

AKÜ FEMÜBİD 21 (2021) 025401 (337-350)

AKU J. Sci. Eng. 21 (2021) 025401 (337-350)

DOI: 10.35414/akufemubid.872945

Araştırma Makalesi / Research Article

Havuz Suyu ve Havuz İç Ortamında Doğrusal ve Halkalı Metil Siloksan Konsantrasyonlarının Belirlenmesi, Yüzücülerin Metil Siloksan Maruziyeti

Ebrar GÜR¹, Yetkin DUMANOĞLU^{1*}¹Dokuz Eylül Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Tınaztepe Kampüsü, Buca, İzmir.

e-posta: gur.ebrar@gmail.com.

ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-0306-1402>Sorumlu yazar e-posta yetkin.dumanoglu@deu.edu.tr. ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-3381-4425>

Geliş Tarihi: 02.02.2021

Kabul Tarihi: 12.04.2021

Öz

Metil siloksanlar (MS'lar) kişisel bakım ve temizlik ürünlerinde kullanılmaktadır. Ürünlerin büyük oranda kapalı alanlarda kullanılması, iç ortamda bu bileşiklerin tespit edilmesine neden olmaktadır. Kapalı yüzme havuzlarında yapılan antrenmanlar sırasında çocuklar, gençler ve yetişkinlerin normalden farklı olan solunum fonksiyonları nedeniyle, iç ortamda maruz kalacakları kirleticiler ve bu kirleticilerin miktarları daha da önem kazanmaktadır. Çalışmada yarı olimpik yüzme havuzunun bulunduğu kapalı alanda 4 halkalı (H) (D3, D4, D5, D6) ve 3 doğrusal (D) (L3, L4, L5) metil siloksan bileşiğinin havuz suyunda ve iç ortam havasında seviyeleri belirlenmiştir. Ayrıca inhalasyon yoluyla siloksanlara maruz kalma dozları, iç ortam havasındaki konsantrasyonlara dayalı olarak çocuklar, gençler ve yetişkinler için belirlenmiştir. Havuz suyu DMS konsantrasyonları 0,58 - 7,58 ng/L, HMS konsantrasyonu 18,7 - 163,8 ng/L arasındadır. Havuz suyunda D5 (16,06 ± 5,32 ng/L) ve D6 (17,96 ± 26,19 ng/L) en baskın HMS bileşikleridir. Yüzme havuzunun bulunduğu iç ortamda tespit edilen DMS bileşiklerinin toplam konsantrasyonu 0,22 ile 0,67 ng/m³, HMS bileşiklerinin toplam konsantrasyonları 13,17 ile 130,75 ng/m³ arasında değişmiştir. İç ortam örneklerinde sırasıyla D5 (32,59 ± 26,28 ng/m³) ve D3 (18,78 ± 19,08 ng/m³) en baskın metil siloksan bileşikleridir. İncelenen metil siloksan bileşiklerinin hava ve su arasındaki taşınım mekanizması siloksan bileşiklerinin havuz suyundan iç ortam havasına doğru bir taşınım yönüne sahip olduğunu göstermiştir. Yarı olimpik yüzme havuzu iç ortam havasını soluma yoluyla D5'e günlük maruz kalma dozu çocuklar, gençler ve yetişkinler için sırasıyla 1,30 - 0,68 ve 0,67 ng/kg-vücut ağırlığı/gün'dür.

Anahtar kelimeler

Doğrusal metil siloksan; Halkalı metil siloksan; Havuz suyu; İç ortam hava kalitesi

Determination of Linear and Cyclic Methyl Siloxane Concentrations in Pool Water and Pool Indoor Air, Methyl Siloxane Exposure of Swimmers

Abstract

Methyl siloxanes (MSs) are used in personal care and cleaning products. The use of the products in indoor causes the presence of compounds in the indoor air. Due to the different inhalation functions of children, adolescents and adults during the exercises in indoor swimming pools, the pollutants to be exposed in the indoor environment and the concentration of these pollutants become more important. In the study, the levels of 4 cyclic (C) (D3, D4, D5, D6) and 3 linear (L) (L3, L4, L5) MS compound in the pool water and indoor air were determined in the semi-olympic swimming pool. In addition, exposure doses to siloxanes by inhalation have been determined for children, adolescents and adults based on concentrations in indoor air. Pool water LMS concentrations ranged from 0.58 - 7.58 ng/L, CMS concentration between 18.7-163.8 ng/L. In pool water D5 (16.06 ± 5.32 ng/L) and D6 (17.96 ± 26.19 ng/L) are the most dominant CMS compounds. The total concentration of LMS compounds detected in the indoor air of the swimming pool ranged from 0.22 to 0.67 ng/m³, and the total concentrations of CMS compounds ranged from 13.17 to 130.75 ng/m³. In indoor, D5 (32.59 ± 26.28 ng/m³) and D3 (18.78 ± 19.08 ng/m³) are the most dominant MS, respectively. The transport mechanism of the MS compounds showed that the siloxane compounds have moved from the pool water to the indoor air.

Keywords

Linear methyl siloxane; Cyclic methyl siloxane; Pool water; Indoor air quality

The daily exposure dose of people to D5 by inhalation swimming pool indoor air is 1.30- 0.68 and 0.67 ng/kg-body weight/day for children, adolescents and adults.

1. Giriş

Metil siloksanlar kimyasal yapısı Si-O-Si bağları ve metilden oluşan organosilikon bileşikleridir. Ticari önemi olan siloksanlar, halkalı (Dn) ve doğrusal (Ln) siloksanlardır (Hobson *et al.* 1997, Tran and Kannan 2015) ve “n” bileşikteki Si-O bağ sayısıdır. Metil siloksanlar, silikon bazlı polimer üretiminde katkı maddesi olarak, ayrıca düşük yüzey gerilimleri (temizleyici etkisinin yüksek olması) ve kimyasal stabiliteyi nedeniyle kişisel bakım ve ev temizlik ürünlerinde katkı maddesi olarak kullanılmaktadır (Capela *et al.* 2016, Homem *et al.* 2017, Horii and Kannan 2008, Liu *et al.* 2011, Wang *et al.* 2013, Xu *et al.* 2015). Halkalı metil siloksanlar yoğun olarak kişisel bakım ürünlerinde (losyon, cilt kremi, şampuan vd.), doğrusal metil siloksanlar yoğun olarak silikon polimer ürünlerinde kullanılmaktadır (Brooke *et al.* 2009a, 2009b, 2009c, Environment Canada 2008a, 2008b, 2008c). Yaygın üretim kapasitesine sahip bu bileşikler, katkı maddesi olarak kullanımlarında ürünlere fiziksel olarak bağlandıklarından ürün matrisinden kolayca salınabilmektedir. Potansiyel kalıcılık ve biyolojik olarak birikim özelliklerinden dolayı çevresel ortamlarda (hava, toprak, su, sediment, hayvan ve bitki yapısı vb.) yaygın olarak tespit edilen bileşiklerdir (Capela *et al.* 2016, Companioni-Damas *et al.* 2014, Dewil *et al.* 2007, Genualdi *et al.* 2011, Homem *et al.* 2017, Horii *et al.* 2021, Kaj *et al.* 2005, Kierkegaard and McLachlan 2013, Knoerr *et al.* 2017, Lee *et al.* 2014, Liu *et al.* 2011, Sanchez-Brunete *et al.* 2010, Yaman *et al.* 2020, Wang *et al.* 2015, Wang *et al.*, 2017, Warner *et al.* 2010, Xu *et al.* 2012, Xu *et al.* 2015). Türkiye’de dış hava (Dumanoglu *et al.* 2018) ve nehir suyundaki konsantrasyonları (Yaman *et al.* 2020) tespit eden iki çalışma yapılmıştır.

Metil siloksan bileşiklerinin memelilerin üreme, bağışıklık ve sinir sistemleri üzerinde olumsuz etkileri olduğu çalışmalarda tespit edilmiştir (Lieberman *et al.* 1999, Mahiba and Tom 2002, Meeks *et al.* 2007, Quing *et al.* 2007, Tran *et al.* 2018). Laboratuvar hayvanları için endokrin bozucu, bağışıklık sisteminde, karaciğer ve akciğerde olumsuz etkileri gözlenmiştir (Benjamin *et al.* 2020, McKim *et al.* 2001, Reddy *et al.* 2008, Siddiqui *et al.* 2007). Siloksan bileşikleri, büyük miktarlarda üretilmesi, çevresel ortamlarda bu bileşiklerin görülmesi ve canlılar üzerindeki olumsuz etkilerinin kanıtlanması nedeniyle İngiltere, Kanada, Amerika Birleşik Devletleri ve Japonya çevre ajanları tarafından yasal sınırlamalara tabii tutulmuştur (ECHA 2019, USEPA 2002). Avrupa komisyonu, Şubat 2020’den sonra kişisel bakım ve ev temizlik ürünlerinde halkalı siloksan bileşikleri (D4 ve D5) için ağırlıkça < %0,1 sınırlaması getirmiştir (European Parliament 2018).

İnsanların zamanlarının % 90’ını kapalı alanlarda geçirmesi nedeniyle iç ortam havası yaşam kalitesini etkileyen önemli bir parametre haline gelmiştir. Yaşamın kapalı alanlarda yoğunlaşması son yirmi yıldır yapılan çalışmaları evlerde, okullarda, ofislerde, hastanelerde, mağazalarda, restoranlarda, spor salonlarında vb., iç ortam hava kalitesini izlemeye yönlendirmiştir (Baloch *et al.* 2020, Bruinen de Bruin *et al.* 2008, Katsoyiannis and Bogdal 2012, Sarigiannis *et al.* 2011). Kişisel bakım ve ev temizlik ürünlerinde bulunan metil siloksan bileşikleri yüksek uçuculuk özellikleri nedeniyle havaya yayılma, sudaki düşük çözünürlükleri ve yüksek su/hava dağılım katsayısı nedeniyle su ile karışmaları durumunda sudan havaya hızla geçme eğilimindedirler (Brooke *et al.* 2009a, 2009b, 2009c, Warner *et al.* 2010, Xu *et al.* 2007, Xu and Kropscott 2014). Bu ürünlerin büyük oranda kapalı alanlarda

kullanılması (banyo, yatak odası, oturma odası, ofis, okul, spor salonu vd.) iç ortamda gaz ve partiküllerde bileşiklerin varlığına neden olmuştur (Companiononi-Damas *et al.* 2014, Kaj *et al.* 2005, Pieri *et al.* 2013, Yucuis *et al.* 2013). Tran vd. (2017) iç ortamda aldıkları gaz ve partikül örneklerinde siloksan bileşiklerinin gaz fazında yoğunlaştığını göstermiştir ve bunu yüksek buhar basınçları ile açıklamıştır. Metil siloksan konsantrasyonları iç ortamda, konumlara bağlı olarak birkaç ng/m^3 ile yüzlerce $\mu\text{g/m}^3$ arasında değişir (Tran and Kannan 2015, Tran *et al.* 2017). İngiltere ve İtalya'da alınan iç ortam hava örneklerinde en çok bulunan bileşik D5'dir. D5 ortalama konsantrasyonları İtalya'da 7,5 - 170 $\mu\text{g/m}^3$ arasında, İngiltere'de 45 - 270 $\mu\text{g/m}^3$ arasında tespit edilmiştir (Pieri *et al.* 2013). Chicago'da alınan iç ortam hava örneklerinde halkalı siloksanların (D4, D5 ve D6) konsantrasyonlarının toplamı 2200 $\mu\text{g/m}^3$ olarak tespit edilmiştir (Yucuis *et al.* 2013). Amerika da yapılan çalışmada iç ortam hava örneklerinde sırasıyla 16,9, 105, 543 ve 89,5 ng/m^3 ortalama konsantrasyonlarla D3, D4, D5 ve D6 ölçülmüştür. Ev, okul, laboratuvar, alışveriş merkezi ve ofiste yapılan ölçümlerde en yüksek konsantrasyonlar evde görülmüştür (Tran and Kannan 2015).

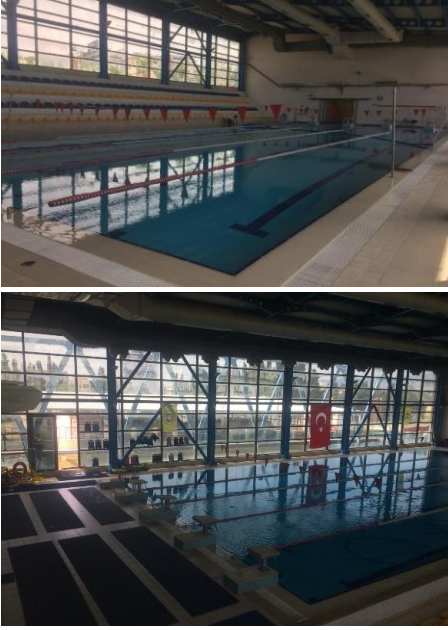
Çocuklar, gençler ve yetişkinler spor aktiviteleri için de kapalı alanları tercih etmektedir. Özellikle soğuk mevsimlerde kapalı alanlarda yapılan aktivitelerden biri de yüzme sporudur. Yüzme sırasında sporcularda suyun, solunum üzerinde nefes alıp vermeyi zorlaştıran baskı etkisi vardır ve bu etki solunumu kolaylaştırmak yerine zorlaştıran bir etkidir. Genel olarak yüzme sporunun, orta düzeyde antrenmanlar sonucunda zorlu vital kapasiteyi (maksimum bir inspirasyonun ardından zorlayarak maksimum bir ekspirasyon ile çıkarılan hava miktarı), buna bağlı olarak birinci saniyedeki zorlu ekspirasyon hacmini (bir saniye içinde çıkarılabilen hava miktarı) ve maksimum istemli ventilasyon (kişinin bir dakikada maksimum olarak yapılan hızlı ve derin soluma ile akciğerlerine alabildiği hava miktarı) değerini arttırdığı kabul edilmektedir (Gökhan vd. 2011, Gökhan 2010). Sporcuların normalden farklı olan solunum fonksiyonları sırasında iç ortam havasında maruz kalacakları

kirleticiler ve miktarları daha da önemli hale gelmektedir. Bu çalışmada yarı olimpik yüzme havuzunun bulunduğu kapalı alanda 4 halkalı metil siloksan (HMS) (D3, D4, D5, D6) ve 3 doğrusal metil siloksan (DMS) (octamethyltrisiloxane (L3), decamethyltetrasiloxane (L4), dodecamethylpentasiloxane (L5)) bileşiğinin konsantrasyonlarının havuz suyunda ve iç ortam havasında seviyeleri belirlenmiştir. Siloksanların sudaki düşük çözünürlükleri nedeniyle su ile karışmaları durumunda sudan havaya hızla geçme eğilimlerinin kapalı yüzme havuzundaki durumu incelenmiştir. İnsanların spor sırasında siloksanları soluma maruziyeti, inhalasyon yoluyla siloksanlara maruz kalma dozları, iç ortam havasında ölçülen siloksan konsantrasyonlarına dayalı olarak çocuklar, gençler ve yetişkinler için belirlenmiştir.

2. Materyal ve Metot

2.1 Çalışma alanı

Yüzme havuzu İzmir-Buca'da bulunmaktadır. Havuz toplam 5367 m^2 kapalı alana sahip 9 katlı çok amaçlı tesisin (konferans salonu, sauna, tiyatro salonu ve spor salonu) içinde yer almaktadır. Havuzun bulunduğu bina Buca ilçesi ile Konak ilçesini birbirine bağlayan anayol üzerinde bulunmaktadır. Havuz yarı olimpik ve kapalıdır. Havuz hacmi 579 m^3 'tür ve şebeke suyu ile doldurulmaktadır. Yüzme havuzunda dezenfeksiyon işlemi, sabit bir serbest artık klor eşdeğeri seviyesini korumak için otomatik olarak kontrol edilmekte ve sodyum hipoklorit ilavesi ile yapılmaktadır. Havuz suyundaki kirleticileri tutmak için kum filtresi kullanılmaktadır. Havuz suyu, sıcaklığı 26 °C ve pH'ı 7,4 değerlerini koruyacak şekilde her gün ve günün belirli saatlerinde ölçülmekte ve kayıt altına alınmaktadır. Havuzu kullanan yüzücülerin havuza girmeden önce duş almaları ve bone kullanmaları zorunludur. Havuzun bulunduğu salonun havalandırması mekanik bir havalandırma sistemi ile sağlanmaktadır (Şekil 1).



Şekil 1. Yarı olimpik yüzme havuzu genel görünümü.

2.2 Örneklerin toplanması ve analize hazırlanması

Yarı olimpik yüzme havuzundan su örnekleri ve yüzme havuzunun bulunduğu salondan iç ortam hava örnekleri alınmıştır. Hava ve su örneklemede XAD-2 reçine adsorban madde olarak kullanılmıştır ve örnekleme öncesinde temizleme işleminden geçirilmiştir. XAD-2 reçine cam beher içine konmuş ve üzerine geçecek kadar aseton-hekzan karışımı (1:1, hacim:hacim) eklenmiştir. Karışım 10 dak boyunca ultrasonik banyoda bekletilmiştir. Bu işlem solvent karışımı değiştirilerek 3 kez tekrarlanmıştır. 2 cm çaplı ve 15 cm boyundaki cam kolunun dibine cam yünü tıpa yerleştirilmiş ve XAD-2 çözücü bulamacı cam tüpe doldurulmuştur. Tüp diğer ucu da cam yünü tıpa ile kapatıldıktan sonra 30 dak boyunca yüksek saflıkta azot gazı ile kurutulmuştur (Hanedar *et al.* 2011, . Hanedar *et al.* 2014).

Örnekleme 24 Nisan 2019 - 15 Mayıs 2019 tarihleri arasında yapılmıştır. Hava örneklemede vakum pompa, rotometre ve içinde XAD-2 reçine bulunan cam tüpten oluşan bir düzenek kullanılmıştır (Şekil 2). Hava örnekleri 60 L/dak'lık debi ile 24 saat boyunca alınmıştır. Örnekleme sonunda XAD-2 dolgu cam tüp düzenekten çıkarılmış ve teflon kapaklı cam tüp içinde laboratuvara taşınmıştır. Yüzme havuzu iç ortam hava örnekleri 13 gün boyunca toplanmış, ancak 3

gün örnekleme sırasında yaşanan elektrik kesintisi nedeniyle sadece 10 örnek analizlenebilmiştir. Birinci, yedinci ve on üçüncü örnekleme sırasında eş zamanlı dış hava örnekleri de toplanmıştır.



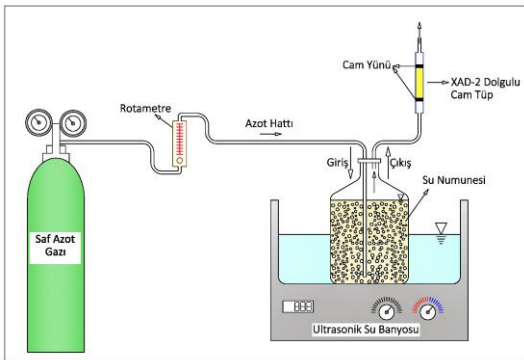
Şekil 2. Hava örnekleme düzeneği.

Hava örneklerinin alındığı cam tüpler laboratuvarında analize hazırlanmıştır. Cam tüp içindeki XAD-2 reçine 40 mL'lik amber şişelere boşaltılmış, üzerine 50 µL iç standart (5000 ng M4Q) ve 2 mL hekzan eklenmiştir. Amber şişe kapağı kapatılıp 1 gece boyunca +4 °C'de bekletilmiştir. Bekleme süresi sonunda şişe 10 dak boyunca ultrasonik banyoda tutulmuştur. Ultrasonik banyodan alınan şişeden 1mL numune pastör pipet ile alınıp GC-MS'de analizlenmek için 2 mL'lik cam şişeye alınmıştır.

İç ortam hava örneklerinin alındığı günlerde yarı olimpik yüzme havuzdan su örnekleri de alınmıştır (14 adet havuz suyu örneği). Örnekleme dönemi içinde havuz suyu değiştirilmemiş ve düzenli olarak sodyum hipoklorit dozlaması yapılmıştır. Örneklemenin başladığı günden itibaren 3 gün boyunca havuzun doldurulduğu şebeke suyundan da örnek alınmıştır. Su örnekleri 2L'lik amber şişelere içinde hava kalmayacak şekilde doldurulmuştur.

Su örnekleri laboratuvarında Şekil 3'de gösterilen düzenek ile analize hazırlanmıştır. Bu düzenek gaz yıkama şişesi, rotometre, içinde XAD-2 reçine bulunan cam tüp ve yüksek saflıkta azot gazının (%99 saflıkta) bulunduğu tüpten oluşmuştur. Bu elemanların birbirine bağlantıları teflon hortum ile

sağlanmıştır. Su örnekleri düzenek içindeki cam şişe içine yerleştirilmeden önce yüksek saflıkta azot gazı sisteme verilmiş ve kaçak kontrolü yapılmıştır. Bu kontrol işlemi düzeneğe her yeni su örneği yerleştirilmeden önce tekrarlanmıştır. Su örnekleri düzenek içindeki cam şişeye boşaltılmış ve cam şişe ultrasonik banyo içine yerleştirilmiştir. İçine XAD-2 reçine doldurulmuş (528 ± 22 mg) cam tüp bu cam şişeye bağlanmıştır. Şişenin diğer ucuna ise rotometre ve azot tüpü bağlanmıştır. Sistemden geçirilecek azot gazının debisi rotometre ile sabit bir akışa ayarlanmıştır. 2 saat boyunca yüksek saflıkta azot gazı su numunesinin içinden geçirilmiş ve su içinde bulunan siloksanların azot gazı ile taşınarak XAD-2 reçine üzerinde tutulması sağlanmıştır. Cam şişenin yerleştirildiği ultrasonik banyodaki saf su sıcaklığı 50 °C'ye ayarlanmıştır. 2 saat sonunda düzeneden su dolu cam şişe çıkarılmış ve azot gazı XAD-2 reçine ile dolu cam tüpten 30 dak boyunca geçirilerek XAD-2 içinde tutulma ihtimali bulunan su damlacıklarının kurutulması sağlanmıştır. Kurutma işlemi sonunda cam tüp içindeki XAD-2 reçine 40 mL'lik amber şişeye boşaltılmış, üzerine 50 µL iç standart (5000 ng M4Q) ve 5 mL hekzan eklenmiştir. Şişenin kapağı sıkıca kapatılmış ve 10 dak boyunca ultrasonik banyoda bekletilmiştir. Ultrasonik banyodan alınan şişeden 1mL numune pastör pipet ile alınıp GC-MS'de analizlenmek için 2 mL'lik cam şişeye aktarılmıştır. Siloksanların sudan ekstraksiyonu ile ilgili deney detayları Horii vd. (2017) tarafından yapılan çalışmada detaylı olarak verilmiştir.



Şekil 3. Metil siloksanların sudan ekstraksiyonu.

2.3 Enstrümental analiz

Su ve hava örneklerinde 7 MS bileşiği (D3, D4, D5, D6, L3, L4, L5) kütle seçici detektörü bulunan bir gaz kromatografi sistemi (GC) (Agilent 6890N GC, Agilent 5973 inert MSD) ile analiz edilmiştir. Örnekler 10 dak boyunca 240 °C'de 40 mL/dak helyum akımı kullanılarak desorblanmıştır. Desorbsiyon sırasında iç tuzak sıcaklığı 35 °C'de tutulmuştur. Daha sonra tuzak 1 dak boyunca 240 °C'de desorblanmış ve 250 °C'de 10 dak boyunca ısıtılmıştır. Fırın valfi ve transfer hattı sıcaklıkları 200 °C de tutulmuştur. Kromatografik kolon olarak HP5-MS (30 m, 0,25 mm, 0,25 µm), taşıyıcı gaz olarak ise helyum kullanılmıştır (1 ml/dak debi ve 36 cm/sn doğrusal hızda). Split oranı 1:20'dir. Başlangıç fırın sıcaklığı 3 dak boyunca 40 °C'de tutulmuş, sonrasında 10 °C/dak ile 160 °C'ye, bekleme yapılmadan 30 °C/dak ile 300 °C'ye çıkarılmış ve 2,3 dak boyunca bu sıcaklıkta tutulmuştur. Enjeksiyon bloğu, iyon kaynağı ve quadropole'un sıcaklıkları sırasıyla, 200, 230 ve 150 °C'dir. Bileşikler, kolon içindeki alıkonma süreleri, hedef iyonları ve doğrulama iyonları kullanılarak tanımlanmıştır. Analiz sistemi, temizlenmiş bir adsorban tüpüne 5 seviyeli kalibrasyon standartlarından (0,1; 0,5; 2,0; 3,0; 5,0 µg/ml) 1 µl enjekte edilerek ve bu tüpün örnekler ile aynı şartlarda analizlenmesiyle kalibre edilmiştir. Örneklerdeki siloksan miktarları kalibrasyon eğrileri yardımıyla belirlenmiştir.

2.4 Kalite kontrol

Su ve hava örneklerinde doğrusal ve halkalı metil siloksanların konsantrasyonlarının doğru olarak belirlenmesi bu bileşiklerin çevresel ortamlar üzerindeki etkilerinin değerlendirilmesinde oldukça önemlidir. Bu nedenle numune alma, numune hazırlama, ekstraksiyon ve analiz sırasında doğrusal ve halkalı metil siloksanları içeren malzemelerin (silikon içeren septa, kişisel bakım ürünü vd.) kullanımından kaçınılmalıdır. Ayrıca kontaminasyon olasılığını en aza indirmek amacıyla numunelerin laboratuvar iç ortam havası ile teması en aza indirilmesi için özenli davranılmıştır. XAD-2 reçine dolu cam tüpler örnekleme öncesinde ve sonrasında analiz edilene kadar desikatörde ve silika jel ve granül aktif karbon içeren teflon kapaklı cam

tüplerde saklanmıştır. Kullanılan tüm cam malzemeler aseton ve hekzan ile yıkanmış ve 105 °C'de kurutulmuştur. Hem su örnekleri hem de iç ortam hava örnekleri için üçer şahit numune, işlem basamaklarından kaynaklanabilecek herhangi bir kontaminasyonu tespit etmek için hazırlanmıştır.

M4Q'nun geri kazanımı su örneklerinde %97,9 ± 8,1 (ortalama ± standart sapma); hava örneklerinde %87,0 ± 3,7'dir. Yöntem algılama sınırının (MDL) tanımı: MDL = Ortalama şahit değer + 3 x Standart Sapma. Metil siloksanlar için MDL'leri, su örnekleri için D3=20,57 ng/L, L3=0,08 ng/L, D4=5,64 ng/L, L4=0,13 ng/L, D5=3,56 ng/L, L5=0,13 ng/L, D6=3,60 ng/L, hava örnekleri için D3=13,82 ng/m³, L3=0,07 ng/m³, D4=3,27 ng/m³, L4=0,07 ng/m³, D5=3,42 ng/m³, L5=0,07 ng/m³, D6=3,08 ng/m³'dür. Su örneklerinde tüm bileşikler MDL'nin üzerindedir. D6 dışındaki bileşikler hava örneklerinde MDL'nin üzerindedir ve şahitlerde bulunan metil siloksan miktarları (D6 dışında) numunelerde bulunan miktarların % 9'undan azdır.

Hava örneklemeinde, XAD-2 tüpünün siloksan bileşiklerini yeterince tutup tutmadığını belirlenmesi için ilk 4 örneklemede düzeneğe cam tüpten sonra bir cam tüp daha yerleştirilmiştir. İkinci tüpte bulunan metil siloksan miktarları % 0,2 (D5) ile % 5,3 (L5) arasında değişmiştir. Benzer bir çalışma su örnekleme düzeneğinde de uygulanmıştır. Alınan ilk 3 havuz suyu örneğinde hem sudan azot gazı geçirilmesi sırasında hem de XAD-2 tüpünün azot gazı ile kurutulması sırasında sisteme ikinci tüp takılmıştır. İkinci tüplerde bulunan metil siloksan miktarı % 0,12 (D5) ile % 3,12 (L5) arasında değişmiştir. Bu sonuçlar hem gaz hem de su örneklemeinde adsorban tüplerin hava ve su içindeki siloksanları etkin bir biçimde tuttuğunu göstermiştir.

3. Bulgular

3.1 Havuz suyu metil siloksan konsantrasyonları

Havuz suyundan alınan 14 örnekte 3 doğrusal (L3, L4, L5) ve 4 halkalı (D3, D4, D5, D6) metil siloksan bileşiği tespit edilmiştir (Çizelge 1).

Havuz suyu DMS konsantrasyonları 0,58 ile 7,58 ng/L arasında değişmiştir. Ortalama konsantrasyonlara göre DMS'lar arasında en yüksek konsantrasyona sahip bileşik L5'dir (1,54 ± 2,34 ng/L). Havuz suyu örneklerinde HMS'ların toplam konsantrasyonu 18,7 ile 163,8 ng/L arasında değişmiştir. Tüm havuz suyu örneklerinde, D6 ölçülen en yüksek konsantrasyona sahip HMS'dir. Bu bileşiğin ölçülen üç HMS arasında sudaki en uzun yarı ömre sahip olması yüksek konsantrasyonların gözlenmesinde bir etkidir (Guo *et al.* 2019).

Çizelge 1. Havuz suyu MS konsantrasyonları (ng/L).

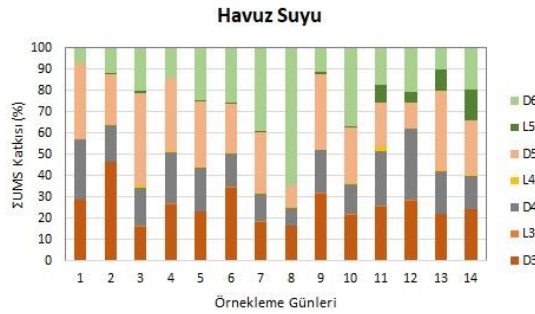
Metil Siloksan Bileşikleri	Min.	MAKS.	ORT.	SS.
D3	5,42	43,22	16,62	9,85
L3	0,08	0,28	0,16	0,06
D4	5,23	27,18	11,73	5,57
L4	0,20	0,50	0,28	0,09
D5	4,31	21,86	16,06	5,32
L5	0,15	7,25	1,54	2,34
D6	3,60	105,93	17,96	26,19
ΣDMS	0,58	7,58	1,98	2,29
ΣHMS	18,71	163,78	62,37	34,44
ΣMS	21,09	164,51	64,35	34,04

Havuz suyunda ölçülen siloksan konsantrasyonları yüzme havuzunun doldurulması için kullanılan şebeke suyunda da analizlenmiştir. Sonuçlar Çizelge 2'de verilmiştir. Şebeke suyunda tespit edilen DMS bileşiklerinin konsantrasyonları havuz suyunda tespit edilen konsantrasyonlar ile benzer olduğu görülmüştür. Şebeke suyunda ΣDMS konsantrasyonu 1,50 ng/L ile 3,92 ng/L arasında, ΣHMS konsantrasyonu 18,48 ng/L ile 27,66 ng/L arasında tespit edilmiştir. Havuz suyu ve şebeke suyunda HMS bileşiklerinden D3 benzer konsantrasyonlarda ölçülürken, havuz suyunda D4 konsantrasyonu ~3 kat, D5 konsantrasyonu ~5 kat ve D6 konsantrasyonu ~10 kat artış göstermiştir.

Çizelge 2. Şebeke suyu MS konsantrasyonları (ng/L).

Metil Siloksan Bileşikleri	Şebeke Suyu 1	Şebeke Suyu 2	Şebeke Suyu 3
D3	13,80	20,10	9,09
L3	0,15	0,15	0,20
D4	3,68	2,28	4,11
L4	0,55	1,50	0,10
D5	2,08	3,93	2,78
L5	0,99	2,27	1,20
D6	1,82	1,35	2,50

Havuz suyunda D5 ($16,06 \pm 5,32$ ng/L) ve D6 ($17,96 \pm 26,19$ ng/L) en baskın metil siloksan bileşikleridir (Şekil 4). Σ MS katkısı D5 %27,6; D3 %25,9; D6 %23,0; D4 %19,5; L5 %3,0; L4 %0,6; L3 %0,3 olarak belirlenmiştir.



Şekil 4. Havuz suyu MS içeriği.

Krenczkowska vd. (2019) yaptıkları çalışmada D4, D5 ve D6'nın yağ dokusuna ve cildin daha derin katmanlarına nüfuz edebileceğini göstermiştir. Siloksan içeren kişisel bakım ve kozmetik ürünlerinin kullanımı transdermal (kılcal damaralar ile kana karışma) yolla insan vücuduna nüfuz edebilmektedir. Bu durumda kullanılan ürünlerin suya geçmesi sonucunda havuzu kullanan tüm yüzücülerin siloksan bileşiklerine maruz kalma durumu ortaya çıkmaktadır.

3.2 İç ortam metil siloksan konsantrasyonları

İç ortamdan 24 saatlik örnekleme süreleri ile toplanan 10 örnekte 3 adet DMS (L3, L4, L5) ve 3 adet HMS (D3, D4, D5) bileşiği tespit edilmiştir. Yüzme havuzunun bulunduğu iç ortamda tespit edilen DMS toplam konsantrasyonu 0,22 ile 0,67 ng/m³ arasında değişmiştir. İç ortamda tespit edilen HMS toplam konsantrasyonları 13,17 ile 130,75 ng/m³ arasında değişmiştir (Çizelge 3).

Çizelge 3. Yüzme havuzu iç ortam MS konsantrasyonları (ng/m³).

Metil Siloksan Bileşikleri	Min.	MAKS.	ORT.	SS.
D3	4,70	64,96	18,78	19,08
L3	0,06	0,46	0,13	0,12
D4	2,34	11,50	4,71	2,82
L4	0,04	0,17	0,11	0,04
D5	2,76	95,43	32,59	26,28
L5	0,07	0,29	0,16	0,08
Σ DMS	0,22	0,67	0,40	0,15
Σ HMS	13,17	130,75	56,08	41,36
Σ MS	13,39	131,16	56,47	41,43

İç ortam örneklerinin alındığı günlerden 1., 7. ve 13. günlerde iç ortam örnekleme ile eş zamanlı olarak dış hava örnekleri alınmıştır. Dış havada ölçülen MS konsantrasyonları Çizelge 4'de verilmiştir. Dış havada Σ DMS konsantrasyonları 0,21 ile 0,25 ng/m³ arasında, Σ HMS konsantrasyonları 6,07 ile 8,78 ng/m³ arasında değişmiştir. İç ortam ve dış hava örnekleri karşılaştırıldığında, HMS bileşiklerinin iç ortamda dış havadan yüksek, DMS bileşiklerinin dış hava ve iç ortam arasında benzer olduğu gözlenmiştir..

Çizelge 4. Dış hava MS konsantrasyonları (ng/m³).

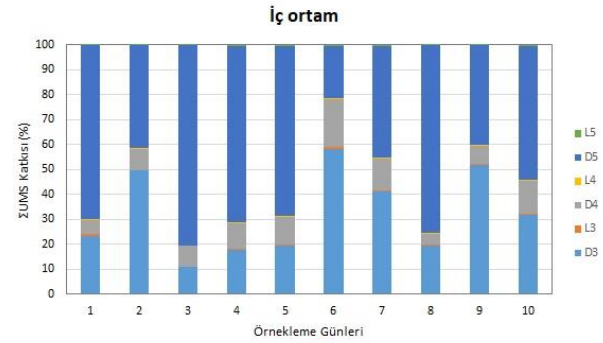
Metil Siloksan Bileşikleri	Dış Hava-1	Dış Hava-2	Dış Hava-3
D3	2,60	5,39	3,32
L3	0,07	0,10	0,09
D4	1,75	2,01	1,84
L4	0,05	0,04	0,06
D5	1,72	1,38	1,51
L5	0,09	0,07	0,10

İç ortam örneklerinde sırasıyla D5 ($32,59 \pm 26,28$ ng/m³) ve D3 ($18,78 \pm 19,08$ ng/m³) en baskın MS bileşiklerdir (Şekil 5). D5 bileşiği havuz suyunda olduğu gibi iç ortam havasında da en çok gözlenen bileşik olmuştur. Bu elde edilen sonuç literatür ile benzerlik göstermiştir (Li *et al.* 2020, Pieri *et al.* 2013, Sha *et al.* 2018, Tang *et al.* 2015, Tran and Kannan 2015). Önceki araştırmalara göre D5, kişisel bakım ürünlerinde ana bileşen ve en sık tespit edilen madde olmuştur (Dudzina *et al.* 2014, Wang *et al.* 2009, Xu *et al.* 2014). Σ MS katkısı sırasıyla D5 %56,5; D3 %32,4; D4 %10,1; L5 %0,4; L3 %0,3 ve L4 %0,3. D5 bileşiğinin iç ortamda Σ MS'nin % 50'sinden

fazlasını oluşturduğu ve nadir rastlanan bileşiklerin ise L5, L3 ve L4 olduğu görülmüştür. Pieri vd. (2013) DMS'lerin önemli ölçüde düşük seviyelerde ve yalnızca birkaç durumda ortalama konsantrasyonların $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 'ü aştığını tespit etmiştir. Tran vd. (2017) iç ortam hava örneklerinde D4 ile D5 arasındaki önemli bir korelasyon olduğunu belirlemiş ($P < 0,0001$). Güçlü pozitif doğrusal ilişkiyi D4 ve D5 için ortak kaynaklardan havaya verildiği bilgisi ile açıklamıştır.

Siloksan bileşiklerinin iç ortam havasındaki konsantrasyonlarının belirlenmesi için yapılan çalışmalar sınırlı sayıdadır. Tran vd. (2017) Vietnam'da 97 iç mekan (ev, araba, laboratuvar, ofis, kuaför salonu ve anaokulu) hava örneğinde bu bileşikleri incelemiştir. İç ortamda ölçülen konsantrasyonlar $23,8$ ile $1580 \text{ ng}/\text{m}^3$ arasında değişmiş ve en yüksek konsantrasyon kuaför salonunda ölçülmüştür. Evlerde ölçülen konsantrasyonlar ise $133 \text{ ng}/\text{m}^3$ ile $551 \text{ ng}/\text{m}^3$ arasında değişmiştir. Bu çalışmada da en baskın bileşik D5'dir ve konsantrasyonu MDL ile $600 \text{ ng}/\text{m}^3$ arasında değişmiştir. Guo vd. (2020) fabrika, üniversite öğrenci yurdu, üniversite amfisi, ofis ve evlerden aldıkları 250 örnekte gaz faz HMS konsantrasyonları ölçülmüştür. En yüksek konsantrasyonu fabrikada ($240 - 500 \mu\text{g}/\text{m}^3$) ve kız öğrenci yurdunda ($100 - 180 \mu\text{g}/\text{m}^3$) tespit etmişler. Li vd. (2020) hem erkek hem de kız öğrenci yurdunda gaz fazında ölçümler yapmış. Kız yurdundaki ΣMS konsantrasyonları erkek yurdundaki konsantrasyonlardan 20 kat yüksek ölçülmüştür. Literatür incelendiğinde spor aktivitelerinin yapıldığı iç ortamda siloksan konsantrasyonları ilk kez bu çalışmada belirlenmiştir. Çalışmada elde edilen sonuçlar hem ΣMS hem de ΣHMS için diğer çalışmalar ile karşılaştırıldığında oldukça düşük seviyededir. Literatürden ve çalışmadan elde edilen sonuçlara bakıldığında kişisel bakım ve temizlik ürünlerini kullanıldığı alanlara göre ve bu alanları kullanan kişilere göre siloksan konsantrasyonları farklılık göstermiştir. Kuaför salonları en çok siloksan içerikli malzemelerin kullanıldığı alanlar, kız öğrenci yurtları ise bu bakım ürünlerini çok kullanıldığı ve kişi yoğunluğunun fazla olduğu alanlardır. Çalışmanın yapıldığı yüzme havuzu kişi yoğunluğunun az olduğu

ve daha çok çocuk ve genç nüfusun kullandığı bir alan olması nedeniyle siloksan seviyeleri diğer alanlara göre en düşük seviyede kalmıştır.



Şekil 5. İç ortam MS içeriği.

3.3 Hava-su arakesitinde taşınım

Sporcuların ve genç yaşta bireylerin kapalı yüzme havuzunda spor yaparken normalden çok daha hızlı nefes alıp vermeleri nedeniyle toksik etkiye sahip oldukları bilinen siloksanları havadan vücutlarına alma ihtimalleri artmaktadır. İncelenen MS bileşiklerinin su ve hava arasındaki taşınım mekanizması önemli bir çevresel taşınım mekanizması olan fugasite fraksiyonları (ff) ile belirlenmiştir. Fugasite belirli bir alanda, kirleticinin ortamlar (hava, su, toprak vb.) arasındaki transferini sağlayan kimyasal potansiyel miktarıdır (Meijer *et al.* 2001). Yüzme havuzunun bulunduğu kapalı alanda siloksan bileşiklerinin taşınım yönü iç ortam havasındaki konsantrasyon ($C_{iç\ ortam}$), havuz suyundaki konsantrasyon ($C_{havuz\ suyu}$) ve Xu vd. (2014) tarafından belirlenen Henry Yasası Sabiti (H') kullanılarak belirlenmektedir (Eşitlik 1).

$$ff = H' C_{havuz\ suyu} / (H' C_{havuz\ suyu} + C_{iç\ ortam}) \quad (1)$$

Transferin yönü, kirleticinin fugasite fraksiyonlarının 0,5 civarında olması su ve hava arasında bir denge hali olduğunu, 0,5'ten küçük olması suya çökelmeyi, 0,5'ten yüksek olması ise havaya buharlaşmayı ifade etmektedir. Hesaplanan değerler, D6 dışındaki (iç ortam konsantrasyonu $< MDL$) tüm bileşikler için havuz suyundan iç ortam havasına doğru bir taşınım olduğunu göstermektedir (Çizelge 5).

Çizelge 5. MS bileşikleri için hesaplanan fugasite fraksiyonları.

Metil Siloksan Bileşikleri	Fugasite fraksiyonları	
	ff=fw/(fw+fa)=H'xCw/(H'xCw+Cair)	
	ORT.	SS.
D3	0,9999	1,097E-05
L3	1,0000	6,471E-07
D4	1,0000	1,565E-06
L4	1,0000	2,571E-07
D5	0,9999	3,883E-05
L5	1,0000	3,153E-07

3.4 Sonumun yoluyla MS maruziyeti

Geniş bir tüketici kitlesine sahip olan kişisel bakım ürünlerinin kullanımı nedeniyle farklı yaş grupları MS'lara ciltle temas ve soluma yoluyla maruz kalır. Yang vd. (2018) kurdukları modelde deri üzerinden difüzyonu incelemişlerdir. Model çalışmasında uygulanan D5 bileşiğinin az bir oranda cilt tarafından absorbe edildiğini büyük oranda cilt yüzeyinden uçarak havaya karıştığını elde etmiştir. Bu sonuçlar aynı zamanda iç ortamda siloksan bileşiklerine ana maruz kalma yolunun inhalasyon olduğunu göstermiştir. Tran vd. (2018) kapalı alanlarda bulunan insanların halkalı siloksanlara maruz kalma oranının havanın solunması sırasında toz yutulmasına göre birkaç yüz kat daha yüksek olduğunu tespit etmiştir.

Yarı olimpik yüzme havuzunu kullanan insanların iç ortam havasını soluması yoluyla siloksanlara günlük maruz kalma dozları (*GMD*), iç ortamda ölçülen siloksan konsantrasyonu ($C_{iç\ ortam}$), vücut ağırlığı (*A*), inhalasyon hızı ($\dot{I}H$) hesaba katılarak (Eşitlik 2) belirlenmiştir. $F_{tutulum}$ bileşiğin tutulum katsayısıdır. Çalışmalar $F_{tutulum}$ değerini D4 - D6 bileşikleri için düşük kan/hava taşınımına bağlı olarak 0,1; L5 - L16 bileşikleri için 1,0 olarak kabul etmiştir (Guo et al. 2020, Xu et al. 2017). Yaş gruplarına göre vücut ağırlıkları ve inhalasyon hızı Çizelge 6'da verilmiştir.

$$GMD = \frac{\dot{I}H \times C_{iç\ ortam} \times F_{tutulum}}{A} \quad (2)$$

Çizelge 6. Yaş gruplarına göre vücut ağırlıkları, inhalasyon hızları ve MS günlük maruziyet dozları.

Yaş Grubu	Vücut ağırlığı*	Inhalasyon Hızı**	ΣHMS Maruziyeti***	ΣMS Maruziyeti***
6-10 Yaş	25	10,0	2,24	2,4
11-17 Yaş	48	10,0	1,17	1,25
> 18 Yaş	66	13,5	1,15	1,23

* kg-vücut ağırlığı (Neyzi vd. 2008)

** m³/gün (USEPA 2008)

***ng/kg-vücut ağırlığı/gün

Çocuklar, gençler ve yetişkinler için iç ortam havasındaki baskın bileşik, D5 maruziyet dozu sırasıyla 1,30, 0,68, 0,67 ng/kg-vücut ağırlığı/gün'dür. Soluma yoluyla siloksanlara maruz kalma dozları yaşla birlikte azalmaktadır. Tran vd. (2017) en yüksek inhalasyon maruziyetini kuaför salonlarında (yetişkin 270 ng/kg-vücut ağırlığı/gün) olduğunu açıklamıştır. Inhalasyon yoluyla siloksanlara (halkalı ve doğrusal siloksanlar) ofis, okul, ev ve laboratuvarında maruziyet dozları çocuklar, gençler ve yetişkinler için sırasıyla 188, 132 ve 95,9 ng/kg-vücut ağırlığı/gün olarak hesapladılar. D5'e maruziyet dozları 20,4 ng/kg-canlı ağırlığı/gün (yetişkinler için) ile 74,7 ng/kg-canlı ağırlığı/gün (bebekler için) arasında değişmiştir. Spor sırasındaki maruz kalma dozları insanların daha uzun zaman geçirdikleri ev, okul ya da ofislere göre oldukça düşük orandadır.

5. Tartışma ve Sonuç

Yapılan çalışmada havuz iç ortam ve havuz suyundan alınan örneklerde; her iki ortamda da halkalı siloksanların, doğrusal siloksanlara göre daha yüksek olduğu gözlenmiştir. İç ortamda özellikle halkalı siloksanlar dış havaya göre daha yüksek konsantrasyonlarda ölçülmüştür. Benzer konsantrasyon farklılıkları havuz suyu ve şebeke suyunda da görülmüştür. Halkalı metil siloksanların kişisel bakım ürünlerine katkı maddesi olarak eklenmesi nedeniyle bileşikler bu ürünleri kullanan sporcular tarafından havuz suyuna ve havuz iç ortam havasına karışmaktadır.

Havuz iç ortam havasında elde edilen değerler Dünya'da yapılan çalışmalar (ev, işyeri, okul) ile karşılaştırıldığında oldukça düşük seviyelerdedir.

Ancak literatür ile benzer şekilde halkalı siloksanların doğrusal siloksanlara oranla daha yüksek konsantrasyonlarda olduğu belirlenmiştir. Halkalı metil siloksanların Σ MS katkısı iç ortam havasında % 99, havuz suyunda % 96,9'dır. Kapalı alanlarda yapılan aktivitelerin artış göstermesi insanların bu bileşiklere daha yoğun olarak maruz kalması sonucunu ortaya koymaktadır. Kapalı alanlardaki düzenli havalandırmanın kapalı alanların büyüklüklerine göre doğal havalandırma (ev, okul vd.) veya mekanik havalandırma (spor salonu, ofis vd.) ile yapılması iç ortamdaki konsantrasyonların düşmesi yönünde faydalı olacaktır.

MS bileşiklerinin su ve hava arasındaki taşınım mekanizması incelenmiş ve havuz suyundan iç ortam havasına doğru bir taşınım yönü olduğu görülmüştür. Yüzücülerin vücutlarından suya geçen MS bileşikleri suda kalmamakta taşınım mekanizmasının yönü nedeniyle havaya geçmektedir. Soluk alıp verme sırasında havada kalan bu bileşiklere her yaş grubundan insanlar kozmetik ürünlerini kullanmasalarda başkaları tarafından ortam havasına verilen bu toksit bileşiklere maruz kalmaktadır.

Siloksanların canlılar üzerinde üreme, bağışıklık, sinir sistemlerini bozucu özelliklere sahip olduğu belirlenmiştir. Çevresel ortamlarda kirlenmeye neden olan ve ekosisteme girerek kalıcı tahribata yol açan siloksanlar, insan sağlığını da tehdit etmektedir. Ülkemizde bunun gibi çalışmaların yürütülmesi, insanların bu bileşiklere maruziyetlerinin belirlenmesine yardımcı olacaktır.

5. Kaynaklar

Baloch, R.M., Maesano, C.N., Christoffersen, J., banerjee, S., Gabriel, M., Csobod, E., de Oliveira Fernandes, E., Annesi-Maesano, I., 2020. Indoor air pollution, physical and comfort parameters related to school children's health: Data from the European SINPHONIE study. *Science of The Total Environment*, **739**, 139870.

Benjamin, M., King Nathan, J., Bryngelson, N., Adamcakova-Dodd, A., Lersch, T., Bunker, K., Casuccio, G., Thorne, P., Stanier, C., Fiegel, J., 2020. Lung cell exposure to secondary photochemical

aerosols generated from OH oxidation of cyclic siloxanes. *Chemosphere*, **241**, 125126.

Brooke, D.N., Crookes, M.J., Gray, D., Robertson, S., 2009a. Environmental Risk Assessment Report: Decamethylcyclopentasiloxane Environment Agency of England and Wales, Bristol.

Brooke, D.N., Crookes, M.J., Gray, D., Robertson, S., 2009b. Environmental Risk Assessment Report: Dodecamethylcyclohexasiloxane Environment Agency of England and Wales, Bristol.

Brooke, D.N., Crookes, M.J., Gray, D., Robertson, S., 2009c. Environmental Risk Assessment Report: Octamethylcyclotetrasiloxane Environment Agency of England and Wales, Bristol.

Bruinen de Bruin, Y., Koistinen, K., Kephelopoulos, S., Geiss, O., Tirendi, S., Kotzias, D., 2008. Characterisation of urban inhalation exposures to benzene, formaldehyde and acetaldehyde in the European Union: comparison of measured and modelled exposure data. *Environmental Science and Pollution Research*, **15**, 417-430.

Capela, D., Alves, A., Homem, V., Santos, L., 2016. From the shop to the drain - volatile methylsiloxanes in cosmetics and personal care products. *Environment International*, **92-93**, 50-62.

Companiononi-Damas, E.Y., Santos, F.J., Galceran, M.T., 2014. Linear and cyclic methylsiloxanes in air by concurrent solvent recondensation-large volume injection-gas chromatography-mass spectrometry. *Talanta*, **118**, 245-252.

Dewil, R., Appels, L., Baeyens, J., Buczynska, A., Vaeck, L., 2007. The analysis of volatile siloxanes in waste activated sludge. *Talanta*, **74**, 14-19.

Dumanoglu, Y., Yaman, B., Odabasi, M., 2018. Seasonal variations of cyclic and linear volatile methylsiloxanes in an urban atmosphere. 38th International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants (POPs) & 10th International PCB Workshop-DIOXIN 2018 (Krakow, Poland).

Dudzina, T., von Goetz, N., Bogdal, C., Biesterbos, J.W.H., Hungerbuhler, K., 2014. Concentrations of cyclic volatile methylsiloxanes in European cosmetics and personal care products: Prerequisite for human and

- environmental exposure assessment. *Environment International*, **62**, 86-94.
- ECHA, 2019. ECHA REACH Annex XV restriction report. Octamethylcyclotetrasiloxane (D4), Decamethylcyclopentasiloxane (D5), Dodecamethylcyclohexasiloxane (D6). <https://echa.europa.eu/documents/10162/039f5415-d7a2-b279-d270-0d07e18f6392> (01.10.2020)
- Environment Canada, 2008a. Environment Canada Screening Assessment for the Challenge Decamethylcyclopentasiloxane. Chemical abstracts service registry number 541-02-6.
- Environment Canada, 2008b. Environment Canada Screening Assessment for the Challenge Dodecamethylcyclohexasiloxane. Chemical abstracts service registry number 540-97-6.
- Environment Canada, 2008c. Environment Canada Screening Assessment for the Challenge Octamethylcyclotetrasiloxane. Chemical abstracts service registry number 556-67-2.
- European Parliament, 2018. Vapour pressures of poly(dimethylsiloxane) oligomers. <https://eur-lex.europa.eu/eli/reg/2018/35/oj> (01.10.2020)
- Genualdi, S., Harner, T., Cheng, Y., Macleod, M., Hansen, K.M., van Egmond, R., Shoeib, M., Lee, S.C., 2011. Global distribution of linear and cyclic volatile methyl siloxanes in air. *Environmental Science & Technology*, **45**, 3349-3354.
- Gökhan, İ., 2010. 8 Hatalık Yüzme Eğitim Programının Genç Sedarer Erkeklerde Solunum, Dolaşım, Kapiller Oksijen Saturasyonu ve Bazı Metabolik Parametreler Üzerine Etkisi. Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Elazığ, 101.
- Gökhan, İ., Kürkçü, R., Devocioğlu, S., Aysan, H.A., 2011. Yüzme Egzersizinin Solunum Fonksiyonlarına, Kan Basıncına ve Vücut Kompozisyonu Üzerine Etkisi. *Klinik ve Deneysel Araştırma Dergisi*, **2**, 35-41.
- Guo, J., Zhou, Y., Zhang, B., Zhang, J., 2019. Distribution and evaluation of the fate of cyclic volatile methyl siloxanes in the largest lake of southwest China. *Science of The Total Environment*, **657**, 87-95.
- Guo, J., Zhou, Y., Sun, M., Cui, J., Zhang, B., Zhang, J., 2020. Methylsiloxanes in plasma from potentially exposed populations and an assessment of the associated inhalation exposure risk. *Environment International*, **143**, 105931.
- Hanedar, A., Alp, K., Kaynak, B., Baek, J., Avsar, E., Odman, M.T., 2011. Concentrations and sources of PAHs at three stations in Istanbul, Turkey. *Atmospheric Research*, **99**, 391-399.
- Hanedar, A., Alp, K., Kaynak, B., Avsar, E., 2014. Toxicity evaluation and source apportionment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) at three stations in Istanbul, Turkey. *Science of The Total Environment*, **488-489**, 437-446.
- Hobson, J.F., Atkinson, R., Carter, W.P.L., 1997. Organosilicon materials. The handbook of environmental chemistry. Grish Chandra (editör), Springer-Verlag, New York, 137-179.
- Homem, V., Capela, D., Silva, J.A., Cincinelli, A., Santos, L., Alves, A., Ratola, N., 2017. An approach to the environmental prioritisation of volatile methylsiloxanes in several matrices. *Science of The Total Environment*, **579**, 506-513.
- Horii, Y., Kannan, K., 2008. Survey of organosilicone compounds, including cyclic and linear siloxanes, in personal-care and household products. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, **55**, 701-710.
- Horii, Y., Minomo, K., Ohtsuka, N., Motegi, M., Nojiri, K., Kannani, K., 2017. Distribution characteristics of volatile methylsiloxanes in Tokyo Bay watershed in Japan: analysis of surface waters by purge and trap method. *Science of The Total Environment*, **586**, 56-65.
- Horii, Y., Ohtsuka, N., Minimo, K., Takemine, S., Motegi, M., Hara, M., 2021. Distribution characteristics of methylsiloxanes in atmospheric environment of Saitama, Japan: Diurnal and seasonal variations and emission source apportionment. *Science of The Total Environment*, **754**, 142399.
- Kaj, L., Schlabach, M., Andersson, J., Cousins, A.P., Schmidbauer, N., Brorstrom-Lunden, E., 2005. Siloxanes in the Nordic environment. TemaNord, Nordic Council of Ministers, Copenhagen, 20-24.

- Katsoyiannis, A., Bogdal, C., 2012. Interactions between indoor and outdoor air pollution-Trends and scientific challenges Introduction. *Environmental Pollution*, **169**, 150-151.
- Kierkegaard, A., McLachlan, M.S., 2013. Determination of linear and cyclic volatile methylsiloxanes in air at a regional background site in Sweden. *Atmospheric Environment*, **80**, 322-329.
- Knoerr, S.M., Durham, J.A., Mcnett, D.A., 2017. Development of collection, storage and analysis procedures for the quantification of cyclic volatile methylsiloxanes in wastewater treatment plant effluent and influent. *Chemosphere*, **182**, 114-121.
- Krenczkowska D, Mojsiewicz-Pieńkowska K, Wielgomas B, Cal K, Bartoszewski R, Bartoszewska S, Jankowski Z., 2019. The consequences of overcoming the human skin barrier by siloxanes (silicones) Part 1. Penetration and permeation depth study of cyclic methyl siloxanes. *Chemosphere*, **231**, 607-623.
- Li, Q., Lv, X., Wang, X., Hu, J., Wang, X., Ma, J., 2020. Typical indoor concentrations and mass flow of cyclic volatile methylsiloxanes (cVMSs) in Dalian, China. *Chemosphere*, **248**, 126020.
- Lieberman, M.W., Lykissa, E.D., Barrios, R., Ou, C.N., Kala, G., Kala, S.V., 1999. Cyclosiloxanes produce fatal liver and lung damage in mice. *Environmental Health Perspectives*, **107**, 161-165.
- Lee, S., Moon, H.B., Song, G.J., Ra, K., Lee, W.C., Kannan, K., 2014. A nationwide survey and emission estimates of cyclic and linear siloxanes through sludge from wastewater treatment plants in Korea. *Science of The Total Environment*, **497-498**, 106-112.
- Liu, N.N., Shi, Y.L., Li, W.H., Xu, L, Cai, Y.Q., Lu, Y., Yuan, T., Wang, W., Kannan, K., 2011. Concentrations and assessment of exposure to siloxanes and synthetic musks in personal care products from China. *Environmental Pollution*, **159**, 3522-3528.
- Meijer, S.N., Harner, T., Helm, P.A., Halsall, C.J., Johnston, A.E., Jones, K.C., 2001. Polychlorinated naphthalenes in UK soils: time trends, markers of source, and equilibrium status. *Environmental Science & Technology*, **35**, 4205-4213.
- McKim, J.M., Wilga, P.C., Breslin, W.J., Plotzke, K.P., Gallavan, R.H., Meeks, R.G., 2001. Potential estrogenic and antiestrogenic activity of the cyclic siloxane octamethylcyclotetrasiloxane (D4) and the linear siloxane hexamethylsiloxane (HMDS) in immature rats using the uterotrophic assay. *Toxicological Sciences*, **63**, 37-46.
- Mahiba, S., Tom, H., 2002. Characterization and comparison of three passive air samplers for persistent organic pollutants. *Environmental Science & Technology*, **36**, 4142-4151.
- Meeks, R.G., Stump, D.G., Siddiqui, W.H., Holson, J.F., Plotzke, K.P., Reynolds, V.L., 2007 An inhalation reproductive toxicity study of octamethylcyclotetrasiloxane (D4) in female rats using multiple and single day exposure regimens. *Reproductive Toxicology*, **23**, 192-201.
- Neyzi, O., Günöz, H., Furman, A., Bundak, R., Gökçay, G., Darendeliler, F., Baş, F., 2008. Türk çocuklarında vücut ağırlığı, boy uzunluğu, baş çevresi ve vücut kitle indeksi referans değerleri. *Çocuk Sağlığı ve Hastalıkları Dergisi*, **51**, 1-14.
- Quing, A.L., Dalu, A., Meeker, L.S., Jean, P.A., Meeks, R.G., Crissman, R.H., Gallavan, R.H., Plotzke, K.P., 2007. Effects of octamethylcyclotetrasiloxane (D4) on the luteinizing hormone (LH) surge and levels of various reproductive hormones in female Sprague-Dawley rats. *Reproductive Toxicology*, **23**, 532-540.
- Pieri, F., Katsoyiannis, A., Martellini, T., Hughes, D., Jones, K.C., Cincinelli, A., 2013. Occurrence of linear and cyclic volatile methyl siloxanes in indoor air samples (UK and Italy) and their isotopic characterization. *Environment International*, **59**, 363-371.
- Reddy, M.B., Dobrev, I.D., McNett, D.A., Tobin, J.M., Utell, M.J., Morrow, P.E., Domoradzki, J.Y., Plotzke, K.P., Andersen, M.E., 2008. Inhalation dosimetry modeling with decamethylcyclopentasiloxane in rats and humans. *Toxicological Sciences*, **105**, 275-285.
- Sanchez-Brunete, C., Miguel, E., Albero, B., Tadeo, J.L., 2010. Determination of cyclic and linear siloxanes in soil samples by ultrasonic-assisted extraction and gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, **1217**, 7024-7030.

- Sarigiannis, D.A., Karakitsios, S.P., Gotti, A., Liakos, I.L., Katsoyiannis, A., 2011. Exposure to major volatile organic compounds and carbonyls in European indoor environments and associated health risk. *Environment International*, **37**, 743-765.
- Siddiqui, W.H., Stump, D.G., Plotzke, K.P., Holson, J.F., Meeks, R.G., 2007. A two generation reproductive toxicity study of octamethylcyclotetrasiloxane (D4) in rats exposed by whole-body vapor inhalation. *Reproductive Toxicology*, **23**, 202–215.
- Sha, B., Dahlberg, A.K., Wiberg, K., Ahrens, L., 2018. Fluorotelomer alcohols (FTOHs), brominated flame retardants (BFRs), organophosphorus flame retardants (OPFRs) and cyclic volatile methylsiloxanes (cVMSs) in indoor air from occupational and home environments. *Environmental Pollution*, **241**, 319-330.
- Tang, X., Misztal, P.K., Nazaroff, W.W., Goldstein, A.H., 2015. Siloxanes are the most abundant volatile organic compound emitted from engineering students in a classroom. *Environmental Science & Technology Letters*, **2**, 303-307.
- Tran, M.T., Kannan, K., 2015. Occurrence of cyclic and linear siloxanes in indoor air from Albany, New York, USA, and its implications for inhalation exposure. *Science of The Total Environment*, **511**, 138-144.
- Tran, T.M., Le, H.T., Vu, N.D., Dang, G.H.M., Minh, T.B., Kannan, K., 2017. Cyclic and linear siloxanes in indoor air from several northern cities in Vietnam: Levels, spatial distribution and human exposure. *Chemosphere*, **184**, 1117-1124.
- Tran TM, Tu MB, Vu ND.,2018. Cyclic siloxanes in indoor environments from hair salons in Hanoi, Vietnam: Emission sources, spatial distribution, and implications for human exposure. *Chemosphere*, **212**, 330-336.
- USEPA (United States Environmental Protection Agency), 2002 Non-confidential Inventory Update Reporting Production Volume Information. Toxic Substances Control Act (TSCA). <http://www.epa.gov/oppt/iur/tools/data/2002-vol.html> (01.10.2020)
- USEPA (U.S. Environmental Protection Agency), 2008. Child-specific Exposure Factors Handbook (Final Report).
- <https://cfpub.epa.gov/ncea/risk/recorddisplay.cfm?deid=199243> (01.10.2020)
- Yaman, B., Erkuzu, H., Okan, F., Odabasi, M., 2020. Spatial variations of linear and cyclic volatile methyl siloxanes in a river basin and their air-water exchange. *Atmospheric Pollution Research*, **11**, 2308-2316.
- Wang, R., Moody, R., Koniecki, D., Zhu, J., 2009. Low molecular weight cyclic volatile methylsiloxanes in cosmetic products sold in Canada: implication for dermal exposure. *Environment International*, **35**, 900–904.
- Wang, D.G., Norwood, W. Alae, M. Byer, J.D. Brimble, S., 2013. Review of recent advances in research on the toxicity, detection, occurrence and fate of cyclic volatile methyl siloxanes in the environment. *Chemosphere*, **93**, 711-725.
- Wang, D.G., Du, J., Pei, W., Liu, Y.J., Guo, M.X., 2015. Modeling and monitoring cyclic and linear volatile methylsiloxanes in a wastewater treatment plant using constant water level sequencing batch reactors. *Science of The Total Environment*, **512**, 472-479.
- Wang, D.G., de Solla, S.R., Lebeuf, M., Bisbicos, T., Barrett, G.C., Alae, M., 2017. Determination of linear and cyclic volatile methylsiloxanes in blood of turtles, cormorants, and seals from Canada. *Science of The Total Environment*, **574**, 1254-1260.
- Warner, N.A., Evenset, A., Christensen, G., Gabrielsen, G.W., Borga, K., Leknes, H., 2010. Volatile siloxanes in the European arctic: assessment of sources and spatial distribution. *Environmental Science & Technology*, **44**, 7705-7710.
- Xu, G.L., Xiao, X.H., Geng, Z.D., Liu, Y.F., Zhu, Z.H., 2007. Effect of external electric field excitation on methyl vinyl siloxane. *Acta Physica Sinica*, **56**, 5196-5201.
- Xu, L., Shi, Y., Wang, T., Dong, Z., Su, W., Cai, Y., 2012. Methyl siloxanes in environmental matrices around a siloxane production facility, and their distribution and elimination in plasma of exposed population. *Environmental Science & Technology*, **46**, 11718-11726.
- Xu, S.H., Kropscott, B., 2014. Evaluation of The Three-Phase Equilibrium Method For Measuring

Temperature Dependence of Internally Consistent Partition Coefficients (K_{OW} , K_{OA} , and K_{AW}) for Volatile Methylsiloxanes and Trimethylsilanol. *Environmental Toxicology and Chemistry*, **33**, 2702-2710.

Xu, S., Kozerski, G., Mackay, D., 2014. Critical Review and Interpretation of Environmental Data for Volatile Methylsiloxanes: Partition Properties. *Environmental Science & Technology*, **48**, 11748–11759.

Xu, L., Shi, Y., Liu, N., Cai, Y., 2015. Methyl siloxanes in environmental matrices and human plasma/fat from both general industries and residential areas in China. *Science of the Total Environment*, **505**, 454-463.

Xu, L., Zhi, L., Cai, Y., 2017. Methylsiloxanes in children silicone-containing products from China: Profiles, leaching, and children exposure. *Environment International*, **101**, 165-172.

Yang, T., Xiong, J.Y., Tang, X.C., Misztal, P.K., 2018. Predicting Indoor Emissions of Cyclic Volatile Methylsiloxanes from the Use of Personal Care Products by University Students. *Environmental Science & Technology*, **52**, 14208-14215.

Yucuis, R.A., Stanier, C.O., Hornbuckle, K.C., 2013. Cyclic siloxanes in air, including identification of high levels in Chicago and distinct diurnal variation. *Chemosphere*, **92**, 905-910.