T.C.
MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TÜKETİLEN GIDALARDAKİ PERFLORLU BİLEŞİKLERİN SEVİYELERİNİN BELİRLENMESİ VE İNSAN SAĞLIĞI ÜZERİNE ETKİLERİNİN İNCELENMESİ

ADI SOYADI
MUAZ KÖROĞLU

KİMYA ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

HATAY
EYLÜL-2017

T.C.
MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TÜKETİLEN GIDALARDAKİ PERFLORLU BİLEŞİKLERİN SEVİYELERİNİN BELİRLENMESİ VE İNSAN SAĞLIĞI ÜZERİNE ETKİLERİNİN İNCELENMESİ

ADI SOYADI
MUAZ KÖROĞLU

KİMYA ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

HATAY
EYLÜL-2017

T.C.
MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TÜKETİLEN GIDALARDAKİ PERFLORLU BİLEŞİKLERİN SEVİYELERİNİN BELİRLENMESİ VE İNSAN SAĞLIĞI ÜZERİNE ETKİLERİNİN İNCELENMESİ

Muaz KÖROĞLU

KİMYA ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

Prof. Dr. Şana SUNGURI danışmanlığında hazırlanan bu tez **29/09/2017** tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından **OYBİRLİĞİ** ile kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Şana SUNGUR
Başkan

Prof. Dr. Muhsin EZER
Üye

Doç. Dr. Yasin YÜCEL
Üye

Doç. Dr. Faruk Hilmi TURGUT
Üye

Yrd. Doç. Dr. Abdullah ÖZKAN
Üye

Kod No: 80

Prof. Dr. Erdal SERTKAYA
Enstitü Müdürü

Bu çalışma MKÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu tarafından desteklenmiştir.

Proje No: 12820

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

29.09.2017

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını ve tez üzerinde Yükseköğretim Kurulu tarafından hiçbir değişiklik yapılamayacağı için tezin bilgisayar ekranında görüntülendiğinde asıl nüsha ile aynı olması sorumluluğunun tarafıma ait olduğunu beyan ederim.

İmza

Muaz KÖROĞLU

ÖZET

TÜKETİLEN GIDALARDAKİ PERFLORLU BİLEŞİKLERİN SEVİYELERİNİN BELİRLENMESİ VE İNSAN SAĞLIĞI ÜZERİNE ETKİLERİNİN İNCELENMESİ

Perflorlu bileşiklerin birer üyesi olan perfloro oktanoik asit (PFOA) ve perfloro oktansülfonik asit (PFOS), endüstrinin birçok sahasında yaygın olarak kullanılmaktadır. Güçlü C – F bağları termal ve kimyasal kararlılık sağlarken, tekstil, halı, kumaş kaplama, deri, gıda ambalajı, cila, mum, boya, kozmetik, hidrolik akışkanlar, yangın söndürücüler ve kâğıt gibi birçok üründe kullanılmaktadırlar. Ayrıca çevrede çok zor hidroliz olmaları kimyasal kararlı yapılarından kaynaklanmaktadır. Bu durumdan dolayı kalıcı organik kirleticiler olarak tanınmaktadırlar. İnsanların PFOS ve PFOA maruziyeti özellikle gıdalar, içecekler ve ev tozu ile gerçekleşmektedir. Bu çalışmada, Hatay'da satışa sunulan yiyecek ve içeceklerdeki PFOS ve PFOA seviyeleri, LC-MS/MS kullanılarak tespit edilmiştiradet. Balık, et, sakatat, yumurta, kraker, cips, kek, çikolata, sebze, süt, meyve suyu gibi seçilen toplam 123 örnek araştırılmıştır. En yüksek PFOA konsantrasyonu büyükbaş etinde (5.15 ng g^{-1}), büyükbaş böbrekte (5.65 ng g^{-1}), büyükbaş dalakta (5.06 ng g^{-1}) ve tavuk ciğerde (5.02 ng g^{-1}) olarak tespit edilmiştir. En yüksek PFOS seviyesi ise istavritte (52.43 ng g^{-1}), levrekte (45.87 ng g^{-1}), sardalyede (42.83 ng g^{-1}) ve karabalıkta (41.33 ng g^{-1}) bulunmuştur. Balığın, et ve sakatat gibi PFOS içeren diğer gıda türlerinden daha fazla PFOS maruziyetine sebep olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca, epidemiyolojik çalışmalarda PFOA ve PFOS maruziyetinin böbrek yetmezliği hastalığı ile ilişkili olabileceği belirtildiğinden dolayı, böbrek yetmezliği hastaları ve kontrol grubundan oluşan 59 tane serum örneğinde çalışma yapılmıştır. Böbrek yetmezliği hastalarına ait serumlardaki PFOS ve PFOA derişimlerinin ortalamaları kontrol grubuna göre daha yüksek tespit edilmiştir.

2017, 58 sayfa

Anahtar Kelimeler: Perflorlu bileşikler, kalıcı organik kirleticiler, gıdalar, böbrek yetmezliği hastalığı, LC - MS/MS

ABSTRACT

DETERMINATION OF LEVELS OF PERFLUORİNATED COMPOUNDS IN FOODS AND INVESTIGATION OF EFFECTS ON HUMAN HEALTH

PFOS and PFOA which are the members of the PFC, are commonly used in the broad of industry. The strong C-F covalent bond in PFCs accounts for the thermal and chemical stability of these compounds, which have been used in many products, such as textiles, carpets, upholstery, leather, food package, waxes, polishes, adhesives, paints, cosmetics, aviation hydraulic fluids, fire-fighting foams and papers. Otherwise PFOS and PFOA are stable to hydrolysis in the environment because of their highly chemical stable structure. So PFOS and PFOA are called Persistent Organic Pollution (POP). In general human exposure to PFOS and PFOA are from drinks, house dust and especially foods. In this study, the determination of PFOA and PFOS in food and beverages sold in Turkey was carried out using liquid chromatography – tandem mass spectrometry (LC-MS/MS). 123 samples of selected food and beverages such as fish, meat, offal, egg, cracker, chips, cake, chocolate, vegetable, milk, juice were examined. The highest PFOA concentrations were determined in cow meat (5.15 ng g^{-1}), cow kidney (5.65 ng g^{-1}), cow spleen (5.06 ng g^{-1}) and chicken liver (5.02 ng g^{-1}). The highest PFOS levels were also found in horse mackerel (52.43 ng g^{-1}), pike-perch (45.87 ng g^{-1}), sardine (42.83 ng g^{-1}) and black cod (41.33 ng g^{-1}). Fish was found to be major source of the PFOS intake, while meat and offal were found to be major sources of the PFOA intake. Because of the epidemiological studies suggest that exposure to PFOA and PFOS may be associated with several risk factors for kidney disease , we examine 59 serum samples of chronic renal failure patient and control group. PFOS and PFOA's means of chronic renal failure patient's serum samples are higher than control group's serum samples.

2017, 58 pages

Key Words: Perfluorinated compounds, Persistent organik pollution, foods, renal failure patient, LC - MS/MS

TEŞEKKÜR

Öncelikle doktora tez konumun belirlenmesinde büyük katkısı olan, çalışmam boyunca her türlü maddi ve manevi yardımlarını içtenlikle esirgemeyen, kendisine ne zaman danışsam bana kıymetli zamanını ayırıp sabırla ve büyük bir ilgiyle bana yardımcı olan, bana faydalı olabilmek için elinden fazlasını sunan, güler yüzünü ve samimiyetini esirgemeyen ve her zaman birikimleriyle bana yol gösteren Danışman Hocam Prof. Dr. Şana SUNGUR'a teşekkürü bir borç bilirim.

Çalışmalarım boyunca deneyimlerini ve desteklerini esirgemeyen Yrd. Doç. Dr. Abdullah ÖZKAN'a, Öğr. Gör. Muhammed Meriç ATAN'a, Dr. Yusuf KILBOZ'a ve Yüksek Kimyager Muhammet DEMİREL'e teşekkür ederim.

Numunelerin cihazda analiz aşamasında yardımcı olan Uzman Ayşenur ÖZVARDARLI'ya teşekkür ederim.

Bu çalışmanın gerçekleşmesindeki maddi katkılarından dolayı M.K.Ü. Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonuna teşekkür ederim.

Çalışmalarımda ve her konuda sabırla bana yardımcı olan, çok sevdiğim eşim Zeliha KÖROĞLU'ya teşekkür ederim.

Son olarak hayatım boyunca hep yanımda olan ve beni destekleyen annem, babam ve ağabeylerime teşekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET I
ABSTRACT II
TEŞEKKÜR III
İÇİNDEKİLER IV
ÇİZELGELER DİZİNİ VI
ŞEKİLLER DİZİNİ VII
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ VIII
1. GİRİŞ 1
1.1. Perflorlu Kimyasallar 2
1.1.1 Perflorooktanoik Asit (PFOA) 3
1.1.2 Perflorooktan Sülfonik Asit (PFOS) 7
1.2 PFOS ve PFOA Miktarına İlişkin Ulusal, Uluslararası ve Bölgesel Düzenlemeler 10
1.2.1 İçme suyu değerleri 11
1.2.2 Toprak ve Yeraltı Sularında Sınırlandırmalar 12
1.2.3 PFOS ve PFOA için Tolere Edilebilen ve Referans Doz Olarak Günlük Alım Miktarları (TDI ve RfD) 12
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR 13
3. MATERYAL VE YÖNTEM 20
3.1. Materyal 20
3.1.1. Kullanılan Kimyasallar 20
3.1.2. Kullanılan Cihazlar 20
3.2. Yöntem 21
3.2.1. Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması 21
3.2.2. Örneklerin alınması 21
3.2.2.1. Gıda numunelerinin alınması 21
3.2.2.2. Serum numunelerinin toplanması 22
3.2.3. Örneklerin hazırlanması 22
3.2.4. Kalibrasyon doğrularının oluşturulması 22
3.2.5. Gözlenebilme Sınırı ve Belirlenebilme Sınırının Belirlenmesi 22
3.2.6. Perflorooktan sülfonat (PFOS) ve Perflorooktanoik asit (PFOA) analizi 22
3.2.6.1. LC – MS/MS Analizi 23
3.2.7. İstatistiksel Analiz 23
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA 26
4.1. LC-MS/MS Cihazına ait Kalibrasyon Verileri 26
4.2. Gözlenebilme Sınırı, Belirlenebilme Sınırı, PFOS ve PFOA Piklerinin Alıkonma Sürelerinin Belirlenmesi 27
4.3. Gıdalarda PFOS ve PFOA içerikleri ile ilgili tartışmalar 30

4.3.1. Balıkçılarda satışa sunulan balıklarda PFOS ve PFOA içerikleri ile ilgili tartışmalar ..... .30
4.3.2. Kasap ve marketlerde satışa sunulan et ve sakatat örneklerinde PFOS ve PFOA içerikleri ile ilgili tartışmalar..... 31
4.3.3. Farklı gıda örneklerinde PFOS ve PFOA içerikleri ile ilgili tartışmalar..... 33
4.4. Serum örneklerinde PFOS ve PFOA içerikleri ile ilgili tartışmalar 37
5. SONUÇ VE ÖNERİLER..... 45
KAYNAKLAR ……48
ÖZGEÇMİŞ ……52
EKLER ……53
EK 1. Küçükbaş Et Örneğine Ait Kromatogram……...…..……...……...53
EK 2. Böbrek Örneğine Ait Kromatogram…..……...……54
EK 3. Süt Örneğine Ait Kromatogramlar……...……..55
EK 4. H23 Örneğine Ait Kromatogramlar……56
EK 5. H16 Örneğine Ait Kromatogramlar……57
EK 6. H27 Örneğine Ait Kromatogramlar……58

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1.	PFOA'nın fiziksel ve kimyasal özellikleri ..…..……..……...	4
Çizelge 1.2.	PFOS'un fiziksel ve kimyasal özellikleri ..……..…….……..……	8
Çizelge 1.3.	PFOA ve PFOS CPL sınıflandırılması ……..……..…...…….....	11
Çizelge 1.4.	İçme suyunda PFOA ve PFOS sınırlandırmaları ……...…..….....	11
Çizelge 4.1.	PFOS ve PFOA için LOD, LOQ ve R% verileri …….……	28
Çizelge 4.2.	Balık numunelerine ait PFOS ve PFOA derişimleri ……..…..	30
Çizelge 4.3.	Et ve sakatat örneklerinden alınan numunelerde PFOS ve PFOA derişimleri…….....	32
Çizelge 4.4.	Farklı gıda örneklerinden alınan numunelerde PFOS ve PFOA derişimleri ……...…….……	34
Çizelge 4.5.	Örneklerin PFOS ve PFOA derişimlerinin gıda gruplarında bulunduğu aralıklar …….……..…....	37
Çizelge 4.6.	Kronik böbrek hastalarına ait serum örneklerinde PFOS ve PFOA miktarları …….…….	38
Çizelge 4.7.	Kontrol grubuna ait serum örneklerinde PFOS ve PFOA miktarları.……...……...……	39
Çizelge 4.8.	Hastalar ve kontrol grubunun analiz sonuçları ……..……..…	41
Çizelge 4.9.	Hastalar ve kontrol grubunun demografik verileri ……..……	41
Çizelge 4.10.	Hastalar ve kontrol grubunun laboratuvar sonuçları ……..…….	42
Çizelge 4.11.	Hasta ve Kontrol gruplarının PFOS ve PFOA değerleri …….....	42
Çizelge 4.12.	Kronik böbrek hastalarının evrelerine göre laboratuvar parametreleri……..…….……...	43

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Perfloro alkil bileşiklerin genel yapısı ...…..……...…. ……...…...….2
Şekil 1.2. PFOA bileşiğinin kimyasal yapısı …...……..……...…….……....….3
Şekil 1.3. Perflorooktanoik asitin su kaynaklarına bulaşması ……...…..5
Şekil 1.4. PFOS bileşiğinin ECF yöntemi ile üretim şeması ……...……7
Şekil 1.5. PFOS bileşiğinin kimyasal yapısı …….……...…7
Şekil 1.6. PFOS ile kontamine olmuş farklı gıdaların yaş gruplarına dağılımı ….....10
Şekil 4.1. PFOA'ya ait 0,01 – 0,5 ng ml-1 aralığındaki kalibrasyon eğrisi ….……..26
Şekil 4.2. PFOS'a ait 0,01 – 0,5 ng ml^{-1} aralığındaki kalibrasyon eğirsi ..……....26
Şekil 4.3. 0,1 ppb PFOA standart çözeltisine ait kromatogram …….....28
Şekil 4.4. 0,1 ppb PFOS standart çözeltisine ait kromatogram …….……28
Şekil 4.5. PFOA kütle rezonüsyonu……...…….29
Şekil 4.6. PFOA kütle rezonüsyonu……...…….29
Şekil 4.7. Gıda gruplarındaki PFOA derişimlerinin ortalamaları …….……35
Şekil 4.8. Gıda gruplarındaki PFOS derişimlerinin ortalamaları ……...36
Şekil 4.9. Gıda gruplarındaki PFOA ve PFOS derişimlerinin ortalamaları ……...36
Şekil 4.10. Kronik böbrek hastalarına ait serum örneklerinde PFOS ve PFOA dağılımı
……...…40
Şekil 4.11. Kontrol grubuna it ait serum örneklerinde PFOS ve PFOA dağılımı.……40
Şekil 4.12. Hesaplanmış GFR değerleri ile serum PFOS değerleri arasındaki ilişki…44

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

ACGIH: Amerikan Toplum Endüstriyel Hijyenistleri Konferansı

APFO: Ammonyum Pentadecaflorooctanoat

AST: Aspartat Aminotransferaz

ALT: Alanin Amino Transferaz

ATSDR: Toksik Madde ve Hastalık Kayıt Ajansı

CLP: Maddelerin ve Karışımların Sınıflandırılması, Etiketlenmesi ve Ambalajlanması

PFOA: Perflorooktanoik Asit

PFOS: Perflorooktansülfonik Asit

EPA: Çevre Koruma Ajans

EFSA: Avrupa Gıda Güvenliği Kurumu

FDA: Amerikan Gıda ve İlaç Dairesi

FTOH: Florotelomer Alkol

ECF: Elektro-Kimyasal Florlama

eGFR: Glomerüler Filtrasyon Hızı

HPLC-MS: Yüksek Performans Sıvı Kromatografisi - Kütle Spektrometresi

GC-MS: Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometresi

IARC: Uluslar Arası Kanser Araştırma Ajansı

LC-MS/MS: Sıvı Kromatografisi - Kütle / Kütle Spektrometresi

LOD: Gözlenebilme sınırı

LOQ: Tayin sınırı

NHANES: Ulusal Sağlık ve Beslenme Araştırması

OECD: Ekonomik Kalkınma ve İşbirliği Örgütü

TM: Telomerizasyon

TDI: Günlük Alınmasına İzin Verilen Miktar

PTFE: Politetrafloroetilen

USEPA: Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı

PFB: Perflorlu bileşikler

PFAA: Perflorlualkil Asit

PFPeA: Perfloropentanoik Asit

PFHxDA: Perflorohekzadekanoik Asit

PFOcDA: Perflorooktanoikdekanoik Asit

PP: Polipropilen

SPM: Askıda Kalan Maddeler

SPE: Katı Faz Ekstraksiyonu

LDL: Düşük Yoğunluklu Lipoprotein

POSF: Perflorooktansülfonil florür

PLE: Basınçlı Sıvı Ekstraksiyon

RfD: Referans Doz

TBA: Tetrabütilamonyum

WHO: Dünya Sağlık Örgütü

UK: Birleşik Devletler

POPs: Kalıcı Organik Kirleticiler

1. GİRİŞ

Perflorlu organik bileşikler, yapıştırıcı, yanma geciktirici, kaydırıcı, yüzey aktif madde, inertlik, ıslanmama, kayganlık gibi pek çok özelliğe sahip olmaları sebebiyle mutfak gereçleri, spor ve askeri giysiler, el aletleri, medikal aletler, motor yağı katkısı, yangın söndürücü köpükleri, boya ve mürekkepler, gıda ambalajı, ilaçlar, halı, mobilya ve kozmetik gibi endüstri ve sanayinin birçok farklı sahasında çok yaygın bir kullanım alanına sahiptir (Renzi ve ark., 2013; Herzke ve ark., 2012; Ji ve ark., 2012). Perflorlu bileşikler (PFB), yapılarındaki florlu yan zincirler sebebiyle yapışmaya karşı direnç gösterir ve yüzeylerinde yağ ve su tutmazlar. Bu özellik sebebiyle PFB, endüstriden tüketici uygulamalarına kadar çok fazla kullanım sahasına sahiptir (Demircigil, 2010). Kullanım sahasının fazla olması ve perflorlu bileşiklerin birçok üyesinin kalıcı organik kirletici ve sağlığa zararlı olması çevre açısından ve canlılar açısından büyük önem arz etmektedir. Perflorlu kimyasallar doğada bulunmayıp yaklaşık olarak 60 yıldır çeşitli endüstriyel proseslerle ticari olarak üretilmektedir (Post ve ark., 2012).

PFB kolaylıkla dekompoze olmazlar ve uzun süre doğada stabil olarak kalırlar. İnsan vücudunda ve hayvanlarda biriktikleri yapılan birçok çalışma ile kanıtlanmıştır. PFB nehirler, denizler, çeşme suyu, gıda maddeleri, insan kanı ve havada tespit edilmeleri ve toksik etkileri sebebiyle organik kirleticiler sınıfına alınmıştır (Onul, 2012).

Perflorooktanoik asit (PFOA) ve perflorooktansülfonik asit (PFOS) bileşikleri perflorlu kimyasalların en önemli üyeleridir. Bu kimyasalların hayvanlar üzerinde yapılan çalışmalarında, PFOS ve PFOA bileşiklerinin olumsuz toksik etkilere ve kanserojen bir potansiyele sahip olduğu gösterilmiştir. PFOS ve PFOA bileşiklerinin yarılanma ömürlerinin sırasıyla (yaklaşık 5 yıl ve 2,3-8,5 yıl) olması insanlarda birikebileceğini ortaya koymuştur (Axmon ve ark., 2014).

Perflorlu kimyasalların insanlara en fazla bulaşması balık ve deniz canlıları ve günlük alınan besinlerin tüketimine bağlı olarak meydana gelmektedir (Anonymous, 2012; Ji ve ark., 2012). PFOA ve PFOS bileşiklerinin canlılara potansiyel bulaşma kaynağı gıda, su ve hava ile geniş sahayı kapsamaktadır (Anonymous , 2014; Axmon ve ark., 2014; Ji ve ark., 2012).

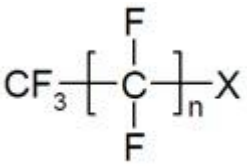
1.1. PERFLORLU KİMYASALLAR

Perflorlu kimyasallar endüstrinin birçok alanında geçmişten günümüze oldukça sık kullanılan kimyasallardır. İlk florlu polimer olan poliklorotrifloroetilen 1934'de Almanya'da, politetrafloroetilen ise 1938'de Birleşik Devletlerde sentezlenmiştir. 2. Dünya Savaşında nükleer çalışmalarda, uranyum izotoplarını ayırma materyalinde ve 2. Dünya Savaşı sonrasında birçok yeni araştırmalarda yeni florlu polimerler keşfedilmiştir. Günümüzde de yeni florlu bileşiklerin sentezlenmesi azalmadan devam etmektedir (Siegemund, 2012).

Perflorlu kimyasalların sentezlenmesinde iki tane ana proses uygulanır. Bunlar elektro-kimyasal florlama (ECF) ve telomerizasyondur (TM). ECF prosesinde, organik kısım susuz hidrojen içerisine dağıtılarak, çözeltiye verilen elektrik akımı ile tüm hidrojenlerin flor ile yer değiştirmesi sağlanır. TM prosesinde ise, tetrafloroetilen IF_5 ile tepkimeye sokularak çift sayıda alkil zincirli florotelomer olan florlu alkil iyodür elde edilir (Post ve ark., 2012; Anonymous, 2008).

Perflorlu kimyasalların yapılarındaki karbon – florür bağları bu bileşiklere karakteristik bir özellik katar. Bu bağlar sayesinde hidrokarbonlardan farklı olarak yüksek sıcaklıklarda dayanıklılık ve direnç, düşük yüzey gerilimi ve dielektirik özelliklerine sahip olmaktadırlar.

Perfloro alkil bileşikleri (R-X), değişken uzunlukta (C4-C16) hidrofobik alkil zincirden ve hidrofilik bir bitiş grubundan oluşmaktadır. Hidrofobik kısım tamamıyla ya da kısmen flor bağlarından oluşmaktadır. Bu kuvvetli kovalent C-F bağları, perfloro bileşiklerinin yüksek kalıcılığa sahip olmalarına yol açmaktadır. Hidrofobik zincir, Şekil 1.1'de gösterildiği gibi tamamıyla flor ile bağlanırsa perflorlu bileşik olarak adlandırılmaktadır.



Şekil 1.1 Perfloro alkil bileşiklerin genel yapısı

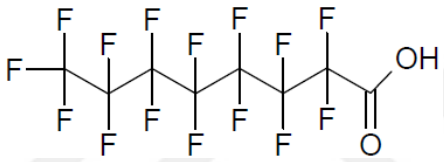
Hidrofilik bitiş grubu ise nötr, pozitif ya da negatif yüklü olabilmektedir. Bu durum, bağlı olan bileşiğin amfipilik özelliğine göre değişmektedir. Bitiş grubu PFOS

bileşiğinde sülfonatlar ($-SO_3^-$), PFOA bileşiğinde ise karboksilatlar ($-COO^-$)'dır (Anonymous, 2008).

PFOS ve PFOA endüstriyel alanda yaklaşık 50 yıldan beri yaygın olarak kullanılmaktadır (Ateş ve Çelik, 2008; Lindstrom ve ark., 2011).

1.1.1 Perflorooktanoik Asit (PFOA)

PFOA, C8 olarak anılan, tamamı flor bağlı hidrofobik bir zincire sahip olan, doğada bulunmayan organik bir asittir. Flor bağları sayesinde kolay ayrışmayarak, çevrede uzun süre kalabilmektedir (EFSA, 2014; Endirlik ve Gürbay, 2013). Şekil 1.2'de PFOA'nın yapısı görülmektedir. Serbest asit olarak suda tamamıyla iyonlaşması, anyonik karboksilatın su içerisine, perfloro alkil zincirin ise yüzeyde ayrılması beklenmektedir.



Şekil 1.2 PFOA bileşiğinin kimyasal yapısı

PFOA, floropolimer üretiminde emülgatör, halı ve mobilya sanayinde su ve leke tutmama özelliği, gıda ambalajlarında yağ geçişini engelleme sebebiyle tercih edilmektedir. Bu bağlamda yangın söndürücü köpüklerde, kayak macunlarında, teflon kaplama ile yapılan aletlerde, boya, yapıştırıcı ve cila endüstrisinde çok fazla kullanılmaktadır (Endirlik ve Gürbay, 2013).

PFOA'nın fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 1.1'de görülmektedir. PFOA'nın kullanımını ve üretimini sekiz büyük üretici şirket Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı (USEPA) önderliğinde 2010 yılında aşamalı olarak durdurma kararı almıştır. Fakat kalıcı organik kirletici olması sebebiyle etkileri halen devam etmekte, çevreye ve insanlara bulaşabilmektedir (Post ve ark., 2009).

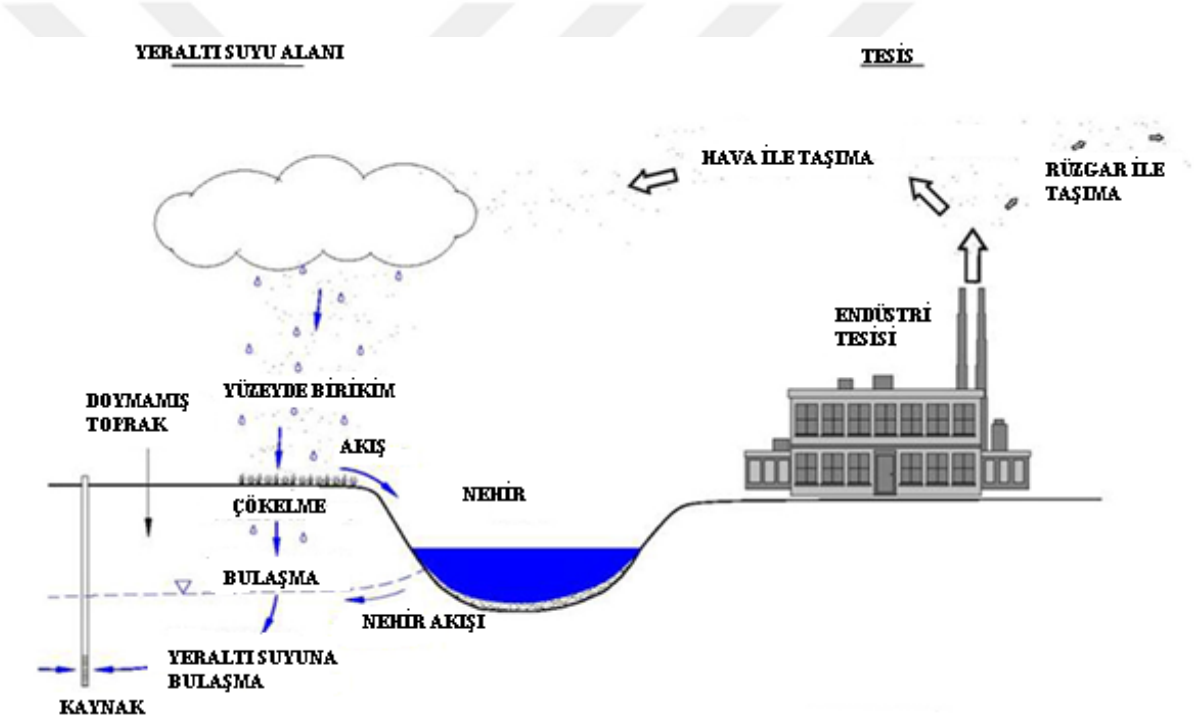
İnsanların PFOA kimyasalına hangi kaynakla maruz kaldığı kesin olarak tespit edilememiştir. Ancak yapılan çalışmalarda PFOA bulaşmalarının; besinsel, su ve hava ile gerçekleştiği tespit edilmiştir (Endirlik ve Gürbay, 2013).

Çizelge 1.1. PFOA'nın fiziksel ve kimyasal özellikleri (Anonymous, 2008; Anonymous, 2014)

Özellik	Değer
Moleküler Formül	$C_8HF_{15}O_2$
CAS Numarası	335-67-1
Görünüşü (nşa)	Beyaz toz / Mumsu beyaz katı
Moleküler Ağırlık	414.1 g/mol
Buhar Basıncı	0.1 kPa (20 °C) 10 mm Hg (25 °C) 4.2 Pa (25 °C) (APFO*: 0.0081 Pa 20 °C'ta)
Suda Çözünürlüğü	3.4 g/L 4.1 g/L (22 °C) 9.5 g/L (25 °C)
Donma Noktası	45-50 °C
Kaynama Noktası	189-192 °C (736 mmHg)
Log K_{ow}	Ölçülemez (APFO: 0.7)
Log K_{oc}	2.06
Log K_D	-0.22-0.55 -0.39-0.94 toprak 1.10-1.57 çamur
Hava-su Dağılım Katsayısı	Mevcut değil
Henry's Kanunu Katsayısı	Hesaplanamaz
pK_a	2.5,2-3
Yarılanma Ömrü	90 gün (atmosferde) 92 yıl (suda 25 °C)

Besinsel bulaşım, üretim prosesine ve ürünü meydana getiren bileşenlere bağlı olarak meydana gelmektedir. Ayrıca ambalaj materyalinde kullanılan florotelomer alkol (FTOH) gibi kimyasalların parçalanması sonucu PFOA kimyasalı da oluşabilmektedir. Besinler içerisinde PFOA, bütün gıdalar içerisinde en fazla; et, sakatat, balık, su ürünleri, sebze ve meyvelerde tespit edilmiştir (EFSA 2012).

PFOA'nın akuatik ortam içerisinde bulunması ise özellikle içme suyu, su canlıları ve tarım uygulamaları için risk oluşturmaktadır. Özellikle atık bölgeleri ve sızıntılar önem arz etmektedir (Post ve ark., 2009). Avrupa'da 2007 yılında yaklaşık 20 – 30 ton civarında PFB kimyasallarının nehirlere karıştığı belirtilmiştir (Renzi ve ark., 2013). Endüstriyel kaynaklı suya bulaşma Şekil 1.3'te gösterilmiştir.



Şekil 1.3. Perflorooktanoik asitin su kaynaklarına bulaşması (Davis ve ark., 2007)

İçme suyunda koagülasyon, kumlu filtreleme, sedimentasyon, ozonlama ve klorlama gibi standart temizleme yöntemleri PFOA kimyasalını sudan uzaklaştıramamaktadır. PFOA ancak aktif karbon yöntemi ile sudan uzaklaştırılabilmektedir (Takagi ve ark., 2011).

PFOA'nın insanlara havadan bulaşması daha çok ev ve işyeri tozu vasıtasıyla olmaktadır. PFOA'nın havada hangi seviyede bulunduğu ile ilgili yapılan bir çalışmada

Norveç'te 0,15-1,51 pg/m^3 seviyelerinde bulunduğu tespit edilmiştir. Ev, ofis ve apartmanda PFOA'nın ortalaması sırasıyla 54, 93 ve 70 ng/g seviyelerinde tespit edilmiştir (Anonymous, 2015).

PFOA'nın vücuda absorbe olması en fazla oral yolla olmaktadır. Solunum ve deri yoluyla da absorbe olabilmektedir. Vücuda girdikten sonra başlıca karaciğer, serum ve böbreğe dağılmakta, diğer dokularda ise daha düşük konsantrasyonlarda bulunmaktadır. Yağ dokusunda birikmeyip, büyük kısmı idrar ile atılmaktadır. PFOA'nın enterohepatik döngüye girdiği, insan ve hayvan çalışma sonuçlarına bakılarak tahmin edilmektedir (Endirlik ve Gürbay, 2013).

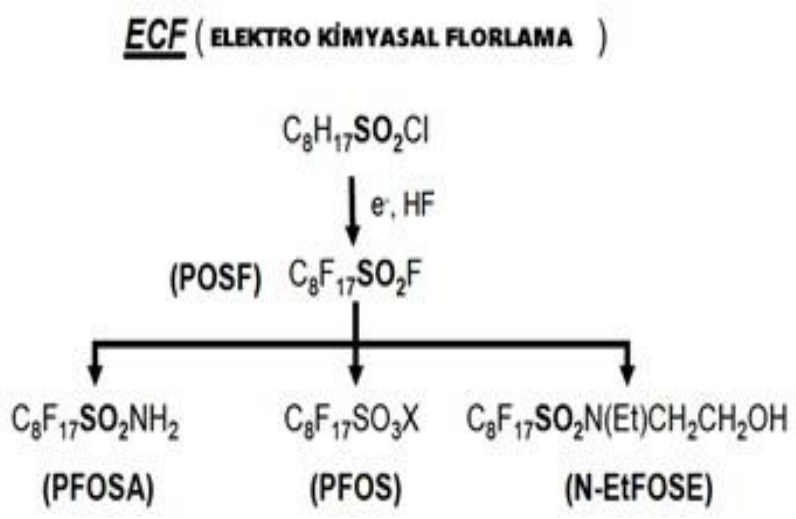
EPA 2006 yılında hayvanlar üzerinde yapılan çalışmalar ışığında PFOA'yı muhtemel karsinojen olarak sınıflandırmıştır. ACGIH (The American Conference of Governmental Industrial Hygients) tarafından 2002 yılında yapılan toplantıda Grup A3 Kanserojen sınıflandırılması yapılmıştır. ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry) ve OECD (The Organisation for Economic Co-operation and Development) PFOA maruziyetinin farelerde karaciğer tümör gelişimini hızlandırmasından dolayı, insanlar için kanser riski oluşturduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca PFOA'ya maruz kalmış 6000'den fazla işçiler üzerine yapılan çalışmalarda, böbrek kanseri ve diyabetin ölümlerde ilişkili olduğu ifade edilmiştir. Ayrıca perflorlu kimyasalların insan karaciğerinde reaktif oksijen özelliklerine etkili ve hücrelerde DNA hasarına sebep olduğu belirtilmektedir (Anonymous, 2014).

PFOA'nın insan sağlığı üzerine olan zararlı etkileri, çeşitli meslek grupları ve genel toplum çalışmalarının sonuçları üzerinden değerlendirilmiştir. Bu sonuçlara göre PFOA'nın prostat, mesane, böbrek ve testis kanseri riskini artırdığı da tespit edilmiştir (Watkins ve ark., 2013; Endirlik ve Gürbay, 2013; Anonymous, 2014).

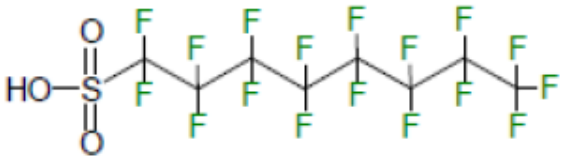
Epidemiyolojik çalışmalar, PFOA maruziyeti ile böbrek hastalığı risk faktörleri arasında bir ilişki olduğunu ortaya koymuştur. LDL kolestrolü ve ürik asit seviyesini yükselttiği tespit edilmiştir. NHANES (National Health and Nutrition Examination Survey) verilerine göre serumdaki PFOA konsantrasyonuna bağlı olarak eGFR (Glomerüler Filtrasyon Hızı) miktarında düşüş olduğu yetişkin böbrek hastalarında tespit edilmiştir (Watkins ve ark., 2013).

1.1.2 Perflorooktan Sülfonik Asit (PFOS)

Perflorooktan sülfonat, perflorlualkil asit (PFAA) grubunun bir üyesi ve yaygın olarak PFOS olarak bilinmektedir. Perflorooktansülfonil florür (POSF) kimyasalından elektro-kimyasal florlama (ECF) metodu ile sentezlenmektedir. Sahip olduğu C-F bağları sayesinde oldukça kararlı, doğada biyobozunmayışından dolayı da kalıcı kirleticiler arasındadır. Bu sebepten dolayı çoğu üretici PFOS üretimini sonlandırmıştır. PFOS kimyasalının ECF metodu ile üretim şeması Şekil 1.4' de, kimyasal yapısı Şekil 1.5'de verilmiştir.



Şekil 1.4. PFOS bileşiğinin ECF yöntemi ile üretim şeması



Şekil 1.5. PFOS bileşiğinin kimyasal yapısı

PFOS suda çözünebilmekte, çözünürlüğü yaklaşık olarak 519 mg/L'dir. Suyun tuz miktarı arttıkça çözünürlüğü azalmaktadır. Bu durum PFOS'un yüzey-aktif özelliklerinden kaynaklanmaktadır. Potasyum tuzlarının buhar basıncı düşüktür. PFOS'un kimyasal özellikleri Çizelge 1.2'de verilmiştir.

Çizelge 1.2. PFOS'un fiziksel ve kimyasal özellikleri (Anonymous, 2008; Anonymous, 2014)

Özellik	Değer
Moleküler Formül	$C_8F_{17}O_3S$
CAS Numarası	2795-39-3
Görünüşü (nşa)	Beyaz toz
Moleküler Ağırlık	500.13 g/mol
Buhar Basıncı	3.31×10-4 Pa (20 °C)
Suda Çözünürlüğü	519 mg/L (20±0,5 °C) 680 mg/L (24-25 °C)* 12,4 mg/L (22-23 °C)(tuzlu suda)
Donma Noktası	≥ 400 °C
Kaynama Noktası	133 °C (0.8 kPa)
Log K_{ow}	Ölçülemez
Log K_{oc}*	2.57
Log K_D*	0.30-1.04 0.87-1.55
Hava-su Dağılım Katsayısı*	$<2\times10^{-6}$
Henry's Kanunu Katsayısı*	3.05×10^{-9} atm.m^3/mol su
pK_a*	-3.3
Yarılanma Ömrü*	114 gün (atmosferde) 41 yıl (suda 25 °C)

* Potasyum tuzu için verilen değerler

PFOS sahip olduğu kimyasal özellikler sebebiyle çok geniş bir kullanım sahasına sahiptir. Krom kaplama, boya sanayii, su geçirmez kumaş, halı, temizlik ürünleri ve yangın söndürücüler en fazla kullanım sahasının olduğu endüstri kollarıdır (Anonymous, 2014). Yaygın kullanılmasında en büyük sebep, sahip olduğu uzun karbon zinciri ve flor bağları sebebiyle yağ ve su itici olması ve yüksek sıcaklıklara, kuvvetli asit ve bazlara karşı dayanıklı olmasıdır (Anonymous, 2008).

Kararlı ve iyonik yapısı, çok düşük uçuculuğa sahip olması sebebiyle doğada çabuk bozunmayıp, suda ve toprakta kalıcı olabilmektedir. Yarılanma ömrü insan vücudunda yaklaşık olarak 5 yıldır (Axmon ve ark., 2014; Demircigil, 2010).

Atmosfere direk ulaştığında, havadaki partiküllere tutunup, yeryüzüne ıslak veya kuru formda ulaşabilmektedir. Suda çözünebildiğinden dolayı da toraktan yeraltı sularına karışması ve uzak yerlere taşınması muhtemeldir. Su aktivitesi balıklarda akümüle olmasına sebep olmaktadır (Anonymous, 2014).

Sahip olduğu zararlı etkiler sebebiyle de 2009 yılında Stockholm Sözleşmesinde Kalıcı Organik Kirleticiler (POPs) sınıfına yeni bir üye olarak dahil edilmiştir (Pan ve ark., 2013). PFOS'un birçok Avrupa Birliği Ülkesi, Amerika ve Kanada'da üretimi durdurulmuştur (Demircigil, 2010).

Yapılan çalışmalarda PFOS bulaşmaları genelde besinsel, su ve ev tozu ile gerçekleşmektedir (Anonoymous, 2014; EPA 2014). Ancak EFSA'nın 2008 yılında yayınladığı raporda yapılan çalışmalar neticesinde balık ve ürünleri birinci bulaşma kaynağı olarak tespit edilmiştir. PFOS'un kullanıldığı yemek araç gereçleri ve ambalaj malzemeleri ile kontamine olmuş besinler ve yine PFOS'un farklı kaynaklardan direk bulaştığı ev tozu da sorun teşkil etmektedir. Daha fazla çalışma yapılması sonucunda, bu konu daha da netleşecektir.

PFOS'un insanlara maruziyeti, PFOA'ya benzer şekilde en fazla oral yolla gerçekleşmektedir. Oral yolla vücuda girdikten sonra hızlı bir şekilde absorbe edilmekte ancak yarılanma ömrü 5,4 yıl olduğundan vücuttan atılımı hemen gerçekleşmemektedir. Yarılanma ömrünün uzun olması böbrekler tarafından tekrarlı emilimine sebep olmaktadır. Bu durumun böbrekler tarafından bir risk oluşturabileceği hususunda araştırmalar yapılmaktadır.

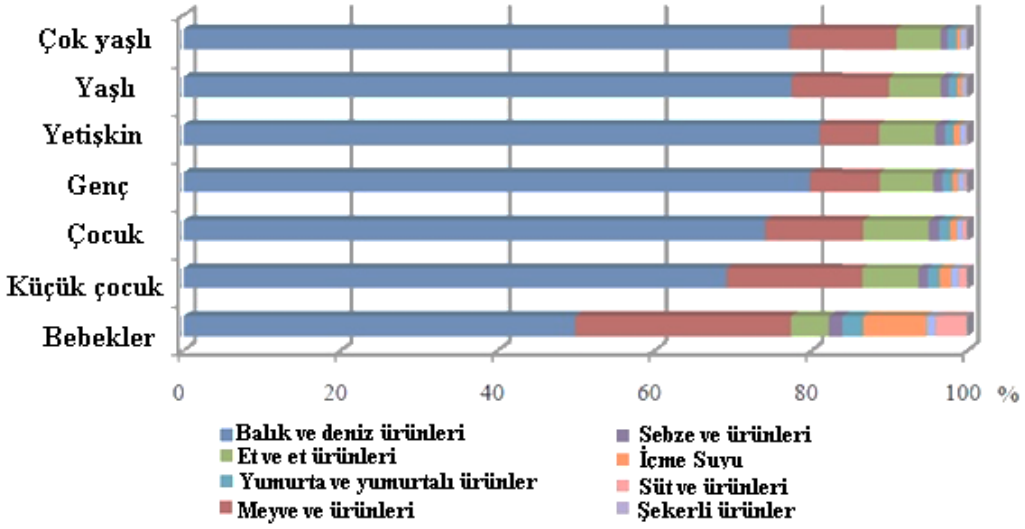
Yapılan çalışmalar serumdaki PFOS seviyesindeki artış ile toplam kolesterol, trigliseritler ve ürik asit miktarındaki artış arasında bir ilişki olduğunu ortaya koymuştur (Anonymous, 2015; Anonymous, 2014).

Epidemiyolojik çalışmalarda PFOS maruziyeti ile ürik asit, LDL ve kolesterol miktarı artışına bağlı olarak böbrek hastalıkları arasında bir ilişki kurulmuştur. PFOA' da olduğu gibi NHANES (National Health and Nutrition Examination Survey) verilerine göre serumdaki PFOS konsantrasyonuna bağlı olarak eGFR (Glomerüler

Filtrasyon Hızı) miktarında düşüş olduğu yetişkin böbrek hastalarında tespit edilmiştir (Watkins ve ark., 2013).

Fareler üzerinde yapılan çalışmada PFOS, böbrek, karaciğer ve kanda diğer organlara göre daha fazla bulunmuştur. Ayrıca plasentaya ve fetüse kolaylıkla geçebilmektedir (Anonymous, 2015). Farelerde karaciğer hücrelerini etkilediği ve kansere sebebiyet olacağı da belirtilmiştir (Anonymous, 2008).

Şekil 1.6'da PFOS ile kontamine olmuş farklı gıdaların yaş gruplarına göre maruziyet dağılım ortalamaları verilmiştir.



Şekil 1.6. PFOS ile kontamine olmuş farklı gıdaların yaş gruplarına göre maruziyet dağılımı

1.2 PFOS ve PFOA Miktarına İlişkin Ulusal, Uluslararası ve Bölgesel Düzenlemeler

PFOS ve PFOA Avrupa Birliği tarafından CLP (Maddelerin ve Karışımların Sınıflandırılması, Etiketlenmesi ve Ambalajlanması) tüzüğü gereğince sınıflandırılmıştır.

Dünya Sağlık Örgütü (WHO) ve Uluslar Arası Kanser Araştırma Ajansı (IARC) PFOA'yı hayvanlarda ve insanlarla ilgili limitli çalışmaları baz alarak insanlar için karsinojenik olabilir (grup 2B) sınıflandırılmasına dahil etmiştir. (Tallaa ve ark., 2014). Çizelge 1.3'te PFOS ve PFOA'nın CPL sınıflandırılması verilmiştir.

Çizelge 1.3. PFOA ve PFOS CPL sınıflandırılması

Sınıf	Açılımı	PFOA	PFOS
H302	Yenildiğinde tehlikeli	✓	✓
H318	Ciddi göz yaralanmasına sebep olur	✓	✓
H332	Solunduğunda tehlikeli	✓	✓
H351	Şüpheli kanser sebebi	✓	✓
H360D	Doğmamış çocuklara zarar verebilir	✓	✓
H362	Emzirilen çocuklara zarar verebilir	✓	✓
H372	Uzun süreli veya tekrarlı maruziyette karaciğere zarar verebilir	✓	✓
H411	Akuatik yaşamda toksik		✓

1.2.1 İçme suyu değerleri

İçme suyu ile ilgili veriler ülkelere göre farklılık göstermektedir. Çizelge 1.4'te PFOS ve PFOA için sınırlandırmalar verilmiştir.

Çizelge 1.4. İçme suyunda PFOA ve PFOS sınırlandırmaları (Anonymous, 2015)

ÜLKELER	Sağlık için veriler (µg/L)		İdari değerler (µg/L)	
	PFOA	PFOS	PFOA	PFOS
Almanya, 2006	0,3	0,3	0,1 PFOA+PFOS beraber	

Çizelge 1.4 (Devam). İçme suyunda PFOA ve PFOS sınırlandırmaları (Anonymous, 2015)

UK, 2009	10	0,3	Seviye 1: 0,3 Seviye 2: 10 Seviye 3: 90	Seviye 1: 0,3 Seviye 2: 1,0 Seviye 3: 9,0
US EPA, 2009	0,4	0,2	-	-
Hollanda, 2011	-	0,53	-	0,0053
İsveç, 2014	-	0,09	0,09	0,09

1.2.2 Toprak ve Yeraltı Sularında Sınırlandırmalar

Toprak ve yeraltı sularında PFOA ve PFOS sınırlandırmaları ile ilgili bilgiler kısıtlı sayıdadır. EPA'nın 2009 yılında yayınladığı Bölge 4 raporunda toprak için PFOS seviyesini 6 mg/kg, PFOA için ise 16 mg/kg olarak belirlemiştir (Anonymous, 2014).

Norveç Kirlilik Kontrol Yetkili Makamı toprak için PFOS seviyesini 100 ng/g olarak belirlemiştir. Hollanda ise PFOS seviyesini; toprakta 2,3 µg/kg, yeraltı suları için ise 23 ng/L olarak belirlemiştir (Anonymous, 2015).

1.2.3 PFOS ve PFOA için Tolere Edilebilen ve Referans Doz Olarak Günlük Alım Miktarları (TDI ve RfD)

EFSA (2008;2011) ve Birleşik Devletler EPA (2014) tarafından PFOS ve PFOA için TDI seviyeleri belirlenmiştir.

Avrupa Birliğinde EFSA tarafından PFOA ve PFOS TDI seviyeleri sırası ile günlük 1500 ng/kg bw; 150 ng/kg bw olarak belirlemiştir(Domingo, 2012; Anonymous, 2015).

Birleşik Devletler EPA tarafından PFOA ve PFOS referans doz miktarları (RfD) sırasıyla; 0,02 µg/kg/gün ve 0,030 µg/kg/gün olarak belirlenmiştir.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Yeung ve ark. (2006), Çin'de insan kanı örneklerinde perflorooktansülfonat ve ilişkili florokimyasalları araştırmıştır. PFOS ve PFOA başta olmak üzere 10 tane PFB, Çinin 8 kentinden toplanmış 85 tane kan örneğinde ölçülmüştür. Yapılan ölçümler sonucunda PFOS en fazla tespit edilen PFB olurken, en yüksek konsantrasyonda Shenyang'da 79,2 ng/ml, en düşük ise Jintan'da 3,72 ng/ml seviyesinde ölçülmüştür. PFHxS ise ikinci en fazla bulunan perflorokimyasal olmuştur. Yaşlara göre PFOA, PFOS, PFOSA ve PFHxS konsantrasyonundaki değişim arasında bir ilişki kurulamazken, cinsiyet farklılığında kurulmuştur. PFOS ve PFHxS konsantrasyonu erkeklerde daha yüksek çıkarken, kadınlarda ise PFUnDA daha yüksek çıkmıştır. Yapılan çalışma diğer dünya ülkeleri ile karşılaştırıldığında, Çin'deki insan kanındaki PFOS seviyesi ortalaması (52,7 ng/ml) diğer ülkelerdeki insan kanındaki PFOS seviyeleri ortalamasından (US: 43,2 ng/ml; Kolombiya: 8;28 ng/ml; Brezilya: 11,7 ng/ml; İtalya: 4,32 ng/ml; Polonya: 42,1 ng/ml; Kore: 21,1 ng/ml; Sri Lanka: 5,03 ng/ml; Japonya: 24,6 ng/ml) daha yüksek, PFOA seviyesi ortalaması (1,59 ng/ml) ise diğer ülkelerdeki insan kanındaki PFOA seviyeleri ortalamasından (US: 19,1 ng/ml; Kolombiya: 6,56 ng/ml; Brezilya: < 20 ng/ml; İtalya< 3 ng/ml; Polonya: 21,3 ng/ml; Kore: 61,8 ng/ml; Sri Lanka: 6,38 ng/ml; Japonya: 6,40 ng/ml) daha düşük ölçülmüştür.

Loos ve ark. (2007), İtalya'da Po Nehri havzasında PFOA ve diğer PFC bileşiklerin analizlerini yapmışlardır. SPE kartuşları ve metanol yardımı ile ekstrakte edilen su numuneleri LC-MS/MS ile analiz edilmiştir. PFOA en yüksek 1,3 µg/L seviyesinde tespit edilmiştir. Ferrara'daki nehir ağzı yakınlarında PFOA 60 ile 337 ng/L seviyelerinde, PFOS ise 10 ng/L seviyelerinde bulunmuştur. Akış hızı 920 m^3s^{-1} olan Po Nehri için hesaplanan verilerde; saatte 0,3 kg PFOA'nın aktığı, her yıl Adriyatik denizine de 2,6 ton PFOA tahliye edildiği belirtilmiştir.

Ahrens ve ark. (2010), Tokyodan perfloroalkil bileşiklerin su, sediman ve askıda kalan maddelerde (SPM) dağılımlarını araştırmışlardır. Toplam PFC bileşiklerinin konsantrasyonu suda 16,7 - 42,3 ng/L, SPM' de 6,4-15,1 ng/g, yüzeydeki sedimanda ise 0,29-0,36 dw seviyesinde ölçülmüştür. Perflorlu kimyasalların farklı ortamlardaki dağılımları fizikokimyasal karakterlerine göre değişmektedir. Kısa zincirli (C<7) perflorokarboksilik asitler daha çok çözünmüş fazda, uzun zincirli yapıya (C_7 – C_{11})

sahip PFC'ler (PFOS, PFHxS ve PFOSA) SPM fraksiyonlarında çözünmüş fazda, uzun zincirli olanlar (C>11) ve PFDS ise sedimanda tespit edilmiştir.

Haug ve ark. (2010), Norveç'te gıda ve içeceklerden günlük alınan perflorlu kimyasalların seviyelerini ölçmüştür. 21 gıda grubunda 12 tane farklı PFC kimyasalları tespit edilmiştir. Hayvansal kökenli gıdalarda PFOS'un PFOA'dan daha fazla bulaşma potansiyeline sahip olduğu belirtilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, İspanya, Almanya, Birleşik Krallık, Kanada ve Japonya'daki günlük alım miktarı Norveç'e göre daha yüksek gerçekleşmektedir. PFB kimyasalları için toplam kabul edilebilen günlük alım miktarı 100 ng/d seviyesinde olurken, PFOA ve PFOS toplam alımın % 50'lik bir payına sahiptir. Norveç'deki yetişkin popülasyon için TDI PFOA için 31 ng/d, PFOS için ise 18 ng/d olarak hesaplanmıştır.

Shankar ve ark. (2011), Birleşik Devletler'de kronik böbrek hastaları ve perfloroalkil kimyasalları üzerinde yaptıkları çalışmada, yetişkinlerden alınan serum örneklerindeki yüksek seviyedeki PFOA ve PFOS ile kronik böbrek hastalığı arasında olumlu bir ilişki olduğunu ortaya koymuşlardır. SPE ekstraksiyonu yapılan çalışma HPLC-MS cihazında yapılmıştır. Analiz yapılan numunelerin % 98'inde PFOA, PFOS ve diğer PFC kimyasallarına rastlanılmıştır. Tespit sınırı (LOD) PFOA için 0,1 ng/ml, PFOS için 0,2 ng/ml olarak belirlenmiştir.

Vaalgamaa ve ark. (2011), yüzey sularındaki PFOA'nın fotokimyasal reaktivitesini yapay güneş ışınları altında ölçmüştür. 254 nm'de PFOA'nın perfloroheptanoik-perflorohekzanoik ve perfloropentanoik asite parçalandığını ancak yapay güneş ışınları altında parçalanmadığını tespit etmişlerdir. Bu durum kalıcı organik kirletici olan PFOA'nın yarılanma ömrünün daha uzun olabileceğini ortaya koymaktadır. PFOA'nın fotokimyasal yarılanma ömrü deniz diplerinde en az 256 yıl, açık denizlerdeki katmanlarda >5000 yıl, okyanus kıyılarına ise 25000 yıl olarak hesaplanmıştır.

Knobeloch ve ark. (2011), 39 Wisconsin evinde elektrik süpürgesi tozunda perfloroalkil kimyasallarını araştırmıştır. PFOS, PFOA, PFHxS, PFHpA bütün evlerden alınan süpürge tozu örneklerinde tespit edilirken, 8 evde 16 tane PFC türüne rastlanılmıştır. PFC türünün % 70 miktarını PFOS, PFOA ve PFHxS oluşturmaktadır. PFC kimyasallarının konsantrasyonu 70 ile 2513 ng/g (medyan 280 ng/g) civarındadır.

Domingo ve ark. (2012), İspanya'da Katalonya Bölgesindeki insanların tükettikleri gıdalardan maruz kaldıkları perfloroalkil bileşikleri ve bunların seviyelerini tespit

etmişlerdir. 40 gıda çeşidinde bakılan numunelerde, perfloropentanoik asit (PFPeA), perflorohekzadekanoik asit (PFHxDA) ve perflorooktanoikdekanoik asit (PFOcDA) hiçbir numunede tespit edilememiştir. Numunelerde en fazla PFOS bulunurken, bunu PFOA, PFHpA, PFHxS, PFDA ve PFDS takip etmiştir. Perfloroalkil bileşiklerin en fazla bulunduğu gıdalar balık ve kabuklular olarak ölçülmüştür. PFOA en yüksek 46000 pg/g seviyesinde midyede, 17000 pg/g seviyesinde de istiridyede ölçülmüştür. PFOS ise 13000 pg/g tekir balığında, 11000 pg/g seviyesinde dil balığında, 9300 pg/g seviyesinde de hamsi balığında ölçülmüştür.

Ji ve ark. (2012), Daegu (Kore) popülasyonundaki önemli perfloroalkil asitlerin seviyeleri ve tüketilen gıdaların etkileri üzerine çalışmışlardır. Perfloroalkil asitlerin maruziyetinin cinsiyet, yaş ve vücut kütle endeksi ile ilişkili olduğu sonucuna ulaşmışlardır. 140 serum örneğinde 13 önemli perfloroalkil asit araştırılmıştır. Serum örneklerinde PFOS, PFOA ve PFHxS diğerlerinden daha yüksek konsantrasyonlarda ölçülmüştür ($p<0,05$). PFOA hariç diğer perfloroalkil asitler, erkeklerde daha yüksek konsantrasyonda ölçülürken, PFOA (3,06 ng/ml) genç yaştaki kadınlarda daha yüksek miktarda bulunmuştur. Bu durumun, emziren ve hamile kadınlar için bir risk teşkil ettiği belirtilmiştir. PFOA maruziyeti ile patates tüketimi arasında bir ilişki olduğu ve Daegu'da PFOA seviyesinin daha yüksek olduğu tespit edilmiştir.

Poothong ve ark. (2012), gıda ambalajlarında ve gıdaya geçen PFOS ve PFOA kimyasallarını basınçlı sıvı ekstraksiyon (PLE) tekniğini kullanarak LC-MS/MS ile tespit etmişlerdir. Ambalajlarda, fastfood ambalaj örneklerinde PFOS 92,48 ng/dm^2 en yüksek seviyesinde, PFOA ise en yüksek 16,91 ng/dm^2 seviyesinde analiz edilmiştir. Ambalaj materyali içerisine konulan yapay tükürük salgısına 4,80 ve 4,55 ng/dm^2 PFOS ve PFOA geçiş yaparken, ambalaj kâğıdı inceldikçe ($\leq$1 dm^2/g) migrasyon seviyesi artmıştır.

Barbarossa ve ark. (2013), İtalya'da anne sütünde perfloroalkil maddelerini araştırmıştır. Perfloroalkil kimyasallarının çevrede ve birçok hayvanda bulunmasının, gıda tüketimi sebebiyle insanlara kontamine olmasına ve özellikle bebeklerin eşsiz gıdası olan anne sütüne ulaşmasına sebep olduğunu belirtmişlerdir. PFOS ve PFOA PFC bileşikleri ailesinin en önemli iki üyesi olarak anne sütünde farklı seviyelerde bulunmaktadır. İtalya'da emziren annelerden alınan süt örnekleri UPLC-MS/MS cihazında ölçülmüştür. PFOS seviyesi 15 – 288 ng/L aralığında, PFOA ise 24 – 241

ng/L aralığında ölçülmüştür. Bu durum özellikle ilk doğan bebekler için çok büyük bir risk oluşturmaktadır. Ayrıca önceki yapılan çalışmalarla yapılan bu çalışma karşılaştırıldığında, PFOS seviyesinin 2000 yılından itibaren bir düşüşe geçtiği görülmüştür.

Guerranti ve ark. (2013), İtalya'da anne sütü ve gıdalardaki PFOS ve PFOA seviyelerini tespit etmişlerdir. 49 annenin süt örneğine ve 81 tane gıda örneğine bakmışlardır. PFOS 20 anne sütünde (1,02 – 4.28 ng/ml) tespit edilirken, PFOA sadece 1 anne sütü örneğinde 7.78 ng/ml seviyesinde ölçülmüştür. Gıdalarda ise PFOS balıklarda 1,56-81,02 ng/g, et ürünlerinde ise 2,96-8,46 ng/g seviyesinde ölçülmüştür.

Hsu ve ark. (2013), Tayvan'da insanlardaki kalıcı organik kirleticilerden olan perflorooktan sülfonat (PFOS) ve perflorooktanoik asit (PFOA) seviyelerini ölçmüşlerdir. PFOS miktarı 3,45 – 25,65 ng/ml, PFOA miktarı ise 1,55 – 7,69 ng/ml arasında ölçülmüştür. Çoğu numunede PFOS miktarı PFOA'dan daha yüksek konsantrasyonda bulunmuştur. Serumdaki PFOS miktarı, yaş ile orantılı olarak artarken, bu ilişki PFOA için kurulamamıştır. Erkeklerdeki PFOS ve PFOA miktarının ise kadınlardan daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Sonuç olarak Tayvanlıların serumlarındaki PFOS ve PFOA konsantrasyonu ortalamaları (8,52 ve 3,22 ng/ml) diğer ülkelerin serumlarında bulunan PFOS ve PFOA konsantrasyonu ortalamalarından (5,0–35 ng/ml PFOS ve 1,5 – 10 ng/ml PFOA) daha düşük olarak saptanmıştır.

Li ve ark. (2013), insanda tırnak, saç ve idrar örneklerinden perflorooktanoik asit ve perflorooktan sülfonat maruziyetini araştırmışlardır. Yapılan çalışmada FPOS ve PFOA kimyasallarının β-lipoprotein, albümin ve karaciğer yağ asitlerine bağlanması sonucunda, kanda, karaciğerde ve böbreklerde biriktiği belirtilirken, PFOS ve PFOA'nın keratine bağlanma eğiliminde olması sonucunda saçta ve tırnakta da bulunabileceği üzerine durulmuştur. 64 tane gönüllüden alınan örneklerde, sadece idrarda PFOA'ya rastlanmazken, serum ile tırnak, saç ve idrarda PFOS ve PFOA miktarı arasında bir korelasyon kurulmuştur. PFOS için korelasyon katsayısı serum ile tırnak, saç ve idrar için sırasıyla 0,786 ($p<0,001$), 0,545 ($p<0,001$) ve 0,302 ($p<0,05$) olarak bulunmuştur. PFOA için ise korelasyon katsayısı sadece serum ile tırnak arasında 0,299 ($p<0,05$) olarak belirlenmiştir. Sonuç olarak, insanlar üzerinde yapılan biyogözlem çalışmasında, saç ve idrara göre tırnağın, PFOS ve PFOA için daha yüksek bir potansiyele sahip olduğu tespit edilmiştir.

Pan ve ark. (2013), Taihu Gölündeki (Çin), perflorlu kimyasalların dağılımlarının insan sağlığı ve su standartları üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. Toplam perflorlu kimyasal konsantrasyonu suda 164 – 299 ng/L, sedimanda ise 5,8 – 35 ng/g seviyelerinde ölçülmüştür. Sudaki en yüksek PFOS ve PFOA konsantrasyonu 29,2 ng/L ve 136 ng/L olarak bulunmuştur. Sudaki PFOS ve PFOA seviyeleri (PFOS < 0,029 µg/L, PFOA < 0,136 µg/L) Birleşik Devletler EPA içme suyu standartları (PFOS: 0,2 µg/L, PFOA: 0,4 µg/L) ile karşılaştırıldığında, Taihu Gölü suyundaki PFOS ve PFOA miktarlarının risk seviyesinin altında olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

Renzi ve ark. (2013), PFOS ve PFOA kimyasallarını su, çamur, kabuklular ve balık örneklerinde araştırmışlardır. Kabuklulardaki PFOS ve PFOA seviyelerini rapor edilenlerden daha yüksek bulmuşlardır. PFOA'nın 1,3 – 3,9 ng/g, PFOS seviyesinin <LOD olduğu Kyoto Nehiri ile yapılan bir karşılaştırmada, Orbetello Gölünde PFOS ve PFOA'nın çok daha yüksek konsantrasyonda olduğu belirtilmişdir. Ayrıca göllerdeki PFOS ve PFOA kirliliğinin nehirlerden kaynaklandığını tespit etmişlerdir.

Wan ve ark. (2013), Hong Kong popülasyonunda endokrin bozucu kimyasalların plazmadaki konsantrasyonunu araştırmışlardır. 153 kan örneği üzerinde yapılan çalışmada, kan örneklerinin % 90'nından fazlasında PFC kimyasallarına rastlanmıştır. PFOA ve PFOS ortalama değerleri sırasıyla 4,02 ve 8, 68 ng/ml seviyelerinde tespit edilmiştir. Analizler LC-MS/MS'te yapılmış ve bütün örneklerde PFOS tespit edilmiştir. Elde edilen veriler PFOS seviyesinin Amerika ve İsveç'deki raporlara göre 1,5 kat daha az olduğunu göstermiştir. PFOA ise Çin ve İsveç raporlarına göre 2 kat daha fazla bulunmuştur. PFC kimyasallarının konsantrasyonunun erkeklerde kadınlara göre daha fazla olduğu da bu çalışmada ifade edilmiştir.

Perez ve ark. (2014), 283 gıda maddesindeki (38 adet Brezilya'dan, 35 adet Suudi Arabistan'dan, 174 adet İspanya'dan, 36 adet Sırbistan'dan) perfloroalkil bileşikleri LC-ESI-MS/MS aracılığıyla belirlemişlerdir. Domuz filetosunda ortalama PFOA konsantrasyonunu 53-163 pg g^{-1} arasında, ortalama PFOS konsantrasyonunu ise 12-37 pg g^{-1} arasında saptamışlardır. Araştırmacılar, Güney Amerika ve Batı Asya'dan toplanan gıda örneklerinde saptanan perflorlu bileşiklerin konsantrasyonlarının, Akdeniz ve Güney Doğu Avrupa'dan toplanan gıda örneklerinde saptananlardan daha düşük olduğunu ortaya koymuşlardır.

Barbarossa ve ark. (2014), kuzey İtalya'da tüketilen farklı tipteki inek sütlerinden (kremalı, yüksek kaliteli, organik, ham) 67 örnek toplayarak perflorlu bileşik içeriklerine bakmışlardır. Örneklerde PFOA'e nadiren rastlarken, PFOS konsantrasyonunu da oldukça düşük seviyelerde tespit etmişlerdir. En yüksek PFOS konsantrasyonu yüksek kaliteli sütte (97 ng L^{-1}) saptanırken, PFOA sadece kremalı sütte (0-27 ng L^{-1}) ve organik sütte (0-32 ng L^{-1}) tespit edilmiştir. Araştırmacılar, buldukları değerlerin literatürdeki değerlere yakın olduğunu ve sütün perflorlu bileşiklere maruziyet açısından önemli bir kaynak olmadığını ifade etmişlerdir.

Blaine ve ark. (2014), çeşitli sebzelerde (turp, kereviz, domates, börülce) bulunan perflorlu bileşikleri incelemişlerdir. En yüksek PFOS (35 ng g^{-1}) ve PFOA (67 ng g^{-1}) konsantrasyonlarını endüstriyel bölgede yetişen turp örneklerinde tespit etmişlerdir. Ayrıca, uzun zincirli perflorlu bileşiklerin daha çok sebzelerin köklerinde, kısa zincirlilerin ise sebze filizlerinde saptandığını ileri sürmüşlerdir.

Axmon ve ark. (2014), İsveç kadınlarından alınan plazma örneklerindeki perflorlualkil asitlerin 1987 ile 2007 yılları arasındaki durumu ile ilgili bir çalışma yapmışlardır. 1987 ile 2007 yılları arasında, doğum yılları 1934 ile 1967 yılları arasında olan 80 tane sağlıklı kadından plazma örneği üzerinde çalışılmıştır. LC-MS/MS cihazında 0,1 ng/ml tayin limitinde çalışılmıştır. PFOS ve PFOA örneklerin tamamında tespit edilmiştir. 1990 – 2000 yılları arasında alınan kan örneklerinde PFOS (18,06 ng/ml) ve PFOA(3,73 ng/ml) konsantrasyonu ortalaması en yüksek seviyede ölçülmüştür. PFOS ve PFOA hariç diğer peflorlualkil asit seviyelerinin yaş ile orantılı şekilde artış gösterdiği tespit edilmiştir.

Koponen ve ark. (2015), Baltık Denizinin Fin kıyı şeridinden 253 balık (ringa, levrek, barbun, alabalık, somon, tatlı su gelinciği) örneği almışlar ve LC-ESI-MS/MS aracılığıyla örneklerin perflorlu bileşik içeriklerini incelemişlerdir. PFOS konsantrasyonlarını ringa balığında (n=58) 0,86-4,8 ng g^{-1}; levrekte (n=55) 2,1-4,9 ng g^{-1}; barbunda (n=49) 0,31-7,5 ng g^{-1}; alabalıkta (n=27) 0,33-4,6 ng g^{-1}; somonda (n=44) 1,5-5,6 ng g^{-1}; tatlı su gelinciğinde (n=20) 0,60-0,88 ng g^{-1} olarak belirlemişlerdir. İncelenen örneklerin tümünde ortalama PFOA konsantrasyonları < 0,40 ng g^{-1} olarak bulunmuştur.

D'Hollander ve ark. (2015), Avrupa'nın kuzey, güney, doğu ve batısından toplanan pirinç, buğday, yulaf, çavdar gibi tahıllardaki perflorlu bileşikleri incelemişlerdir.

İncelenen örneklerin % 67'sinde perflorlu bileşikler saptanmıştır. 16,5-97,9 pg g^{-1} konsantrasyon aralığı ile en baskın kirletici PFOS olarak saptanırken, PFOA konsantrasyonları 7-16,3 pg g^{-1} arasında belirlenmiştir. Perflorlu bileşiklerin en yüksek konsantrasyonları Belçika'daki (Batı Avrupa), Çek Cumhuriyet'indeki (Doğu Avrupa), İtalya'daki (Güney Avrupa) ve Norveç'teki (Kuzey Avrupa) örneklerde saptanmıştır.

Schwanz ve ark. (2016), 58 musluk suyu, 38 şişe suyu olmak üzere toplam 96 içme suyu örneğini Brezilya, Fransa ve İspanya'dan temin etmişlerdir. Musluk suyu örneklerinde daha yüksek konsantrasyonlarda perflorlu bileşikler belirlenirken, ortalama PFOS konsantrasyonları 7,73 ng L^{-1} (Fransa), 15,33 ng L^{-1} (İspanya), 15,83 ng L^{-1} (Brezilya) olarak saptanmıştır. Şişe sularındaki toplam perflorlu bileşik konsantrasyonları ise Brezilya (15,0 ng L^{-1}) > Fransa (14,9 ng L^{-1}) > İspanya (11,3 ng L^{-1}) olarak belirlenmiştir.

Liu ve ark. (2016), Çin'in 9 sahil kasabasından 1060 yumurta örneği toplamışlar ve bu örneklerin perflorlu bileşikleri içerip içermediğine bakmışlardır. İncelenen örneklerin tümünde perflorlu bileşikleri tespit etmişler ve en yüksek konsantrasyonlara Jiangsu'dan toplanan örneklerde (1,24 µg kg^{-1}), en düşük miktarlara ise Zhejiang'dan toplanan örneklerde (0,124 µg kg^{-1}) rastlamışlardır. Tüm yumurta örneklerinde tespit edilen PFOS'un en baskın perflorlu bileşik olduğunu ileri sürmüşlerdir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan Kimyasallar

Deneysel çalışmalar yapılırken aşağıdaki kimyasal maddeler kullanılmıştır. Analizler yapılırken, kimyasal maddeleri kullanma aşamasından önce herhangi bir saflaştırma işlemi yapılmamıştır. Kimyasal maddelerin adı, formülü, alındıkları firma ve katalog numaraları aşağıda verilmiştir. Ayrıca analizlerde kullanılan bütün sarf malzemeleri polipropilen (pp) olarak temin edilmiştir.

Kimyasal madde adı	**Firma adı ve katalog numarası**
Perfloro oktanoik asit (PFOA) ($C_8HF_{15}O_2$)	SIGMA-ALDRICH 171468
Perfloro oktan sülfanat (PFOS) ($C_8F_{17}O_3S$)	ALDRICH 77283
Tetrabütilamonyum (TBA) hidrojen sülfat $(CH_3CH_2CH_2CH_2)_4N(HSO_4)$	SIGMA-ALDRICH 155837
Sodyum karbonat (Na_2CO_3)	SIGMA-ALDRICH 451614
Sodyum bikarbonat ($NaHCO_3$)	SIGMA-ALDRICH S5761
Metil tersiyer bütil eter $(CH_3)_3COCH_3$	SIGMA-ALDRICH 306975
Metanol (CH_3OH)	SIGMA-ALDRICH 322415
Amonyum asetat ($CH_3CO_2NH_4$)	ALDRICH 240192

3.1.2. Kullanılan Cihazlar

Analizlerde kullanılan cihazların adı ve özellikleri aşağıda verilmiştir.

Cihazın adı	**Özellikleri (Marka/Model)**
LC-MS/MS	AB- Sciex 3200 QTRAP model
Ultra saf su cihazı	New Human Power I model
pH metre	İnoLab wtw serisi
Analitik terazi	Sartorius BL210S

Cihazın adı	Özellikleri (Marka/Model)
Santrifüj cihazı	Hettich EBA 8 S
Rotary Evaporatör	Buchi R serisi
Isıtıcı	IKA RH basic 2
Blender	Fakir Functionall 2804 model
Vortex	IKA 1 model

3.2. Yöntem

3.2.1. Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması

a) Tetrabütilamonyum (TBA) hidrojen sülfat: 0,5 M tetrabütilamonyum (TBA) hidrojen sülfat çözeltisi suda hazırlandı.

b) Sodyum karbonat tamponu: pH 10 karbonat tamponu hazırlandı.

c) Perfloro oktanoik asit: 0,01 ppb, 0,05 ppb, 0,1 ppb, 0,3 ppb, 0,5 ppb, 1 ppb, 3 ppb, 5 ppb, 7 ppb ve 9 ppb PFOA standart çözeltileri metanolde hazırlandı.

d) Perfloro oktan sülfanat: 0,01 ppb, 0,05 ppb, 0,1 ppb, 0,3 ppb, 0,5 ppb, 1 ppb, 3 ppb, 5 ppb, 7 ppb ve 9 ppb PFOS standart çözeltileri metanolde hazırlandı.

e) Amonyum asetat: 2 mM amonyum asetat çözeltisi metanolde hazırlandı.

f) Metanol: 40 % metanol-su çözeltisi hazırlandı.

3.2.2. Örneklerin alınması

3.2.2.1. Gıda numunelerinin alınması

Hatay'daki marketlerden süt, yumurta, meyve suyu, kraker, cips, çikolata, kek, maydanoz, domates, patates ve bezelye gıda türlerinden 33 adet, balıkçı dükkânlarından çipura (deniz), çipura (besi), sardalye, karabalık, gümüş, levrek, uskumru, istavrit, alabalık, hamsi, mercan, somon, palamut, kefal, yılan balığı, sazan ve barbun balık türlerinden 51 adet, kabuklulardan karidesten 3 adet, kasap dükkânlarından büyük baş,

küçükbaş ve tavuk etinden 9 adet, sakatat türlerinden de 33 adet olmak üzere bütün marketlerden toplamda 129 tane gıda numunesi toplanmıştır.

3.2.2.2. Serum numunelerinin toplanması

Mustafa Kemal Üniversitesi Araştırma Hastanesinde farklı yaş (30-70) ve farklı cinsiyette 30 kronik böbrek yetersizliği hastası ve 29 kontrol grubu olmak üzere toplam 59 kişiden kan örnekleri alınmıştır. Boy, kilo ve meslek demografik verileri ve kan değerleri kaydedilmiştir. Hastane laboratuvarında santrifüj edilen kan örneklerinin serum kısmında çalışılmıştır.

3.2.3. Örneklerin hazırlanması

Katı ve sıvı gıda numuneleri analiz öncesinde blender yardımı ile homojenize edildikten sonra derin polipropilen (pp) kaplarda derin dondurucuda saklanmıştır.

3.2.4. Kalibrasyon doğrularının oluşturulması

PFOS ve PFOA'in metanoldeki 0,01 – 10 ng ml^{-1} konsantrasyonları arasında standart çözeltileri hazırlanmıştır. Bu çözeltilerden yararlanılarak kalibrasyon doğruları oluşturulmuştur.

3.2.5. Gözlenebilme Sınırı ve Belirlenebilme Sınırının Belirlenmesi

Hem PFOS hem de PFOA için 20'şer adet şahit numunelerine ait ölçümlerin standart sapmaları hesaplanarak LOD ve LOQ değerleri belirlenmiştir.

3.2.6. Perflorooktan sülfonat (PFOS) ve Perflorooktanoik asit (PFOA) analizi

Örneklerden 1'er gr/ml alınarak 5 ml ultra saf su ile homojenize edilmiştir. Homojenize edilen örnekten 1 ml numune alınarak, poliprepilen bir tüp içerisine aktarılmıştır. Üzerlerine 1 ml 0.5 M tetrabutilamonyum hidrojensülfat çözeltisi ve 2 ml sodyum karbonat tamponu (0.25 M, pH =10) eklenerek, iyice karışmaları sağlanmıştır.

5 ml metil tersiyer butil eter eklenmiş ve 20 dakika süreyle çalkalama işlemi uygulanmıştır. Sonra, organik faz ayrı bir kaba alınmış ve 5 ml metil tersiyer butil eter eklenerek 20 dakika süreyle çalkalama işlemi 1 kez daha tekrar edildikten sonra organik faz önceki organik çözelti ile birleştirilmiştir.

Organik çözücü içeren faz kuruluğa kadar buharlaştırılmış ve kalıntı 0.5 ml metanol ile alınıp viallere aktarılmıştır. Daha sonra vialler analiz edilmesi için LC – MS/MS cihazına gönderilmiştir.

3.2.6.1. LC – MS/MS Analizi

Vialler içerindeki örnekler, aşağıda verilen şartlarda çalışan LC-MS/MS cihazına verilmiş ve perflorooktan sülfonat (PFOS) ve perflorooktanoik asit (PFOA) konsantrasyonları belirlenmiştir.

Kolon: Betasil C18 (2.1 mm I.D. × 50 mm L., 5 μm)
Mobil Faz A: 2 mmol/L amonyum asetat – su
Mobil Faz B: 2 mmol/L amonyum asetat - metanol
Gradient Program: % 30 B (0 min) – % 100 B (20 min) – % 30 B (20.01– 30 min)
Akış Oranı: 300 μL/min
Enjeksiyon Hacmi: 10 μL
Kolon Fırın Sıcaklığı: 30 °C
Probe Voltajı: -3,5 kV (ESI-negative mode)
Nebulizing Gaz Akışı: 1.5 L/min
Drying Gaz Akışı: 10 L/min
DL Sıcaklığı: 250 °C
BH Sıcaklığı: 400 °C

3.2.7. İstatistiksel Analiz

Çalışmamızda istatiksel analizler için "SPPS 20.0 for Windows" (SPSS Inc., Chicago, Illinois) programı kullanılmıştır. P değerinin 0.05 den küçük olması istatistiki açıdan anlamlı olarak kabul edilmiştir. Sürekli değişkenlerin normal dağılıma

uygunluğu “tek örneklem Kolmogorov-Smirnov testi” ile incelenmiştir. Gruplar arasındaki değişkenlerin karşılaştırılması için student t testi ve Mann-Whitney-U testleri değerlerin dağılım durumuna göre uygun şekilde kullanılmıştır. Her iki grup arasında kategorik verilerin karşılaştırılmasında Ki-kare testi kullanılmıştır. Normal dağılımlı iki sayısal değişken arasındaki korelasyon Pearson’ın bivariate korelasyon testi ile incelendi, bunun dışındaki durumlarda ise Spearman’nın korelasyon testi kullanılmıştır.

Gözlenebilme sınırı, analit sinyalinin geri plan görüntüden ayrılabilmesi için gereken en az analit miktarıdır. Bir dizi kör ölçümünün ortalamasının üç standart sapma fazlasıdır (Güngör, 2008). Diğer bir deyişle LOD, makul bir kararlılıkla ölçülebilen en düşük içeriktir. Tipik olarak S/N (sinyal/gürültü)’nün 3 katıdır. Gürültünün standart sapmasına dayanır (Anonim, 2015). Değişik şekillerde hesaplanabilmektedir.

1) Kör ölçümlerinin ortalaması ile kör ölçümlerinin standart sapmasının 3 katının toplamına eşittir.

$$LOD = X_{kör} + 3\,S_{kör} \qquad (3.1)$$

$X_{kör}$ = ‘kör’ ölçümlerinin ortalaması

$S_{kör}$ = ‘kör’ ölçümlerinin standart sapması

2) Kör ölçümlerinin standart sapmasının kalibrasyon doğrusunun eğimine oranının 3 katına eşittir.

$$LOD = \frac{k.S\,şahit}{m} \qquad k = \sim 3 \qquad (3.2)$$

$S_{Şahit}$ = kör standart sapma

m = doğrunun eğimi

Belirlenebilme sınırı, analitin güvenilir bir şekilde doğru ölçümünün yapılabilmesi için gerekli en düşük miktardır. Uygun bir standart kullanılarak bulunabilir. Kalibrasyon eğrisinin en alt noktasıdır. Bir görüşe göre bir dizi kör ölçümünün ortalamasının on standart sapma fazlasıdır (Güngör, 2008).

$$LOQ = X_{kör} + 10\,S_{kör} \qquad (3.3)$$

$X_{kör}$ = ‘kör’ ölçümlerinin ortalaması

$S_{kör}$ = ‘kör’ ölçümlerinin standart sapması

$$\text{LOQ} = \frac{k.S\ şahit}{m} \qquad k = \sim 10 \qquad (3.4)$$

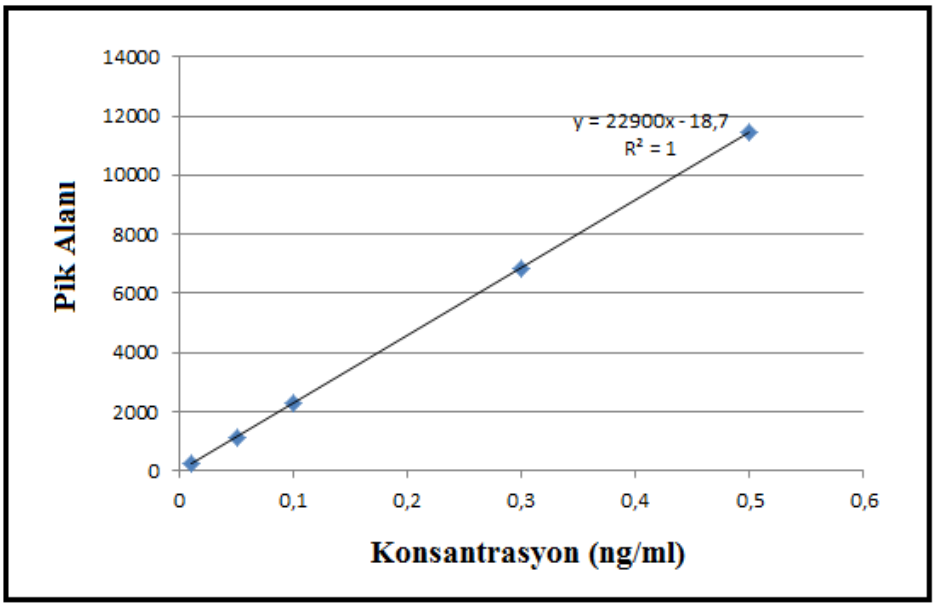
Kimyasal ölçümde gerçek değerin ölçülmesi uygulanan metoda bağımlı olarak değişim gösterir. Deneysel işlemler esnasında çeşitli nedenlerle bir kayıp oluşur. Bu kayıp miktarının oranını ve belirsizliğini hesaplamak gerekir. Kayıp miktarı metodun geri kazanım (recovery) oranı olarak ifade edilir. Çalışmamızda spike yöntemi gerçek örnek ile geri kazanım oranı hesaplanmıştır.

$$\%\text{R} = \frac{\text{C } gözlenen - \text{C örnek}}{C\ spike} \qquad (3.5)$$

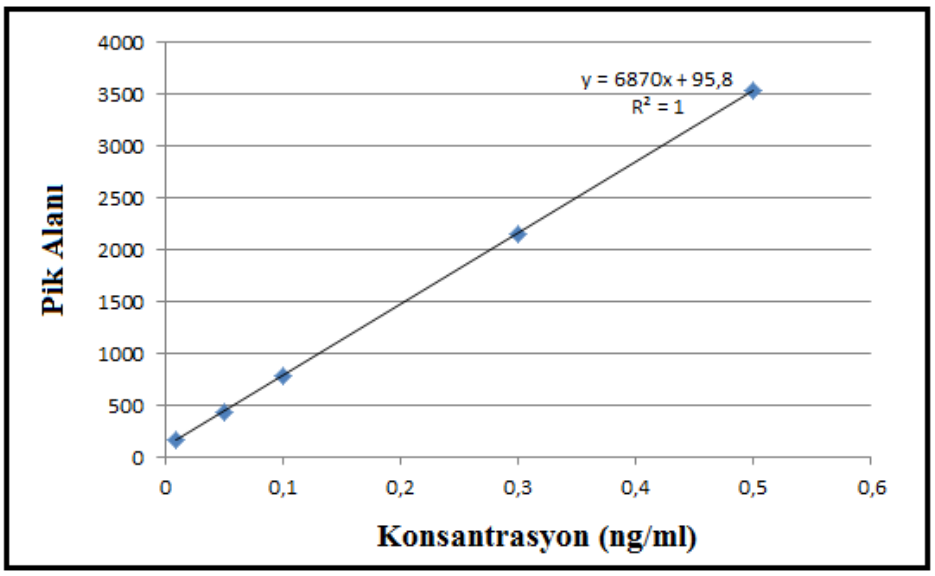
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1. LC-MS/MS Cihazına ait Kalibrasyon Verileri

PFOS ve PFOA için elde edilen kalibrasyon doğruları Şekil 4.1 - 4.2'de gösterilmiştir.



Şekil 4.1. PFOS'a ait 0.01 – 0.5 ng ml^{-1} aralığındaki kalibrasyon eğrisi



Şekil 4.2. PFOA'ya ait 0.01 – 0.5 ng ml^{-1} aralığındaki kalibrasyon eğrisi

4.2. Gözlenebilme Sınırı, Belirlenebilme Sınırı, PFOS ve PFOA Piklerinin Alıkonma Sürelerinin Belirlenmesi

Solvent ekstraksiyonu ve iyon eşleştirme ekstraksiyonu yöntemleri kolay ve yaygın olarak kullanılmasından dolayı PFOS ve PFOA derişimlerinin tespit edilmesi için numune hazırlamada kullanılan yöntemlerin başında gelmektedir. Ayrıca katı – faz ekstraksiyonu ve kolon – değiştirme ekstraksiyonu metotları da PFOS ve PFOA derişimlerinin tespiti için kullanılmaktadır.

Çalışmamızda yapılan ekstraksiyon işlemlerinde PFOS ve PFOA kimyasalları maksimum düzeyde ekstrakte edilip, girişimler minimum seviyeye indirilmiştir.

PFOS ve PFOA'nın analizi yapılırken uygun yöntemin seçilmesi, çalışmaların yürümesi açısından son derece önemlidir. Seçilen yöntemin hassasiyetinin yüksek olması gerekmektedir.

Gıda, su, toprak, kan ve diğer örneklerde PFOS ve PFOA derişiminin belirlenmesinde HPLC-MS/MS, LC-MS/MS ve GC-MS cihazları kullanılmaktadır.

Uçucu olmayan PFOS ve PFOA kimyasallarının uygun bir kimyasalla sililasyon aşamasında uçucu forma getirilip GC/MS de okutulması, çok fazla girişim olması, sonuçların doğru sonuç vermemesi ve maliyetinin yüksek olması sebebiyle çok fazla tercih edilmemektedir.

Sıvı kromatografi çeşitleri olan HPLC-MS/MS ve LC-MS/MS ile çalışılan yöntemler GC/MS'e göre daha kesin sonuç vermektedir. Bu cihazlar yüksek hassasiyete sahiptir.

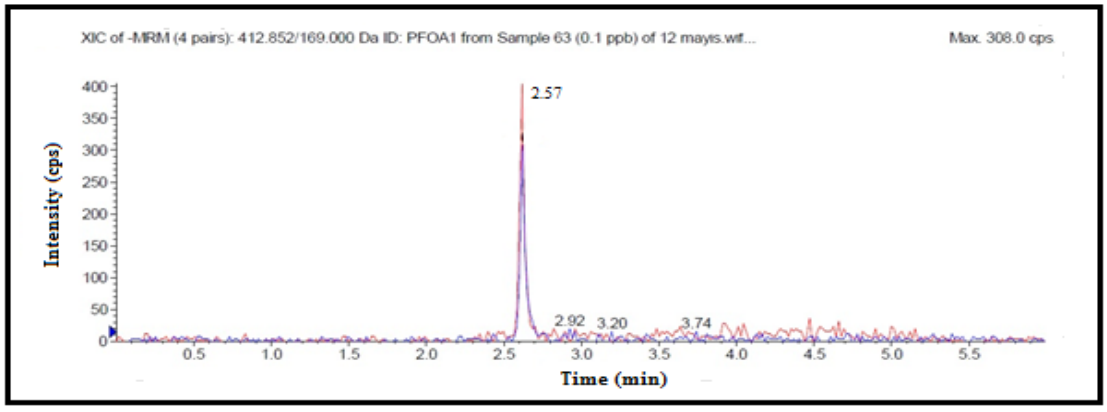
Bu çalışmada LC çeşidi olan LC-MS/MS yönteminin tercih edilmesinin nedeni;

- İyi sonuç vermesi
- Düşük derişimlerde hassas ölçüm yapması
- Analiz süresinin kısa olması
- Kolaylığı
- Düşük maliyetli olması
- Hızlı olması
- Kolay numune hazırlanmasıdır.

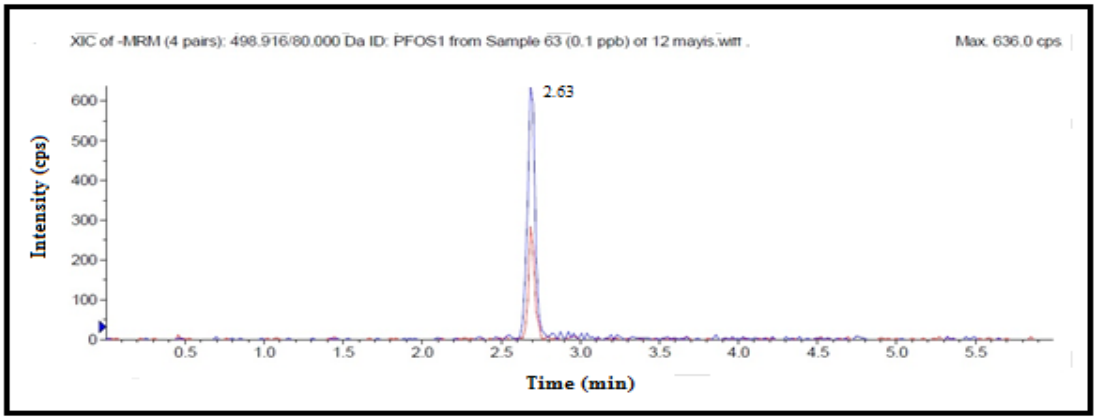
PFOS ve PFOA için hesaplanan LOD, LOQ değerleri, korelasyon katsayıları Çizelge 4.1'de gösterilmiştir. Her iki bileşik için de hazırlanan standart çözeltiler LC-MS/MS cihazına verilmiş ve materyal ve yöntem kısmında belirtilen şartlarda, PFOA pikinin 2,57 dakikada, PFOS pikinin ise 2,63 dakikada geldiği belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.3 ve 4.4'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.1. PFOS ve PFOA için alıkonma süresi, LOD, LOQ, R^2 ve R% değerleri

Bileşik Adı	**Alıkonma Süresi (dak)**	**Korelasyon Katsayısı (R^2)**	**LOD (ng/mL)**	**LOQ (ng/mL)**	**Geri Kazanım % R (N=4)**
PFOA	2,57	1.000	0.042	0.139	90,6 – 101,2
PFOS	2,63	1.000	0.002	0.008	89,2 – 98,4

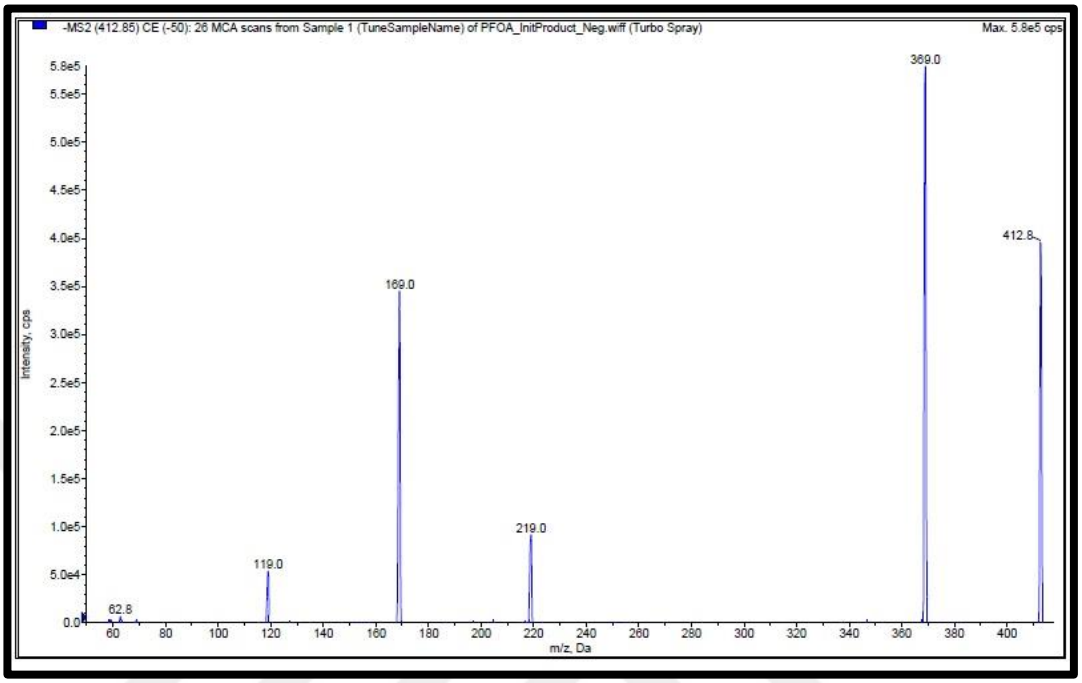


Şekil 4.3. 0,1 ppb PFOA standart çözeltisine ait kromatogram

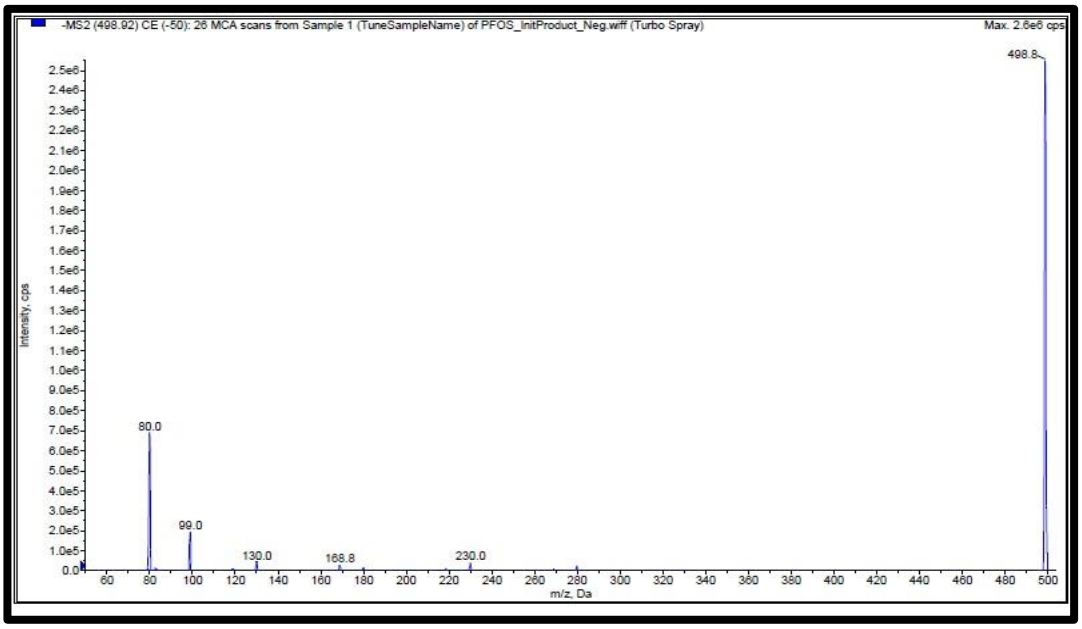


Şekil 4.4. 0,1 ppb PFOS standart çözeltisine ait kromatogram

PFOA ve PFOS bileşiklerine ait kütle rezonüsyonları Şekil 4.5 ve 4.6' da verilmiştir.



Şekil 4.5. PFOA kütle rezonüsyonu



Şekil 4.6. PFOS kütle rezonüsyonu

4.3. Gıdalarda PFOS ve PFOA içerikleri ile ilgili tartışmalar

4.3.1. Balıkçılarda satışa sunulan balıklarda PFOS ve PFOA içerikleri ile ilgili tartışmalar

Her bir balık türünde 3 farklı balık numunesinin yenilebilen kısımlarından alınarak, analiz edilen gıdaların PFOS ve PFOA içerikleri, Çizelge 4.2'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.2. Balık numunelerine ait PFOS ve PFOA derişimleri

Sample	PFOA (ng/g)(n=3)	PFOS (ng/g)(n=3)
Çipura$_1$	0.347 ± 0.001	32.90 ± 0.021
Çipura$_2$	Tespit edilemedi	39.00 ± 0.040
Çipura$_3$	0.424 ± 0.001	31.70 ± 0.020
Sardalya$_1$	0.288 ± 0.001	50.30 ± 0.021
Sardalya$_2$	0.312 ± 0.002	38.40 ± 0.011
Sardalya$_3$	0.327 ± 0.001	39.80 ± 0.023
Karabalık$_1$	0.756 ± 0.001	44.60 ± 0.015
Karabalık$_2$	0.104 ± 0.002	40.10 ± 0.011
Karabalık$_3$	0.292 ± 0.001	39.30 ± 0.030
Gümüş balığı$_1$	0.423 ± 0.002	37.40 ± 0.026
Gümüş balığı$_2$	0.393 ± 0.006	27.10 ± 0.035
Gümüş balığı$_3$	0.408 ± 0.006	32.20 ± 0.040
Levrek$_1$	0.391 ± 0.006	52.80 ± 0.015
Levrek$_2$	0.505 ± 0.001	42.40 ± 0.020
Levrek$_3$	0.505 ± 0.006	42.40 ± 0.010
Uskumru$_1$	0.120 ± 0.006	50.00 ± 0.025
Uskumru$_2$	0.281 ± 0.001	36.30 ± 0.006
Uskumru$_3$	0.141 ± 0.001	26.60 ± 0.006
İstavrit$_1$	0.140 ± 0.006	56.10 ± 0.017
İstavrit$_2$	0.155 ± 0.001	48.80 ± 0.015
İstavrit$_3$	0.147 ± 0.001	52.40 ± 0.020
Alabalık$_1$	0.151 ± 0.006	11.10 ± 0.010
Alabalık$_2$	0.166 ± 0.001	11.30 ± 0.006
Alabalık$_3$	0.158 ± 0.001	11.20 ± 0.015
Hamsi$_1$	0.231 ± 0.006	9.16 ± 0.010
Hamsi$_2$	0.135 ± 0.001	10.30 ± 0.006
Hamsi$_3$	0.183 ± 0.001	9.730 ± 0.017
Mercan balığı$_1$	0.390 ± 0.001	7.770 ± 0.006
Mercan balığı$_2$	0.340 ± 0.002	8.160 ± 0.015
Mercan balığı$_3$	0.365 ± 0.002	7.960 ± 0.015
Somon$_1$	0.260 ± 0.001	9.750 ± 0.015
Somon$_2$	0.867 ± 0.001	35.30 ± 0.006
Somon$_3$	0.146 ± 0.006	9.82 ± 0.015

Çizelge 4.2 (Devam). Balık numunelerine ait PFOS ve PFOA derişimleri

Palamut$_1$	0.840 ± 0.0010	14.40 ± 0.011
Palamut$_2$	0.129 ± 0.0010	12.80 ± 0.010
Palamut$_3$	0.084 ± 0.0010	13.60 ± 0.010
Kefal$_1$	0.580 ± 0.0010	35.90 ± 0.010
Kefal$_2$	0.159 ± 0.0010	11.30 ± 0.011
Kefal$_3$	0.327 ± 0.0006	38.70 ± 0.006
Yılan balığı$_1$	0.419 ± 0.0010	11.20 ± 0.015
Yılan balığı$_2$	0.570 ± 0.0010	14.00 ± 0.040
Yılan balığı$_3$	0.490 ± 0.0010	12.60 ± 0.010
Sazan$_1$	0.337 ± 0.0006	41.50 ± 0.015
Sazan$_2$	0.302 ± 0.0010	38.60 ± 0.015
Sazan$_3$	0.991 ± 0.0020	39.30 ± 0.011
Tekir$_1$	0.259 ± 0.0006	27.30 ± 0.006
Tekir$_2$	0.396 ± 0.0010	31.30 ± 0.011
Tekir$_3$	0.327 ± 0.0010	39.30 ± 0.010

Hatay ilinde balıkçılardan alınan ve çoğunluğu Türkiye sularında avlanılan balık türleri üzerinde yapılan analizler sonucunda; ortalama PFOA derişimi 0.147 – 0.543 ng g^{-1}, PFOS derişimi ise 7.96 – 52.43 ng g^{-1} seviyelerinde tespit edilmiştir. PFOS, istavrit balığında (52.43 ng g^{-1}), levrekte (45.87 ng g^{-1}), sardalyede (42.83 ng g^{-1}) ve karabalıkta (41.33 ng g^{-1}) ortalama konsantrasyonlarda olmak üzere diğer balık türlerinden daha yüksek seviyelerde bulunmuştur. PFOA konsantrasyonları ortalaması ise sırasıyla sazan (0.543 ng g^{-1}) > yılan balığı (0.493 ng g^{-1}) > levrek (0.467 ng g^{-1}) > somon (0.424 ng g^{-1}) olarak bulunmuştur. Literatürde, balıklarda PFOS ve PFOA seviyeleri sırasıyla 0.050 - 45.80 ng g^{-1} ve 0.050 – 0.400 ng g^{-1} seviyeleri arasında saptanmıştır (Paiano et al., 2012; Squadrone et al., 2015; Vassiliadou et al., 2015; Koponen et al. 2015). Yaptığımız çalışma sonucunda elde ettiğimiz veriler, literatürde belirtilen maksimum verilere daha yakın bir konumda bulunmaktadır.

4.3.2. Kasap ve marketlerde satışa sunulan et ve sakatat örneklerinde PFOS ve PFOA içerikleri ile ilgili tartışmalar

Her bir et ve sakatat numunesi için 3 farklı kasaptan veya marketten örnekler temin edilmiştir.

Analiz edilen gıdaların PFOS ve PFOA içerikleri, Çizelge 4,3'te gösterilmiştir.

Çizelge 4.3. Et ve sakatat örneklerinden alınan numunelerde PFOS ve PFOA derişimleri

Örnek	PFOA (ng/g) (n=3)	PFOS (ng/g) (n=3)
Büyükbaş et_1	5.22 ± 0.015	0.552 ± 6.10^{-4}
Büyükbaş et_2	5.09 ± 0.006	1.130 ± 0.002
Büyükbaş et_3	5.15 ± 0.011	0.633 ± 0.001
Küçükbaş et_1	3.13 ± 0.006	0.841 ± 0.001
Küçükbaş et_2	5.24 ± 0.006	1.020 ± 0.001
Küçükbaş et_3	4.18 ± 0.010	0.826 ± 0.001
Tavuk et_1	2.34 ± 0.015	1.230 ± 6.10^{-4}
Tavuk et_2	4.69 ± 0.006	0.426 ± 0.001
Tavuk et_3	6.61 ± 0.006	0.100 ± 0.001
Büyükbaş $ciğer_1$	4.96 ± 0.006	1.280 ± 0.001
Büyükbaş $ciğer_2$	3.98 ± 0.010	0.480 ± 0.001
Büyükbaş $ciğer_3$	4.47 ± 0.006	0.880 ± 6.10^{-4}
Küçükbaş $ciğer_1$	3.84 ± 0.015	0.272 ± 0.001
Küçükbaş $ciğer_2$	4.10 ±0.015	0.175 ± 0.001
Küçükbaş $ciğer_3$	3.97 ± 0.006	0.447 ± 6.10^{-4}
Tavuk $ciğer_1$	5.18 ± 0.015	0.270 ± 6.10^{-4}
Tavuk $ciğer_2$	4.86 ± 0.011	0.473 ± 0.001
Tavuk $ciğer_3$	5.02 ± 0.015	0.371 ± 6.10^{-4}
Büyükbaş $yürek_1$	5.07 ± 0.011	0.397 ± 6.10^{-4}
Büyükbaş $yürek_2$	4.90 ± 0.006	0.610 ± 0.001
Büyükbaş $yürek_3$	4.98 ± 0.015	0.503 ± 0.002
Küçükbaş $yürek_1$	3.78 ± 0.015	0.101 ± 0.001
Küçükbaş $yürek_2$	3.07 ± 0.015	0.502 ± 6.10^{-4}
Küçükbaş $yürek_3$	3.42 ± 0.011	0.301 ± 0.001
Tavuk $yürek_1$	3.49 ± 0.015	0.713 ± 0.001
Tavuk $yürek_2$	2.55 ± 0.011	0.100 ± 6.10^{-4}
Tavuk $yürek_3$	3.02 ± 0.006	0.406 ± 0.001
Büyükbaş $dalak_1$	4.50 ± 0.015	0.405 ± 6.10^{-4}
Büyükbaş $dalak_2$	4.70 ± 0.015	0.414 ± 0.001
Büyükbaş $dalak_3$	4.60 ± 0.006	0.409 ± 0.001
Küçükbaş $dalak_1$	5.50 ± 0.011	0.534 ± 6.10^{-4}
Küçükbaş $dalak_2$	4.77 ± 0.006	0.410 ± 0.001
Küçükbaş $dalak_3$	4.93 ± 0.020	0.540 ± 6.10^{-4}
Tavuk $taşlık_1$	4.87 ± 0.006	0.394 ± 6.10^{-4}
Tavuk $taşlık_2$	4.85 ± 0.006	0.391 ± 0.001
Tavuk $taşlık_3$	4.86 ± 0.015	0.392 ± 6.10^{-4}
Büyükbaş $böbrek_1$	4.94 ± 0.006	0.112 ± 6.10^{-4}
Büyükbaş $böbrek_2$	6.37 ± 0.011	0.150 ± 0.001
Büyükbaş $böbrek_3$	5.65 ± 0.006	0.131 ± 0.001
Küçükbaş $böbrek_1$	2.25 ± 0.015	0.511 ± 0.001
Küçükbaş $böbrek_2$	5.21 ± 0.015	0.502 ± 6.10^{-4}
Küçükbaş $böbrek_3$	4.12 ± 0.006	0.335 ± 0.001

Çizelge 4.3'de verilen analiz sonuçlarında, et ve sakatat numunelerinde bulunan PFOA ve PFOS derişimleri ortalamalarının birbirlerine oldukça yakın oldukları görülmektedir. Büyükbaş et örneklerinde PFOA ve PFOS derişimleri sırasıyla 5,15 ng g^{-1} ve 0,841 ng g^{-1} seviyesinde, küçükbaş ve tavuk etine göre daha yüksek seviyede tespit edilmiştir. Sakatat örneklerinde PFOA derişimi ortalamasının ek yüksek seviyesi, büyükbaş böbrekte 5,65 ng g^{-1}, küçükbaş dalakta 5,06 ng g^{-1} ve tavuk ciğerde 5,02 ng g^{-1} olarak ölçülmüştür. Sakatat örneklerinde PFOS, diğer sakatat örnekleri ile karşılaştırılarak büyükbaş ciğerde 0,880 ng g^{-1}, büyükbaş yürekte 0.503 ng g^{-1}, küçükbaş dalakta 0,495 ng g^{-1} seviyesinde en yüksek olarak ölçülmüştür. Önceki çalışmalar ile sonuçlarımız karşılaştırıldığında, et örneklerinde PFOS ve PFOA seviyelerinin sırası ile 0,05 – 1,99 ng g^{-1} ve 0,43 – 12,5 ng g^{-1} arasında dağıldığı görülmektedir (Zhang et al., 2010). Bu değerler çalışmamızdan oldukça yüksek verilerdir. Diğer taraftan bazı Avrupa Ülkelerinden (Belçika, Norveç, İtalya ve Çek Cumhuriyeti) toplanan et numunelerinde, 0.98 – 2600 ng kg^{-1} PFOS, 4.99 – 49.5 ng kg^{-1} PFOA seviyesi ölçülmüştür (Hlouskova ve ark. 2013). Bizim ortalama değerlerimiz Hlouskova ve arkadaşlarının yapmış oldukları analiz sonuçlarının maksimum verilerinden daha yüksek bir değere sahiptir. EFSA'nın 2012 yılında yayınlamış olduğu bilimsel raporda ise PFOA, 3.3 ng g^{-1} besi hayvanları etinde, 76 ng g^{-1} av hayvanları etinde, 1.0 ng g^{-1} kümes hayvanları etinde ve 4.6 ng g^{-1} çiftlik hayvanlarının yenilebilen sakatatlarında en yüksek seviyede tespit edilmiştir. En yüksek PFOS seviyesi ise, 1,74 ng g^{-1} besi hayvanları etinde, 29 ng g^{-1} av hayvanları etinde, 2,8 ng g^{-1} kümes hayvanlarında ve 12,3 ng g^{-1} çiftlik hayvanlarının yenilebilen sakatatlarında tespit edilmiştir. Bizim çalışmamızda PFOA değerleri bu değerlerden yüksek elde edilirken, PFOS ise daha düşük olarak elde edilmiştir. Av hayvanları eti ise çalışmamızda örnekler arasında bulunmamaktadır.

4.3.3. Farklı gıda örneklerinde PFOS ve PFOA içerikleri ile ilgili tartışmalar

Her bir gıda türü için 3 farklı markada numune marketlerden temin edilmiştir. Analiz edilen gıdaların PFOS ve PFOA içerikleri, Çizelge 4.4'de gösterilmiştir.

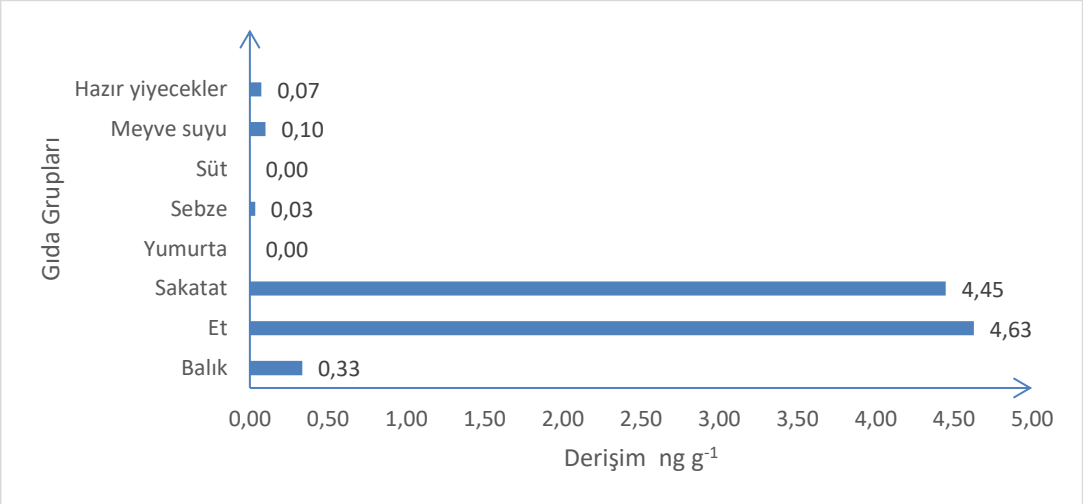
Çizelge 4.4. Farklı gıda örneklerinden alınan numunelerde PFOS ve PFOA derişimleri

Örnek	PFOA (ng/g) (n=3)	PFOS (ng/g) (n=3)
$Yumurta_1$	Tespit edilemedi	4.110 ± 6.10^{-4}
$Yumurta_2$	Tespit edilemedi	3.070 ± 0.001
$Yumurta_3$	Tespit edilemedi	6.580 ± 6.10^{-4}
$Kraker_1$	0.104 ± 6.10^{-4}	Tespit edilemedi
$Kraker_2$	0.088 ± 0.001	Tespit edilemedi
$Kraker_3$	Tespit edilemedi	Tespit edilemedi
$Cips_1$	0.129 ± 6.10^{-4}	0.232 ± 0.001
$Cips_2$	0.080 ± 0.001	0.150 ± 0.001
$Cips_3$	Tespit edilemedi	0.200 ± 6.10^{-4}
Kek_1	0.116 ± 6.10^{-4}	0.110 ± 0.001
Kek_2	0.123 ± 0.001	0.108 ± 6.10^{-4}
Kek_3	Tespit edilemedi	Tespit edilemedi
$Çikolata_1$	0.091 ± 0.001	Tespit edilemedi
$Çikolata_2$	0.105 ± 6.10^{-4}	0.110 ± 6.10^{-4}
$Çikolata_3$	0.050 ± 0.001	Tespit edilemedi
$Maydanoz_1$	0.097 ± 0.001	0.070 ± 0.001
$Maydanoz_2$	0.100 ± 6.10^{-4}	Tespit edilemedi
$Maydanoz_3$	Tespit edilemedi	Tespit edilemedi
$Domates_1$	0.069 ± 0.001	0.103 ± 0.001
$Domates_2$	Tespit edilemedi	Tespit edilemedi
$Domates_3$	Tespit edilemedi	Tespit edilemedi
$Patates_1$	0.068 ± 6.10^{-4}	Tespit edilemedi
$Patates_2$	Tespit edilemedi	0.055 ± 6.10^{-4}
$Patates_3$	Tespit edilemedi	Tespit edilemedi
$Bezelye_1$	0.069 ± 6.10^{-4}	0.009 ± 6.10^{-4}
$Bezelye_2$	Tespit edilemedi	Tespit edilemedi
$Bezelye_3$	Tespit edilemedi	Tespit edilemedi
$Süt_1$	Tespit edilemedi	0.544 ± 6.10^{-4}
$Süt_2$	Tespit edilemedi	0.828 ± 0.001
$Süt_3$	Tespit edilemedi	0.579 ± 6.10^{-4}
Meyve $suyu_1$	0.059 ± 0.001	Tespit edilemedi
Meyve $suyu_2$	0.132 ± 6.10^{-4}	0.130 ± 0.001
Meyve $suyu_3$	0.109 ± 0.001	0.092 ± 6.10^{-4}

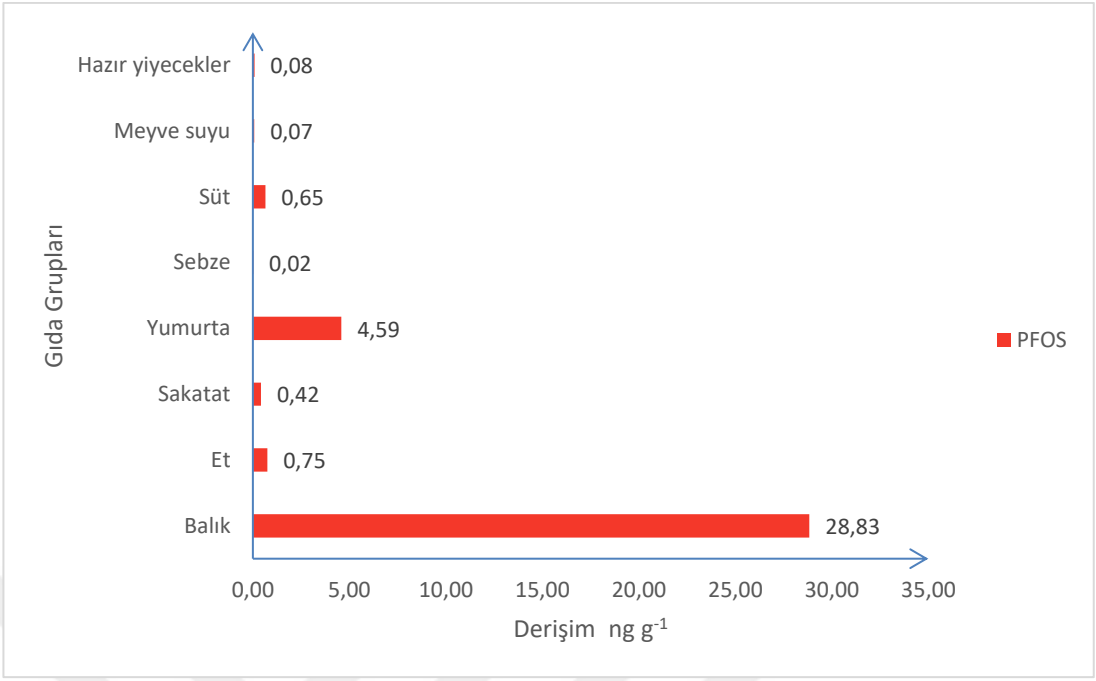
PFOA ve PFOS analizi için farklı yiyecek (yumurta, kraker, cips, kek, çikolata, maydanoz, domates, patates,bezelye) ve içecek (süt ve meyve suyu) numelerine bakılmıştır. Ortalama PFOA derişim değerleri; kraker 0.064 ng g^{-1}, cips 0.070 ng g^{-1}, kek 0.080 ng g^{-1}, çikolata 0.082 ng g^{-1}, maydanoz 0,066 ng g^{-1}, domates, patates ve bezelye 0.023 ng g^{-1}, süt 0.100 ng g^{-1} olarak hesaplanmıştır. Yumurta ve süt örneklerinde PFOA tespit edilememiştir. Fakat yumurtada PFOS konsantrasyonu diğer gıdalara göre daha yüksek (4.587 ng g^{-1}) olarak ölçülmüştür. Kraker örneklerinde PFOS

tespit edilememiştir. Gıda örnklerinin ortalama PFOS derişimi 0,018 ile 0,650 ng g^{-1} arasında değişmiştir. En düşük PFOS seviyesi ise bezelyede 3.10^{-3} ng g^{-1} olarak ölçülmüştür. Önceki bir çalışmada, Barbarossa ve ark. (2014), en yüksek PFOS seviyesini sütte (0.097 ng g^{-1}) elde edilirken, ölçüm yaptıkları hiçbir gıda örneğinde PFOA tespit edilememiştir. Wang ve arkadaşlarının 2010 yılında süt örneklerinde yaptıkları çalışmada PFOA derişimi 0.018 to 0.178 ng g^{-1} arasında, PFOS derişimi ise 0.005 to 0.695 ng g^{-1} arasında tespit edilmiştir. Alman ev yetişticiliği yumurtasında yapılan bir diğer çalışmadaki en yüksek PFOS seviyesi 24.8 ng g^{-1} olarak bizim verilerimize yakın bir değerde ölçülmüştür (Wang ve ark; Zafeiraki ve ark., 2016). Diğer taraftan Çinde yapılan bir çalışmada, yumurtadaki PFOS seviyesi, 45.0 ile 86.9 ng g^{-1} arasında dağılım göstermiştir. Çalışmaların sonucunda PFOS'un % 100'ünün yumurtanın sarısında biriktiği, beyaz kısmında ise hiç bulunmadığı bulgusu saptanmıştır (Wang et al., 2008). Bu veriler, çalışmamıza göre dikkat çekecek seviyede yüksektir. EFSA'nın 2012 bilimsel raporunda, sebzelerdeki PFOA ve PFOS miktarları sırasıyla 0,0013 ile 0,54 ng g^{-1} ve 0.0043 ile 1.54 ng g^{-1} arasında bir derişime sahip olduğu ifade edilmiştir. Bizim sonuçlarımız, EFSA'nın bulduğu sonuçlara yakın bir değerdedir.

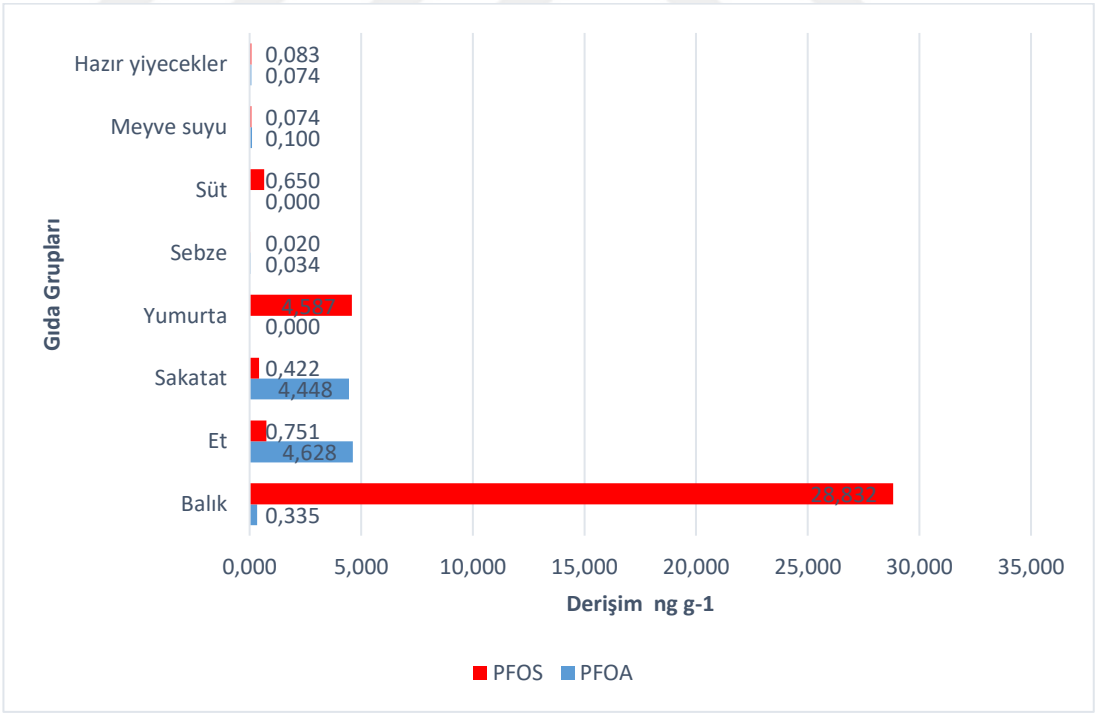
Şekil 4.7, 4.8 ve 4.9 da gıda gruplarına ait PFOA ve PFOS derişimlerinin ortalamaları ve karşılaştırılması verildi.



Şekil 4. 7. Gıda gruplarındaki PFOA derişimlerinin ortalamaları



Şekil 4. 8. Gıda gruplarındaki PFOS derişimlerinin ortalamaları



Şekil 4. 9. Gıda gruplarındaki PFOA ve PFOS derişimlerinin ortalamaları

Çizelge 4.5. Örneklerin PFOS ve PFOA derişimlerinin gıda gruplarında bulunduğu aralıklar

Gıda Grubu	PFOA (ng/g)	PFOS (ng/g)
Balık	0 - 0,991	7,770- 56,100
Et	2,340 - 6,610	0,100 - 1,230
Sakatat	2,250 - 6,370	0,100 - 1,280
Yumurta	Tespit edilemedi	3,070 - 4,110
Sebze	0 - 0,100	0 - 0,103
Süt	Tespit edilemedi	0,544 - 0,828
Meyve suyu	0,059 - 0,132	0 - 0,130
Hazır yiyecekler	0 - 0,123	0 - 0,232

4.4. Serum örneklerinde PFOS ve PFOA içerikleri ile ilgili tartışmalar

Çalışmaya 30 kronik böbrek hastası ve 29 sağlıklı kontrol grubu olmak üzere toplam 59 kişi alınmıştır. Kronik böbrek hastaları glomerül filtrasyon hızı (eGFR) değerine göre evrelerine ayrılmış olup, 3 hasta (%10) evre 1, 10 hasta (%33) evre 2, 15 hasta (%50) evre 3 ve 2 hasta (%7) evre 4 den alınan serum numunelerinde PFOA ve PFOS analizleri yapılmıştır. Çizelge 4.6'da hasta grubunun, Çizelge 4.7'de kontrol grubunun serumlarındaki PFOA ve PFOS derişimleri verilmiştir.

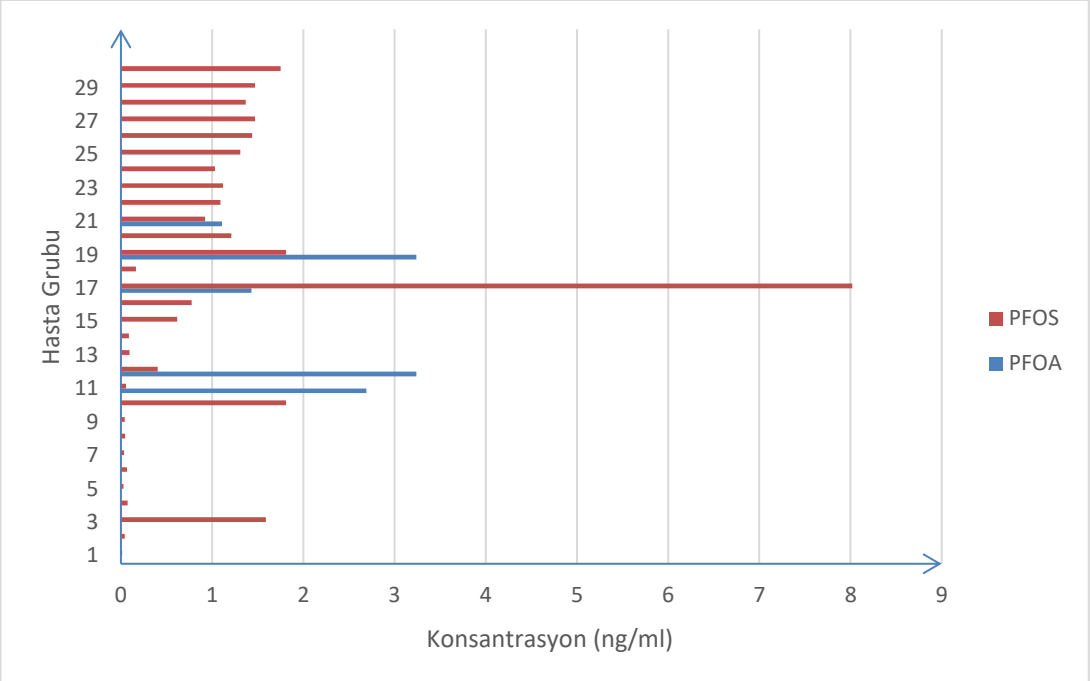
Çizelge 4.6. Kronik böbrek hastalarına ait serum örneklerinde PFOS ve PFOA miktarları

GRUP	CİNSİYET	PFOA (ng/ml)	PFOS (ng/ml)
Hasta 1	E	Tespit edilemedi	0,013±0,001
Hasta 2	E	Tespit edilemedi	0,041±0,001
Hasta 3	E	Tespit edilemedi	1,590±0,010
Hasta 4	K	Tespit edilemedi	0,074±0,001
Hasta 5	K	Tespit edilemedi	0,027±0,001
Hasta 6	K	Tespit edilemedi	0,066±0,001
Hasta 7	E	Tespit edilemedi	0,035±0,001
Hasta 8	K	Tespit edilemedi	0,047±0,001
Hasta 9	K	Tespit edilemedi	0,042±0,001
Hasta 10	K	Tespit edilemedi	1,810±0,010
Hasta 11	E	2,69±0,01	0,057±0,001
Hasta 12	K	3,24±0,01	0,403±0,001
Hasta 13	E	Tespit edilemedi	0,096±0,001
Hasta 14	K	Tespit edilemedi	0,088±0,001
Hasta 15	K	Tespit edilemedi	0,618±0,001
Hasta 16	K	Tespit edilemedi	0,777±0,001
Hasta 17	K	1,43±0,01	8,020±0,010
Hasta 18	E	Tespit edilemedi	0,166±0,001
Hasta 19	K	3,24±0,01	1,810±0,010
Hasta 20	K	Tespit edilemedi	1,210±0,010
Hasta 21	E	1,11±0,01	0,922±0,001
Hasta 22	E	Tespit edilemedi	1,090±0,010
Hasta 23	K	Tespit edilemedi	1,120±0,010
Hasta 24	K	Tespit edilemedi	1,030±0,010
Hasta 25	K	Tespit edilemedi	1,310±0,010
Hasta 26	E	Tespit edilemedi	1,440±0,010
Hasta 27	K	Tespit edilemedi	1,470±0,010
Hasta 28	K	Tespit edilemedi	1,370±0,010
Hasta 29	K	Tespit edilemedi	1,470±0,010
Hasta 30	E	Tespit edilemedi	1,750±0,010

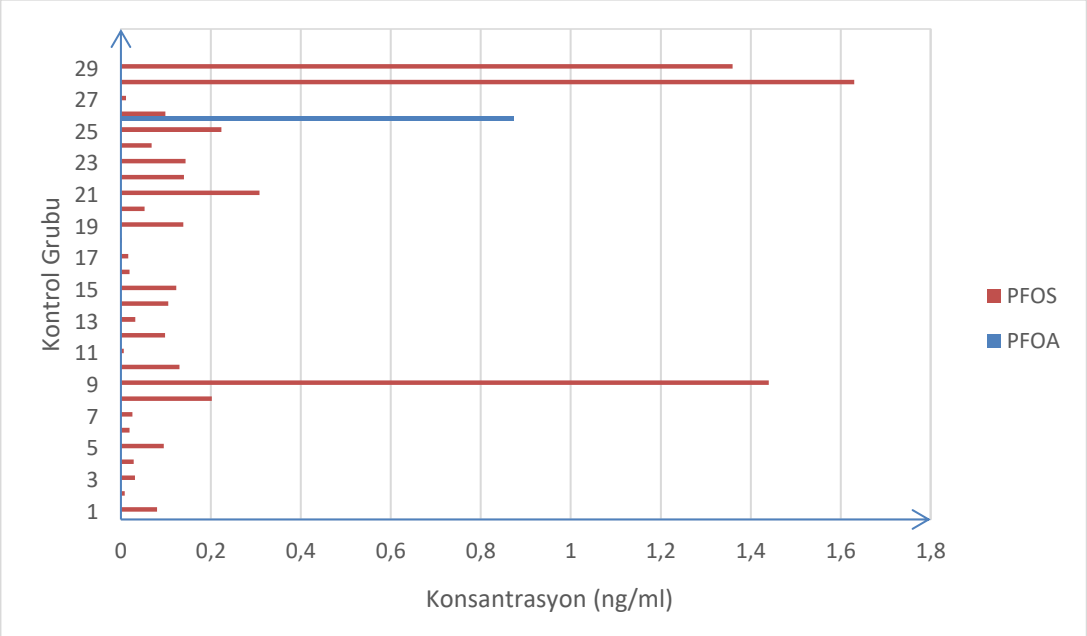
Çizelge 4.7. Kontrol grubuna ait serum örneklerinde PFOS ve PFOA miktarları

GRUP	CİNSİYET	PFOA (ng/ml)	PFOS (ng/ml)
Kontrol 1	K	Tespit edilemedi	0,080±0,001
Kontrol 2	E	Tespit edilemedi	0,008±0,001
Kontrol 3	E	Tespit edilemedi	0,031±0,001
Kontrol 4	K	Tespit edilemedi	0,028±0,001
Kontrol 5	K	Tespit edilemedi	0,096±0,001
Kontrol 6	E	Tespit edilemedi	0,019±0,001
Kontrol 7	K	Tespit edilemedi	0,026±0,001
Kontrol 8	K	Tespit edilemedi	0,202±0,001
Kontrol 9	K	Tespit edilemedi	1,440±0,010
Kontrol 10	E	Tespit edilemedi	0,130±0,001
Kontrol 11	E	Tespit edilemedi	0,006±0,001
Kontrol 12	K	Tespit edilemedi	0,098±0,001
Kontrol 13	K	Tespit edilemedi	0,032±0,001
Kontrol 14	K	Tespit edilemedi	0,105±0,001
Kontrol 15	E	Tespit edilemedi	0,123±0,001
Kontrol 16	K	Tespit edilemedi	0,019±0,001
Kontrol 17	E	Tespit edilemedi	0,016±0,001
Kontrol 18	K	Tespit edilemedi	0,002±0,001
Kontrol 19	E	Tespit edilemedi	0,139±0,001
Kontrol 20	E	Tespit edilemedi	0,053±0,001
Kontrol 21	K	Tespit edilemedi	0,308±0,001
Kontrol 22	K	Tespit edilemedi	0,140±0,001
Kontrol 23	K	Tespit edilemedi	0,144±0,001
Kontrol 24	K	Tespit edilemedi	0,068±0,001
Kontrol 25	E	Tespit edilemedi	0,223±0,001
Kontrol 26	K	0,873±0,001	0,099±0,001
Kontrol 27	K	Tespit edilemedi	0,011±0,001
Kontrol 28	E	Tespit edilemedi	1,630±0,01
Kontrol 29	K	Tespit edilemedi	1,360±0,01

Serum örneklerinde yapılan analizler sonucunda böbrek hastalarına ve kontrol grubuna ait bütün örneklerde PFOS tespit edilirken, PFOA hasta grubunda 5 örnekte, kontrol grubunda ise 1 örnekte tespit edilmiştir. Şekil 4.10 ve 4.11 de hasta ve kontrol grubuna ait örneklere ait PFOS ve PFOA dağılımları verilmiştir.



Şekil 4.10. Kronik böbrek hastalarına ait serum örneklerinde PFOS ve PFOA dağılımı



Şekil 4.11. Kontrol grubuna it ait serum örneklerinde PFOS ve PFOA dağılımı

Çizelge 4.8. Hastalar ve kontrol grubunun analiz sonuçları

Grup		N	Minimum (ng/ml)	Maksimum (ng/ml)	Ortalama (ng/ml)
Hasta grubu	PFOA	30	0,000	3,240	0,390
	PFOS	30	0,013	8,020	0,999
Kontrol grubu	PFOA	29	0,000	0,873	0,030
	PFOS	29	0,002	1,630	0,229

Analiz sonuçları hesaplamalarında, kronik böbrek hastalığı teşhisi konmuş hastalardan alınan serum örneklerindeki PFOS ortalama değeri 0,999 ng ml^{-1} iken kontrol grubuna ait PFOS ortalama değeri 0,229 ng ml^{-1} olarak hesaplanmıştır. PFOS ve PFOA derişimleri karşılaştırıldığında, hasta grubunun serum örneklerinde PFOS derişiminin kontrol grubuna göre daha yüksek olduğu anlaşılmaktadır. En yüksek PFOS derişimi hasta grubunda 8,020 ng ml^{-1}, kontrol grubunda ise 1,630 ng ml^{-1} olarak ölçülmüştür. PFOA ortalamaları ise; sırasıyla kontrol grubu ve hasta grubu örneklerinde 0,030 ng ml^{-1}ve 0,390 ng ml^{-1} olarak hesaplanmıştır. Kronik böbrek hastalarına ait serum örneklerindeki PFOA derişimleri, kontrol grubundan daha yüksek bulunmuştur.

Çizelge 4.9. Hastalar ve kontrol grubunun demografik verileri

Parametreler	Hasta grubu (n=30)	Kontrol grubu (n=29)	P değeri
Cinsiyet			
Kadın / Erkek	19 (%63,3)/11 (%36,7)	18 (%62,1)/11 (%37,9)	0,920
Vücut Kitle İndeksi (kg/m^2)	30 ± 5,8	28,6 ± 6,5	0,521
Sigara			
İçiyor / İçmiyor	14(%46,7) /1(%3,3)	9(%31,0) /6(%20,7)	0,096
Diyabetes Mellitus			
Var/Yok	14(%46,7) /1(%3,3)	22 (% 75,9)/7(%24,1)	0,008
Hipertansiyon			
Var/Yok	12(%40,0) /4(%13,3)	1(3,4%) /6(%20,7)	0,007

Çizelge 4.9'da hasta ve kontrol grubuna ait demografik veriler verilmiştir. Bu sonuçlara göre, hasta ve kontrol grubunda cinsiyet, beden kitle indeksi ve sigara açısından anlamlı bir fark bulunamamıştır. Ancak diyabet ve hipertansiyon sıklığı beklendiği üzere kontrol grubunda belirgin olarak daha fazla tespit edilmiştir.

Çizelge 4.10. Hastalar ve kontrol grubunun laboratuvar sonuçları

Parametreler	**Hasta grubu (n=30)**	**Kontrol grubu (n=29)**	**P değeri**
Glikoz (mg/dl)	115 ± 44	101 ± 27	0,142
eGFR (ml/dk/1,73 m^2)	59 ± 22	98 ± 10	<0,001
Albumin (gr/dl)	3,97 ± 0,39	4,31 ± 0,34	0,007
AST (IU/L)	22 ± 2	23 ± 15	0,880
ALT (IU/L)	18 ± 10	37 ± 21	0,250
Hemoglobin (gr/dl)	12 ± 2	14 ± 2	0,001

eGFR; Hesaplanmış glomerüler filtrasyon hızı, AST: Aspartat aminotransferaz, ALT: Alanin amino transferaz.

Hasta ve kontrol gruplarına ait laboratuvar parametreleri Çizelge 4.10' da verilmiştir. Ortalama serum, glikoz, AST, ALT, değerleri hasta ve kontrol grupları serum örneklerinde benzer şekildedir. Beklendiği üzere hasta grubunda hesaplanan eGFR değeri, kontrol grubuna göre oldukça düşük bulunmuştur ($p<0,001$). Aynı şekilde serum albümin ve hemoglobin değerleri beklendiği üzere kronik böbrek hastalığı grubunda sağlıklı kontrol grubuna göre anlamlı olarak daha düşük bulunmuştur.

Çizelge 4.11. Hasta ve Kontrol gruplarının PFOS ve PFOA değerleri

Parametreler	**Hasta grubu (n=30)**	**Kontrol grubu (n=29)**	**P değeri**
PFOS (ng/ml)	0,8495 (0,063575-1,4475)	0,09560 (0,02250-0,1420)	0,009
PFOA (ng/ml)	0,0000 (0,0000 – 0,0000)	0,0000 (0,0000 – 0,0000)	0,052

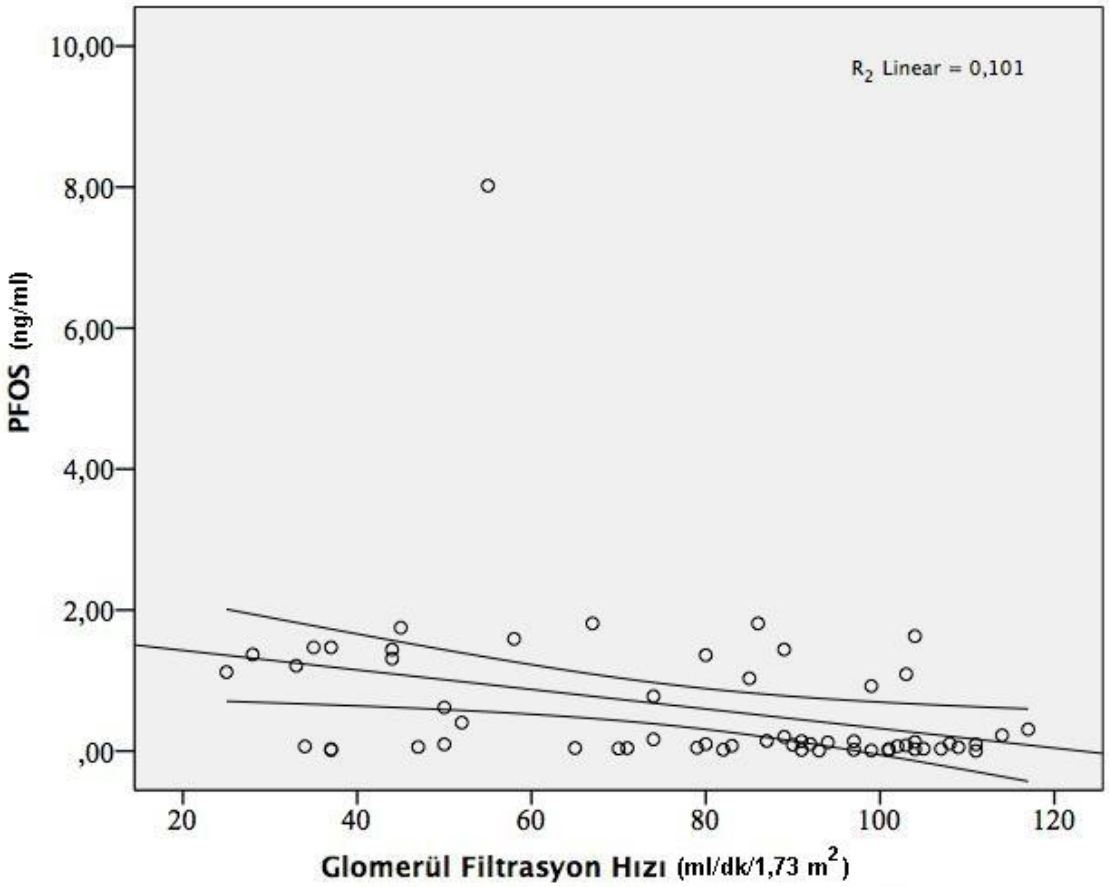
Hasta ve kontrol grubunun serumlarında bulunan PFOS ve PFOA değerleri normal dağılıma uymadığı için ortanca (çeyreklikler) değerleri Çizelge 4.11'de verilmiştir. PFOS değerleri kronik böbrek hastalığı olanlarda sağlıklı kontrol grubuna göre belirgin olarak daha yüksek saptanmıştır. KBH grubunda bulunan PFOA değerleri ise kontrol grubu ile karşılaştırıldığında daha yüksek bulunmasına rağmen istatiksel olarak anlamlı bulunmamıştır.

Çizelge 4.12. Kronik böbrek hastalarının evrelerine göre laboratuvar parametreleri

Parametreler	**Evre 1 (n=3)**	**Evre 2 (n=10)**	**Evre 3 (n=15)**	**Evre 4 (n=2)**
Glikoz (mg/dl)	110±17	115±46	116±49	124±60
GFR (ml/dk/1,73 m^2)	97±7	75±8	44±8	27±2
Albumin (gr/dl)	4,2	3,97±0,40	3,98±0,42	3,8±0,3
AST (IU/L)	16±4	18±6	28±6	18±6
ALT (IU/L)	23±14	18±8	17±11	15±11
Hemoglobin (gr/dl)	13±1,4	13±1,7	11±2	10±2
PFOS (ng/ml)	0,700±0,001	0,583±0,007	1,303±0,005	1,245±0,001
PFOA (ng/ml)	0,370±0,006	0,324±0,001	0,491±0,003	0±0

Çizelge 4.12' de kronik böbrek hastalarının evrelerine göre laboratuvar değerleri ile PFOS ve PFOA değerleri verilmiştir.

Ayrıca, tüm hasta grupları dahil edildiğinde eGFR değerleri ile serum PFOS değerleri arasındaki zayıfda olsa ters yönde anlamlı bir ilişki saptanmıştır (r^2: 0.101). Perflorlu kimyasalların miktarı ile glomerül filtrasyon hızının (eGFR) ilişkili olabileceği literatürde de belirtilmektedir (Watkins ve ark., 2013). Şekil 4.12'de eGFR değerleri ile serum PFOS değerleri arasındaki ilişki gösterilmiştir. Ancak PFOA ile eGFR arasında bir ilişki saptanmamıştır.



Şekil 4.12. Hesaplanmış GFR değerleri ile serum PFOS değerleri arasındaki ilişki

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

PFOS ve PFOA kimyasalları endüstrinin gelişmesine bağlı olarak üretimi ve sanayinin farklı kollarında kullanımı yaygın olarak gerçekleşmiştir. Özellikle kalıcı organik kirletici olması, insan ve hayvan sağlığına olumsuz etkileri bulunması sebebiyle üretimleri durdurulmuş ve kullanım alanları sınırlandırılmıştır. Fakat insan ve hayvan kanında, su kaynaklarında yüksek derişimlerde tespit edilmesi etkilerinin devam ettiği, çevre ve canlılar için bir risk oluşturduğunu göstermektedir. Ayrıca PFOS ve PFOA kimyasallarının etkileri ve insanların bu kimyasallarla nasıl kontamine oldukları kesin olarak ortaya konmaması, bu konu ile ilgili yapılacak çalışmaları da önemli kılmaktadır. Dünyanın farklı yerlerinde yapılan çalışmalarda, PFOS ve PFOA maruziyetinin en fazla gıdalar yoluyla gerçekleştiği, gıda türüne göre bu maruziyetin değiştiği saptanmıştır. Fakat ülkemizde bu konu ile ilgili kayda değer bir çalışma bulunmamaktadır. Bu çalışma, ülkemizdeki gıdaların PFOS ve PFOA yönünden hangi durumda olduğunu ortaya çıkarılmasına yardımcı olacaktır.

16 tür, 48 adet balık numunesinde yapılan analizlerin sonucunda, PFOS bütün örneklerde bulunurken PFOA sadece çipura türünün bir örneğinde bulunamamıştır. PFOS kimyasalı balık numunelerinde 7,77 – 56,10 ng g^{-1} aralığında bulunurken, PFOA ise 0 – 0,991 ng g^{-1} aralığında bulunmaktadır. Tüm balık örneklerinin ortalama değerleri ise PFOS ve PFOA için sırasıyla 28,33 ve 0,33 ng g^{-1} olarak hesaplanmıştır. Ayrıca PFOA en yüksek sazan balığında (0,991 ng g^{-1}), PFOS ise istavrit balık türünde (56,10 ng g^{-1}) tespit edilmiştir. Bütün balık türlerinin PFOS ve PFOA ortalama değerleri karşılaştırıldığında ise, PFOA en fazla sazan balığında (0,54 ng g^{-1}) PFOS ise istavritte (52,43 ng g^{-1}) tespit edilmiştir.

Et ve sakatat örneklerindeki 42 adet numunenin tamamında PFOS ve PFOA tespit edildi. PFOS, et numunelerinde 0,100 – 1,230 ng g^{-1} aralığında bulunurken, PFOA ise 2,34 – 6,61 ng g^{-1} aralığında bulunmaktadır. Otalama PFOA derişimi en yüksek 5,15 ng g^{-1} olarak büyükbaş etinde, PFOS ise yine büyükbaş ette 0,841 ng g^{-1} seviyesinde ölçülmüştür. Sakatat örneklerinde ise PFOS, 0,100 – 1,280 ng g^{-1} aralığında bulunurken, PFOA ise 2,25 – 6,37 ng g^{-1} aralığında bulunmaktadır. Ortalama değerlere bakıldığında, en yüksek PFOA büyükbaş böbrekte (5,653 ng g^{-1}), PFOS ise büyükbaş ciğerde (0,880 ng g^{-1}) seviyesinde ölçülmüştür.

Farklı gıda türlerine ait numunelere ait yaptığımız çalışmada, yumurta, hazır yiyecekler, süt, sebze ve meyve suyu olmak üzere 5 gıda türünde 33 adet numuneye bakılmıştır. Bu örnek gruplarındaki gıdalarda bulunan PFOA derişimlerinin ortalamaları karşılaştırıldığında; meyve suyu (0,100 ng g^{-1}), hazır yiyecekler (0,074 ng g^{-1}), sebzeler (0,034 ng g^{-1}), süt ve yumurta (≤0 ng g^{-1}) olarak sıralanmaktadır. Gıdalardaki PFOA derişimlerinin ortalamaları karşılaştırıldığında ise; meyve suyu (0,074 ng g^{-1}), hazır yiyecekler (0,083 ng g^{-1}), sebzeler (0,020 ng g^{-1}), süt (0,650 ng g^{-1}) ve yumurta (4,59 ng g^{-1}) olarak sıralanmaktadır. Literatürde, yumurtalarda PFOS seviyeleri karşılaştırıldığında, Çinde 45,0 – 86,9 ng g^{-1} arasında (Wang ve ark., 2008), Belçika ve İspanya'da ortalama 6860 pg g^{-1}, Norveçte ortalama 39 pg g^{-1}, İtalya'da <500 pg g^{-1} (Guerranti ve ark., 2013) olarak belirtilmektedir. EFSA'nın 2014 yılında yaptığı çalışmada ise yumurtalarda bulunan PFOS derişimi minimum 0.0023, μg/kg, maximum 6.4 μg/kg seviyelerinde ölçülmüştür. Aynı çalışmada sütteki PFOS derişimi 0.005 ile 1.2 μg/kg arasında bulunmuştur.

Böbrek hastalarının ve kontrol grubunun serum değerleri karşılaştırıldığında; böbrek hastası serumlarındaki PFOS derişimlerinin ortalaması (0,99878 ng ml^{-1}) > kontrol grubunun serumlarındaki PFOS derişimlerinin ortalaması (0,228879 ng ml^{-1}) sonucuna varılmaktadır. Böbrek hastası serumlarındaki PFOS değerleri, kontrol grubundan genellikle daha yüksek olarak tespit edilmiştir. PFOA değerleri karşılaştırıldığında ise; hasta grubundaki PFOA değerleri yüksek olmasına rağmen, örnek sayısının az olmasından dolayı istatiksel anlamlılık saptanamamıştır.

PFOS değerleri ile glomerizasyon filtrasyon hızı arasında bir ilişki kurulurken, PFOA için bu ilişki saptanamamıştır. Daha fazla örnek ile yapılacak çalışmalar, perflorlu kimyasalların böbrek hastalarındaki seviyelerini ve etkilerini ortaya konması açısından çok daha fazla yardımcı olacaktır.

Sonuç olarak, yurtdışında sağlık açısından son derece zararlı perflorlu bileşikler ile ilgili giderek artan çalışmalar yapılırken, ülkemizde bu konularda yapılmış bir çalışma bulunmamaktadır. Bu zararlı maddelerin toksikliklerinin boyutu, ekonomi ve sağlık açısından getirdikleri olumsuzlukların düzeyi ancak yapılacak çalışmalarla belirlenebilecektir. Bu amaçla, bu çalışmamızda, ülkemizde günlük hayatta sıklıkla tüketilen gıdalardaki PFOA ve PFOS seviyelerini belirledik. Devamında, PFOS ve PFOA kimyasallarının etkisi, böbrek yetmezliği hastalarında araştırılmıştır.

Sonuçlarımız, perflorlu kimyasalların maruziyet kaynaklarının ve böbrek hastalarındaki etkilerinin ortaya çıkarılması üzerine yapılacak çalışmalara ışık tutacaktır.

EFSA'nın yayınlamış olduğu bilimsel raporda, 13 Avrupa ülkesine ait (Avusturya, Belçika, Kıbrıs, Çek Cumhuriyeti, Fransa, Almanya, Yunanistan, İrlanda, İtalya, Norveç, Slovenya, İspanya, Birleşik Krallık) çeşitli gıda örneklerinin PFOA ve PFOS içerikleri verilmiştir. Bununla birlikte, Türkiye'de tüketilen gıdaların PFOA ve PFOS içerikleri ile ilgili herhangi bir bilgi bulunmamaktadır. Bu çalışma, Türkiye'de tüketilen gıdaların PFOA ve PFOS içeriklerini gösteren ilk rapor olacak ve literatüre kazandırılacaktır.

KAYNAKLAR

Ahrens L., Taniyasu S., Yeung L.W.Y., Yamashita N., Lam P.K.S., Ebinghaus R., 2010. Distribution of polyfluoroalkyl compounds in water, suspended particulate matter and sediment from Tokyo Bay, Japan. **Chemosphere**, 79 (2010) 266–272.

Anonymous, 2008. Perfluorooctane sulfonate (PFOS), perfluorooctanoic acid (PFOA) and their salts. Scientific Opinion of the Panel on Contaminants in the Food chain. **EFSA Journal,** (2008) 653, 1-131.

Anonymous, 2012. Perfluoroalkylated substances in food: occurrence and dietary exposure. **EFSA Journal,** 2012;10(6):2743.

Anonymous, 2014. Emerging Contaminants – Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) and Perfluorooctanoic Acid (PFOA). **United States Environmental Protection Agency Solid Waste and Emergency Response**, **EPA (March 2014)** 505-F-14-001.

Anonymous, 2015. Perfluoroalkylated substances: PFOA, PFOS and PFOSA. (P. B. Larsen, E. Giovalle, Editör). The Danish Environmental Protection Agency Environmental Project. 1665: 89, Copenhagen K. Denmark.

Ateş N.A., Çelik S.K., 2008. Perflorooktansülfonat (PFOS) ve perflorooktan asitin amnion hücre serisindeki apoptopik etkisinin in-vitro araştırılması. **TÜBİTAK Sağlık Bilimleri Araştırma Kurulu,** Proje No: 107S128 (SBAG – HD – 223).

Axmon A., Axelsson J., Jakobsson K., Lindh C.H., Jönsson B.A.G., 2014. Time trends between 1987 and 2007 for perfluoroalkyl acids in plasma from Swedish women. **Chemosphere**, 102 (2014) 61–67.

Barbarossa A., Masetti R., Gazzotti T., Zama D., Astolfi A., Veyrand B, Pession A, Pagliuca G., 2013. Perfluoroalkyl substances in human milk: A first survey in Italy. **Environment International**, 51 (2013) 27–30.

Barbarossa A., Gazzotti T., Zironi E., Serraino A., Pagliuca G., 2014. Short communication: Monitoring the presence of perfluoroalkyl substances in Italian cow milk. **Journal of Dairy Science**. 2014;97(6):3339-3343.

Blaine A.C., Rich C.D., Sedlacko E.M., Hundal L.S., Kumar K., Lau C., Mills M.A., Harris K.M., Higgins C.P., 2014. Perfluoroalkyl acid distribution in various plant compartments of edible crops grown in biosolids-amended soils. **Environmental Science & Technology,** 15;48(14):7858-7865.

Davis K.L., Aucoin M.D., Larsen B.S., Kaiser M.A., Hartten A.S., 2007. Transport of ammonium perfluorooctanoate in environmental media near a fluoropolymer manufacturing facility. **Chemosphere**, 67: 2011 - 2019.

Demircigil G.Ç., 2010. Perflorlu Sentetik Bileşiklerin Çevre ve Sağlık Etkileri. **Sağlık ve Toplum**, 20 4:15-21.

D'Hollander W., Herzke D., Huber S., Hajslova J., Pulkrabova J., Brambilla G., De Filippis S.P., Bervoets L., de Voogt P., 2015. Occurrence of perfluorinated alkylated substances in cereals, salt, sweets and fruit items collected in four European countries. **Chemosphere,** 129:179-185.

Domingo J.L., Jogsten I.E., Eriksson U., Martorell I., Perello G., Nadal M., Bavel B., 2012. Human dietary exposure to perfluoroalkyl substances in Catalonia, Spain. **Food Chemistry,** 135 (2012) 1575–1582.

Endirlik B.Ü., Gürbay A., 2013. Perflorooktanoik Asitin Toksik Etkileri. **Toksikoloji Bülteni,** 36 8-9.

Guerranti C., Perra G., Corsolini S., Focardi S., 2013. Pilot study on levels of perfluorooctane sulfonic acid (PFOS) and perfluorooctanoic acid (PFOA) in selected foodstuffs and human milk from Italy. **Food Chemistry,** 140 (2013) 197–203.

Haug L.S., Salihovic S., Jogsten I.E., Thomsen C., van Bavel B., Lindström G., Becher G., 2010. Levels in food and beverages and daily intake of perfluorinated compounds in Norway. **Chemosphere,** 80(10):1137-43.

Herzke D., Olsson E., Posner S., 2012. Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in consumer products in Norway. **Chemosphere**, 88 (2012) 980–987.

Hlouskova V, Hradkova P, Poustka J, et al. Occurrence of perfluoroalkyl substances (PFASs) in various food items of animal origin collected in four European countries**. Food Addid Contam Part A**. 2013; 30(11): 1918-1932.

Hsu J.Y., Hsu J.F., Ho H.H., Chiang C.F., Liao P.C., 2013. Background levels of persistent organic pollutants in humans from Taiwan: perfluorooctane sulfonate and perfluorooctanoic acid. **Chemosphere,** 93(3):532-7.

Ji K., Kim S., Kho Y., Sakong J., Paek D., Choi K., 2012. Major perfluoroalkyl acid (PFAA) concentrations and influence of food consumption among the general population of Daegu, Korea. **Science of the Total Environment,** 438 (2012) 42–48.

Knobeloch L., Imm P., Anderson H., 2011. Perfluoroalkyl chemicals in vacuum cleaner dust from 39 Wisconsin homes. **Chemosphere**, 88 (2012) 779–783.

Koponen J., Airaksinen R., Hallikainen A., Vuorinen P.J., Mannio J., Kiviranta H., 2015. Perfluoroalkyl acids in various edible Baltic, freshwater, and farmed fish in Finland. **Chemosphere**, 129:186-191.

Lıu X., zhang H., Li J., Shen J., Xıao C., Zhao F., 2016. Investigation of Contamination Levels of Perfluorinated Compounds in Eggs from Nine Coastal Provinces of China. **Food Science,** 37(4): 191-196.

Li J., Guo F., Wang Y., Zhang J., Zhong Y., Zhao Y., Wu Y., 2013. Can nail, hair and urine be used for biomonitoring of human exposure to perfluorooctane sulfonate and perfluorooctanoic acid? **Environment International,** 53:47-52.

Lindstrom A. B., Strynar M. J.,. Libelo E. L, 2011. Polyfluorinated Compounds: Past, Present, and Future. **Environmental Science & Technology,** 2011, 45, 7954–7961.

Loos R., Locoro G., Huber T, Wollgast J., Jager E., Gawlik B.M, Hanke, Gunther G., Umlauf, Zaldı´var J.M., 2008. Analysis of perfluorooctanoate (PFOA) and other perfluorinated compounds (PFCs) in the River Po watershed in N-Italy. **Chemosphere**, 71 (2008) 306–313.

Onul M., 2012. Tekstil, Deri ve Kağıt Materyallerinde Perflor Gruplu KimyasalBileşiklerin LC-MS/MS Sistemi İle Kantitatif ve Kalitatif Analizi. **Turkchem**, (Eylül – Ekim 2012) 28-32.

Paiano V, Fattore E, Carra A, et al. Liquid chromatography – tandem mass spectrometry analysis of perfluorooctane sulfonate and perfluorooctanoic acid in fish fillet samples. **J Anal Methods Chem**. 2012; 2012: 5 pages.

Pan G., Zhou Q., Luan X., Fu Q. S., 2013. Distribution of perfluorinated compounds in Lake Taihu (China): Impact to human health and water standards**. Science of the Total Environment,** 2013 7.

Perez F., Llorca M., Köck-Schulmeyer M., Skrbic B., Oliveira L.S., da Boit Martinello K., Al-Dhabi N.A., Antic I., Farre M., 2014. Barcelo D., Assessment of

perfluoroalkyl substances in food items at global scale. **Environmental Research,** 135: 181 – 189.

Poothonga S., Boontanona S.K., Boontanonb N., 2012. Determination of perfluorooctane sulfonate and perfluorooctanoic acid in food packaging using liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometry. **Journal of Hazardous Materials**, 205– 206 (2012) 139– 143.

Post G.B., Cohn P.D., Cooper K.R., 2012. Perfluorooctanoic acid (PFOA), an emerging drinking water contaminant: A critical review of recent literatüre. **Environmental Research,** 116 (2012) 93–117.

Post G.B., Louis J.B., Cooper K.R., Boros-Russo B.J., Lippincott R.L., 2009. Occurrence and potential significance of perfluorooctanoic acid (PFOA) detected in New Jersey public drinking water systems. **Environment Science and Technology**, 43(12):4547-54.

Renzi M., Guerranti C., Giovani A., Perra G, Focardi S.E., 2013. Perfluorinated compounds: Levels, trophic web enrichments and human dietary intakes in transitional water ecosystems. **Marine Pollution Bulletin**, 76 (2013) 146–157.

Schwanz T.G., Llorca M., Farre M., Barcelo D., 2016. Perfluoroalkyl substances assessment in drinking waters from Brazil, France and Spain. **Science of the Total Environment**, 539:143-152.

Siegemund G., Schwertfeger W., Feiring A., Smart B., Behr F., Vogel H., Mckusick B., 2012. Fluorine Compounds, Organic. **Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry,** 15 (2012) 444 – 484.

Shankar A., Xiao J., Ducatman A., 2011. Perfluoroalkyl Chemicals and Chronic Kidney Disease in US Adults. **American Journal of Epidemiology,** 2011;174(8):893–900.

Squadrone S, Ciccotelli V, Prearo M, et al. Perfluorooctanesulfonate (PFOS) and perfluorooctanoic acid (PFOA): emerging contaminants of increasing concern in fish from Lake Varese, Italy. **Environ Monit assess.** 2015; 187: 438.

Takagi S., Adachi F., Miyano K., Koizumi Y., Tanaka H., Watanabe I., Tanabe S., Kannan K., 2011. Fate of perfluorooctanesulfonate and perfluorooctanoate in drinking water treatment processes. **Water Research,** 45(13):3925-32.

Tallaa L., Guyton K.Z., Grosse Y., Straif K., 2014. Carcinogenicity of perfl uorooctanoic acid, tetrafl uoroethylene, dichloromethane, 1,2-dichloropropane, and 1,3-propane sultone. **The Lancet Oncology,** 15 924-926.

Vaalgamaa S., Vähätalo A.V., Perkola N., Huhtala S., 2011. Photochemical reactivity of perfluorooctanoic acid (PFOA) in conditions representing surface water. **Science of the Total Environment**, 409 (2011) 3043–3048.

Vassiliadou I, Costopoulou D, Kalogeropoulos N, et al.Levels of perfluorinated compounds in raw and cooked Mediterranean finfish and shellfish. **Chemosphere**. 2015; 127: 117-126.

Wang Y., Yin Y.L.W., Nobuyoshi Y., Sachi T., Ka S., Margaret B.M., Paul L., Sing K., 2008. Perfluorooctane sulfonate (PFOS) and related fluorochemicals in chicken egg in China. **Chinese Science Bulletin**, 53-4 February 2008 501-507.

Wan H.T., Leung P.Y., Zhao Y.G., Wei X., Wong M.H., Wong C. K.C., 2013. Blood plasma concentrations of endocrine disrupting chemicals in Hong Kong populations. **Journal of Hazardous Materials,** 261 (2013) 763– 769.

Watkins D.J., Josson J., Elston B., Bartell S.M., Shin H., Vieira V. M., Savitz D.A., Fletcher T., Wellenius G. A., 2013. Exposure to Perfluoroalkyl Acids and

Markers of Kidney Function among Children and Adolescents Living near a Chemical Plant. **Environmental Health Perspectives**, 121 5 625 – 630.

Yeung L.W.Y., So M.K., Jıang G., Tanıyasu S., Yamashıta N., Song M., Wu Y., Li J., Gıesy J.P., Guruge K.S., Lam P.K.S., 2006. Perfluorooctanesulfonate and Related Fluorochemicals in Human Blood Samples from China. **Envıronmental Scıence & Technology,** 2006, 40, 715-720.

Zafeiraki E, Costopoulou D, Vassiliadou I, et al. Perfluoroalkylated substances (PFASs) in home and commercially produced chicken eggs from the Netherlands and Greece. **Chemosphere**. 2016; 144: 2106-2112.

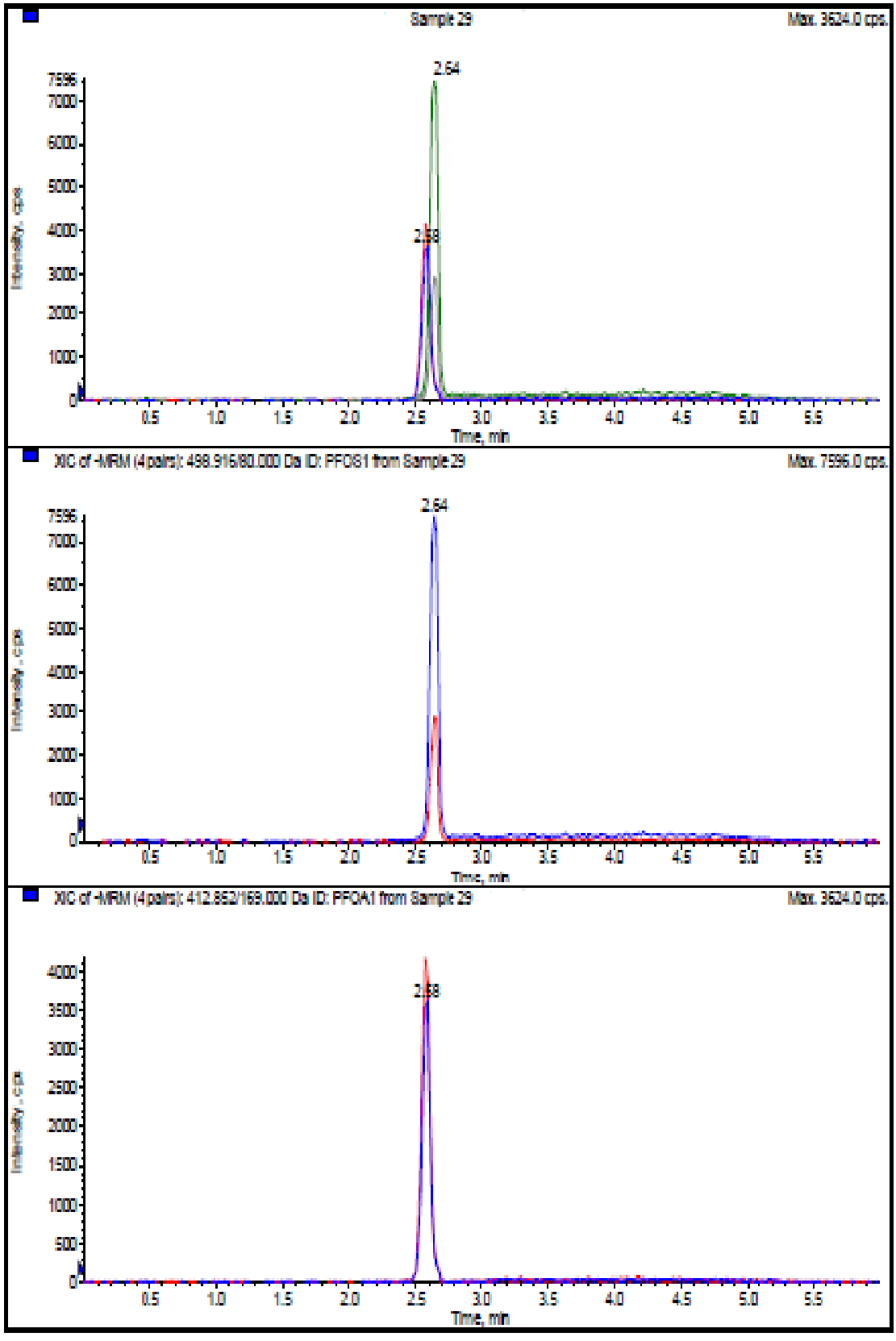
Zhang T, Sun HW, Wu Q, et al. Perfluorochemicals in meat, eggs and indoor dust in China: Assessment of sources and pathways of human exposure to perfluorochemicals. **Environ Sci Technol**. 2010; 44: 3572-3579.

ÖZGEÇMİŞ

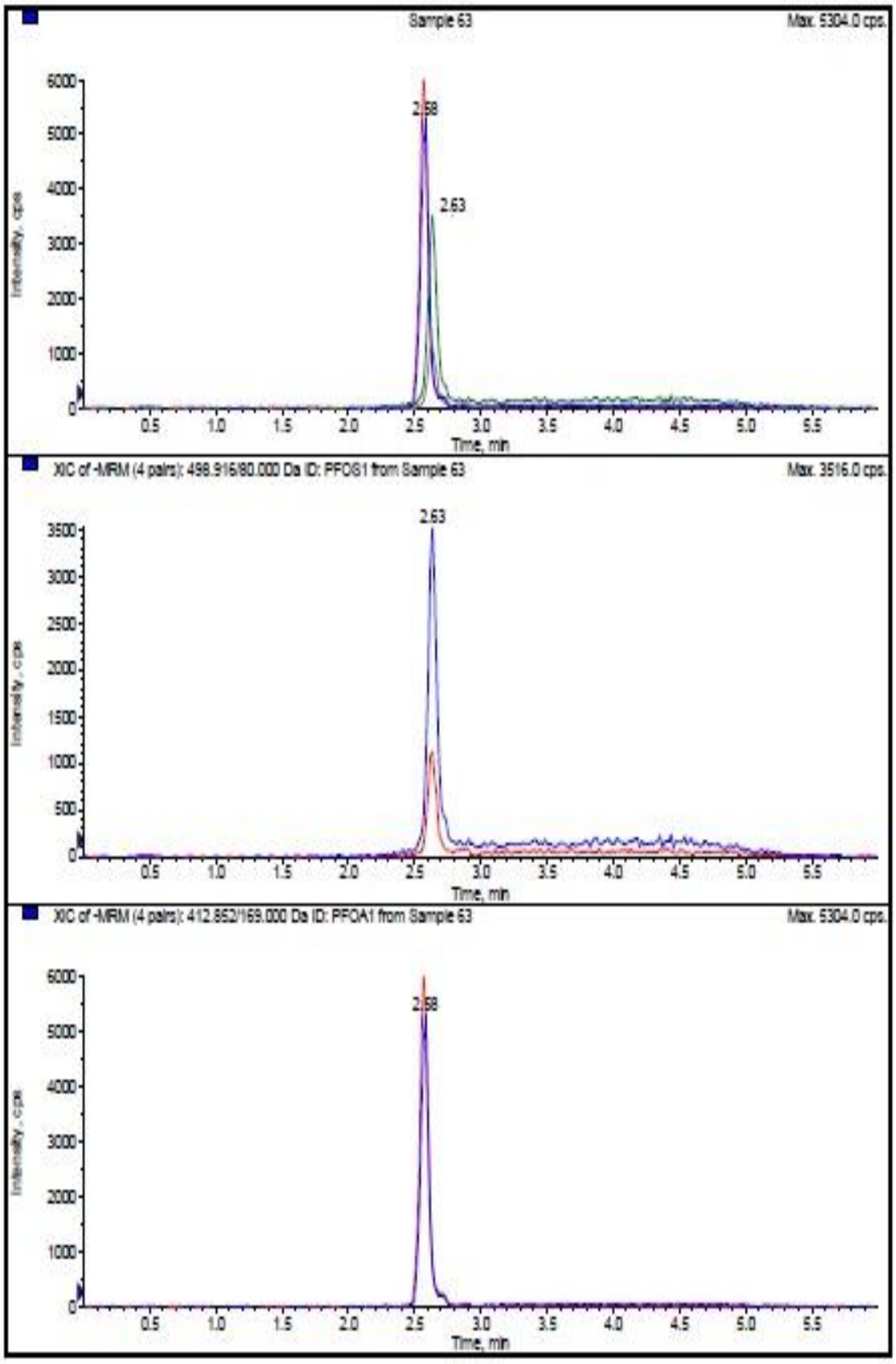
1984 yılında Hatay'ın Hassa ilçesinde doğdu. Abant İzzet Baysal Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünden 2010 yılında mezun oldu. 2012 yılında Mustafa Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Analitik Kimya Bölümü Yüksek Lisans Programını tamamladı. 2012 yılında Mustafa Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Analitik Kimya Bölümü Doktora Programına yerleşti. 2013 yılından itibaren Altınözü Tarım Bilimleri Meslek Yüksekokulu Teknik Programlar Bölümünde Öğretim Görevlisi olarak görev yapmakta. Evli ve bir çocuk babası.

EKLER

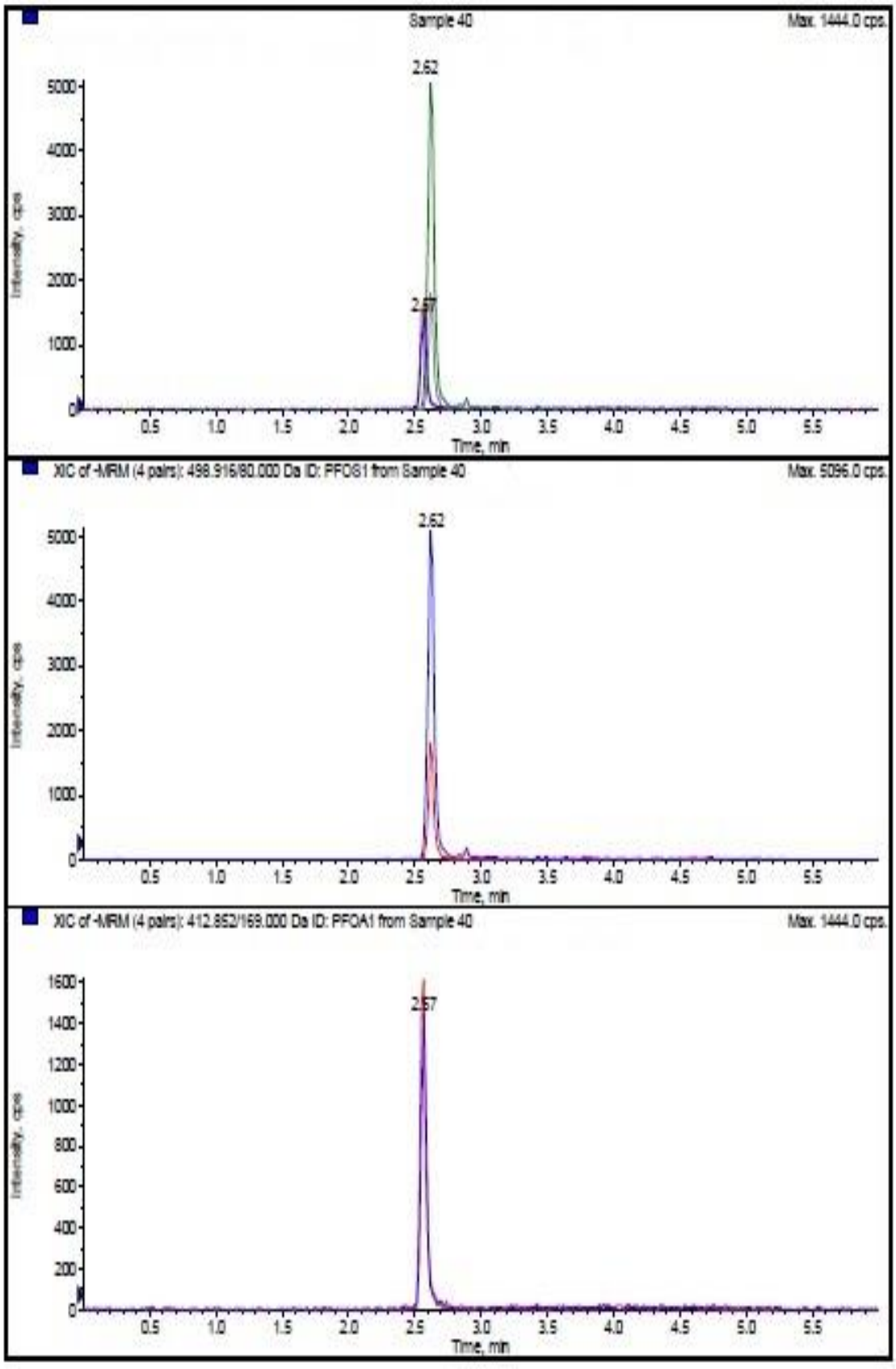
EK 1. Küçükbaş Et Örneğine Ait Kromatogramlar



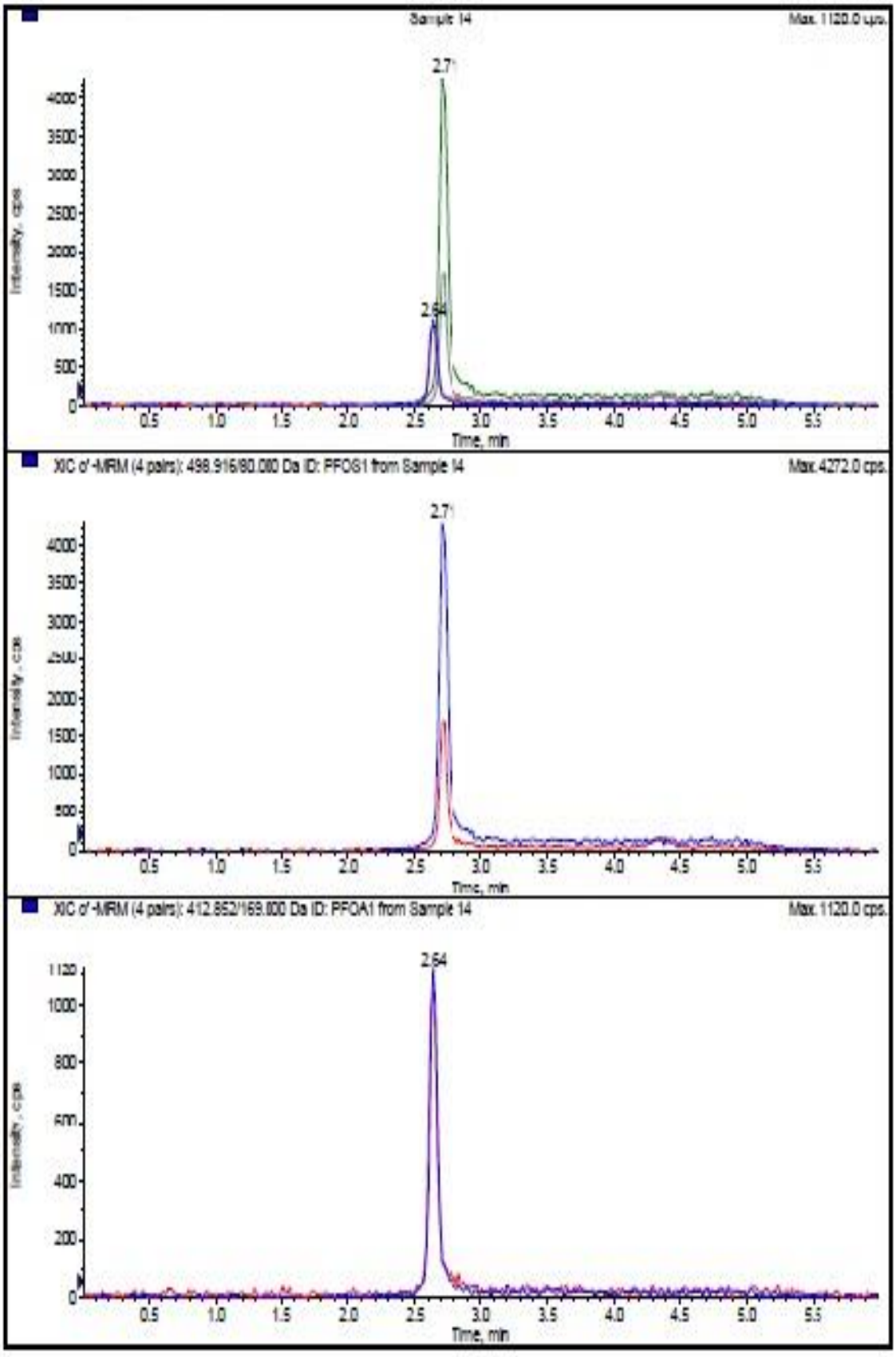
EK 2. Böbrek Örneğine Ait Kromatogramlar



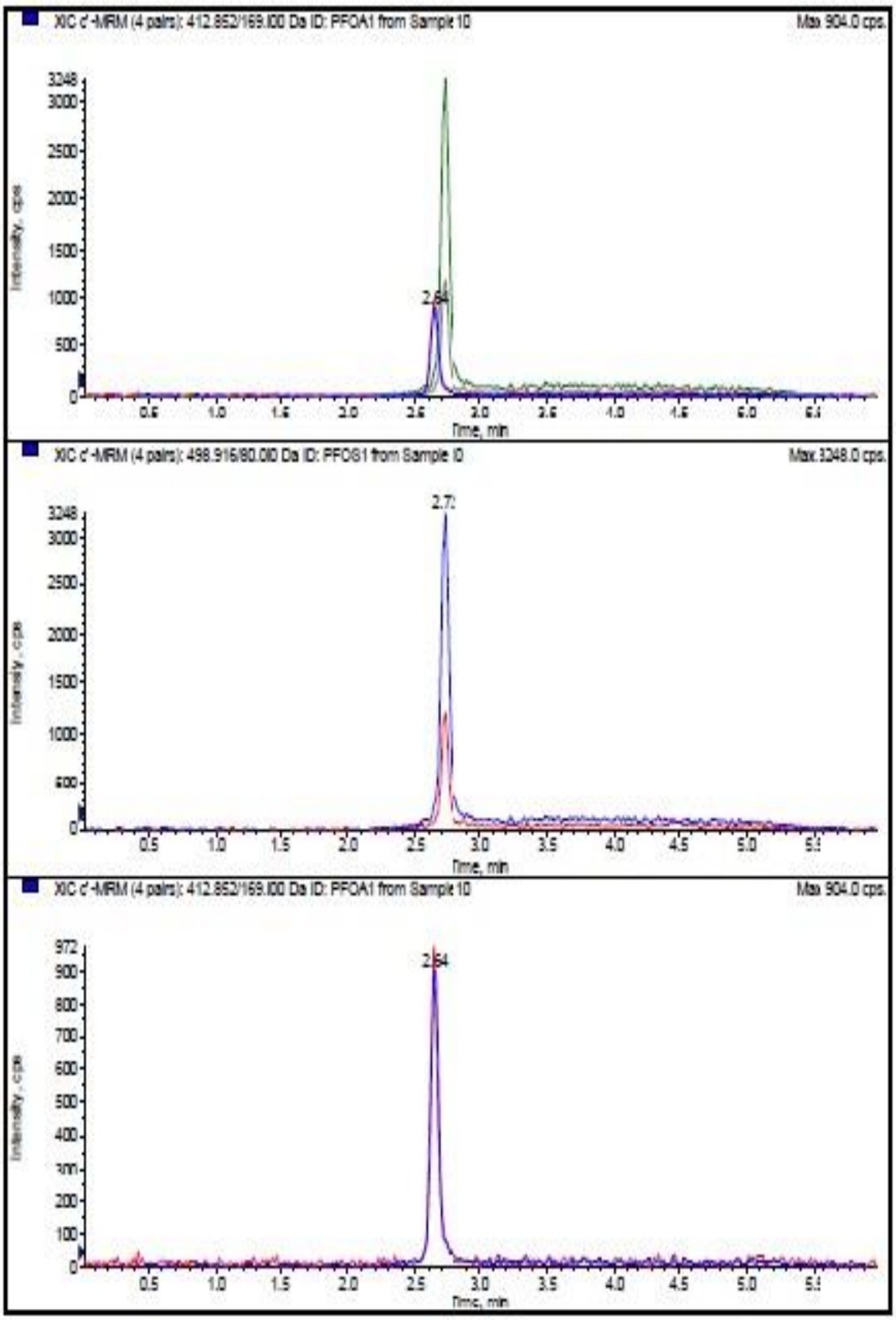
EK 3. Süt Örneğine Ait Kromatogramlar



EK 4. H23 Örneğine Ait Kromatogramlar



EK 5. H16 Örneğine Ait Kromatogramlar



EK 6. H27 Örneğine Ait Kromatogramlar

