



**Bu bir MMO
yayıdır**

MMO bu yayındaki ifadelerden, fikirlerden, toplantıda çıkan sonuçlardan, teknik bilgi ve basım hatalarından sorumlu değildir.

OFİS KLİMALARI TOZ ÖRNEKLERİNDE POLİBROMLU DİFENİL ETER (PBDE) SEVİYELERİNİN BELİRLENMESİ

DEMET ARSLANBAŞ
KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ

EBRU KOCAASLAN NARCI
KOCAELİ ÇEVRE VE ŞEHİRCİLİK İL MÜDÜRLÜĞÜ

OFİS KLİMALARI TOZ ÖRNEKLERİNDE POLİBROMLU DİFENİL ETER (PBDE) SEVİYELERİNİN BELİRLENMESİ

Determination of PBDE Levels in Dust Samples of Office Air Conditioners

Demet ARSLANBAŞ
Ebru KOCAASLAN NARCI

ÖZET

Bu çalışmada, Kocaeli ilinin farklı bölgelerinde belirlenen ofislerin klimalarından toz örnekleri alınarak KOK grubu kirleticilerinden PBDE izomerlerinin konsantrasyonları belirlenmiştir. Belirlenen ofislerin klimalarından uygun şartlarda alınan toz örnekleri laboratuvar ortamında temizlenerek analize uygun hale getirilmiştir. Ekstraksiyon için aseton:hegzan karışımı ilave edilip bütün gece oda sıcaklığında bekletildi. Ertesi gün numuneler ultrasonik banyoda 1 saat boyunca işleminden geçirildi. Örneklerin sıvı fazı alınarak üzerine hegzan ilave edilerek solvent değiştirme yapıldı ve sonrasında azot gazı altında özenleştirme işlemi için miktarları 1-2 ml'ye kadar düşürüldü. Temizleme işlemi ile hazır hale getirilen örnekler, konsantrasyonlarının belirlenmesi amacıyla GC-ECD (Agilent Technologies 5977A) cihazında analiz edilmiştir. Tüm numunelerde 14 adet PBDE izomeri (PBDE_17, PBDE_28, PBDE_47, PBDE_66, PBDE_71, PBDE_85, PBDE_99, PBDE_100, PBDE_138, PBDE_153, PBDE_154, PBDE_183, PBDE_190, PBDE_209) için sonuçlar elde edilmiştir. Toplam ΣPBDE konsantrasyonları 71,03ng g⁻¹ ile 9214,42 ng/g arasında değişmektedir.

Anahtar Kelimeler: İç ortam Ofis, Klima tozu, PBDE

ABSTRACT

In this study, concentrations of PBDE isomers from pollutants of the POPs group were determined by taking dust samples from the offices in different regions of Kocaeli province. The dust samples taken from the air conditioners of the offices under suitable conditions were cleaned in the laboratory and made suitable for analysis. For extraction, acetone: hexane mixture was added and allowed to stand overnight at room temperature. The next day the samples were processed in the ultrasonic bath for 1 hour. The liquid phase of the samples was removed, solvent was changed by adding hexane, and then the amounts were reduced to 1-2 ml for pre-enrichment under nitrogen gas. The samples prepared by the cleaning process were analyzed on GC-ECD (Agilent Technologies 5977A) to determine their concentration. For all samples, results were obtained for 14 PBDE isomers (PBDE_17, PBDE_28, PBDE_47, PBDE_66, PBDE_71, PBDE_85, PBDE_99, PBDE_100, PBDE_138, PBDE_153, PBDE_154, PBDE_183, PBDE_190, PBDE_209). Total ΣPBDE concentrations range from 71,03ng g⁻¹ ile 9214,42 ng / g.

Key Words: Indoor, Office, ;Air conditioners dust, PBDE.

1. GİRİŞ

İç ortam hava kirliliği son yirmi yılda tüm dünyada dikkat çeken bir konu haline gelmiş ve dünyanın farklı yerlerinde farklı organik kirleticiler için birçok iç ortam havası araştırmaları yapılmıştır. İç ortam havası; ısıtma ve soğutma sistemleri, sigara içimi, bina yapı malzemeleri ve mobilyalardan kaynaklanan biyolojik olmayan toz ve diğer kirleticiler nedeniyle bozulabilmektedir. Kapalı ortamdaki kirleticiler arasında mikrobiyolojik organizmalar (örneğin bakteri, mantar ve virüs), radyasyon (ör. Radon gazı), kimyasallar ve yanma ürünleri (örneğin pestisitler, metaller, alev geciktiriciler, polisiklikaromatik hidrokarbonlar (PAH) bulunur [1]. Dünyanın birçok bölgesinde yaşam tarzı değişikliğe uğramış ve aşırı sıcak hava koşullarından dolayı, klima her ev ve işyerinin ayrılmaz bir parçası olmuştur [2]. Merkezi havalandırma ve klima sistemleri, kamuya açık alanlarda hava değişimi ve sıcaklık kontrolü için yaygın olarak kullanılmaktadır. Hava değişimi sırasında iç ortam ve dış ortam arasında kirletici transferi meydana gelir [3]. Bu kirleticilerin toz gibi parçacıklara (asılı partiküller maddeye) kolayca bağlandığı görülmektedir. Dolayısıyla, iç ortamlarda bulunan yüzeyden çıkarılan kalıntılar (genellikle literatürde "ev tozu" veya "iç ortam tozu" olarak adlandırılır), içeride veya dışarıdaki parçacıklara absorbe edilen kimyasalların bir deposudur. [4].

Aslında klima filtresinde kalan toz, iç mekân tozunu ve iç hava kalitesini yansıtır; çünkü klima, havayı filtre içinden sirküle eder [1]. Daha önceki çalışmalar ile havalandırma frekans etkileri ve klima kullanımının iç ortam havasında bulunan kirleticilerin seviyeleri üzerinde etkisi olduğu kabul edilmiştir. Bu nedenle iç ortam kaynakları düşünüldüğünde, hem dış hem de iç ortam kaynaklarının dikkate alınması gerekir. [5].

Kapalı ortamda kirleticilerin oluşturduğu potansiyel sağlık riskleri büyük önem taşımaktadır. Çoğu iç ortam kirleticileri, başlangıçta havada asılı kalmış ve daha sonra toz olarak yerleşen partiküller maddeler tarafından absorbe edilir. Yerleşik iç ortam tozu, bu nedenle maruziyet ortamı ve konut kirliliğinin küresel bir göstergesi olarak düşünülür [6]. Yerleşmiş iç ortam tozunda pestisitler, duman kalıntıları, PCB'ler, alev geciktiriciler, plastikleştiriciler, ağır metaller ve asbest içeren çok sayıda kimyasal kirletici varlığının dış hava şartlarına kıyasla kapalı ortam havasında daha yüksek olduğu rapor edilmiştir. İç ortam tozundaki zehirli maddelere maruz kalma, sıkça elden ağıza doğru hareket etme veya ağıza toz ile doğrudan temas etmiş olabilecek nesnelere yerleştirmeleri nedeniyle çocuklar için özellikle endişe vericidir [7]. İç ortam kirleticileri uzun süreli maruziyetlerde kalp rahatsızlıkları, solunum yolu hastalıkları ve kanser gibi ciddi sağlık sorunlarına sebep olabilmektedir [3]. İç ortam maruziyeti ve sağlık etkileri Dünya Sağlık Örgütü (WHO) nün öncelikleri arasına girmiştir [8].

Kalıcı organik kirleticiler toksisite, biyolojik birikim, kalıcılık ve uzun menzilli atmosferik taşınım gibi özelliklere sahip organik kimyasal maddelerdir [9,10]. Kalıcı organik kirletici (KOK) türleri, genellikle sentetik kimyasallardır ve çevrede doğal olarak ortaya çıkmazlar. Yarı uçucu ve oldukça hidrofobik olması sebebiyle KOK'lar çeşitli deşarj noktalarından salınması ile farklı çevresel ortamlarda (örneğin, hava, su, toprak ve biyota) yayılma eğilimindedirler. KOK'lar kullanıldığı konumlardan veya toprak ve yüzey suyundan buharlaşma yoluyla atmosfere girerler ve atmosferik KOK'lar kuru ve ıslak birikme yoluyla toprak ve yüzey suyuna geri dönebilirler. Hava, taşınması ve yeniden dağılması açısından KOK'ların izlenmesi için mükemmel bir ortamdır. Kokların salınımları doğrudan emisyon, toprak ve su buharlaşmasından kaynaklanabilir [11]. KOK'ların geçmişte kullanımı ve salınımı genellikle endüstriyel uygulamalar ve endüstri artıklarıyla olurken, günümüzde bunların önemli kısmının evlerde kullanılan ürünlerden kaynaklandığı ortaya konulmuştur [12].

Kapalı ortam tozundaki kirleticilerin analizi, iç ortam kontaminasyon derecesinin güvenilir bir göstergesi olabilir. Bu çalışmada ofis klima tozlarında PBDE seviyeleri belirlenmesi amaçlanmıştır.

2. POLİ BROMLU DİFENİL ETERLER

Polibromodifenil eterler (PBDE), yangın güvenlik yönetmeliklerini karşılamak üzere çeşitli ticari ve endüstriyel ürünlerde kullanılan bromlu alev geciktiricilerdir [13]. Daha önce kullanılan alev geciktiricilerin, örneğin poliklorlubifeniller (PCB) ve polibromlubifeniller (PBB'ler) yasağı uyarınca XX. yüzyılın 70'lerinin ortalarında ortaya atılan bromlu alev geciktiriciler (BFR), petrol bazlı çeşitli tüketici ürünlerinde, tekstiller, köpük, elektronik ve elektrikli cihazlarda alevlenebilirlik özelliklerini azaltarak yangın riskini minimum seviyeye çekmek için kullanılan geniş bir organik bileşik sınıfıdır [14-18]. Brom, gaz fazındaki serbest radikallerle reaksiyona girerek etki eder ve böylece ateşleme ve yanma sürecini yavaşlatır [19,20]. BFRler düşük üretim maliyeti ve yüksek verimliliğinden dolayı, endüstriyel kullanım için caziptir. Yaklaşık 310.000 ton/yıl olan mevcut küresel üretim ile bromlu alev geciktiricilerin (BFR) kullanımı son 30 yılda artmış ve birçok can kurtarmıştır ve milyonlarca maddi hasarın önlenmesine yardımcı olduğu tahmin edilmektedir. Yine de, pek çok alev geciktirici kimyasalın sağlık ve çevresel etkilerini değerlendirmeden önce kullanılmış olması, insan maruziyetinin yüksek seviyede oluşmasına neden olmuştur [21]. Polibromodifenil eterler, en çok kullanılan alev geciktiriciler arasında yer alan sentetik brom esaslı alev tutuculardır. PBDElerin yaygın kullanımı, yüksek üretim hacimleri ve kalıcılığı çevresel ortam, biota ve insanlarda rastlanan yaygın kirleticiler haline getirmiştir. Çevresel ve biyolojik numunelerde PBDEler üzerinde detaylı olarak hazırlanmış çalışmalar Kuzey Amerika'da ve Avrupa'da raporlanmışken, Filipinler dahil olmak üzere Asya'daki gelişmekte olan ülkelerde çalışma sayısı, halen sınırlıdır [15,22]. Bromlu alev geciktiriciler (BFR), çok sayıda yanıcı polimerlerde kullanılırlar. Son yıllarda, elektrikli ve elektronik cihazların yanı sıra otomotiv ekipmanları, inşaat malzemeleri ve tekstil için polimer esaslı ürünlere olan talep artmıştır. [23]. Yüksek çevresel dayanıklılığı, uzun menzilli taşınma potansiyeli, biyolojik birikim eğilimi ve birçok izomerlerinin toksisitesi nedeniyle, Avrupa Birliği içinde penta ve okta BDE'lerin kullanımı ve üretimi Avrupa Komisyonu tarafından yasaklanmıştır [15,18,24].

Düşük bromlu izomerlerin belirli bir sıcaklıkta gaz fazında olması beklenir, parçacık fazında daha yüksek bromlu PBDE'lerin daha büyük bir orana sahip olduğu BDE-28'in çoğunlukla gaz fazında (% 96-98) bulunmasına karşın, BDE-209 sadece partikül fazında bulunmuştur. Fizikokimyasal özelliklerinden dolayı, BDE-47'nin % 20'si, Penta- Hepta BDE'nin% 60,90'ı ve BDE-209'un neredeyse% 100'ünün, oda sıcaklığında havadaki parçacık fazına bölünmesi öngörülmüştür [21].

Bir tür katkı maddesi olan bromlu alev geciktirici olan polibromodifenil eterler (PBDEs), yanmayı geciktirmek için çok çeşitli polimer reçineleri ve plastikler içerisine eklenir. Reçinelerin ve plastiklerin taşınması ve imalatı ile reçinelerden ve plastiklerden yapılan ürünlerin ömrü süresince çevreye salınabilirler. PBDEler yaygın olarak, mobilya, tekstil maddeleri, yatak, halı pedleri, tel ve kablo izolasyonunda (stiren kopolimerleri),televizyon, sentetik yapı malzemeleri, otomobiller, elektronik cihazlarda ve bilgisayarlarda (darbeye dayanıklı polistiren)ve plastik gibi tüketici ürünleri, yangın direncinin kazandırılması için katkı maddesi olarak kullanılan kimyasal grubu ve bina yalıtım köpükleri gibi inşaat malzemelerinde bulunmaktadır [25-30]. Bu ürünler, evlerde, kreş ve okullardaki kamu binalarında, ofis binalarında olduğu gibi otomobillerde, metrolarda, trenlerde, uçaklarda ve diğer ulaşım araçlarında bulunur [31,32]. Geniş uygulama yelpazesine rağmen, piyasada bulunan karışımlarda tüm PBDE'ler kullanılmaz. PentaBDE karışımı çoğunlukla mobilya üzerine uygulanırken kalan diğer iki yüksek bromlu karışım (okta ve dekaBDE), sert plastiklerde, televizyon setleri ve bilgisayarlar gibi elektrikli ev ekipmanlarında kullanılır [18]. PBDE türleri ve kullanım alanları tablo 1 de verilmiştir.

Tablo 1. Farklı malzemelerdeki PBDE karışımlarının içeriği

Malzeme	PBDE Karışımları	Uygulamalar
Epoksi reçineler	DecaBDE	Yapışkan laminatlar, gemi inşa endüstrisi için yapı elemanları, elektronik bileşenler, vb.
Polimer reçineler	PentaBDE, decaBDE	Panolar, elektrikli ve elektronik teçhizatlar vs.
Fenolik plastikler	PentaBDE, decaBDE	Laminat parke, otomotiv iç bölümleri, elektrikli ve elektronik cihazlar, vb.
Poliüretan köpük	Penta BDE	Döşeme, ses ve ısı yalıtımı, otomotiv koltuk, mobilya kaplamaları, vb.
Polipropilen	DecaBDE	Kaplamalar, otomotiv iç parçaları, elektrikli ve elektronik cihazlar, vb.
Polistiren	OktaBDE, decaBDE	Ambalaj endüstrisi, duman dedektörleri, elektrikli cihazlar vs.
Polyamid elyaflar	OktaBDE, decaBDE	Elektronik cihazlar, otomobil endüstrisi için yapı elemanları vs.
Kauçuk	Penta BDE, decaBDE	Elektrik kabloları için izolasyon vs.
Boya ve cilalar	Penta BDE, decaBDE	Gemi inşa endüstrisi, gemilerin gövdelerini boyamak için koruyucu boyalar vs.
Tekstil	Penta BDE, decaBDE	Kaplamalar, mobilya, çadır, askeri

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1.Örnekleme yapılacak ofislerin belirlenmesi

Ofis örnekleme için çalışma alanı Kocaeli ili belirlenmiştir. Kocaeli nüfus yoğunluğu yüksek şehirlerinden biri olmakla beraber Türkiye'nin küçük yüzölçümüne sahip illeri arasındadır. Yaklaşık 2 milyon nüfusa sahiptir. Ülkenin en büyük sanayi merkezlerinden biridir ve Asya-Avrupa bağlantısını sağlayan demiryolu ve karayolu hatlarını taşımaktadır

Bu projede ofis örnekleme için gerçekleştirilebilmesi için Kocaeli ilinin kent merkezinde, yoğun endüstrileşmiş bölgeleri dikkate alınarak yapılan bu çalışmada Kocaeli'nin farklı bölgelerinde bulunan 13 adet ofis belirlenmiş ve bu ofislerde bulunan klimaların filtreleri çıkarılarak toz örnekleri alınmıştır.

3.2. Klima Toz Örneklerin Toplanması

Belirlenen ofislerdeki klimaların filtreleri çıkartılarak alüminyum folyo üzerine bir fırça yardımıyla silkelenmiş ve uygun saklama şartlarında laboratuvar ortamına getirilmiştir. Örnekleme sonrası ekstraksiyon için Çetin ve Odabaşı tarafından önerilen yöntem temel alınarak sistem geliştirilmiştir [32]. Şahit olarak sodyum sülfat tuzu kullanılmıştır. Daha önce 4 saat süreyle 450 °C'de aktive edilmiş KOK kirleticisi barındırmayan sodyum sülfat tuzu daha önce kullanılmamış birkaç klima filtresine dökülerek filtreler diğer numune örneklerinde yapıldığı gibi alüminyum folyoya sarılmıştır. Şahidin kullanılmasındaki amaç örneklerin işlenmesi ve hazırlanması sırasında herhangi bir kirlenmenin olup olmadığının anlaşılmasıdır. Kocaeli Üniversitesi Çevre Mühendisliği bölümünde bulunan laboratuvara götürülen örnekler işleneceği ana kadar daha önce isooktan ile temizleyip 300 °C'de fırında bekletmiş temiz amber şişede -20 °C'de derin dondurucuda bekletilmiştir. Şahitlerinin (klima filtrelerinden silkelenen sodyum sülfat tuzu) eleme, ekstraksiyon ve analiz işlemi örneklerle birlikte aynı yöntem kullanılarak yapılmıştır.

3.3. Kullanılan Kimyasallar ve Materyaller

Örneklerin ekstraksiyonu, ön zenginleştirilmesi sırasında kullanılan %99,9 saflıkta Diklorometan (LiChrosolve), %99,8 saflıkta Aseton (SupraSolve), %98 saflıkta n-Hekzan (SupraSolve), %90 saflıkta Petrol eteri (SupraSolve); Sodyum sülfat, Silika jel 60 (0,063-0,200 mm) ve nötral alümina 90 (0,063-0,200 mm) Merc firmasında temin edilmiştir. Granül halindeki sodyum sülfat %99 saflıkta ve susuzdur. Azot gazı %99 yüksek saflıktadır. Sertifikalı PBDE surragate standart maddeleri ve standart karışımları AccuStandarts (USA) ve Absolute standarts (USA)'tan temin edildi. Kullanılan standartlar, bileşikler ve ürün kodları Tablo 2'de sıralandı. Kalibrasyon standartları, yüksek derişimdeki standarttan hekzan ile seyreltilip hazırlanarak derin dondurucuda saklandı.

Tablo 2. Kullanılan surragate ve standart solüsyonlar

Kimyasal	Bileşikler	Stok Solüsyon	Ürün Kodu
PBDE (sur)	BDE 209	50 µg/ mL	AccuStandard Decabromodiphenyl ether 50 µg/ mL in isooctane: toluene 9:1 1 ml
PBDE (sur)	BDE 47	50 µg/ mL	AccuStandard 2,2',4,4' – Tetrabromodiphenyl Ether 50 µg/ mL in Isooctane 1 ml
PBDE (mix)	BDE 17, BDE 28, BDE 47, BDE 66, BDE 85, BDE 99, BDE 100, BDE 153, BDE 154, BDE 183, BDE 190, BDE 207, BDE 209	1 mL	AccuStandard PBDE congeners for precision and Recovery Varied conc in isooctane 1 mL
PBDE (int. std.)	BDE 153, BDE 154 ve BDE 183	100 ng/mL	AccuStandard ISO/DIS 22032 Internal Standard for BDE 153, BDE 154 ve BDE 183 100 ng/mL in Isooctane 10 ml

3.4. Temizleme (Clean-up)

Temizleme kolonu için silika jel, alumina ve susuz sodyum sülfat kullanılmıştır. Bu kimyasalların kolon için hazırlanması aşağıdaki gibidir:

Silika jel, 130 °C'de etüvde bütün gece (16 saat) bekletilir. Desikatörde soğutulduktan sonra balon jojoye alınır. Daha sonra deiyonize su ile ıslatılıp iyice çalkalanarak % 5 oranında deaktive edilir. Her 3 gr silica gel için 140 µL deiyonize su koyulur. İyice çalkalanır. Oda sıcaklığında karanlıkta 1 saat bekletilir ve daha sonra 12 saat içinde kolonda kullanılır.

Alumina ve sodyum sulfat 450 C'lik fırında 6-7 saat yakılarak aktive edilir: Her 2 gr alumina için 125µL deiyonize su koyulur ve %6 oranında deaktive edilmiş olur. Cam yünü ise hekzan ile yıkanıp süzöldükten sonra etüvde kurutulur.

Temizleme kolonunda (L: 20 cm, D:1 cm) sırasıyla 1 gr cam yünü, 3 gr silica gel, 2 gr alumina ve en üstte sodyum sülfat ile hazırlanır. Kolonlar GC derece saflığında 20 ml Diklorometan ve arkasından 20 ml Petrol Eteri ile ön yıkama yapılarak solvent akış hızı 0,1 ml/sn olarak ayarlanır. Daha sonra önzenginleştirilme yapılmış örnek (2 ml) gas-tight şırınga ile kolona verilir. Örnek kolona verildikten sonra kolondan 50 ml petrol Eteri PBDE örneğinin ayrılması sağlanır. Kolondan geçirilmiş olan PBDE örnekleri önce rotary ile hacmi 5 ml düşürülür daha sonra azot gazı altında miktarları azaltılıp hekzan solventi ilav edilir. Örnekler 250 ul'ye kadar uçurulur, 250 ul kalan örnek vialerde GC analizi için buzdolabında bekletilir

3.5. Analiz

Temizleme işlemi ile hazır hale getirilen örnekler, konsantrasyonlarının belirlenmesi amacıyla GC-ECD (Agilent Technologies 5977A) cihazında analiz edilmiştir. Cihazın PBDE izomerleri için kalibrasyonu 14 hedef PBDE mix karışımı (AccuStandard) (BDE 17 (2,2,4'-tribromodiphenyl ether), BDE 28 (2,4,4'-tri bromodiphenyl ether), BDE 47 (2,2',4,4'-tetra bromodiphenyl ether), BDE 66 (2,3',4,4'-tetra bromodiphenyl ether), BDE 71 (2,3',4',6'-tetra bromodiphenyl ether), BDE 85 (2,2',3,4',4'-penta bromodiphenyl ether), BDE 99 (3,3',4,4',5'-penta bromodiphenyl ether), BDE 100 (3,3',4,4',6'-penta

bromodiphenyl ether), BDE 138 (2,2',3,4,4',5'-hekza bromodiphenyl ether), BDE 153 (2,2',4,4',5,5'-hekza bromodiphenyl ether), BDE 154 (2,2',4,4',5,6'-hekza bromodiphenyl ether), BDE 54 183 (2,2',3,4,4',5,6'-hepta bromodiphenyl ether), BDE 190(2,3,3',4,4',5,6'-hepta bromodiphenyl ether) ve BDE 209(2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-hepta bromodiphenyl ether) ve 3 geri kazanım (recovery) ve surrogate standartları için 8 farklı derişimde hazırlanmış kalibrasyon çözelti karışımları ile yapıldı. Cihaza okutulan örnekteki kirleticilerin kütleleri liner regreasyonla belirlenen eğriler yardımıyla belirlendi. PBDE hedef kirleticileri: PBDE için kalibrasyon çözelti derişimleri 0,1, 0,5, 5, 10, 25, 50, 100, 250 ng ml⁻¹ (ppb) olarak hazırlandı. PBDE izomer derişimlerinin bulunabilmesi için fırın sıcaklığı 100 °C'de 1 dakika bekletilmiş, 8 °C/dakkikalık artışla 320 °C'ye çıkıp 6 dakika bekletildi. Enjektör, iyon kaynağı, dört kutuplu ve arayüz sıcaklıkları, sırasıyla 280°C, 230°C, 150°C ve 320 °C'dir.

Ektraksiyon ve temizleme işlemleri sonucunda PCB izomerlerinin geri kazanım oranları %80-%120 aralığında hesaplanmıştır. MLD değerinin belirlenebilmesi için şahit kütlesi 3 ile çarpılarak hesaplamalar yapılmıştır.

Metod tespit limiti (MDL, ng), ortalama şahit kütlelerine ek olarak 3 standart sapma olarak tanımlanmıştır (MDL = ortalama şahit değeri + 3STD) (Çetin ve diğ., 2016). Metod şahidi için toz örneği susuz sodyum sülfat ile değiştirilip gerçek örneklerle uygulanan analitik prosedürlerin aynı uygulanı. Şahitte tespit edilen PBDE izomer kütleleri gerçek örneklerde tespit edilen ortalama kütlelerin %4'ünü geçmemiştir. Önceden temizlenmiş filtrelelere susuz sodyum sülfat dökülüp toplanmasıyla oluşan arazi şahitleri (n=3) gerçek örneklerle aynı işlemlerden geçirildi. Surrogate standartların ortalama geri kazanım oranları, 63,2 ± 11 % (PBDE-47) ve 61,7 ±6 % BDE-203 olarak hesaplandı.

SONUÇ

Seçilen 13 adet ofis klimalarından toplanan tozlar analiz edildi. Analiz sonuçları Tablo 3'de verilmektedir. Ofis klimalarında her bir PBDE izomerinin 13 ofis ortalamaları ele alındığında ortalama derişimleri 29,27 ng g⁻¹ ile 1923,73 ng g⁻¹ arasında değişirken tüm ofislerdeki PBDE lerin ortalama değerinin 180,69 ng g⁻¹ olduğu ölçüldü.

Tablo 3. Ofisteki PBDE kirleticilerine ait konsantrasyonlar (ng/g)

	Ortalama	Medyan	Min	Max
BDE 17	40,32	13,96	0,00	259,51
BDE 28	35,39	16,75	0,00	248,07
BDE 47	39,12	26,18	0,00	266,36
BDE 66	47,68	28,66	0,00	234,95
BDE 71	65,49	40,90	0,00	271,96
BDE 85	29,27	13,54	0,00	202,88
BDE 99	50,99	10,24	0,00	262,65
BDE 100	38,85	23,36	0,00	181,91
BDE 138	37,78	13,70	0,00	248,64
BDE 153	40,83	20,54	0,00	209,83
BDE 154	42,39	29,06	0,00	141,98
BDE 183	41,12	41,36	3,28	84,59
BDE 190	96,77	25,61	0,00	786,68
BDE 209	1923,73	1035,04	0,00	8860,30

Ofis klima filtresindeki toz numunelerinde, %76 oranı ile BDE 209 en yüksek konsantrasyona sahiptir. Diğer baskın izomerler %4 ile BDE 190 ve %3 ile BDE 71 idi.

Dünyanın çeşitli bölgelerinde yapılan PBDE literatür çalışmaları ile Kocaeli'de elde edilen ölçümler karşılaştırılmıştır. Ancak literatürde klima filtre tozu çalışmaları son derece sınırlıdır. Bu nedenle ofis iç ortam tozu çalışmaları da karşılaştırmalarda kullanılmıştır. Karşılaştırma sonuçları Tablo 4'de verilmiştir.

Kocaeli'ndeki ofislerde PBDE ortalama konsantrasyonu 180,69 ng g⁻¹ olarak belirlendi ve dünyada yapılan çalışmalar ile karşılaştırıldığında, Durban/Güney Afrika [35] (190,38 ng g⁻¹)'dan düşük olduğu ve karşılaştırılan diğer çalışmalardan yüksek olduğu görülmüştür. PBDE 209 tüm çalışmalarda ele alınana bir izomerdir ve bu çalışmada Selanik'te yapılan klima tozu çalışması [34] en yakın değer olarak tespit edilmiştir. Filipinlerde bir üniversitede yapılan bir çalışmada Kocaeli ofis örnekleme sonuçlarından daha yüksek bir sonuç elde edilmiştir.

Ofisler kullanım amaçları, metrekareleri, kullanılan yapı malzemeleri, klima filtre değişim sıklığı ve sigara kullanımı açısından çeşitlilik göstermektedir. Bu özellikleri ele alınarak yapılacak detaylı bir inceleme literatürdeki sonuçlarla karşılaştırılmasını daha kolay bir hale getirecektir.

Tablo 4. PBDE Literatür karşılaştırması (ortalama konsantrasyon değerleri, ng g⁻¹)

Lokasyon / Ülke	Türkiye / Kocaeli Ofis	Şenzen/ Çin-Ofis A/C	Selanik/Yunanistan-Ofis A/C	Durban/Güney Afrika-Ofis	Birmingham/İngiltere-Ofis	Mısır-Ofis	Güney Afrika-Ofis	Hangzhou/Çin-Ofis	Nigeria-Ofis	Hangzhou/Çin-Ofis A/C	Filipinler-üniversite A/C
n	13	56	20	10	18	9	16	11	11	9	8
PBDE 17	40,32		0,15								
PBDE 28	35,38	1,23	0,6	17,3	1,8			0,41		0,82	
PBDE 47	39,11	1,82	18	135	67	2,3	35,3	9,9	51,6	27	
PBDE 66	47,68		0,82								
PBDE 71	65,48		1,5								
PBDE 85	29,26	2,31	0,2								
PBDE 99	50,98	1,19	20	461	120	7,1	64	7,6	60,6	12	
PBDE 100	38,84	3,72	3,7	25,2	16	0,6		0,33	56,1	1,9	
PBDE 138	37,77	0,32	0,57								
PBDE 153	40,82	0,3	9,7	83,5	16		7-0,8	0,92	74,3	3,9	
PBDE 154	42,39	1,46	5	52,8	10			0,62	64,7	3,7	
PBDE 183	41,12	0,74	6,2	70,2	11	2,3		2,6	72	18	
PBDE 190	96,77										
PBDE 209	1923,73	618	1106	678	30	366	52,6	496	180	248	2172
Reference	Bu çalışma	[33]	[34]	[35]	[36]	[37]	[13]	[38]	[39]	[38]	[40]

Yaşam alanlarında kullanılan ürünlerde bromlu ateşe dayanıklı maddelerin artan kullanımı ve modern toplumda iç ortamlardaki mobilya yaygınlığı nedeniyle, insanın PBDE'lere teneffüs yoluyla maruz kalması insan sağlığı riskini arttıran etmenler haline gelmiştir. PBDE'lerin gıda zincirleri yoluyla biyolojik olarak birikimi de bilinmektedir ve evcil hayvanlar, yaban hayatı, insan kanı, insan dokuları ve anne sütü içerisinde varlığı bildirilmiştir.

İç ortam tozu o ortamda yaşayan insanların maruz kaldıkları kirliliğin bir ifadesi olarak oldukça önem taşımaktadır. Kalıcı organik Kirlenici grubuna ait bileşiklerin ele alınması ve bunlara yönelik kaynak profillerinin oluşturulması literatüre önemli bir katkı sağlayacaktır. Bu çalışmanın devamında KOK grubuna dâhil olan PCB ve PAH kirlenicileri de ele alınarak daha geniş ölçekte bir değerlendirme yapılabilecektir.

KAYNAKLAR

- [1] KANG Y., CHEUNG K. C., WONG M. H., “Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in different indoor dusts and their potential cytotoxicity based on two human cell lines”, *Environment International*, 36, 542-547, 2010
- [2] ALI N., İSMAİL I. M. I., KHODER M., SHAMY M., ALGHAMDİİ M., COSTA M., ALI L. N., WANG W., EQANI S. A. M. A. S., “Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in indoor dust samples from Cities of Jeddah and Kuwait: Levels, sources and non-dietary human exposure”, *Science of the Total Environment*, 573, 1607–1614, 2016.
- [3] LV J., ZHU L., “Effect of central ventilation and air conditioner system on the concentration and health risk from airborne polycyclic aromatic hydrocarbons”, *Journal of Environmental Sciences*, 25(3), 531–536, 2013.
- [4] CETTIER J., BAYLE M. L., BERANGER R., BILLOIR E., NUCKOLS J. R., COMBOURIEU B., FERVERS B., “Efficiency of wipe sampling on hard surfaces for pesticides and PCB residues in dust”, *Science of the Total Environment*, 505, 11-21, 2015.
- [5] ROHRA H., TANEJA A., “Indoor air quality scenario in India: An outline of household fuel combustion”, *Atmospheric Environment*, 129, 243-255, 2016.
- [6] WANG B. L., PANG S. T., SUN J. P., ZHANG X. L., LI X. L., SUN Y. G., LU X. M., ZHANG Q., “Levels of polychlorinated biphenyls in settled house dust from urban dwellings in China and their neuro-developmental effects on preschool-aged children”, *Science of the Total Environment*, 505, 402-408, 2015.
- [7] WANG W., WU F., ZHENG J., WONG M. H., “Risk assessments of PAHs and Hg exposure via settled house dust and street dust, linking with their correlations in human hair”, *Journal of Hazardous Materials*, 263, 627–637, 2013.
- [8] OLIVEIRA M., SLEZAKOVA K., MATOS C. D., PEREIRA M. C., MORAIS S., “Assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in indoor and outdoor air of preschool environments (3-5 years old children)”, *Environmental Pollution*, 208, 382-394, 2016.
- [9] LIU L. Y., MA W. L., JIA H. L., ZHANG Z. F., SONG W. W., LI Y. F., “Research on persistent organic pollutants in China on a national scale: 10 years after the enforcement of the Stockholm Convention”, *Environmental Pollution*, 217, 7081, 2016.
- [10] CİNDORUK S. S., BİRGÜL A., ESEN F., TAŞDEMİR Y., “Bursa’da Yarıklırsal Bir Bölge’de Poliklorlu Bifeniller, Organoklorlu Pestisitler ve Polisiklik Aromatik Hidrokarbonların Toplam Çökme Akılarının Belirlenmesi”, *Hava Kirliliği Araştırmaları Dergisi*, 1, 10-18, 2012.
- [11] ZHANG K., WEI Y. L., ZENG E. Y., “A review of environmental and human exposure to persistent organic pollutants in the Pearl River Delta, South China”, *Science of the Total Environment*, 463–464, 1093–1110, 2013.
- [12] FİLAZİ A., YURDAKÖK DİKMEN B., KUZUKIRAN Ö., “Çevresel Kirleticilerden Kaynaklanan Zehirlenme Olguları”, *Türkiye Klinikleri J Vet Sci Pharmacol Toxicol Special Topics*, 1(3), 45-52, 2015.
- [13] KENEFI K. K., OKONKWO J. O., BOTHA B. M., “Concentrations of polybromobiphenyls and polybromodiphenyl ethers in home dust: Relevance to socio-economic status and human exposure rate”, *Science of the Total Environment*, 470-471, 1250-1256, 2014.
- [14] CRISTALE J., HURTADO A., GOMEZ CANELA C., LACORTE S., “Occurrence and sources of brominated and organophosphorus flame retardants in dust from different indoor environments in Barcelona, Spain”, *Environmental Research*, 149, 66-76, 2016.
- [15] ENGLISH K., TOMS L. M. L., GALLEN C., MUELLER J. F., “BDE-209 in the Australian Environment: Desktop review”, *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 320, 194-203.
- [16] WHITEHEAD T. P., BROWN F. R., METAYER C., PARK J. S., DOES M., PETREAS M. X., BUFFLER P. A., RAPPAPORT S. M., “Polybrominated diphenyl ethers in residential dust: Sources of variability”, *Environment International*, 57-58, 11-24, 2013.
- [17] SUZUKI G., NOSE K., TAKIGAMI H., TAKAHASHI S., SAKAI S.-I., “PBDEs and PBDD/Fs in house and office dust from Japan”, *Organohalogen Compounds*, 68, 1843-1846, 2006.
- [18] KROL S., ZABIEGALA B., NAMIESNIK J., “PBDEs in environmental samples: Sampling and analysis”, *Talanta*, 93, 1-17, 2012.
- [19] FREDERIKSEN M., VORKAMP K., THOMSEN M., KNUDSEN L. E., “Human internal and external exposure to PBDEs—A review of level and sources”, *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 212, 109–134, 2009.

- [20] DOMINGO J. L., "Polybrominated diphenyl ethers in food and human dietary exposure: A review of the recent scientific literature", *Food and Chemical Toxicology*, 50, 238–249, 2012.
- [21] BESİS A., SAMARA C., "Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in the indoor and outdoor environments: A review on occurrence and human exposure", *Environmental Pollution*, 169, 217-229, 2012.
- [22] MACKINTOSH S. A., WALLACE J. S., GROSS M. S., NAVARRO D. D., FUENTETAJA A. P., ALAEE M., MONTECASTRO D., AGA D. S., "Review on the occurrence and profiles of polybrominated diphenylethers in the Philippines", *Environment International*, 85, 314-326, 2015.
- [23] GUARDIA M. J., HALE R. C., HARVEY E., "Detailed Polybrominated Diphenyl Ether (PBDE) Congener Composition of the Widely Used Penta-, Octa-, and Deca-PBDE Technical Flame-retardant Mixtures", *Environmental Science & Technology*, 40 (20), 6247-6254, 2006.
- [24] BESİS A., BOTSAROPOULOU E., VOUTSA D., SAMARA C., "Particle-size distribution of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in the urban agglomeration of Thessaloniki, northern Greece", *Atmospheric Environment*, 104, 176-185, 2015.
- [25] HASSAN Y., SHOEIB T., "Levels of polybrominated diphenyl ethers and novel flame retardants in microenvironment dust from Egypt: An assessment of human exposure", *Science of the Total Environment*, 505, 47–55, 2015.
- [26] YU Y., YANG D., WANG X., HUANG N., ZHANG X., ZHANG D., FU J., "Factors influencing on the bioaccessibility of polybrominated diphenylethers in size-specific dust from air conditioner filters", *Chemosphere*, 93, 2603-2611, 2013.
- [27] BOGDAL C., WANG Z., BUSER A. M., SCHERINGER M., GERECKE A. C., SCHMID P., MÜLLER C. E., MACLEOD M., HUNGERBÜHLER K., "Emissions of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in Zurich, Switzerland, determined by a combination of measurements and modeling", *Chemosphere*, 116, 15-23, 2014.
- [28] TAN J., CHENG S., LOGANATH A., CHONG Y., OBBARD J. P., "Polybrominated diphenyl ethers in house dust in Singapore", *Chemosphere*, 66, 985-992, 2007.
- [29] HARRAD S., "A meta-analysis of recent data on UK environmental levels of POP-BFRs in an international context: Temporal trends and an environmental budget", *Emerging Contaminants*, 1, 39-53, 2015.
- [30] CHEN L., MAI B., XU Z., PENG X., HAN J., RAN Y., SHENG G., FU J., "In- and outdoor sources of polybrominated diphenyl ethers and their human inhalation exposure in Guangzhou, China", *Atmospheric Environment*, 42, 78-86, 2008.
- [31] THURESSON K., BJÖRKLUND J. A., WIT C. A., "Tri-decabrominated diphenyl ethers and hexabromocyclododecane in indoor air and dust from Stockholm microenvironments 1: Levels and profiles", *Science of the Total Environment* 414, 713-721, 2012.
- [32] ÇETİN B., ODABASI M., "Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs) in Indoor and Outdoor Window Organic Films in Izmir", Turkey, *Journal of Hazardous Materials*, 185, 784–791, 2011.
- [33] NI H. G., CAO S.P., CHANG W.J., ZENG H., "Incidence of polybrominated diphenyl ethers in central air conditioner filter dust from a new office building", *Environmental Pollution*, 159, 1957-1962, 2011.
- [34] BESİS A., KATSOYIANNIS A., BOTSAROPOULOU, E., SAMARA C., "Concentrations of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in central air-conditioner filter dust and relevance of non-dietary exposure in occupational indoor environments in Greece", *Environmental Pollution*, 188, 64-70, 2014.
- [35] ABAFE O.A., MARTINCİGH B.S., "Polybrominated diphenyl ethers and polychlorinated biphenyls in indoor dust in Durban, South Africa", *Indoor Air*, DOI: 10.1111/ina.12168.
- [36] HARRAD S., IBARRA C., ABDALLAH M.A., BOON R., NEELS H., COVACI A., "Concentrations of brominated flame retardants in dust from United Kingdom cars, homes, and offices: Causes of variability and implications for human exposure", *Environment International*, 2008, 34, 1170-1175.
- [37] HASSAN Y., SHOEIB T., "Levels of polybrominated diphenyl ethers and novel flame retardants in microenvironment dust from Egypt: An assessment of human exposure", *Science of the Total Environment*, 505, 47–55, 2015.
- [38] SUN J., WANG Q., ZHUANG S., ZHANG A., "Occurrence of polybrominated diphenyl ethers in indoor air and dust in Hangzhou, China: Level, role of electric appliances, and human exposure", *Environmental Pollution*, 218, 942-949, 2016.



- [39] OLUKUNLE O.I., OKONKWO O.J., SHA'ATO R., WASE A.G., "Levels of polybrominated diphenyl ethers in indoor dust and human exposure estimates from Makurdi, Nigeria", *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 120, 394-399, 2015.
- [40] FULONG C.R.P., ESPINO M.P.B., "Decabromodiphenyl ether in indoor dust from different microenvironments in a university in the Philippines", *Chemosphere*, 90, 42-48, 2013.

ÖZGEÇMİŞ

Demet ARSLANBAŞ

1974 yılında Kocaeli'nde doğdu. 1998 yılında Kocaeli Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümünü bitirdi. Aynı Üniversiteden 2001 yılında Yüksek Mühendis ve 2008 yılında Doktor unvanını aldı. 1998-2011 yılları arasında Araştırma Görevlisi olarak görev yaptıktan sonra. 2011 yılından beri KOU Mühendislik Fakültesi Çevre Bilimleri Anabilim Dalı'nda Yrd. Doç. Dr. Olarak görev yapmaktadır. Hava kirliliği, iç ortam hava kirliliği, sağlık riski konularında çalışmaktadır.

Ebru KOCAASLAN NARCI

1990 yılında Bitlis/Ahlat'ta doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Bitlis'in Tatvan ilçesinde tamamladı. 2007 yılında girdiği Sakarya Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü'nden 2012 yılında Çevre Mühendisi olarak mezun oldu. 2012 yılından beri Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans öğrenimini görmektedir. Aralık 2012 itibarıyla Çevre ve Şehircilik Kocaeli İl Md.'liğünde Çevre Mühendisi olarak görev yapmaktadır.