



## PAH, PCB ve PBDE'lerin iç/dış ortam toz konsantrasyon oranlarının karşılaştırılması

### Comparison of indoor to outdoor concentration ratios of dust for PAHs, PCBs and PBDEs

Mihriban Civan<sup>1,\*</sup> 

<sup>1</sup> Kocaeli Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 41001, Kocaeli Türkiye

#### Öz

Özellikle son 50 yılda insan nüfusunun kırsal kesimlerden şehirlere doğru kayması ile birlikte gerek sanayi gerekse yoğun yaşam mahallerinin neden olduğu hava kirliliği özellikle üst solunum ve buna bağlı diğer hastalıkların artmasına neden olmaktadır. Özellikle büyük şehirlerde yaşayanlar, zamanlarının büyük bir bölümünü iç mekanlarda geçirdikleri için son zamanlarda dış ortam havasının yanı sıra iç hava kalitesi de insan sağlığı için önemli olmaya başlamıştır. Bu çalışmada, 2016 yılı Şubat ve Mart aylarında Kocaeli'deki 80 evin iç ve dış mekan tozları eş zamanlı olarak toplanmıştır. 16 Poliaromatik Hidrokarbon (PAH), 14 Polibromlu difenil eter (PBDE) ve 15 Poliklorlu bifenil (PCB) için toz örnekleri analiz edilmiştir. PAH için ölçülen İç ortam/Dış Ortam (I/O) oranları (1.1-3.2 arasında), PBDE (1.9 ila 7.2 arasında) ve PCB (1.8-7.9 arasında) I/O oranlarına göre düşüktür. PBDE ve PCB I/D oranları birbirine yakın değerler bulunmuştur. Sanayi ve trafik yoğun bir şehirde I/D oranlarının 1'den büyük olması ve PBDE ve PCB için bu değerlerin yaklaşık 8 kata kadar çıkması iç ortam hava kalitesinin önemini göstermektedir. Bu sebeple iç ortam hava kalitesinin düzenlenmesi için bazı önlemler alınmalıdır.

**Anahtar kelimeler:** İç ortam/dış ortam (I/D) oranı, Ev tozu, Sokak tozu, Poliaromatik Hidrokarbonlar (PAH), Polibromlu Difenil Eter (PBDE), Poliklorlu Bifeniller (PCB)

#### 1 Giriş

Türkiye'de 1920'li yıllarda nüfusun %76'sı köy ve beldelerde yaşarken 2022 yılına geldiğimizde bu oran tersine dönmüş ve sanayinin de gelişmesi ile birlikte nüfusun %76'sı kentlerde yaşamaya başlamıştır [1]. Kentlerde yaşayan insanlar iç ve dış ortamda farklı türde kaynaklardan salınan kirleticilerden etkilenirler. Dış ortamda araç ve endüstri tesisleri baskın kaynak iken iç ortamda mobilyalar, bina malzemeleri, temizlik ve tüketim malzemeleri ve sigara dumanı ana kaynaktır [2]. Ayrıca havalandırma süresine bağlı olarak dış ortam kirlilikleri iç ortamda birikim yapar. Günümüzde insanlar pandeminin de etkisiyle evlerinde daha fazla vakit geçirmeye, belli sektörlerde çalışanlar ise işyerlerine gitmeden evlerinden çalışmaya başlamışlardır. Zaten modern yaşamın etkisiyle iç ortamlarda geçirilen süre

#### Abstract

In past 50 years, with migration of human population from rural to urban areas, both industrialization and urbanization bring with air pollutions problems and consequently cause to increase respiratory and other corresponding diseases. Since people, especially those living in urban areas, spend more than 90% of their time indoors, recently indoor air quality has been paid attention as well as ambient air quality. In the current study, the indoor and outdoor dusts of 80 houses in Kocaeli were simultaneously collected in February and March in 2016. The 16 Polyaromatic Hydrocarbons (PAHs), 14 Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and 15 Polychlorinated biphenyls (PCBs) were detected. Indoor to Outdoor (I/O) ratio for PAHs (ranging from 1.1 to 3.2) were not detected as high as PBDEs (range from 1.9 to 7.2) and PCBs (ranging from 1.8 to 7.9). The I/O ration for PBDEs and PCBs were comparable. Larger than one of I/O ratios in such a city with high loading of industrial and traffic and these ratios reached to 8 for PBDEs and PCBs indicated the importance of indoor air quality. Therefore certain precautions to regulate indoor air quality should be considered.

**Keywords:** Indoor/outdoor (I/O) ratio, House dust, Street dust, Polyaromatic Hydrocarbons (PAHs), Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs) and Polychlorinated Biphenyls (PCBs)

fazla iken pandeminin de etkisiyle yeni yaşam tarzlarının şekillenmeye başlaması sonucu evlerde geçirilen süreler artmaya başlamıştır. Bu durum ev iç ortam hava kalitesinin daha da önem kazanmasına sebep olmuştur. İç ortam havası hem içeride bulunan malzeme salınımlarından, hem de dışarıdan gelen kirliliğe dolaylı olarak birikim yapmaktadır. İç ortamda yapılan çoğu çalışma, kirleticilerin sadece iç ortam seviyelerini belirlemeye yönelik olduğundan dış ölçüm yapılmamış dolayısıyla iç ortamın dış ortam kirliliğinden ne derece etkilendiği değerlendirilememiştir. Özellikle yoğun endüstrileşmiş kentlerde yapılan iç ortam çalışmalarında dış ortam katkısı ayrı bir öneme sahiptir.

Son zamanlarda iç ve dış ortamda bulunan kirleticilerin olumsuz sağlık etkilerinden dolayı en çok bahsi geçen kirletici grubu Kalıcı Organik Kirleticiler (KOK)'ler

\* Sorumlu yazar / Corresponding author, e-posta / e-mail: mihriban.civan@kocaeli.edu.tr (M. Civan)  
Geliş / Received: 18.08.2022 Kabul / Accepted: 03.05.2023 Yayınlanma / Published: 15.07.2023  
doi: 10.28948/ngumuh.1164032

olmuştur. KOK grubu kirleticiler, yarılanma süreleri uzun, lipofilik özelliklerinden dolayı yağ dokuda birikme eğiliminde ve bozulmaya karşı dirençli oldukları için buldukları ortamda bozulmadan uzun yıllar kalabilmektedirler. Yağ dokuda biriktikleri için besin zincirine dahil olarak biyolojik birikime uğrayan ve bu yolla insan sağlığına ve çevre üzerinde zararlı etkilere yol açan kimyasallardır [2]. KOK grubu kirleticilerin bir kısmı ticari olarak üretilirken (PCB, PBDE gibi) bir kısmı da organik maddenin eksik yanması sonucu (PAH'lar) oluşmaktadır [3,4].

Ticari olarak sentezlenen ilk kimyasallardan olan Poliklorlu Bifeniller (PCB'ler) bozulmaya karşı dirençli olmaları, kanserojenik etkileri, bağışıklık, üreme, sinir sistemine olumsuz etkileri, endokrin bozucu özellikleri ve Hodgkin dışı lenfomaya (NHL) sebep olma ihtimallerinden dolayı Stockholm sözleşmesi ile 2001 yılında üretimi, satışı ve kullanımı yasaklanmıştır [5]. PCB'lerin, insan sağlığı üzerine olumsuz etkilerinden dolayı yasaklanması ile Polibromlu Difenil Eter (PBDE)'ler "yangın geciktirici" kimsiyal olarak üretilerek ürünlere ilave edilmeye başlanmıştır. Ancak PBDE'lerin canlılar üzerinde "endokrin bozucu" etkisi olduğu kanıtlanmamasıyla PBDE'lerin de üretimi ve kullanımı yasaklanmış veya sınırlandırılmıştır [6]. 179 ülkenin taraf olduğu Stockholm Sözleşmesi'ni ülkemiz 23.05.2001 tarihinde imzalamış ve 12.10.2010 itibari ile taraf olmuştur [7]. Ülkemizde hava, pencere filmi, anne sütü, biota iç ortam tozu ve havası gibi farklı matrislerde yapılan çalışmalarda PBDE'lerin görülmesi, söz konusu kimyasalların ülkemizde çevresel ortamlarda mevcut olduğunu göstermektedir [6].

İç ve dış ortamlarda yüksek konsantrasyonda bulunan ve eksik yanma sonucu oluşan Poli Aromatik Hidrokarbon (PAH)'lar olumsuz sağlık etkileri kanıtlanmış kirleticilerdir. PAH'lar yüksek miktarlarda endüstri tesislerinden, ısınma amaçlı yanma sonucu oluşan emisyonlardan ve araç egzozlarından kaynaklanmaktadır. İç ortamdaki PAH kirliliği hem dış ortamdan gelen birikim ile hem de iç ortamda sigara dumanı, yemek pişirme veya ısınma amaçlı soba, kuzine, şömine yanmasından kaynaklanmaktadır. Sigara dumanından kaynaklanan PAH kirleticileri az miktarda olmasına rağmen sağlık riski açısından en fazla tehdit oluşturan kaynaklar arasındadır [8].

İç ve dış ortamda bulunan bu kirleticilerin seviyeleri gaz fazı veya çöken tozdaki konsantrasyonları ölçülerek değerlendirilir. Son zamanlarda hem iç hem dış ortamdaki kirlilik seviyelerinin belirlenmesi toz ölçümleri ile yapılmaya başlanmıştır. Kirleticileri toz üzerinde tespit etmek, tozlara kolay ulaşılabilmesi, geniş yüzey alanlarına sahip olmaları, farklı kaynaklardan çıkan çok sayıda kirleticiyi barındırmaları ve bulunduğu ortam için kirlilik seviyesi göstergesi olmasından dolayı son zamanlarda iç veya dış ortamda tozda PAH, PCB, PBDE gibi kirleticilerin ölçümleri artmıştır [9,10]. Her ne kadar iç ve dış ortam toz kirletici seviyelerinin ölçüldüğü, olası sağlık risklerinin tahmin edildiği çalışmalar artmış olsa da ölçülen kirleticilerin iç ve dış ortamda konsantrasyon oranlarını hesaplayan çalışmalar son derece azdır. İç ortam/Dış ortam (I/O) oranları insan maruziyeti açısından ve kirletici

kaynaklarını tahmin edebilmek için oldukça önemli bir göstergedir. Örneğin iç ortam kirliliği dış ortamdan çok fazla etkileniyorsa iç ortam hava kalitesini artırmak için sadece iç ortam salınımlarını düşürmek yeterli olmayacaktır. Bu sebeple iç ortam kirliliklerinin hangi kaynaklardan salınım yaptığını araştırmak, etkili hava kalitesi planlaması yapabilmek için oldukça önemlidir. Bu çalışmada, aynı toz matriksinde bulunan 3 farklı KOK grubu kirletici olan PAH, PCB ve PBDE'lerin 80 farklı ev ve ev dışı tozundan alınan örneklerinde iç ortam ve dış ortam konsantrasyon oranlarını değerlendirmiştir. Bu sebeple özellikle pandemi ile birlikte evlerde geçirdiğimiz sürelerin arttığı bu günlerde sağlık riski açısından önemli olan kirleticilerin iç ortam/ dış ortam seviyelerini bilmek, daha iyi iç ortam koşullarını oluşturmak için atılacak adımlardan etkin sonuçlar elde edebilmek için faydalı bir önbiçli olacaktır.

## 2 Materyal ve metod

### 2.1 Örnekleme

Kocaeli ilini temsil edecek 8 ilçe belirlenmiş ve bu 8 ilçe kent kirliliğini temsil eden (İzmit, Gölcük, Karamürsel), endüstri kirliliği yoğun olan (Gebze, Dilovası, Çayırova), nispeten temiz bölgeleri temsil eden (Kartepe ve Kandıra) ilçelerinde bulunan evlerde ölçümler yapılmıştır. Evlerin farklı dış ortam kirlilik seviyelerini temsil etmeleri için mümkün olduğunca farklı mahallelerden seçilmeye dikkat edilmiştir. Proje başlamadan önce evler ziyaret edilmiş, araştırma ile ilgili bilgi verilip izin yazısı onaylatılmıştır.

Örnekleme yapılan semtlerin kirlilik yönünden özellikleri ve örnek nokta sayıları Tablo 1'de, evlerin konumu Şekil 1.'de gösterilmiştir. İç ortam kirliliğini temsil etmesi için örnekleme iç/dış hava akışının en az olduğu kış mevsiminde gerçekleştirilmiştir. Bir hafta boyunca süpürülmeyen evlerde toz örnekleme proje ekibine ait Hepa 14 filtresi olan (> 0.3 µm çapındaki partülleri 99.5% verim ile toplayan) NILFISK Elite model süpürge ile yapılmıştır. Her örnekleme evi için yeni toz torbası kullanılmış, süpürge ucu ve borusu izooktan ile temizlenmiştir. Örneklerin toplanması ve taşınması sırasında herhangi bir kirlenme olup olmadığını kontrol edebilmek için 4 saat süreyle 450 °C'de şartlandırılmış susuz sodyum sülfat arazi şahidi olarak kullanılmıştır. Şartlandırılmış sodyum sülfat evde isooktan çözeltisi ile temizlenmiş bir alana (yaklaşık 1 m<sup>2</sup>) dökülüp, yeni bir toz torbası takılmış süpürge ile süpürülmüş daha sonra toz torbası diğer örneklerle birlikte laboratuvara götürülmüştür [11]. Arazi şahidine örneklere yapılan aynı işlemler uygulanmıştır. Dış örnekleme için ise isooktan ile temizlenmiş faraş ve fırça kullanılmıştır. Evin/apartmanın giriş kapısının önünde çöken toz, faraş ile süpürülmüş ve yine isooktan ile temizlenip alüminyum folyo sarılmış cam kavanozda toplanmıştır. İç ve dış toz örnekleri ve varsa arazi şahidi aynı gün içinde Kocaeli Üniversitesi Çevre Mühendisliği bölümü GC-MS laboratuvarında bulunan derin dondurucuda muhafaza edilmiştir.

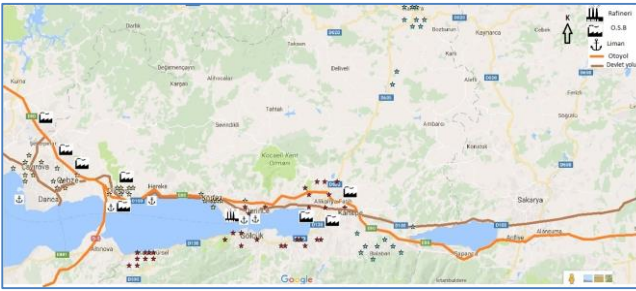
Laboratuvarda öncelikle örnekler 100 µm paslanmaz çelik elek ile elenmiş daha sonra toz örneklerden saç kılı, taş gibi yabancı maddeler temizlenmiştir. Tartımı yapılan toz örnekleri amber bir şişede ekstraksiyon işlemine kadar

laboratuvarında bulunan derin dondurucuda muhafaza edilmiştir. Ekstraksiyon ve kolon temizleme işlemleri için Cetin [12] tarafından kullanılan yöntem küçük değişiklikler yapılarak uygulanmıştır. 2 gr örnek üzerine 1 µl geri kazanım standardı ve 15 ml acetone: hexane (1:1) çözeltisi eklenerek bir gece bekletilmiştir. Ardından 1 saat ultrasonik banyoda bekletilen çözeltinin üst kısmı alınarak dönel buharlaştırıcı ile ve azot altında hacmi düşürülmüştür.

Kolon temizleme işlemi için alumina (6% deaktive edilmiş), silika jel (5% deaktive edilmiş) kullanılmıştır. 1 cm çapındaki kolona sırasıyla sodyum sulfat, alumina (2 g), silika jel (3 g) ve cam yünü (1 g) eklenmiştir. Öncelikle kolon 30 ml petrolü eter (PE) ve 20 ml dikolorometan (DCM) ile temizlenmiş ardından örnek eklenmiştir. Sonrasında kolondan geçirilen 60 ml PE ilk elut olmuş, daha sonra DCM ile ikinci elut alınmıştır. Elut hacimleri dönel buharlaştırıcı ile 5 ml'ye düşürülmüş daha sonra azot altında 1 ml düşürülerek analize hazır hale getirilmiştir. İlk elutda PCB ve PBDE, ikinci elutda ise PAH analizi yapılmıştır.

**Tablo 1.** Örnekleme yapılan semtler ve örnek sayıları

Semt	Kirlilik Türü	Örnekleme yapılan ev sayısı
İzmit	Kent	10
Gölcük	Kent	10
Karamürsel	Kent	10
Gebze	Sanayi	10
Dilovası	Sanayi	10
Çayırova	Sanayi	10
Kartepe	Kırsal	10
Kandıra	Kırsal	10
8 ilçe	3 farklı bölge	80



**Şekil 1.** Örnekleme yapılan evlerin konumları (maps.googleearth, 2016)

## 2.2 Analiz

Analizler hedef 16 PAH, 15 PCB ve 14 PBDE kirleticileri için kalibre edilmiş Agilant marka 7890B MS ve ECD dedektörlü 7890N Gaz Kromatografi cihazı ile yapılmıştır. PBDE analizi için fırın programı, 100 C<sup>0</sup>'de 1 dakika bekleme, dakikada 8 C<sup>0</sup> artışla 320 C<sup>0</sup>'ye çıkma ve burada 6 dakika beklemektedir. PCB analizi için fırın programı: 80 C<sup>0</sup>'de 2 dakika bekleme daha sonra dakikada 30 C<sup>0</sup> artışla 320 C<sup>0</sup> ulaşma ve burada 10 dakika bekleme şeklindedir. PAH analizi için fırın programı: 50 C<sup>0</sup>'de 1 dakika bekleme, dakikada 25 C<sup>0</sup> artışla 200 C<sup>0</sup>'ye ve

dakikada 8 C<sup>0</sup> artışla 300 C<sup>0</sup>'ye çıkma ve burada 8 dakika beklemektedir. Enjeksiyon bölgesi sıcaklığı 295 C<sup>0</sup>'dir. PBDE için 3 ul enjeksiyon PAH ve PCB için 1 ul splitless mod'da enjeksiyon yapılmıştır.

Geri kazanım standartlarından asenaften d10 (65 ± 14%), perlen d10 (71 ± 12%), krisen d10 (73 ± 17%), fenantren d10, (76 ± 19%), 13C<sup>12</sup> BDE-47 (68.2 ± 11), 13C<sup>12</sup> BDE 203 (61.7 ± 6%), PCB14 (73 ± 11%), PCB 65 (77 ± 10%) ve PCB 168 (81 ± 14%) için hesaplanmıştır. Arazi şahidinde ölçülen kirleticilerin sonucu örnek sonuçlarından çıkartılarak şahit düzeltmesi yapılmıştır. Şahitlerde ölçülen kirleticiler örnekte ölçülen konsantrasyonların %9'unu geçmemiştir.

## 3 Bulgular ve tartışma

### 3.1 PBDE I/O oranı

İç ortam tozunda toplam PBDE ( $\Sigma_{14}$ PBDE) konsantrasyonları 25.68 ng/g ile 5239 ng/g arasında değişirken ortalaması 817.5 ng/g olarak ölçülmüştür. PBDE'ler eklendikleri ürün ile kovalent bağ oluşturmadıkları için doğrudan veya aşınma ile ortama salınır [13]. PBDE'lerin iç ortama salınımları gaz fazında, üzerindeki çöken toza adsorblanması yoluyla ve malzemenin aşınması ile gerçekleşmektedir [14]. Abafe ve Martincigh [15] BDE 209 ile iç ortamdaki elektronik cihazlar arasında korelasyon tespit etmiştir. Bu sebeple evlerde bulunan elektronik ev aletlerinin ve mobilya sayılarındaki değişkenlik ve evlerin fiziksel koşullarının farklılığı en yüksek ve en düşük konsantrasyonlar arasında dikkate değer bir farka sebep olabilmektedir. Dış ortam tozu toplam PBDE ( $\Sigma_{14}$ PBDE) konsantrasyonları ise 4.82 ng/g ile 1643 ng/garasında değişirken 218.56 ng/g ortalama ile iç ortam tozlarına kıyasla daha düşük seviyelerde ölçülmüştür.

I/D (İç ortam/Dış Ortam) oranı kirleticinin iç ortam ya da dış ortam kaynaklı olduğunu anlayabilmek için faydalı bir değerlendirmedir. I/D oranının birden büyük olması bu kirleticinin için baskın kirleticinin için olduğunu göstermektedir. Şekil 2'de her bir PBDE kirleticileri için ortalama I/D oranı gösterilmiştir. PBDE için I/D oranı 1,8 ila 3,1 arasında değişmektedir. Örnekleme noktalarını kaynak noktalarına yakınlığına göre gruplandırdığımızda  $\Sigma_{15}$ PBDE için ortalama I/D oranları 3,8 (kent), 2,9 (endüstri) ve 3,1 (kırsal) olarak hesaplanmıştır. Partikül maddeler için Rojas-Bracho vd. [16] ve Bahadori vd. [17] tarafından yapılan bir çalışmada havalandırma süresinin artmasının I/D oranının azalmasına sebep olduğunu tespit etmişlerdir. Bu çalışmanın kış ayında yapıldığından I/D oranlarının bütün kirleticiler için yüksek olması beklenir. Ancak PBDE'ler iç ortamda kullanılan malzemelere eklenen kimyasallar olduğundan iç ortam seviyelerinin daha yüksek olması beklenmektedir. Her bir ev için I/D oranına bakıldığında ise bu değerler 1,9 (BDE-99) ila 7,2 (BDE-209) arasında değişmektedir. I/D oranlarının evler arasında bu kadar farklılık göstermesi, birincil/ikincil kaynağın etkisi, sosyo-ekonomik durum, iç ortamı temizleme sıklığı (toz yaşı), farklı atmosferik koşullar, farklı iç ortam koşulları, havalandırma süresi gibi çok sayıda parametreye bağlı olmaktadır [18, 19, 20]. Bu sebeple kent ve kırsal bölge I/D oranları arasında dikkate

değer bir fark bulunmamıştır. Bütün evlerde ölçülen BDE-209 kirleticisi için I/D değerleri ise diğer PBDE'lere göre yüksek hesaplanmıştır. Penta ve okta PBDE karışımları Stokholm Sözleşmesinde öncelikli kirleticiler olarak listelenmiş olup ülkemiz dahil Amerika Birleşik Devletleri'nin çeşitli eyaletlerinde, Avrupa Birliği, Çin ve Japonya gibi çoğu ülkede üretimi, kullanımı, ithalatı ve ihracatı yasaklanmıştır [21]. Ancak "Bromine Science Environmental Forum (BSEF)"in paylaştığı bilgiler doğrultusunda toplam PBDE üretiminin %83'ünü oluşturan deka-BDE karışımları piyasada en yaygın olarak bulunmakta ve şu anda ülkemiz de dahil birçok ülkede ticari olarak kullanılmaktadır [22]. Bu sebeple kullanımı devam eden BDE-209'un iç ortam seviyeleri diğer PBDE'lere göre daha yüksektir.

### 3.2 PAH I/D oranı

Ev tozu toplam PAH ( $\Sigma_{16}$ PAH) konsantrasyonları 253,81 ng/g ile 29999 ng/g arasında değişirken 6196 ng/g ortalama konsantrasyon ölçülmüştür. Kış mevsimi olmasına rağmen sokak tozu toplam PAH konsantrasyonları iç ortama göre daha düşük ölçülmüştür. Dış ortam  $\Sigma_{16}$ PAH konsantrasyonları 36.12 ng/g ile 11812 ng/g arasında değişirken 2648 ng/g ortalamaya sahip olduğu görülmüştür.

PAH kirleticileri için İç ortam/Dış ortam oranları çok değişkenlik göstermektedir. Her bir PAH kirleticisi için ortalama I/D değerleri Şekil 3'de verilmiştir. Bütün örnekleme noktalarının ortalama I/D PAH seviyeleri 1,1 (Flt+Pyr) ile 3,2 (Ind) arasında değişmektedir. Örnekleme dönemi boyunca ortalama atmosfer sıcaklığı Şubat ayında 6,7°C Mart ayında ise 8,7°C ölçülmüştür. Ayrıca sıcaklık gazların dağılımını ve atmosferik reaksiyon oranlarını da etkilemektedir [4]. Örnekleme yapılan 62 evde ısınma amaçlı doğalgaz, 16 evde soba, 12 evde doğalgaz+şömine ile ısıtılmıştır. Ayrıca bu evlerin 13'ünde sigara içilmektedir. I/D oranlarının birden büyük olmasının sebeplerinden biri de ısınma amaçlı yakılan yakıttan kaynaklanan PAH emisyonudur. Biyokütle yanması sonucu sobalı evlerde yüksek bulunan BaP konsantrasyonu I/D oranının ortalama 2,8 gibi yüksek bir değer çıkmasına sebep olmuştur. Benzer şekilde Cao vd [23] iç, ortam, dış ortam kişisel örnekleme ile yaptığı çalışmada sigara içilen evlerde BgP, BaP ve DahA oranlarının yüksek olduğunu ve tüm PAH maruziyetine %30 katkı sağladığını hesaplamıştır.

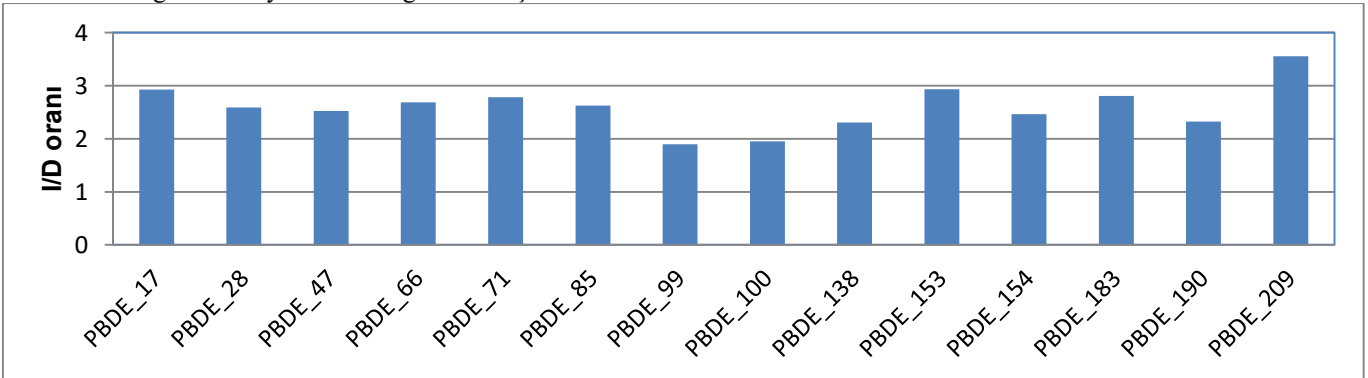
PAH kirliliğinin ana kaynağı ısınma amaçlı biyokütle yakılması ve egzoz emisyonları olduğundan dış ortamda

özellikle kış mevsiminde yapılan örneklemelerde yüksek oranlarda PAH konsantrasyonları ölçülmüştür [24, 25]. Kış mevsiminde yüksek konsantrasyonlar ölçülmesinin nedeni kaynakların artması yanında meteorolojik olaylar etkili olmaktadır. Kış mevsiminde karışım yüksekliğinin düşük olmasında dolayı seyrelmenin azalması, ısı ve güneşin etkisiyle bozulma oranlarının düşmesi dış ortam PAH seviyelerini etkilemektedir. Ana kaynağı dış ortam olan bu kirletici için I/D oranı 1'den düşük beklenebilir. Ancak iç ortam alanlarının dar olması, yalıtımdan dolayı binanın hava almasının engellenmesi, kış mevsiminden dolayı sınırlı havalandırma yapılması, biyolojik/kimyasal bozulmaların az olması iç ortamda bulunan PAH kirleticilerinin birikim yapmasına sebep olmuş olabilir [26].

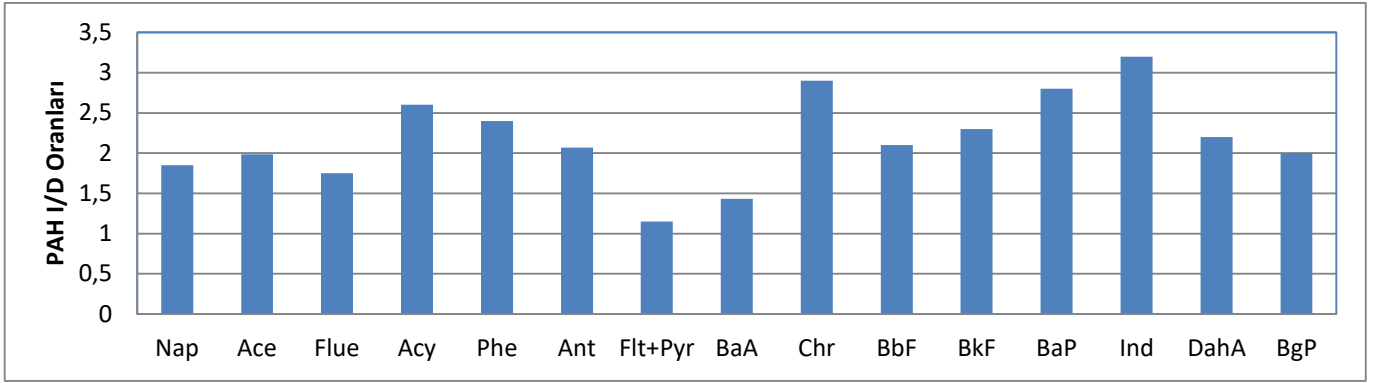
### 3.3 PCB I/D oranı

İç ortam ev tozu toplam PCB konsantrasyonu ( $\Sigma_{15}$ PCB) 1,71 ile 418,17 ng/g aralığında değişirken ortalama değeri 38,94 ng/g olarak ölçülmüştür. Dış ortam tozunda ise toplam PCB konsantrasyonu ( $\Sigma_{15}$ PCB) 0,34 ile 87,84 ng/g aralığında değişmektedir (ortalama: 6,05 ng/g).

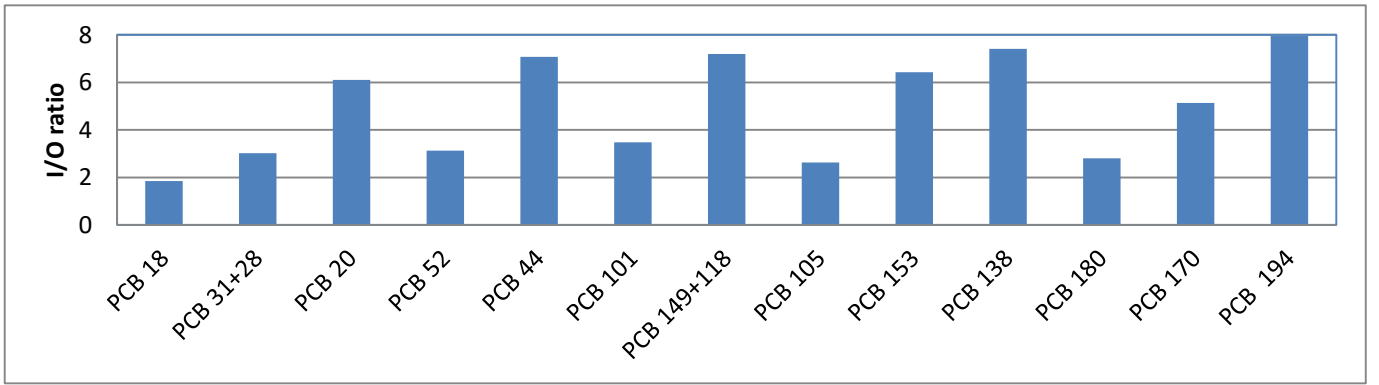
Kocaeli endüstrileşmiş ve yoğun trafiğe sahip bir şehir olmasına rağmen dış ortamdan çok iç ortam seviyeleri oldukça yüksek ölçülmüş ve her PCB izomerinin I/D oranları birden büyük bulunmuştur (Şekil 4). Şekilde görüldüğü üzere PCB 194 kirleticisinin ortalama I/D oranları 7,9 ile en yüksek farka sahip izomerdir. Bunun yanında hem düşük hem de yüksek molekül ağırlığa sahip PCB'lerin (PCB 20, -44, 149+118,-153, -138) izomerlerin I/D oranları 6'dan yüksektir. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı tarafından 2015 yılına kadar 5 milyon ton yasaklanmış PCB'li yağlar ve ekipmanlar imha edilmiştir. Bu doğrultuda 2025 yılına kadar PCB içeren tüm ekipmanların kullanımdan kaldırılması planlanmaktadır. Ölçüm sonuçları değerlendirildiğinde Bakanlık tarafından alınan önlemlerin etkisiyle dış ortam PCB seviyeleri oldukça düştüğü ancak I/D oranlarının yüksek olduğu ve iç ortam PCB salınımlarının devam ettiğini göstermektedir [26]. Yine proje ekibi tarafından hazırlanan başka bir makalede bahsedilen faktör analiz sonuçlarına göre iç ortam PCB seviyeleri ticari PCB kullanımından etkilenmektedir. İç ortamda kaynağın iç ortamda sürekli bulunması iç ortam PCB salınımlarının devamlılığına sebep olmaktadır.



Şekil 2. PBDE kirleticilerin I/D oranları



Şekil 3. PAH kirleticilerin I/D oranları



Şekil 4. PCB kirleticilerin I/D oranları

Özellikle toz fazı kirletici konsantrasyonları tozun malzeme ile temas ettiği sürenin artması ile artmaktadır. Bi vd. [27] tozların doğrudan kaynağa temas süresinin tozda ölçülen kirletici konsantrasyonlarını arttırdığını ve sadece iki günlük kaynak-toz temasından sonra deney öncesi seviyeden 12 kat daha yüksek olduğu belirlemiştir. Bu sebeple bu çalışmada da iç ortam tozlarında hala dış ortama kıyasla yüksek seviyede PCB ölçülmüştür. Benzer şekilde Wang vd. [28] tarafından Çin/Pearl River Delta'da kent, endüstri ve kırsal bölgelerde iç ortam tozunda ölçülen PCB'lerin dış ortam oranlarının farkının 100 kata kadar çıktığını tespit etmişlerdir. Bu çalışmada ölçülen hem dış hem iç ortamda en yüksek katkı yapan kirleticiler PCB 31+28 (iç ortam ortalama: 4.82 ng/g; dış ortam ortalama: 0.546 ng/g) ve PCB 153 izomeridir (iç ortam ortalama: 4.89 ng/g; dış ortam ortalama: 0.511 ng/g). Bu kirleticiler dışında PCB 101 dış ortamda PCB 138 ise iç ortamda yüksek ölçülmüştür.

#### 4 Sonuçlar

Kocaeli ili genelinde 80 evin iç ortamında ve evlerin hemen dışında toz örnekleri alınarak toplam 14 PBDE, 16 PAH ve 15 PCB izomerlerinin konsantrasyonlarının iç ortam/dış ortam oranları değerlendirilmiştir. PAH kirleticisi iç ortam toz PAH seviyeleri dış ortama göre 1.2 ila 3.2 kat daha yüksek çıkmıştır. Bu durum dış ortam kaynağı daha baskın olan PAH kirleticisinin bile iç ortam seviyelerinin yüksek olduğunu ve dış ortamda olduğu gibi iç ortam için de PAH'lar için sınırlandırmalar gerektiğini göstermektedir. PCB I/D oranları 1.8 ila 7.9 değişirken, PAH'larala kıyaslandığında çok daha yüksek seviyelerde ölçülmüştür.

PCB hem iç hem dış kaynaklardan salınım yapmasına rağmen dış ortam PCB kullanımının 2001 yılında yasaklanması ve bertaraf edilme önlemlerinin olumlu etkileri olduğu görülmüş ancak iç ortamda bulunan PCB kaynaklarının iç ortam seviyelerini arttırdığı sonucuna varılmıştır. Ana kaynağı iç ortam olan PBDE'lerin I/D oranları ise PCB'lere benzer şekilde 1.9 ila 7.2 aralığında ölçülmüştür. PBDE kullanımının yeni yasaklanmış olması ve hala evlerde yasaklama öncesi üretilen çok fazla malzeme bulunduğundan PBDE için iç ortamda yüksek değerler bulunması beklenen bir durumdur. Ölçülen PAH, PCB ve PBDE kirleticileri için I/D oranlarının 1'den büyük bulunması kirleticiler için baskın kaynağın iç ortam olduğunu ve iç ortam seyrelme/bozulmanın dış ortam kadar etkin olmadığını göstermektedir.

Kocaeli gibi sanayi ve trafik yoğun bir şehirde I/D oranlarının 1'den büyük olması ve PBDE ve PCB için bu değerlerin yaklaşık 8 kata kadar çıkması iç ortam hava kalitesinin önemini göstermektedir. Kırsal alanlarda bile I/D oranları kentlere göre çok değişmediği tespit edilmiştir. Bu çalışma dış ortam hava emisyonlarına yönetmeliklerle kısıtlama getirildiği gibi iç ortamlar içinde önlemler alınması gerektiğini göstermektedir.

Örnekleme iç/dış hava sirkülasyonunun en az olduğu kış mevsiminde yapılmıştır. Hava sirkülasyonunun uzun olduğu yaz mevsiminde de benzer çalışmaların yapılması ve mevsimsel kıyaslanmanın yapılması önerilmektedir. Ayrıca çalışmada sadece toz fazı kirleticiler değerlendirilmiştir. Tam olarak iç ortam hava kalitesini değerlendirmek için partikül madde ve gaz fazı kalıcı organik kirletici

konsantrasyonlarının iç ve dış ortamda paralel olarak ölçümlerinin yapılması faydalı olacaktır.

### Teşekkür

Bu çalışmada elde edilen sonuçlar, TÜBİTAK tarafından 115Y405 numaralı proje kapsamında desteklenmiş olup, örnekleme ve ekstraksiyon işlemlerinde desteklerinden dolayı Dr. Öğr. Üyesi Demet Arslanbaş'a, Bilgehan Başaran'a, Tuğba Ayaz'a ve Hepsen Bahar Akyıldız'a, ayrıca örnekleme yapmamıza izin veren ve bizlere yardımcı olan ev sahiplerine teşekkür ederiz.

Etik Onay: Ev sahiplerinin katılımcı olduğu çalışmalarda gerçekleştirilen tüm prosedürler, 24 Şubat 2015 tarihli Kocaeli Üniversitesi Klinik Araştırmalar Etik Kurulu etik standartlarına uygun olarak KOU KAİK 2015/40 onay referans numarası ile izin alınıp tamamlanmıştır.

### Çıkar çatışması

Yazar çıkar çatışması olmadığını beyan etmektedir.

**Benzerlik oranı (iThenticate):** %11

### Kaynaklar

- [1] TÜİK (Türkiye İstatistik Kurumu) 2022, <https://data.tuik.gov.tr/Kategori/GetKategori?p=nufus-ve-demografi-109&dil=1>, Erişim Tarihi: 01 Nisan 2022.
- [2] X. Liu, Understanding semi-volatile organic compounds in indoor dust. *Indoor and Built Environment*, 31(2), 291-298, 2022. <https://doi.org/10.1177/1420326X211070859>.
- [3] Y.X. Yu, Y.P. Pang, C. Li, J.L. Li, X.Y. Zhang, Z.Q. Yu, J.L. Feng, M.H. Wu, G.Y. Sheng, J.M. Fu, Concentrations and seasonal variations of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in in- and out-house dust and human daily intake via dust ingestion corrected with bioaccessibility of PBDEs. *Environmental International*, 42, 124-131, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2011.05.012>.
- [4] W. Wang, M. Huang, Y. Kang, H. Wang, A.O.W. Leung, K.C. Cheung, M.H. Wong, Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in urban surface dust of Guangzhou, China: status, sources and human health risk assessment. *Science of Total Environment*, 409, 4519-4527, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.07.030>.
- [5] O. Audy, L. M. M. Venier, S. Vojta, J. Becanova, K. Romanak, M. Vykoukalova, R. Prokes, P. Kukucka, M. L. Diamond, J. Klanova, PCBs and organochlorine pesticides in indoor environments - A comparison of indoor contamination in Canada and Czech Republic, *Chemosphere*, 622-631, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.05.016>.
- [6] Ulusal Uygulama Planı, 2014, Kalıcı Organik Kirlenimlere İlişkin Stockholm Sözleşmesi, T.C. Çevre Ve Şehircilik Bakanlığı, Erişim Tarihi: 15 Mart 2022 <https://onceliklikimyasallar.csb.gov.tr/stockholm-sozlesmesi-i-5175>, Erişim Tarihi 12 Şubat 2022
- [7] N. Vardar, Y. Taşdemir, M. Odabaşı, K.E. Noll, Characterization of atmospheric concentrations and partitioning of PAHs in the Chicago atmosphere, *Science of Total Environment*, 327, 163-174, 2004. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2003.05.002>.
- [9] Y. Zhang, X. Li, H. Zhang, W. Liu., Y. Liu, C. Guo., J. Xu, F. Wu, Distribution, source apportionment and health risk assessment of phthalate esters in outdoor dust samples on Tibetan Plateau, China, *Science of Total Environment*, 834, 1-14, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.155103>.
- [10] W. Wang, J. Zheng, C.Y. Chan, M.J. Huang, K.C. Cheung, M.H. Wong, Health risk assessment of exposure to polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) contained in residential air particulate and dust in Guangzhou and Hong Kong. *Atmospheric Environment*, 89,786-796, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.01.030>.
- [11] Y. Hassan, T. Shoeib, Levels of polybrominated diphenyl ethers and novel flame retardants in microenvironment dust from Egypt: an assessment of human exposure. *Science of Total Environment* 505,47-55, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.09.080>.
- [12] B. Cetin, M. Odabasi, A. Bayram, Wet deposition of persistent organic pollutants (POPs) in Izmir. Turkey, *Environmental Science and Pollution Research*, 6183-6186, 2016. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-6183-6>.
- [13] C.J. Weschler, W.W. Nazaroff, SVOC partitioning between the gas phase and settled dust indoors. *Atmospheric Environment*, 44(30), 3609-3620, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2010.06.029>.
- [14] A. Basis, C. Samara, Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in the indoor and outdoor environments—a review on occurrence and human exposure. *Environmental Pollution*, 169, 217-229, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2012.04.009>.
- [15] O.A. Abafe, B.S. Martincigh, Polybrominated diphenyl ethers and polychlorinated biphenyls in indoor dust in Durban, South Africa. *Indoor Air* 25,547-556, 2015. <https://doi.org/10.1111/ina.12168>.
- [16] L. Rojas-Bracho, H. Suh, P. Koutrakis, Relationships among personal, indoor, and outdoor fine and coarse particle concentrations for individuals with COPD. *J Expo Sci Environ Epidemiol*, 10, 294-306, 2000. <https://doi.org/10.1038/sj.jea.7500092>.
- [17] T. Bahadori, H. Suh., P. Koutrakis P, Issues in Human Particulate Exposure Assessment: Relationship between Outdoor, Indoor, and Personal Exposures, *Human and Ecological Risk Assessment*, An International Journal, 5(3), 459-470, 1999. <https://doi.org/10.1080/10807039.1999.10518871>
- [18] H. Qi, W.L. Li, N.Z. Zhu, W. Ma, L.Y. Liu, F. Zhang, Y. Li, 2014 Concentrations and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in indoor dust in China. *Science of Total Environment*, 491-492,100-107, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.01.119>.
- [19] J.G. Allen, M.D. McClean, H.M Stapleton, T.F. Webster, Critical factors in assessing exposure to

- PBDEs via house dust. *Environmental International*, 34,1085–1091, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2008.03.006>.
- [20] Z.G. Cao, Y. Gang, Y.S. Chen, Q.M. Cao, H. Fiedler, S.B. Deng, J. Huang, B. Wang, Particle size: a missing factor in risk assessment of human exposure to toxic chemicals in settled indoor dust. *Environmental International* 49, 24–30, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2012.08.010>.
- [21] N. Ali, S. Harrad, E. Goosey, H. Neels, A. Covacia, ‘Novel’ Brominated Flame Retardants in Belgian and UK Indoor Dust: Implications for Human Exposure, *Chemosphere*, 83, 1360–1365, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.02.078>.
- [22] BSEF, 2019. Our substances: Applications of Deca-BDE [www.bsef.co.aralikk/our-substances/deca-bde/applications](http://www.bsef.co.aralikk/our-substances/deca-bde/applications) (Erişim Tarihi: 02 Aralık 2021)
- [23] Z. Cao, F Xu, A. Covaci, M. Wu, H. Wang, G.Yu, B.Wang, S. Deng, J. Huang, X. Wang, Distribution patterns of brominated, chlorinated, and phosphorus flame retardants with particle size in indoor and outdoor dust and implications for human exposure. *Environmental Science and Technology*, 48, 8839–8846, 2014. <https://doi.org/10.1021/es501224b>.
- [24] P. Wang, A. Qi, Q. Huang, Y. Wang, X. Tuo, T. Zhao, S. Duan, H. Gao, W. Zhang, P. Xu, T. Zhang, X. Zhang, W. Wang, L. Yang, Spatial and temporal variation, source identification, and toxicity evaluation of brominated/chlorinated/nitrated/oxygenated PAHs at a heavily industrialized area in eastern China. *Science of Total Environment*, 822, 153542, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.153542>.
- [25] R.M Maertens, J. Bailey, P.A. White, The Mutagenic Hazards of Settled House Dust: A Review, *Mutation Research/Reviews in Mutation Research*, 567, 401-425, 2004. <https://doi.org/10.1016/j.mrrev.2004.08.004>.
- [26] J. Hetzel., Ö. Hallaç., J. Shideler, M. İpek, Türkiye'deki Poliklorlu Bifenillerin (PCBs) Çevreyle Uyumlu Yönetimi İçin Rehber, Çevre ve Şehircilik Bakanlığı 2017
- [27] C. Bi, X. Wang, H. Li, X. Li, X., Y. Xu, Direct transfer of phthalate and alternative plasticizers from indoor source products to dust: Laboratory measurements and predictive modeling. *Environmental Science & Technology*, 55(1), 341-351, 2020. <https://doi.org/10.1021/acs.est.0c05131>.
- [28] W. Wang, M.J. Huang, J.S. Zheng, K.C. Cheung, M.H Wong, Exposure assessment and distribution of polychlorinated biphenyls (PCBs) contained in indoor and outdoor dusts and the impacts of particle size and bioaccessibility, *Science of Total Environment*, 463-464, 1201-1209. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.04.059>.

