

## ORGANOFOSFATLI ALEV GECİKTİRİCİ BİLEŞİKLERİN İZMİR'DE ENDÜSTRİYEL VE KIRSAL BÖLGELERDEKİ SEVİYELERİNİN BELİRLENMESİ

Barış YAMAN<sup>1(\*)</sup>, Yetkin DUMANOĞLU<sup>1</sup>, Mustafa ODABAŞI<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Buca/İzmir

### ÖZET

Yaklaşık 50 yıldan bu yana yaygın olarak üretilen ve kullanılan alev geciktirici (Flame Retardant-FR) bileşiklerin, çevre ve insan sağlığına olumsuz etkileri olduğu ortaya çıkmış ve dünyanın birçok yerinde bu bileşiklere yönelik yasaklama ve kısıtlamalar getirilmiştir. Konvansiyonel FR bileşiklere yönelik yapılan bu düzenlemeler, alternatif FR'ler olarak organofosfatlı alev geciktiricilerin (organophosphate flame retardants - PFRs) üretiminin ve kullanımının önünü açmıştır. Günümüzde PFR'ler plastik, tekstil, boyalar ve sentetik reçineler gibi birçok endüstriyel ve ticari üründe yaygın olarak kullanılmaktadır. Birçok PFR bileşiğinin üreme ve doğurganlık bozuklukları, cenin gelişiminde bozukluklar, nörotoksisite ve hatta hayvanlarda kanserli doku oluşturma gibi olumsuz etkileri rapor edilmiştir. Bu çalışma kapsamında; PFR'lerin İzmir'deki endüstriyel (Aliğa) ve kırsal (Bergama/Kozak) bölgelerde dış hava ve toprak ortamlarındaki seviyeleri belirlenmiş ve mekansal dağılımları incelenmiştir. Yürütülen arazi çalışmalarıyla, Aliğa ve Kozak'ta belirlenen toplam 23 örnekleme noktasından dış hava ve toprak örnekleri toplanmıştır. Dış hava örnekleri poliüretan köpük (polyurethane foam - PUF) disk içeren pasif örnekleme cihazları ile toprak örnekleri ise 0-5 cm derinlikten sabit hacimli paslanmaz çelik silindir ile toplanmıştır. Toplanan örnekler literatürde yaygın olarak incelenen ve sıklıkla tespit edilen 11 PFR bileşiği için GC-MS sisteminde analiz edilmiştir. Aliğa bölgesi için toplam PFR konsantrasyonlarının dış hava örneklerinde 2.69 ile 153 ng/m<sup>3</sup> aralığında, toprak örneklerinde ise 42.3 ile 4977 ng/g aralığında değişkenlik gösterdiği belirlenmiştir. Kozak bölgesinden alınan örneklerde ise dış havadaki toplam PFR konsantrasyonunun 2.14 ng/m<sup>3</sup>'ü, toprakta ise 25.3 ng/g'ı geçmediği görülmüştür. PFR türü olarak ise, dış hava örneklerinde TEP, toprak örneklerinde ise TCiPP öne çıkan bileşiklerdir. Elde edilen bulguların literatürdeki benzer çalışmalarla uyumlu olduğu görülmüştür.

### ANAHTAR SÖZCÜKLER

organofosfatlı alev geciktiriciler (PFR'ler), dış hava konsantrasyonu, toprak konsantrasyonu, kırsal bölge, endüstriyel bölge.

### ABSTRACT

After emerging adverse environmental and health effects, most flame retardant (FR) compounds were prohibited and restricted in many parts of the world which have been widely produced and used since about 50 years. Legal regulations for these conventional FRs have led to burst of organophosphate flame retardants (PFRs) as alternative FRs. Nowadays PFRs are widely applied

\* baris.yaman@deu.edu.tr

to number of commercial products such as plastics, textile, paints and synthetic resins. Many PFRs have been reported to cause reproductive and fertility disorders, disorders in fetal development, neurotoxicity, and even cancerous tissue formation in animals. Within the scope of this study, the PFR levels in the industrial (Aliaga) and rural (Bergama/Kozak) sites of Izmir were determined and their spatial distributions were investigated. Ambient air and soil samples were collected from 23 sampling points selected from Aliaga and Kozak. Ambient air samples were collected using polyurethane foam (PUF) disk containing passive air samplers while soil samples were collected with a constant volume stainless steel cylinder at 0-5 cm depth. The collected samples were analyzed using GC-MS system for 11 PFR compounds commonly reported in the literature. Total PFR concentrations ranged from 2.69 to 153 ng/m<sup>3</sup> in ambient air and from 42.3 to 4977 ng/g in soil. In Kozak, total PFR concentrations was not higher than 2.14 ng/m<sup>3</sup> and 25.3 ng/g in ambient air and soil, respectively. Considering PFR species, ambient air and soil samples were dominated by TEP and TCiPP, respectively. The results were found to be consistent with related studies in the literature.

## KEYWORDS

organophosphate flame retardants (PFRs), ambient air concentration, soil concentration, rural site, industrial site.

## 1. GİRİŞ

Alev geciktiriciler (Flame Retardants-FRs), uygulandıkları malzemede olası bir yanma esnasındaki kimyasal reaksiyonları baskılayarak ya da malzeme yüzeyinde bir koruyucu tabaka oluşturarak yanma prosesini engelleyen ya da geciktiren kimyasal bileşiklerdir. FR'lerin son yıllara kadar en sık ve yaygın kullanılanları Bromlu Alev Geciktiriciler (Brominated Flame Retardants- BFRs) olarak bilinirler. Polibromlu difenil eterler de (polybrominated diphenyl ethers - PBDEs) BFR'lerin en sık karşılaşılan türüdür. Ancak son yıllardaki çalışmalarda PBDE'lerin kalıcılık, toksisite ve biyoakümülyasyon gibi negatif etkileri ortaya koyulmuş ve dünyanın birçok bölgesinde bu bileşiklerin kullanımına yönelik kısıtlama ve yasaklamalar getirilmiştir (Andrae, 2007; Fromme vd., 2014; Moller vd., 2011). PBDE'ler için yapılan bu düzenlemeler, bir alternatif olarak organofosforlu alev geciktiricilerin (organophosphate flame retardants - PFRs) üretiminin ve kullanımının önünü açmıştır (Qiu vd., 2010; van der Veen ve de Boer, 2012). Günümüzde PFR'ler plastik, tekstil, hidrolik sıvılar, yapıştırıcılar, boyalar ve sentetik reçineler gibi birçok endüstriyel ve ticari üründe yaygın olarak kullanılmaktadır (Marklund vd., 2003). PBDE'lere alternatif olarak PFR kullanımının ve üretiminin yaygınlaşması, bu bileşiklerin çevre ve insan sağlığı üzerine etkilerinin incelendiği bilimsel çalışmalara da hız kazandırmıştır. Son yıllarda yürütülen çalışmalarda birçok PFR bileşiğinin canlılarda üreme ve doğurganlık bozuklukları, cenin gelişiminde bozukluklar, nörotoksisite ve hatta hayvanlarda kanserli doku oluşturma gibi olumsuz etkileri rapor edilmiştir (Bruchajzer vd., 2015). Bununla beraber uzun mesafe atmosferik taşınım (long-range atmospheric transport – LRAT), biyobozunmaya karşı dirençlilik, kalıcılık ve alansal çökeltme gibi çevresel etkiler de PFR'lerin yeni birer POP (persistent organic pollutant – kalıcı organik kirletici) adayı olabileceğini de gündeme getirmiştir.

PFR'lere yönelik bilimsel çalışmalar son yıllarda oldukça hız kazanmıştır. Bu bileşikleri dış ve iç ortam havası, ev tozu, nehir suyu ve sedimenti, göl ve deniz suyu gibi ortamlarda nitel ve nicel

olarak incelemeye yönelik çok sayıda çalışma yürütülmüştür (Cristale vd., 2013; Kurt-Karakus vd., 2014; Mihajlovic ve Fries, 2012; Suhring vd., 2016). Literatürde PFR'lerin en fazla bulunduğu ortamın hava olduğu vurgulanmakta ve havanın PFR'ler için bir "rezerv" olduğu savunulmaktadır (Wei vd., 2015). Genelde tüketici ürünlerinden salınan PFR'lerin ilk olarak iç ortam havasına karıştığı, sonrasında ise ventilasyon gibi basit süreçler sonucunda dış havaya ulaştığı bilinmektedir (Marklund vd., 2003). Dolayısıyla, hem dış hava (Liu vd., 2016; Moller vd., 2011; Salamova, Hermanson, vd., 2014) hem de iç ortam havasında (Bjorklund vd., 2004; Chung ve Ding, 2009; Fromme vd., 2014; Hartmann vd., 2004; Takeuchi vd., 2014) PFR bileşiklerinin izlendiği çok sayıda çalışma bulunmaktadır. Örneğin, Salamova, Ma, vd. (2014) Kuzey Amerika Büyük Göller bölgesi atmosferinde 12 farklı PFR bileşiğinin partikül fazdaki konsantrasyonlarını belirlemiştir. Moller vd. (2011) ise yaptığı çalışmada Alman Kuzey Denizi'nden topladığı dış hava örneklerinde PFR analizi yapmış ve çalışma sonucunda endüstriyel bölge kaynaklı karasal hava kütlelerinin daha yüksek miktarlarda PFR içerdiğini ortaya koymuştur. Dış hava PFR konsantrasyonlarının büyük oranda endüstriden, tüketici ürünlerinden ya da yapı malzemelerinden kaynaklandığını ortaya koyan çalışmaların yanısıra trafiğin de önemli bir PFR kaynağı olduğunu gösteren çalışmalar da mevcuttur (Green vd., 2008; Marklund vd., 2005b). Ayrıca düşük popülasyonlu kırsal bölgelerde ve hatta kutup bölgelerinde bile PFR bileşiklerine rastlanması bu bileşiklerin LRAT ile uzun mesafelere taşınabildiğini destekler niteliktedir (Moller vd., 2012; Suhring vd., 2016). PFR'lerin toprak ortamında incelendiği çok az sayıda çalışma bulunmaktadır (David ve Seiber, 1999; Mihajlovic ve Fries, 2012; Mihajlovic vd., 2011). En güncel çalışmalardan biri olarak Cui vd. (2017) Çin'in Guangzhou şehrinde, içlerinde yeşil alanlar, sebze bahçeleri, parklar ve yerleşim alanlarının bulunduğu noktalardan toplam 67 toprak örneği almış ve 11 PFR bileşiği için analiz etmiştir. Diğer çalışmalara da benzer olarak, kentsel alanlardan alınan toprak örneklerindeki PFR miktarlarının önemli ölçüde yüksek olduğu belirlenmiştir. Yapısal açıdan nispeten toprağa benzer matrisler olarak sediment (Green vd., 2008; Ricking vd., 2003) ve çamur (Bester, 2005; Cristale ve Lacorte, 2013; Marklund vd., 2005a) örneklerinin incelendiği çalışmalara da rastlamak mümkündür.

Üretim ve kullanım miktarlarındaki artışa paralel olarak PFR'ler de son yıllarda küresel literatürde yaygın şekilde yer alan organik kirleticiler olarak karşımıza çıkmaktadır (Abdollahi vd., 2017; He vd., 2017; H. Wolschke vd., 2016; Hendrik Wolschke vd., 2016; Yang vd., 2017). Ancak ülkemizde bugüne kadar PFR'lere yönelik yalnızca bir çalışma yapıldığı görülmektedir (Kurt-Karakus vd., 2014). Söz konusu çalışma İstanbul'da gerçekleştirilmiş ve iç ortam tozlarında PFR bileşikleri analizlenmiştir. Yukarıda bahsedilen zararlı etkilerine istinaden PFR'lerin ülkemiz literatüründeki çalışmalara da konu olması önem arz etmektedir. Yürütülen bu çalışma kapsamında; literatürde yaygın olarak incelenen ve sıklıkla tespit edilen 11 PFR bileşiği (triethyl phosphate, tributyl phosphate, tris[2-chloroethyl] phosphate, tris[1-chloro-2-propyl] phosphate, tri[3-chloropropyl] phosphate, tris[1,3-dichloro-2-propyl] phosphate, tris[2-butoxyethyl] phosphate, triphenyl phosphate, 2-ethylhexyl diphenyl phosphate, tris[2-ethylhexyl] phosphate, tri[2-isopropylphenyl] phosphate) için; i) endüstriyel ve kırsal bölgelerdeki dış hava ve toprak konsantrasyonlarının belirlenmesi, ii) ve bu bileşiklerin mekansal dağılımlarının incelenmesi amaçlanmıştır.

## 2. MATERYAL VE METOD

### 2.1. Çalışma alanı ve örneklerin toplanması

Seçilen 11 PFR bileşiği; çalışma alanı içinde endüstriyel ve kırsal karakteristik taşıyan 2 farklı bölgede incelenmiştir. Endüstriyel özellikteki bölge olarak İzmir/Aliağa belirlenmiştir. Aliağa, İzmir kent merkezinin 45 km kuzeyinde yer alan, ağır sanayi aktivitelerinin bulunduğu bir kıyı ilçesidir. İlçede yer alan elektrik ark ocaklı 5 hurda demir-çelik tesisi, çelik haddehaneleri, biri henüz inşaat halinde olmak üzere iki büyük petrol rafinerisi, petrokimya tesisi, doğalgaz çevrim santrali, gübre fabrikası, hurda gemi söküm tesisleri, kömür paketleme ve depolama tesisi, hurda depolama ve ayırma alanları, cüruf stok sahası, hurda taşıma araçları ve limanlardan kaynaklı yoğun trafik faaliyetleri sebebiyle çok sayıda çevre kirliliği izleme, envanterleme ve modelleme çalışmasında hedef bölge olarak seçilmiştir (Aydın vd., 2014; Dumanoglu vd., 2014; Kara vd., 2014). Kırsal özellikteki çalışma bölgesi olarak da Kozak/Bergama belirlenmiştir. Kozak ise İzmir kent merkezinin 90 km kuzeyinde yer alan, endüstriyel ve kentsel faaliyetlerin bulunmadığı, düşük nüfusa sahip ve büyük bir bölümü fıstık çamı ve kızılçam ormanlarıyla kaplı bir bölgedir. Çalışma kapsamında, Şekil 1.'de de verildiği gibi Aliağa bölgesindeki 20 nokta ile Kozak bölgesindeki 3 noktadan dış hava ve toprak örnekleri toplanmıştır.

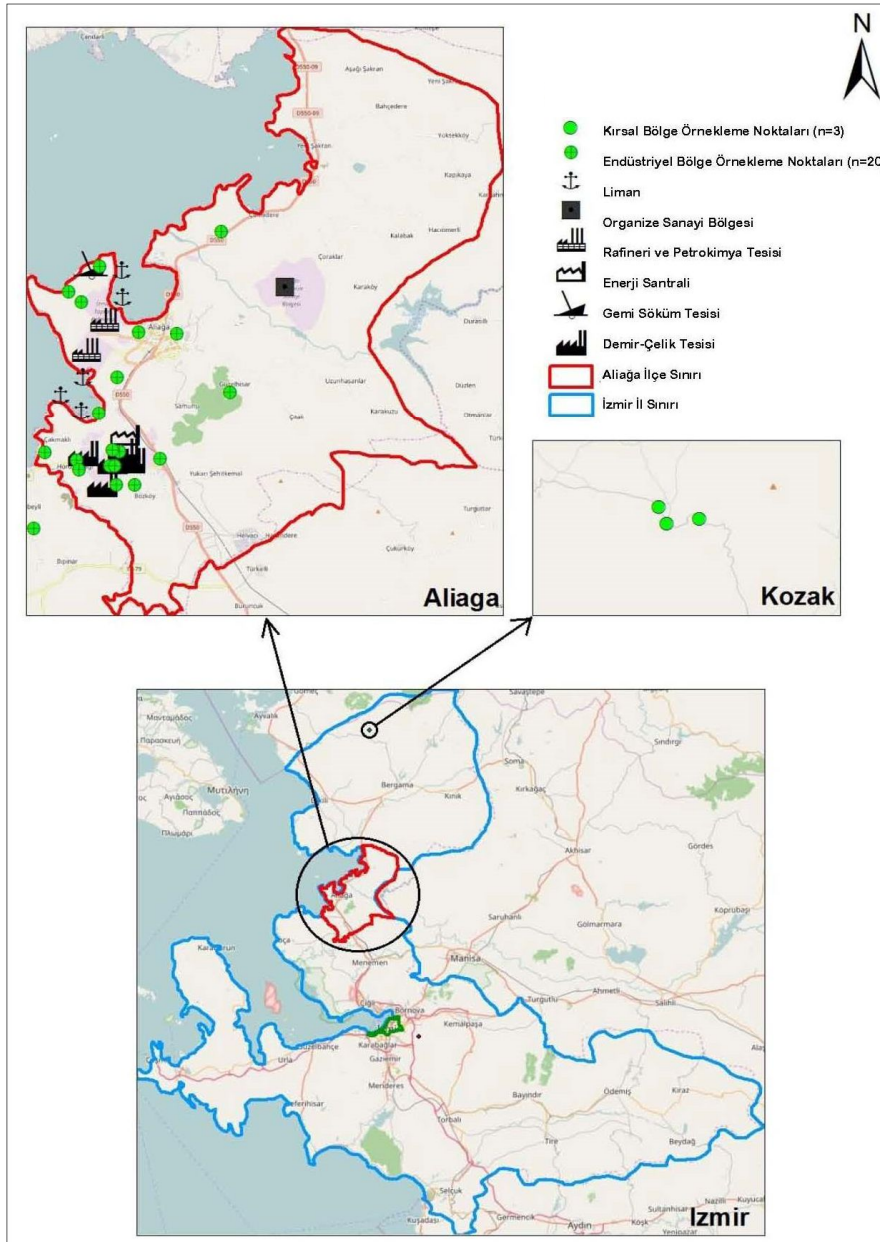
Dış hava örnekleri, depürasyon bileşiği (depuration compounds – DCs [<sup>13</sup>C-PCB 3, <sup>13</sup>C-PCB 9, <sup>13</sup>C-PCB 15, PCB 30, PCB 107 ve PCB 198]) ilave edilmiş (polyurethane foam – poliüretan köpük) PUF disk içeren (passive air sampler – pasif hava örnekleyici) PAS'lar ile toplanmıştır. Bu örnekleme sisteminde PUF diskler, iki adet metal kase arasında oluşan koruyucu odacık içerisine yerleştirilir. Böylece PUF diskler, büyük partiküllerden, ultraviyole radyasyondan, yağışlardan ve kirlenici tutulum oranına etkiyen rüzgar hızı değişimlerinden korunmuş olur (Shoeib ve Harner, 2002). PAS'lar örnekleme noktalarına yerleştirilmeden önce her bir PUF üzerine 17.5-20 ng DC (10 mL hekzan içerisinde çözünmüş halde) ilavesi yapılmıştır. Böylelikle DC'ler için hesaplanan geri kazanım oranlarından yola çıkılarak bileşik bazında örnekleme hızları belirlenmiştir. Örnekleme noktalarına yerleştirilmeye hazır hale getirilen PUF'lar önceden temizlenmiş cam kavanozlar içerisinde +4°C'de muhafaza edilmiştir.

Toprak örnekleri ise, yüzeydeki büyük taşlar, bitki parçacıkları ve diğer yabancı maddeler uzaklaştırıldıktan sonra 0-5 cm derinlikten alınmıştır. Bu işlem için hacmi belirlenmiş çelik silindireler kullanılmıştır. Alınan toprak örnekleri direkt olarak cam kavanozlara koyulmuş, ağız sıkı şekilde kapatılıp analiz işlemlerine kadar +4°C'de muhafaza edilmiştir. Her bir örnekleme noktası için, örnekleme noktasının bulunduğu alanın 3 farklı noktasından örnek alınmış ve karıştırılarak nihai kompozit numune elde edilmiştir.

### 2.2. Örneklerin analize hazırlanması

Örneklerin analize hazırlanmasında ilk işlem olan ekstraksiyondan önce bütün numunelere geri kazanım bileşikleri (TCEP-D12, TPhP-D15, TDCPP-D15, TEP-D15, PCB-14, PCB-65, PCB-166) ilave edilmiştir. Dış hava PFR örneklerini içeren PUF'lar, 24 saat boyunca 1:1'lik aseton-hekzan karışımıyla Soxhlet kolonunda ekstrakte edilmiştir. Toprak örnekleri ise 5'er gram tartıldıktan sonra 40 ml 1:1'lik aseton-hekzan karışımında bir gece bekletilip sonrasında 10 dakika boyunca elde çalkalanarak ekstrakte edilmiştir.





**Şekil 1. Örnekleme noktaları**

Döner buharlaştırıcı ve saf N<sub>2</sub> akışı ile ekstrakt hacimleri azaltılmış ve numuneler hekzan fazına geçirilmiştir. 2 ml'ye konsantre edilen ekstraktlar, ticari olarak temin edilen bir katı-faz ekstraksiyon kolonundan (Agilent, Bond Elute SI) geçirilerek temizlenmiştir. Bu kolona 20 ml aseton ile ön yıkama uygulandıktan sonra 2 ml hekzan içerisinde bulunan numune ilave edilmiş ve PFR bileşikleri 30 ml aseton ile ayrılmıştır. Nihai numuneler tekrar hekzan fazına geçirilmiş ve N<sub>2</sub> akışı altında 1 ml'ye düşürülerek analize hazır hale getirilmiştir.

### 2.3. Enstrümental analiz

Tüm numuneler, incelenen 11 PFR bileşiği için GC-MS (Agilent 6890N GC - Agilent 5973 inert MSD) sistemi ile analiz edilmiştir. GC-MS sistemi, EI (Electron Impact) iyonlaşma ile seçilmiş iyon izleme (selected ion monitoring – SIM) modunda çalıştırılmıştır. Taşıyıcı gaz olarak yüksek saflıkta helyum, kromatografi kolonu olarak da HP5-MS-UI (30 m, 0.25 mm, 0.25 µm) kapiler kolon kullanılmıştır. Başlangıç fırın sıcaklığı 1 dak boyunca 50°C’de tutulmuş, sonrasında 25°C/dak ile 200°C’ye, 8°C/dak ile 200°C’den 300°C’ye çıkarılmış ve 3 dak boyunca bu sıcaklıkta tutulmuştur. Bileşikler, kolon içerisindeki alıkonma süreleri, hedef iyonları ve doğrulama iyonları kullanılarak tanımlanmıştır. Örneklerdeki PFR miktarları kalibrasyon eğrileri yardımıyla belirlenmiştir (Bozlaker vd., 2008; Cetin vd., 2007; Odabasi vd., 2009).

### 2.4. Kalite kontrol

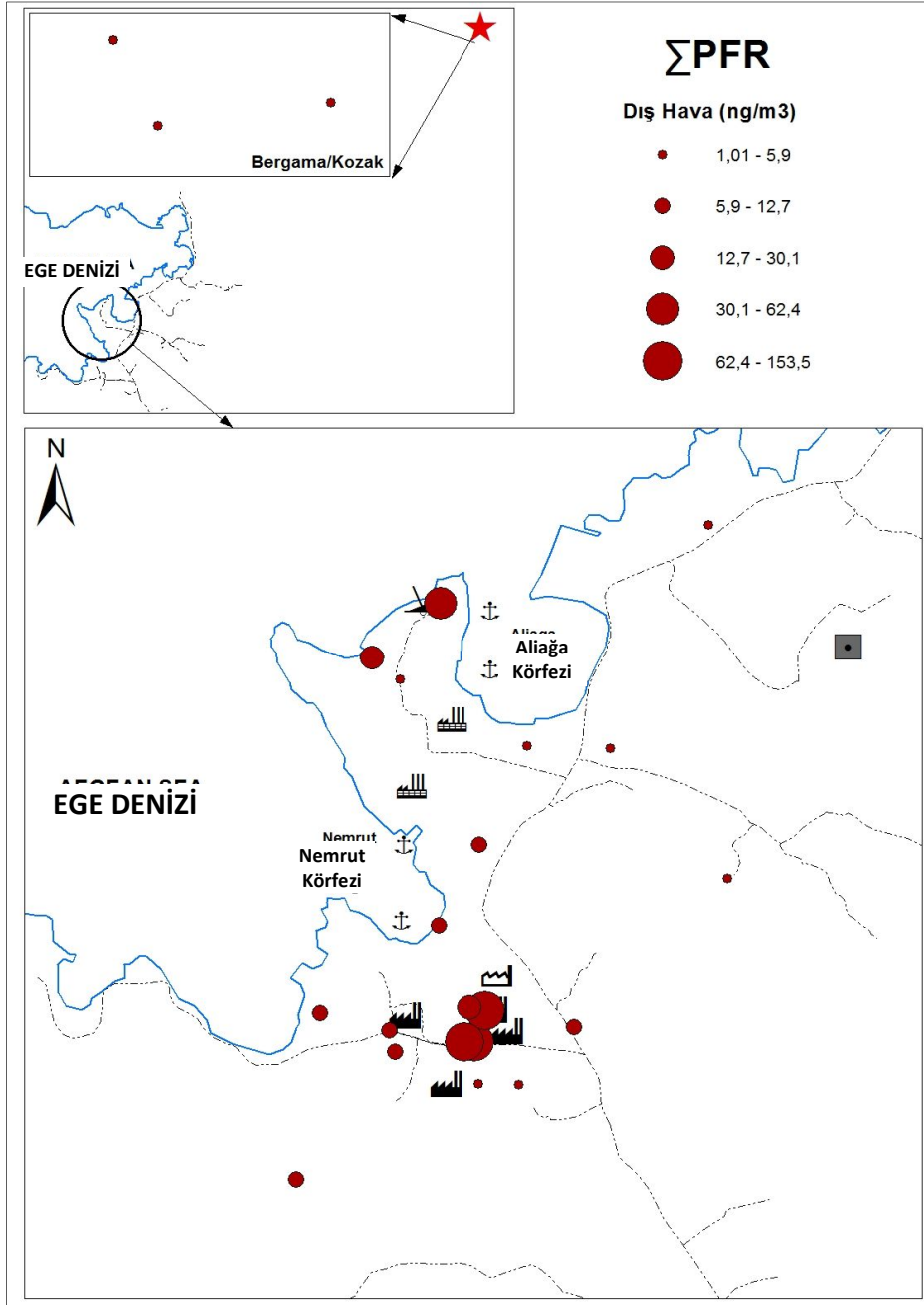
Saha örneklemelerinden önce dış hava örnekleyicilerine ilave edilen DC’lerdeki azalma miktarları yardımıyla, her bir örnekleme kampanyası için örnekleme hızları ( $R$ , m<sup>3</sup>/gün) hesaplanmıştır. Ortalama örnekleme hızı 4.3±0.8 m<sup>3</sup>/gün olarak belirlenmiştir. Literatürde kullanılan metodlar uyarınca, her bir PFR bileşiği için efektif örnekleme hacimleri ( $V_{air}$ , m<sup>3</sup>) hesaplanmıştır (Booij vd., 2002; Shoeib ve Harner, 2002).  $V_{air}$  değerinin hesaplanmasında, gaz ve partikül fazdaki örnekleme hızlarının eşit olduğu kabul edilmiştir (Harner vd., 2014; Harner vd., 2013).

Analitik aşamalardaki geri kazanım verimlerinin hesaplanması için tüm numunelere geri kazanım bileşikleri ilave edilmiştir. Ortalama geri kazanım verimleri hava örnekleri için %51.6±27.9 (tris(2-chloroethyl)phosphate-D12) - %73.8±28.3 (triphenyl phosphate-D15) toprak örnekleri için ise %51.7±15.5 (tris(2-chloroethyl)phosphate-D12) - %94.8±10.5 (triphenyl phosphate-D15) arasında değişmiştir. Laboratuvar ya da arazi çalışmalarında oluşabilecek kontaminasyonları saptayabilmek adına, çalışmanın tüm aşamalarında dış hava ve toprak numunelerini temsil eden kör numuneler hazırlanmıştır. Uygulanan metod tayin limiti (method detection limit – MDL), MDL=ortalama kör miktarı + 3xSS olarak tanımlanmaktadır. Enstrümental tayin limiti (instrumental detection limit – IDL) kalibrasyon eğrisinin en küçük standardının sinyal/gürültü oranı 3 olan pik alanından doğrusal ekstrapolasyon ile hesaplanmıştır. Kör numunelerde tayin edilemeyen bileşikler için IDL kullanılmıştır. IDL, 1 µL enjeksiyon hacmi için 2.5 pg (triethyl phosphate) - 5 pg (triphenyl phosphate) arasında değişmektedir. MDL, hava örnekleri için 0.018 (tri(2-Isopropylphenyl) phosphate)-0.85 (tris(1-Chloro-2-propyl) phosphate) ng/m<sup>3</sup>, toprak örnekleri için ise 0.80 (tris(1,3-Dichloro-2-propyl) phosphate)-6.86 (tris(1-Chloro-2-propyl) phosphate) ng/g arasında değişmiştir. GC-MS sisteminin kalibrasyonu için 5 noktalı kalibrasyon eğrisi oluşturulmuştur. Sistem performansı kalibrasyon eğrisinin orta noktasındaki standart ile 12 saatte bir doğrulama yapılarak kontrol edilmiştir.

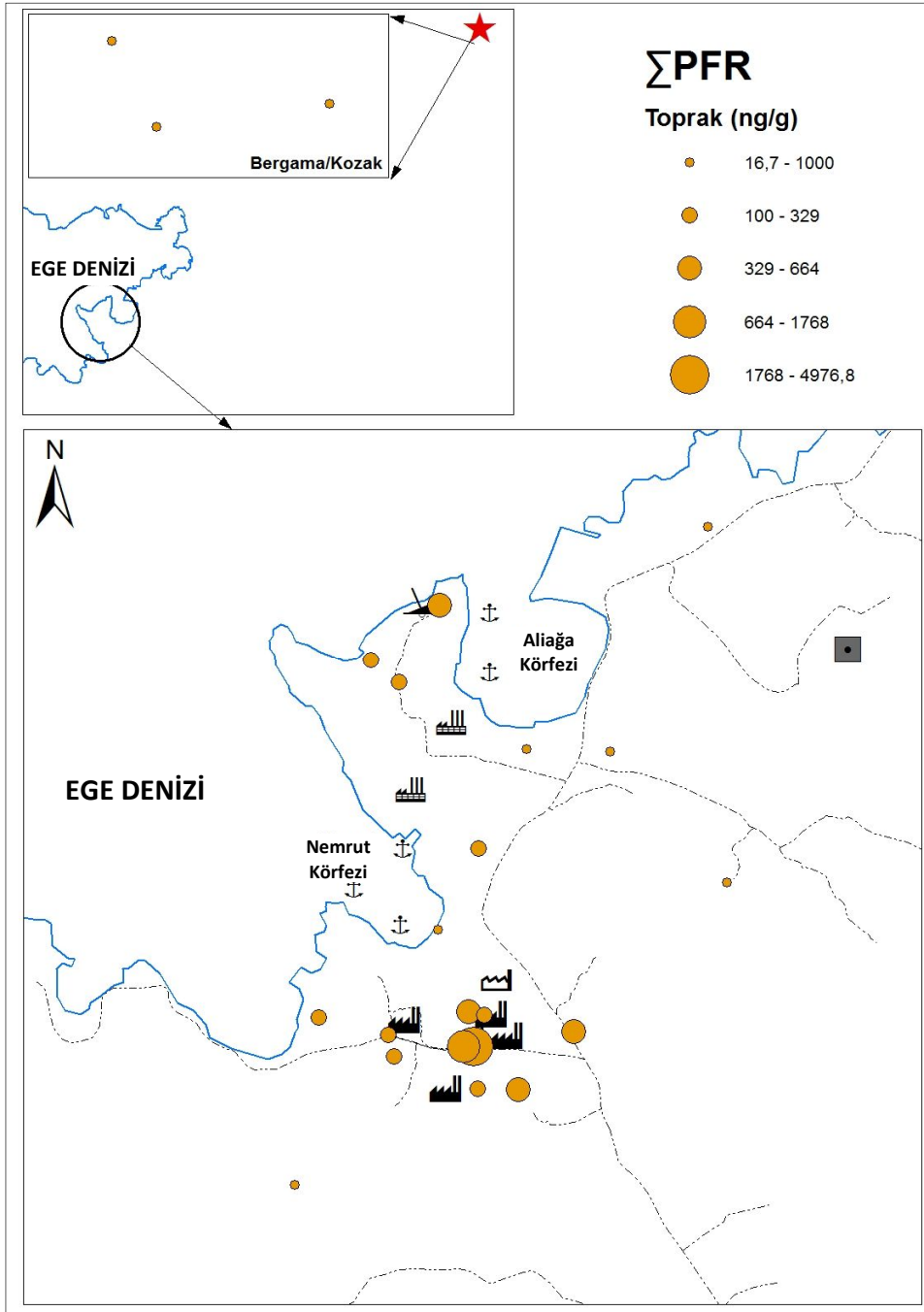
## 3. SONUÇLAR

İzmir’deki endüstriyel (Aliaga,  $n=20$ ) ve kırsal (Kozak  $n=3$ ) bölgelerdeki örnekleme noktalarından alınan dış hava ve toprak numuneleri 11 PFR bileşiği için analiz edilmiştir. Aliğa bölgesi için dış hava toplam PFR konsantrasyonlarının 2.69 ile 153 ng/m<sup>3</sup> aralığında değiştiği ve ortalama değer de 29.6 ng/m<sup>3</sup> olduğu belirlenmiştir (Şekil 2.). Benzer şekilde, toprak örneklerindeki toplam PFR konsantrasyonlarının da 42.3–4977 ng/g gibi geniş bir aralıkta değişkenlik gösterdiği ve ortalama değer de 544 ng/g olduğu görülmüştür (Şekil 3.). Hem toprak,

hem de dış hava örneklerinde SP-16 kodlu örnekleme noktasının en yüksek konsantrasyonlara sahip olduğu belirlenmiştir. SP-16'dan sonra ise, sırasıyla SP-19 ve SP-15 kodlu noktaların  $115 \text{ ng/m}^3$  ve  $1768 \text{ ng/g}$ 'lik değerlerle en yüksek dış hava ve toprak konsantrasyonlarına sahip oldukları görülmüştür. Kozak bölgesinde ise, beklendiği şekilde nispeten düşük dış hava (ort =  $1.74 \text{ ng/m}^3$ ) ve toprak (ort =  $19.7 \text{ ng/g}$ ) konsantrasyonları ölçülmüştür.



Şekil 2. Endüstriyel (Aliağa) ve kırsal (Kozak) çalışma bölgelerindeki dış hava ΣPFR konsantrasyonları ( $\text{ng/m}^3$ ).



Şekil 3. Endüstriyel (Aliağa) ve kırsal (Kozak) çalışma bölgelerindeki toprak ΣPFR konsantrasyonları (ng/m<sup>3</sup>).

Triethyl phosphate (TEP) bileşiği toplam 23 dış hava örneğinin 14'ünde en yüksek oranda bulunan PFR bileşiği olarak karşımıza çıkmaktadır. Dış hava örnekleri için TEP'ten sonra en yaygın PFR ise tris(1-chloro-2-propyl) phosphate (TCiPP) bileşiğidir. Tablo 1.'den de



görülebildiği gibi her bir dış hava örneğinde bu iki bileşiğin toplamı, toplam PFR'lerin en az %46'lık bir kısmını oluşturmaktadır. Toprak örneklerinde ise 23 örnekten 21'inde en yaygın bileşik TCiPP, diğer ikisinde ise tri(3-chloropropyl) phosphate (TCPP) bileşiğidir (Tablo 2.). Hiçbir toprak örneğinde TCiPP oranı %31'den az değildir. Tüm toprak örneklerinde TCiPP+TCPP oranı %54'den fazla, 12 örnekte ise %70'ten fazladır. Hem toprak, hem de dış hava örneklerinde sırasıyla tri(2-isopropylphenyl) phosphate (TPPP), tributyl phosphate (TBP) ve triphenyl phosphate (TPP) bileşiklerinin en düşük oranlarda bulunan PFR'ler oldukları görülmüştür. Ayrıca, TEP bileşiğinin karakteristik olarak dış hava örneklerinde bulunma eğiliminde olduğu belirlenmiştir.

**Tablo 1.** Endüstriyel bölgeden (Aliğa) alınan dış hava örneklerindeki PFR konsantrasyonları (ng/m<sup>3</sup>)

No	TEP	TBP	TCEP	TCiPP	TCPP	TDCP	TBEP	TPP	EDP	TEHP	TPPP	Toplam
SP-1	4.37	0.76	0.21	3.76	2.49	0.45	0.14	0.15	0.12	0.29	0.013	12.8
SP-2	1.22	0.19	0.085	0.30	0.22	0.22	0.17	0.049	0.078	0.084	0.074	2.69
SP-3	0.66	0.066	0.036	1.09	0.47	0.31	0.16	0.063	0.092	0.16	0.024	3.13
SP-4	0.86	0.12	0.16	2.17	1.39	0.37	0.24	0.11	0.15	0.18	0.10	5.84
SP-5	0.58	0.084	0.11	1.15	0.83	0.16	0.10	0.10	0.11	0.31	0.010	3.53
SP-6	1.44	0.18	1.73	8.52	4.80	0.24	0.82	0.78	0.16	0.41	0.039	19.1
SP-7	17.8	0.38	7.68	17.6	12.9	0.39	1.34	3.06	0.44	0.73	0.028	62.4
SP-8	1.08	0.15	0.61	1.40	0.93	0.14	0.29	0.30	0.11	0.41	0.0063	5.43
SP-9	9.07	0.12	0.061	0.94	0.65	0.29	0.13	0.11	0.12	1.17	0.018	12.7
SP-10	4.47	0.25	0.19	2.46	1.68	0.26	0.13	0.19	0.10	0.23	0.019	9.98
SP-11	2.26	0.13	0.17	2.37	1.33	0.20	0.21	0.13	0.13	0.47	0.022	7.43
SP-12	4.67	0.11	0.076	1.19	0.75	0.17	0.15	0.073	0.057	0.17	0.040	7.47
SP-13	6.45	0.16	0.27	2.88	1.79	0.16	0.18	0.18	0.10	0.35	0.012	12.5
SP-14	3.64	0.19	0.21	3.66	2.34	0.21	0.41	0.15	0.10	0.25	0.018	11.2
SP-15	62.3	0.50	0.75	18.2	13.5	0.61	0.36	0.47	0.22	9.64	0.0064	106
SP-16	102	0.82	1.54	24.7	17.9	1.11	1.03	1.00	0.34	2.83	0.0047	153
SP-17	2.19	0.14	0.14	1.42	1.08	0.060	0.23	0.46	0.053	0.11	0.041	5.92
SP-18	2.80	0.092	0.035	0.48	0.41	0.028	0.083	0.092	0.021	0.065	0.0036	4.11
SP-19	93.6	0.49	0.90	8.28	5.89	0.46	0.40	0.85	0.20	4.16	0.011	115
SP-20	21.4	0.31	0.28	3.88	2.68	0.21	0.53	0.54	0.10	1.07	0.0081	31.0
Maks.	102	0.82	7.68	24.7	17.9	1.11	1.34	3.06	0.44	9.64	0.10	153
Min.	0.58	0.066	0.035	0.30	0.22	0.028	0.083	0.049	0.057	0.065	0.0036	2.69
Ort.	17.1	0.26	0.76	5.33	3.70	0.30	0.36	0.44	0.14	1.15	0.025	29.6
S.D.	30.9	0.22	1.70	6.90	5.05	0.24	0.34	0.68	0.10	2.25	0.024	44.0

**Tablo 2.** Endüstriyel bölgeden (Aliğa) alınan toprak örneklerindeki PFR konsantrasyonları (ng/g)

No	TEP	TBP	TCEP	TCiPP	TCPP	TDCP	TBEP	TPP	EDP	TEHP	TPPP	Toplam
SP-1	21.2	2.26	16.3	266	214	4.77	8.62	7.43	9.48	2.20	1.00	553
SP-2	1.75	4.03	1.48	19.9	13.3	2.18	2.56	0.70	5.35	1.38	0.62	53.3
SP-3	1.36	2.02	4.25	16.9	12.1	2.38	3.14	1.11	7.92	1.53	0.52	53.2
SP-4	0.67	1.29	3.92	22.9	13.4	2.33	1.96	0.69	6.07	1.41	0.25	55.0
SP-5	1.81	1.77	3.66	20.6	16.5	2.23	2.08	0.92	7.10	0.75	0.55	58.0
SP-6	3.13	1.61	32.7	43.1	48.7	1.19	1.62	1.95	2.47	1.33	0.31	138
SP-7	0.90	1.78	169	194	183	6.63	7.88	28.6	5.02	5.20	31.8	635
SP-8	3.43	3.39	11.9	41.8	48.6	2.63	2.28	3.08	8.19	1.38	4.61	131
SP-9	7.22	5.81	10.84	75.9	60.9	4.95	7.56	2.14	6.52	8.34	0.33	190
SP-10	5.37	1.25	5.19	43.2	28.2	1.74	3.18	1.51	8.27	1.46	0.33	99.7
SP-11	0.97	1.42	4.24	17.9	9.86	1.67	1.58	0.94	2.59	0.83	0.32	42.3
SP-12	8.03	1.53	4.84	60.7	47.8	3.08	3.95	2.35	6.13	1.64	0.47	140
SP-13	6.14	1.51	5.08	57.8	43.5	2.99	2.51	2.20	5.17	0.83	0.52	128
SP-14	7.92	2.90	10.6	64.2	45.6	1.85	1.20	2.45	1.92	1.09	0.36	140
SP-15	74.7	6.35	103	779	657	19.1	24.9	67.9	4.40	27.9	2.19	1768
SP-16	255	11.9	312	2336	1813	32.3	60.1	84.4	12.8	53.3	4.47	4976
SP-17	19.2	3.85	14.2	232	189	7.43	7.22	11.4	9.04	2.00	0.93	497
SP-18	12.2	2.33	17.7	85.2	83.1	3.22	7.94	5.11	3.07	1.99	1.13	223
SP-19	13.9	7.85	14.0	139	107	3.11	8.75	3.71	2.70	27.5	0.59	328
SP-20	42.1	4.65	37.2	311	226	5.23	11.7	12.8	8.77	2.10	0.84	663
Maks.	255	11.9	312	2336	1813	32.3	60.1	84.4	12.8	53.3	31.8	4976
Min.	0.67	1.25	1.48	16.9	9.86	1.19	1.20	0.69	1.92	0.75	0.25	42.3
Ort.	24.4	3.47	39.2	241	193	5.55	8.54	12.1	6.15	7.21	2.61	543
S.D.	57.1	2.73	76.2	523	408	7.40	13.3	23.0	2.86	13.5	6.98	1116

TEP :triethyl phosphate,  
TBP :tributyl phosphate  
TCEP :tris(2-chloroethyl) phosphate  
TCiPP :tris(1-chloro-2-propyl) phosphate  
TCPP :tri(3-chloropropyl) phosphate  
TDCP :tris(1,3-dichloro-2-propyl) phosphate  
TBEP :tris(2-butoxyethyl) phosphate  
TPP :triphenyl phosphate  
EDP :2-ethylhexyl diphenyl phosphate  
TEHP :tris(2-ethylhexyl) phosphate  
TPPP :tri(2-isopropylphenyl) phosphate

#### 4. SONUÇ DEĞERLENDİRME

Çalışma kapsamında, İzmir'in endüstriyel ve kırsal karakteristikteki iki bölgesinden dış hava ve toprak örnekleri alınmıştır. Alınan örnekler literatürde sıklıkla incelenen ve yaygın olarak tespit edilen 11 PFR bileşiği için analiz edilmiştir. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde, endüstriyel bölgedeki dış hava ve toprak konsantrasyonlarının kırsal bölgeye kıyasla önemli ölçüde yüksek olduğu görülmüştür. Çoğunlukla hurda demir-çelik, petrol ve petrokimya gibi ağır sanayi tesislerinin kümelendiği Aliağa bölgesinde, üretim faaliyetlerinde PFR kullanan bir sanayi tesisi bulunmamaktadır. Ancak bölgedeki hurda taşıma-ayırma-depolama-ergitme ve gemi sökümü gibi faaliyetler için hammadde olarak çok çeşitli kaynaklardan ve farklı özelliklerdeki hurdanın (otomotiv, elektronik, beyaz eşya, tekstil, yalıtım malzemeleri, mobilya vb.) bölgeye getirildiği bilinmektedir. Bu faaliyetlerin, bölgedeki ağır taşıt trafiği ve yerleşim alanları ile birlikte yüksek PFR konsantrasyonlarının kaynağı olabileceği düşünülmektedir. Konsantrasyon dağılım haritalarında görüldüğü gibi en yüksek  $\Sigma$ PFR konsantrasyonlarının bu faaliyetlerin yürütüldüğü tesislere yakın yerlerde olması da bu düşüncüyü destekler niteliktedir. Her bir örnekleme noktası için toprak ve dış hava  $\Sigma$ PFR konsantrasyonlarının paralellik göstermesi de bu bileşiklerin hava ve toprak ortamları arasında dinamik olarak geçiş yaptığını göstermektedir. Bileşik türü bazında bakıldığında ise sırasıyla TEP, TCiPP ve TCPP bileşiklerinin öne çıkan PFR türleri olması da benzer çalışmalarla uyumluluk göstermektedir. Öte yandan, literatürdeki çalışmalarda nispeten yüksek miktarlarda tespit edilen TBP ve TPP bileşiklerinin bu çalışmada en düşük miktarlardaki PFR türleri olması da dikkat çekmektedir.

Global literatüre paralel olarak ülkemizde de PFR'lere yönelik çalışmaların artması; bu bileşiklerin çevresel ortamlardaki miktarlarına, türlerine, davranışlarına, çevre ve insan sağlığına etkilerine ilişkin daha detaylı verilerin elde edilmesine olanak sağlayacaktır.

#### KAYNAKLAR

- Abdollahi, A., Eng, A., Jantunen, L. M., Ahrens, L., Shoeib, M., Parnis, M. J., ve Harner, T. (2017). Characterization of polyurethane foam (PUF) and sorbent impregnated PUF (SIP) disk passive air samplers for measuring organophosphate flame retardants. *Chemosphere*, 167, 212-219.
- Andrae, N. J. (2007). *Durable and Environmentally Friendly Flame Retardants for Synthetics*. (M.Sc. Thesis), North Carolina University, Raleigh, North Carolina.
- Aydın, Y. M., Kara, M., Dumanoglu, Y., Odabasi, M., ve Elbir, T. (2014). Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in ambient air of an industrial region in Turkey. *Atmospheric Environment*, 97, 271-285.
- Bester, K. (2005). Comparison of TCPP concentrations in sludge and wastewater in a typical German sewage treatment plant - comparison of sewage sludge from 20 plants. *Journal of Environmental Monitoring*, 7(5), 509-513.

- Bjorklund, J., Isetun, S., ve Nilsson, U. (2004). Selective determination of organophosphate flame retardants and plasticizers in indoor air by gas chromatography, positive-ion chemical ionization and collision-induced dissociation mass spectrometry. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 18(24), 3079-3083.
- Booij, K., Smedes, F., ve van Weerlee, E. M. (2002). Spiking of performance reference compounds in low density polyethylene and silicone passive water samplers. *Chemosphere*, 46(8), 1157-1161.
- Bozlaker, A., Muezzinoglu, A., ve Odabasi, M. (2008). Atmospheric concentrations, dry deposition and air-soil exchange of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in an industrial region in Turkey. *Journal of Hazardous Materials*, 153(3), 1093-1102.
- Bruchajzer, E., Frydrych, B., ve Szymaniska, J. A. (2015). Organophosphorus Flame Retardants - Toxicity and Influence on Human Health. *Medycyna Pracy*, 66(2), 235-264.
- Cetin, B., Yarkin, S., Bayram, A., ve Odabasi, M. (2007). Ambient concentrations and source apportionment of PCBs and trace elements around an industrial area in Izmir, Turkey. *Chemosphere*, 69(8), 1267-1277.
- Chung, H. W., ve Ding, W. H. (2009). Determination of organophosphate flame retardants in sediments by microwave-assisted extraction and gas chromatography-mass spectrometry with electron impact and chemical ionization. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 395(7), 2325-2334.
- Cristale, J., Katsoyiannis, A., Sweetman, A. J., Jones, K. C., ve Lacorte, S. (2013). Occurrence and risk assessment of organophosphorus and brominated flame retardants in the River Aire (UK). *Environmental Pollution*, 179, 194-200.
- Cristale, J., ve Lacorte, S. (2013). Development and validation of a multiresidue method for the analysis of polybrominated diphenyl ethers, new brominated and organophosphorus flame retardants in sediment, sludge and dust. *Journal of Chromatography A*, 1305, 267-275.
- Cui, K., Wen, J., Zeng, F., Li, S., Zhou, X., ve Zeng, Z. (2017). Occurrence and distribution of organophosphate esters in urban soils of the subtropical city, Guangzhou, China. *Chemosphere*, 175, 514-520.
- David, M. D., ve Seiber, J. N. (1999). Analysis of organophosphate hydraulic fluids in US Air Force base soils. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 36(3), 235-241.
- Dumanoglu, Y., Kara, M., Altiok, H., Odabasi, M., Elbir, T., ve Bayram, A. (2014). Spatial and seasonal variation and source apportionment of volatile organic compounds (VOCs) in a heavily industrialized region. *Atmospheric Environment*, 98, 168-178.

- Fromme, H., Lahrz, T., Kraft, M., Fembacher, L., Mach, C., Dietrich, S., Burkardt, R., Volkel, W., ve Goen, T. (2014). Organophosphate flame retardants and plasticizers in the air and dust in German daycare centers and human biomonitoring in visiting children (LUPE 3). *Environment International*, 71, 158-163.
- Green, N. J. L., Schlabach, M., Bakke, T., Brevik, E., Dye, C., Herzke, D., Huber, S., Plosz, B., Remberger, M., Schøyen, M., Uggerud, H. T., ve Vogelsang, C. (2008). Screening of selected metals and new organic contaminants 2007. Phosphorus flame retardents, polyfluorinated organic compounds, nitro-PAHs, silver, platinum and sucralose in air, wastewater treatment facilities, and freshwater and marine recipients.
- Harner, T., Mitrovic, M., Ahrens, L., ve Schuster, J. (2014). *Characterization of PUF disk passive air samplers for new priority chemicals: a review*. Paper presented at the DIOXIN 2014.
- Harner, T., Su, K., Genualdi, S., Karpowicz, J., Ahrens, L., Mihele, C., Schuster, J., Charland, J. P., ve Narayan, J. (2013). Calibration and application of PUF disk passive air samplers for tracking polycyclic aromatic compounds (PACs). *Atmospheric Environment*, 75, 123-128.
- Hartmann, P. C., Burgi, D., ve Giger, W. (2004). Organophosphate flame retardants and plasticizers in indoor air. *Chemosphere*, 57(8), 781-787.
- He, C., Wang, X., Thai, P., Mueller, J. F., Gallen, C., Li, Y., ve Baduel, C. (2017). Development and Validation of a Multi-residue Method for the Analysis of Brominated and Organophosphate Flame Retardants in Indoor Dust. *Talanta*.
- Kara, M., Dumanoglu, Y., Altıok, H., Elbir, T., Odabasi, M., ve Bayram, A. (2014). Seasonal and spatial variations of atmospheric trace elemental deposition in the Aliaga industrial region, Turkey. *Atmospheric Research*, 149, 204-216.
- Kurt-Karakus, P., Jantunen, L. M., Topcu, A., ve Tepe, S. (2014). *Selected Organophosphate Flame Retardants In Turkish Indoor Dust*. Paper presented at the DIOXIN 2014, Madrid, SPAIN.
- Liu, R. R., Lin, Y. F., Liu, R. Z., Hu, F. B., Ruan, T., ve Jiang, G. B. (2016). Evaluation of two passive samplers for the analysis of organophosphate esters in the ambient air. *Talanta*, 147, 69-75.
- Marklund, A., Andersson, B., ve Haglund, P. (2003). Screening of organophosphorus compounds and their distribution in various indoor environments. *Chemosphere*, 53(9), 1137-1146.
- Marklund, A., Andersson, B., ve Haglund, P. (2005a). Organophosphorus flame retardants and plasticizers in Swedish sewage treatment plants. *Environmental Science & Technology*, 39(19), 7423-7429.



- Marklund, A., Andersson, B., ve Haglund, P. (2005b). Traffic as a source of organophosphorus flame retardants and plasticizers in snow. *Environmental Science & Technology*, 39(10), 3555-3562.
- Mihajlovic, I., ve Fries, E. (2012). Atmospheric deposition of chlorinated organophosphate flame retardants (OFR) onto soils. *Atmospheric Environment*, 56, 177-183.
- Mihajlovic, I., Miloradov, M. V., ve Fries, E. (2011). Application of Twisselmann Extraction, SPME, and GC-MS To Assess Input Sources for Organophosphate Esters into Soil. *Environmental Science & Technology*, 45(6), 2264-2269.
- Moller, A., Sturm, R., Xie, Z. Y., Cai, M. H., He, J. F., ve Ebinghaus, R. (2012). Organophosphorus Flame Retardants and Plasticizers in Airborne Particles over the Northern Pacific and Indian Ocean toward the Polar Regions: Evidence for Global Occurrence. *Environmental Science & Technology*, 46(6), 3127-3134.
- Moller, A., Xie, Z. Y., Caba, A., Sturm, R., ve Ebinghaus, R. (2011). Organophosphorus flame retardants and plasticizers in the atmosphere of the North Sea. *Environmental Pollution*, 159(12), 3660-3665.
- Odabasi, M., Bayram, A., Elbir, T., Seyfioglu, R., Dumanoglu, Y., Bozlaker, A., Demircioglu, H., Altiok, H., Yatkin, S., ve Cetin, B. (2009). Electric Arc Furnaces for Steel-Making: Hot Spots for Persistent Organic Pollutants. *Environmental Science & Technology*, 43(14), 5205-5211.
- Qiu, X. H., Zhu, T., ve Hu, J. X. (2010). Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and other flame retardants in the atmosphere and water from Taihu Lake, East China. *Chemosphere*, 80(10), 1207-1212.
- Ricking, M., Schwarzbauer, J., ve Franke, S. (2003). Molecular markers of anthropogenic activity in sediments of the Havel and Spree Rivers (Germany). *Water Research*, 37(11), 2607-2617.
- Salamova, A., Hermanson, M. H., ve Hites, R. A. (2014). Organophosphate and Halogenated Flame Retardants in Atmospheric Particles from a European Arctic Site. *Environmental Science & Technology*, 48(11), 6133-6140.
- Salamova, A., Ma, Y. N., Venier, M., ve Hites, R. A. (2014). High Levels of Organophosphate Flame Retardants in the Great Lakes Atmosphere. *Environmental Science & Technology Letters*, 1(1), 8-14.
- Shoeib, M., ve Harner, T. (2002). Characterization and comparison of three passive air samplers for persistent organic pollutants. *Environmental Science & Technology*, 36(19), 4142-4151.

- Suhring, R., Diamond, M. L., Scheringer, M., Wong, F., Pucko, M., Stern, G., Burt, A., Hung, H., Fellin, P., Li, H., ve Jantunen, L. M. (2016). Organophosphate Esters in Canadian Arctic Air: Occurrence, Levels and Trends. *Environmental Science & Technology*, 50(14), 7409-7415.
- Takeuchi, S., Kojima, H., Saito, I., Jin, K., Kobayashi, S., Tanaka-Kagawa, T., ve Jinno, H. (2014). Detection of 34 plasticizers and 25 flame retardants in indoor air from houses in Sapporo, Japan. *Science of the Total Environment*, 491, 28-33.
- van der Veen, I., ve de Boer, J. (2012). Phosphorus flame retardants: Properties, production, environmental occurrence, toxicity and analysis. *Chemosphere*, 88(10), 1119-1153.
- Wei, G. L., Li, D. Q., Zhuo, M. N., Liao, Y. S., Xie, Z. Y., Guo, T. L., Li, J. J., Zhang, S. Y., ve Liang, Z. Q. (2015). Organophosphorus flame retardants and plasticizers: Sources, occurrence, toxicity and human exposure. *Environmental Pollution*, 196, 29-46.
- Wolschke, H., Suhring, R., Mi, W. Y., Moller, A., Xie, Z. Y., ve Ebinghaus, R. (2016). Atmospheric occurrence and fate of organophosphorus flame retardants and plasticizer at the German coast. *Atmospheric Environment*, 137, 1-5.
- Wolschke, H., Sühring, R., Mi, W., Möller, A., Xie, Z., ve Ebinghaus, R. (2016). Atmospheric occurrence and fate of organophosphorus flame retardants and plasticizer at the German coast. *Atmospheric Environment*, 137, 1-5.
- Yang, C., Li, Y., Zha, D., Lu, G., Sun, Q., ve Wu, D. (2017). A passive sampling method for assessing the occurrence and risk of organophosphate flame retardants in aquatic environments. *Chemosphere*, 167, 1-9.