



Dioksinler & PCB'lere ilişkin kaygılar

Özellikleri, Kaynakları ve Oluşumları

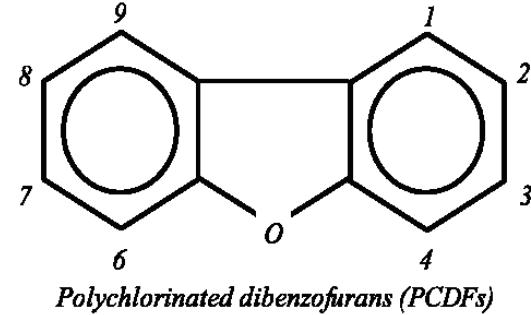
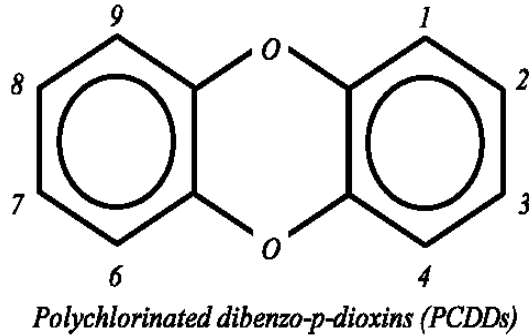


RIGHT SOLUTIONS | RIGHT PARTNER

- Dioksinler ve PCB'lere giriş
- Kaynakları ve oluşumları
- Çevresel ortamda akıbetleri
- Maruz kalma yolları

Dioksinler – Nelerdir ?

- “Dioksinler” yüksek seviyede toksik, benzer kimyasal ve biyolojik özellikler gösteren yakın ilişkili bileşikler grubudur.



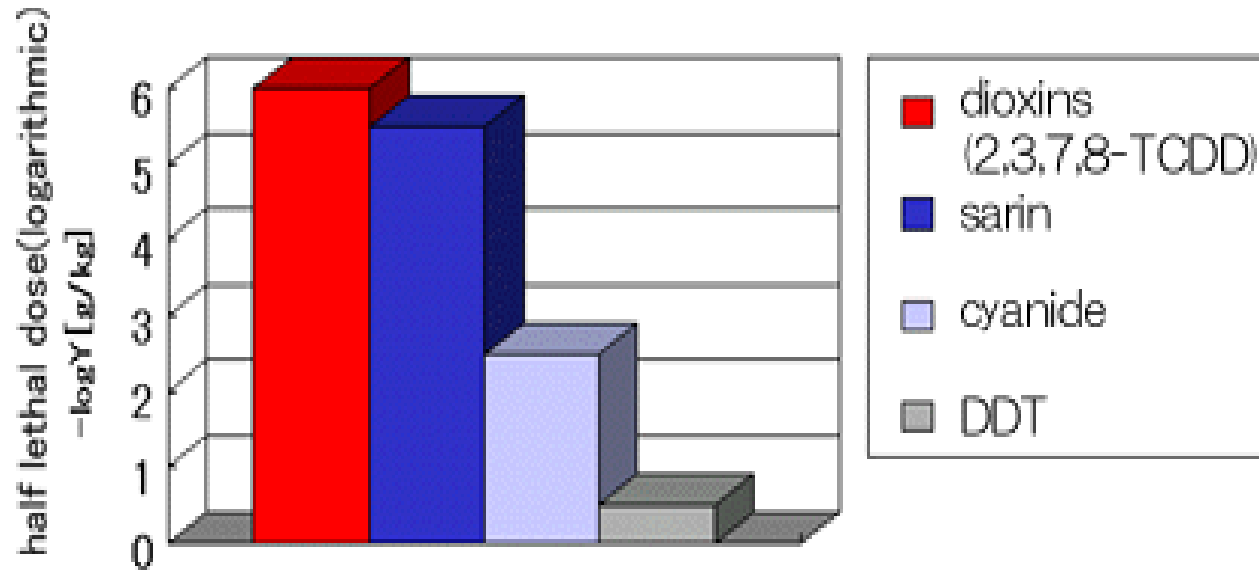
- Poliklorlu dibenzo-p-dioksinler (PCDDs) ve Poliklorlu dibenzofuranlar (PCDFs) genellikle birlikte "Dioksinler" olarak sınıflandırılmaktadır. Bu sınıfta 210 bileşik bulunmaktadır.

Dioksinler – Nelerdir ?

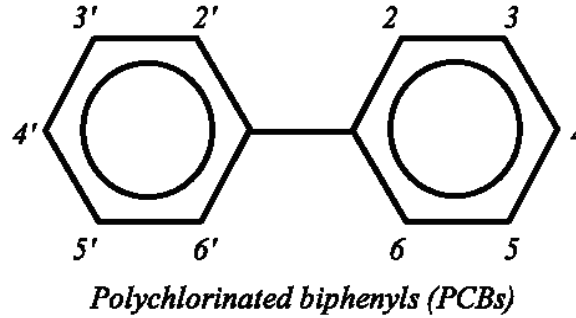


- **2,3,7,8-Tetraklorodibenzo-p-dioksin (TCDD)** en yüksek akut toksisite gösteren dioksin türüdür. Bu bileşik, insanoğlunun bildiği en toksik yapay (insan yapımı) madde ve doğal oluşumlu en toksik beşinci madde olarak değerlendirilmektedir.

Acute toxicity comparison (by ministry of Environment)



Poliklorlu bifeniller (PCBs)



- Poliklorlu bifeniller (PCBs); bir kısmı dioksin benzeri toksik etkiler gösteren, karmaşık bir bileşikler grubudur. Toplamda 209 adet PCB türü mevcuttur.

- Poliklorlu bifeniller (PCBs); sergiledikleri özelliklerinden faydalanmak amacıyla birçok değişik uygulamada kullanılmaktadır.
- ✓ Hidrolik makinelerde ve elektrikli ekipmanlarda kullanılan yağlara katkı olarak katılmaktadır.
- ✓ Güvenlik, operasyon ve dayanıklılığın gerekli olduğu durumlarda (balmumu, parafin, mürekkep, boya, yapıştırıcı, plastikleştirici, birleştirme yapıştırıcıları v.b.) kimyasal stabilitenin sağlanması amacıyla kullanılmaktadır.

Olası PCDD/F ve PCBs türleri



Klor Sayısı	PCDDs			PCDFs			PCB	
Mono	2	-	-	4	-	-	3	-
Di	10	-	-	16	-	-	12	-
Tri	14	-	-	28	-	-	24	-
Tetra	-	22	1	-	38	1	40	2
Penta	-	14	1	-	28	2	41	5
Hekza	-	10	3	-	16	4	38	4
Hepta	-	2	1	-	4	2	23	1
Okta	-	1	1	-	1	1	12	-
Nona	-	-	-	-	-	-	3	-
Deka	-	-	-	-	-	-	1	-
Toplam	26	49	7	48	87	10	197	12
Toplam PCDD/F ve PCB	75			135			209	

Mevcut grupta toplam raporlanmayan izomer yapılarının sayısı

Mevcut grupta toplam raporlanan izomer yapıların sayısı

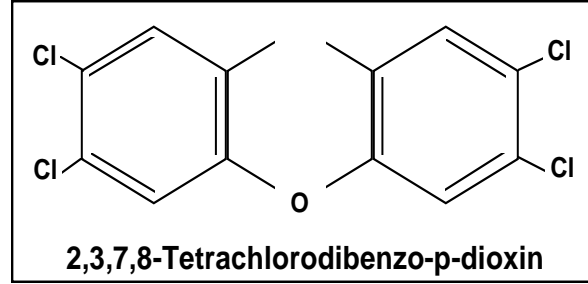
Mevcut grupta raporlanan 2,3,7,8 - PCDD/F veya dioksin-benzeri PCB'lerin toplam sayısı

Toplam PCDD ve PCDF Sayısı (210)

Toplam PCB Sayısı (209)

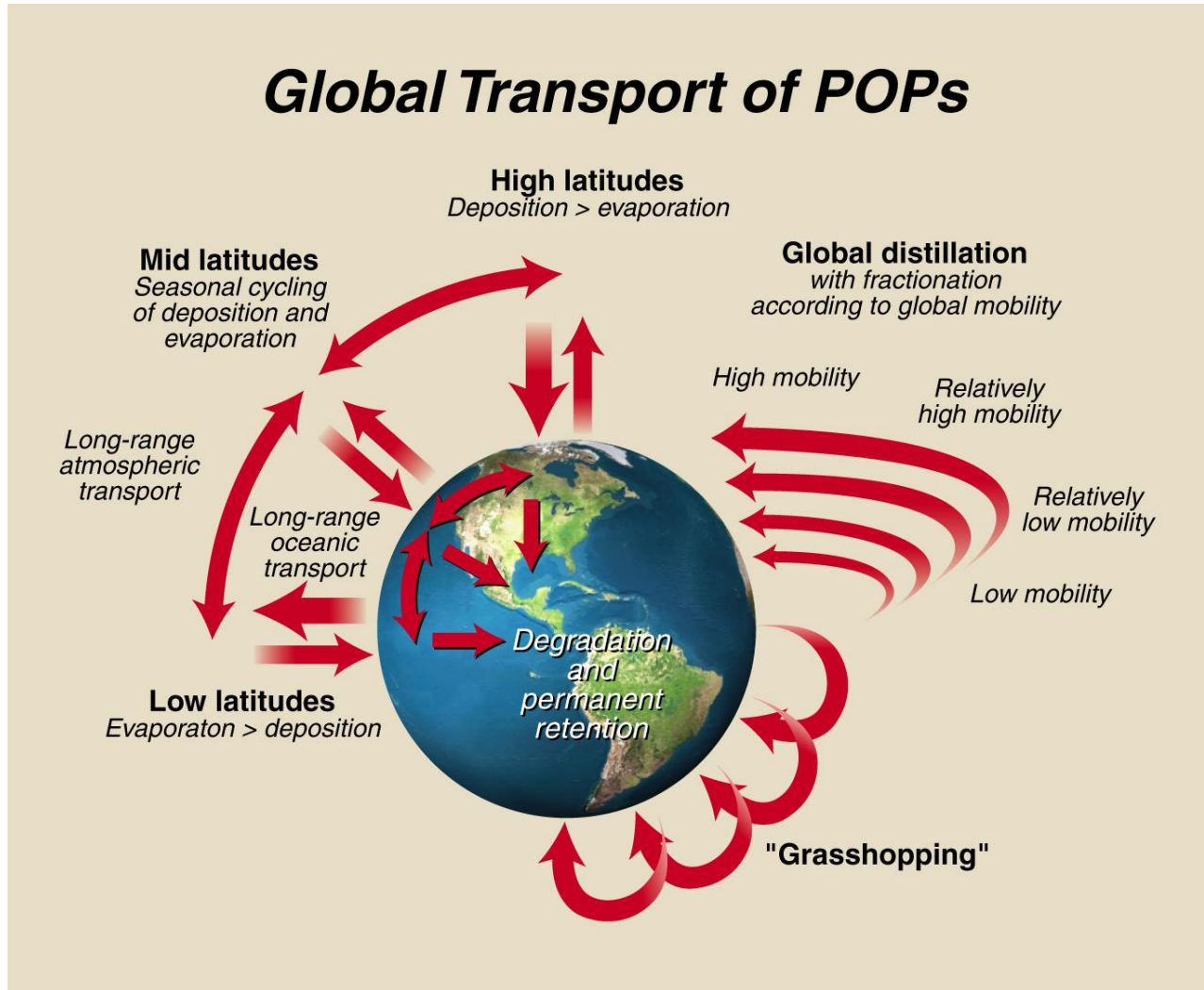
- Yüksek toksisite
 - Yüksek kalıcılık
 - zor parçalanma
 - Biyoakümüülasyon
 - Aynı anda birçok yerde bulunma
 - uzun mesafe atmosferik taşınım ve birikim
- ***Kalıcı Organik Kirleticiler***

2378 TCDD'ye bakış



Bileşik Adı	2,3,7,8-tetraklorodibenzo-p-dioksin
Kimyasal Formül	$C_{12}H_4Cl_4O_2$
Molekül Ağırlığı	321,98
Erime Noktası	305°C
Suda Çözünürlüğü	20 ng/L @ 22°C
Log Kow	6,80 @ 25°C

Global Transport of POPs



Dioksinler – Neden endişe oluşturmaktadır ?



- Dioksinlerin yağdaki çözünürlükleri yüksek, metabolize edilmesi zor ve gıda üretiminde kullanılan hayvanların yağlı dokularında birikme eğilimi göstermektedir.
- Bu durumun sonucu olarak, dioksinler besin zincirinde birikmekte (biyoakümülyasyon) ve insanların maruz kaldığı seviyeleri arttırmaktadır.
- Dioksinler et ürünlerinde, süt ve süt ürünlerinde, balıklarda ve hatta insan sütünde bulunmaktadır.

Dioksinler – Neden endişe oluşturmaktadır ?



- Dioksin ve dioksin benzeri bileşikler hücrelerin reseptör proteini olan aril hidrokarbonlara (Ah) bağlanarak toksik bir tepki oluşturmaktadır.
- TCDD, IARC tarafından insanlar için toksik olarak sınıflandırılmıştır.
- Akut dioksin maruziyetinin yan etkisi kloraknedir.
- Akut dioksin maruziyeti bulantı, kusma, ishal, hepatik (karaciğer) zararı ve nörolojik etkilere neden olmaktadır.
- Kronik dioksin maruziyeti karaciğer hastalığına, tiroid fonksiyonlarında değişikliklere, bağışıklık fonksiyonlarında bozulmaya, kalp-damar rahatsızlıklarına, zeka ve öğrenme testlerinde performans düşüşüne neden olabilmektedir.

En toksik bileşikler



- Toplamda, 7 adet PCDD, 10 adet PCDF ve 12 adet PCB değişik derecelerde yüksek toksisite sergilemektedir. Bu bileşiklerin 2,3,7,8-TCDD bileşiğine kıyasla gösterdikleri rölatif toksisiteye göre "Toksisite Eşdeğeri Faktörleri" (TEFs) tanımlanmıştır.

Klor Sayısı	PCDD'ler			PCDF'ler			PCB	
Mono	2	-	-	4	-	-	3	-
Di	10	-	-	16	-	-	12	-
Tri	14	-	-	28	-	-	24	-
Tetra	-	22	1	-	38	1	40	2
Penta	-	14	1	-	28	2	41	5
Hekza	-	10	3	-	16	4	38	4
Hepta	-	2	1	-	4	2	23	1
Okta	-	1	1	-	1	1	12	-
Nona	-	-	-	-	-	-	3	-
Deka	-	-	-	-	-	-	1	-
Toplam	26	49	7	48	87	10	197	12
Toplam PCDD/F ve PCB	75			135			209	

Mevcut grupta toplam raporlanmayan izomer yapılarının sayısı

Mevcut grupta toplam raporlanan izomer yapıların sayısı

Mevcut grupta raporlanan 2,3,7,8 - PCDD/F veya dioksin-benzeri PCB'lerin toplam sayısı

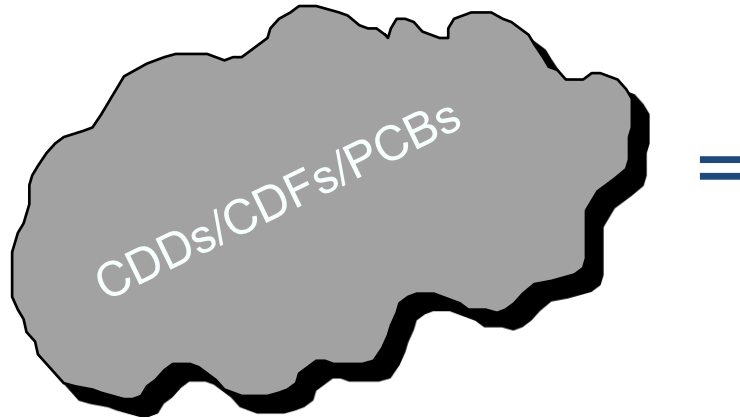
Toplam PCDD ve PCDF Sayısı (210)

Toplam PCB Sayısı (209))

TEF yaklaşımı

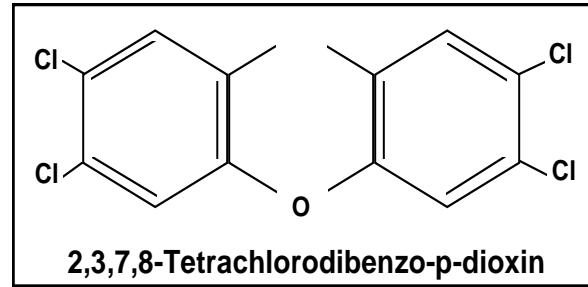
- Toksikite Eşdeğeri Faktörleri
- Laboratuvar ortamında yapılan akut toksisite değerlerine dayanarak belirlenmektedir.
- Belirli PCDD/F ve PCB'lerin toksisitesi, en toksik bileşik ile kıyaslanmasına göre belirlenmektedir.
- En toksik faktör TCDD'nindir ve 1 olarak alınmaktadır.
- Tüm verilerin tek bir değere dönüştürülmesi için yönetimsel bir araçtır.

$$\text{Toplam TEQ} = \sum \text{C}_{\text{bileşen}} \times \text{TEF}_{\text{bileşen}}$$



=

Toksikite Eşdeğeri



WHO'nun belirlediđi ve Uluslararası TEF deđerleri



Bileşen	WHO-TEF		I-TEF (1988)
	1997	2005	
2,3,7,8-TCDD	1	1	1
1,2,3,7,8-PeCDD	1	1	0,5
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,1	0,1	0,1
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0,1	0,1	0,1
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,1	0,1	0,1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0,01	0,01	0,01
OCDD	0,0001	0,0003	0,001
2,3,7,8-TCDF	0,1	0,1	0,1
1,2,3,7,8-PeCDF	0,05	0,03	0,05
2,3,4,7,8-PeCDF	0,5	0,3	0,5
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0,1	0,1	0,1
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0,1	0,1	0,1
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,1	0,1	0,1
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0,1	0,1	0,1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0,01	0,01	0,01
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0,01	0,01	0,01
OCDF	0,0001	0,0003	0,001

- Kaynakları ve oluşumları

Dioksinlerin Kaynakları ve Oluşumları



Dioksinler ticari olarak üretilen bileşikler değildir ama yanma proseslerinin ve çeşitli endüstriyel proseslerin yan ürünü olarak oluşmaktadır.



Noktasal Kaynaklar



Yayıllı Kaynaklar

- Birincil Kaynaklar (endüstriyel veya yanma prosesleri)

Dioksin Kaynakları



– Geçmişte

- Kimya Endüstrisi
- Kağıt hamuru ve kağıt endüstrisi



– Günümüzde

- Termal prosesler

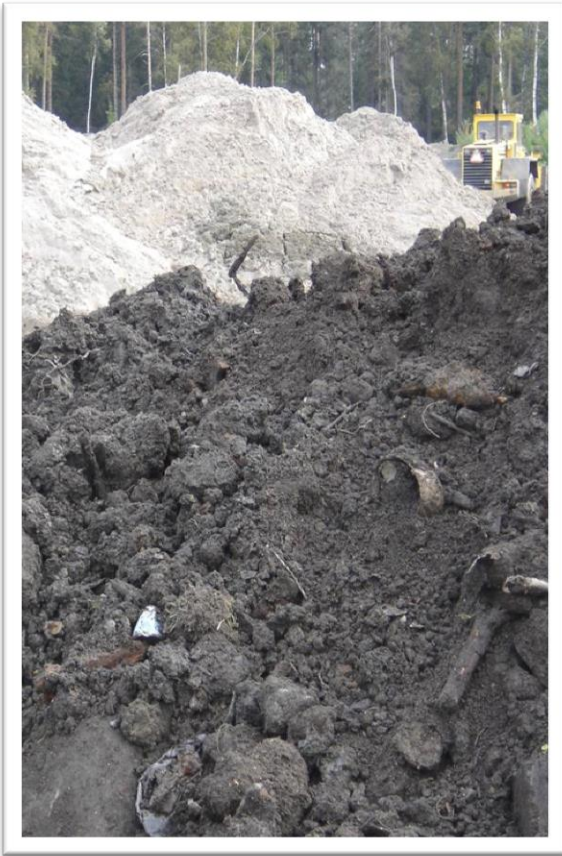
- İkincil Kaynaklar (arıtma çamuru / biyolojik çamur, kompost, kirlenmiş alanlar)



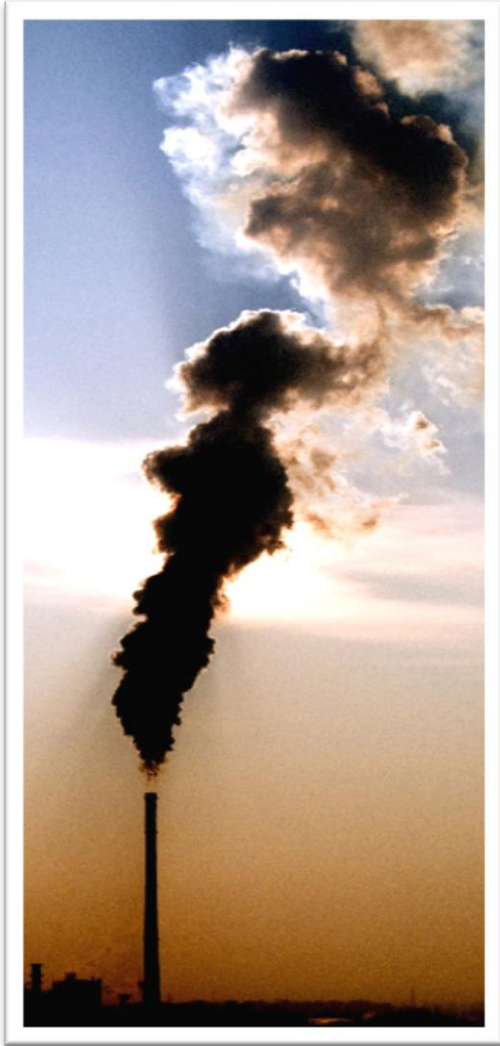
PCDD/F kaynaklarına ve taşınımına örnekler



- Doğaya karışma olasılığı içeren PCDD/F rezervuarları



- PCP(Pentaklorofenol) işlem görmüş ahşap
- Trafolardan ve arıtma çamurlarından kaynaklanan PCB'ler
- Düzenli depolamalar ve çöplükler
- Kirlenmiş alanlar
- 2,4,5-T gibi kontamine ürünler



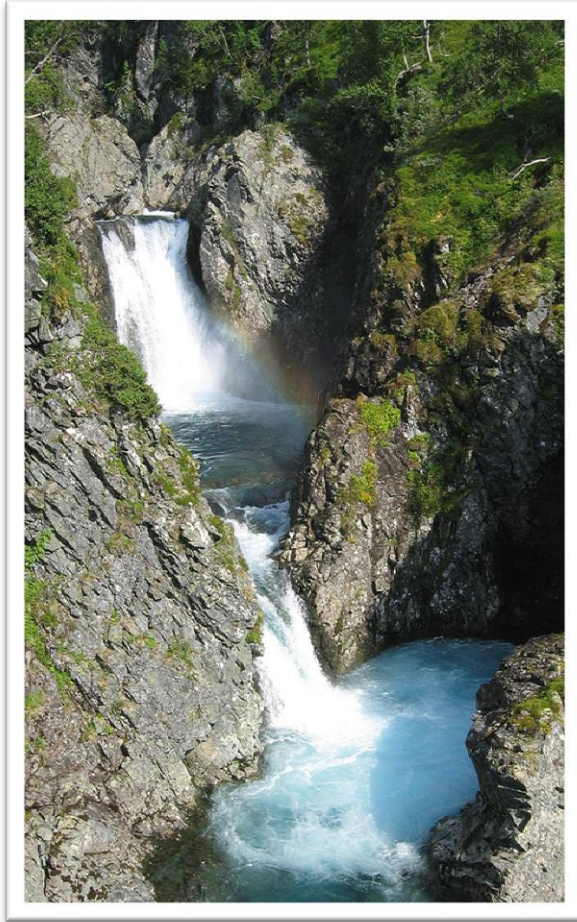
- PCDD/F'ler yanmak için getirilen atık içerisinde bulunmaktadır
- PCDD/F'ler klorlu prekursorlerden oluşmaktadır
 - PCB, PCP, ChIBz
- PCDD/F'ler *de novo sentezi* ile oluşmaktadır.

- Çevresel ortamda akıbetleri

- **Dioksinler ve Furanlar, PCB'ler hava, su, toprak, sediman, bitki, hayvan ve gıda gibi tüm ortamlarda bulunmaktadır.**



- Su ortamında çok zor tespit edilmektedir
- Toprak ve sedimanın yüksek çekiciliği mevcuttur
- Bitkilerde, hayvanlarda ve yağda yüksek birikim (biyoakümülyasyon) potansiyeli

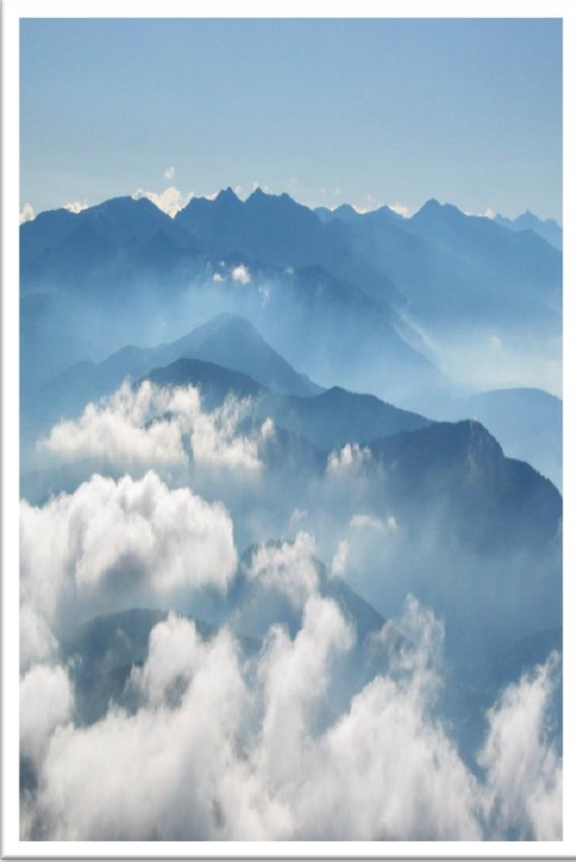


- Dioksinler oksidasyona ve hidrolize karşı dirençlidir.
 - bu proseslerin düşük verimliliği nedeniyle
- Işıl bozunum (fotodegradasyon) ve mikrobiyel dönüşüm en önemli bozunum yollarıdır.



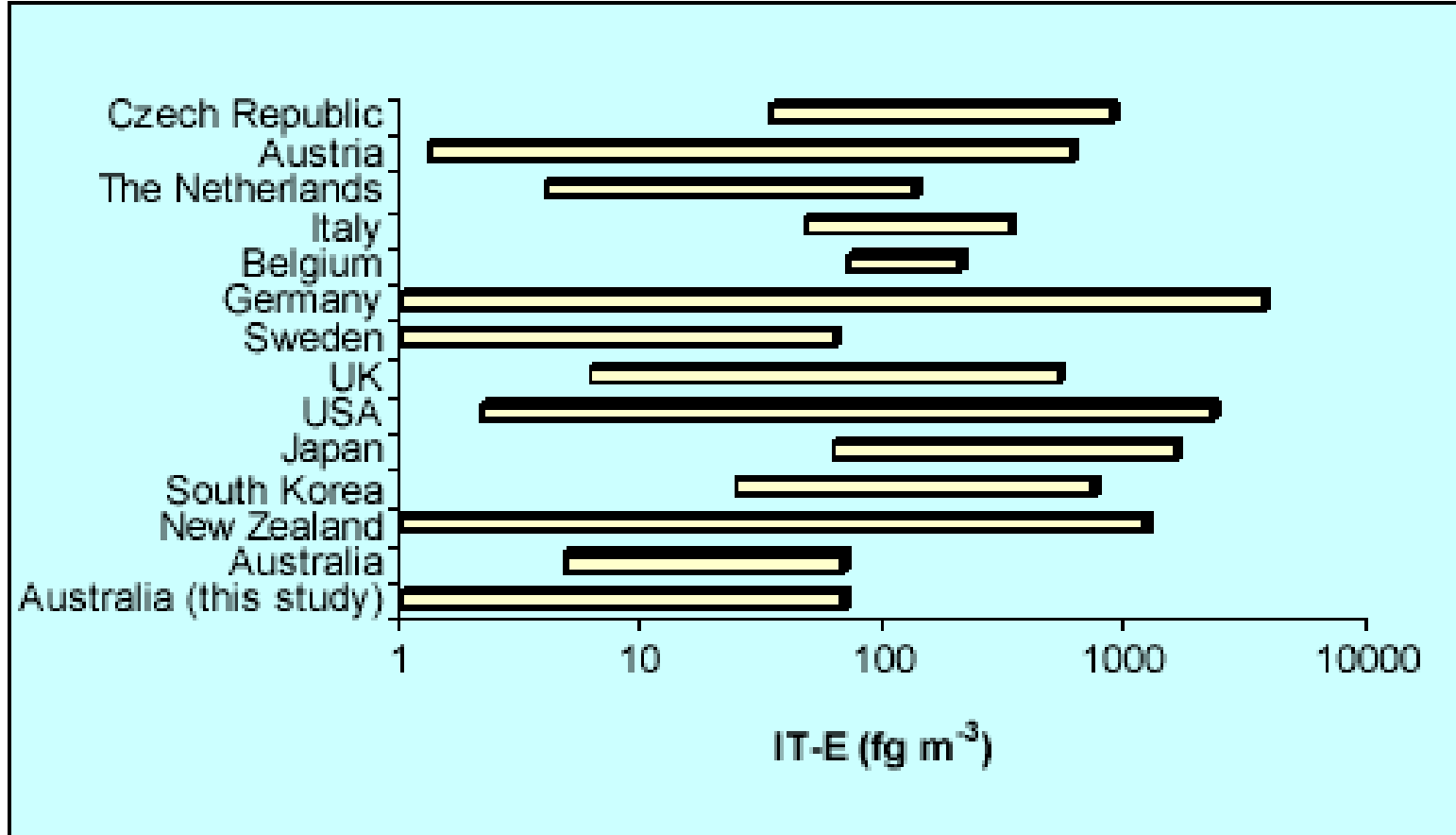
- Organik karbonun toprakta emilimi
 - Bağlanma/Sabitlenme
- Taşınma durumu
 - Lipofilik çözücüler varlığında
 - Erozyon, yağmurlar
- Toprak, çevresel kontaminasyon ve insanlara bulaşmada ana rolü oynamamasına rağmen, kontaminasyonun bulunmasında mükemmel bir göstergedir.

Hava Ortamı çevresel dağılımın ve akıbetin en önemli kaynağıdır



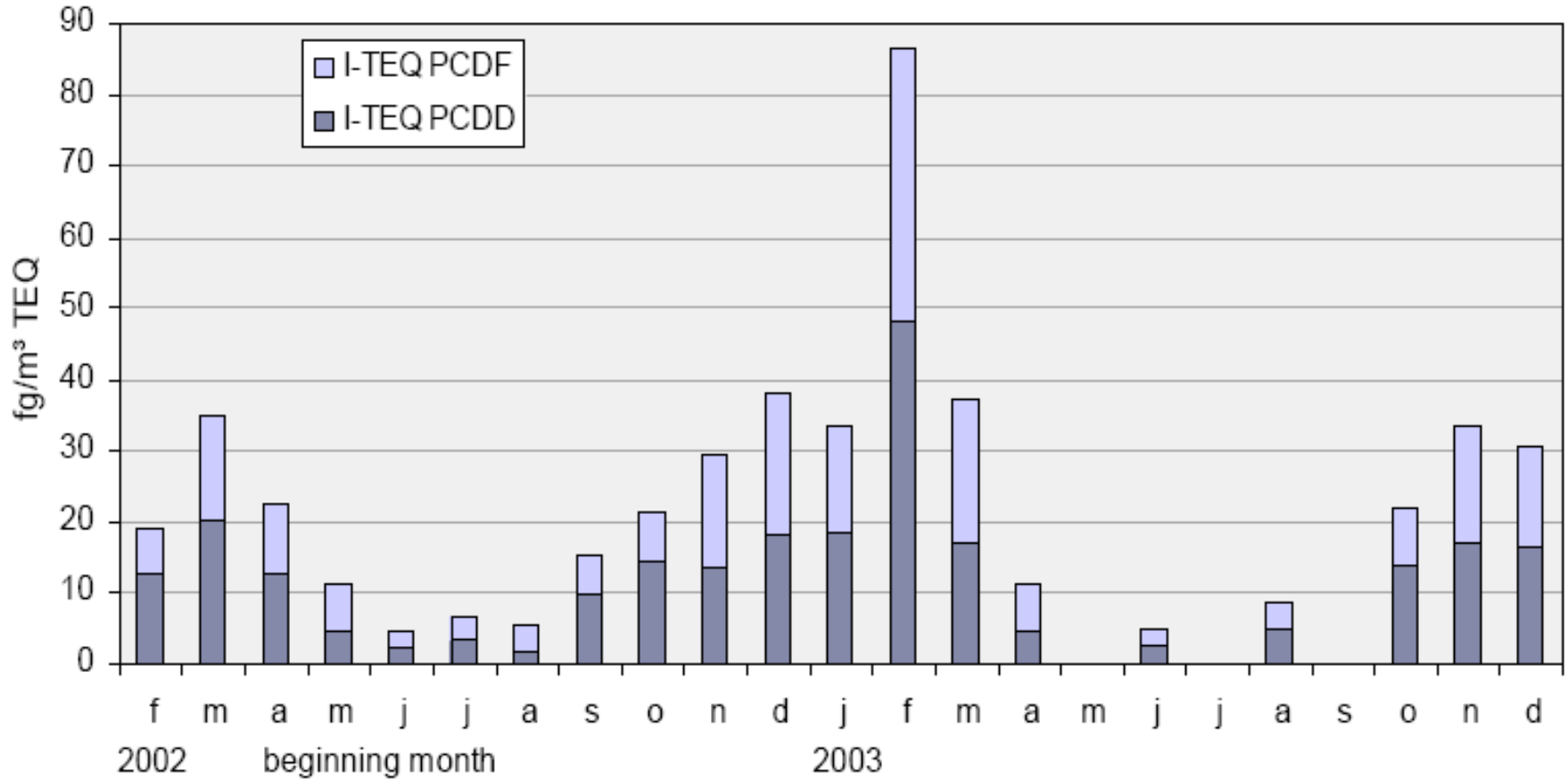
- **Dioksinlerin bir bölümü gaz formundadır**
 - Giderim prosesleri kimyasal ve fotokimyasal bozunmayı içermektedir.
- **Dioksinlerin bir bölümü partiküllere bağlı bulunmaktadır**
 - Taşınma menzili iyon partikül boyutuna bağlıdır

PCDD/F'lerin ülke atmosferlerindeki ortalamaları I-TEQ fg/m³



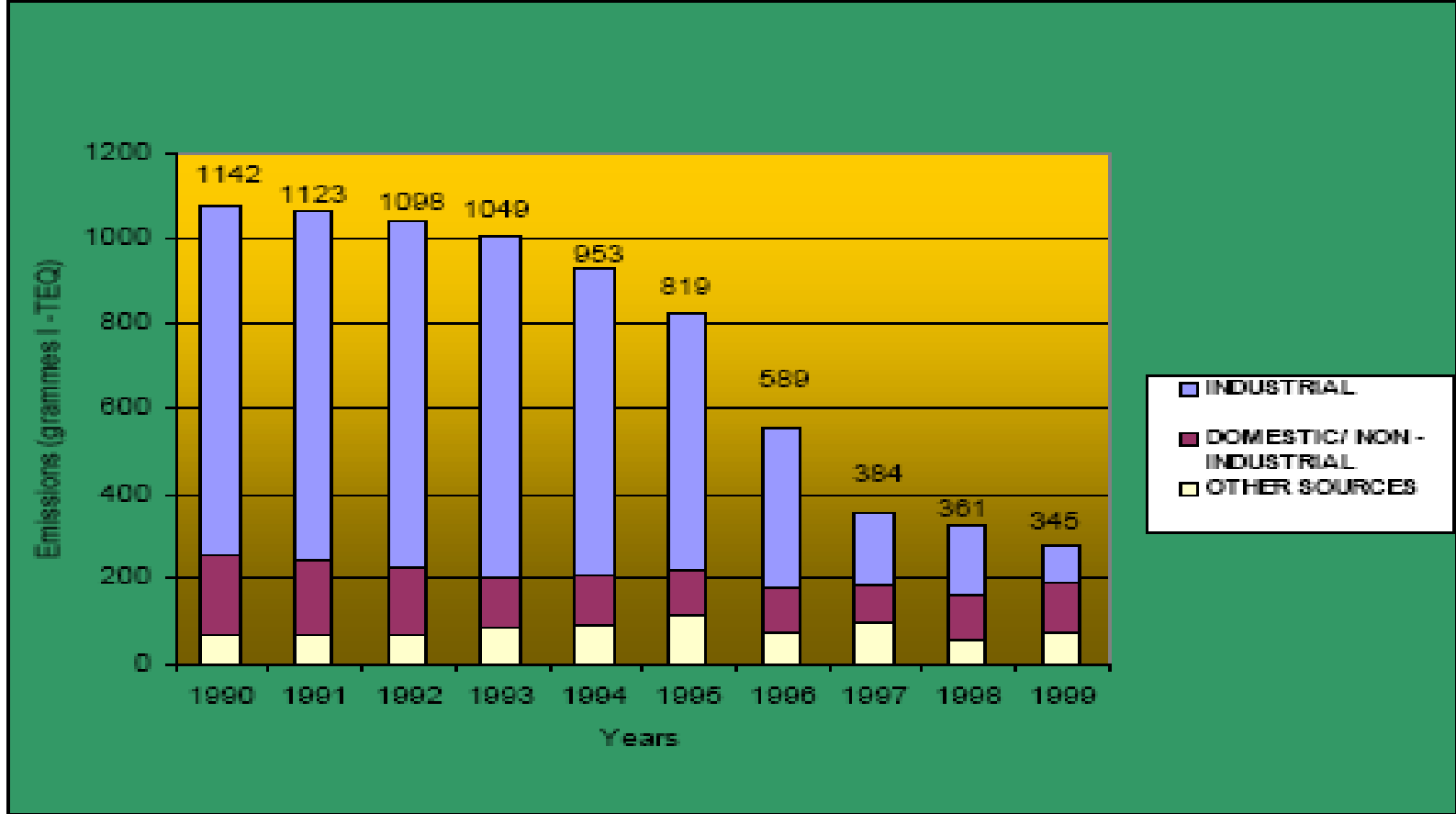
Kaynak: Ulusal dioksin programı - Avustralya, Mayıs 2004

Dioksinlerin atmosferde izlenmesi



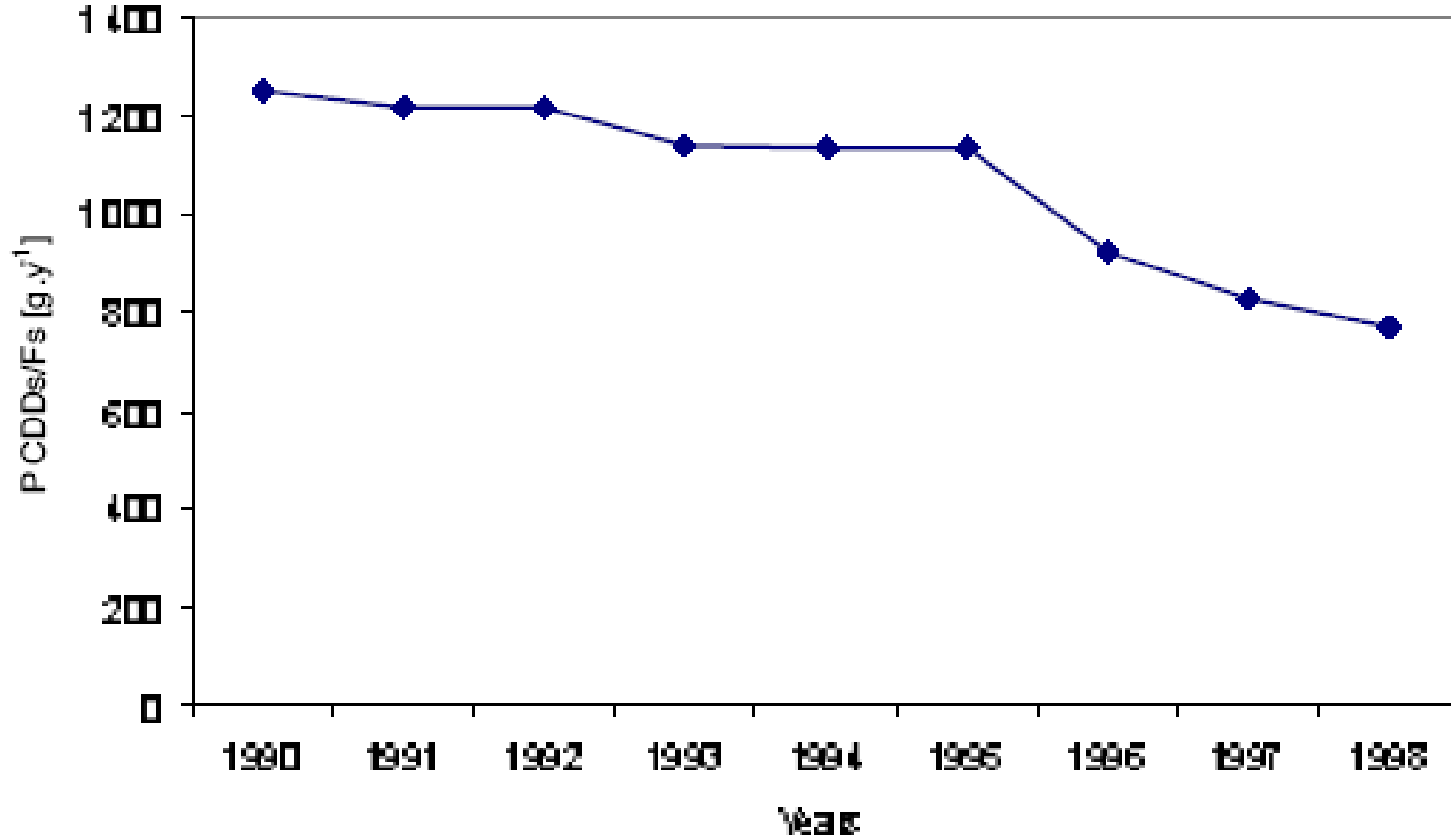
Kaynak: Danimarka havasında Dioksinler - NERI 2004

PCDD/F'lerin atmosferde zaman içerisindeki değişimi - İngiltere



Kaynak: Dioksin emisyonlarının zaman içerisindeki değişimi (1990 - 1999), Mevzuat Etki Değerlendirmesinin Parçası olarak dioksinler ve dioksin benzeri PCB'lerin İngiltere havasında incelenmesi çalışması

PCDD/F'lerin atmosferde zaman içerisindeki değişimi - Çek Cumhuriyeti

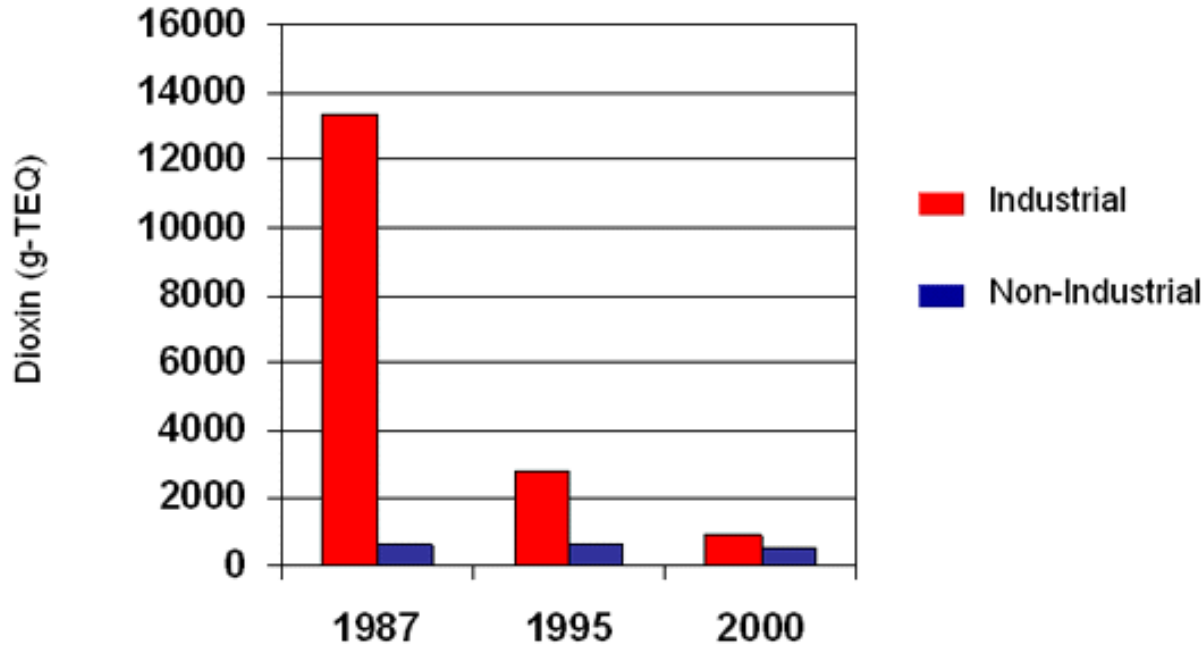


Kaynak: PCDD/F Emisyonları (gram/yıl) - Çek Cumhuriyeti - Holoubek et al.

ABD'de PCDD/F emisyonlarının atmosferde zaman içerisindeki değişimi 1987-2000



Figure 2: The Effect on Dioxin Emissions of Regulation of Industrial, Municipal and Transportation Sources



Kaynak: U.S. EPA (Çevre Koruma Ajansı). 2006. 1987,1995 ve 2000 yıllarında ABD'deki dioksin benzeri bileşiklerinin kaynakları ve çevreye salınımı envanter çalışması . Çevresel Değerlendirme Ulusal Merkezi , Washington, DC; EPA/600/P-03/002F

- Maruz kalma yolları

- Geçmişte : Mesleki maruziyetler



- Klorofenollerin üretimi
- Klorfenoksi herbisitler
- Metal üretimi ve geri dönüşümü
- Kazalar



- Hayvan kaynaklı gıda maddeleri
- Diğer yağlı gıda maddeleri
- Gıdanın kaza sonucunda kontaminasyonu

