



**Review Paper / Derleme Makalesi**

**A REVIEW OF PCDD/Fs LEVELS IN ENVIRONMENTAL SAMPLES AND ANALYSIS**

**M. Kemal KORUCU\*, Aykan KARADEMİR**

*Kocaeli Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Umuttepe-KOCAELİ*

**Received/Geliş: 13.04.2010 Revised/Düzelme: 04.06.2010 Accepted/Kabul: 07.06.2010**

---

**ABSTRACT**

An accurate, quick and cheap method for the determination of PCDD/Fs levels in the environmental matrices such as air, soil, vegetation, vegetative or animal food, sediments etc. in which persistent organic pollutants (POPs) tend to accumulate is very considerable issue for the environment and the public health. From this point of view, some questions including how much PCDD/Fs exist in the environmental matrices and which technologies are applicable to dioxin analyses should be concerned in details.

In this article, an investigation on the PCDD/Fs levels and the typical levels of the dioxin congeners in the environmental matrices such as air, soil, vegetation, vegetative or animal food and sediment is presented. HRGC/HRMS and HRGC/LRMS-NCI techniques used frequently in the analyses of PCDD/Fs are evaluated and discussed.

**Keywords:** Environmental samples, PCDD/Fs, PCDD/Fs levels and GC/MS analyses.

**ÇEVRESEL ÖRNEKLERDEKİ PCDD/F DÜZEYLERİ VE ANALİZİNE İLİŞKİN BİR DEĞERLENDİRME**

**ÖZET**

Kalıcı organik kirleticilerin (KOK'lar) büyük bir birikim potansiyeli gösterdiği hava, toprak, bitki örtüsü, bitkisel veya hayvansal kökenli gıda maddeleri ve sedimentler gibi çevresel ortamlardaki poliklorlu dibenzop-dioksin ve dibenzofuran (PCDD/F) düzeylerinin doğru, hızlı ve ucuz bir şekilde belirlenip elde edilen sonuçlardan yola çıkarak gerekli önlemlerin alınması çevre ve halk sağlığı açısından son derece önemli bir konudur. Bu açıdan bakıldığında; tüm çevresel ortamlardaki PCDD/F düzeylerinin büyüklüğü ve bu düzeylerdeki PCDD/F bileşiklerinin hangi teknolojilerle belirlenebileceği gibi bazı soruların mutlak suretle cevaplanması gerekmektedir.

Bu çalışmada; hava, toprak ve bitki örtüsü, bitkisel ve hayvansal kökenli gıda maddeleri ve sedimentler gibi çevresel ortamlardaki PCDD/F düzeylerine ilişkin bir değerlendirme yapılmış ve bu ortamlardaki PCDD/F düzeylerinin genel durumu ile ilgili çeşitli bilgiler sunulmuştur. Sözü edilen ortamlarda birikim yapan PCDD/F bileşiklerinin analizinde sıklıkla kullanılan HRGC/HRMS ve HRGC/LRMS-NCI tekniklerinin, söz konusu düzeylerdeki bir kirlilik için uygulanabilirlikleri değerlendirilmiş ve incelenmiştir.

**Anahtar Sözcükler:** Çevresel örnekler, PCDD/F'ler, PCDD/F düzeyleri ve GC/MS analizleri.

---

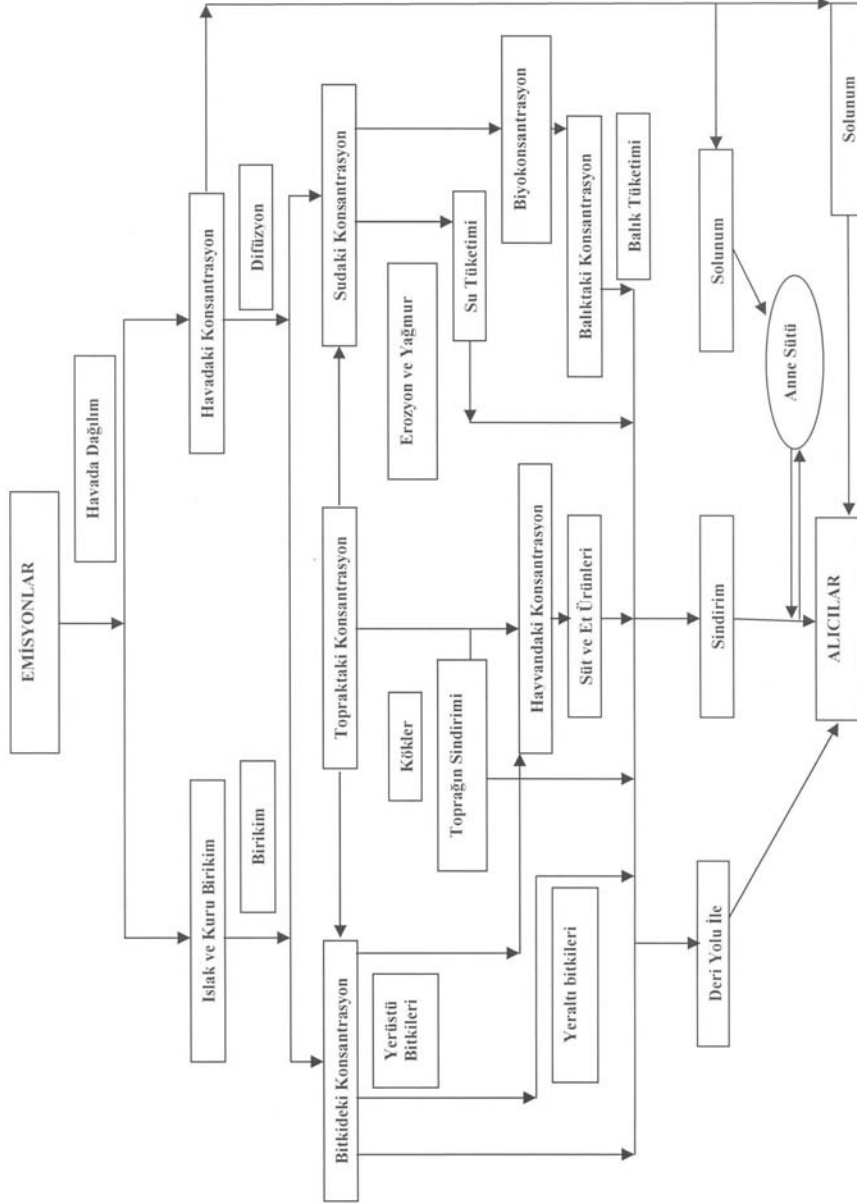
\*Corresponding Author/Sorumlu Yazar: e-mail/e-ileti: kemal.korucu@gmail.com, tel: (534) 704 75 04

## 1. GİRİŞ

“Dioksin” terimi genel olarak poliklorodibenzo-*para*-dioksinler (PCDD) ve poliklorlu dibenzofuranlar (PCDF) olarak bilinen bir grubu tanımlamak için kullanılır (McKay, 2002; Stanmore, 2004). Her iki bileşen grubunda da moleküller birbirlerine oksijen atomları ile bağlanmış iki benzen halkası içerirler. PCDD formlarında benzen halkaları iki oksijen köprüsü ile bağlanırken PCDF formlarında bu bağlanma bir karbon bağı ve bir oksijen köprüsü ile olmaktadır (HMIP,1996). PCDD/F bileşikleri üzerinde uzun yıllardır gerçekleştirilen *in vivo* ve *in vitro* toksisite çalışmalarından elde edilen sonuçlara göre bu bileşiklerin olumsuz sağlık etkilerini; cilt toksisitesi (klorakne gibi), bağışıklık toksisitesi, üreme ve gelişme üzerine olumsuz etkiler, teratojenik etki, endokrin yıkımı ve en önemlisi kanserojen etki şeklinde sıralamak mümkündür. 210 adet olası PCDD/PCDF konjeneri arasından 17 adet izomer toksisite açısından ön plana çıkar. Bu izomerlerin en önemli ortak özelliği 2,3,7,8 numaralı halojen bağlanabilir konumlarının hepsinin klor atomuyla bağlanmış olmasıdır. Sözü edilen bu 17 konjener arasından en yüksek akut toksisiteye sahip konjener ise 2,3,7,8- tetrakloro dibenzo-*p*-dioksin konjeneri olarak bilinmektedir (Rada ve diğ., 2006). Bu konjenerlerin çevre ve insan sağlığı üzerindeki etkilerinin ortak bir dille değerlendirilebilmesi için geliştirilen toksik eşdeğerlikler konsepti (TEQ); normal şartlarda dioksin ve benzeri bileşikler herhangi bir numune matrisi içerisinde bir karışım halinde bulunacağından, risk değerlendirmesi ve yasal düzenlemelerin oluşturulmasında kullanılacak değerlerin elde edilebilmesi adına geliştirilmiş bir yaklaşımdır. Bu yaklaşımın oluşturulmasında tüm dioksin ve benzeri bileşiklerin göreceli toksisiteyi, *in vivo* ve *in vitro* toksisite çalışmalarında elde edilen sayısal verilere göre 2,3,7,8 TCDD konjenерinin toksisitesine oranlanır ve her bileşen için ayrı bir Toksik Eşdeğerlik Faktörü (TEF) elde edilir. Bu yaklaşım dioksin bileşenlerinin bağlanma etkili hareket mekanizmalarının birbirleri ile aynı olduğu kabulüne dayanır. Ancak bu yaklaşım; özellikle dioksin bileşenlerinin birlikte bulunmalarından ötürü ortaya çıkabilecek ortak etkiler, birbirlerini sönmüleme ve toksikokinetik farklılaşmalar gibi etkilerin ihmal edilmesi gibi bazı sınırlamaları bünyesinde barındırır (WHO, 2000). TEQ konsepti uygulamasında; en toksik dioksin konjeneri olarak bilinen 2,3,7,8-TCDD konjenерinin toksisite değeri 1 olarak alınır ve diğer 17 konjener toksiklik seviyelerine bağlı olarak 1 ile 0 arasında değişen toksisite eşdeğerlik faktörleri (TEF) alır. Toksik eşdeğerlik kavramı TEQ ise her bir konjenere ait TEF değeri ile bu konjenerin söz konusu örnek içerisindeki konsantrasyonunun çarpımı ile bulunur. Bir numunenin toplam toksik eşdeğerliği ise numune içerisinde bulunan tüm PCDD/F konjenerlerinin kendilerine atanmış TEF değerleriyle çarpılmasından elde edilen büyüklüklerin toplamından elde edilir. Dünya Sağlık Örgütü (WHO) ve EPA gibi uluslar arası kuruluşlar tarafından elde edilen farklı TEF değerleri mevcut olup bu değerler PCDD/F düzeylerinin belirlenmesi çalışmalarında sıklıkla kullanılırlar. En sık kullanılan TEF değerleri EPA tarafından geliştirilen ve TEQ değerlerinin bulunmasında kullanılan I-TEF değerleridir. Ayrıca Dünya Sağlık Örgütü (WHO) kendi geliştirdiği ve WHO-TEF olarak bilinen değerleri kullanmaktadır. Örneğin WHO, PCDD/F bileşiklerinin vücuda alımı için sınır değeri, tolere edilebilir günlük (TDI) değer bazında 1-4 g WHO TEQ/kg vücut ağırlığı/gün aralığı olarak belirtmiştir. Burada 4 pg TEQ/kg vücut ağırlığı/gün değeri maksimum TDI değeri olarak düşünülmüş olup, sağlanması temel amaç olarak edinilmesi istenen günlük alım değeri ise 1 pg TEQ/kg vücut ağırlığı/gün'dür (Van Leeuwen ve diğ., 2000).

PCDD/F bileşikleri, atmosfere salındıktan sonra çeşitli dağılım mekanizmalarının etkisi altında yayılır ve oradan insanlara ulaşırlar. Bu sürecin ilk basamağında kaynaktan salınan PCDD/F konjenerleri bölgenin meteorolojik değişkenlerinin etkisi altında hava kütlesi içerisinde yayılır. Hava kütlesi içerisinde yayılmış olarak bulunan PCDD/F konjenerleri ıslak birikim, kuru birikim ve difüzyon gibi süreçler aracılığı ile yüzeysel su, bitki ve toprak gibi alıcı ortamlarda değişik oranlarda birikirler. Bu noktadan sonra insanların söz konusu ortamlarla direkt olarak teması ya da yine bu ortamlarla etkileşim içerisinde bulunan bitki, sebze, meyve ya da hayvanlar ve bu hayvanların ürünleri ile beslenmesi sonucunda PCDD/F bileşikleri insan vücuduna ulaşır.

PCDD/F bileşiklerinin oluştuğu kaynaktan insan vücuduna ulaşana kadar geçirdiği taşınım sürecini Şekil 1'deki gibi sembolize etmek mümkündür. İnsanların PCDD/F bileşiklerine maruz kalma yollarını genel başlıklar altında toplamak gerekir ise; PCDD/F konjenerleri ile kirlenmiş havanın solumu, su ve toprak ile temas ve kirlenmiş su, toprak ve hava ile etkileşim içerisindeki diğer canlı ve bu canlıların ürünlerinin insanlar tarafından sindirilmesi şeklinde 3 ana başlık saymak mümkündür.



Şekil 1. PCDD/F Bileşiklerinin Doğadaki Taşınımı

Sözü edilen 3 genel maruz kalma yolunun ağırlıkları hakkında bu güne kadar pek çok çalışma yapılmış olup, bu çalışmaların çoğunda deri yolu ile maruz kalmanın ihmal edilebilecek kadar az, gıda tüketimi ile alımın ise en baskın yol olduğu vurgulanmaktadır (Malisch, 1998 ; Jensen ve Bolger, 2001; Focant ve diğ., 2002; US EPA, 2003; Kiviranta ve diğ., 2004); Bocio ve Domingo, 2005; Loutfy ve diğ., 2006). PCDD/F bileşiklerinin insanlar tarafından tüketilen gıda maddeleri aracılığı ile vücuda girdiği ve PCDD/F bileşiklerine maruz kalmanın çok büyük bir oranının gıda tüketimi yolu ile olduğu uzun yıllardır bilinen bir gerçektir. Yapılan araştırmaların pek çoğu, insan bünyesine sindirim, solunum ve deri yolu ile temas gibi 3 genel yolla giriş yapan PCDD/F bileşiklerinin yaklaşık % 90-95 gibi bir oranının gıda tüketimi aracılığı ile alındığını ve bu alımın da % 90'ının hayvansal kökenli gıda maddeleri ile gerçekleştiği (EC, 2000b) belirtmektedir. Bu açıdan bakıldığında çevresel örneklerdeki PCDD/F bileşiklerinin insan sağlığı üzerinde oluşturacağı etkilerin biçim ve miktarının belirlenmesine yönelik olarak yapılacak her hangi bir çalışmada hava, toprak ve bitki örtüsü analizlerinden ziyade, besin maddelerindeki PCDD/F konsantrasyonlarının belirlenmesi büyük önem arz eder. Bunun yanında; sözü edilen diğer çevresel ortamlardaki PCDD/F bileşiklerinin düzeylerinin belirlenmesi, bu kirlleticilere yönelik olarak yapılan modelleme ve risk değerlendirmesi gibi çalışmalarda son derece önemlidir. Her iki durum bir arada değerlendirildiğinde ve PCDD/F'lerin büyük sağlık tehlikeleri de göz önünde bulundurulduğunda PCDD/F bileşiklerinin doğadaki taşınımı sırasında uğradığı her noktadaki konsantrasyonlarının doğru bir şekilde belirlenmesinin çevre ve halk sağlığı açısından son derece önemli olduğu açığa çıkar.

Hava, toprak, bitki örtüsü, gıda maddeleri ve sedimentler gibi insanların PCDD/F alımları üzerinde önemli etkileri olan çevresel örneklerdeki kirlilik düzeylerinin ve konjener dağılımlarının saptanması çalışmalarında kullanılan yöntemler genel olarak enstrümental analiz yöntemleridir ve bu yöntemlerin başında GC/MS uygulamaları gelir. Söz konusu örneklerdeki düşük kirlilik düzeylerinin (ppt, pg/g) (Schechter ve diğ., 2006) saptanmasında kullanılan bu yöntem özellikle HRGC/HRMS uygulamalarında yeterli hassasiyet ve stabiliteyi karşılamaktadır. Öte yandan bu uygulamaların yüksek maliyeti ve analiz öncesi hazırlık aşamalarındaki zorluklar gibi etmenler başka uygulamaların araştırılmasını zorunlu kılmaktadır. Özellikle kütle spektrometresinden kaynaklanan yüksek maliyetler, negatif kimyasal iyonizasyon gibi yeni iyonizasyon uygulamaların araştırılması yoluyla azaltılmaya çalışılmaktadır. Düşük çözünürlüklü MS sistemlerinde uygulanan bu iyonizasyon tekniği maliyet problemini büyük oranda ortadan kaldırırken stabilite konusunda çeşitli sorunlar doğurmaktadır.

Bu çalışmada; insanların PCDD/F'lere maruz kalması üzerinde etkili olan hava, toprak ve bitki örtüsü, gıda maddeleri ve sedimentler gibi çevresel ortamların PCDD/F düzeyleri hakkında elde edilen veriler irdelenmiş ve söz konusu çevresel ortamlardaki kirlilik boyutlarına ilişkin bir değerlendirme yapılmıştır. Bu veriler ışığında başta gıda maddeleri olmak üzere diğer çevresel ortamlardaki son derece düşük düzeylerdeki PCDD/F kirliliğinin hassas, hızlı ve ekonomik bir şekilde tespit edilebilmesi için, hali hazırda yaygın olarak kullanılan HRGC/HRMS ve HRGC/LRMS-NCI gibi yöntemlerin uygulanabilirlikleri hakkında bir değerlendirme yapılmıştır.

## 2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

### 2.1. Havadaki PCDD/F Konsantrasyonları

PCDD/F bileşiklerinin kaynakta oluşumu ve atmosfere salınımının ardından, alıcılara ulaşana kadar geçirdiği tüm süreçler üzerinde büyük bir öneme sahip olan, PCDD/F konjenerlerinin ne şekilde, nereye ve ne kadar dağıldığının belirlenebilmesindeki ilk ve en önemli basamak hava örneklerindeki PCDD/F bileşiklerinin belirlenmesi aşamasıdır. Hava ortamındaki PCDD/F kirliliğinin boyutu ve konjener yapısı diğer tüm çevresel ortamlardaki durumu doğrudan etkileyen en önemli değişkendir. Hava örneklerindeki PCDD/F konjenerlerinin miktarlarının belirlenmesi

ve bu konjenerlerin etkilendiği süreçlerin boyutları üzerine bugüne kadar çok sayıda çalışma yapılmış ve bu bileşiklerin havadaki durumları ile ilgili pek çok veri ortaya koyulmuştur. Öte yandan konuyla ilgilenen çevrelerin mevcut kapsamlı bilgi birikimleri dahi bu bileşenlerin atmosferik durumları hakkındaki bazı belirsizlikleri ortadan kaldırmaya yetmemektedir. EPA (2003)'e göre mevcut veriler ışığında havadaki PCDD/F düzeylerine ilişkin olarak verilebilecek en genel kabuller; konsantrasyonların kırsal alanlara göre kentsel bölgelerde daha büyük, etkili PCDD/F kaynaklarının çevrelerinde en yüksek olduğu ve artan klor sayısı ile havadaki konjener miktarlarının da arttığıdır.

Ortam havasındaki PCDD/F konsantrasyonları; üzerinde çalışılan bölgedeki kirlenici kaynak yoğunluğuna göre farklılık gösterebileceği gibi bölgenin meteorolojik şartları, ölçümün yapıldığı zaman aralığı (gece-gündüz) ve mevsim farklılıkları gibi birçok değişkenden de etkilenir. PCDD/F bileşiklerinin havadaki davranışları ve konsantrasyonları üzerine yayınlanan derlemelerde Lohmann ve Jones (1998); PCDD/F bileşiklerinin havadaki toplam konsantrasyon aralıklarını; kaynaklardan uzak bölgeler için  $0.5 \text{ pg/m}^3$  (yaklaşık  $10 \text{ fg TEQ/m}^3$ ), kırsal bölgeler için  $0.5\text{--}4 \text{ pg/m}^3$  ( $20\text{--}50 \text{ fg TEQ/m}^3$ ) ve endüstriyel kentler için  $10\text{--}100 \text{ pg/m}^3$  ( $100\text{--}400 \text{ fg TEQ/m}^3$ ) şeklinde belirtmiştir. Bakoğlu ve diğ. (2005); yoğun endüstriyel baskı altındaki Kocaeli'de yaptıkları çalışmada hava örnekleri için bulunduğu konsantrasyon düzeylerini  $1,11\text{--}31,70 \text{ pg/m}^3$  ( $23,30\text{--}563 \text{ fg TEQ/m}^3$ ) aralığında vermektedir. İki araştırmacının sunduğu değerler karşılaştırıldığında ufak sapmalar dışında büyük benzerlikler göze çarpmaktadır. Bu anlamda yukarıda verilen değer aralıkları bir kesinlik ifade etmemekle birlikte, PCDD/F bileşiklerinin havadaki konsantrasyonlarının hangi düzeylerde olabileceği hakkında genel bir bilgi vermektedir.

Hava örneklerindeki PCDD/F bileşiklerine konjener dağılımları açısından bakıldığında bir genelleme yapmak son derece zordur. PCDD/F konjenerlerinin miktar ve dağılımları genel olarak söz konusu ortam ve çevresinde bulunan PCDD/F kaynaklarının konjener profilleri ve bölgedeki dağılıma mekanizmaları tarafından belirlenir. Bu anlamda her bölgenin kendine has bir konjener dağılımının olacağını ve bu dağılımın yıl içerisinde çok defa değişeceğini söylemek mümkündür. PCDD/F bileşiklerinin mevsimsel konsantrasyon değişimleri üzerindeki genel kışı aylarındaki konsantrasyon düzeylerinin yaz aylarındakilere göre daha büyük olduğudur (U.S. EPA, 2003). Bu farkın altında yatan temel nedenler olarak ise; kışı aylarında özellikle evsel ısınma gibi yanma kaynaklarının niceliksel artışı ve ıslak birikimdeki artışın yanında fotoliz, kuru birikim, bazı kimyasal reaksiyonlar ve difüzyon gibi kayıp reaksiyonlarının düşüklüğü gösterilebilir. Ayrıca kışı aylarının yaz aylarına oranla daha fazla termal inversiyon eğilimi göstererek emisyonları hapsetmesi de bu fark üzerine etkilidir (Lohmann ve Jones, 1998). Farklı ülkeler için yaz ve kışı aylarında yapılan PCDD/F ölçümlerinin sonuçlarının verildiği bir derleme Çizelge 1'de sunulmuştur.

Çizelge 1. Havadaki PCDD/F Düzeylerindeki Mevsimsel Değişimler

ÜLKE	Mevsim	$\Sigma P_{4-8}CDD/F$ (pg/Nm <sup>3</sup> )	OCDD Yüzdesi	PCDD/PCDF Oranı	ÖLÇÜM YILI (KAYNAKLAR)
Almanya, Hessen	Yaz	3	-	1,20	1990 (Lohmann ve Jones, 1998)
	Kış	10	-	0,50	
Japonya, Kentsel	Yaz	44	17	1,20	1992 (*)
	Kış	44	11	0,86	
Almanya, Kalsruhe ve Stuttgart	Yaz	2,20	16	0,75	1992 (*)
	Kış	4,40	27	1,50	
Almanya, Hornisgrinde	Yaz	1,60	15	0,45	1992 (*)
	Kış	0,80	31	1,60	
Japonya Tokyo	Yaz	44	10	0,69	1990-92 (*)
	Kış	120	8	0,58	
Almanya, Augsburg	Yaz	1,20	29	1,40	1992-93 (*)
	Kış	6,60	23	-	
ABD, Kırsal	Yaz	0,47	-	3,62	1996 (*)
	Kış	1,28	-	2,40	
Portekiz, Lizbon	Yaz	1,90	13,9	1,20	1998-2000 (Coutinho ve diğ., 2007)
	Kış	4,00	22,2	1,50	
Taiwan, Kaohsiung	Yaz	0,31 – 2,62	-	0,29 – 1,87	2005 (Wang ve diğ., 2009)
	Kış	0,69 – 2,90	-	0,42 – 1,19	
Çin, Anshan	Yaz	0,09 – 1,51	-	0,12 – 0,76	2008 (Li ve diğ., 2010)
	Kış	0,25 – 4,94	-	0,17 – 2,47	

\* (Lohmann ve Jones, 1998)

PCDD/F konjenlerinin yaz ve kış ayları arasındaki konsantrasyon farkları üzerinde belirleyici bir etmen olarak gösterilen birikim olayı genel olarak ıslak ve kuru birikim şeklinde iki kısımda incelenir ve bu olguların büyüklüğü; sıcaklık, yağış, rüzgar hızı ve yönü, karışım yüksekliği, güneş ışığının yoğunluğu ve nemlilik gibi birçok iklimsel ve atmosferik koşullardan etkilenir (Moon ve diğ., 2005). İklim ve atmosferik koşulların yanı sıra PCDD/F konjenlerinin spesifik fiziksel ve kimyasal özellikleri de birikim olayı üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Tüm bu değişkenler bir araya getirildiğinde PCDD/F bileşiklerinin herhangi bir bölge havasındaki konjener dağılımı, ıslak ve kuru birikimi, gaz fazı ve partikül fazı arasındaki bölümlenme oranları ve konsantrasyonları gibi niceliklerinin yöresel anlamda çok fazla değişkenlik gösterdiğini söylemek mümkündür.

## 2.2. Toprak ve Bitki Örtüsündeki PCDD/F Konsantrasyonları

PCDD/F bileşiklerinin doğadaki taşınımaları sırasında büyük bir birikim potansiyeli gösterdiği bilinmekte olup, bu kirletici grubunun besin zincirine katılımında çok büyük bir önem taşıyan toprak ve bitki örtüsündeki PCDD/F düzeylerinin saptanma çalışmaları çok farklı amaçlar için kullanılabilmektedir. Yapılan literatür taramasına göre toprak ve bitki örtüsü üzerinde yapılan PCDD/F analizlerinin en genel amaçlarını şu şekilde özetlemek mümkündür:

- Üzerinde yoğunlaşılacak ve önemli bir PCDD/F salınımına neden olduğu düşünülen herhangi bir kaynağın gelecekte oluşturacağı etkiyi saptayabilmek için referans değerleri belirlemek (Caserini ve diğ., 2004 gibi).

- Herhangi bir kaynağın (genelde bir yakma fırını, nadiren de olsa bir alan) toprak ve bitki örtüsü üzerinde önemli bir PCDD/F birikimine yol açıp açmadığını ve eğer açıyorsa bu birikimin boyutlarını saptamak (Oh ve diğ., 2006 gibi).

- Bir bölgedeki PCDD/F kirliliğinin düzeyini belirlemek, kirlilik düzeyini diğer başka bölgelerle karşılaştırmak ve halk sağlığı açısından oluşturacağı riski değerlendirmek (Cheng ve diğ., 2003 gibi).
- Bir bölgedeki PCDD/F kirliliğinin zamansal değişimini gözlemlemek ve değişimin (azalma ya da artma) nedenlerini yorumlamak (Xu ve diğ., 2009).
- PCDD/F bileşiklerinin topraktan canlıya (biyoakümülyasyon), havadan toprağa (ıslak-kuru birikim) ya da topraktan havaya (buharlaşma) gibi taşınım mekanizmalarını özellikle konjener bazında incelemek ve bu mekanizmaları modellemek (Schuhmacher ve diğ., 2000 gibi).
- Geçmiş yıllarda yapılan çalışmaların doğruluk ve güvenilirliğini sınamak, var ise önemli değişimleri gözlemlemek/yorumlamak için aynı örnek noktalarından alınan örnekleri analiz ederek kontrol etmek (Schuhmacher ve diğ., 2002b gibi).

Yukarıda sözü edilen amaçlardan en baskınının, başta atık yakma tesisleri olmak üzere değişik kirlenici kaynaklarının çevresindeki alanlar üzerindeki etkilerini gözlemleyebilmek olduğu söylenebilir. Bunun yanı sıra risk ve dağılım modelleme çalışmalarına yönelik olarak toprak ve bitki örtüsünde PCDD/F analizleri de literatürde çok sık karşılaşılan analiz çalışmalarındandır. Özellikle bölgesel çalışmalar anlamında pek çok veriye ulaşılabilmektedir ve bu veriler ışığında toprak ve bitki örtüsündeki PCDD/F kirlilik düzeyleri hakkında genel bir bilgi edinmek mümkündür. Özellikle belirli bir kaynak üzerine yoğunlaşan çalışmalarda genel eğilim kaynağın etkisini artan uzaklıklara göre saptamaktır ve bu etkiler her bölgenin kendi koşullarına göre değişim gösterir. Genel olarak artan uzaklıklarla konsantrasyonların azalma eğiliminde olması beklenilir ancak bu eğilim her zaman doğrusal değildir.

Bazı çalışmalar ölçüm sonuçlarını ıslak ağırlık üzerinden verse de toprak ve bitki örtüsü için yapılan analiz çalışmalarının sonuçları genel olarak kg kuru örnek ağırlığı üzerinden verilir. Bunun yanında örnek sonuçlarının gram ıslak örnek ağırlığı başına verildiği pek çok çalışma da mevcuttur (Roots ve diğ., 2004). PCDD/F düzeylerinin ıslak ya da kuru örnek ağırlığı üzerinden verilmesi, önemli bir ayırımın yapılması gerekliliğini ortaya çıkarır. Bir örnek içerisindeki toplam su miktarı bölgeden bölgeye ve hatta aynı bölgenin farklı noktalarında büyük değişimler göstermektedir. Bu durumda herhangi bir örnek içerisindeki PCDD/F konsantrasyonlarının ıslak ağırlık üzerinden verilmesi, kuru örnek ağırlığı üzerinden verilen sonuçlarla karşılaştırma açısından büyük zorluklar doğurur. Bu zorluğu aşmanın en kolay yolu örneklerin PCDD/F konsantrasyonları ile birlikte nem miktarlarının da saptanmasıdır. Ayrıca alınan örneklerin fiziksel ve kimyasal yapısı ile toprak örnekleri için özellikle organik karbon içeriği parametresi PCDD/F birikimi ile doğrudan ilişkilendirildiğinden, sağlıklı bir karşılaştırma yapabilmek için bu özelliklerin de kapsamlı bir şekilde ortaya koyulması gerekir. Örneğin nem içeriğine bağlı olarak konsantrasyondaki değişimi göstermek adına 5 farklı toprak örneği için verilen sonuçlar Çizelge 2'de sunulmuştur.

**Çizelge 2.** Toprak Numunelerindeki Nem Yüzdelerine Göre PCDD/F Konsantrasyonlarının Değişimi (Roots ve diğ., 2004)

ÖRNEK	NEM (%)	KONSANTRASYON (pg TEQ /g yaş ağırlık)	KONSANTRASYON (pg TEQ /g kuru ağırlık)
1	18,9	0,29	1,53
2	17,9	0,22	1,23
3	17,3	0,11	0,64
4	18,4	0,21	1,14
5	26,2	0,61	2,33

Bir toprak kütledeki PCDD/F birikiminin en temel nedenleri ıslak ve kuru atmosferik birikim ile geçmiş kaynaklı kirlilik olarak gösterilebilir. Bazı kaynaklarda bu süreçlere ilave olarak bitki köklerinden alım ve topraktan buharlaşan konjenerlerin yüzeye tutunma süreçleri de

eklenmektedir. Vegetasyon örneklerindeki birikimin en temel kaynakları ise buhar fazı absorpsiyonu, kuru partükül birikimi, yağ partükül birikimi ve kökler aracılığı ile topraktan alım olarak sıralanabilir ve bu kaynaklar arasından en etkili olanını buhar faz absorpsiyonu, en zayıf etkiye sahip olanını ise kökler aracılığı ile alım olarak göstermek mümkündür. Topraklar için ise geçmiş kirlilikten sonraki en etkin birikim kaynağı ıslak birikim olarak gösterilebilir (Meneses ve diğ., 2002). Schröder ve diğ. (1997)'ye göre toprak üzerine oluşan toplam birikimde ıslak birikimin payı; yüksek klor sayılı konjenlerin birikiminde % 85 ve düşük klor sayılı konjenlerin birikiminde % 60 olarak gösterilebilir. Toprak ve bitki örtüsü örneklerinin PCDD/F konsantrasyonları birbirlerini direkt olarak etkileyen çeşitli mekanizmaların etkisi altındadır ve bu mekanizmalar bölgesel anlamda büyük farklılıklar gösterir. Bu açıdan bakıldığında her iki örnek tipi için de elde edilen sonuçlar başta havadaki konsantrasyon düzeyleri olmak üzere bölgesel değişkenlere göre farklılık gösterirler. Aynı bölgede bulunan farklı yapıdaki bitki türleri (yapraklı, yapraksız) için bile değişimler söz konusu olabilmektedir.

Toprak ve bitki örtüsü numunelerindeki PCDD/F konsantrasyon düzeyleri hakkında genel bir bilgi vermesi açısından Schuhmacher ve diğ. (2002a) tarafından yapılan çalışma bir örnek olarak gösterilebilir. Çalışmada; 1996 yılı için 40 toprak örneğinde ortalama konsantrasyon 1,68 pg TEQ/g kuru ağırlık olarak bulunurken aynı bölgede yine 40 örnek için 1998 yılında yapılan çalışmada bu değer 1,58 pg TEQ/g kuru ağırlık olarak bulunmuştur. Aynı bölge ve yıllarda vegetasyon örnekleri için ise bu değerler sırasıyla 0,61 ve 0,31 pg TEQ/g kuru ağırlık olarak saptanmıştır.

### 2.3. Gıda Maddelerindeki PCDD/F Konsantrasyonları

Genel olarak gıda maddelerindeki PCDD/F düzeyleri çok düşüktür ve çoğu zaman pek çok konjener ölçüm limitlerinin altında kalır. Yakın bir zamana kadar gıda ürünlerinde ppt (pg/g) ve daha düşük düzeylerde bulunan PCDD/F konsantrasyonlarının saptanabilmesi; analitik ölçüm yöntemlerinin hassasiyetlerindeki düşüklük, yağ içerikleri çok fazla olan gıdaların ekstraksiyonunda karşılaşılan zorluklar ve başta klorlu organik bileşikler olmak üzere bazı potansiyel girişimlerin varlığı gibi nedenlerle engellenmiştir. Ancak günümüzde tüm bu zorluklar çeşitli yollarla aşılmıştır ve PCDD/F düzeylerinin oldukça düşük olduğu bilinen gıda ürünlerindeki düzeyler dahi pratik ve ekonomik anlamlardaki tüm zorluklara rağmen pek çok çalışmacı tarafından belirlenilerek çok sayıda veri ulaşılabilir kılınmıştır.

PCDD/F bileşiklerinin doğadaki taşınımaları sırasında büyük bir birikim potansiyeli gösterdiği gıda maddelerinin PCDD/F düzeyleri ve konjener dağılımlarının belirlenmesi halk sağlığı açısından son derece önemli bir konudur. PCDD/F bileşiklerinin gıdalardaki düzeyleri ve insanların maruz kalmasındaki ağırlığı üzerine yapılan çalışmaların çoğunda insanların günlük PCDD/F alımlarının % 90-95 gibi bir oranının gıdalar yoluyla gerçekleştiği ve gıda tüketiminin PCDD/F alımındaki birincil kaynak olduğu vurgulanmaktadır (Jensen ve Bolger, 2001; Papadopoulos ve diğ., 2004; Loutfy ve diğ., 2006; Hsu ve diğ., 2007). Ayrıca Travis ve Hattemer-Frey (1991) tarafından yürütülen ve bir uçuculuk modeli çalışmasında en toksik PCDD/F konjeneri olan 2,3,7,8 TCDD bileşeninin insan vücuduna girişindeki en baskın yolun % 99 gibi bir değerle gıda tüketimi (özellikle et ve günlük ürünler) olduğu vurgulanmıştır. Bu açıdan bakıldığında PCDD/F bileşiklerinin ortaya çıkarabileceği olumsuz sağlık etkilerinin ortadan kaldırılması ve mevcut risklerin doğru bir şekilde ortaya konulabilmesi için gıda ürünlerindeki konsantrasyon düzeylerinin ortaya çıkarılması ve bu düzeylerin yüksek bir hassasiyetle ölçülebilmesi son derece önemlidir. Dünya Sağlık Örgütü (WHO) PCDD/F bileşenlerinin vücuda alımı için sınır değeri tolere edilebilir günlük alım (TDI) bazında 1-4 pg TEQ/kg vücut ağırlığı/gün aralığı olarak belirtmiştir. Burada 4 pg TEQ/kg vücut ağırlığı/gün değeri maksimum TDI değeri olarak düşünülmüş olup, sağlanması temel amaç olarak belirlenmesi istenen günlük alım değeri ise 1 pg TEQ/kg vücut ağırlığı/gün'dür. Gıda ürünleri ile PCDD/F alım miktarları, katkı oranlarının % 90 gibi bir düzeyde olmasından ötürü TDI değerleri ile yapılacak



karşılaştırmalarda belirleyici bir role sahiptir. Pek çok çalışmanın da ortaya koyduğu gibi insanların günlük alım miktarlarının pek çoğu gıda ürünlerinden kaynaklanır ve yine pek çok çalışmacı gıda ürünleri ile alımın en baskın şeklinin hayvansal kökenli ve günlük yağlı gıdaların tüketiminden kaynaklandığında hem fikirdir. Farklı bölgelerde yaşayan insanların tüketim alışkanlıklarındaki farklılıklar (günlük diyet farklılıkları) gıda yolu ile PCDD/F alımlarını belirleyen en önemli etmen olup bölgesel alım çalışmalarında elde edilen farklı değerlerin en büyük nedeni bu tüketim alışkanlıklarındaki farklılıklardır. İnsanların gıda tüketimi yoluyla aldıkları PCDD/F miktarlarının belirlenmesine yönelik olarak yapılan çalışmalarda, çalışmaya konu olan bölgenin özelliklerini yansıtan çeşitli sayı ve niteliklerde gıda sınıflandırmalarına gidilir ve araştırma bu sınıflandırma üzerinden yapılır. Grup sayıları araştırmacıların tercihlerine göre farklılaşabilir. 2001-2003 yılları arasında çeşitli araştırmacıların yaptığı söz konusu sınıflandırmalar ve bu sınıflar için elde edilen alım değerleri ile toplam alıma yaptıkları katkı yüzdeleri Çizelge 3'de sunulmuştur. Gıda türlerinin konsantrasyon değerleri ve bölgesel diyet içerisindeki yoğunluklarının bir fonksiyonu olan bu alım değerleri bölgesel tüketim alışkanlıklarından çok fazla etkilenir. Örneğin deniz ürünü tüketiminin yoğun olduğu Finlandiya gibi kuzey ülkelerinde deniz ürünlerinin, gıda yoluyla toplam dioksin alımına etki oranlarının % 72-94 (Kiviranta ve diğ., 2004) aralığında olduğu ifade edilmektedir.

U.S. EPA tarafından 2003 yılında yayınlanan ve Amerika Birleşik Devletleri, Avrupa ve bazı Asya ülkelerinde çeşitli çevresel ortamlardaki PCDD/F düzeylerinin belirlendiği çalışmaların sonuçlarının bir arada yayınlandığı raporda (US EPA, 2003), gıda maddeleri için elde edilen verilerin bir arada değerlendirilmesi ile elde edilen sonuçlar şu şekilde özetlenmiştir:

- Çeşitli gıda türlerindeki PCDD/F ve PCB bileşiklerinin Avrupa ve Amerika için elde edilen TEQ değerleri benzerlikler göstermektedir.
- Hepta ve okta gibi yüksek klor sayılı PCDD/F konjenelerinin miktarları, düşük klor sayılı PCDD/F konjenelerine göre daha yüksektir. Yüksek klor sayılı konjenelerden PCDD bileşikleri PCDF bileşiklerine göre daha baskındır.
- Gıdalarda toplam TEQ değerlerinde en büyük paya sahip bileşen PeCDD konjeneleridir.
- Balık, et, yumurta, süt ve günlük ürünler gibi hayvansal kökenli gıda maddelerinin yüksek yağ yüzdesine sahip olanlarının toplam PCDD/F miktarı düşük yağ yüzdesine sahip olanlardan daha yüksektir.
- Genel olarak tüm gıda maddeleri arasında en yüksek PCDD/F konsantrasyonuna sahip gıda türleri balıklar ve deniz kabuklularıdır.

Genel olarak gıda ürünlerindeki dioksin konjenelerine ait seviyeler oldukça düşüktür ve bu konjenelerin çoğu, pek çok gıda türünde ölçüm limitlerinin altında kalmaktadır. Öte yandan, toplam alımın hesaplanmasında kullanılan yöntemle bağlı olarak, ölçüm limitinin altında kalan konjenelerin hesaba katılma şekli toplam sonucu oldukça etkilemektedir (Haysa ve Aylward, 2003) ve bu önemli bir tartışma konusudur. Tüm bunların yanında gerek hayvansal gerekse de bitkisel kökenli gıda maddelerinde dioksin konsantrasyonlarının genel eğilimleri hakkında sunulacak bilgiler özellikle toplam alım çalışmaları için oldukça yararlı olabilir.

### 2.3.1. Yumurtalar

Yumurta örneklerindeki PCDD/F konjenelerinin düzey ve dağılımlarını belirleyen en önemli etmenler; tavukların beslenme şekilleri (suni yem, doğal bitki örtüsü vs.), yetiştirilme şekilleri (kümeste, açık alanlarda vs.) ve kirlenmiş toprak ve bitki örtüsüne maruz kalma oranlarıdır. Yumurtalar için PCDD/F düzeylerinin maksimum değeri European Commission Health & Consumer Protection (EC) tarafından 3 pg WHO-TEQ/g yağ, PCDD/F ve PCB toplamı için 6 pg WHO-TEQ/g yağ olarak kabul edilmektedir. EC (2000a)'e göre; Avrupa ülkeleri genelinde

Yapılan pek çok çalışmadan elde edilen veriler bir araya getirildiğinde yumurta örnekleri için elde edilen ortalama PCDD/F konsantrasyonları 0,5–2,7 pg TEQ/g yağ aralığındadır.

**Çizelge 3.** Bazı Çalışmalardan Derlenmiş, Değişik Ülkelere Ait Gıda Yoluyla PCDD/F Alım Değerleri ve Bu Alım Değerlerine Katkıda Bulunan Başlıca Gıda Grupları

ÜLKELER (KAYNAKLAR)	İncelenen Gıda Grupları	Günlük PCDD/F Alımına Katkıda Bulunan Başlıca Gıda Grupları ve Katkı Yüzdeleri	Günlük Alım Değeri (pg WHO TEQ / gün)
<b>Finlandiya</b> (Kiviranta ve diğ., 2001)	Balık ve balık ürünleri, sebzeler, un, et ve et ürünleri, yumurta, süt	Balık ve balık ürünleri - %82,3, süt- %7,8, et ve et ürünleri - %7,2	46 (1-TEQ)
<b>Japonya</b> (Tsuunami ve diğ., 2001)	Balık ve kabuklu deniz ürünleri, et ve et ürünleri, süt ve günlük ürünler, sebze ve meyveler, bakliyat, bitkisel ve hayvansal yağlar	Balık ve kabuklu deniz ürünleri - %37, yumurta da dahil olmak üzere et ve et ürünleri- %11,6, sebze ve meyveler- %9,1	81,90
<b>Birleşik Devletler</b> (Scheeter ve diğ., 2001)	Balık, et ve et ürünleri, yumurta, sebzeler, süt ve günlük ürünler	Et ve et ürünleri- %32,1-36,1, günlük ürünler- %28,7-30,5, sebzeler- %21,3-23,6	Erkek: 123 Bayan: 86
<b>Belçika</b> (Focant ve diğ., 2002)	Et, yumurta, balık ve deniz ürünleri, süt ve süt ürünleri	Balık ve deniz ürünleri- %40, süt ve süt ürünleri- %30, et- %21	65,30
<b>Tayvan</b> (Hsu ve diğ., 2002)	Et, balık ve deniz ürünleri, süt ve süt ürünleri	Balık ve deniz ürünleri - %50	Erkek: 30,70 Bay: 21,90
<b>Katalonya/İspanya</b> (Llobet ve diğ., 2003)	Balık ve kabuklu deniz ürünleri, sebze ve meyveler, süt ve günlük ürünler, hububat, bakliyat, et ve et ürünleri, yumurta, bit. ve hayvansal yağlar	Balık ve kabuklu deniz ürünleri- %31, günlük ürünler- %25, hububat- %14, et ve et ürünleri- %13	95,40
<b>Katalonya/İspanya</b> (Bocio ve Domingo, 2005)	Süt ve günlük ürünler, yumurta, etler, balık, zeytinyağı	Balık- %78, günlük ürünler- %9,1, et- %8,1	46,90
<b>Bask Bölgesi/İspanya</b> (*)	Yumurta, et ve et ürünleri, balık, süt ve günlük ürünler, bitkisel ve hayvansal yağlar	Süt ve günlük ürünler- %32,4, et ve et ürünleri - %24, balık - %21,3	54,40
<b>Beijing/Çin</b> (*)	Etler, yumurta, balık ve balık ürünleri, süt, hububat ve bakliyat, sebze ve meyveler, seker, meşrubatlar	Etler - %34,8, balık ve balık ürünleri - %28,6, yumurta - %20,7	72,50
<b>Tarragona/İspanya</b> (*)	Sebze ve meyveler, et ve et ürünleri, balık ve deniz ürünleri, süt ve günlük ürünler, bakliyat, yumurta, bitkisel ve hayvansal yağlar	Balık ve deniz ürünleri- %33,7, bitkisel ve hayvansal yağlar- %15,3, hububat- %14,4, günlük ürünler- %13,7, yumurta- %2	59,60
<b>Kore</b> (*)	Hububat, sebze ve meyveler, balık ve kabuklu deniz ürünleri, günlük ürünler, et ve süt	Balık ve kabuklu deniz ürünleri- %45,1, hububat- %20, sebzeler- %17,2	31
<b>Çin</b> (Zhang ve diğ., 2008)	Balık, çiftlik hayvanları, kümes hayvanları, sebze, yumurta, süt tozu, sebze yağı, hububat	Balık- %44, çiftlik hayvanları - %19, kümes hayvanları - %12, sebze - %3, yumurta- %8, süt tozu- %1, sebze yağı- %4, hububat- %9	81,80

\* (Bocio ve Domingo, 2005)

Pek çok çalışmaya göre kümeslerde beslenen tavukların yumurtalarındaki konsantrasyonlar, serbest olarak beslenen tavuklarınkinden daha düşüktür ve serbest olarak beslenen tavukların yumurtalarındaki kirlenme düzeyi özellikle endüstriyel bölgeler için tavukların tükettiği toprak ve bitki örtüsünün geçmiş kaynaklı kirliliğine bağlı olarak zaman zaman sınır değerlerin üzerine çıkabilmektedir.

Tüm gıda gruplarında olduğu gibi yumurtalardaki dioksin seviyeleri de mevsimsel ve çevresel pek çok değişkenden etkilenmektedir. Yumurtanın alındığı canlının yetiştirilmiş olduğu ortam, konsantrasyon seviyesi üzerinde önemli düzeyde belirleyici bir etkiye sahiptir. Genel anlamda ticari amaçla üretilen canlıların yumurtalarındaki seviyelerin, serbest olarak beslenen canlılardaki dioksin seviyelerinden daha düşük olduğu söylenebilir (Overmeire ve diğ., 2009).

### **2.3.2. Bitkisel ve Hayvansal Yağlar**

Avrupa ülkelerinde bu gıdalara yönelik olarak yapılan çalışmalarda bu türlerde bulunan PCDD/F konsantrasyonlarının 1 pg TEQ/g yağ düzeyinde ya da bu düzeyin altında olduğu saptanmıştır ve en yüksek konsantrasyon değerleri balık yağlarında (Srogi, 2008) bulunmuştur. Bitkisel yağlar için bulunan değerler ise genelde ölçüm limitlerinde veya bu limitlerin altındadır.

### **2.3.3. Süt ve Günlük Süt Ürünleri**

Süt ve günlük süt ürünleri özellikle atmosferik birikim yoluyla ortalama yerel dioksin maruziyetinin saptanmasında önemli bir indikatördür ve kirlenme seviyeleri büyük oranda yağ içeriklerine bağlıdır (Srogi, 2008). Özellikle sanayileşmiş bölgelerde ve yaz aylarında otlatmak için dışarıya çıkarılan hayvanlardan elde edilen sütler ve bu sütlerden elde edilen ürünlerdeki PCDD/F düzeyleri zaman zaman tehlikeli boyutlara ulaşabilmektedir. EC tarafından süt ve süt ürünlerinde PCDD/F düzeylerinin ulaşabileceği maksimum değer 3 pg WHO-TEQ/g yağ ve aşıldığında mutlaka kaynağının araştırılması ve önlem alınması gereken eylem sınır değeri 2 pg WHO-TEQ/g yağ şeklinde verilmiştir. Avrupa Birliği ülkelerinde yapılmış birçok çalışmadan derlenen sonuçların sunulduğu bir raporda (EC, 2000a) süt örnekleri için elde edilen ortalama PCDD/F düzeyleri 0,32–2,10 ng TEQ/kg süt yağı aralığındadır. Bir başka çalışmada ise Esposito ve diğ. (2009); İtalya’da toplanan 79 inek sütü örneğinde yapılan çalışmada 58 örneğin toplam PCDD/F aralığını 0,05-2,38 pg/g yağ ve diğer örnekler için 3,36-16,40 pg/g yağ şeklinde bulmuştur. Sınır değerleri aşan bu değerleri ise örneklerin toplandığı bölgelerdeki üretim faaliyetleri ve mevsimsel farklılıklara bağlamıştır.

### **2.3.4. Et ve Et Ürünleri**

İnsanlar tarafından tüketilen et ve et ürünlerindeki PCDD/F konsantrasyonları tüketilen etin elde edildiği hayvan türü ve hayvanın yetiştirilme koşullarından (yer, beslenme biçimi, mevsim vs.) çok fazla etkilenmektedir. Bu nedenle et ve et ürünleri ile ilgili olarak verilecek genel bir konsantrasyon aralığı büyük oranda yanıltıcı olabilir.

### **2.3.5. Hububat, Bakliyat, Meyve ve Sebzeler**

Pek çok araştırma sonucunda hububat, bakliyat meyve ve sebze örneklerinde PCDD/F konjenleri için elde edilen veriler genel olarak ölçüm limitlerinin altında ya da yakınında bulunmuştur. Bu tip gıda ürünleri için yapılan genel sınıflandırmalarda ürünün yapraklı ya da köklü olması durumu göz önünde bulundurulmakta olup bu iki türün birikim mekanizmaları birbirlerinden farklıdır. Birikimi belirleyen ana etmen meteoroloji ve coğrafya koşullarıdır.

### 2.3.6. Balıklar ve Deniz Ürünleri

U.S EPA (2003)'e göre tüm gıda türleri arasında en yüksek PCDD/F düzeyine sahip tür balıklar ve deniz ürünleridir. Ancak bu durum hem bu gıda grubu içinde çok fazla sayıda ürünün bulunması hem de ürünlerin yetiştiği coğrafi koşullar göz önünde bulundurulduğunda her zaman gerçekleşmeyebilir. Balık türleri için PCDD/F düzeyleri genel olarak; maruz kalma düzeylerine, yağ miktarlarına, yaşamsal faaliyetlere ve türlerin hareketlilik oranlarına bağlı olarak değişmektedir. Kirletici kaynaklara yakın yerlerden toplanmış yağ oranı yüksek dip türleri genel olarak en yüksek kirlilik düzeylerinde bulunurken, kirletici kaynaklara yakın yerlerden toplanmış olsa bile hareketli ve az yağlı türler daha düşük kirlilik göstermektedirler. EC (2000a)'e göre Avrupa ülkeleri için yapılan çalışmalarda balık ve deniz ürünleri için elde edilen değerler 1 pg TEQ/g ürün düzeyinin altındadır ve diğer gıda gruplarından farklı olarak bu gıda grubu için elde edilen veriler büyük salınımlar gösterebilmektedir. Ayrıca toplumların tüketim alışkanlıkları bu gıda grubundan kaynaklanan alım değerinin toplam alıma etkisini farklılaştırmaktadır. Örneğin balık tüketiminin çok yüksek olduğu Japonya gibi ülkelerde bu gıda grubunun toplam alıma etkisi çok büyük düzeylerde olabilirken, nispeten daha az deniz ürünü tüketen toplumlarda bu katkı ihmal edilebilir düzeylerde olabilmektedir.

### 2.4. Sedimentlerdeki PCDD/F Konsantrasyonları

Sedimentler genelde PCDD, PCDF, PCB ve PBDE gibi kalıcılık özelliği yüksek bileşenler için bir son durak olarak kabul edilirler. Bu bileşenler ile kirlenmiş sedimentler; akümülatif bileşenleri bünyelerinde biriktirme potansiyeline sahip sucul organizmalar, balık ve deniz ürünleri ile beslenen diğer canlılar ve insanlar için istenmeyen düzeylerde riskler oluşturabilirler.

PCDD/F bileşiklerinin su kütleleri içerisindeki konsantrasyonlarının belirlenmesine yönelik olarak yürütülen çalışmaların hemen hepsi, bu bileşenlerin sudaki konsantrasyonlarının çok düşük düzeylerde (su kütleleri ile alım ihmal edilebilir düzeydedir) olmasından kaynaklanan analiz zorluklarından kurtulmak için su kütlesi içerisindeki sedimentler ve canlı dokular üzerine yoğunlaşmaktadır (Suarez ve diğ., 2006). Özellikle dip sedimentlerinin derinlikle değişen konsantrasyon farkları analize konu olan bölgenin kirlenme geçmişine (rezervuar kaynaklar gibi) ışık tutan önemli indikatörler olarak kullanılırlar. Bunun dışında pek çok çalışma kirlenmiş bölgeler için yüzey sedimentleri (son çökelen tabaka) ya da en üst tabakalar üzerine yoğunlaşarak bir kirlenme profili çıkarmaya çalışmaktadır (Shen ve diğ., 2008). Örneğin konsantrasyonun sediment kalınlığına ve yaşına göre değişimini Çizelge 4'de görmek mümkündür.

**Çizelge 4.** Sediment Tabakalarındaki PCDD/F Düzeyleri (ng/kg kuru ağırlık)  
(Isosaari ve diğ., 2002)

Derinlik (cm)	Sedimentin Yaşı	PCDD/Fs Toplamı	2,3,7,8 PCDD/Fs Toplamı	WHO-TEQ
0-11	0-311	84,3	35,0	1,18
11-23	311-622	40,7	6,63	0,56
23-34	622-932	32,7	11,1	1,70
68-79	1864-2175	28,6	4,02	0,80
112-124	3107-3418	19,4	4,07	0,38
124-135	3418-3728	32,8	8,44	1,62
146-157	4039-4350	59,2	7,09	0,88
227-239	6214-6525	11,8	4,91	1,00
310-321	7930-7991	4,91	2,60	0,41
390-400	8370-8425	5,72	1,99	0,23

Sedimentlerdeki kirlenme düzeyi ve profili pek çok değişkenden aynı anda etkilenmektedir. Bu değişkenler analize konu olan bölgenin coğrafi ve iklim şartlarından, yakın çevresindeki kirlenme kaynaklarının türlerine kadar pek çok sayıda olabilir. Bu nedenle sedimentlerdeki PCDD/F düzeylerinin durumunu çok genel ifadelerle belirtmek oldukça zordur. U.S. EPA (2003)'e göre sedimentlerdeki PCDD/F konjenlerinin dağılım ilişkileri kirlenme kaynakları tarafından belirlenir. Genel olarak sedimentlerdeki PCDD/F konjenlerinin konsantrasyonları artan klor sayısı ile orantılı olarak artar ve bu düzeyler kaynaklardan uzaklaştıkça azalır. Sedimentlerdeki PCDD/F düzeylerine ilişkin genel bir bilgi verebilmek adına, dünyanın farklı bölgelerinde elde edilmiş bazı değerler Çizelge 5'de sunulmuştur.

## 2.5. Çevresel Örneklerdeki PCDD/F Bileşenlerinin Analizi

Biyolojik ve/veya çevresel kökenli örnek türlerindeki PCDD/F düzeylerinin belirlenmesi için uzun yıllardan bu yana en sık kullanılan enstrümantal ölçüm tekniği gaz kromatografisi ve düşük, orta ya da yüksek çözünürlüklü kütle spektrometrisi (GC/MS) birlikteliğidir (Cairns ve diğ., 1980). Bu uygulamada örneğin analize hazırlanma aşaması son derece kritiktir ve örnek içerisindeki PCDD/F bileşiklerinin yağlı materyal ve diğer organik bileşenlerden ayrılabilmesi için güçlü bir ekstraksiyon ve temizleme (clean-up) uygulaması gerekmektedir. Ayrıca analizde kullanılan tüm kimyasal madde ve malzemelerin PCDD/F kirliliğinden tam anlamıyla arındırılmış olduğundan emin olmak için büyük dikkat gerekmektedir. Örnek içerisindeki PCDD/F bileşiklerinin, analizde kullanılan cam malzemelerin yüzeylerinde adsorbe olmak suretiyle yok olması analizde yanlış sonuçlar doğmasına neden olabilmektedir. Bu nedenle cam malzemeler için uygulanan temizleme prosedüründeki kurutma süreci, cam malzeme yüzeylerinde aktif bölgeler oluşturabileceğinden ötürü kullanılmamalıdır (US EPA, 1994). Tüm girişim olasılıklarının yokluğu analiz koşullarında tekrarlanabilir bir şekilde gösterilmelidir. Analizi yapan kişiler PVC eldiven kullanımından kaçınılmalıdır. Bu uygulamalarda enstrümantal analiz kısmına gelene kadar gerçekleştirilmesi gereken temel örnek hazırlama basamakları; numunenin lipofilik bir organik solvent ile ekstraksiyonunun ardından çeşitli evaporasyon ve kolon kromatografisi adımları ile örneğin konsantrasyonu artırılması, temizlenmesi ve damıtılması olarak özetlenebilir.

Çizelge 5. Farklı Bölgelere Ait Sediment Örneklerindeki PCDD/F Düzeyleri

BÖLGELER (KAYNAKLAR)	PCDD (pg/g)	PCDF (pg/g)	PCDD/F (pg TEQ/g)
Batı Baltık Denizi (Bellucci ve diğ., 2000)	9 – 2602	2 - 491	0,10 – 17,50
Umber Halici, İngiltere (*)	1915 – 2777	738 – 1054	14 – 24
Siyah Kaya, ABD (*)	18226 – 19946	4367 – 4608	223 – 250
Bedford Limanı, ABD (*)	1707 – 7564	258 – 7543	10 – 761
Nil Nehri, Mısır (El-Kady ve diğ., 2007)	34,30 – 242,00	64,30 – 1564,00	1,80 – 35,40
Donjiang Nehri, Çin (Ren ve diğ., 2009)	-	-	2,10 – 9,80
Güney Afrika (Nieuwoudt ve diğ., 2009)	2,80 - 170	0,7 - 13	4,00 - 183

\* (Bellucci ve diğ., 2000)

Çevresel örneklerin PCDD/F analizinde kullanılan yöntemler genel olarak ölçüm limitleri ppt düzeylerinde olan hassas ölçüm yöntemleridir. Hassasiyet, doğruluk ve seçicilik

ancak hazırlık aşamalarının büyük bir dikkatle uygulanması sonucunda elde edilir. Bu değişkenlerin durumu kullanılan analiz yönteminin yanı sıra teknisyenin tecrübeleri, örnek matrisinin doğası, analitlerin örnekteki konsantrasyonları ve olası girişimlerin durumuna göre farklılıklar gösterir. Yüksek çözünürlüklü gaz kromatografisi (HRGC) ve kütle spektrometresi (MS) birlikteliği PCDD/F analizlerinde çok sık kullanılır. Kullanılan MS yöntemi düşük çözünürlüklü (LRMS), yüksek çözünürlüklü (HRMS) ve tandem LRMS (MS/MS) şeklinde olabilmektedir. Bu uygulamalarda kullanılan başlıca iyonizasyon teknikleri ise elektron etki iyonizasyonu (EI), kimyasal iyonizasyon (CI) ve negatif kimyasal iyonizasyondur (NCI). PCDD/F'ler için düşük hassasiyetine rağmen en sık kullanılan teknik EI'dır. CI ve NCI tekniklerinin kullanımı EI ile karşılaştırıldığında daha az moleküler parçalanmadan ötürü daha yüksek hassasiyet sağlar. NCI negatif iyon oluşturma potansiyeli ve elektronları yakalama eğilimi yüksek PCDD/F tipindeki bileşenler için oldukça seçicidir. PCDD/F bileşikleri gibi negatif iyon oluşturma potansiyeli ve elektron yakalama eğilimi yüksek olan moleküllerde sağladığı daha az sayıda moleküler parçalanma aracılığı ile yüksek hassasiyet sağlayan bu yöntemin en tartışılan yönü kütle spektrumundaki önemli sayılabilecek zamansal değişimler yani düşük stabilitedir. GC/MS analizinin miktar tayinlerinde, çoklu iyon görüntüleme (MIM) modunun kullanımından ziyade seçilmiş iyon görüntüleme (SIM) modu yaygın olarak kullanılır. Bu analizlerde miktar tayinleri ve performans doğrulaması için  $^{13}\text{C}$  ya da  $^{37}\text{Cl}$  etiketli PCDD/F bileşikleri gibi izotopik olarak etiketlenmiş iç standartlara ihtiyaç duyulur. Çevresel örneklerdeki PCDD/F düzeylerinin belirlenmesinde GC/MS sistemlerinin kullanımının yanında kısıtlı da olsa enzim biyoçözümlemesi ve ELISA (enzyme-linked immunosorbent assays) tabanlı monoklonal antibody tekniği gibi biyolojik yöntemler de mevcut olup henüz geliştirilme aşamasındadırlar (ATSDR, 1998).

Prinsip olarak GC/MS deneyimleri manyetik sektör instrümanları üzerinden gösterilse de günümüzdeki hemen tüm GC/MS uygulamalarında quadropole ya da iyon tuzağı instrümanları kullanılır. Bu instrümanlar nisbeten daha ucuzdurlar ve bir bilgisayar yardımıyla kolayca kontrol edilebilirler. Quadropole ya da iyon tuzağı temelli GC/MS sistemlerinin maliyetini belirleyen en önemli etken MS'de kullanılan iyonizasyon tekniği ve MS'in kütle aralığıdır. 90'lı yılların sonlarında elektron etki iyonizasyonu kullanan ve 20 – 700 arasında kütle aralığına sahip basit quadropole veya iyon tuzaklı instrümanlar 50000 dolar civarında bir maliyete sahipken negatif kimyasal iyonizasyonun kullanıldığı ve 20–2000 kütle aralığına sahip bir instrüman 200000 dolar maliyete sahiptir. Günümüzde ise NCI ile işletilen bir sistem için kurulum maliyeti 50000 dolar civarında bir değere sahiptir. Sistemin işletim maliyetleri; instrümanların bakımı, taşıyıcı gaz ve kolonların yenilenmesi ve yedek parçaları içerir. Birçok laboratuarda bu maliyetlerin yıllık tutarı instrümanın maliyetinin % 5'i civarındadır. GC/MS sistemlerinde yalnızca buhar basıncı  $10^{-10}$  torr'un üzerindeki bileşenler tayin edilebilir. Kimyasal olarak türetilmiş pek çok düşük basınçlı bileşen bu sistemde tayin edilebilir. Aromatik halkalar üzerindeki yerleşme biçiminin tayini bu sistemle oldukça zordur. Bazı izomerik bileşenler MS tarafından saptanamaz ama GC tarafından ayrımı gerçekleştirilebilir. Sistemde elde edilen sonuçların nitel doğruluğu yukarıda verilen genel sınırlamalar tarafından, nicel doğruluğu ise analitik metod kalibrasyonu tarafından belirlenir. Sistemdeki hassasiyet ve ölçüm limitleri iyonizasyon tekniği ve seyrelme faktörüne bağlı olarak değişir. GC/MS sistemlerinin hassasiyet problemlerini ortadan kaldırmak için geliştirilen GC/MS/MS tandem sistemleri daha iyi hassasiyet sağlar ancak GC/MS sistemlerine göre oldukça pahalıdır (Setle, 1997).

Negatif iyon kimyasal iyonizasyon (NCI) ile işletilen kütle spektrometresi çevresel örneklerdeki klorlu aromatik hidrokarbonların analizinde kullanılan önemli bir tekniktir ve bunun en önemli nedeni tekniğin kendisine has yüksek hassasiyet ve seçiciliğidir. Ancak bu özelliklerin önemi, değişken ve tekrarlanabilirliği az olan sonuçlar ve kütle spektrumundaki istenmeyen bazı piklerin varlığı gibi nedenlerle zayıflatılır. NCI tekniği pozitif iyon modu ile karşılaştırıldığında yüksek elektron ilgisi ve/veya termal elektron yakalama bölgelerine sahip bileşenler için yaklaşık 3 kat daha düşük ölçüm limitleri sağlayabilmektedir. Bu nedenle NCI tekniği polihalojeni

aromatik analitlerin ölçümü için tercih edilen bir yöntemdir. Negatif iyon kütle spektrumunda çeşitli süreçler sonunda oluşan iyonların çokluğu birçok değişkenden etkilenmekle birlikte bu değişkenlerin en önemlileri ve süreç için en kritik olanları; örnek basıncı, ayıraç gazın basıncı ve doğası, iyonlaştırıcı elektronların enerjisi ve akımının durumu ile iyon kaynağının sıcaklığıdır (Laramée ve diğ., 1986) ve bu değişkenlerin kontrolü operatör tarafından sürekli olarak gerçekleştirilmelidir.

Çevresel örneklerdeki PCDD/F analizinde karşılaşılan zorluklar yöntem seçimi için hassasiyet, seçicilik ve tekrarlanabilirlik gibi değişkenlerin göz önünde bulundurulmasını gerekli kılmaktadır. PCDD/F bileşiklerinin çevresel örneklerdeki analizi için kullanılan standart yöntem yüksek çözünürlüklü gaz kromatografisi ve yüksek çözünürlüklü kütle spektrometrisidir (HRGC/HRMS). Düşük çözünürlüklü tandem MS (MS/MS) tekniği gerekli seçiciliği sağlamakla birlikte HRGC/HRMS tekniğine göre bir kat daha az hassasiyete sahiptir (Reiner ve diğ., 1991). Söz konusu analiz teknikleri ile birlikte PCDD/F analizi için kullanılan ve literatürde farklı çalışmacıların tercih ettiği çok sayıda farklı kolon ve fırın sıcaklıkları mevcut olup bunlardan bazıları Çizelge 6'da sunulmuştur. Çizelgede verilen kolonlar dışında PCDD/F analizi için kullanılan diğer bazı kılcal kolonlar; Nordion-NB-54 (25 m), Rtx2230 (polar) ve Supelco SP2332 (polar) şeklinde gösterilebilir. Sistemlerde kullanılan fırın programları ise kullanıcılar tarafından sistemde konjenlerin en iyi şekilde ayrıldığı program olacak şekilde deneyerek belirlenir.

PCDD/F analizi için çevresel örneklerin GC/MS gibi hassas sistemlere getirilmeden önce bir dizi işleme tabi tutularak safsızlaştırılması analizin hassasiyeti için son derece önemlidir. Analitik ölçüm işleminden önce örneğin organik ve yağlı materyali ekstraksiyon işlemi ile örnekten izole edilir. Toprak, sediment ve açık yakma sonucu oluşan kül ve uçucu küllerin ekstraksiyonu için uygun olarak tanımlanmış ekstraksiyon prosedürü sokslet ekstraksiyonudur. Bu işleminde en sık kullanılan organik çözücüler ise; toluen, hekzan, diklorometan, diklorometanaseton (1/1; v/v) 2 propanol-diklorometan (1/1; v/v) ve benzen olup ekstraksiyon süreleri genelde 18 saatten fazla olmak kaydıyla 12 – 60 saat aralığında değişmektedir (Kishida ve diğ., 2010). Bu tip örnekler için kullanılan bir diğer ekstraksiyon çeşidi ise SFE (Supercritical Fluid Extraction) olarak tanımlanmaktadır (Miyawaki ve diğ., 2008).

Biyolojik kökenli örnekler ekstraksiyon işleminden önce dokuların parçalanması için dondurulur. Ardından örnek daha iyi bir ekstraksiyon sürecinin gerçekleşmesi ve ileri aşamalarda girişimlerin önüne geçebilmek adına suyu absorblayan sodyum sülfat ile karıştırılarak homojen hale getirilir. Bu homojen karışım bir süre bekletildikten sonra solventle ekstrakte edilir. Genel olarak kan ve süt hariç tüm biyolojik örneklerin ekstraksiyonu Dean Stark aparatının kullanıldığı sokslet ekstraksiyonu ile gerçekleştirilir (Singh ve Kulshrestha, 1997). Örneklerin ekstraksiyonu sırasında PCDD/F bileşikleriyle birlikte PCB ve PAH gibi kalıcı organik kirleticiler de ekstrakte edilir. Bunun gibi topraktan organik maddesi, biyolojik materyallerden yağ ve bitkisel örneklerden klorofil bileşenleri de ekstrakte edilir ve bu bileşenler GC/MS analizinde girişime neden olur. Bu girişimin önüne geçmek için örneğin tipine göre değişen bir dizi temizleme-safsızlaştırma (clean-up) işlemi kullanılır. En sık kullanılan temizleme prosedürü; ekstraktın hekzan, diklorometan, siklohekzan, pentan, toluen ve nonan gibi farklı elusyon solventleri kullanarak çeşitli adsorbent kolonlardan süzülmesi ile gerçekleştirilir (Singh ve Kulshrestha, 1997). Farklı tipteki örneklerin safsızlaştırılması için ve genel olarak cam kolonlarda kullanılan adsorbent maddeler için literatürde verilen bazı bilgiler Çizelge 7'de özetlenmiştir.

Çevresel örneklerdeki PCDD/F düzeylerinin belirlenmesine yönelik olarak geliştirilmiş bazı yöntemler tüm analiz adımlarını (örnek hazırlama, ekstraksiyon, clean-up, yoğunlaştırma ve GC/MS analizi gibi) detaylı bir şekilde standartlaştırmaktadır ve en sık kullanılan standart yöntemler EPA 8280, EPA 8290, EPA 1613, EPA TO-9A ve M-23 olarak gösterilebilir.

**Çizelge 6.** PCDD/F Analizi İçin Bazı Kaynaklarda Verilen Gaz Kromatografisi Koşulları ve Ölçüm Limitleri

Bileşenler	Kılcal Kolon (Ölçüler)	Sıcaklık (C <sup>o</sup> )	Taşıyıcı Gaz (cm/s)	Dedektör	Ölçüm Limiti
PCDD/F (Singh ve Kulshrestha, 1997)	DB-5 ya da SP-2330 (60m x 0,25 mm x 0,2µm)	60(2dak.), 30/ dak.,210 2/ dak., 300(10 dak.)	He - 30	MS ECD	60 fg/g
PCDD/F (Çok ve diğ., 2009)	Rtx-Dioxin2 (60m x 0,25mmx 0,25µm)	130(1,5 dak.), 45/ dak., 205 (5 dak), 9/ dak., 305 (15 dak), 20/ dak., 310 (15 dak)	-	MS	-
PCDD/F (*)	HP-5 (25m x 0,2 mm x 0,33µm)	100(1 dak.), 20/ dak., 200, 5/ dak. 280	He - 30	MS	1 pg/g
Cl <sub>4</sub> -Cl <sub>6</sub> DD/F (*)	HP Ultra-2 (25m x 0,2mmx 0,33µm)	120(3 dak.), 10/ dak., 180, 2/ dak., 280 (15 dak)	He - 30	AED	6 ng
PCDD/F (*)	DB-5 (40m x 0,32mmx 0,25µm)	90(3 dak.), 10/ dak., 180 2/ dak., 280 (5 dak)	H <sub>2</sub> - 50	FID	6 ng
PCDD/F (Malavia ve diğ.,2007)	DB-5-MS (60m x 0,25mmx 0,25µm)	140(1 dak.), 20/ dak., 200 (1 dak), 2,5/ dak., 300(20dak)	-	MS/MS	40 fg
Cl <sub>4</sub> -Cl <sub>7</sub> DD/F (*)	DB-5 (40m x 0,32mmx 0,25µm)	120(3 dak.), 20/ dak., 170, 1,7/ dak., 285 (1 dak)	H <sub>2</sub> - 50	ECD	1 pg
2,3,7,8Cl <sub>4</sub> -Cl <sub>8</sub> DD/F (*)	HP-Ultra-2 (25m x 0,32mmx 0,17µm)	120(5 dak.), 20/ dak., 180, 2/ dak., 260 (5 dak)	He - 30	MS	<1 pg
2,3,7,8Cl <sub>4</sub> -Cl <sub>8</sub> DD/F (Kuscu ve diğ., 2008)	DB-DIOXIN (60m x 0,25mmx 0,25µm)	180 (2 dak), 5/dak., 180, 2,5/dak., 270 (40 dak)	He - 30	MS	0,01 pg
2,3,7,8Cl <sub>4</sub> DD/F (*)	SP-2331 (60m x 0,25mmx 0,2µm)	100(1 dak.), 20/ dak., 180, 5/ dak., 250 (120 dak)	He - 22	MS	0,1 pg/g
PCDD/F (*)	DB-5 (60m x 0,25mmx 0,25µm)	150(1 dak.), 20/ dak., 190, 3/ dak., 300 (10 dak)	He - 25	MS MS/MS	<1pg/g

\* (Singh ve Kulshrestha, 1997)

**BULGULAR VE TARTIŞMA**

PCDD/F bileşikleri çeşitli kaynaklardan atmosfere bırakıldıktan sonra farklı fiziksel ve kimyasal özelliklerinin bir sonucu olarak değişik çevresel ortamlarda birikme potansiyeli gösterirler. Bu çevresel ortamlarla etkileşim içerisinde bulunan insanların vücudunda da birikime yol açan bu bileşiklerin kanser yapıcılık gibi bilinen önemli olumsuz sağlık etkileri, bu birikimin hangi mekanizmalarla ve ne kadar olduğunun saptanması ve gerekli önlemlerin alınmasını mutlak suretle gerekli kılar. Bu açıdan bakıldığında PCDD/F bileşiklerinin çevresel ortamlardaki konsantrasyonlarının doğru ve etkin bir şekilde belirlenebilmesi bu konuda yapılacak çalışmalarının önemini arttırmaktadır.



**Çizelge 7.** PCDD/F Analizlerinde Örneklerin Safsızlaştırılması (Clean up) İçin Kullanılan Çeşitli Adsorbentler (Singh ve Kulshrestha, 1997)

BİLEŞİKLER	ÖRNEK TİPİ	ADSORBENT
TCDD	Toprak	Alumina
Tetra-Octa PCDD/F	Sediment	Silica, Alumina, Karbon
	Toprak, Kül, Uçucu Kül	Potasyum Silikat, Bazik Alumina, Celite
PCDD/F	Toprak	Deaktivesilika, Aktif Alumina,
	Toprak, Sediment	Asidik/Bazik Silikajel
	Uçucu Kül, Toprak	Nonan içinde Silika, NaOH/Silika/Silika, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /Silika Silika/Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
	Uçucu Kül, Sediment	Deaktive Alumina, Aktif Bakır, Deaktive Silikajel, Alumina
TCDD	2,4,5-T asit	Silika Mikro Kolon, Alumina
	2,4,5-T ester	Alumina
PCDD/F	Balık	Biobeads S-X3 ile GPC kolonu
	Biojenik Madde	Sodyum Sülfat, Potasyum Silikat, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /Silikajel/Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
	İnsan Kanı	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /Silika, Sezyumhidroksit/Silika, Florosil, Carbopack-C
	Süt	Lipidex 1000 ve 5000 Lipofilik jeller, Magnezyum Celite, Alumina, Florosil
	Sediment, Hayvan Dokusu	Potasyum Silikat, Sülfirik Asit, Silikajel, Birleşik Potasyum Silikat/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
	Yumurta	Silikajel, Potasyum Silikat, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /Silikajel, Fenol jel ve fenomenex ile SEC, Çoklu Kolon
	İnsan Yağ Dokusu	Sülfirik Asit/Silika, Çoklu Kolon
	Bitki Örnekleri	Silika, NaOH-Silika Silika, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -Silika
	Su	HPLC Bölümleme
	Hava	Çoklu Clean up, Asit Baz Silikajel
Yağ Örnekleri	Silika, Asidik Alumina, AX-21	

PCDD/F bileşiklerinin birikim potansiyeli gösterdiği hava, su, toprak, bitki örtüsü ve sedimentler gibi çevresel ortamlar ile etkileşimin bir sonucu olarak PCDD/F bileşiklerinin birikiminden büyük oranda etkilenen gıda maddeleri, kirlilik çalışmalarında özel bir öneme sahiptir. PCDD/F bileşiklerinin çok düşük düzeylerde (pg/g ve daha az) birikim gösterdiği gıda maddelerinin insanların PCDD/F alımına katkıda bulunan en önemli yol olması (toplam alımın % 90-95 gibi bir oranı) bu örnek matrisindeki PCDD/F miktarlarının hassas bir şekilde saptanmasının gerekliliğini ortaya çıkarır. Birikimin çok düşük düzeylerde olması, örneklerdeki yağ oranlarının fazlalığı nedeniyle ekstraksiyonda karşılaşılan zorluklar ve kayıpların fazlalığı, diğer klorlu organik bileşiklerin girişimi ve mevcut analiz sistemlerinde yaşanan bazı hassasiyet problemleri gibi nedenlerden ötürü gıda maddelerindeki PCDD/F konjenlerinin güvenilir bir biçimde tespit edilmesi oldukça titiz bir analiz sürecini gerektirir.

Son yıllarda analiz çalışmalarında sağlanan pek çok gelişme yukarıda sözü edilen analiz zorluklarının aşılmasını büyük oranda sağlamıştır. Çevresel örneklerdeki PCDD/F düzeylerinin belirlenmesinde genel olarak yüksek çözünürlüklü gaz kromatografisi ve yüksek çözünürlüklü kütle spektrometresi (HRGC/HRMS) sistemlerinin birlikte kullanıldığı enstrümantal analiz yöntemleri tercih edilmektedir. Sözü edilen bu sistemin çok büyük yatırım, işletim ve bakım maliyetlerini gerektiriyor olması zaman zaman bu sisteme göre çok daha ucuz olan başka sistemlerin kullanımını teşvik etmiş ve etmektedir. Bu sistemler arasından en ucuzu ve en çok kullanılanı ise HRGC/LRMS sistemidir. Bu sistemin temel farkı kullanılan kütle spektrometresinin düşük çözünürlüklü olmasıdır ve bu nedenle sistemin hassasiyeti diğerine göre daha azdır. Hassasiyetteki bu azalma özellikle gıda örneklerinin analizini imkansız kılmaktadır. Bu sorunu ortadan kaldırmak için ihtiyaç duyulan yüksek hassasiyet, HRGC/LRMS sisteminin

kütle spektrometresinde kullanılan iyon kaynağının, NCI (Negatif Kimyasal İyonizasyon) iyon kaynağı ile değiştirilmesiyle sağlanabilmektedir. NCI iyonlaşma sürecinde diğer iyonlaşma süreçlerine göre çok daha az moleküler parçalanma gerçekleştiği için yüksek hassasiyet düzeylerine çıkılabilmektedir. Ancak bu süreç sonunda sağlanan kütle spektrumları çok kararlı değildir ve zaman zaman tutarsız sonuçlar vermektedir. Gıda örneklerindeki PCDD/F düzeylerini kolayca gözlemleyebilen bu sistemin en büyük problemi kararsızlıktır ve bu kararsızlık mutlak suretle üstesinden gelinmesi gereken önemli bir sorundur. NCI kullanılan sistemlerde sağlıklı bir analiz süreci için, sistemin kurulu bulunduğu ortamın sürekli olarak kontrol altında tutulması gerekir. Sisteme gelen elektrik akımlarındaki küçük değişimler ve ortamdaki nem miktarı sistemin çalışmasını büyük oranda etkileyebileceğinden çalışma ortamının sistemin çalışması için gerekli olan en uygun koşullarda tutulması son derece önemlidir. Yine iyon kaynağının kirlenmesi, taşıyıcı ve ayıraç gazlardaki safsızlıklar sistemin olumsuz etkilenmesine neden olduğu için bu değişkenler de kontrol altında tutulmalıdır. Literatür bilgilerine göre; NCI kullanılan sistemlerin stabilitesini bozan en önemli etmenler iyon kaynağında hava ve su gibi etmenlerin varlığı, taşıyıcı ve ayıraç gazlardaki safsızlıklar ve bu gazların basınçlarında gerçekleşen farklılıklar olarak gösterilmekte olup bu değişkenler mutlaka kontrol altında tutulmalıdır.

Lundgren ve diğ. (2004) tarafından EI ve NCI kullanımlarının stabilite üzerine etkilerini karşılaştırmak için yapılan çalışmada HRGC-LRMS sistemleri ile birlikte EI kullanımında furan bileşiklerinin tepkilerinin NCI kullanımındaki göre çok daha stabil olduğu belirtilmiştir. Çalışmada elde ettikleri bulgulara göre EI kullanımı sırasında elde edilen en yüksek  $RRF_{max}/RRF_{min}$  değeri 2,3 iken NCI kullanımında bu değer 26 olarak belirtilmiş olup bu büyük farklılık NCI uygulamasının EI uygulamasına göre çok daha az stabil bir yöntem olduğunun göstergesi olarak vurgulanmıştır. Öte yandan NCI uygulamaları da yüksek çözünürlüklü kütle spektrometrelerindeki EI uygulamalarında elde edilen hassasiyet değerlerini 2,3,7,8 TCDD konjenerine verdiği düşük tepkiler dışında sağlayabildiği için araştırılıp ekonomik olarak değerlendirilmesi gereken bir alternatiftir.

Yapılan tüm bu değerlendirmeler ışığında; uygun çalışma şartlarının sağlanması koşulu ile GC/MS-NCI yönteminin çevresel tüm örnek matrisleri için PCDD/F analizlerinde HRGC/HRMS tekniğine alternatif olarak uygulanabilir bir yöntem olduğu söylenebilir. Ancak sistemin stabilite sorunu ve 2,3,7,8 TCDD konjenerine verdiği düşük tepkiler en büyük sınırlayıcılar olup mutlak suretle üstesinden gelinmesi gereken önemli problemlerdir. Mevcut teknolojiler en düşük konsantrasyon düzeylerinde bulunan gıda maddelerindeki PCDD/F bileşiklerini dahi rahatlıkla analiz edebilmektedir ancak ekonomik külfetleri ve işletim problemleri bu sistemlerin alternatiflerini gerekli kılmaktadır. Bu nedenle en az ppt (pg/g) düzeyinde PCDD/F analizi yapabilen yüksek hassasiyet ve stabilizeye sahip alternatif teknolojilerin araştırılması ekonomi ve halk sağlığı açısından son derece önemlidir. PCDD/F analizleri için alternatif uygulamaların geliştirilmesinde enstrümantal analiz basamağı dışında, bu basamağa gelmeden önce gerçekleştirilmesi gereken örnek hazırlama basamaklarının da büyük bir özenle irdelenip kayıplara neden olan ve PCDD/F analizlerini büyük oranda zorlaştıran süreçlerin en alt düzeylere indirilmesi en az yeni enstrümantal analiz alternatiflerinin geliştirilmesi kadar önemli ve gereklidir.

## REFERENCES / KAYNAKLAR

- [1] Agency for Toxic Substances and Diseases Registry (ATSDR), "Toxicological Profile for Chlorinated Dibenzo-p-Dioxins (CDDs)", Department of Health and Human Services, Public Health Service, U.S. Atlanta, 1998.
- [2] 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.

- [3] Bellucci, L. G., Frignani, M., Raccanelli, S., Carraro, C., "Polychlorinated Dibenzop-dioxins and Dibenzofurans in Surficial Sediments of the Venice Lagoon (Italy)", *Marine Pollution Bulletin*, 40, 65-76, 2000.
- [4] Bocio, A., Domingo, J., L., "Daily Intake of Polychlorinated Dibenzop-dioxins/Polychlorinated Dibenzofurans ( 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*, 97,1-9, 2005.
- [5] Cairns, T., Fishbein, L., Mitchum, R. K., "Review of the Dioxin Problem: Mass Spectrometric Analyses of Tetrachlorodioxins in Environmental Samples", *Biomedical Mass Spectrometry*, 7, 11-12, 1980.
- [6] Caserini, S., Cernuschi, S., Giugliano, M., Grosso, M., Lonati, G., Mattaini, P., "Air and Soil Dioxin Levels at Three Sites in Italy in Proximity to MSW Incineration Plants", *Chemosphere*, 54, 1279–1287, 2004.
- [7] Cheng, P. S., Hsu, M. S., Ma, E., Chou, U., Ling, Y. C., "Levels of PCDD/Fs in Ambient Air and Soil in the Vicinity of a Municipal Solid Waste Incinerator in Hsinchu", *Chemosphere*, 52, 1389-1396, 2003.
- [8] Coutinho, M., Pereira, M., Borrego, C., "Monitoring of Ambient Air PCDD/F Levels in Portugal", *Chemosphere*, 67, 1715-1721, 2007.
- [9] Çok, I., Donmez, M., Uner, M., Demirkaya, E., Henkelmann, B., Shen, H., Kotalik, J., Schramm, K., "Polychlorinated Dibenzop-dioxins, Dibenzofurans and Polychlorinated Biphenyls Levels in Human Breast Milk from Different Regions of Turkey", *Chemosphere*, 2009.
- [10] El-Kady, A., Abdel-Wahhab, M., Henkelmann, B., Belal, M., Morsi, M., Galal, S., Schramm, K., "Polychlorinated Biphenyl, Polychlorinated Dibenzop-dioxin and Polychlorinated Dibenzofuran Residues in Sediments and Fish of the River Nile in the Cairo Region", *Chemosphere*, 68, 1660-1668, 2007.
- [11] Esposito, M., Cavallo, S., Serpe, F.P., D'Ambrosio, R., Gallo, P., Colarusso, G., Pellicanò, R., Baldi, L., Guarino, A., Serpe, L., "Levels and Congener Profiles of Polychlorinated Dibenzop-dioxins, Polychlorinated Dibenzofurans and Dioxin-like Polychlorinated Biphenyls in Cow's Milk Collected in Campania, Italy", *Chemosphere*, 77, 1212-1216, 2009.
- [12] European Commission Health & Consumer Protection Directorate-General, "Assessment of Dietary Intake of Dioxins and Related PCBs by the Population of EU Member States", Reports on Tasks for Scientific Cooperation, Final Report 3.2.5, 2000a.
- [13] European Commission (EC) Health & Consumer Protection Directorate-General, "Dioxin Contamination of Feedingstuffs and Their Contribution to the Contamination of Food of Animal Origin", Scientific Committee on Animal Nutrition, 2000b.
- [14] Focant, J., F., Eppe, G., Pirard, C., Massart, A., C., Andre, J., E., De Pauw, E., "Levels and Congener Distributions of PCDDs, PCDFs and non-ortho PCBs in Belgian Foodstuffs Assessment of Dietary Intake", *Chemosphere*, 48, 167-179, 2002.
- [15] Hays, S. M., Aylward, L. L., "Dioxin Risks in Perspective: Past, Present, and Future", *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 37, 202–217, 2003.
- [16] HMIP, "Risk Assessment of Dioxin Releases from Municipal Waste Incineration Processes", Her Majesty's Inspectorate of Pollution-HMIP, 3264, 1996.
- [17] Hsu, M., Cheng, P., Ma, E., Chou, U., Chen, L., Jone, C., Chou, S., Cheng, C., Yu, C., Liao, C., "A Preliminary Total Diet Study of PCDD/Fs-Intake from Food in Taiwan", *Organohalogen Compounds*, 55, 231-234, 2002.
- [18] Hsu, M. S., Hsu, Y. K., Wang, S. M., Chou, U., Chen, S. Y., Huang, N. C., Liao, C. Y., Yu, T. P., Ling, Y. C., "A Total Diet Study to Estimate PCDD/Fs and Dioxin-like PCBs Intake from Food in Taiwan", *Chemosphere*, 67, 65–70, 2007.

- [19] Isosaari, P., Pajunen, H., Vartiainen, T., "PCDD/F and PCB History in Dated Sediments of a Rural Lake", *Chemosphere*, 47, 575-583, 2002.
- [20] Jensen, E., Bolger, P., M., "Exposure Assessment of Dioxins/Furans Consumed in Dairy Foods and Fish", *Food Additives and Contaminants*, 18, 395-403, 2001.
- [21] Kishida, M., Maekawa, T., Bandow, H., "Effect of Extraction Temperature on Pressurized Liquid Extraction of Polychlorinated Dibenzop-dioxins, Polychlorinated Dibenzofurans, and Dioxin-like Polychlorinated Biphenyls from a Sediment Sample Using Polar and Non-polar Solvents", *Analytica Chimica Acta*, 659, 186-193, 2010.
- [22] 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.
- [23] Kusecu, O., Caglar, E., Aslan, S., Durmusoglu, E., Karademir, A., Sandalli, 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 Paediatric Dentistry*, 19, 176-185, 2008.
- [24] Laramee, J. A., Arbogast, B. C., Deinzer, M. L., "Electron Capture Negative Ion Chemical Ionization Mass Spectrometry of 1,2,3,4-Tetrachlorodibenzo-p-dioxin", *Analytical Chemistry*, 58, 2907-2912, 1986.
- [25] Li, Y., Wang, P., Ding, L., Li, X., Wang, T., Zhang, Q., Yang, H., Jiang, G., Wei, F., "Atmospheric Distribution of Polychlorinated Dibenzop-dioxins, Dibenzofurans and Dioxin-like Polychlorinated Biphenyls Around A Steel Plant Area, Northeast China", *Chemosphere*, 2010.
- [26] Llobet, J., Domingo, J., Bocio, A., Casas, C., Teixidó, A., Müller, L., "Human Exposure to Dioxins Through the Diet in Catalonia, Spain: Carcinogenic and Non-carcinogenic Risk", *Chemosphere*, 50, 1193-1200, 2003.
- [27] 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.
- [28] Loutfy, N., Fuerhacker, M., Tundo, P., Raccanelli, S., El Dien, A., G., Tawfic Ahmed, M., "Dietary Intake of Dioxins and Dioxin-like PCBs, Due to the Consumption of Dairy Products, Fish/Seafood and Meat from Ismailia City, Egypt", *The Science of the Total Environment*, 370, 1-8, 2006.
- [29] Lundgren, K., Rappe, C., Tysklind, M., "Low-resolution Mass Spectrometric Relative Response Factors (RRFs) and Relative Retention Times (RRTs) on Two Common Gas Chromatographic Stationary Phases for 87 Polychlorinated Dibenzofurans", *Chemosphere*, 55, 983-995, 2004.
- [30] Malavia, J., Abalos, M., Santos, F., Abad, E., Rivera, J., Galceran, M., "Analysis of Polychlorinated Dibenzop-dioxins, Dibenzofurans and Dioxin-like Polychlorinated Biphenyls in Vegetable Oil Samples by Gas Chromatography-ion Trap Tandem Mass Spectrometry", *Journal of Chromatography A*, 1149, 321-332, 2007.
- [31] Malisch, R., "Update of PCDD/PCDF Intake from Food in Germany", *Chemosphere*, 37, 1687-1698, 1998.
- [32] McKay, G., "Dioxin Characterisation, Formation and Minimisation During Municipal Solid Waste (MSW) Incineration: Review", *Chemical Engineering Journal*, 86, 343-368, 2002.
- [33] Meneses, M., Schuhmacher, M., Domingo, J., L., "A Design of Two Simple Models to Predict PCDD/F Concentrations in Vegetation and Soils", *Chemosphere*, 46, 1393-402, 2002.
- [34] Miyawaki, T., Kawashima, A., Honda, K., "Development of Supercritical Carbon Dioxide Extraction with a Solid Phase Trap for Dioxins in Soils and Sediments", *Chemosphere*, 70, 648-655, 2008.

- [35] Moon, H., Lee, S., Choi, H., Ok, G., "Atmospheric Deposition of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins (PCDDs) and Dibenzofurans (PCDFs) in Urban and Suburban Areas of Korea", *Chemosphere*, 58, 1525-1534, 2005.
- [36] Oh, J. E., Choi, S. D., Lee, S. J., Chang, Y.S., "Influence of A Municipal Solid Waste Incinerator on Ambient Air and Soil PCDD/Fs Levels", *Chemosphere*, 64, 579-587, 2006.
- [37] Overmeire, I. V., Waegeneers, N., Sioen, I., Bilau, M., Henauf, S. D., Goeyens, L., Pussemier, L., Eppe, G., "PCDD/Fs and Dioxin-like PCBs in Home-produced Eggs from Belgium: Levels, Contamination Sources and Health Risks", *Science of The Total Environment*, 407, 4419-4429, 2009.
- [38] Papadopoulou, 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.
- [39] Rada, E.C., Ragazzi, M., Panaitescu, V., Apostol, T., "The Role of Bio-mechanical Treatments of Waste in the Dioxin Emission Inventories", *Chemosphere*, 62, 404-410, 2006.
- [40] Reiner, E. J., Schellenberg, D. H., Taguchi, V. Y., "Environmental Applications for the Analysis of Chlorinated Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans Using Mass Spectrometry/Mass Spectrometry", *Environmental Science and Technology*, 25, 110-117, 1991.
- [41] Ren, M., Peng, P., Chen, D., Chen, P., Li, X., "Patterns and Sources of PCDD/Fs and Dioxin-like PCBs in Surface Sediments from the East River, China", *Journal of Hazardous Materials*, 170, 473-478, 2009.
- [42] 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.
- [43] Schecter, A., Cramer, P., Boggess, K., Stanley, J., Papke, O., Olson, J., Silver, A., Schmitz, M., "Intake of Dioxins and Related Compounds from Food in the US Population", *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A*, 63, 1-18, 2001.
- [44] Schecter, A., L. Birnbaum, L., Ryan, J., Constable, J., "Dioxins: An Overview", *Environmental Research*, 101, 419-428, 2006.
- [45] Schröder, J., Welsch-Pausch, K., McLachlan, M., S., "Measurement of Atmospheric Deposition of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins (PCDDs) and Dibenzofurans (PCDFs) to a Soil", *Atmospheric Environment*, 31, 2983-2989, 1997.
- [46] Schuhmacher, M., Granero, S., Rivera, J., Muller, 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.
- [47] Schuhmacher, M., Agramunt, M. C., Rodriguez-Larena, M. C., Diaz-Ferrero, J., Domingo, J. L., "Baseline Levels of PCDD/F in Soil and Herbage Samples Collected in the Vicinity of a New Hazardous Waste Incinerator in Catalonia, Spain", *Chemosphere*, 46, 1343-1350, 2002a.
- [48] Schuhmacher, M., Rodriguez-Larena, M.C., Agramunt, M. C., Diaz-Ferrero, J., Domingo, J.L., "Environmental Impact of a New Hazardous Waste Incinerator in Catalonia, Spain: PCDD/PCDF Levels in Herbage Samples", *Chemosphere*, 48, 187-193, 2002b.
- [49] Settle, F. A., "Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry", Prentice Hall, 01311773380, 1997.
- [50] Singh, S. B., Kulshrestha, G., "Gas Chromatographic Analysis of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans", *Journal of Chromatography A*, 774, 97-109, 1997.
- [51] Shen, L., Gewurtz, S., Reiner, E., MacPherson, K., Kolic, T., Helm, P., Brindle, I., Marvin, C., "Patterns and Sources of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and

- Polychlorinated Dibenzofurans in Surficial Sediments of Lakes Erie and Ontario”, *Environmental Pollution*, 156, 515-525, 2008.
- [52] Srogi, K., “Levels and Congener Distributions of PCDDs, PCDFs and Dioxin-like PCBs in Environmental and Human Samples: A review”, *Environmental Chemistry Letter*, 6, 1–28, 2008.
- [53] Stanmore, B.R. “The Formation of Dioxins in Combustion Systems”, *Combustion and Flame*, 136, 398–427, 2004.
- [54] Suarez, M., Rifai, H., Palachek, R., Dean, K., Koenig, L., “Distribution of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans in Suspended Sediments, Dissolved Phase and Bottom Sediment in the Houston Ship Channel”, *Chemosphere*, 62, 417-429, 2006.
- [55] Travis, C.C., Hattemer-Frey, H.A., “Human Exposure to Dioxin”, *The Science of the Total Environment*, 104, 97-127, 1991.
- [56] Tsutsumi, T., Yanagi, T., Nakamura, M., Kono, Y., Uchibe, H., Iida, T., Hori, T., Nakagawa, R., Tobiishi, K., Matsuda, R., “Update of Daily Intake of PCDDs, PCDFs, and Dioxin-like PCBs from Food in Japan”, *Chemosphere*, 45, 1129-1137, 2001.
- [57] United States Environmental Protection Agency, “Method 8290: Polychlorinated Dibenzodioxins (PCDDs) and Polychlorinated Dibenzofurans (PCDFs) by High Resolution Gas Chromatography/High Resolution Mass Spectrometry (HRGC/HRMS)”, US EPA, 1994.
- [58] United States Environmental Protection Agency, “Exposure and Human Health Reassessment of 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p-Dioxin (TCDD) and Related Compounds, Part I,II, II”, US EPA, 600/P-00/001Cb, 2003.
- [59] Van 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.
- [60] Wang, J., Chang-Chien, G., Lin, W., Yeh, J., Hung, C., “A Seasonality Study of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans in Ambient Air in Kaohsiung (Taiwan) Clustered with Metallurgical Industries”, *Journal of Hazardous Materials*, 162, 103-110, 2009.
- [61] World Health Organization Regional Office for Europe, “Air Quality Guidelines for Europe”, Second Edition, WHO-Regional Publications, European Series, 91, 2000.
- [62] Xu, M. X., Yan, J. H., Lu, S. Y., Li, X. D., Chen, T., Ni, M. J., Dai, H. F., Wang, F., Cen, K. F., “Agricultural Soil Monitoring of PCDD/Fs in the Vicinity of a Municipal Solid Waste Incinerator in Eastern China: Temporal Variations and Possible Sources”, *Journal of Hazardous Materials*, 166, 628–634, 2009.
- [63] Zhang, J., Jiang, Y., Zhou, J., Fang, D., Jiang, J., Liu, G., Zhang, H., Xie, J., Huang, W., “Concentrations of PCDD/PCDFs and PCBs in Retail Foods and an Assessment of Dietary Intake for Local Population of Shenzhen in China”, *Environment International*, 34, 799-803, 2008.