

İZMİR'DEKİ OKULLARDA İÇ ORTAM YER TOZU PBDE DÜZEYLERİ

House Dust Pbde Levels In Schools In İzmir

Özge Edebali
Mesut Genişoğlu
Aysun Sofuoğlu
Cafer Turgut
Sait Cemil Sofuoğlu

ÖZET

Çok bromlu difenileterler (PBDE), zamanımızın çoğunu geçirdiğimiz iç mekanlarda bulunması nedeniyle insan sağlığı için ciddi riskler taşımaktadır. Bu çalışma, İzmir ilinin kentsel, yarı-kentsel ve kırsal bölgelerinde bulunan çeşitli okullardan alınan iç mekan yer tozunda PBDE derişimlerini incelemektedir. Yer tozu örnekleri elektrikli süpürgeyle sınıflardan toplandıktan sonra laboratuvarında ekstraksiyon ve temizleme işlemleri yapılmış ve GC-NCI-MS ile analiz edilmiştir. İzmir ilindeki okullarda, iç ortam yer tozu örneklerinin ortalama Σ_8 BDE derişimleri 2393 ng/g olarak belirlenirken, kentleşmenin etkisini belirlemek için örnekler kentleşme seviyelerine göre gruplandırıldığında kentsel, yarı-kentsel ve kırsal bölgelerde bulunan okullardaki yer tozunda ortalama Σ_8 BDE derişimleri sırasıyla 1691, 2146 ve 3191 ng/g olarak belirlenmiştir. İç ortamda baskın PBDE türdeşinin her üç bölgede de BDE-209 olduğu belirlenmiştir. Özellikle teknik liselerden alınan yer tozu örneklerinde yüksek PBDE derişimi elektrik-elektronik ve bilgisayar laboratuvarlarının varlığı ile ilişkilendirilirken; organize sanayi bölgelerine yaklaştıkça okullarda iç mekan PBDE derişimlerinin arttığına dair bulgular elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: PBDE, Okullarda iç ortam kirleticileri, yer tozu, İç hava kalitesi.

ABSTRACT

Polybrominated diphenyl ethers (PBDE) may pose serious effects on human health due to their presence in indoor environments where people spend most of the time. This study investigated PBDE concentrations in indoor house dust from schools in urban, semi-urban, and rural areas of İzmir province. After the dust samples were collected from the classrooms by a vacuum cleaner, extraction and cleaning processes were performed in the laboratory, and analyzed by GC-NCI-MS. The mean Σ_8 BDE concentration of house dust samples was determined as 2393 ng/g for İzmir. We grouped the samples according to their levels of urbanization; the mean Σ_8 BDE concentrations in house dust in urban, suburban, and rural schools were determined as 1691, 2146, and 3191 ng/g, respectively. BDE-209 was determined to be the dominant PBDE congener in all of the three urbanization groups. High PBDE concentrations were observed in settled dust samples taken from technical high schools, which can be attributed to the presence computer, electrical, and electronics laboratories. It has been found that proximity to an industrial area is a factor that significantly contributes to the indoor PBDE concentrations.

Key Words: PBDE, Indoor pollutants in schools, Settled dust, Indoor air quality.

1. GİRİŞ

Çok bromlu difenil eterler (PBDE'ler) alev geciktirici olarak kullanılmalarından başlayarak yasaklanmasına kadar geçen süreç içerisinde elektronik cihazlardan yalıtım malzemelerine, boyalardan tekstil ürünlerine, otomobillerden mobilyalara uzanan birçok ticari ve ev eşyasında yoğun bir şekilde kullanılmıştır. Yarı uçucu özellikleri nedeniyle gaz ve partikül fazlarında bulunabilirler ve bozunmaya olan dayanımları nedeniyle çevresel sistemlerde birikme eğilimindedirler [1]. PBDE'ler; Penta-BDE, Okta-BDE ve Dekka-BDE karışımları adı altında üç ana ticari formülasyonda üretilmişlerdir. Penta-BDE karışımları; faks makineleri, bilgisayar, televizyon gibi elektronik cihazlarda yaygın olarak kullanılmıştır. Bununla beraber, ticari Dekka-BDE karışımları cihaz kasalarında, kumaşlarda, yapı malzemelerinde ve polipropilen perdelerde darbe ve aşınma direncine sahip alev geciktiriciler olarak kullanılmıştır. Bu yaygın kullanım alanlarından dolayı günlük yaşamımızda en çok maruz kaldığımız kimyasal madde gruplarından biri haline gelmiştir [2]. PBDE'ler kalıcı olan halojenli hidrofobik organik bileşikler olup lipofilik yapılarından dolayı maruz kalınması sonucu vücutta birikim eğilimindedir. İnsan vücuduna solunum, dermal temas ve kazara toz-toprak yutma yollarıyla girdiklerinden dolayı, PBDE'lerin zamanımızın büyük bir kısmını geçirdiğimiz iç ortamlarda bulunduğu gaz fazı, Partikül Madde (PM) ve yer tozundaki düzeylerinin bilinmesi olası sağlık etkilerinin belirlenmesi açısından önem taşımaktadır.

Okullar, iç ortamda uzun süreler bulunma zorunlulukları, dolayısıyla da çocukların PBDE'lere maruziyetini büyük ölçüde etkileyen yerlerdir [3]. Vücut ağırlıklarına oranla yüksek olan solunum hızları ve yer tozu yutma miktarları çocukların PBDE maruziyetleri açısından ciddi kaygılara sebep olmaktadır [4]. Avustralya'da 2015 yılında yapılan bir çalışmada okullardaki yer tozu toplam PBDE derişim aralığının 11–2163 ng/g, ortalamasının 600 ng/g olduğu ve evlerdekinden daha yüksek olduğu tespit edilmiştir [3]. Daha önce İzmir'de bir bilgisayar teknik servisinde yapmış olduğumuz bir çalışmada yer tozunda ortalama BDE-28, -47, -99, -100, -153, -183 ve -209 derişimleri sırasıyla 4,69; 17,8; 18,1; 5,79; 71,0; 2,62; 23,5 ve 1802 ng/g olarak tespit edilmiştir [5]. Ülkemizde ise İstanbul'da yapılan bir çalışmada toplam 19 adet ev ve ofis örneğinde iç ortam toz seviyeleri analiz edilmiştir. Analiz sonucunda elde edilen BDE-28, -47, -99, -100, -153, -154, -183 ve -209 ortanca derişimleri sırasıyla 0,12; 61,8; 34,1; 2,37; 26,2; 0,12; 20,9 ve 574 ng/g olarak bulunmuştur [6]. Kocaeli'nin farklı ilçelerinde bulunan kentsel, kırsal ve endüstriyel yoğunluğa sahip 90 adet evden alınan iç ortam yer tozu ortanca BDE-28, -47, -99, -100, -153, -154, -183 ve -209 derişimleri sırasıyla 0,24; 2,55; 3,07; 0,92; 0,57; 0,46; 5,91 ve 128 ng/g olarak belirlenmiştir [7]. Bursa ilinde yapılan bir çalışmada ise 62 adet otomobilden alınan iç ortam toz örneklerinde PBDE derişimleri ölçülmüştür. Analizi yapılan toz örneklerinde BDE-17, -28, -71, -47, -66, -100, -99, -85, -154, -153, -138, -183 ve -209 türdeşlerinin ortanca derişimleri sırasıyla 110, 13,6; 14,6; 60,7; 100; 40,3; 59,5; 34,7; 79,1; 85,3; 39,5; 71,2; 213 ve 340 ng/g olarak bulunmuştur [8]. Literatürde, burada atıfta bulunmadığımız, okullarda yer tozu / çökelişmiş toz PBDE düzeylerini incelemiş birçok uluslararası yayın bulunmakta olup çocukların maruziyeti açısından yer tozunun önemi ortaya konmuştur. Bu çerçevede çalışmamızın gayesi İzmir'de farklı şehirleşme seviyesinde bulunan okullarda yer tozu PBDE düzeylerini belirlemektir.

2. GEREÇ VE YÖNTEM

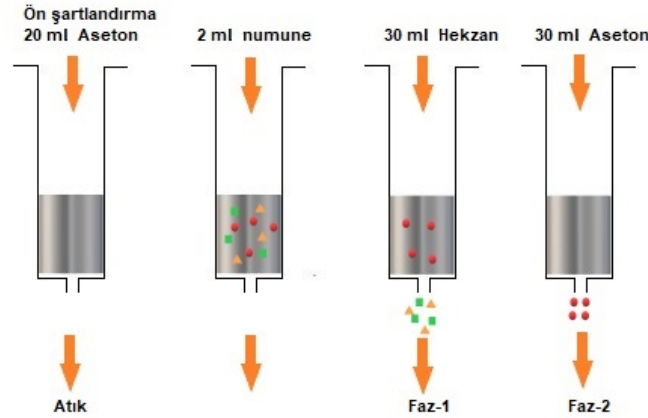
2.1. Örnekleme

İzmir'in şehirleşme esaslı üç farklı bölgesindeki okullardan iç ortam yer tozu örnekleri toplanmıştır. Örnekleme yapılacak okullar seçilirken şehirleşme düzeyi (7 kentsel, 7 yarı-kentsel, 7 kırsal) ve okulların eğitim seviyeleri (7 ilkököl, 7 ortaokul ve 7 lise) göz önünde bulundurulmuştur. İç ortam örnekleri her okulda belirlenen bir sınıftan toplanmıştır. Yer tozu örnekleri, toplama haznesi çıkışında HEPA filtreye sahip bir elektrikli süpürge ile 4 m²'lik alanın 5 dakika boyunca süpürülmesiyle toplanmıştır. Toz haznesinde bulunan süpürüntüler ve filtreler 450°C'de fırınlanarak ön temizliği yapılmış alüminyum folyolara sarılıp kilitli poşete konduktan sonra soğutucuların içinde laboratuvara getirilmiştir.

2.2. Ekstraksiyon ve Temizleme İşlemleri

Toplanan yer tozu örnekleri ultrasonik ekstraksiyon işlemine tabi tutulmuştur. Önce, kaba partiküller, saç, çakıl, kağıt ve kalem artıkları gibi istenmeyen maddeleri ayırmak için 500 µm gözenek çığına sahip elekten geçirilmiştir. Yaklaşık olarak ≈0,5 gram yer tozu numunesi 0,001 gram hassasiyetli bir tartı kullanılarak tartılmıştır. Tartımları yapılan toz numuneleri 40 ml amber şişelere aktarılmış ve ekstraksiyon, temizleme ve analiz süreçlerindeki analitik geri kazanımlarının belirlenmesi için 25'er ng BDE-77 ve BDE-181 türdeşleri ekstraksiyon öncesi izleme çözeltisi olarak örneklere eklenmiştir. Ekstraksiyon şişesine 20 ml aseton: hekzan (Ase:Hxn; 1:1, v:v) karışımı ilave edilmiş ve teflon kaplı kapaklarla kapatılıp fotodegradasyonu önlemek için karanlıkta bırakılmıştır. Gece boyunca bekletilen numunelere ultrasonik banyoda seri halde 15 dakikalık süreçler halinde 2 kez tekrarlanarak taze çözgen ile ekstraksiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Her ekstraksiyon sonrasında örnek 30 dakika kadar bekletilerek tozların çökmesi sağlanıp üst kısımdaki 20 ml'lik çözücü fazı temiz amber şişelere alınmıştır. Kalan toz numunesine 20 ml Ase:Hxn karışımı eklenerek tekrar 15 dakika boyunca ekstraksiyon işlemi yapılmıştır. İki aşamalı ekstraksiyon sonrası toplanan çözücü fazlar birleştirilerek döner buharlaştırıcı ile hacim 2 ml'ye konsantre edilmiş ve çözgen değişimi yapılarak ekstrakt hekzan fazında bırakılmıştır.

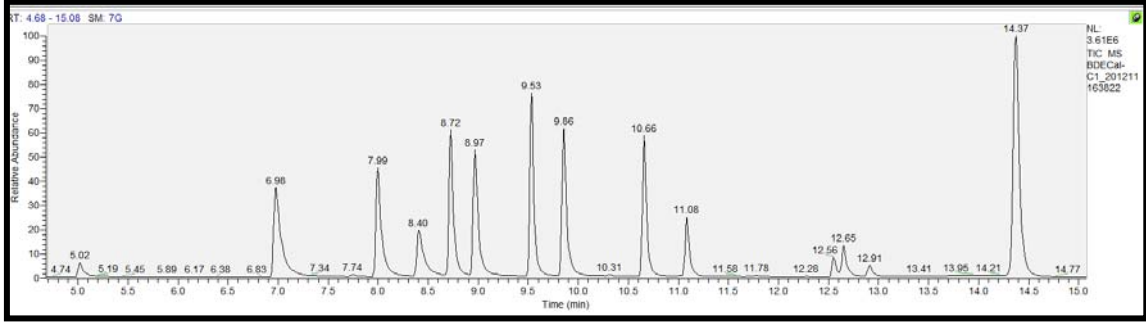
Konsantre edilen numunelere tek aşamalı temizleme prosedürü uygulanmıştır (Şekil 1). Çöken toz numunelerinin temizlenmesi için Silika dolgululu katı faz ekstraksiyon (SPE) kartuşları (Agilent Bond Elute Mega BE, Si 5g) ve vakum manifoldu kullanılmıştır. SPE kartuşlarını 20 ml aseton ile temizlenerek ön şartlandırma işleminden sonra SPE kartuşlarının altına amber şişeler yerleştirilmiştir. Konsantre edilen numuneler (≈2 ml) SPE kartuşlarına eklenmiş ve 30 ml hekzan ile (Faz 1) elüsyona tabi tutulmuştur. SPE kartuşlarının ikinci elüsyonu (Faz 2) için aseton (30 ml) kullanılmıştır. Faz 1 ve Faz 2 birleştirilip döner buharlaştırıcı ile 2-3 ml civarına konsantre edilmiştir. Çözücüye, 3 ml izooktan ilave edilerek çözücü fazı izooktan ile değiştirilmiştir. Son olarak, numuneler 1 ml'ye konsantre edilmiş ve volumetrik standart olarak 25 ng 1,2,3,4,5,6-hekzaklorosikloheksan (epsilon-BHC) eklenmiştir.



Şekil 1. Yer tozu örneklerinin temizleme prosedürü.

2.3. PBDE Analizi

PBDE analizi için Gaz Kromatografisi-Kütle Spektroskopisi (GC-MS, Thermo-Trace-ISQ) cihazı negatif kimyasal iyonizasyon modunda (NCI), 90 °C 'de 1 dk bekletme, 20 °C/dk ile sıcaklık 315 °C'ye yükseltilecek bu sıcaklıkta 6 dk bekletme süresine göre programlanmıştır. Seçici iyon görüntüleme (SIM) modunda, analitlerin tayininde BDE-28, -47, -77, -99, -100, -153, -154, -181 için 79 ve 81 iyonları kullanılırken; BDE-209 için 486,5 ve 488,5 iyonları kullanılmıştır (Tablo 1). Epsilon-BHC için 253 ve 257 iyonları kullanılmıştır. Hedeflenen tüm bileşiklerin kalibrasyon eğrilerinin doğrusal olduğu belirlenmiştir ($R^2 > \% 99$) (Şekil 2).



Şekil 2. Kalibrasyon standardının toplam iyon kromatogramı (TİK) (BDE-209 1000 ng/ml, 100 ng/ml diğer türdeşler)

Tablo 1. PBDE'lerin SIM parametreleri

Analiz Edilen Maddeler	Grup	Hedef İyonlar (m/z)	Alıkonma süresi (min)
Epsilon-BHC	Hacim Std,	253, 257	5,02
2,4,4'-Tribromodiphenyl ether (BDE-28)	Hedef	79, 81	6,96
2,2',4,4'-Tetrabromodiphenyl ether (BDE-47)	Hedef	79, 81	7,99
3,3',4,4'-Tetrabromodiphenyl ether (BDE-77)	İzleme	79, 81	8,40
2,2',4,4',6-Pentabromodiphenyl ether (BDE-100)	Hedef	79, 81	8,72
2,2',4,4',5-Pentabromodiphenyl ether (BDE-99)	Hedef	79, 81	8,97
2,2',4,4',5,6'-Hexabromodiphenyl ether (BDE-154)	Hedef	79, 81	9,53
2,2',4,4',5,5'-Hexabromodiphenyl ether (BDE-153)	Hedef	79, 81	9,86
2,2',3,4,4',5,6-Heptabromodiphenyl ether (BDE-183)	Hedef	79, 81	10,66
2,2',3,4,4',5,6-Heptabromodiphenyl ether (BDE-181)	İzleme	79, 81	11,08
2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-Decabromodiphenyl ether (BDE-209)	Hedef	486,5, 488,5	14,37

2.4. Gaz Fazı PBDE Konsantrasyonlarının Modellenmesi

PBDE'ler hem gaz hem de toz fazda bulunan yarı uçucu organik bileşiklerdir. Bu bileşiklerin gaz fazı ve yer tozu arasındaki dağılımı maruziyet yollarının karakterizasyonu açısından önemlidir. Gaz fazı derişimlerine ulaşabilmek için yer tozu örneklerinin deneysel verilerinden yararlanılmıştır. Toz fazı düzeylerini (X_{dust}) kullanarak gaz faz derişimleri (C_g) tahmin edebilmek için Eşitlik-1 kullanılmıştır. K_{oa} değerleri için EPI Suite yazılımından, deneysel K_{oa} verileri ve deneysel verileri olmayan K_{oa} değerleri için ise tahmini değer verileri alınarak hesaplama yapılmıştır. Weschler ve Nazaroff [19] tarafından bildirilen $f_{om,dust}$ ve p_{dust} verileri için sırasıyla 0,2 ve 2×10^6 değerleri alınmıştır. Weschler ve Nazaroff'un [19] kabul ettiği p_{dust} değeri için toz çapının (<1 mm) verilerimize uygunluğu sebebiyle modelde kullanılan değerler sonuçların daha gerçekçi olmasını sağlamıştır.

$$C_g = \frac{p_{dust} \times X_{dust}}{f_{om,dust} \times K_{oa}} \quad (1)$$

X_{dust} ($\mu\text{g g}^{-1}$): yer tozundaki BFR derişimi; C_g ($\mu\text{g m}^{-3}$): gaz fazdaki BFR derişimi; f_{om_dust} : çöken toz ile ilişkili organik maddenin hacim oranı (birimsiz); Koa : oktanol-hava dağılım katsayısı, gaz halindeki SVOC'nin kütle derişimi ile normalize edilmiş oktanol hacmi başına oktanol içinde çözülmüş SVOC kütlelerine karşılık gelir (birimsiz); ρ_{dust} yer tozunun yoğunluğu (g/m^3).

3. BULGULAR ve TARTIŞMA

3.1. Okullarda Yer Tozu PBDE Derişimleri

İzmir'deki kentsel, yarı-kentsel ve kırsal alanlardaki okullarda yer tozu PBDE derişimleri ölçülmüştür. İç mekan toz örneklerinde ortalama $\Sigma_8\text{BDE}$ derişimi 2393 ng/g olarak belirlenmiştir. BDE-209, $\Sigma_8\text{BDE}$ içinde % 89,8 ile iç ortam yer tozu örneklerinde en baskın türdeş olmuştur. BDE-47 ve -153 türdeşlerinin $\Sigma_8\text{BDE}$ içindeki oranları sırasıyla % 3,81 ve % 5,26 olarak bulunmuştur. Diğer BDE türdeşlerinin oranları ise $<1\%$ olduğu görülmüştür.

Örneklerde BDE-28, -47, -99, -100, -153, -154, -183 ve -209 ortalama derişimleri sırasıyla 0,55; 91,2; 11,4; 0,63; 126; 1,03; 13,3 ve 2149 ng/g olarak belirlenmiştir. Örneklerle ilgili tanımlayıcı istatistikleri Tablo 2'de gösterilmektedir. BDE-209, tüm iç ortam yer tozu numunelerinde ($n=21$), 435 – 8079 ng/g aralığında belirlenmiştir (ortanca derişim 1679 ng/g). BDE-28, -47, -99, -100, -153, -154 ve -183'ün örneklerde tespit edilme sıklığı sırasıyla 6/21, 10/21, 5/21, 14/21, 19/21, 8/21 ve 13/21 olmuştur. BDE-28, -47, -99, -100, -153, -154 ve -183'ün derişim aralığı sırasıyla 0,07-1,60; 1,61-173; 1,47-22,4; 0,12-1,83; 1,30-650; 0,58-1,50 ve 0,10-41,5 ng/g olarak belirlenirken, aynı türdeşlerin ortanca derişimleri sırasıyla 0,38; 131, 11,4; 0,48; 52,9; 1,02 ve 6,82 ng/g olarak bulunmuştur. Örnek büyüklüğü ≥ 7 olan türdeşler için Değişkenlik Katsayısı (ortalama değer standart sapmaya oranı) ve ortanca ile ortalamanın değerleri arasındaki fark değerlendirildiğinde BDE-100, -153, -183 ve -209 derişimlerinin muhtemelen sağa kayık dağılım göstermeleri bazı okullardaki derişimlerin diğerlerine göre epey yüksek düzeylerde olduğuna işaret etmektedir.

Tablo 2. Okul yer tozunda PBDE konsantrasyonlarının tanımlayıcı istatistikleri (ng/g)

BDE'ler	n	Ortalama	Standart Sapma	Değişkenlik Katsayısı	Minimum	Ortanca	Maksimum
BDE-28	6	0,55	0,59	1,06	0,07	0,38	1,60
BDE-47	5	91,2	81,4	0,89	1,60	131	174
BDE-99	14	11,4	6,20	0,55	1,47	11,4	22,4
BDE-100	10	0,63	0,56	0,89	0,12	0,48	1,83
BDE-153	19	126	166	1,32	1,30	52,9	650
BDE-154	8	1,03	0,32	0,31	0,58	1,02	1,50
BDE-183	13	13,3	16,1	1,21	0,10	6,82	41,5
BDE-209	21	2149	1760	0,82	435	1679	8079

3.2. Kentleşme Seviyesi ve Yer Tozu PBDE Konsantrasyonları

Örneklenen okullar, buldukları yerin kentsel, yarı-kentsel ve kırsal olarak üç farklı kentleşme seviyesine göre seçilmiştir. Kentleşme seviyelerine göre sınıflandırılmış PBDE derişimlerinin tanımlayıcı istatistikleri Tablo 3-5'te gösterilmektedir. BDE-209 türdeşi, % 92,3'lük toplam katkısı ile kırsal bölgelerden alınan örneklerde toplam BDE derişimlerinde baskın tür olmuştur. Kırsal örneklerde BDE-153'ün toplam konsantrasyona katkısı % 6,80 iken, diğer BDE türdeşlerinin % 1'den çok daha düşük seviyelerde bulunduğu belirlenmiştir. Kırsal alan örneklerinde BDE-28, -47, -99, -100, -153, -154, -183 ve -209 derişimlerinin aralığı sırasıyla 0,15-0,61; 1,61-1,61; 1,47-15,54; 0,15-1,83; 6,56-650; 0,58-1,32; 1,41-41,5 ve 435-8079 ng/g olarak belirlenmiştir. Ortalama BDE-28, -47, -99, -100, -153, -

154, -183 ve -209 derişimleri ise sırasıyla 0,38; 1,61; 9,29; 0,76; 217; 0,98; 16,3 ve 2944 ng/g olarak belirlenmiştir. PBDE'lerin iç ortam konsantrasyonları, rutin temizlik sıklığından ve kaynak yoğunluğundan etkilenebilmektedir [5]. Ticari penta-BDE ürünlerinin BDE-47/-99 oranı genel olarak 0,8-1,0 arasında değişmektedir [9, 10]. İzmir'in kırsal bölgelerinde iç ortamlardan alınan yer tozu örneklerinde ortalama BDE-47/-99 oranı 0,17 olarak belirlenmiştir. Bu sebeple iç ortam yer tozunda BDE konsantrasyonlarının ticari penta-BDE ürünlerinden kaynaklanmadığı değerlendirilebilir. Ticari dekabromodifenil eter karışımında (deka-BDE) BDE-209 % 97–98 oranında, nona ve okta-bromlu difenil eterler % 2–3 oranında bulunmaktadır [11]. Yüksek BDE-209 seviyeleri ve brom içeriği düşük olan türdeşlerin konsantrasyonlarının nispeten az olması ve iç ortamda BDE kaynaklarının ticari deca-BDE'ler olduğunun bir göstergesi olabilir. İngiltere'de yapılan bir çalışmada iç ortam toz örneklerinde tespit edilen BDE-209 diğer BDE türdeşleri içerisinde en fazla tespit edilen olmuştur. Bu durumun BDE-209'un diğer türdeşlerine göre daha geç kısıtlanmasından ve yaygın kullanım alanından kaynaklandığı değerlendirilmiştir [12]. Ayrıca, İzmir'in kuzeyindeki okullarda daha yüksek BDE konsantrasyonlarının görülmesi bu okulların endüstriyel faaliyetlere yakınlığı ile ilgili olabilir. BDE-209, partikül fazında atmosferik taşınmaya uğrayarak hakim rüzgar yönünde bulunan bölgelerde birikimine yol açabilir [13]. İç mekan havasında asılı partiküllerin yarısının dış havadan kaynaklanması [14] ve iç hava PM derişimleri ile yer tozu konsantrasyonları arasında belirlenen yüksek bağıntı, iç ortamda yer tozu kaynağının dış hava olduğu anlamına gelmektedir [15]. Bu nedenle, yakındaki endüstriyel emisyonlar, buraya yakın okullarda yüksek iç ortam yer tozu PBDE konsantrasyonları ile karşılaşmış olmamızın sebeplerinden biri olabilir [16].

Tablo 3. Kırsal alan okulları yer tozunda PBDE konsantrasyonu (ng/g) tanımlayıcı istatistikleri

BDE	n	Ortalama	Standart Sapma	Değişkenlik Katsayısı	Minimum	Ortanca	Maksimum
BDE-28	2	0,38	0,33	0,87	0,15	0,38	0,61
BDE-47	1	1,61	--	--	1,61	1,61	1,61
BDE-99	4	9,29	6,00	0,65	1,47	10,1	15,5
BDE-100	3	0,76	0,93	1,22	0,15	0,31	1,83
BDE-153	6	217	258	1,19	6,56	100	650
BDE-154	4	0,98	0,31	0,31	0,58	1,02	1,32
BDE-183	6	16,3	18,3	1,12	1,41	7,14	42
BDE-209	7	2944	2696	0,92	435	2130	8079

İzmir'in yarı-kentsel bölgelerindeki okullardan alınan iç ortam yer tozu örneklerinde BDE-47 tespit edilmezken, ortalama BDE-28, -99, -100, -153, -154, -183 ve -209 konsantrasyonları sırasıyla 0,84; 15,5; 0,58; 86,7; 1,01; 14,9 ve 2026 ng/g olarak belirlenmiştir. Bu BDE bileşiklerinin konsantrasyonları sırasıyla 0,07-1,60; 11,0-21,9; 0,15-1,22; 9,45-237; 0,73-1,50; 0,53-35,8 ve 695-3878 ng/g aralıklarında değişmiştir. İç ortam yer tozunda en yüksek PBDE konsantrasyonları ile Teknik Meslek Liselerinde (TML) karşılaşılmıştır. İki TML'nde BDE-209 konsantrasyonları sırasıyla 3878 ve 3313 ng/g olarak belirlenmiş; bir okulun İzmir'in kuzeyinde diğerinin güneyinde olması; bu iki okulu takip eden düzeylerin (1859 ve 1679 ng/g) yine İzmir'in kuzeyinde gözlenmiş olması; en düşük seviyenin (695 ng/g) ise İzmir'in güneyindeki bir düz lisede belirlenmiş olması; Aliğa endüstriyel bölgesindeki emisyonların etkisini, ancak bundan da önemli etkinin TML'ndeki gibi iç kaynaklardan görülebileceğine işaret etmektedir. Yarı-kentsel alandaki okullardan alınan yer tozu örneklerinde BDE-209'u BDE-153 takip etmiş, toplam konsantrasyona katkılarının sırasıyla % 94,4 ve % 4,04 olduğu belirlenmiştir.

Tablo 4. Yarı-kentsel okulları yer tozunda PBDE konsantrasyonu (ng/g) tanımlayıcı istatistikleri

BDE'ler	n	Ortalama	Standart Sapma	Değişkenlik Katsayısı	Minimum	Medyan	Maksimum
BDE-28	2	0,84	1,08	1,29	0,07	0,84	1,60
BDE-47	0	--	--	--	--	--	--
BDE-99	4	15,5	4,65	0,30	11,0	14,5	21,9
BDE-100	4	0,58	0,45	0,78	0,15	0,48	1,22
BDE-153	6	86,7	99,2	1,14	9,45	37,2	237
BDE-154	3	1,01	0,43	0,42	0,73	0,80	1,50
BDE-183	3	14,9	18,6	1,25	0,53	8,30	35,8
BDE-209	7	2026	1144	0,56	695	1679	3878

İzmir kentsel alan okullarından alınan iç ortam yer tozu örneklerinde, BDE-28, -47, 100, -99, -154, -153, -183 ve -209'un ortalama derişimleri sırasıyla 0,44; 114; 10,0; 0,56; 81,6; 1,28; 7,54 ve 1476 ng/g olarak belirlenmiştir. Kentsel bölgeden alınan örneklerde BDE-209'un toplam derişime katkısının % 87,3 olduğu belirlenmiştir. Aynı örnek grubunda BDE-47 ve -153'ün toplam konsantrasyona katkısı sırasıyla % 6,71 ve % 4,82'dir. Hedeflenen diğer BDE türdeşlerinin derişime toplam katkısı % 1'den daha düşük seviyelerde olduğu tespit edilmiştir. En yüksek BDE-47 derişimleri, ortalama 114 ng/g ile kentsel alanda tespit edilirken, yarı-kentsel alandan alınan örneklerde BDE-47 türdeşi tespit edilmemiş ve kırsalda sadece bir örnekte tespit edilmiştir. Yasaklanmalarından önce toplam tüketimin % 37'sini kapsayan ticari penta-BDE ürünlerinin temel BDE bileşenleri BDE-47 ve -99'du [17]. Bununla birlikte, BDE-47, daha yüksek buhar basıncı nedeniyle BDE-99'dan daha uçucudur. Daha yüksek BDE-47 derişimleri, ticari penta-BDE içerikli ürünlerden buharlaşma ve yer tozunun organik yüzeylerine tutunması ile açıklanabilir. İzmir'in kentsel alan okulları yer tozu örneklerinde ortalama BDE-47/-99 oranı 11,3 olduğu belirlenmiştir.

Tablo 5. Kentsel alan okulları yer tozunda PBDE derişim (ng/g) tanımlayıcı istatistikleri

BDE'ler	n	Ortalama	Standart Sapma	Değişkenlik Katsayısı	Minimum	Ortanca	Maksimum
BDE-28	2	0,44	0,44	1,01	0,13	0,44	0,76
BDE-47	4	114	74,1	0,65	5,77	137	174
BDE-99	6	10,0	6,81	0,68	3,49	8,54	22,4
BDE-100	3	0,56	0,46	0,82	0,12	0,53	1,04
BDE-153	7	81,6	83,8	1,03	1,30	53,0	223
BDE-154	1	1,28	--	--	1,28	1,28	1,28
BDE-183	4	7,54	13,7	1,81	0,10	1,01	28,0
BDE-209	7	1476	686	0,46	543	1339	2291

İç ortam yer tozu PBDE derişimlerinin literatür karşılaştırması Tablo 6'da gösterilmektedir. BDE-209, yasaklanmadan önceki yüksek üretim hacmi ve bozunmadan uzun süre kalıcı olması tüm örneklerde baskın türdeş olarak bulunmasının sebebi olabilir. İç ortam yer tozunda PBDE derişim profili, önceki çalışmamızda incelediğimiz teknik servisten alınan örneklerdekine benzerdir [5]. Kentsel bölgeden alınan örneklerde BDE-47 derişimleri İstanbul'da ev ve ofislerde ölçülen düzeyler [6] ile benzer iken bu çalışmamızda diğer PBDE türdeşleri daha yüksek düzeylerde gözlenmiştir. Uluslararası düzeyde PBDE analizi için yer tozunda yapılan birçok çalışma olması sebebiyle yalnızca okullardan alınan veriler incelenmiştir. Çalışmamızda yer tozu örneklerinde ölçülen BDE-28, -99 ve -153 düzeyleri Nijerya'da yapılan çalışmada Lagos şehrindeki (kentsel alan) 10 okuldan alınan yer tozu örneklerindekiyle benzer düzeydedir [18]. İzmir'deki ortalama BDE-209 derişimi Avustralya'nın kentsel özellikler taşıyan Brisbane şehrine ait ilkokullarından dört kat daha yüksek olduğu belirlenmiştir [3]. Kore'de yapılan bir çalışmada 24 adet okuldan (endüstriyel, kentsel ve yarı-kentsel alan) alınan

yer tozu örneklerinde BDE-28, -47, -99, -100, -154 ve -183 türdeşleri çalışmamız ile yakın değerler göstermektedir. İngiltere'nin kentsel özellikler gösteren bölgesinde bulunan gündüz çocuk bakım merkezleri ve ilkokullarından alınan yer tozu verilerine göre BDE-28 ve -154 türdeşleri çalışmamızdaki verilere benzer değerler gösterirken BDE-99 ve -209 çalışmamızdaki düzeylerden yaklaşık 3 kat yüksek bulunmuştur.

Tablo 6. Literatürde bildirilen iç ortam yer tozu ortalama PBDE derişimleri (ng/g)

Yer	BDE-28	BDE-47	BDE-99	BDE-100	BDE-153	BDE-154	BDE-183	BDE-209	Kaynak
İzmir (kırsal)	0,38	1,61	10,1	0,31	100,1	1,02	7,14	2130	Bu çalışma
İzmir (yarı-kentsel)	0,84	-	14,48	0,48	37,24	0,81	8,30	1679	Bu çalışma
İzmir (kentsel)	0,44	137,38	8,54	0,53	53,0	1,28	1,02	1339	Bu çalışma
İzmir (Türkiye)	4,62	15,4	18,1	5,79	71	2,62	23,5	1549	[5]
İstanbul (Türkiye)	0,12	61,8	34,1	2,37	26,2	0,12	20,9	573,8	[6]
Kocaeli (Türkiye)	0,24	2,55	3,07	0,92	0,57	0,46	5,91	127,6	[7]
Lagos (Nijerya)	2,1	0	2,82	7,6	2,17	9,98	19,4	4,14	[18]
Avustralya	1	40,4	91	-	11,9	5,9	4,7	216,8	[3]
Kore	0,297	4,09	6,44	1,16	3,81	1,88	13,3	136	[19]
İngiltere	<1	26	36	6,6	10	2,8	1,2	5000	[20]

3.3. Gaz Fazı BDE Derişimleri

Yer tozu örneklerinde ölçülen derişimlerinden faydalanılarak hesaplanan gaz fazı PBDE derişimleri Tablo 7'de sunulmuş ve literatür ile karşılaştırılmıştır. Model girdilerinde değişkenlik gösteren tek parametre yer tozu PBDE derişimleri olduğu için, modellenen derişim profili yer tozu derişimleri ile paralellik göstermektedir. Yer tozu örneklerine benzer olarak, BDE-209 derişimleri gaz fazında da baskın BDE türdeşi olarak karşımıza çıkmaktadır. Kırsal, yarı-kentsel ve kentsel bölgelerdeki okullarda modellenen iç ortam BDE-209 derişimleri sırasıyla 6736, 5308 ve 4235 pg/m³ olarak belirlenmiştir. Modellenen iç ortam gaz fazı derişimleri özellikle BDE-209 için yüksek maruziyet seviyelerinin bir göstergesi olması nedeniyle, çocukların vücut ağırlıklarına göre yüksek olan solunum hacimleri, okullarda meydana gelen maruziyetlerin ciddi sağlık etkilerine yol açabileceğine işaret etmektedir. Wisconsin'de 38 ayrı evde yapılan çalışmada ölçülen BDE-47 derişimi, çalışmamızda modellenen kırsal bölgeden alınan örneklerden daha yüksek kentsel bölge örneklerine göre düşüktür. BDE-99 derişimi, çalışmamızdaki verilere yakın sonuçlar gösterirken BDE-100 derişimleri kırsal, yarı-kentsel ve kentsel bölgeden alınan verilerden yüksek olarak belirlenmiştir. Michigan'da 12 evden alınan toz örneklerinden hesaplanan BDE-28, -47, -99 ve -100 iç hava derişimleri çalışmamızda ölçülenlerden yüksek iken BDE-153 ve -154 daha düşüktür. Almanya'da yapılan bir çalışmada evlerde ölçülen BDE-28 ve -100 derişimleri ise yakın düzeylerde; BDE-47 konsantrasyonları da kırsal alandaki okullarda ölçtüğümüze benzer seviyelerdedir. Diğer PBDE türdeşleri çalışmamızda daha yüksek derişimlerde belirlenmiştir. Stockholm'deki bir çalışmada, BDE derişimleri çalışmamıza göre düşük belirlenirken, kırsaldaki BDE-47 ile benzerlik göstermektedir. İzmir'de bilgisayar teknik servisinde yapılan önceki çalışmamızda ölçülen BDE-28, -99 ve -100 derişimleri benzerlik gösterirken BDE-47 (kırsal), -153, -183 ve -209 önceki çalışmamıza göre daha düşük konsantrasyonlarda belirlenmiştir. Gaz fazı derişimlerinin tahmin edilmesi için kullanılan modelin verdiği sonuçlar ile analiz sonucu elde edilen derişimlerin logaritmik skaladaki değerleri arasında doğrusal regresyon yapıldığında R² değerinin 0,86 olduğu bulunmuştur [21, 22].

Tablo 7. Şehirleşme düzeyine göre hesaplanan ortalama Cg (gaz faz derişimi, pg/m³) verilerinin literatür ile karşılaştırılması

BDE Türdeşleri	İzmir (Kırsal), Türkiye*	İzmir (Yarı-Kentsel), Türkiye*	İzmir (Kentsel), Türkiye*	Wisconsin, ABD [23]	Michigan, ABD [24]	Almanya [25]	Stokholm, İsveç [26]	İzmir, Türkiye [5]
BDE-28	1,20	2,65	1,40		140	4,21		16-29**
BDE-47	5,08		434	200	1200	9,39	<13	18-32**
BDE-99	31,9	45,8	27,0	37	140	2,65	<13	12-18**
BDE-100	0,98	1,50	1,69	16	31	0,54		4,0-5,0**
BDE-153	316	118	167		0,30	0,27	<12	13-20**
BDE-154	3,22	2,55	4,03		0,20	0,20	<4,2	
BDE-183	22,6	26,3	3,21			0,44		0,8-0,2**
BDE-209	6736	5308	4235			9,50	<31	1077-1487**

* : Bu çalışma

** : Minumum-maksimum

4. SONUÇ

İzmir'de kentsel, yarı-kentsel ve kırsal alanda bulunan ilköğretim, ortaokul ve lise düzeyindeki okulların sınıflarından toplanan yer tozu örneklerinde BDE-209 türdeşi, Σ_8 BDE derişimi içinde baskınlık göstermiştir. Bu türdeşi BDE-153 ile kırsal ve yarı-kentsel alandaki okullarda gözlenmemiş olmakla birlikte BDE-47 takip etmiştir. Organik yüzeyler, yüksek oktanol-hava dağılım katsayısı nedeniyle PBDE'ler için bir depolama yüzeyi olarak davranırlar. Bu nedenle, çökelmiş/yer tozu iç ortamlarının birikmesi için bir depo görevi görebilir. Şehirleşme seviyesi yükselirken okulların temizlik seviyesinin de artış gösterdiği gözlenmiştir. Dolayısıyla, önemli bir kaynak olduğu bilinen endüstriyel alana yakınlık ve iç kaynakların şiddeti yanında temizlik sıklığı da belirleyici bir değişken olabilir. Ölçülen görece yüksek derişim düzeyleri gaz faz konsantrasyonlarının da yüksek olabileceğine, dolayısıyla hem sindirim hem de solunum yolu düşünüldüğünde çocuklar için okulların önemli bir maruziyet iç çevresi olabileceği değerlendirilmektedir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma TÜBİTAK tarafından desteklenen 118Y142 nolu proje kapsamında yapılmıştır.

KAYNAKLAR

- [1] DARNERUD PO, ERIKSEN GS, JÓHANNESSON T, LARSEN PB, VILUKSELA M. Polybrominated diphenyl ethers: Occurrence, dietary exposure, and toxicology. Environ Health Perspect 2001;109:49–68. <https://doi.org/10.1289/ehp.01109s149>.
- [2] ADEYI AA, AKANMU FR, BABALOLA BA, AKPOTU SO. Levels of polybrominated diphenyl

- ethers (PBDEs) in indoor dusts in Lagos and Ibadan, Nigeria. *Microchem J* 2020;158:105132. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.105132>.
- [3] TOMS LML, MAZAHARI M, BROMMER S, CLIFFORD S, DRAGE D, MUELLER JF, et al. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in dust from primary schools in South East Queensland, Australia. *Environ Res* 2015;142:135–40. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2015.06.007>.
- [4] MOYA J, PHILLIPS L, SCHUDA L, WOOD P, DIAZ A, LEE R, et al. *Exposure factors handbook: 2011 edition*. US Environ Prot Agency 2011.
- [5] GENISOGLU M, SOFUOGLU A, KURT-KARAKUS PB, BIRGUL A, SOFUOGLU SC. Brominated flame retardants in a computer technical service: Indoor air gas phase, submicron (PM1) and coarse (PM10) particles, associated inhalation exposure, and settled dust. *Chemosphere* 2019;231:216–24. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.05.077>.
- [6] KURT-KARAKUS PB, ALEGRIA H, JANTUNEN L, BIRGUL A, TOPCU A, JONES KC, et al. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and alternative flame retardants (NFRs) in indoor and outdoor air and indoor dust from Istanbul-Turkey: Levels and an assessment of human exposure. *Atmos Pollut Res* 2017;8:801–15. <https://doi.org/10.1016/j.apr.2017.01.010>.
- [7] BASARAN B, CIVAN MY. Investigating of primary components and source apportionment of persistent organic pollutants of indoor dust. *Int J Environ Sci Technol* 2020:1–16.
- [8] OZKALELI AKCETIN M, GEDIK K, BALCI S, GUL HK, BIRGUL A, KURT KARAKUS PB. First insight into polybrominated diphenyl ethers in car dust in Turkey: concentrations and human exposure implications. *Environ Sci Pollut Res* 2020;27:39041–53. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-09905-8>.
- [9] HAZRATI S, HARRAD S, ALIGHADRI M, SADEGHI H, MOKHTARI A, GHARARI N, et al. Passive air sampling survey of polybrominated diphenyl ether in private cars: implications for sources and human exposure 2010.
- [10] TIAN S, ZHU L, LIU M. Bioaccumulation and distribution of polybrominated diphenyl ethers in marine species from Bohai Bay, China. *Environ Toxicol Chem* 2010;29:2278–85.
- [11] Organization WH. *Environmental health criteria* 160. *Ultrav Radiat* 1994.
- [12] GreenPeace UK. *Consuming Chemicals: Hazardous chemicals in house dust as an indicator of chemical exposure in the home* 2003.
- [13] GOUIN T, THOMAS GO, CHAEMFA C, HARNER T, MACKAY D, JONES KC. Concentrations of decabromodiphenyl ether in air from Southern Ontario: Implications for particle-bound transport. *Chemosphere* 2006;64:256–61.
- [14] National Academies of Sciences and Medicine E. *Health risks of indoor exposure to particulate matter: workshop summary*. National Academies Press; 2016.
- [15] RASMUSSEN PE, LEVESQUE C, CHÉNIER M, GARDNER HD. Contribution of metals in resuspended dust to indoor and personal inhalation exposures: Relationships between PM10 and settled dust. *Build Environ* 2018;143:513–22.
- [16] ODABASI M, BAYRAM A, ELBIR T, SEYFIOGLU R, DUMANOGLU Y, BOZLAKER A, et al. Electric arc furnaces for steel-making: hot spots for persistent organic pollutants. *Environ Sci Technol* 2009;43:5205–11.
- [17] ALCOCK RE, SWEETMAN AJ, PREVEDOUROS K, JONES KC. Understanding levels and trends of BDE-47 in the UK and North America: an assessment of principal reservoirs and source inputs. *Environ Int* 2003;29:691–8.
- [18] ADEYI AA, AKANMU FR, BABALOLA BA, AKPOTU SO. Levels of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in indoor dusts in Lagos and Ibadan, Nigeria. *Microchem J* 2020;158:105132.
- [19] HAMED MM, AHMED IM, METWALLY SS. Adsorptive removal of methylene blue as organic pollutant by marble dust as eco-friendly sorbent. *J Ind Eng Chem* 2014;20:2370–7. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.10.015>.
- [20] HARRAD S, GOOSEY E, DESBOROUGH J, ABDALLAH MA-E, ROOSENS L, COVACI A. Dust from UK primary school classrooms and daycare centers: the significance of dust as a pathway of exposure of young UK children to brominated flame retardants and polychlorinated biphenyls. *Environ Sci Technol* 2010;44:4198–202.
- [21] LIAGKOURIDIS I, COUSINS IT, COUSINS AP. Emissions and fate of brominated flame retardants in the indoor environment: a critical review of modelling approaches. *Sci Total Environ* 2014;491:87–99.
- [22] WESCHLER CJ, NAZAROFF WW. SVOC partitioning between the gas phase and settled dust

- indoors. Atmos Environ 2010;44:3609–20. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2010.06.029>.
- [23] IMM P, KNOBELOCH L, BUELOW C, ANDERSON HA. Household exposures to polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in a Wisconsin Cohort. Environ Health Perspect 2009;117:1890–5.
- [24] BATTERMAN SA, CHERNYAK S, JIA C, GODWIN C, CHARLES S. Concentrations and emissions of polybrominated diphenyl ethers from US houses and garages. Environ Sci Technol 2009;43:2693–700.
- [25] FROMME H, KÖRNER W, SHAHIN N, WANNER A, ALBRECHT M, BOEHMER S, et al. Human exposure to polybrominated diphenyl ethers (PBDE), as evidenced by data from a duplicate diet study, indoor air, house dust, and biomonitoring in Germany. Environ Int 2009;35:1125–35.
- [26] NEWTON S, SELLSTRÖM U, DE WIT CA. Emerging flame retardants, PBDEs, and HBCDDs in indoor and outdoor media in Stockholm, Sweden. Environ Sci Technol 2015;49:2912–20.

ÖZGEÇMİŞ

Özge EDEBALİ

1994 yılı İzmir doğumludur. 2017 yılında Süleyman Demirel Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümünü bitirmiştir. Yüksek lisansına İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü'nde 2018 yılında başlamıştır. Halen yüksek lisans eğitimine devam etmekte olup iç hava kirliliği, hava kirliliği ve kalıcı organik kirleticilere maruziyet konularında çalışmaktadır.

Mesut GENİŞOĞLU

Lisans ve yüksek lisans derecelerini Süleyman Demirel Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümünden almıştır. 2016 yılından beri İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsünde doktorasına devam etmekte ve araştırma görevlisi olarak görev yapmaktadır. Dezenfeksiyon yan ürünleri, iç ortam kirleticileri, organik ve inorganik kirleticilere maruziyet ve sağlık riskleri konularında çalışmaktadır.

Aysun SOFUOĞLU

İTÜ Kimya Mühendisliği Bölümünden mezun oldu. Yüksek lisans ve doktora derecelerini sırasıyla Wisconsin Üniversitesi-Madison ve Illinois Teknoloji Enstitüsü Çevre Mühendisliği Bölümlerinden aldı. 2000 yılında, İYTE Kimya Mühendisliği Bölümü'nde başladığı öğretim üyeliği görevine, Prof.Dr. ünvanı ile devam etmektedir. Hava kirliliği, iç hava kirliliği, kalıcı organik kirleticilerin taşınımı, kuru birikim ve hava kirliliğinin malzemeler üzerinde etkileri konularında araştırmalar yürütmekte ve dersler vermektedir.

Cafer TURGUT

Hohenheim Üniversitesi (Stuttgart, Almanya) Ziraat ve Çevre Fakültesi'nden mezun olduktan sonra, aynı üniversitede yüksek lisans ve Ekotoksikoloji bölümünde doktorasını tamamlamıştır. 2004 yılından beri Aydın Adnan Menderes Üniversitesi Ziraat Fakültesinde öğretim üyesi olarak çalışmaktadır. Pestisit toksikolojisi, modellenmesi ve riskleri konularında yanında KOK'lar üzerinde çalışmalar yürütmekte ve dersler vermektedir.

Sait Cemil SOFUOĞLU

DEÜ Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü'den mezun oldu. İTÜ Çevre Mühendisliği Bölümünde Araştırma Görevlisi olarak iki yıl çalıştı. Öğrenimine ABD'de devam edip yüksek lisans ve doktorasını Illinois Institute of Technology'den aldı. Halen, İYTE Çevre Mühendisliği bölümünde Prof.Dr. ünvanı ile çalışmakta, iç hava kirliliği, hava kirliliği ve maruziyet – risk değerlendirmesi konularında araştırmalar yapmakta ve dersler vermektedir.