.

Traag, W.A., J. Immerzeel, C. Onstek, C. Kraats, M.K. Lee, G. Van der Weg, H. Mol, and L.A.P. Hoogenboom. 2008. Automation of chemical analysis of PCDD/Fs, dioxin-like PCBs, indicator PCBs and polybrominated diphenyl ethers in food and feed. Organohalogen compounds, 70: 54-57.

TGK (Türk Gıda Kodeksi), 2011. Türk Gıda Kodeksi Bulaşanlar Yönetmeliği. Yayımlandığı resmi gazete: 29.12.2011-28157 (3. Mük.). Yetki kanunu: 5996.

USEPA (United States Environmental Protection Agency), 1994. Method 1613, Tetra-through Octa-Chlorinated Dioxins and Furans by Isotope Dilution HRGC/HRMS. United States Environmental Protection Agency. Office of water (4303). 86 p., United States of America.

USEPA (United States Environmental Protection Agency), 1999. Method 1668, Revision A: Chlorinated Biphenyl Congeners in water, soil, sediment and tissue by HRGC/HRMS. United States Environmental Protection Agency. Office of water (4303). EPA No. EPA-821-R-00 002. 127 p., United States of America.

WHO, Polychlorinated dibenzo-*para*-dioxins and dibenzofurans, Environmental Health Criteria 88, United Nations Environment Programme and The World Health Organization, GENEVA, (1989). Pp 409.

World Health Organization/Food and Agriculture Organization of the United Nations (WHO/FAO). 2005. Dietary exposure assessment of chemicals in food. Report of a Joint FAO/WHO Consultation Annapolis, Maryland, USA, 2–6 May 2005. 88 p.