



# Gıda ve Yemlerde Dioksin Mevzuatı ve Türkiye'de Analiz Altyapısı

Yunus Uçar \* , Gül Çelik Çakıroğulları \* , Devrim Kılıç\*

\*Ulusal Gıda Referans Laboratuvar Müdürlüğü

30 Mart 2010

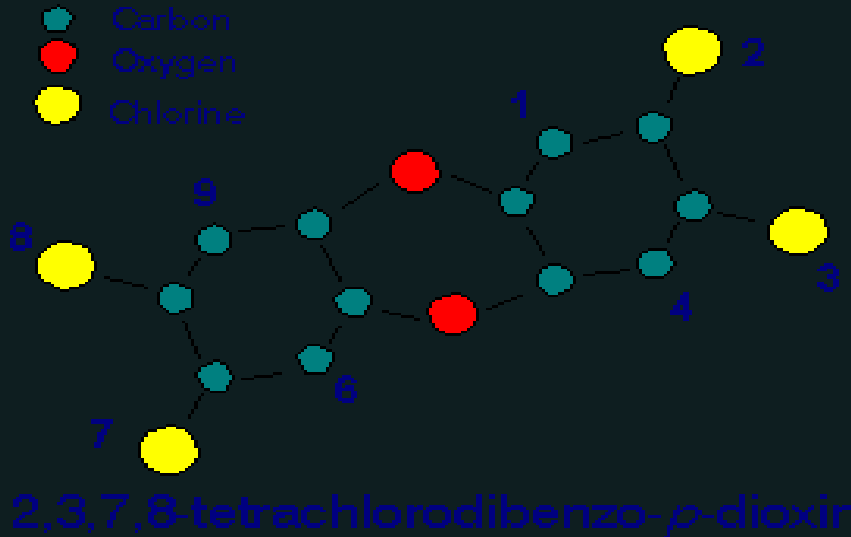


ULUSAL GIDA REFERANS LABORATUVARI



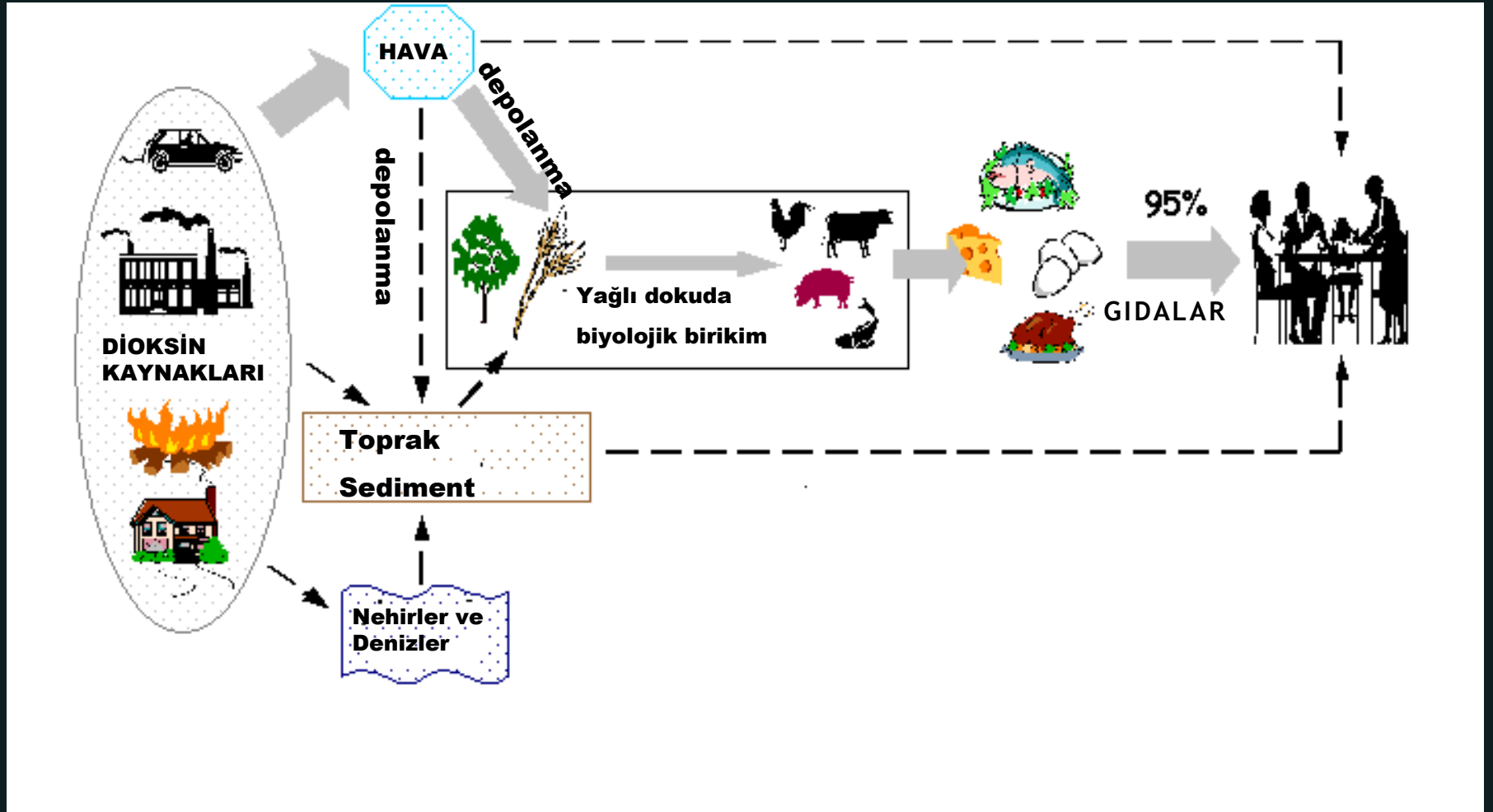
# DIOKSİNLER

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





# DİOKSİNLERE NASIL MARUZ KALIYORUZ ?



ULUSAL GIDA REFERANS LABORATUVARI



# AB Mevzuatı

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

**COMMISSION RECOMMENDATION of 16 November 2006  
on the monitoring of background levels of dioxins, dioxin-like PCBs and non-dioxin-like PCBs  
in foodstuffs**

**COMMISSION REGULATION (EC) No 1883/2006 of 19 December 2006  
laying down methods of sampling and analysis for the official control of levels of dioxins and  
dioxin-like PCBs in certain foodstuffs**

**GUIDANCE ON SAMPLING OF WHOLE FISHES OF DIFFERENT SIZE AND/OR  
WEIGHT**

**(referred to in 3rd indent of point 4.4. of Regulation (EC) 1883/2006)**



**ULUSAL GIDA REFERANS LABORATUVARI**



# AB Mevzuatı

**COMMISSION RECOMMENDATION of 6 February 2006  
on the reduction of the presence of dioxins, furans and PCBs in feedingstuffs and foodstuffs**

MRL 3 pg /g yağ (WHO-TEQ-98)  
Action Level 2 pg /g yağ (WHO-TEQ-98)  
Target Level ???

**COMMISSION REGULATION (EC)  
Undesirable substances in feeding stuff**

**% 88 Kurumadde içinde**



**ULUSAL GIDA REFERANS LABORATUVARI**



# AB Mevzuatı

Toplam bileşik sayısı 29,  
her biri farklı toksik güce  
sahiptir.

Gıda ve yemlerde bu  
bileşiklerin hepsini tespit  
edebilmekteyiz.

The International Programme  
on Chemical Safety (IPCS)



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

\* Numbers in bold indicate a change in TEF value

Reference - Van den Berg et al :

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

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

ULUSAL GIDA REFERANS LABORATUVARI

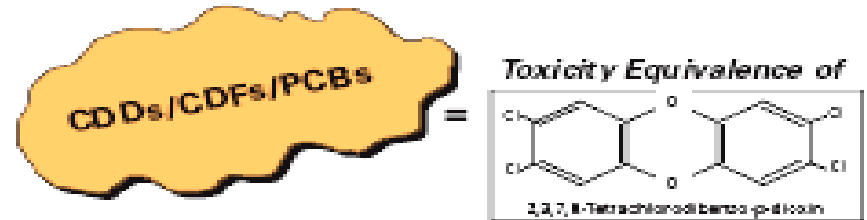




# AB Mevzuatı

The Concept of Toxicity Equivalence (TEQ) ...

$$\text{Total TEQ} = \sum C_{\text{congener}} \times \text{TEF}_{\text{congener}}$$



Four of 17 Toxic CDD/CDF Congeners and One of the 11 Toxic PCBs Account for Most of the Toxicity in Human Tissue Concentrations

These five compounds make up about 90% of the total TEQ in human tissue

- ▶ 2,3,7,8-TCDD
- ▶ 1,2,3,7,8-PCDD
- ▶ 1,2,3,6,7,8-HxCDD
- ▶ 2,3,4,7,8-PCDF
- ▶ PCB 126

Bileşik için bulunan miktar (pg/g)

X

TEF

pg TEQ



ULUSAL GIDA REFERANS LABORATUVARI



# Ülkemizdeki Mevzuat

## Gıda Maddelerindeki Bulaşanların Maksimum Limitleri Hakkında Tebliğ

Yetki Kanunu: Türk Gıda Kodeksi  
Yayımlandığı R.Gazete: 17.05.2008- 26879  
Tebliğ No: 2008/26

## Yemlerde İstenmeyen Maddeler Hakkında Tebliğ

Yetki Kanunu: 1734  
Yayımlandığı R.Gazete: 05.02.2005-25718  
Tebliğ No: 2005/3

**BELİRLİ GIDA MADDELERİNDE DİOKSİNLERİN VE DİOKSİN BENZERİ POLİKLORLU BİFENİL(PCB)'LERİN SEVİYESİNİN RESMİ KONTROLÜ İÇİN NUMUNE ALMA, NUMUNE HAZIRLAMA VE ANALİZ METODU KRİTERLERİ TEBLİĞİ**

(TEBLİĞ NO: 2009/Taslak )



**ULUSAL GIDA REFERANS LABORATUVARI**



# Ülkemizdeki Mevzuat

## Gıda Maddelerindeki Bulaşanların Maksimum Limitleri Hakkında Tebliğ

Gıda Maddesi	Dioksinlerin toplamı en çok (WHO/PCDD/F-TEQ)	Dioksinler ve dioksin benzeri PCB'lerin toplamı en çok (WHO/PCDD/F- PCB-TEQ)
Et ve et ürünleri (yenilebilir sakatatlar hariç) - Sığır türü hayvanlar ve koyun, keçi - Kanatlı hayvanlar - Domuz	3,0 pg/g yağ 2,0 pg/g yağ 1,0 pg/g yağ	4,5 pg/g yağ 4,0 pg/g yağ 1,5 pg/g yağ
Karaciğer ve ürünleri	6,0 pg/g yağ	12,0 pg/g yağ
. Balık eti, su ürünleri ve bunlardan üretilen ürünler (yılan balığı hariç). Kabuklular (yengeç etinin kahverengi kısmı, istakoz ve benzeri büyük kabukluların ( <i>Nephropidae</i> ve <i>Palinuridae</i> ) baş ve göğüs etleri hariç)	4,0 (pg/g yağ ağırlık)	8,0 (pg/g yağ ağırlık)
Yılan balığı eti ( <i>Anguilla anguilla</i> ) ve ürünleri	4,0 (pg/g yağ ağırlık)	12,0 (pg/g yağ ağırlık)
Süt ve süt ürünleri (tereyağı dahil)	3,0 pg/g yağ	6,0 pg/g yağ
Tavuk yumurtası ve yumurta ürünleri	3,0 pg/g yağ	6,0 pg/g yağ
Hayvanlardan elde edilen katı yağlar - Sığır türü hayvanlar ve koyun, keçi - Kanatlı hayvanlar - Domuz	3,0 pg/g yağ 2,0 pg/g yağ 1,0 pg/g yağ	4,5 pg/g yağ 4,0 pg/g yağ 1,5 pg/g yağ
Karışık hayvansal katı yağlar	2,0 pg/g yağ	3,0 pg/g yağ
Bitkisel katı ve sıvı yağlar	0,75 pg/g yağ	1,5 pg/g yağ
Deniz ürünlerinden elde edilen yağlar (balık yağı, balık karaciğer yağı, ve insan tüketimine sunulan diğer deniz canlılarından elde edilen yağ)	2,0 pg/g yağ	10,0 pg/g yağ

ULUSAL GIDA REFERANS LABORATUVAR





# Ülkemizdeki Mevzuat

## Yemlerde İstenmeyen Maddeler Hakkında Tebliğ

İstenmeyen Maddeler	Hayvan Beslemede Kullanılan Yemler	Kabul edilebilir en çok miktar (% 12 rutubet içeren yeme göre)
Dioxinler toplamı (PCDDs+PCDFs) belirtilir.	(a) Bitkisel yağ ve yan ürünleri dışındaki bitkisel kökenli yem maddeleri	0.75 ng WHO-PCDD/F-TEQ/kg
	(f) Balık yağı	6 ng WHO-PCDD/F-TEQ/kg
27.b . Dioksinler ve dioksin benzeri PCBs toplamı (PCDDs+PCDFs+DL-PCBs)	(a) Bitkisel yağ ve yan ürünleri dışındaki bitkisel kökenli yem maddeleri	1,25 ng WHO-PCDD/F-PCB-TEQ/kg
	(f) Balık yağı	24,0 ng WHO-PCDD/F-PCB-TEQ/kg



ULUSAL GIDA REFERANS LABORATUVARI



# Türkiye'de Dioksin Analizleri

2004: Meda projesinden GC-HRMS cihazı temin edildi

2005: İngiltere CSL laboratuvarından bir aylık eğitim alındı

2006: Hollanda Hükümeti ve Tarım ve Köyişleri Bakanlığı tarafları arasında imzalanan proje Vrian şirketi organizasyonu ile devreye girdi.

2006: Laboratuvar inşa edildi. Eksik cihaz ve malzemeler alındı.

2007: Hollanda RIKILT laboratuvarında 40 günlük ilk eğitim alındı

2007: Hollanda RIKILT laboratuvarında ikinci eğitim alındı

2008: Ankara İl Kontrol Laboratuvarında Dioksin analizlerine başlandı

2010: Ulusal Gıda Referans Laboratuvarına taşınma gerçekleşecek

Mütevazi bir laboratuvar için personel eğitimi hariç yaklaşık maliyet 2.000.000 TL

Bir örnek için analiz fiyatı 2.500 TL



**ULUSAL GIDA REFERANS LABORATUVARI**



## Ekstraksiyon

Hayvan yemlerinde toluen/etanol ile ASE  
Balık ekstraksiyonu Schmedes yöntemi ile (manual)  
Ette Schmedes yöntemi  
Süt ve süt ürünlerinde soğuk ekstraksiyon

## Power-prep ile saflaştırma

Tek kullanımlık dörtlü kolon seti  
-Jumbo, asitlendirilmiş silika kolon (3 g yağ kapasitesi)  
-Silika kolon  
-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kolon  
-Karbon kolon

## Azot altında Turbovap ile büyük hacim evaporasyon

## Azot altında kurutucu ile küçük hacim evaporasyon

## GC-HRMS ile 10.000 rezolüsyonda ölçüm

Metot: EPA 1613, EPA 1668a



**ULUSAL GIDA REFERANS LABORATUVARI**



# Ekstraksiyon

## ASE

Otomatize solvent ekstraktörü



**ULUSAL GIDA REFERANS LABORATUVARI**



# Power-prep ile saflaştırma



**ULUSAL GIDA REFERANS LABORATUVARI**



# Azot altında Turbovap ile büyük ve küçük hacim evaporasyon



**ULUSAL GIDA REFERANS LABORATUVARI**



# GC-HRMS ile 10.000 rezolüsyonda ölçüm

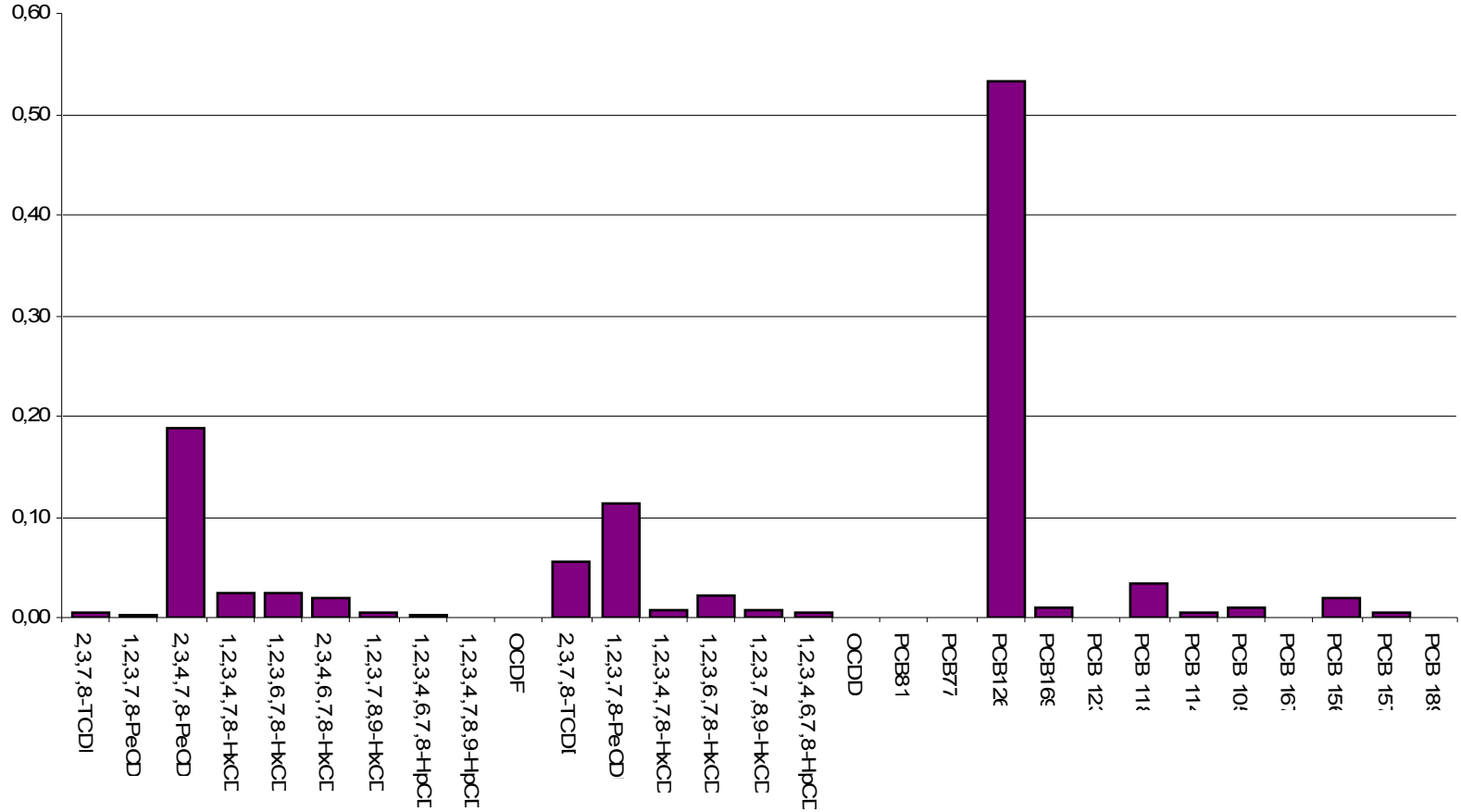


**ULUSAL GIDA REFERANS LABORATUVARI**



# Bileşen Dağılımı

Butter sample supermarket (pg WHO-TEQ/g fat)



ULUSAL GIDA REFERANS LABORATUVARI



# Yeterlilik Testleri

**Interlaboratory Comparison on Dioxins in Food 2008 (9<sup>th</sup> Round)**

**Interlaboratory Comparison on Dioxins in Food 2009 (10<sup>th</sup> Round)**

Norwegian Institute of Public Health Division of  
Environmental Medicine  
(Oslo, Norway)



2010 yılında yemlerde dioksin analizlerinin AB referans metodunun hazırlanması çalışmalarına ortaklık ve kollaboratif analizler



The European Committee for  
Standardization (CEN )



**ULUSAL GIDA REFERANS LABORATUVARI**



# Sonuçlarımızdan Emin Olmak İçin Neler Yapıyoruz

- Kör örnek
- Kalite kontrol örneği
- Yem ve balık örneklerinde spike örnekler
- Her seride kalibrasyon eğrisi çizilmesi (16 adet standart enjeksiyonu)
- EPA 1613 ve EPA 1668A metotlarının uluslararası geçerliliği ve kullanım yaygınlığı
- RIKILT ile yapılan çalışmalarda sonuçlar arası uyum
- Analiz boyunca kalite gereği birçok noktada kontroller ve dokümantasyon
- İki tane geri alma bir tane clean-up standart kullanımı
- Her bir bileşik için ayrı internal standart kullanımı



Uluslararası yeterlilik testleri

**ULUSAL GIDA REFERANS LABORATUVARI**



***Dinlediđiniz ve ilginiz için teŐekkür ederim***



**ULUSAL GIDA REFERANS LABORATUVARI**