

DİOKSİN VE DİOKSİNİN GIDALARA BULAŞMA OLASILIKLARI

DIOXIN AND ITS CONTAMINATION TO FOODS

Ferhunde Şahbaz, Jale Acar

Hacettepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü, Ankara

ÖZET: Son yıllarda yapılan araştırmalar dioksinin hemen her yerde bulunabileceğini göstermiştir. Gıdalarda, havada, toprakta ve suda bulunabilen dioksinin çok az miktarının bile insan sağlığını olumsuz yönde etkilediği belirtilmektedir. Özellikle Batı Avrupa'da yayınlanan günlük gazetelerde hemen hergün dioksin ile ilgili bir habere rastlamak mümkün olmaktadır. Dioksinin ana sütünde, çocuk bahçelerinin toprağında ve toprak taban suyunda bulunduğu gibi gazete ve kahve filtresi kağıdında ve dışçilerin kullandığı pamuk tamponlarında bile bulunabileceği bildirilmektedir. Dioksinin varlığı belirlenen örneklerle de hergün bir yenisi eklenmektedir.

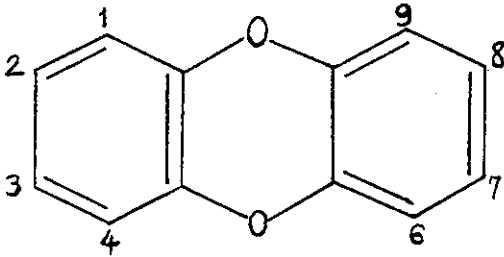
SUMMARY: Recent studies have shown that the dioxins may be present in foods, air, soil and water as sources of environmental pollution. Everyday a report related to dioxins appears in daily newspapers of Western Europe. It has been pointed out that even the trace amounts of dioxins may have adverse effects on human health. Dioxins have been detected in human milk, soil of kindergartens, soil water, newspapers, coffee filters and in many of medical and dental products. There is no doubt that a new source of dioxin would be included to the present ones in a very near future.

GİRİŞ

Dioksin, "Seveso Felaketi" olarak bilinen olaydan sonra dünya kamuoyunun dikkatini çekmiş bir toksik maddedir. 10 Temmuz 1976'da Kuzey Milano'nun banliyo kenti olan Seveso'da bilinmeyen bir nedenle Gevaudan Hoffman-La Roche grubuna ait ICMESA fabrikasının emniyet subabının açılması sonucu oluşan reaksiyon karmaşasında ısı emniyet limitleri geçilmiştir. Oluşan beyaz renkli bulutlar güney batı rüzgarının etkisiyle ilerlemiş ve 320 hektarlık bir alana yayılmıştır. Bu bulutların triklorofenol ve 2,3,7,8-tetraklorodibenzo-p-dioksin (TCDD) içerdikleri saptanmıştır. Bu kimyasal bilinen en kuvvetli toksik maddelerden olup, toksiditesi kg canlı ağırlıkta mikrogram olarak ifade edilmektedir. Bu maddenin botulinden daha az etkili olduğu biliniyorsa da siyanürden daha toksiktir (BARRAIRON ve ark., 1978). İkinci bilinen olay Kuzeybatı Florida'da Egin askeri deneme bölgesinde meydana gelmiştir. 1962-1970 yılları arasında, Vietnam Savaşı'nda kullanılmak üzere tarım ilacı püskürtme cihazı geliştirme denemeleri yapılmış ve bu bölgeye (3km²lik bir alana) 73000kg 2,4,5-triklorofenoksiasetik asit (2,4,5-T) ve 77000kg 2,4-diklorofenoksiasetik asit (2,4-D) bulaştırılmıştır. Olayın eko-sistem üzerindeki etkileri konusunda araştırmalar halen sürdürülmektedir (YOUNG ve ark., 1987).

Klorofenoller, fenoksi asit herbisidleri, klorlanmış bifeniller ve aromatik hidrokarbonlar oldukça yaygın kullanılan endüstriyel kimyasallardır. Bu kimyasalların pek çoğunda, poliklorlanmış dibenzo-p-dioksinler (PCDD'ler) safsızlık olarak mevcuttur. PCDD bir trisiklik aromatik bileşik olup kimyasal yapısı aşağıdaki gibidir.

Halkadaki 1,2,3,4,5,6,7,8 ve 9 No'lu karbon atomlarına klor substitüte olabilmektedir. Dioksinlerin toksiditesi açısından bir kıyaslaması yapıldığında, 1-3 klor atomu içeren dioksinin en düşük toksik etki gösterdiği, buna karşılık 2, 3, 7, 8 inci pozisyonda klor atomu içeren dioksinin ise en fazla toksik etkili olduğu düşünülmektedir. Diğer taraftan toksidite klor substitüsyonunun daha da artmasıyla azalmaktadır (ROTTLUF ve ark., 1990).



Şekil 1. Dibenzo-p-dioksinin yapısı.

Hayvan çalışmaları esas alındığında, 2,3,7,8-tetraklorodibenzo-p-dioksinin bilinen en toksik sentetik madde olduğu ileri sürülmüştür. İnsan vücuduna yiyecek ve içeceklerle veya solunum ve deri yoluyla alınan dioksinler vücutta çok yavaş parçalanmaktadır. Sürekli olarak vücuda alınan dioksin farklı organlarda kümülatif etkiye sahiptir. Şimdiye kadar yapılan çalışmalar insan vücuduna alınabilecek tehlikesiz minimum dioksin miktarı konusunda bir sınırlandırma yapmaya yeterli değildir. Dioksin içeren kimyasallarla temas eden kişilerde görülen sağlık sorunları arasında iştahsızlık, deride pigmentasyon değişimleri, karaciğer rahatsızlıkları, psikolojik anormallikler, nörolojik sorunlar, yüksek tansiyon, aşırı lipid ve kolesterol, kellik veya tüylenme sayılabilir. Ayrıca üreme bozuklukları, damak yarığı ve kusurlu böbrek oluşumu gibi doğuma ait bozukluklar ve yumuşak doku ırları gibi kanserlerin oluşumu ile ilgili raporlar da mevcuttur (ROTTLUFF ve ark., 1990). Örneğin Almanya'da dioksin felaketi yaşanan Ludwigshafen'daki BASF İşletmeleri'nde ve 1984'de kapatılan Hamburg'daki Boehringer Firması'nda çalışan 1520 kişiden 354'ünün öldüğü ve bunların 144'ünün ölüm nedeninin kanser olduğu, %22'sinin ise depresyon sonucu intihar ettikleri açıklanmıştır. Seveso Felaketi'nden sonra çevrede yaşayan kişiler de başağrısı, sürekli enfeksiyonlar, astım, neurodermitis gibi şikayetlerde bulunmuşlardır. Aynı şikayetler PCP içeren tahta koruyucu maddelerle evleri boyanan insanlarda da sözkonusu olmuştur. Yine Almanya'da Holdenwang/Oberallgaeu'da sık rastlanan akciğer hastalıkları, solunum yolları ve eklem ağrılarının sınır komşusu Kempten şehrindeki çöp yakma ünitesinden çevreye yayılan dioksin kaynaklandığı düşünülmüş ve beş yıl sonra da aynı yörede kanser vakalarının arttığı rapor edilmiştir. Bunlar ve bunlara benzer bir çok örnek vermek mümkündür (ANON., 1990).

ÇEVREMİZDE DİOKSİN KAYNAKLARI

Fungisid, insektisid ve bakterisid olarak kullanılan klorofenollerin üretimi esnasında dioksin yan ürün olarak oluşur ve dolayısıyla ticari klorofenollerde safsızlık olarak mevcuttur. 2,4,5-triklorofenoksiasetik asit (2,4,5-T) gibi fenoksi herbisidler de üretimleri sırasında oluşan tetraCDD ve diğer poliklorlanmış dioksinleri içermektedirler (ROTTLUFF ve ark., 1990).

Kağıt üretim endüstrisi, çevrenin dioksinle bulaşmasında önemli kaynaklardan birisidir. Bu endüstrinin temel hammadresi olan tomruklar kağıda işlenmeden önce muhafaza amacıyla klorofenollerle muamele edildiğinden yapılarında dioksin içerebilmektedir. Diğer taraftan denizasıırı taşınan tomrukların artan tuz miktarına bağlı olarak klor yükü de artmaktadır. Odunda bulunan lignin gibi hidrokarbon yapılar dioksinin öncüsü olarak kabul edilmektedir.

Kağıt endüstrisinin ağartma birimleri de, özellikle bu işlemin klorlama aşaması üründe dioksin oluşumuna yol açar. Ağartılmamış kağıt hamuruna yıkama sırasında katılan yağ esaslı köpük gidericiler klorlanmamış dioksin içerirler. Ağartmada kullanılan klor, hamurda mevcut lignin ve diğer bileşiklerle reaksiyona girerek dioksinleri oluşturur. Kağıt üretiminde oluşan dioksin sıvı atıklarla fabrika dışına taşınmakta ve böylece gıda zincirine girmektedir. Diğer taraftan dioksini safsızlık olarak bulunduran kağıt ürünlerinin sağlık açısından daha az tehlikeli ve kahve filtresi kağıdında 0,39 ppt, kağıt havlularda ise 19,57 ppt düzeyinde olduğu bildirilmektedir (ROTTLUFF ve ark., 1990).

Günlük hayatımızda sıklıkla kullandığımız farmasötik preparatlarda (örneğin tıp, dişçilik ve kozmetik ürünlerinde) triklorofenol türevi heksaklorofenin yapısında, 200-500 ppm düzeyinde 2,3,7,8-TCDD ve diğer klorlanmış izomerleri mevcuttur. Ürünler insan vücuduna doğrudan tatbik edildiğinden kolaylıkla absorplanmaktadır. Hekzaklorofen ve PCDD'nin hastanelerde kullanımının hemen hemen terk edilmesinin asıl nedeni de, hastane çalışanlarının çocuklarında görülen doğuştan bozuklukların bu kimyasallardan kaynaklanabileceği görüşüdür. PCDD yanma prosesi sonucunda da oluşmaktadır. Bu konuda etkili üç mekanizma sözkonusudur;

1. PCDD yakıtta safsızlık olarak mevcut olup yanma sonucu açığa çıkabilir.
2. Yakılan malzemede mevcut bileşiklerin kondensasyonu veya deklorinasyonu gibi ısı yoluyla başlatılan reaksiyonlar ile PCDD oluşabilir.
3. Uygun şartlar altında, karbon, hidrojen ve klor, bakır veya diğer metal katalizörlerin varlığında PCDD meydana gelebilir.

Yanma sırasında PCDD oluşum hızını etkileyen değişkenler ise yakıtın molekül yapısı, klor içeriği, safsızlıklar, sıcaklık, tutulma süresi, hava ve yakıt oranıdır. 140-400°C arasındaki yanma sıcaklıkları PCDD üretimini arttırırken, 800-1000°C'de 2 saniyelik tutulma süresi sonunda PCDD'nin büyük bölümü

parçalanmaktadır. Polivinil klorür gibi yerel atıkların önemli bir bölümünü oluşturan plastikler PCDD oluşumuna neden olabilmektedir. Bir çok ülkede çöpler yakılarak imha edildiğinden bu konu büyük bir önem taşımaktadır. Örneğin, Kanada'da yılda kişi başına yakılan çöp miktarı yaklaşık 600kg olup Ontario'da yerel yakma birimlerinden çevreye yayılan külden 10-170 ppb düzeyinde PCDD saptanmıştır.

Odunla doğal olarak bulunan eser miktardaki klorun dioksin oluşumu için yeterli olduğu da düşünülmektedir. PCDD odunun yanması sırasında da oluşmaktadır. Bu nedenle, orman yangınları dioksin açısından çevre kirliliğine neden olabilmektedir. 2,4,5-T ve diğer 2,4,5-triklorofenoksi bileşiklerinin yanması sonucu dioksinler oluşabildiğinden herbisidlerle ilaçlanmış bölgelerde çıkan orman yangınları da ayrı bir önem taşımaktadır. Ancak, orman yangınlarında sıcaklığın 1200-1400°C'a yükselmesi, oluşan PCDD'nin büyük bir kısmının bozulmasına yol açmaktadır.

Çevre kirliliği açısından kurşunlu benzin kullanan araçlar da önemli bir sorundur. Yapılan araştırmalar kurşunlu yakıt kullanan otomobillerin ekzost gazlarında her kilometre 0,05-0,3 ng 2,3,7,8-TCDD oluştuğunu göstermektedir. Kurşunsuz yakıt kullanan araçların ekzost gazında ise PCDD saptanmamıştır. Kurşunlu benzinde dioksin oluşumu dikloroetan gibi halojenlenmiş kimyasalların kullanımına bağlanabilir. Çevremizdeki kimyasal atık çöplükleri ve endüstri bölgeleri PCDD açısından kaynak oluşturmurlar.

Yukarıda açıklandığı şekilde, çevre kirliliğine yol açan dioksinler çevreden gıdalara da bulaştıklarından insan sağlığı açısından önem taşımaktadır. Bitkisel kaynaklı gıdaların toprak üstünde kalan bölümleri, çeşitli tarım ilaçlarının püskürtülmesi ve havadaki partiküllerin bitki üzerinde birikmesi yoluyla ve topraktan buharlaşan PCDD ile kirlenir. Dioksin, yaprağı saran mumsu dış tabaka tarafından absorblanır ve bu nedenle suyla yıkamak suretiyle kolaylıkla giderilemez. Patates, havuç, soğan ve mantar gibi bitkilerin toprakta ve sudaki PCDD'leri biyolojik olarak depoladığı saptanmıştır.

Hayvansal gıdaların da dioksinle bulaşması sözkonusudur. Örneğin 2,4,5-T uygulanmış alanlarda beslenen sığırlarda ve klorofenollenmiş odun talaşının kullanıldığı kümeslerde yetiştirilen hayvanlarda da PCDD'ye rastlanmıştır.

PCDD inek sütü gibi hayvansal gıdalarda ve hatta ana sütünde de bulunmaktadır. BECK ve arkadaşlarının (1987) Almanya'da gerçekleştirdikleri bir çalışmaya göre ana sütündeki PCDD miktarı inek sütünden daha fazladır. Hatta bu nedenle bazı uzmanlar bebeklerin ana sütüyle beslenmesini sağlıklı bulmamaktadır. Aynı araştırmacılar PCDD'lerin yağda çözünürlüklerinin çok yüksek olmasından dolayı, yetişkinlerde günlük 30 gram süt yağı (süt, peynir, tereyağ vb.) alınması halinde yalnızca bu ürünlerden alınacak 2,3,7,8 TCDD miktarının 6 pg kadar olabileceğini belirtmektedirler.

Diğer taraftan, birçok araştırmacı yaptıkları çalışmalarla deniz ürünlerinin de fazla miktarlarda PCDD içerebildiklerini göstermişlerdir. Örneğin Japonya'da kıyı şeridindeki deniz sularında PCDD miktarını belirlemek amacıyla mavi midyelerle (*Mitilus edulis*) bir çalışma gerçekleştirilmiştir. Mavi midyeler çevre kirliliği yaratan pekçok kimyasal bünyesinde toplamaktadır ve bu nedenle, çevre kirliliğinin biyolojik bir göstergesi olarak düşünülmüştür. 1984-1986 yılları arasında Japon Takım Adaları'ndan Osaka ve Hokkaido kıyı şeritlerinden alınan tüm örneklerde PCDD'ye rastlanılmıştır. Kıyı şeridindeki kirlilik nüfus yoğunluğu ve endüstrileşme ile yakından ilgilidir (MIYATA ve ark., 1987).

Görüldüğü gibi dioksin esas itibarıyla bazı meslek grupları ve endüstri bölgelerinde yaşayanlar için tehlike oluşturmakla birlikte, yukarıda belirtilen yollarla gıdalara bulaştığı takdirde bu yolla da insan sağlığı açısından zararlı olacağı düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- ANONYMOUS 1990. Dioxin das Gift ist überall. Brigitte 20, 180-185.
- BARRAIRON, E.P., I. GHINELLI, J. MORRE, F. JANIN 1978. Role du service Veteinaire Italien lors de la catastrophe de Seveso due a la Dioxine, Bull. Acad. Vet. de France, 51, 147-153.
- BECK, H., K. ECKART, M. KELLERT, W. METHAR, Ch-S, RUHL AND R. WITTKOWSKI 1987. Levels of PCDFs and PCDD in Samples of Human Origin and Food in the Federal Republic of Germany, Chemosphere 16, 1977-87.
- MIYATA, H., K. TAKAYAMA, J. OGAKI, T. KASKINOTO AND S. FUKUSHI... 1987. Polychlorinated Dibenzop-dioxins in Blue Mussel from Marine Coastal Water in Japan, Bull. Environ. Contam. Toxicol. 39, 877-883.
- ROTTLUFF, W., K. TESCHKE, C. HERTZMAN, S. KELLY, J. BERT 1990. Sources of Dioxins and Furans in British Columbia. Canadian Journal of Public Health, 81, 94-100.
- YOUNG, A.L. COCKERHAM, C., ETHALKEN 1987. A Long-Term Study of Ecosystem Contamination With 2,3,7,8-Tetrachlorobibenzo-p-Dioxin, Chemosphere. 16. 8/9, 1971-1815.