

İçme Suları ve Gıdalarda Perklorat Kontaminasyonu

Ayşe Kevser Bilgin, Mehmet Fatih Cengiz ✉

Akdeniz Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Antalya

Geliş Tarihi (Received): 27.12.2012, Kabul Tarihi (Accepted): 20.02.2013

✉ Yazışmalardan Sorumlu Yazar (Corresponding author): fcengiz@akdeniz.edu.tr (M.F. Cengiz)

☎ 0 242 310 65 71 📠 0 242 227 45 68

ÖZET

Gübrelerde ve katı oksitleyici olarak silah sanayisinde, havai fişeklerde, roketlerde ve diğer patlayıcılarda yaygın şekilde kullanılan perkloratlar, iyodun, tiroid bezi hücrelerine geçişini engelleyerek tiroid hormonlarının sentezini azaltmakta ve böylelikle özellikle kadınlarda ve bebeklerde kalıcı sağlık sorunlarına neden olmaktadır. Perkloratlara olan genel maruziyet, tarımsal alanlardan bulaşma ve endüstriyel atıklar yolu ile gıda maddelerinin, yeraltı ve yüzey sularının kirlenmesi neticesinde meydana gelmektedir. Son yıllarda, perklorat kalıntılarının insan sağlığı üzerindeki olumsuz etkilerinin ortaya çıkması ile birlikte özellikle içme sularında ve bazı gıda maddelerinde kalıntılarının belirlenmesine ve ortadan kaldırılmasına yönelik araştırmalar artmaktadır. Bu konuda yapılan araştırmalar, sularda, süt ve süt ürünlerinde, sebze ve meyvelerde, işlenmiş gıda ürünlerinde ve gıda katkı maddelerinde çeşitli düzeylerde perklorat kalıntıları bulunabildiğini göstermektedir. Bu derleme makalesinin amacı, sularda ve gıda maddelerinde perklorat kalıntılarının ve bu kalıntıların insan sağlığı üzerindeki olumsuz etkilerinin önemi hakkında bir farkındalık meydana getirmektir.

Anahtar Kelimeler: Perklorat, İçme suları, Gıda, Troid

Perchlorate Contamination in Drinking Waters and Foods

ABSTRACT

Perchlorates are commonly used in fertilizers and fireworks, rockets and other explosives as solid oxidizer and reduce the synthesis of thyroid hormones by preventing the transportation of iodine through the thyroid gland and thus cause to permanent health problems especially in woman and infants. The main exposure to perchlorates takes place due to the pollution of ground and surface water via contamination from agricultural areas and industrial wastes. Recently, scientific researches about the determination and elimination of the residues have increased with the emergence of their adverse effects on human health. Studies indicated that various levels of perchlorates are present in waters, milk and milk products, fruits and vegetables, processed foods and food additives. The purpose of this review is to increase the awareness about the importance of perchlorates residues in water and food products and their adverse effects on human health.

Key Words: Perchlorate, Drinking water, Food, Thyroid

GİRİŞ

İyot yetersizliği ve buna bağlı olarak ortaya çıkan subklinik hipotiroidizm tüm dünyada önemli bir halk sağlığı sorunu olarak gündemdeki yerini korumaktadır. Özellikle gebeler, laktasyondaki genç anneler ve yaşlı

kadınlar, ayrıca fetüs ve yeni doğanlar iyot yetersizliğine en duyarlı grupları oluşturmaktadır. Günlük diyetle normal düzeylerde iyot alınmasına rağmen bazı bileşiklerin iyot metabolizmasını etkileyerek bu tür problemlere yol açtığı bilinmektedir [1]. Bu bileşiklerin önemli bir üyesi olan perkloratlar tiroid hücrelerine

iyodürün girişini bloke ederek hücrelerde iyodür düzeyinin azalmasına ve T4/T3 hormonlarının üretimi için gerekli olan iyodürün yeterince bulunamamasına yol açmaktadırlar [2].

Perklorat toksisitesi son yıllarda önemli ölçüde dikkat çeken çevre kirleticileri arasında yer almaktadır. Perkloratın insanlar üzerindeki etkileri ortaya konulmaya başlaması tüm dünyada geniş yankılar uyandırmıştır. EPA (Environmental Protection Agency), FDA (Food and Drug Administration), OCA (Organic Consumers Association) ve diğer birçok sivil toplum kuruluşu perklorat kullanımının sınırlandırılması için çalışmalar başlatmıştır ve bu çalışmalar doğrultusunda perklorat bileşikler pek çok uluslararası kuruluşun kirletici listelerinde yer almıştır [3-5]. Ülkemiz içme sularında perklorat kalıntıları ile ilgili bir sınır değer bulunmamasına rağmen, ABD'de içme sularında eyaletlere bağlı olarak 1 ile 18 ppb arasında maksimum kontaminant düzeyi (MCL) bildirilmektedir [6].

Tablo 1. Perkloratlara ait bazı fiziksel ve kimyasal özellikler [10]

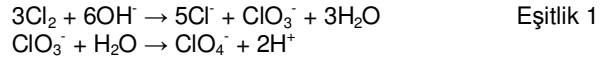
	Magnezyum perklorat	Potasyum perklorat	Amonyum perklorat	Sodyum perklorat	Lityum perklorat
Kimyasal formülü	[Mg ²⁺][ClO ₄] ₂	[K ⁺][ClO ₄]	[NH ₄ ⁺][ClO ₄]	[Na ⁺][ClO ₄]	[Li ⁺][ClO ₄][11]
Molekül ağırlığı	223.21	138.55	117.49	122.44	106.39
Renk	Beyaz	Renksiz veya beyaz	Beyaz kristal	Beyaz	Renksiz kristal
Erime noktası (°C)	~250	400	130	471	236
Yoğunluk (g/ml, 20°C)	2.21	2.52	1.95	2.02	2.43
Suda çözünürlük (mg/L, 25°C)	9.96x10 ⁵	2.06x10 ⁴	2.49x10 ⁵	2.10x10 ⁶	5.97x10 ⁵

Perkloratların en yaygın olarak kullanılan formu amonyum perklorattır ve bu madde amonyak ve perklorik asit ile olan nötürleşme ya da bir amonyum tuzu ve sodyum perklorat ile arasında gerçekleşen çifte bozunma reaksiyonu ile üretilmektedir [12]. Yaygın şekilde roket, füze ve havai fişek yapımında kullanılmaktadır [13]. Aynı zamanda gübre üretiminde, sığır beslemeleri, tabaklama, yağlama yağlarında katkı maddesi olarak işlenmiş deri, kumaş sabitleyiciler, boyalar, galvanik, alüminyum arıtma, lastik üretimi, boya emaye ve magnezyum pilleri üretiminde kullanılmaktadır [3,14]. Stratejik öneme sahip olmasından dolayı, ithalatında kısıtlamalar ve güçlükler olan bir kimyasaldır [15].

Perkloratların diğer önemli bir üyesi olan sodyum perklorat, diğer perklorat tuzları içinde en yüksek çözünürlüğe sahip olanıdır. Beyaz kristallerden oluşan ve higroskopik özellikte olan sodyum perklorat genellikle monohidrat form halinde bulunmakta ve perklorik asit ile HCl asitinin reaksiyonu ile elde edilmektedir. Sodyum perklorat laboratuvarında çoğunlukla reaktif olmayan elektrolit olarak çeşitli kullanım alanlarına sahiptir. Örneğin, moleküler biyoloji alanında standart DNA ekstraksiyon ve melezleştirme reaksiyonlarında kullanılır. Bunun dışında sodyum perklorat sıvı patlayıcıların üretiminde ve katı roket itici olarak da kullanıldığı bildirilmektedir [16].

Suda çözünürlük düzeyi açısından en düşük değere sahip olan potasyum perklorat ise uzun süre tıpta hipertiroid tanımlanmasında ve tedavisinde kullanılmıştır. 1952'de yapılan çalışmalarda potasyum

perklorat (ClO₄), düşük moleküler ağırlıklı [7], tek bir klor atomuna bağlı dört oksijen ihtiva eden "oxy" haldeki tuzunun anyondur. Kapalı bir kabuk görünümünde olup bileşikler daima bir adet elektron almaktadır [3, 8]. Perkloratların kimyasal olarak sentezlenmesi Eşitlik 1'de gösterilmiş olup bu eşitliğe göre; öncelikle klor gazı hidroksit molekülü ile tepkimeye sokularak klorat elde edildiği ve daha sonra klorat molekülleri su ile karıştırılarak hidrojen gazı ve perklorat açığa çıktığı görülmektedir [9].



Perklorat tuzları endüstriyel olarak magnezyum, potasyum, amonyum, sodyum ve lityum perklorat formunda üretilmekte olup bu formlara ait fiziksel ve kimyasal özellikler Tablo 1'de sunulmuştur.

perkloratın iyodun bağlanmasını engelleyici etkisinin olduğu tespit edilmiştir [13].

Perkloratlar grubunun diğer üyeleri olan lityum ve magnezyum perklorat ise daha çok pil üretiminde ve laboratuvar uygulamalarında kullanıldığı bilinmektedir [3, 17].

Perkloratların gıda maddelerinde bulunuşu genellikle kontamine su, toprak ve yağmur, çığ gibi çevresel faktörlerle temas neticesinde gerçekleşmektedir. Bununla birlikte tarımda kullanılan bazı gübreler, hayvancılıkta kullanılan bazı yemler perklorat kontaminasyonunu meydana getirebilmektedir. Atmosfere yayılan perkloratlar yağmur suları ve yer çekiminin etkisiyle bitkiler üzerinde kalıntı bırakabilirler. Ayrıca perklorat içeren su, bitkileri sulamak için kullanıldığında perklorat yine yüzeyde lokalize olmakta ve suyun zamanla buharlaşmasıyla yüzeyde birikebilmektedir. Bunların dışında perkloratlar insanlar tarafından yaygın olarak kullanılan bazı ürünlerde düşük düzeyde safsızlık olarak da bulunabilir. Bu ürünlerden ağartıcı ve çamaşır suları gibi temizlik ürünlerinin, şişelenmiş suyun, tütün mamullerinin ve kibritlerin farklı düzeylerde perkloratlar içerdikleri bildirilmektedir [18].

Çevresel örneklerde doğal veya antropojenik olarak bulunabilen perkloratlar yağışlarla taşınmakta ve doğal olarak atmosfer içerisinde farklı düzeylerde kalıntılara rastlanabilmektedir. Özellikle batı Texas, New Mexico ve kuzey Şili bölgelerinde doğal perklorat düzeyinin daha yüksek olduğu belirlenmiştir [3]. Bununla birlikte doğal olarak Şili Atacama Çölü'nde keşfedilen perklorat, Şili

nitratının doğal bir bileşeni olarak gübrelere 1840'dan bu yana ticari olarak kullanılmaktadır [19]. Bu türlü nitratlı gübrelerin kullanımı son yıllarda azalmış olmasına rağmen, bu gübrenin kullanıldığı toprak ve tarımsal alanlarda kalıntılarına rastlandığı bildirilmektedir [3].

PERKLORATLARIN SAĞLIK ÜZERİNE ETKİLERİ

İnsanların perkloratlara olan genel maruziyetinin perklorat içeren gıda ve içeceklerin tüketilmesi yoluyla gerçekleştiği bilinmektedir [20]. Organizmaya bu şekilde dahil olan perkloratlar suda kolay çözümlerinden dolayı hızlıca mide ve bağırsak sisteminden geçerek kana karışmaktadır. Bunların dışında, toz veya damlacık halinde perklorat bulunan havanın solunmasıyla, akciğerlerden geçerek de kan dolaşımına karıştığı bildirilmektedir [3]. Kan dolaşımı perkloratı vücudun tüm bölgelerine taşımaya rağmen insanlarda perklorat toksisitesi için ana hedef organın tiroid bezi olduğu pek çok çalışmada vurgulanmaktadır [21].

Troid, insanlardaki en büyük endokrin bezdir [22] ve organizmada metabolizma hızı üzerinde büyük etkisi olan iki hormon (T4/T3) salgılamaktadır [21]. Bu hormonların sentezi için ise bir iz element olan iyotun dışarıdan yeterli miktarda alınması gerekmektedir [1]. Diyetle alınan iyot miktarı su ve gıdalardaki iyot oranına bağlı olup, normal düzeyde tiroksin (T4) yapımı için haftada 1 mg, yılda 52 mg. iyota gereksinim vardır. Metabolik olarak organizmaya alınan iyotun 4/5'i idrarla atılmakta ve kalan 1/5'i geçici olarak tiroid bezi tarafından tutulmaktadır [23]. Organizmaya dahil olduktan sonra iyodidler halinde genel kan dolaşımına alınan iyot, çok etkili bir tutucu ve toplayıcı mekanizmayla, tiroid folliküler hücreleri tarafından alınır. Buna "iyot pompası" adı verilir [24]. Perkloratların tiroid bezi üzerinde tiroid hormonlarının temel bileşeni olan iyot pompasını bloke ettikleri ve böylelikle iyodür alımını engelledikleri bildirilmektedir [20].

Bu durum hücrelerde iyodür düzeyinin azalmasına ve T4/T3 hormonlarının üretimi için gerekli olan iyodürün yeterince bulunamamasına neden olmaktadır. Aynı zamanda, perkloratların tiroid bezinin iyodür alımını engellemesi ve bu sayede azalan tiroid hormon üretimi negatif geri besleme mekanizmasının devreye girmesine yol açmaktadır. Bu mekanizmanın devreye girmesi ise, hipofiz bezinden daha fazla TSH salgılanmasını uyarak bezin büyümesi ile sonuçlanmaktadır [2].

Ayrıca, perkloratların tiroid foliküllerinde anjiyogenese sebep olduğu da bilinmektedir. Tiroidin metabolizmayı düzenleyici temel organ olmasından hareketle tiroid fonksiyonlarını bozan herhangi bir durumun, karaciğer, böbrek, kalp gibi organları da etkileyeceği çıkarımı yapılabilir [25, 26]. Perkloratların böbrek yapısında da değişikliklere yol açtığına dair bulgular mevcuttur [3].

Perklorat tiroid bezi tarafından iyoda benzer şekilde depolanır fakat tiroid bezi ya da çevredeki dokular tarafından metabolize edilemez. Sığıncılar ve insanlarda yapılan çalışmalar perkloratın çoğunluğu idrar yoluyla olmak üzere (>%90) hızlı bir şekilde elimine edildiğini ve

bu süreçte herhangi bir değişime uğramadığını göstermiştir [27, 28].

Genel etki mekanizması tiroid üzerine olan perkloratlar bu bezin düzenli olarak çalışmasını engellemekte ve bu durum özellikle çocuklarda ve hamile bayanlarda daha büyük oranda sağlık etkilerine yol açmaktadır [1]. Çocuklarda tiroidin metabolizma hızının düzenlenmesi büyümenin ve sinirsel gelişimin istenilen seviyede gerçekleşebilmesi için hayati öneme sahiptir. Hamilelerde ise tiroid fonksiyonlarının bozulması, fetüsün gelişimini olumsuz yönde etkilemektedir [29-31]. Özellikle fetüsün gebeliğin ilk 6 ayı boyunca kendi tiroid bezi gelişmediği için gereksinim duyduğu tiroid hormonlarını kendisi sentezleyememesi nedeniyle fetal beyin gelişiminde tiroid hormonları en kritik hormonal düzenleyici konumundadır [1].

Bu nedenle bu bezin sağlıklı çalışması özellikle hassas bireyler için hayati öneme sahip olup, bu tür bireylerin diyetlerinde perklorat kalıntılarının bulunmaması büyük önem arz etmektedir.

SULARDA VE GIDALARDA PERKLORAT KALINTI DÜZEYLERİ

İnsan organizmasında genel olarak tiroid bezi üzerine olumsuz etkilere neden olan perkloratların çevresel örneklerde (atmosfer, toprak, göl, nehir ve yeraltı suları), içme ve kullanma sularında, yeşil yapraklı sebzelerde, anne ve inek sütlerinde, pirinçte, bazı meyvelerde ve gıda katkı maddelerinde farklı düzeylerde kalıntılarının tespit edildiği bildirilmektedir.

Amerika Birleşik Devletleri'nin 35 eyaletinde yeraltı suyu, yüzey suyu, toprak ve içme sularındaki perklorat düzeyleri üzerine yapılan bir çalışmada araştırılan bölgelerden yaklaşık 400 tanesinde farklı düzeylerde perklorat tespit edildiği ve en yüksek perklorat miktarının ise Kalifornia ve Texas eyaletlerinde olduğu bildirilmiştir [32]. Kalifornia bölgesindeki içme sularında perklorat kontaminasyonu önemli bir problem teşkil etmektedir [33]. Kalifornia Sağlık Departmanı'nın 2005 yılında yapmış olduğu perklorat araştırması sonucunda 395 havuzda ve 96 su sisteminde perkloratın tespit edildiği ve en yüksek düzeyin 820 µg/L olduğu açıklanmıştır [6]. Halen 20'den fazla kaynak perklorat kontaminasyonundan dolayı kapatılmıştır [34].

1988 yılında Henderson, Nevada bölgesinde bulunan PEPCON roket yakıt tesisinin patlamasından 10 yıl sonra çevredeki perklorat düzeyi araştırılmış ve su yüzeyinden itibaren 300 metre derinlikten alınan örneklerde 630 µg/L perklorat içerdiği tespit edilmiştir [35]. Tespit edilen bu sonuç perklorat kalıntılarının doğada uzun süreli olarak bozunmadan kalabildiğini göstermektedir.

Perkloratların su örneklerinde çözünürlüğünün yüksek olması ve kontaminasyonu sonucu kalıntılarının stabilitesini uzun süre koruyabilmesi dünya genelinde içme suyu kaynaklarındaki kalıntı düzeylerinin izlenmesi açısından büyük bir ilgi odağı olmuş ve bu konu hakkında pek çok bilimsel çalışma yapılmıştır. Tablo

2'de dünyanın farklı bölgelerinde yeraltı su çalışmalar ve elde edilen bulgular özetlenmektedir. örneklerindeki perklorat kalıntı düzeyleri üzerine yapılan

Tablo 2. Farklı bölgelerdeki yer altı sularının perklorat konsantrasyonu

Bölge	Örnek	Perklorat düzeyi	Referans
Kalifornia	Şebeke suyu	<4-29 µg/L	3
Hindistan	Yeraltı suyu	0.02-0.74 µg/L	36
Çin	İçme suyu	< 0.02-54.4 µg/L	37
Kalifonia	Kuyu suyu	18-280 µg/L	38
Orta Rio Grande Havzası	Yeraltı suyu	0.12-1.8 µg/L	39
	<u>326 örnekten</u>		
	147 tanesi	>40 ng/L	
Amerika Birleşik Devletleri (48 eyalet)	42 tanesi	40ng/L-120 ng/L	40
	109 tanesi	<1 µg/L	
	28 tanesi	1 µg/L-10.4 µg/L	
Kalifornia ve Birleşik Devletlerin Güney Batısı	Yeraltı suyu	> 0.1 µg/L	41
Kalifornia'nın Kuzey Doğu kıyıları	Yeraltı suyu	<1 µg/L	41
Türkiye (Hatay bölgesi)	Sulama suları	0.59 µg/L	42
Türkiye (Hatay bölgesi)	İçme suları	0.44 µg/L	42

İçme sularında meydana gelen bu kontaminasyonun yanında birçok bitki türünün, sulama sularından ve topraktan perkloratı absorbladığı ve biriktirdiği bildirilmektedir [43, 44]. Ayrıca kullanılan birçok gübrede Şili nitratının olduğu raporlanmış [45] ve bu şekilde bitki örnekleri üzerinde düzeylerinin arttığı ifade edilmiştir. Yapılan çalışmalarda bitkinin yaprak kısımlarında, meyve kısmına göre daha fazla miktarda perklorat tespit edildiği bildirilmektedir [46, 47].

Nienmann ve ark. [4] kavun, havuç, göbek salatalık, ıspanak'taki perklorat düzeylerini belirlemeye yönelik tandem kütle spektrometresi ve iyon kromatografisi kullanarak yaptıkları çalışmada bitkiler arasındaki perklorat düzeyleri arasında istatistiksel olarak bir fark bulunmazken, örneklerdeki perklorat düzeyinin 7-14 µg/kg aralığında değiştiği bildirilmiştir.

Sungur ve ark. [42], Hatay bölgesindeki 8 farklı noktada çeşitli sebze ve meyve örneklerindeki perklorat kalıntı düzeylerini iyon kromatografisi yöntemi ile araştırmışlardır. Araştırma sonuçlarına göre, lahanalarda 0.28-1.04; havuçta 0.32-1.06; greyfurtta 0.42-0.84; limonda 0.28-0.95; marulda 0.32-1.08; mandarinde 0.30-1.07; portakalda 0.24-1.02; kırmızı lahanada 0.35-1.22; ıspanakta 0.27-0.82 ve domateste 0.28-0.92 µg/kg aralıklarında perklorat kalıntılarının tespit edildiği bildirilmiştir. Genel olarak tüm örneklerden elde edilen perklorat sonuçlarının benzer ancak Amik ovasında perklorat miktarının yüksek oldu belirtilmiştir. Bunun nedeni olarak da havaalanının Amik ovasında yer almasından dolayı olabileceği şeklinde yorumlanmıştır. Çalışmada ayrıca içme sularındaki perklorat düzeyi 0,44, sülterde 0.30-0.94 ve balıklarda 0.38-0.61 µg/L olarak tespit edildiği bildirilmiştir [42].

Perklorat kalıntısı içeren nehirlerin çevrelerinde yetiştirilen yapraklı sebzelerde de perklorat kalıntılarının rastlanabilmektedir. 4–16 µg/L aralığında perklorat kalıntısı içerdiği belirlenen Aşağı Kolorado Nehri çevresinde üretilen yapraklı sebzelerdeki perklorat düzeyleri iyon kromatografisi yöntemiyle incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, normal şekilde üretilen yapraklı sebzelerin %16'sında, organik olarak

üretilenlerin ise %32'sinde ölçülebilir düzeyde perklorat tespit edildiği bildirilmiştir [48].

Bununla birlikte perkloratlar ile kontamine olmuş su, bitkileri sulamak için kullanıldığında su yaprak yüzeyinden zamanla buharlaşarak geriye perklorat kalıntılarını bırakmaktadır. Bu şekilde kontamine olan bitkilerin inekler tarafından tüketilmeleri sonucunda perklorat organizmaya alınarak sülterine geçebilir. Sül ürünleri, insanların ve bebeklerin perklorata maruz kalmasındaki ana kaynak olarak gösterilmektedir [3]. Benzer bir mekanizma bu bitkileri tüketen annelerde de görülebilmektedir. Özellikle sığır sülü ve anne sülü [49, 50] yoluyla bebeklerin perkloratlara maruz kalabileceği vurgulanmaktadır [51]. ABD'de 11 eyaletten toplanan 47 sül örneği ve 18 eyaletten toplanan anne sülünde çeşitli düzeylerde perklorat varlığı tespit edilmiştir. Yapılan çalışmalarda sül ürünlerinde maksimum perklorat miktarının 11 µg/L; anne sülünde ise bu miktarın 92 µg/L olduğu, ortalamaların ise sırasıyla 2 µg/L ve 10,5 µg/L olduğu belirtilmiştir [52]. Başka bir yapılan çalışmada ise 147 örnek anne sülündeki perklorat konsantrasyon aralığının 0.5-40 µg/L, ortalamasının 5.8±6.2 µg/L arasında olduğu tespit edilmiştir. Sonuç olarak perkloratın insan sülünde yaygın olarak görülebileceği vurgulanmış ve anne sülündeki iyot miktarının azalmasında perkloratın göz önünde tutulması gerektiğini belirtmiştir [53]. Wang ve ark. [51] bebek mamalarında, iyon kromatografisi / tandem kütle spektrometresi kullanarak perkloratın tayinine ve validasyonuna yönelik çalışmaları yapmıştır.

Dyke ve ark. [54] Japonya'daki inek sülterindeki perklorat düzeylerinin belirlenmesinde iyon kromatografisi ve iyonizasyon modunda elektrosprey kütle spektrometre sisteminden yararlanmıştır. Araştırılan 54 örnekte ortalama 9.4±2.7 µg/L olduğu belirlenmiştir. 2004 yılında Birleşik Devletler'de, Gıda ve İlaç Dairesi (Food and Drug Administration, FDA) tarafında yapılan çalışmalarda perklorat miktarları 104 örnek için ortalama 5.9±1.8 µg/L tespit edilmiştir. Japonya'daki sonuçlar ile karşılaştırıldığında, Birleşik Devletlerden elde edilen perklorat miktarlarından daha yüksek olduğu vurgulanmıştır [54].

Her ve ark. [55] Güney Kore pazar payının %95'ine sahip 12 farklı süt markasından 37 süt örneği ve 4 farklı süt bazlı toz bebek gıdasından 26 örnek alınarak perklorat miktarının tespitine yönelik çalışma yapılmıştır. Bu çalışmada iyon kromatografisi tandem kütle spektrometresi kullanılmış olup, LOQ değeri süt örnekleri için 0.12 µg/L; süt bazlı toz bebek gıdaları için 1.0 µg/kg olarak belirlenmiştir. Çalışılan bütün örneklerin perklorat miktarlarının LOQ değerinin üzerinde olduğu görülmüştür. Süt örneklerinde perklorat miktarı 1.99-6.41 µg/L (ortalama 4.59±0.17 µg/L); süt bazlı toz bebek gıdalarında ise 1.49-33.3 µg/kg (ortalama 7.83±0.22 µg/kg) olarak bulunmuştur. Çıkan sonuçlardan yola çıkarak perklorat miktarının süt ve ürünlerinde tespit edilebilir değerlerin üzerinde bulunmasının sebebinin kullanılan su ve süt sığırlarının beslenmesinde kullanılan yemlerden kaynaklanabileceğini belirtmişlerdir [55].

Shi ve ark. [56], Çin'in birçok bölgesini içerecek şekilde, perklorat kirliliğinin incelenmesine yönelik çalışmasında atık su, şişe suyu, pirinç ve sütlerdeki perklorat düzeyleri incelenmiştir. Çalışmalarda iyon kromatografisi ve negatif moddaki elektrosprey tandem kütle spektrometre kullanılmıştır. Perklorat konsantrasyonları atık sularda 0,56-37,9 µg/kg, pirinçte 0.16-4.88 µg/kg, şişe suyu 0.037-2.013 µg/L, sütlerde 0.30-9.1 µg/L bulunmuş, sonuçların Çin'de perklorat kalıntılarının yaygın bir şekilde bulunabileceğine işaret ettiği bildirilmiştir [56].

Sularda, sütlerde, sebze ve meyvelerde çeşitli düzeylerde kalıntıları tespit edilen perkloratların bazı gıda katkı maddelerinde de kalıntılarının rastlanılmaktadır. Snyder ve ark. [57] Birleşik Devletler'in 4 büyük eyaletinde (Las Vegas, Nevada, Seattle, Washington) tüketilen diyet takviye edici maddeler (vitamin ve mineral tabletleri) ile gıda lezzet artırıcı maddelerde oksidize haldeki anyon perklorat ve klorat miktarlarını belirlemeye yönelik çalışmalarında likit kromatografi tandem kütle spektrometresi kullanmışlardır. Perklorat için LOQ değerini 2-15 ng/g olarak belirtmişlerdir. İncelene 31 diyet takviyesinin 21 tanesinde (%65) perklorat tespit edilmiş olup örneklerdeki perklorat konsantrasyon aralığının 10-2.420 ng/g olduğu bildirilmiştir. Araştırılan 31 örnekten 12 tanesi hamilelerin ve çocukların kullandığı ürünlerden seçilmiştir. Hamileler için prenatal besin takviyesinde tamamlayıcı olarak önerilen bu ürünlerde yüksek miktarda perklorat olduğu tespit edilmiştir. İncelenen gıda lezzet artırıcı maddelerden de 4 tanesinde perklorat tespit edilebilir düzeyde bulunmuştur [57].

Perklorat kalıntıları işlenmiş gıda ürünlerinde de bulunabilmektedir. Lee ve ark. [58] tarafından 39 gıda grubunda ve 663 örnek üzerinde yapılan çalışmada özellikle süt ürünleri, meyve ve sebzeler, jambon ve sosis, erişte, et, balık ve alkollü içkilerdeki perklorat miktarlarının belirlenmesi hedeflenmiştir. Çalışılan örneklerden 411 tanesinde perklorat tespit edilebilir (LOQ değeri üzerinde) ölçülerde belirlenmiştir. Süt ürünlerinde perklorat düzeyi ortalama 6.34 µg/kg olarak bulunurken sebze ve meyve grubu ortalama 6.17 µg/kg ile ikinci en yüksek grupta yer almaktadır. Bu grupta özellikle domates ortalama 39.9 µg/kg ve domates

19.8 µg/kg ön plana çıkmaktadır. Sosis ve jambonda ortalama 7.31 µg/kg ve erişteelerde 7.58 µg/kg bulunmuştur. Balık, et ürünleri ve alkollü içkilerde ise 2 µg/kg'den daha az miktarda tespit edilmiştir. Elde edilen veriler kullanılarak Koreli yetişkin bir insanın perklorat maruziyet düzeyi 0.04 µg/kg bw/gün olduğu bildirilmiştir [58].

Gıda maddeleri, içme suları ve çevresel etkiler yolları ile insanlara kadar ulaşabilen ve çeşitli sağlık problemlerine neden olan perklorat kalıntıları çeşitli ulusal ve/veya uluslararası kurum ve kuruluşların da ilgi odağı olmuş ve bu konuda izleme, maruziyet ve risk değerlendirme çalışmaları yürütülmüştür.

FDA'nın son yayınladığı perklorat araştırmasına göre yapılan çalışmalarda örneklerin %74'ünde perklorat tespit edilmiş ve bunun üzerine Birleşik Devletler'deki 14 farklı yaş/cinsiyet grubunu günlük perklorat tüketim miktarları hesaplanmıştır. En düşük düzeyin 25-30 yaş arasındaki erkeklerde olduğu (0.08-0.11 µg/kg/gün) tahmin edilmektedir. En yüksek alımın ise 2 yaşındaki çocuklarda olduğu (0.35-0.39 µg/kg/day) tahmin edilmektedir. Bu seviyelerin insan sağlığını etkilemesi beklenmemektedir [59]. Ancak ölçülen değerler göz önüne alındığında FDA, Amerikalıların yeme alışkanlığını değiştirmesi gerektiğini vurgulamaktadır [3].

SONUÇ

Perkloratlar konusunda mevcut literatür bilgileri, içme sularında, süt ve süt ürünlerinde, sebze ve meyvelerde, işlenmiş gıda ürünlerinde ve gıda katkı maddelerinde çeşitli düzeylerde perklorat kalıntıları bulunabildiğini göstermektedir. Bununla birlikte, bu maddelerin tiroid bezi üzerinde tiroid hormonlarının temel bileşeni olan iyot pompasını bloke ettikleri ve böylelikle iyodür alımını engelleyerek tiroid bezi hastalıklarına neden oldukları literatürde geniş bir şekilde yer almaktadır. Türkiye, Dünya Sağlık Örgütü tarafından orta düzeyde endemik iyot yetersizliğinin görüldüğü bir ülke olarak tanımlanmaktadır. Bu nedenle ülkemizde sağlık taramaları sonucu iyot eksikliği ve buna bağlı tiroid bezi hastalıklarının yoğun olduğu bölgelerde başta içme suları olmak üzere yeşil yapraklı sebzeler ve diğer gıda maddeleri perklorat kontaminasyonu açısından dikkatlice izlenmelidir.

KAYNAKLAR

- [1] Özpınar, A., 2010. Çevresel guatrojenler (NIS inhibitörleri) ve subklinik hipotiroidizm. *Acıbadem Üniversitesi Sağlık Bilimleri Dergisi* 1:4.
- [2] Despopoulos, A., Selbernagl, S., 1997. Tiroid hormonları, renkli fizyoloji atlası. Prof. Dr. H. Çavuşoğlu (Der.). *Edisyon, Nobel & Yücel Yayınları*. İstanbul,4, 250-253.
- [3] U.S. Department of Health and Human Services Public Health Service, 2011. Toxicological profile for perchlorates. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Atlanta, Georgia.
- [4] Niemann, R.A., Krynetsky, A.J., Nortrup, D.A., 2006. Ion chromatographic determination of perchlorate in foods by on-line enrichment and suppressed

- conductivity detection. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 54(4):1137-43.
- [5] U.S. Environmental Protection Agency., 2002. Perchlorate environmental contamination: toxicological review and risk characterization (external review draft). U.S. Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, National Center for Environmental Assessment, Washington Office, Washington, DC, NCEA-1-0503.
- [6] California Department Of Public Health, 2012. Perchlorate in California drinking water: monitoring update for active and standby sources. <http://www.dhs.ca.gov/ps/ddwem/chemicals/perchl/monitoringupdate.htm>
- [7] Kirk, A.B., Smith, E.E., Tian, K., Anderson, T., Dasgupta, P.K., 2003. Perchlorate in milk. *Environmental Science Technology* 37: 4979–4981.
- [8] Urbansky, T.E., 2002. Perchlorate as an environmental contaminant. *Environmental Science and Pollution Research* 9(3):187–192.
- [9] Gilbert M.B., Gu, B., 2006. The Chemistry of Perchlorate in the Environment In: Perchlorate Environmental occurrence, interaction and treatment Ed: Gu, B.; Coates J.D. 412 p ISBN:978-0-387-31114-2
- [10] Hazardous Substances Data Bank, 2006. Perchlorates. <http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/htmlgen>
- [11] O'Neil, M.J., Smith, A., Hechelmann, P.E., 2001. *The Merck Index: An Encyclopedia Of Chemicals, Drugs And Biologicals* 13th ed. Whitehouse Station, NJ: Merck & Co., Inc., 92, 992, 1017, 1371, 1545.
- [12] Boldyrev, V.V., 2006. Thermal decomposition of ammonium perchlorate. *Thermochimica Acta* 443(1): 1-36.
- [13] Soldin, O.P., Braverman, L.E., Lamm, S.H., 2001. Perchlorate clinical pharmacology and human health: a review. *Therapeutic Drug Monitoring* 23(4): 316-331.
- [14] Dyke, J.V., Kirk, A.B., Martinelango, P.K., Dasgupta, P. K., 2006. Sample processing method for the determination of perchlorate in milk. *Analytica Chimica Acta* 567(1): 73-78.
- [15] Kadeş, A.K., 1995. Synthesis of ammonium perchlorate. Orta Doğu Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, Ankara.100 p.
- [16] Vogt, H., Balej, J., Bennett, J.E., Wintzer, P., Sheikh, S.A., Gallone, P., 2002. Chlorine oxides and chlorine oxygen acids. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley.
- [17] Cohen, A.P., 1993. Desiccants. In: Kroschwitz, J.I., Howe-Grant, M., eds. *Kirk-Othmer's Encyclopedia Of Chemical Technology*. Vol. 7. New York, NY: John Wiley & Sons, Inc., 1031-1055.
- [18] Merrill, C.I., O'Drobinak, J.D., 1998. Sea water immersion of GEM II propellant. *JANNAF Propellant Development & Characterization Subcommittee and Safety & Environmental Protection*.
- [19] Snyder, S.A., Vanderford, B.J., Rosario-Ortiz, F.L., Victor, R.P., Gerard, N.B., Ronald Watson, A.R., Victor, R., Preedy, G.N.B., Ronald, W., 2009. Chapter 30-Iodate and perchlorate in bottled water: methods for discovery and impact on humans. *Comprehensive Handbook of Iodine*, Academic Press, San Diego 287-294.
- [20] U.S. Environmental Protection Agency, 2002. Perchlorate environmental contamination: toxicological review and risk characterization (external review draft). U.S. Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, National Center for Environmental Assessment, Washington Office, Washington, DC, NCEA-1-0503.
- [21] Kolbaşı, Tekkan, B., 2008. Sodyum perkloratın *poecilia sphenops* (moli balığı) karaciğer ve tiroid histolojisi üzerine etkileri. Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, Bornova, İzmir.79 p.
- [22] Oyar, O., 2000. Boyun Ultrasonografisi. *Ege Üniversitesi Basımevi, İzmir* 161-168 .
- [23] Guyton, C.A., 1986. Textbook of medical physiology. *Seventh edition*. W.B.Saunders Company.
- [24] Bustad, L.K., Fuller, J.M., 1970. Thyroid function in domestic animals. *Laboratory Animal Care* 20(3): 561-581.
- [25] Capps, T., 2003. Ammonium perchlorate-induced lesions in zebrafish kidneys, *Environmental Toxicology*, Texas Technology University: Master's Thesis, 48 p.
- [26] Cheng, Q., Smith, E.E., Liu, F., Gentle, A., Hooper, M.J., Anderson, T.A., 2007. Effects of perchlorate on sodiumiodide symporter and pendrin gene expression in deer mice, *Environmental Toxicology* 22(4): 390–398 .
- [27] Anbar, M., Guttman, S., Lweitus, Z., 1959. The mode of action of perchlorate ions on the iodine uptake of the thyroid gland. *The International Journal of Applied Radiation and Isotopes* 7:87–96.
- [28] Eichler, O., Hackenthal, E., 1962. Secretion and metabolism of perchlorate measured with $^{36}\text{ClO}_4$ *Naunyn Schmiedebergs, Arch. Exp. Pathol Pharmacol* 243:554–565.
- [29] Haddow, J.E., Palomaki, G.E., Allan, W.C., Williams, J.R., Knight, G. J., Gagnon, J., 1999. Maternal thyroid deficiency during pregnancy and subsequent neuropsychological development of the child, *New England Journal Medicine* 341:549–555.
- [30] Glinoe, D., 2000. Thyroid disease during pregnancy, *Werner & Ingbar's The Thyroid: A Fundamental and Clinical Text* (Eds: Braverman L.E, Utiger R.D., Philadelphia: Lippincott Williams & Wilkins, 1013–1027.
- [31] Braverman, L. E., Utiger, R. D., 2000. Introduction to hypothyroidism, *Werner & Ingbar's The Thyroid: A Fundamental and Clinical Text*. Eds: Braverman L.E, Utiger R.D., 8th. ed. Philadelphia:Lippincott Williams & Wilkins, 719–720.
- [32] United States Government Accountability Office (GAO), 2005. Perchlorate: a system to track sampling and cleanup results is needed. Report to the chairman, subcommittee, on environment and hazardous materials. Committee on Energy and Commerce, House of Representatives, Washington, DC.
- [33] Jackson, P.E., Gokhale, S., Streib, T., Rohrer, J.S., Pohl, C.A., 2000. Improved method for the

- determination of trace perchlorate in ground and drinking waters by ion chromatography. *Journal of Chromatography A* 888(1-2): 151-158 .
- [34] California Department of Health Services, 2000. Perchlorate in California drinking water. <http://www.dhs.cahwnet.gov/ps/ddwem/chemicals/perchl.htm>.
- [35] Urbansky, E. T., 1998. Perchlorate chemistry: implications for analysis and remediation. *Bioremediation Journal*, 2 (2), 81-95.
- [36] Kannan, K., Praamsma, M.L., Oldi, J.F., Kunisue, T., Sinha, R.K., 2009. Occurrence of perchlorate in drinking water, groundwater, surface water and human saliva from India. *Chemosphere* 76: 22–26.
- [37] Wu, Q., Zhang, T., Sun, H.W., Kannan, K., 2010. Perchlorate in tap water, groundwater, surface waters, and bottled water from China and its association with other inorganic anions and with disinfection byproducts. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 58: 543–550.
- [38] Motzer, W. E., 2001. Perchlorate: problems, detection, and solutions. *Environmental Forensics* 2: 301–311.
- [39] Plummer, L.N., Bohlke, J.K, Doughten, M.W., 2006. Perchlorate in pleistocene and holocene groundwater in North-Central New Mexico. *Environmental Science and Technology* 40: 1757–1763.
- [40] Parker, D.R., Seyfferth, A. L., Reese, B. K., 2008. Perchlorate in groundwater: a synoptic survey of “Pristine” sites in the coterminous United States. *Environmental Science Technology* 42: 1465–1471.
- [41] Fram, M. S., Belitz, K., 2011. Probability of detecting perchlorate under natural conditions in deep groundwater in California and the Southwestern United States. *Environmental Science Technology* 45: 1271–1277.
- [42] Sungur, Ş., Sangün, M.K., 2010. Ion chromatographic determination of perchlorate in foods consumed in Hatay region. *Food Chemistry* 126(1): 326-331.
- [43] Urbansky, E.T., Magnuson, M.L., Kelty, C.A., Brown, S.K., 2000. Perchlorate uptake by salt cedar (*Tamarix ramosissima*) in the Las Vegas Wash riparian ecosystem. *Science Total Environmental* 256: 227-232.
- [44] Smith, P. N., Yu, L., McMurry, T., Anderson, T. A., 2004. Perchlorate in water, soil, vegetation, and rodents collected from the Las Vegas Wash Nevada, USA. *Environmental Pollution* 132: 121-127.
- [45] Ellington, J.J., Wolfe, N.L., Garrison, A.W., Evans, J.J., Avants, J.K., Teng Q., 2001. Analysis of perchlorate in tobacco plants and tobacco products. *Environmental Science and Technology* 35: 3213-3218.
- [46] Cataldo, D.A., Garland, T.A., Wildung, R.E., 1986. Plant root absorption and metabolic fate of technetium in plants. in technetium in the environment; Desmet, G., Myttenaere, C., Eds.; Elsevier: London.
- [47] Jackson, W.A., Joseph, P., Laxman, P., Tan K., Smith, P.N., Yu, L., Anderson, T.A., 2005. Perchlorate accumulation in forage and edible vegetation. *Journal of Agricultural Food Chemistry* 53: 369-373.
- [48] Sanchez, C.A., Crump, K.S., Krieger, R.I., Khandaker, N.R., Gibbs, J.P., 2005. Perchlorate and nitrate in leafy vegetables of North America. *Environmental Science and Technology* 39(24): 9391-9397.
- [49] Gindberg, G.L., Hattis, D.B., Zoeller, T.R., Rice, D.C., 2007. Evaluation of the U.S. EPA/OSWER preliminary remediation goal for perchlorate in groundwater: focus on exposure to nursing infants. *Environmental Health Perspectives* 115: 361–369.
- [50] Rice, C.P., Baldwin, V.I.R., Abbott, L.C., Hapeman, C.J., Capuco, A.V., Le, A., Bialek-Kalinsk, K., Bannerman, D. D., Hare W., Paape, M.J., 2007. Predicting perchlorate exposure in milk from concentration in dairy feed. *Journal Agricultural and Food Chemistry* 55: 8806–8813.
- [51] Wang, Z., Lau, B.P., Tague, B., Sparling, M., Forsyth, D., 2011. Determination of perchlorate in infant formula by isotope dilution ion chromatography/tandem mass spectrometry. *Food Addit Contam Part A Chem Anal Control Expo Risk Assess*, 28(6): 799-806.
- [52] Kirk, A.B., Martinelango, K., Dutta, A., Tian, K., Smith, E.E., Dasgupta, P.K., 2005. Perchlorate and iodide in dairy and breast milk. *Environmental Science and Technology* 39: 2011–2017.
- [53] Kirk, A.B., Dyke, J.V., Martin, C.F., Dasgupta, P.K., 2007. Temporal patterns in perchlorate, thiocyanate, and iodide excretion in human milk. Department of Chemistry and Biochemistry, and Department of Mathematics and Statistics, Texas Tech University, Lubbock, Texas, USA.
- [54] Dyke, J.V., Ito, K., Obitsu, T., Hisamatsu, Y., Dasgupta, P.K., Blount, B.C., 2007. Perchlorate in dairy milk, comparison of Japan versus the United States. *Environmental Science and Technology* 41: 88–92.
- [55] Her, N., Kim, J., Yoon, Y., 2010. Perchlorate in dairy milk and milk-based powdered infant formula in South Korea. *Chemosphere* 81(6): 732-737.
- [56] Shi, Y., Zhang, P., Wang, Y., Shi, J., Cai, Y., Mou, S., Jiang, G., 2007. Perchlorate in sewage sludge, rice, bottled water and milk collected from different areas in China. *Environment International* 33(7): 955-962.
- [57] Snyder, S.A., Pleus, R.C., Vanderford, B.J., Holady, J.C., 2006. Perchlorate and chlorate in dietary supplements and flavor enhancing ingredients. *Analytica Chimica Acta* 567(1): 26-32.
- [58] Lee, J.W., Oh, S.H., Oh, J.E., 2012. Monitoring of perchlorate in diverse foods and its estimated dietary exposure for Korea populations. *Journal of Hazardous Materials* 243(0): 52-58.
- [59] Murray, C.W., Egan, S.K., Kim, H., 2008. US Food and Drug Administration's total diet study: dietary intake of perchlorate and iodine. *Journal Expo Science Environmental* <http://www.nature.com/jes>. doi:10.1038/sj.jes.750064.