Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi
Part:C, Tasarım Ve Teknoloji
GU J Sci Part:C
4(4):321-329 (2016)

ÜNİVERSİTE İÇ ORTAMINDA ÖLÇÜLEN HALOJENLİ KALICI ORGANİK KİRLETİCİLERİN SEVİYELERİ

Mihriban YILMAZ CİVAN[1, ♠]

[1]*Çevre Mühendisliği Bölümü, Kocaeli Üniversitesi, Umuttepe Kampüsü,41380 Kocaeli*

Başvuru: 26/09/2016 *Kabul: 02/11/2016*

ÖZ

Bir üniversite kampüsünde farklı özelliklere sahip mikroçevrelerde (çevre ve mekatronik mühendisliği bölümünde bulunan laboratuvar ve sınıflar, hukuk fakültesinde bulunan sınıflar ve kütüphane) toplanan iç ortam tozlarında Poliklorlu Bifenil (PCB)'ler ve Polibromlu Difenil Eter (PBDE)'lerin ölçümü yapılmıştır. 2 kimya laboratuvarı, 2 bilgisayar laboratuvarı, 5 sınıf ve 2 kütüphane salonunda ölçülen ortalama Σ_{14}PBDE ve Σ_{15}PCB değerleri sırasıyla: 88,47, 613,71, 281,9 ve 152,79 ng g^{-1} ve 82,81, 205,62, 27,64 ve 67,94 ng g^{-1}'dır. En yüksek konsantrasyona sahip izomer BDE-209 (ortalama: 173,56 ng g^{-1}), daha sonra BDE-153 (ortalama: 15,83 ng g^{-1}) ve BDE183 (ortalama:15,30 ng g^{-1}) olarak belirlenmiştir. Diğer mikroçevrelere göre bilgisayar laboratuvarında yüksek PBDE ölçülmesinin sebebi bu kirleticilerin ihtiva edildiği mikroişlemcilerin ve eski bilgisayar kasalarının laboratuvarda bulunması olarak düşünülmektedir. Çevre laboratuvar-1'de yapılan deneyler ve kimyasal deposunun bulunması PCB seviyelerinin kaynağı olabileceği ancak bu kaynakların PBDE seviyelerini etkilemediği tahmin edilmektedir. PBDE/PCB oranının birden büyük olması binaların yapımında PCB içerikli malzemelerin kullanılmadığını göstermektedir.

Anahtar kelimeler: *İç ortam tozu, Poliklorlu Bifenil (PCB)'ler ve Polibromlu Difenil Eter (PBDE)'ler.*

LEVELS OF HALOGENATED PERSISTENT ORGANIC POLLUTANTS IN THE INDOOR ENVIRONMENT OF A UNIVERSITY CAMPUS

ABSTRACT

Concentration of Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) were detected in indoor dust of four different microenvironments (laboratories and classrooms in environmental and mechatronics engineering departments, classrooms in the faculty of law and library) in a university campus. The mean concentrations of Σ_{14}PBDEs and Σ_{15}PCBs in 2 chemical laboratories, 2 computer laboratories, 5 classrooms, 2 saloons of library were 88.47, 613.71, 281.9 and 152.79 ng g^{-1}, and 82.81, 205.62, 27.64 and 67.94 ng g^{-1} for PBDEs and PCBs, respectively. BDE 209 was the most dominated congener with a mean value of 173.56 ng g^{-1}, followed by BDE 153 (mean:15.83 ng g^{-1}) and BDE-183 (mean:15.30 ng g^{-1}). The elevated concentrations of PBDEs and PCBs measured in computer laboratory indicated that the main sources of these congeners could be microprocessor packaging in computers, printed circuit boards and older computers cabinet treated with these pollutants. While the conducted chemical experiments and existince of chemicals stored in the chemical laboratory could be the source of PCBs, however, it is thought that they may not affect the levels of measured PBDEs in environmental laboratory. The PBDEs/PCBs >1 indicated that the current buildings were constructed after the use of PCB ban.

Keywords: *Indoor dust, Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs), Polychlorinated biphenyls (PCBs).*

♠*İletişim yazarı, e-mail: mihriban.civan@kocaeli.edu.tr*

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Sanayi devrimi ile birlikte kentleşmenin artması beraberinde yüksek binalarda toplu yaşamı gerektirmiştir. İnsanlar yüksek binalarda veya toplu olarak vakit geçirdikleri ortamlarda daha güvenli yaşayabilmeleri için çeşitli önlemler geliştirmişlerdir. Bunlardan birisi de hemen alev almayan ürünlerin üretilmesidir. İç ortamda bulunan ahşap veya plastikten yapılmış ürünler yangın sırasında hemen alev aldıkları ve zehirli gaz salınımı yaptıkları için yangını tetikleyip insanların güvenli bir şekilde ortamdan uzaklaşmalarına imkan vermemektedir. Bu sebeple yangına karşı dayanıklı olmayan/hemen tutuşan ürünlere kimyasallar ilave edilerek yangına karşı daha dirençli olmaları sağlanmıştır. Bu sayede yangını kontrol altına almak ve insanların güvenli bir şekilde tahliyesini sağlamak daha kolay hale gelmiştir.

"Yangın geciktirici" olarak da tanımlanan bu kimyasallardan ilki Poliklorlu Bifeniller (PCB'ler)'dir. PCB'ler ticari kullanım için üretilen ilk Kalıcı Organik Kirletici (KOK) grubu kirleticilerden biridir. Kimyasal kararlılığı yüksek ve yangına dayanıklı sentetik organik kimyasal olan PCB'ler bir çok alanda kullanılan ürünlere ilave edilmiştir. Elektrikli ekipmanların, hidrolik makinelerin ve diğer uygulamaların yağlarına katkı olarak kullanılmıştır. PCB'ler elektrik transformatörlerinde, kapasitörlerde yalıtım sıvısı olarak, sanayide ısı aktarımı sıvısı olarak ve ayrıca boya, karbonsuz kopya kağıtları, yalıtım ve bina malzemeleri, tebeşirler, yapıştırıcılar ve plastiklerde kullanılmışlardır [1, 2]. Kararlı yapılarından, olası kanserojen olmalarından, bağışıklık, üreme, sinir sistemine olumsuz etkilerinden, Hodgkin dışı lenfomaya (NHL) sebep olma ihtimallerinden ve endokrin bozucu özelliklerinden dolayı A.B.D'de 1979 yılında ve Stokholm sözleşmesi ile de 2001 yılında üretimi yasaklanmıştır [3, 4]. Buna rağmen stoklarda bulunan kimyasalların kullanılması ve yasak öncesi üretilen ürünlerde bu kirleticilerin bulunmasından dolayı PCB'lerin iç ortam emisyonları devam etmektedir. Ayrıca bazı çalışmalar boyalara renk vermek için yeni üretilmiş ürünlerde PCB'lerin bulunduğunu ve bunların da iç ortam PCB seviyelerine katkıda bulunduğunu belirtmektedir [5]. Ülkemizde PCB kirleticilerin "Tehlikeli Kimyasalların ve Ürünlerin Kontrolü Yönetmeliği, 1993" gereği üretimi, ithalat ve ihracatı durdurulmuştur [6]. Diğer KOK grubu kirleticiler gibi PCB'ler de fotokimyasal ve mikrobiyal bozulmalara uğramadığı ve kalıcı özelliklerinden dolayı uzun süre iç ortamda kalabilmektedir.

Kimaysal yapısı PCB'lere çok benzeneyen Polibromlu Difenil Eter (PBDE)'ler, PCB'lerin zaralı etkilerinden dolayı yasaklanması ile üretilmeye başlanmış ve 1970'li yıllardan günümüze kadar yangın geciktirici olarak plastik, tekstil ürünleri, televizyon setleri, sentetik bina malzemeleri ve bilgisayar/beyaz eşya kasalarında kullanılmıştır. Malzemeye ilave edildiğinden ve kimyasal bir bağ oluşturmadığından dolayı bu kirleticiler zaman içinde malzemeden ortama salınırlar ve ortamda birikmeye başlarlar. Yapılan çalışmalarda; kanda, anne sütünde ve kordon kanında ölçülen PBDE seviyeleri ile çocuklarda birçok gelişimsel ve nörogelişimsel problemlerin ilişkisi olduğunu göstermektedir [7, 8]. Bu olumsuz sonucun temelinde PBDE kirleticilerin tiroid bezlerinin çalışmasını etkilemesi yatmaktadır. Tiroid hormonlarının düzeninin bozulmasından dolayı vücuttaki hemen hemen bütün dokuların fonksiyonları değişmekte ve dokuların zarar görmesi sonucunda vücutta bütün sistemlerin çalışmaları farklılaşmaktadır [9, 11]. Bu sebeple PBDE grubu kirleticiler "lipofilik endokrin bozucular" olarak tanımlanmaktadır [10]. Çevrede maruz kalınan bu kirleticilerin molekül ağırlıklarına ve halka yapısına göre penta bromo difenil etherler (Penta-BDE), okta bromo difenil etherler (Okta-BDE) ve deka bromo difenil etherler (Deka-BDE) olmak üzere piyasada üç ticari grubu vardır.

Ülkemiz Stockholm Sözleşmesi'ne 12 Ocak 2010 tarihinde taraf olmuştur. Ancak yasak öncesi üretilmiş ürünlerden PBDE'lerin salınımı devam etmektedir. Türkiye'de PBDE üretimi olmamış fakat PBDE içeren ürünler Stokholm sözleşmesine taraf olunmadan önce ithal edilmiştir. Ülkemizde hava, biota, anne sütü, pencere organik filmi, iç ortam havası ve iç ortam tozu gibi çevresel ortamlarda yapılan çalışmalarda PBDE' lerin belirlenebilir düzeylerde gözlemlenmesi, söz konusu kimyasalların ülkemizde çevresel ortamlarda bulunduğunu göstermektedir [2].

Yalıtım malzemeleri binanın hava almasını engellediğinden, bu kimyasalları içeren malzemelerin iç ortamda sürekli bulunmalarından ve iç ortamda fotokimyasal/kimyasal/ mikrobiyolojik bozulmaların atmosfere göre daha yavaş olmasından dolayı iç ortam PCB ve PBDE seviyeleri dış ortama kıyasla daha yüksektir [1, 12]. İnsanların zamanlarının büyük bir kısmını iç ortamda geçirdikleri göz önüne alındığında (%87, kışın bu oran %93'lere kadar çıkmaktadır) bu kirleticilerin seviyelerinin tespitinin ve olası kaynaklarının belirlenmesinin ne derece önemli olduğu anlaşılmaktadır. Birçok insanın bir arada bulunduğu hastane, kütüphane, restoran, alış-veriş merkezleri ve okullar gibi halka açık yerlerdeki iç ortam hava kalitesinin belirlenmesi son yıllarda büyük önem kazanmıştır. Yukarıda sıralanan kapalı mekânlar arasında aynı anda binlerce öğrenci barındıran okullar ve üniversite yerleşkeleri özellikle önemlidir. Sayıları binleri bulan bu insanlar vakitlerinin büyük bir kısmını iç mekânda geçirmektedirler ve eğer iç mekân hava kalitesi kötü ise bunun büyük bir insan grubu için önemli sağlık etkilerinin olacağı açıktır. Üniversite sınıflarında iç ortam hava kalitesi sadece olumsuz sağlık riskine sebep olması yanında verimsizlik ve dikkat dağınıklığına da sebep olabilmektedir [13].

İnsanlar iç ortam da durdukları sürece kirleticilere toz ve hava yoluyla maruz kalırlar. İç ortam tozları (çöken toz) büyük yüzey alanlarına sahip olmaları ve insanların kirli tozlara daha uzun süre maruz kalmalarından dolayı tozda PBDE ve PCB seviyelerinin tespiti son zamanlarda dikkat çekmeye başlamıştır. Çalışmanın amacı üniversite kampüsü içinde bulunan farklı özelliklere sahip toplam 11 iç ortamda (sınıflar, laboratuvarlar, kütüphane) çöken tozda PBDE ve PCB seviyelerinin ölçülmesi ve olası kaynaklarının tartışılmasıdır.

2. MATERYAL VE METOT (MATERIALS AND METHODS)

2.1. Örnekleme (Sampling)

Toz numuneleri farklı özelliklere sahip iç ortamlardan toplanmıştır. Bunlar, laboratuvar uygulamaları yoğun olan Çevre Mühendisliği bölümünde bulunan 2 laboratuvar ve 2 sınıf, bilgisayar ve teknik laboratuvarı bulunan Mekatronik Mühendisliği bölümünde bulunan 1 bilgisayar laboratuvarı ve 1 sınıf, laboratuvar uygulaması olmayan Hukuk Fakültesi binasında bulunan 2 sınıf, mühendislik fakültesi öğrencilerinin ortak kullandığı bilgisayar laboratuvarı ve tüm öğrencilerin ortak kullandığı kütüphanede bulunan 2 salondur. Toplanan örnek sayıları Tablo 1'de verilmiştir. Bu mikroçevrelerde haftada bir gün temizlik yapıldığından numuneler temizlik yapılan gün toplanmıştır. Bunun için temizlik görevlisi ile birlikte çöken tozlar kapıdan bir metre içeriden başlayarak daha önce izo-oktan ile temizlenmiş faraş ve fırça kullanılarak süpürülmüş yine ön temizleme işlemi yapılmış amber cam kavanozlara toplanmıştır. Arazi şahidi için bir sınıf ve bir laboratuvarda yaklaşık 1 m^2'lik bir alan oktan çözücüsü ile temizlenip üzerine şartlandırılmış sodyum sülfat dökülmüş ve numune toplama işlemi uygulanmıştır [14]. Toplanan örnekler çevre mühendisliği GC-MS laboratuvarında bulunan buzdolabında ön işlem göreceği zamana kadar -20 ^{0}C'de saklanmıştır.

Tablo 1. Örnekleme yapılan mikroçevrelerin özellikleri ve örnek sayısı

Yer	Yer Özelliği	Örnek sayısı
Çevre Mühendisliği	Sınıf	2
	Laboratuvar	2
Mekatronik Mühendisliği	Sınıf	1
	Bilgisayar Laboratuvar	1
Hukuk Fakültesi	Sınıf	2
Mühendislik Fakültesi	Bilgisayar Laboratuvarı	1
Kütüphane	Salon	2

2.2. Ekstraksiyon ve Kolon Temizleme İşlemleri (Extraction and column clean-up)

Numunelerden taş ve saç kılı gibi yabancı maddeler ayıklandıktan sonra çapı 100 µm olan paslanmaz çelik elek ile elenip homojen hale getirilmiştir.

Ekstraksiyon ve kolon temizleme işlemleri Odabaşı ve Çetin [15] tarafından kullanılan yöntem modifiye edilerek gerçekleştirilmiştir. Ekstraksiyon için 1 gr tartılan numunelere geri kazanım (recovery) standart enjekte edilerek 15 ml aseton:hekzan karışımı ilave edilip bütün gece oda sıcaklığında bekletilmiştir. Ertesi gün numuneler 1 saat ultrasonik banyoda karıştırılmıştır. Sıvı fazı alınan örnekler hekzan ilavesi ile solvent değiştirme yapılmış ve daha sonra azot gazı altında miktarları 1-2 ml'ye kadar düşürülerek ön zenginleştirme işlemi gerçekleştirilmiştir.

Alttan yukarı doğru sırasıyla cam yünü (0,1 gr), silika jel (90) (3 gr), alümina (2 gr) ve susuz sodyum sülfat (1 gr) yerleştirilerek temizleme kolonu hazırlanmıştır. Kolon, 20 ml Petroleteri (PE) ile yıkandıktan sonra 1-2 ml hacmindeki örnek kolona enjekte edilmiştir. Ardından PBDE ve PCB kirleticilerini kolondan almak için 60 ml PE 1 ml/dak hızla kolondan geçirilmiştir.

Kolondan geçirilmiş olan PE örneğin; önce dönel buharlaştırıcı ile hacmi 5 ml'ye düşürülmüş daha sonra azot gazı altında miktarları azaltılıp hekzan ile çözücü değişimi yapılmıştır. Son olarak amber vialdeki örnek hacmi 200 µl'ye düşürülerek GC-MS'te ölçülmeye hazır hale getirilmiştir.

2.3. Analiz (Analysis)

PBDE analizleri Agilent 7890N GC cihazının 7890B MS dedektörü ile PCB analizi ise yine aynı cihaz üzerinde bulunan ECD dedektörü ile gerçekleştirilmiştir. PBDE analizleri HP-MS (15 m × 0,25mm i.d., 0,10 µm film kalınlığı,J&W Scientific), PCB analizleri için HP5-MS kolon (30 m × 0,25mm i.d., 0,25 µm) kullanılmıştır.

GC-MS'in kalibrasyonu 14 hedef PBDE bileşiği (BDE-17, -28, -47, -66, -71, -85, -99, -100, -138, -153, -154, -183, -190 ve-209,) ve 2 geri kazanım (recovery) stadandardı ($^{13}C_{12}$BDE-47 ve $^{13}C_{12}$BDE-203) için 6 farklı konsantrasyonda (1 ila 50 ng μl^{-1} aralığında) hazırlanmış kalibrasyon çözelti karışımları ile yapılmıştır. GC-ECD ise 15 hedef PCB izomeri için (PCB-18, 20, 28, 31, 44, 52, 101, 105, 118, 138, 149, 153, 170, 180 ve 194) ve 1 geri kazanım standardı için ($^{13}C_{12}$PCB-181) yine 6 noktalı (0,05 ila 10 ng μl^{-1} aralığında) kalibrasyon hazırlanmıştır. Kalibrasyon eğrilerinde korelasyon katsayısı eğrisi (R^2) 0,997' den yüksektir.

PBDE analizleri için fırın programı: 100 ^{0}C'de 1 dakika bekleme, 8 ^{0}C /dak'lık artışla 320 ^{0}C'ye çıkıp 6 dakika beklemiştir. Enjeksiyon port sıcaklığı 295 ^{0}C'dir. PCB ölçümleri için fırın sıcaklığı: 80 ^{0}C'de 2 dakika bekleme, 30 ^{0}C/dak'lık artışla 300 ^{0}C' ye ve 10 ^{0}C /dak'lık artışla 320 ^{0}C'ye çıkıp 10 dakika beklemiştir.

Ortalama geri kazanım (recovery) oranları %63.2±11 (BDE-47),% 61.7±6 (BDE-203) ve %86,12 (PCB 181) olarak bulunmuştur.

3. SONUÇ VE DEĞERLENDİRMELER (RESULT AND DISCUSSION)

3.1. PBDE Seviyeleri ve Olası Kaynaklar (Levels and Potential Sources of PBDEs)

Üniversite'de farklı iç ortam tozlarına ait toplam 11 numunede BDE-17 (10 numunede ölçülebilmiş), BDE-28 (8 numunede ölçülebilmiş) ve BDE-66 (10 numunede ölçülebilmiş) dışında kalan on bir PBDE izomerleri bütün numunelerde gözlemlenmiştir. Toz örneklerinde ölçülen PBDE konsantrasyon değerleri Tablo 2'de verilmiştir. Ortalama toplam PBDE konsantrasyonu (Σ_{14}PBDE) en yüksek bilgisayar laboratuvarlarında (613,71 ng g^{-1}), daha sonra sınıflarda (281,9 ng g^{-1}), kütüphanede (152,79 ng g^{-1}) ve en düşük olarak ta çevre laboratuvarında (88,47 ng g^{-1}) ölçülmüştür. En yüksek konsantrasyona sahip izomer

BDE-209 (ortalama: 173,56 ng g^{-1}), daha sonra BDE-153 (ortalama: 15,83 ng g^{-1}), BDE183 (ortalama:15,30 ng g^{-1}) ve BDE154 (ortalama:13,29 ng g^{-1}) gelmektedir. BDE-17 (ortalama: 4,04 ng g^{-1}) en az konsantrasyona sahip izomer olarak ölçülmüştür.

Aynı brom sayısına sahip PBDE'lerin kompozisyon oranları bu kirleticilerin potansiyel kaynakları hakkında bilgi vermektedir. BDE-209'un yüksek konsantrasyonda bulunması çok şaşırtıcı değildir. BDE-209 deka-BDE grubuna ait izomerdir. 2004 yılından itibaren penta-BDE ve okta-BDE'lerin üretim ve kullanımı Avrupa Birliği ülkelerinde yasaklanmış ve A.B.D. ise bu iki grup PBDE üretimini zamanla azaltmaya başlamıştır [16, 17, 18]. Bu iki grup PBDE'nin üretiminin kısıtlanmasıyla deka-BDE üretimi (özellikle Saytex 102E and Bromkal 82-0DE ticari isimli) ve kullanımı artmıştır [19]. Yasak öncesi toplam PBDE üretiminin %83'e yakın kısmı deka-PBDE'dir [20]. Ayrıca BDE-209 yüksek molekül ağırlığına sahip olmaları ve hidrofobik ($\log K_{OW} \approx 10$) yapılarından dolayı gaz fazında bulunmaktan çok toza adsorblanma eğilimindedir [21]. Benzer çalışmalar da iç ortam tozunda BDE-209'u en yüksek konsantrasyona sahip kirletici olarak bulmuşlardır [22, 23]. Her bir örnek içinde bu izomerin konsantrasyon değerinin toplam PBDE izomerleri konsantrasyon değerlerine oranı %45 (çevre laboratuvarı-1) ila %69 (mekatronik bilgisayar laboratuvarı) arasındadır. İç ortamlardaki BDE-209 oranlarının dağılımı evlerde ölçülen oranlar kadar geniş varyasyona sahip değildir. Diğer bir çalışmamamızda ev iç ortam tozlarında çıkan BDE-209 oranı %13 ila %83 arasında bulunmuştur [24]. Bu çalışmada dağılım aralığının geniş olmamasının sebebi, ölçüm yapılan mikroçevrelerde aynı özelliğe sahip mobilyaların kullanılması olarak açıklanabilir. Sonuçta ölçüm yapılan bütün iç ortamlarda ortak bulunan çok sayıda masa ve sandalye mevcuttur. Çok sayıda ürüne ilave edilen BDE-209'un bu çalışma için temel kaynağın masa ve sandalyeler olduğu söylenebilir. Ancak mikroçevreler arasında konsantrasyon farklılığının olması (örneğin ortalama BDE-209 konsantrasyonu bilgisayar laboratuvarı: 404,66 ng g^{-1} ve çevre laboratuvarı:45,57 ng g^{-1}) masa ve sandalye dışında farklı malzemelerin varlığının da bu kirletici üzerine katkısını göstermektedir. Çalışmada ölçülen ikinci en yüksek kirleticiler BDE-153 (toplam PBDE katkısı: %5,2) ve BDE-183 (%6,5)'dür. BDE-183 için en yüksek konsantrasyonlar fakülte bilgisayar laboratuvarında (29,32 ng g^{-1}) ve mekatronik bilgisayar laboratuvarında (19,87 ng g^{-1}), en düşük değer ise çevre laboratuvarı 1'de (3,29 ng g^{-1}) ölçülmüştür. Okta-BDE grubunda olan BDE-183 izomeri yasak öncesi polisitiren (HIPS) bilgisayar ve televizyon kasalarına "yangın geciktirici" olarak ilave edildiği bilinmektedir [22, 25, 26]. Bu sebeple ölçülen BDE-183 izomerinin kaynağının bilgisayarlar olduğu söylenebilir. Bilgisayar sayısının fazla olduğu fakülte bilgisayar laboratuvarında BDE-183'ün daha yüksek konsantrasyonda ölçülmesi bilgisayar sayısı ile bu kirletici salınımlarının doğru orantılı arttığını göstermektedir.

Benzer şekilde BDE-153 izomeri de en yüksek bilgisayar laboratuvarlarında ölçülmüştür (fakülte bilgisayar laboratuvarı: 47,97 ng g^{-1}; mekatronik bilgisayar laboratuvarı: 32,68 ng g^{-1}). Bilgisayar laboratuvarlarında yüksek BDE-153 konsantrasyonu Abafe ve Martincigh [22] tarafından da ölçülmüştür. BDE-183 gibi BDE-153 izomerinin de yüksek seviyede ölçülmesinin sebebi yine bilgisayarların devre kartlarında ve mikroişlemcilerinde bu izomerin kullanılmasıdır [22, 27].

Çalışma grubumuz tarafından yapılan üniversite iç ortam hava kalitesi ile çalışmalarında, Uçucu Organik Kirleticilerin (UOB) seviyeleri değerlendirildiğinde laboratuvarlarda bulunan kimyasallar iç ortam UOB kirliliğinin en önemli kaynağı olarak gösterilmiştir [28, 29]. Ancak aynı durum PBDE kirleticileri için geçerli değildir. İçinde kimyasalların bulunduğu deposu olan ve kimyasalların kullanıldığı çevre laboratuvarları toplam PBDE seviyeleri en düşük mikroçevreler olarak belirlenmiştir. Kimyasal kullanımının PBDE seviyelerine katkısının olmadığı görülmüştür. Sınıflarda ölçülen PBDE seviyelerinin kütüphanelere göre fazla olması, sınıflarda birim alan başına düşen mobilya sayısının fazla olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Tablo 2. İç ortam tozunda PBDE konsantrasyon değerleri (ng g^{-1})

	Kütüphane Salon1	Kütüphane Salon 2	Çevre Lab.-1	Çevre Lab.-2	Çevre Sınıf-2	Çevre Sınıf-2	Hukuk Sınıf-1	Hukuk Sınıf-2	Mekatronik Sınıf	Fakülte Bilg. Lab.	Mekatronik Bilg. Lab.	Ortalama
PBDE_17	2,87	1,98	2,41	2,97	3,87	2,95	1,21	<LOD	4,87	9,85	7,45	4,04
PBDE_28	1,96	<LOD	0,85	<LOD	1,65	1,87	1,06	<LOD	18,92	10,76	8,87	5,74
PBDE_47	6,74	4,87	1,87	1,64	2,74	3,74	1,99	1,54	11,98	13,86	16,23	6,11
PBDE_66	2,87	2,94	3,14	1,25	4,65	2,95	0,74	<LOD	17,36	12,51	14,74	6,31
PBDE_71	2,34	2,08	0,94	0,54	1,82	5,93	2,67	0,72	18,18	10,04	6,64	4,72
PBDE_85	1,92	2,75	1,74	1,76	3,96	6,41	4,67	0,92	12,27	10,93	5,91	4,84
PBDE_99	7,54	5,74	1,99	1,71	2,14	3,79	2,03	1,59	11,54	14,21	11,99	5,84
PBDE_100	4,58	3,94	10,28	1,87	8,74	11,47	3,91	7,84	22,53	10,69	12,19	8,91
PBDE_138	2,89	5,81	7,08	3,04	11,48	46,70	5,66	2,78	18,39	9,68	14,35	11,62
PBDE_153	3,76	8,64	7,85	3,45	12,95	26,47	6,26	4,87	19,19	47,97	32,68	15,83
PBDE_154	6,93	5,28	9,85	4,12	15,02	21,71	7,97	7,74	21,68	27,38	18,46	13,29
PBDE_183	4,48	6,37	3,29	4,12	17,41	30,54	16,75	12,87	23,22	29,32	19,87	15,30
PBDE_190	2,93	1,15	5,44	2,61	9,89	19,74	5,26	1,98	19,55	35,99	5,53	10,01
PBDE_209	95,67	106,54	50,82	40,32	185,47	204,74	105,02	42,78	268,45	412,78	396,54	173,56
Σ_{14}PBDEs	**147,50**	**158,09**	**107,54**	**69,40**	**281,80**	**389,01**	**165,19**	**85,64**	**488,14**	**655,95**	**571,46**	**283,61**

Yapılan çalışmalarda evlerde iç ortam tozlarında BDE-154 kirletici ile binaların yalıtım yapılma yılları arasında pozitif ilişki tespit edilmiştir [24, 30, 31]. Ancak bu çalışmada BDE-154 ile bina yalıtım yapılma yılı arasında bir ilişki gözlemlenmemiştir. Çünkü kampüste binaların yapımı hemen hemen aynı dönemde başladığı için yalıtım yapılma yılları aynıdır. Ancak ölçülen BDE-154 kirletici seviyeleri farklıdır. Bu durum BDE-154 için bina yalıtımından başka bir kaynak olduğu fikrini kuvvetlendirmektedir. Yüksek seviyede ölçülen BDE-154'ün BDE-209'un bozunması ile ortaya çıkabileceği belirtilmiştir [25]. Bu çalışmada BDE-154 ile BDE-209 arasında gözlemlenen yüksek korelasyon (r = 0,78) bu ihtimali güçlendirmektedir.

Penta-BDE'nin ticari kullanımını değerlendirmek için toz numunesinde ölçülen BDE-47/BDE-99 oranları hesaplanmış ve değerlendirilmiştir. BDE-47/BDE-99 oranları penta-PBDE'lerin hangi ticari isim ile üretildiğinin göstergesi olarak kullanılmaktadır [32]. DE-71 ticari adıyla üretilen penta-BDE'lerin BDE-47/BDE-99 oranı 0,79 iken Bromkol 70-5DE ürününde bu oran 0,96'dır [33]. Çalışmada iki numune hariç BDE-47/-99 oranı 0,91 ila 1,17 aralığında hesaplanmıştır. Ortalama değer 0,97 olduğundan ölçüm yapılan iç ortamlardaki malzemelerde kullanılan penta PBDE'lerin Bromkol 70-5DE ticari ismi ile üretildiği düşünülmektedir.

3.2. PCB Seviyeleri ve Olası Kaynaklar (Levels and Potential Sources of PCBs)

Toplam 11 numunede PCB 44 (10 numunede ölçülebildi) dışında bütün PCB izomerleri tüm numunelerde ölçülmüştür. Bütün iç ortamlarda ölçülen PCB kirleticilerinin konsantrasyonları ve istatistiksel değerleri Tablo 3'te verilmiştir. Toplam PCB konsantrasyonu (Σ_{15}PCB) 17,48 (hukuk sınıf-1) ila 214,21 ng g^{-1} (çevre laboratuvarı-2) aralığında ve ortalama değeri 77,53 ng g^{-1} ölçülmüştür. İç ortam çalışmalarında en önemli PCB kaynağı yalıtım malzemeleri olarak gösterilmektedir [34]. Daha önce bahsedildiği gibi örnek alınan iç ortamlarda yalıtım hemen hemen aynı tarihlerde yapılmıştır. Bu çalışmada da yalıtım malzemesinden gelen katkı olabilecektir ancak ölçülen en yüksek ve en düşük değerler arasında varyasyon yüksektir, bu durum yalıtım malzemesi yanında iç ortamda bulunan farklı kaynakların PCB kaynağı olabileceğini göstermektedir. Ortalama PCB seviyeleri değerlendirildiğinde bilgisayar laboratuvarlarında (205,62 ng g^{-1}) en yüksek, daha sonra çevre laboratuvarları (82,81 ng g^{-1}), kütüphane (67,94 ng g^{-1}) ve en son olarak sınıfların (27,64 ng g^{-1}) sıralandığı görülmektedir. PCB kaynağı olarak eski bilgisayar kasaları ve elektrik ekipmanları gösterilmektedir [35]. Bu durum bilgisayar laboratuvarlarında bulunan kasa ve ekipmanların PCB üretiminin yasaklanmasından önce (2001 yılı öncesi) üretilmiş olabileceğini göstermektedir. Laboratuvarlara baktığımızda çevre laboratuvarı-1 (içinde kimyasal depo bulunan) PCB-53 ve PCB-149+19 seviyeleri çevre laboratuvarı--2'ye göre yüksek bulunmuştur. Ayrıca çevre laboratuvarı--1'de organik kimya deneyleri yapılırken çevre laboratuvarı-2'de temel işlemler deneyleri yapılmaktadır. Ölçülen diğer PCB'lere göre daha düşük molekül ağırlığına sahip bu izomerlerin depoda bulunan kimyasallardan veya yapılan deneylerden kaynaklandığı düşünülmektedir..

Kütüphanede ölçülen değerler (salon 1:63,60 ng g^{-1}; salon 2:72,29 ng g^{-1}) bilgisayar laboratuvarları kadar yüksek olmasa da sınıflar kadar da düşük değildir. PCB izomerleri yasak öncesinde yapıştırıcılara da ilave edilmiştir [4]. Kütüphanede eski tarihte basılmış kitaplar bulunduğundan bu kitaplardan kaynaklanan PCB'lerin de ölçülen değerleri arttırabileceği düşünülmektedir. Sınıflarda ölçülen değerler birbirine yakın ve düşük değerlerdedirler. Sınıfların bulunduğu fakültede olan diğer laboratuvarların PCB seviyesine doğrudan katkısı yoktur. Burada ölçülen PCB seviyelerinin sebebi yalıtım malzemesi olabileceği bunun dışında seviyeyi etkileyen bir kaynağın olmadığı düşünülmektedir.

3.3. PBDE-PCB kıyaslaması (Comparison between PBDEs and PCBs)

Toz numunelerinde Σ_{14}PBDE/Σ_{15}PCB çevre laboratuvarı-1 (0,61) hariç diğer mikroçevrelerde 1,3 (çevre laboratuvarı-2) ila 19,7 (mekatronik sınıf) aralığında ölçülmüştür. Ortalama değer 3,66'dır. Bu durum ölçüm yapılan mikroçevrelerde PBDE kirliliğinin daha fazla olduğunu göstermektedir. İskoçya topraklarında 1990-2007 yıllarını kapsayan uzun süreli bir araştırmada, toprakta PCB seviyelerinin zamanla azalma eğiliminde olduğu ancak PBDE seviyelerinin ise arttığı raporlanmıştır [36]. Türkiye'de PCB ve PBDE üretimi olmamış, PCB içeren ürünlerin piyasaya arzı 27092 nolu yönetmelikle ve PBDE içeren ürünlerin Stokholm sözleşmesine taraf olunmasıyla yasaklandığı bilinmektedir [37,2]. Özellikle PCB'nin yaygın bir şekilde kullanıldığı tarihlerde inşa edilmiş binalarda iç ortam havasında bulunan PCB seviyeleri daha sonra inşa edilenlerden ciddi şekilde yüksek değerlerde bulunmuştur [38]. Üniversite kampüsünde bulunan binalar 10 yıldan yaşlı olmadığı için PCB içerikli malzemelerin kullanılmadığı bu sebeple de PCB seviyesinin düşük olduğu düşünülmektedir.

4. TARTIŞMA (CONCLUSION)

Çalışmada, bir üniversite kampüsünde farklı özelliklere sahip 11 mikroçevere'den iç ortam tozları alınarak PBDE ve PCB seviyeleri ölçülmüştür. Toplam PBDE seviyeleri 69,40 ng g^{-1} ila 655, 95 ng g^{-1} aralığında ölçülmüştür. En çok rastlanan kirletici BDE-209 (toplam PBDE katkısı: %45-%69) izomeridir ve her bir mikroçevre için bu izomerinin toplam PBDE konsantrasyonuna katkısı benzerlik göstermektedir. BDE 209 kaynağının masa ve sandalyeler olduğu düşünülmektedir. BDE-153 ve BDE-183'ün olası kaynakları ise bilgisayar laboratuvarlarında en yüksek seviyede bulunması, bilgisayar kasalarından salınımın bu kirletici için kaynak oluşturduğunu göstermektedir. BDE-154 izomerinin ise BDE-2092un bozunmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. BDE-47/BDE-99 oranının ortalama değeri 0,97 olduğundan ölçüm yapılan iç ortamlardaki malzemelerde kullanılan penta PBDE'lerin Bromkol 70-5DE ticari ismi ile üretildiğini göstermektedir.

Tablo3: 11 farklı mikroçevre iç ortam tozunda PCB seviyeleri (ng g^{-1})

	Kütüphane Salon 1	Kütüphane Salon 2	Çevre Lab.-1	Çevre Lab.-2	Çevre Sınıf-1	Çevre Sınıf-2	Hukuk Sınıf-1	Hukuk Sınıf-2	Mekatronik Sınıf	Fakülte Bilg. Lab.	Mekatronik Bilg. Lab.	Ortalama
PCB_18	0,56	0,14	3,90	1,08	0,12	0,08	0,13	0,45	2,92	5,41	8,54	2,12
PCB_31+28	1,12	1,28	2,78	1,53	4,54	2,74	1,57	1,48	3,17	13,82	4,84	3,53
PCB_20	0,31	0,23	8,40	26,84	0,14	0,07	0,78	0,78	3,16	17,40	16,85	6,81
PCB_52	0,77	0,86	46,85	1,09	1,48	0,98	0,60	0,09	1,10	32,27	27,36	10,31
PCB_44	0,31	0,26	0,63	0,32	2,30	2,14	0,08	<LOD	1,21	9,14	2,69	1,91
PCB_101	2,52	3,84	11,04	3,47	0,93	0,86	0,74	5,84	1,37	12,84	21,40	5,89
PCB_149+118	11,52	0,13	14,85	0,40	1,35	1,02	3,84	4,74	1,08	6,88	47,80	8,51
PCB_105	2,84	3,84	4,84	1,64	1,85	1,14	1,20	2,84	0,53	47,50	15,36	7,60
PCB_153	32,81	46,85	9,84	1,16	6,84	4,84	4,30	6,85	2,50	15,17	12,13	13,03
PCB_138	6,85	8,95	7,41	1,14	4,17	2,74	0,29	9,84	0,63	4,38	5,46	4,72
PCB_180	0,87	1,84	0,87	2,74	1,87	1,14	1,74	0,84	1,74	18,64	7,40	3,61
PCB_170	1,93	1,18	1,25	1,25	4,18	3,98	1,48	1,25	2,74	16,94	11,40	4,33
PCB_ 194	1,19	2,87	1,45	8,84	4,46	3,41	0,74	1,51	2,71	13,82	15,80	5,16
Σ_{15}PCB	**63,60**	**72,29**	**114,11**	**51,50**	**34,23**	**25,14**	**17,48**	**36,51**	**24,85**	**214,21**	**197,03**	**77,53**

Toplam PCB konsantrasyonları ise (Σ_{15}PCB) 17,48 (hukuk sınıf-1) ila 214,21 ng g^{-1} (fakülte bilgisayar laboratuvarı 2) aralığında ve ortalama değeri 81,4 ng g^{-1} düzeylerinde ölçülmüştür. Bilgisayar laboratuvarlarında nispeten yüksek PCB seviyesinin kaynağının eski bilgisayar kasaları ve elektrik ekipmanları olabileceği düşünülmektedir. Kütüphanede bulunan eski kitapların ölçülen PCB seviyelerine katkı yaptığı anlaşılmaktadır. Ölçülen 10 mikroçevrede PBDE/PCB seviyelerinin 1'den büyük değerde olması binaların PCB kirleticisi içermeyen yapı malzemelerinden yapıldığını göstermektedir.

TEŞEKKÜR (THANKS)

Yapılan çalışma KOU-BAP-14/89 nolu projeden temin edilen GC MS-ECD cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Kocaeli Üniversitesi BAP birimine maddi desteğinden dolayı teşekkür ederiz. Ayrıca örneklerin toplanması sırasında yardımcı olan Onur Şahin ve Tuğba Ayaz'a örneklerin ekstraksiyon ve kolon temizleme sırasında destek olan Bilgehan Başaran, Gizem Nur Soylu ve Hepsen Bahar Akyıldız'a teşekkür ederiz.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

[1] Herrick, R.F., McClean, M.D., Meeker, J.D., Baxter, L.K., Weymont., "An Unrecognized Source of PCB Contamination in Schools and Other Buildings", Environmental Health Perspective, 112, No 10, 1051–1053,2004.

[2] Ulusal Uygulama Planı, Kalıcı Organik Kirleticilere İlişkin Stockholm Sözleşmesi, T.C. Çevre Ve Şehircilik Bakanlığı, 2014.

[3] Porta, M., Zumeta, E., "Implementing the Stockholm Treaty on Persistent Organic Pollutants". Occupational and Environmental Medicine. 10 , No 59, 651–652,2002.

[4] DellaValle, C.T., Wheeler, D.C., Deziel, N.C., De Roos, A.J., Cerhan, J.R., Cozen, W., Severson, R.K., vd., "Environmental Determinants of Polychlorinated Biphenyl Concentrations in Residential Carpet Dust" Environmental", Science Technology, 47, 10405−10414, 2013.

[5] Zhang, X., Diamond, M.L., Robson, M., Harrad, S., "Sources, Emissions, and Fate of Polybrominated Diphenyl Ethers and Polychlorinated Biphenyls Indoors in Toronto, Canada" , Environmental Science and Technology, 45, 3268–3274,2011.

[6] Resmi Gazete, TKKY "Tehlikeli Kimyasalların ve Ürünlerin Kontrolü Yönetmeliği", Sayı 21634,1993.

[7] Lee, S.J., Ikonomou, M.G:, Park, H., Baek, S.Y., Chang, Y.S.,"Polybrominated diphenyl ethers in blood from Korean incinerator workers and general population", Chemosphere, 67, 489-497, 2007.

[8] Vizcaino, E., Grimalt, J.O., Lopez-Espinosa, M.J., Llop, S., Rebagliato, M., Ballester, F. "Polybromodiphenyl ethers in mothers and their newborns from a nonoccupationally exposed population (Valencia, Spain)", Environmental International, 37, 152–7, 2011.

[9] Talsness, C. E., "Overview of toxicological aspects of polybrominated diphenyl ethers: A flame-retardant additive in several consumer products", Environmental Research, 108, 158–167, 2008.

[10] Chao, H.R., Chun-Wen, L., Ding-Yan, L., Huei-Lin, H., Kuan-Chung, C., Yan-You, G., Yi-Chyun, H., "Impact of Brominated POPs on the Neurodevelopment and Thyroid Hormones of Young Children in an Indoor Environment", A Review, Aerosol and Air Quality Research, 14, 1320–1332, 2014.

[11] Ali, N., Covaci, A., Goosey, E., Harrad, S., Neels, H.,""Novel'' "Brominated Flame Retardants in Belgian and UK Indoor Dust: Implications for Human Exposure", Chemosphere, 83, 1360–1365, 2011.

[12] Kumar, A., Singh B., P., Punia, M., Singh, D., Kumar, K., Jain, V.K., "Determination of volatile organic compounds and associated health risk assessment in residential homes and hostels within an academic institute, New Delhi", Indoor Air, 24, 474–483,2014.

[13] Zhong, J.N.M., Latifi M.T., Mohamadi N., Wahid, N.B.A., Dominick, D., Juahir, H., "Source Apportionment of Particulate Matter (PM_{10}) and Indoor Dust in a University Building", Environmental Forensics, 15, 8–16, 2014.

[14] Abdallah, M. A., Drage, D., Harrad, S., "A one-step extraction/clean-up method for determination of PCBs, PBDEs and HBCDs in environmental solid matrices", Environ Sci Processes Impacts, 15, 2279-2287, 2013.

[15] Odabasi, M., Cetin, B., "Determination of octanol–air partition coefficients of organochlorine pesticides (OCPs) as a function of temperature: Application to air–soil Exchange", Journal of Environmental Management, 113, 432-439,2012.

[16] Betts, K.S., "Unwelcome guest e PBDEs in indoor dust. Environmental Health Perspectives" 116 , No A, 202- 208,2008.

[17] La 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", Environ. Sci. Technol., 40, 6247-6254, 2009.

[18] Kemmlein, S., Herzke, D., Law, R.J., "Brominated flame retardants in the European chemicals policy of REACH-regulation and determination in materials", Journal of Chromatography A, 1216, 320-333, 2009.

[19] Söderström, G., Sellström, U., de Wit, C.A., Tysklind M., "Photolytic debromination of decabromodiphenyl ether (BDE 209)", Environmental Science and Technology, 38: 127-132, 2004.

[20] Besis, A., Samara, C.,"Review polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in the indoor and outdoor

environments e a review on occurrence and human exposure", Environ Pol, 169, 217-229, 2012.

[21] Wu.M.H., Pei, J.C., Zhieng, M., Tang, L., Bao, Y., Xu, B.T., Sun, R., Sun, Y.S., Xu, G., Lei, J.Q.,"Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in soil and outdoor dust from a multi-functional area of Shanghai: Levels, compositional profiles and İnterrelationships" Chemosphere, 118:87–95, 2015.

[22] Abafe, O. A., Martincigh, B.S., "Polybrominated Diphenyl Ethers and Polychlorinated Biphenyls in indoor Dust in Durban, South Africa", Indoor Air, 25, 547–556, 2015.

[23] Vorkamp, K., Thomsen, M., Frederiksen, M., Pedersen, M., Knudsen, L.E., "Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in the indoor environment and associations with prenatal exposure", Environ Int , 37:1–10, 2011.

[24] Civan M.Y., Kara, U.M., "Risk Assessment of PBDEs and PAHs in House Dust in Kocaeli, Turkey: Levels and Sources" Environmental Science and Pollution Research, DOI: 10.1007/s11356-016-7512-5, 2016.

[25] Yang, Q., Qiu, X., Li, R., Liu, S., Li, K.,Wang, F., Zhu, P., Li, G. and Zhu, T., "Exposure to typical persistent organic pollutants from an electronic waste recycling site in Northern China", Chemosphere, 91, 205–211, 2013.

[26] Harrad, S., Goosey, E., Desborough, J., Abdallah, M.A.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., 44, 4198–4202, 2010.

[27] Harrad, S., Ibarra, C., Diamond, M., Melymuk,L., Robson, M., Douwes, J., Roosens, L., Dirtu, A. and Covaci, A., "Polybrominated diphenyl ethers in domestic indoor dust from Canada, New Zealand, United Kingdom and United States", Environ. Int., 34, 232–238, 2008.

[28] Akal, D., Yurdakul, S., Civan, M., Ersan, H.Y., Tuncel, G., "Sources of Volatile Organic Compounds in a University Building", Environmental Forensic, 16, No 2, 173-185, 2015.

[29] Yurdakul, S., Civan, M.Y, Özden, Ö., Gaga, E., Döğeroğlu, T., Tuncel, G., "Spatial Variation of VOCs and Inorganic Polluatnts in a University Building, Atmospheric Pollution Research, 2016 (Basıma kabul edildi).

[30] Alaee, M., Arias, P., Sjödin, A., Bergman, A., "An overview of commercially used brominated flame retardants, their applications, their use patterns in different countries/regions and possible modes of release", Environment International, 29, No 6, 683–689, 2003.

[31] Wu, M.H., Pei, J.C., Zhieng, M., Tang, L., Bao, Y., Xu, B.T., Sun, R., Sun, Y.S., Xu, G., Lei, J.Q., "Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in soil and outdoor dust from a multi-functional area of Shanghai: Levels, compositional profiles and interrelationships", Chemosphere, 118, 87–95, 2015.

[32] Besis, 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" Environ Pol, 188, 64-70, 2014.

[33] La 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", Environ Sci Technol, 40: 6247-6254, 2006.

[34] Knobeloch, L., Turyk, M., Imma, P., Anderson, H., "Polychlorinated biphenyls in vacuum dust and blood of residents in 20 Wisconsin Households", Chemosphere, 86, 735–740, 2012.

[35] Tue, N.M., Takahashi, S., Suzuki, G., Isobe, T., Hung, P., Kobara, Y., Seike, N., Zhang, G., Sadaryanto, A., Tanabe, S., "Contamination of indoor dust and air by polychlorinated biphenyls and brominated flame retardants and relevance of non-dietary exposure in Vietnamese informal e-waste recycling sites", Environment International, 51,160–167, 2013.

[36] Zhang, Z.L., Leith, C., Rhind, S.M., Kerr, C., Osprey, M., Kyle, C., Coull, M., Thomson, C., Green, G., Maderova, L.,McKenzie, M., "Long term temporal and spatial changes in the distribution of polychlorinated biphenyls and polybrominated diphenyl ethers in Scottish soils", Science of the Total Environment, 468–469, 158–164, 2014.

[37] Resmi Gazete sayı: 27092, 2008, " Bazı Tehlikeli Maddelerin, Müstahzarların ve Eşyaların Üretimine, Piyasaya Arzına ve Kullanımına İlişkin Kısıtlamalar Hakkında Yönetmelik", Resmi Gazete tarih: 26 Aralık 2008

[38] Harrad, S., Hazrati, S., Ibarra, C., "Concentrations of Polybrominated Diphenyl Ethers in Indoor Air and Dust and Poly-chlorinated Biphenyls in Indoor Air in Birmingham, United Kingdom", Implications for Human Exposure. Environ. Sci. Technol., 40,4633 4638, 2006.