Poliklorlu Dibenzo-P-Dioksinler ve Poliklorlu Dibenzo-Furanların Atmosferik Konsantrasyonları ve Partikül-Gaz Dağılımlarının Araştırılması

Berke GÜLEĞEN

T.C.
BURSA ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

POLİKLORLU DİBENZO-P-DİOKSİNLER VE POLİKLORLU DİBENZO-FURANLARIN ATMOSFERİK KONSANTRASYONLARI VE PARTİKÜL-GAZ DAĞILIMLARININ ARAŞTIRILMASI

Berke GÜLEĞEN
0009-0008-9283-6281

Prof. Dr. Yücel TAŞDEMİR
(Danışman)

YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

BURSA – 2025
Her Hakkı Saklıdır

TEZ ONAYI

Berke GÜLEĞEN tarafından hazırlanan "POLİKLORLU DİBENZO-P-DİOKSİNLER VE POLİKLORLU DİBENZO-FURANLARIN ATMOSFERİK KONSANTRASYONLARI VE PARTİKÜL-GAZ DAĞILIMLARININ ARAŞTIRILMASI" adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Bursa Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. Yücel TAŞDEMİR

Başkan	**:**	Prof. Dr. Yücel TAŞDEMİR 0000-0002-2544-9862 Bursa Uludağ Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı	İmza
Üye	**:**	Prof. Dr. Sabahattin Sıddık CİNDORUK 0000-0001-7536-0332 Bursa Uludağ Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı	İmza
Üye	**:**	Dr. Öğr. Üyesi Aşkın BİRGÜL 0000-0002-7718-0340 Bursa Teknik Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı	İmza

Yukarıdaki sonucu onaylarım

Prof. Dr. Ali KARA
Enstitü Müdürü
../../….

B.U.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmasında;

- tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

…/…/……

Berke GÜLEĞEN

TEZ YAYINLANMA
FİKRİ MÜLKİYET HAKLARI BEYANI

Enstitü tarafından onaylanan lisansüstü tezin/raporun tamamını veya herhangi bir kısmını, basılı (kâğıt) ve elektronik formatta arşivleme ve aşağıda verilen koşullarla kullanıma açma izni Bursa Uludağ Üniversitesi'ne aittir. Bu izinle Üniversiteye verilen kullanım hakları dışındaki tüm fikri mülkiyet hakları ile tezin tamamının ya da bir bölümünün gelecekteki çalışmalarda (makale, kitap, lisans ve patent vb.) kullanım hakları tarafımıza ait olacaktır. Tezde yer alan telif hakkı bulunan ve sahiplerinden yazılı izin alınarak kullanılması zorunlu metinlerin yazılı izin alınarak kullandığını ve istenildiğinde suretlerini Üniversiteye teslim etmeyi taahhüt ederiz.

Yükseköğretim Kurulu tarafından yayınlanan "**Lisansüstü Tezlerin Elektronik Ortamda Toplanması, Düzenlenmesi ve Erişime Açılmasına İlişkin Yönerge**" kapsamında, yönerge tarafından belirtilen kısıtlamalar olmadığı takdirde tezin YÖK Ulusal Tez Merkezi / B.U.Ü. Kütüphanesi Açık Erişim Sistemi ve üye olunan diğer veri tabanlarının (Proquest veri tabanı gibi) erişimine açılması uygundur.

Danışman Adı-Soyadı Tarih	Öğrencinin Adı-Soyadı Tarih
İmza Bu bölüme kişinin kendi el yazısı ile okudum anladım yazmalı ve imzalanmalıdır.	İmza Bu bölüme kişinin kendi el yazısı ile okudum anladım yazmalı ve imzalanmalıdır.

BURSA ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ TEZ TANITIMI
ÖĞRENCİ VE DANIŞMAN FORMU

FR 3.4.6_27

ÖĞRENCİ
Adı SOYADI : Berke GÜLEĞEN
ÜNVANI :
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ABD
E-POSTA : 502104008@ogr.uludag.edu.tr
PROGRAMI: YÜKSEK LİSANS
ORCID : 0009-0008-9283-6281
TÜBİTAK ID : TBTK-0116-5467
WOS RESEARCHER ID: KWU-4168-2024
SCOPUS AUTHOR ID : 58892019500
Google Scholar ID : nlKr0h8AAAAJ

DANIŞMAN
Adı SOYADI : Yücel TAŞDEMİR
ÜNVANI : Prof. Dr.
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ABD
E-POSTA : tasdemir@uludag.edu.tr
YÖKSİS ARAŞTIRMACI ID : 3745
ORCID : 0000-0002-2544-9862
TÜBİTAK ID : TBTK-0005-2454
WOS RESEARCHER ID : AAG-9468-2021
SCOPUS AUTHOR ID : 6603118338
Google Scholar ID : lS9SVaoAAAAJ

BURSA ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ YÜKSEK LİSANS EĞİTİMİ BOYUNCA BİLİMSEL ÇALIŞMALARI VE FAALİYETLERİ*

1. Gülegen, B., Noori, A.A., Tasdemir, Y., 2024. Urban air PCDD/Fs: Atmospheric concentrations, temporal changes, gas/particle partitioning, possible sources and cancer risks. Science of The Total Environment 934, 173231. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2024.173231
2. Gülegen, B., Noori, A.A., Tasdemir, Y., 2024. Gas/particle partitioning of PCDD/Fs: Distributions and implications for available models. Science of The Total Environment 949, 175220. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2024.175220
3. Noori, A.A., Gülegen, B., Tasdemir, Y., 2024. Urban air PCDD/Fs: Dry deposition fluxes and mass transfer coefficients determined using a water surface sampler. Chemosphere 363, 142810. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2024.142810
4. Noori, A.A., Gülegen, B., Tasdemir, Y., 2025. Direct measurements and comparisons of dry deposition fluxes and velocities of PCDD/Fs with two samplers. Environmental Pollution 365, 125395. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2024.125395
5. ‘Atmosferik Poliklorlu Dibenzo-P-Dioksinler ve Poliklorlu Dibenzo-Furanların (PCDDs/PCDFs) Dış Ortam Hava Konsantrasyonları, Gaz/Partikül Dağılımları, Çökelme Akıları ve Zamana Bağlı Değişimlerinin Belirlenmesi’ isimli TÜBİTAK projesinde (121Y473) bursiyerlik

BİRLEŞMİŞ MİLLETLER SÜRDÜRÜLEBİLİR KALKINMA HEDEFLERİ

☐ 

Anahtar Kelimeler

☐ 

Anahtar Kelimeler

■ 

Anahtar Kelimeler
Hava Kirliliği

☐ 

Anahtar Kelimeler

☐ 

Anahtar Kelimeler

☐ 

Anahtar Kelimeler

☐ 

Anahtar Kelimeler

☐ 

Anahtar Kelimeler

☐ 

Anahtar Kelimeler

☐ 

Anahtar Kelimeler

■ 

Anahtar Kelimeler
Hava Kirliliği

☐ 

Anahtar Kelimeler

☐ 

Anahtar Kelimeler

☐ 

Anahtar Kelimeler

☐ 

Anahtar Kelimeler

☐ 

Anahtar Kelimeler

☐ 

Anahtar Kelimeler

Anahtar kelimeler aşağıdaki bağlantı üzerinden seçilecektir.
https://incites.help.clarivate.com/Content/Resources/Docs/SDG2023.xlsx

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

Poliklorlu Dibenzo-P-Dioksinler ve Poliklorlu Dibenzo-Furanların Atmosferik Konsantrasyonları ve Partikül-Gaz Dağılımlarının Araştırılması

Berke GÜLEĞEN

Bursa Uludağ Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Yücel TAŞDEMİR

Poliklorlu dibenzo-p-dioksinler (PCDD'ler) ve poliklorlu dibenzofuranlar (PCDF'ler) insan ve çevre sağlığı açısından ciddi bir tehdit oluşturan önemli bir hava kirletici grubudur. Bu çalışmada, Bursa şehrinin üç farklı bölgesinde Haziran 2022 – Haziran 2023 tarihleri arasında PCDD/F ölçümleri yapılmıştır. Bursa şehrinde daha önce PCDD/F ölçüm çalışması yapılmamış olup bu çalışmada bildiren sonuçlar ile şehir havasındaki PCDD/F kirliliğinin ilk kez araştırılması amaçlanmıştır. Üç bölge için ölçülen ortalama toplam (gaz+partikül) konsantrasyon değerlerinin 522,47±155,61 fg/m^3, 410,07±179,83 fg/m^3 ve 243,67±49,72 fg/m^3 olduğu belirlenmiştir. Dünyada yürütülen diğer çalışmalar ile karşılaştırıldığında, ölçülen konsantrasyon değerlerinin benzer özellikteki bölgeler için bildirilen değerlerle genellikle uyum içinde olduğu görülmüştür. Konsantrasyon değerleri hava sıcaklığına göre değişim göstermiş, soğuk aylarda sıcak aylara göre daha yüksek değerlerin ölçüldüğü gözlemlenmiştir. Kaynakların belirlenmesi için Temel Bileşen Analizi (TBA) yapılmıştır. Sonuçlar üç bölgenin de evsel ısınma, organize sanayi bölgeleri ve metal geri dönüşüm tesislerinden etkilendiğini göstermekle birlikte, araç emisyonlarının temel kirletici kaynağı olduğu belirlenmiştir. Üç farklı yaş grubu için PCDD/F'lerin oluşturduğu kanser ve kanser dışı risk değerleri hesaplanmıştır. Sonuçlar, bütün yaş grupları için ihmal edilebilir kanserojen riski işaret etmiş, Bursa şehir havasındaki PCDD/F kirliliğinin sağlık riski oluşturmayacak kadar düşük olduğu belirlenmiştir. Gaz/partikül (G/P) dağılımı, kirleticilerin akibetlerine hükmeden önemli bir faktördür. Bu çalışmada G/P dağılımının belirlenmesinde 9 farklı model kullanılmıştır. Daha önce hiçbir çalışmada PCDD/F'lerin G/P dağılımı bu kadar çok sayıda model kullanılarak incelenmemiştir. Böylelikle bu çalışma ile PCDD/F'lerin G/P dağılımının detaylıca araştırılması ve etkin mekanizmaların anlaşılması amaçlanmıştır. Yeni bir model olan Li-Ma-Yang modeli gösterdiği üstün performansla öne çıkmış, çökelme mekanizmalarının PCDD/F'lerin gaz/partikül dağılımında ihmal edilemeyecek bir öneme sahip olduğu belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: PCDD/F, Gaz/Partikül Dağılımı, Kanser Riski, TBA, Adsorpsiyon/Absorpsiyon, Denge Durumu
2025, xv + 101 sayfa.

ABSTRACT

MSc Thesis

Investigation of Atmospheric Concentrations and Particulate-Gas Partitionings of Polychlorinated Dibenzo-P-Dioxins and Polychlorinated Dibenzo-Furans

Berke GÜLEĞEN

Bursa Uludağ University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Environmental Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Yücel TAŞDEMİR

Polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDDs) and polychlorinated dibenzofurans (PCDFs) are an important group of air pollutants that pose a serious threat to human and environmental health. In this study, PCDD/F measurements were carried out in three different regions of Bursa between June 2022 and June 2023. The average total (gas+particle) concentration values measured for the three regions were 522.47±155.61 fg/m^3, 410.07±179.83 fg/m^3 and 243.67±49.72 fg/m^3. No PCDD/F measurement study has been conducted in Bursa before and the results reported in this study aim to investigate PCDD/F pollution in the city air for the first time. When compared with other studies carried out in the world, it was observed that the measured concentration values were generally in agreement with the values reported for regions with similar characteristics. Concentration values varied according to the air temperature and it was observed that higher values were measured in colder months compared to warmer months. Principal Component Analysis was performed to identify the sources. The results showed that all three regions were affected by domestic heating, organised industrial zones and metal recycling plants, but vehicle emissions were the main pollutant source. Cancer and non-cancer risk values of PCDD/Fs were calculated for three different age groups. The results indicated negligible carcinogenic risk for all age groups, and it was determined that PCDD/F pollution in Bursa city air was too low to pose a health risk. The gas/particle (G/P) partitioning is an important factor that governs the fate of pollutants. In this study, 9 different models were used to determine the G/P partitioning. No previous study has examined the G/P distribution of PCDD/Fs using such a large number of models. Thus, this study aimed to investigate the G/P partitioning of PCDD/Fs in detail and to understand the effective mechanisms. Li-Ma-Yang, a newly developed model, has shown outstanding performance and it has been determined that deposition mechanisms have a non-negligible importance in the gas/particulate partitioning of PCDD/Fs.

Keywords: PCDD/F, Gas/Particle Partitioning, Cancer Risk, PCA, Adsorption/Absorption, Equilibrium State
2025, xv + 101 pages.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın örnekleme kısmından tez yazım aşamasına kadar bilgi ve tecrübesini esirgemeden bana sunan saygıdeğer hocam Prof. Dr. Yücel TAŞDEMİR'e, laboratuvar çalışmaları ve aklıma takılan her sorunun çözümü için vakit ayıran değerli hocalarım Dr. Ögr. Üyesi Aşkın BİRGÜL, Prof. Dr. Gizem ŞANLI ve Prof. Dr. Sıddık CİNDORUK'a teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca laboratuvar çalışmalarımda bana eşlik eden arkadaşlarım Abdul Alim NOORİ, Fatma DURMUŞ'a ve her zaman arkamda olup desteklerini benden esirgemeyen babam Mehmet Enis GÜLEĞEN ve annem Serper GÜLEĞEN'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışmaya maddi destek sağlayan Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu'na (TÜBİTAK) (Proje No: 121Y473) teşekürlerimi sunarım.

Berke GÜLEĞEN
…/…/…….

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET viii
ABSTRACT ix
TEŞEKKÜR x
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ xii
ŞEKİLLER DİZİNİ xiii
ÇİZELGELER DİZİNİ xv
1. GİRİŞ 1
2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ARAŞTIRMASI 4
2.1. PCDD/F'lerin Genel Özellikleri 4
2.2. PCDD/F'lerin Oluşum Mekanizmaları ve Kaynakları 6
2.3. PCDD/F'lerin Sağlık Etkileri 7
2.4. PCDD/F'lerin Gaz/Partikül Dağılım Modelleri 8
2.4.1. $\log K_p$-$\log P_{L0}$ modeli 8
2.4.2. $\log K_p$-$\log K_{OA}$ modeli 9
2.4.3. Harner-Bidleman (H-B) modeli 10
2.4.4. Junge-Pankow (J-P) Modeli 11
2.4.5. Dachs-Eisenreich (D-E) Modeli 12
2.4.6. Li-Ma-Yang (L-M-Y) Modeli 12
2.4.7. pp-LFER Modeli 13
2.4.8. mp-pp-LFER Modeli 15
2.4.9. QSPR Modeli 16
3. MATERYAL ve YÖNTEM 18
3.1. Örnekleme Prosedürü 18
3.2. Analiz İşlemleri 22
3.3. GC-HRMS Analizi 24
3.4. Kalite Kontrolü / Kalite Güvencesi 25
4. BULGULAR ve TARTIŞMA 27
4.1. PCDD/F'lerin Atmosferik Konsantrasyonları 27
4.1.1. Mevsimsel Değişim 31
4.1.2. Diğer Çalışmalar ile Karşılaştırma 34
4.2. PCDD/F Tür Profili 39
4.3. $\log K_p$ - $\log P_L^0$ ve $\log K_{OA}$'nın Karşılaştırılması 46
4.4. Gaz/Partikül Dağılım Modelleri ile Tahmin Edilen K_p Değerlerinin Karşılaştırılması 50
4.5. Modellenen/Ölçülen Partikül Fraksiyonlarının (ϕ) Karşılaştırılması 61
4.6. Kaynak analizi 72
4.7. Kanser Risk Değerlendirmesi 74
5. SONUÇ 85
KAYNAKLAR 88
ÖZGEÇMİŞ 101

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler	**Açıklama**
%	Yüzde
a_{EC}	Elemental karbonun spesifik yüzey alanı
±	Artı-eksi
µm	Mikrometre
ºC	Santigrat derece
b	Lineer regresyon kesişim değeri
cm	Santimetre
f_{EC}	Elemental karbonun fraksiyonu
fg	Femtogram
f_{OM}	Organik madde fraksiyonu
K_{OA}	Oktanol-hava dağılım katsayısı
K_p	Gaz/partikül dağılım katsayısı
K_{SA}	Kurum-hava dağılım katsayısı
m	Lineer regresyon eğim değeri
m^3	Metreküp
mL	Mililitre
ϕ	Partikül fraksiyonu
Pa	Paskal
P_L^0	Yarı soğutulmuş sıvı buhar basıncı
R	İdeal gaz yasası sabiti
r	Pearson korelasyon katsayısı
T	Sıcaklık
ΔH	Buharlaşma entalpisi
θ	Partikül yüzey alanı

Kısaltmalar	**Açıklama**
BTL	BUTAL örnekleme noktası
BUÜ	Bursa Uludağ Üniversitesi örnekleme noktası
DAAT	Doğu Atıksu Arıtma Tesis örnekleme noktası
D-E	Dachs-Eisenreich modeli
GC-HRMS	Gaz kromotografi-Yüksek çözünürlüklü kütle spektrometresi
H-B	Harner-Bidleman modeli
J-P	Junge-Pankow modeli
KDR	Kanser dışı risk
KR	Kanser riski
L-M-Y	Li-Ma-Yang modeli
LOD	Bulunma sınır değeri
PCDD/F	Poliklorlu dibenzo-p-dioksin/furan
pp-LFER	Çok parametreli doğrusal serbest enerji ilişkisi modeli
QSPR	Niceliksel yapı-özellik ilişkisi modeli
TBA	Temel bileşen analizi
TSP	Toplam askıda partikül
YHHÖ	Yüksek hacimli hava örnekleyici

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 3.1. Örnekleme noktalarının harita gösterimi 19
Şekil 3.2. Yüksek hacimli hava örnekleyicisi 20
Şekil 3.3. Örneklemede kullanılan filtre ve PUF'lar..... 20
Şekil 3.4. Basınçlı sıvı ekstraktörü..... 23
Şekil 3.5. PLE Cleanup Cihazı..... 24
Şekil 4.1. BTL bölgesi için PCDD/F'lerin aylık gaz ve partikül faz konsantrasyonları 27
Şekil 4.2. BUÜ bölgesi için PCDD/F'lerin aylık gaz ve partikül faz konsantrasyonları 29
Şekil 4.3. DAAT bölgesi için PCDD/F'lerin aylık gaz ve partikül faz konsantrasyonları 31
Şekil 4.4. (a) BTL bölgesi için PCDD/F türlerinin fg/m^3 cinsinden ortalama konsantrasyonları (b) BTL bölgesi için PCDD/F türlerinin fg WHO TEQ/m^3 cinsinden ortalama konsantrasyonları..... 40
Şekil 4.5. (a) BTL bölgesi için PCDD/F türlerinin gaz ve partikül fraksiyonları (b) BTL bölgesi için PCDD/F homologlarının gaz ve partikül fraksiyonları 41
Şekil 4.6. (a) BUÜ bölgesi için PCDD/F türlerinin fg/m^3 cinsinden ortalama konsantrasyonları (b) BUÜ bölgesi için PCDD/F türlerinin fg WHO TEQ/m^3 cinsinden ortalama konsantrasyonları..... 43
Şekil 4.7. (a) BUÜ bölgesi için PCDD/F türlerinin gaz ve partikül fraksiyonları (b) BUÜ bölgesi için PCDD/F homologlarının gaz ve partikül fraksiyonları 44
Şekil 4.8. (a) DAAT bölgesi için PCDD/F türlerinin fg/m^3 cinsinden ortalama konsantrasyonları (b) DAAT bölgesi için PCDD/F türlerinin fg WHO TEQ/m^3 cinsinden ortalama konsantrasyonları..... 45
Şekil 4.9. (a) DAAT bölgesi için PCDD/F türlerinin gaz ve partikül fraksiyonları (b) DAAT bölgesi için PCDD/F homologlarının gaz ve partikül fraksiyonları 46
Şekil 4.10. BTL bölgesi için $\log K_p$-$\log P_L^0$ karşılaştırılması..... 47
Şekil 4.11. BUÜ bölgesi için $\log K_p$-$\log P_L^0$ karşılaştırılması..... 49
Şekil 4.12. DAAT bölgesi için $\log K_p$-$\log P_L^0$ karşılaştırılması 50
Şekil 4.13. BTL bölgesi için modeller ile tahmin edilen $\log K_p$ vs $\log K_{OA}$..... 55
Şekil 4.14. BUÜ bölgesi için modeller ile tahmin edilen $\log K_p$ vs $\log K_{OA}$..... 58
Şekil 4.15. DAAT bölgesi için modeller ile tahmin edilen $\log K_p$ vs $\log K_{OA}$..... 60
Şekil 4.16. BTL bölgesi için modellenen / ölçülen partikül fraksiyonları..... 61
Şekil 4.17. BTL bölgesi için H-B ve L-M-Y modelleri ile tahmin edilen partikül fraksiyonunun ölçülen partikül fraksiyonu ile karşılaştırılması..... 63
Şekil 4.18. BTL bölgesinde PCDD/F türleri için tahmin edilen / ölçülen partikül fraksiyonları 65
Şekil 4.19. BUÜ bölgesi için modellenen / ölçülen partikül fraksiyonları..... 65
Şekil 4.20. BUÜ bölgesi için H-B ve L-M-Y modelleri ile tahmin edilen partikül fraksiyonunun ölçülen partikül fraksiyonu ile karşılaştırılması..... 67
Şekil 4.21. BUÜ bölgesinde PCDD/F türleri için tahmin edilen / ölçülen partikül fraksiyonları 68

Şekil 4.22. DAAT bölgesi için modellenen / ölçülen partikül fraksiyonları 69
Şekil 4.23. DAAT bölgesi için H-B ve L-M-Y modelleri ile tahmin edilen partikül fraksiyonunun ölçülen partikül fraksiyonu ile karşılaştırılması..... 70
Şekil 4.24. DAAT bölgesinde PCDD/F türleri için tahmin edilen / ölçülen partikül fraksiyonları 72
Şekil 4.25. BTL bölgesi için temel bileşen analizi a) Döndürülmüş uzayda bileşen grafiği b) İki boyutlu faktör karşılaştırması 74
Şekil 4.26. BUÜ bölgesi için temel bileşen analizi a) Döndürülmüş uzayda bileşen grafiği b) İki boyutlu faktör karşılaştırması 77
Şekil 4.27. DAAT bölgesi için temel bileşen analizi a) Döndürülmüş uzayda bileşen grafiği b) İki boyutlu faktör karşılaştırması 80
Şekil 4.28. BTL bölgesi için aylara göre yetişkinler, ilkokul çocukları ve kreş çocukları için (a) Kanser riski (b) Kanser dışı risk karşılaştırması... 82
Şekil 4.29. BUÜ bölgesi için aylara göre yetişkinler, ilkokul çocukları ve kreş çocukları için (a) Kanser riski (b) Kanser dışı risk karşılaştırması... 83
Şekil 4.30. DAAT bölgesi için aylara göre yetişkinler, ilkokul çocukları ve kreş çocukları için (a) Kanser riski (b) Kanser dışı risk karşılaştırması... 84

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 2.1.	PCDD/F bileşiklerinin I-TEF ve WHO-TEF değerleri.....	5
Çizelge 2.2.	P_L^0 ve K_{OA} hesabı için kullanılan parametreler	9
Çizelge 2.3.	pp-LFER modeli için gerekli parametreler.....	14
Çizelge 2.4.	pp-LFER modeli için kullanılan sistem parametreleri.....	15
Çizelge 2.5.	mp-pp-LFER modeli için kullanılan parametreler.....	16
Çizelge 2.6.	QSPR modeli için kullanılan sistem parametreleri.....	17
Çizelge 3.1.	BTL bölgesi örnekleme periyodu meteorolojik verileri	21
Çizelge 3.2.	BUÜ bölgesi örnekleme periyodu meteorolojik verileri	21
Çizelge 3.3.	DAAT bölgesi örnekleme periyodu meteorolojik verileri.....	22
Çizelge 3.4.	Partikül ve gaz fazları için LOD değerleri.....	26
Çizelge 4.1.	Farklı bölgeler için bildirilen PCDD/F konsantrasyonları.....	38

1. GİRİŞ

Poliklorlu dibenzo-p-dioksinler (PCDD'ler) ve poliklorlu dibenzofuranlar (PCDF'ler), düşük çözünürlük, yüksek lipofiliklik ve doğada kalıcılık gibi özelliklere sahip olan yarı uçucu organik bileşiklerdir (YUOB'lar) (Zhang ve diğ., 2023). Toksisiteleri, kalıcılıkları ve uzun menzilli atmosferik taşınım potansiyelleri göz önüne alınarak 2001 yılında Stokholm Sözleşmesi tarafından kalıcı organik kirleticiler (KOK'lar) olarak listelenmişlerdir (Son ve diğ., 2024). Esas olarak insanların karaciğer ve yağ dokularında biriken PCDD/F'ler üreme, endokrin bozma, sinir, bağışıklık, karaciğer fonksiyonları üzerindeki toksik etkileri ve gelişim bozukluklarına sebep olmaları nedeniyle özellikle endişe yaratmaktadırlar (Li ve diğ., 2020; Tang ve diğ., 2024). Bütün bu sağlık riskleri, kanser riski ve kanser dışı risk gibi sağlık risk değerlendirmelerini önemli kılmaktadır. Orman yangınları ve volkanik emisyonlar gibi doğal süreçler ile oluşabilmelerinin yanı sıra PCDD/F'ler asıl olarak endüstriyel prosesler, araç emisyonları, çeşitli yakma prosesleri gibi antropojenik faaliyetler sonucu atmosfere salınmaktadırlar (Chi ve diğ., 2022; Yu ve diğ., 2024). PCDD/F'lerin çevreye yayılımı başlıca atmosfere gaz emisyonlarının salınımları ile gerçekleşmektedir. Bu emisyonlar daha sonra hem kısa hem de uzun mesafelere taşınmakta, kuru ve ıslak atmosferik çökelme yoluyla toprağa ve suya karışabilmektedirler (Lei ve diğ., 2024). PCDD/F'lerin kaynaklarının belirlenmesinde çeşitli analiz yöntemleri kullanılmaktadır. Bu yöntemlerden Temel Bileşen Analizi'nin (TBA) veri boyutluluğunu azaltarak ortamlardaki PCDD/F kaynaklarını belirlemede etkili olduğu kanıtlanmıştır (Liu ve diğ., 2022). Daha önce birçok araştırmacı, TBA yöntemini kullanarak başarılı bir şekilde PCDD/F'ler için kaynak analizi yapmıştır (Cappelletti ve diğ., 2016; Güzel ve diğ., 2022; Holt ve diğ., 2016; White ve diğ., 2014).

PCDD/F'ler atmosfere salındıktan sonra hem gaz hem de partikül fazlarda bulunabilmektedir (Liu ve diğ., 2017). PCDD/F'lerin gaz/partikül (G/P) dağılımını etkileyen faktörler 3 gruba ayrılabilir. İlk grup; molekül ağırlıkları, buhar basınçları, oktanol-hava katsayıları, aşırı soğutulmuş sıvı buhar basınçları ve Henry sabitleri gibi bileşiklerin fizikokimyasal özellikleridir. İkinci grup; boyut dağılımı, partikül konsantrasyonu, organik ve temel karbon içerikleri dahil olmak üzere partiküllerin

özelliklerini ve üçüncü grup ise ortam sıcaklığı, yağış ve bağıl nem gibi atmosferik koşulları kapsamaktadır (Saral ve diğ., 2015). G/P dağılımı, uçucu organik bileşikler için gaz ve partikül fazları arasındaki dağılımı açıklamak için kullanılır. G/P dağılım davranışı, uzun menzilli taşımanın özelliğine ve atmosferdeki uçucu organik bileşiklerin akibetine hükmeden önemli bir faktördür. G/P dağılımını belirlemek amacıyla çeşitli modeller geliştirilmiştir. Bu modellerin performansı genellikle $\log K_p$ (gaz-partikül dağılım katsayısı) ve ϕ (partikül fraksiyonu) parametreleri üzerinden değerlendirilmektedir (Iakovides ve diğ., 2022; Qiao ve diğ., 2020; Zhu ve diğ., 2021). Pankow (1987) $\log K_p$ ve $\log P_L^0$ (yarı soğutulmuş sıvı buhar basıncı) arasında iyi bir doğrusal ilişki gözlemlendiğini belirlemiş, Junge-Pankow adsorpsiyon modelinin temelini atmıştır. Finizio ve diğ. (1997) $\log K_{OA}$'nın (oktanol-hava dağılım katsayısı) G/P dağılımının mükemmel bir tanımlayıcısı olduğunu öne sürmüştür. Harner ve Bidleman (1998) gaz ve partikül fazlarındaki YUOB'lerin ölçüm yapılmaksızın yalnızca K_{OA} ve f_{OM} (partikülün organik madde fraksiyonu) olmak üzere iki parametre kullanılarak K_p değerinin tahmin edilebileceği bir absorpsiyon modeli geliştirmiştir. Junge-Pankow ve Harner Bidleman modelleri, PCDD/F'lerin G/P dağılımının belirlenmesinde en sık kullanılan modellerdir (Chao ve diğ., 2004; Die eve diğ., 2015; Kadowaki ve Naitoh, 2005; Yingming Li ve diğ., 2008; Park ve Kim, 2002; Qin ve diğ., 2012; Trinh ve diğ., 2018). Dachs ve Eisenreich (2000) YUOB'ların G/P dağılımını tahmin etmek için aerosol kurum karbonu üzerine adsorpsiyon modelini oluşturmuştur. Dachs-Eisenreich modelinin PCDD/F'ler için kullanımı Junge-Pankow ve Harner-Bidleman modelleri kadar yaygın olmasa da literatürde çeşitli örnekleri mevcuttur (Meng ve diğ., 2007; Zhang ve diğ., 2009). Bu üç model de G/P dağılımının denge durumu koşuluyla türetilmiştir. Li ve diğ. (2015) partiküllerin kuru ve ıslak çökelmesinin G/P dağılımı üzerindeki etkilerini ortaya koyarak polibromlu difenil eterlerin (PBDE'ler) G/P dağılım davranışını açıklamak için bir kararlı hal modeli oluşturmuştur. Bu modelin PCDD/F'ler için kullanımı oldukça seyrektir (Cao ve diğ., 2018). Çok parametreli doğrusal serbest enerji ilişkisi (pp-LFER) modeli, YUOB'lerin G/P dağılımını moleküler düzeyde dikkate alan bir model olarak geliştirilmiştir (Abraham, 1993; Goss, 2005). Partikül maddenin çok fazlı yapısını ele alan, boyutsuz bir G/P dağılım katsayısı elde etmek adına Götz ve diğ. (2007), pp-LFER sorpsiyon modelini geliştirmiştir. Daha sonra, adsorpsiyon işleminde adsorban olarak karbon, $(NH_4)_2SO_4$ ve NH_4Cl'yi, absorpsiyon işleminde ise absorban

olarak organik madde ve organik polimerleri dikkate alarak Shahpoury ve diğ. (2016) tarafından G/P dağılımını temsil etmek için mp-pp-LFER modeli oluşturulmuştur. Son olarak, Wei ve diğ. (2017) tarafından niceliksel yapı-özellik ilişkisi (QSPR) modeli PBDE'ler için geliştirilmiştir. Daha önce hiçbir çalışmada bu tez çalışmasındaki kadar fazla sayıda G/P dağılım modelinin PCDD/F'ler üzerindeki performansının değerlendirilmediği görülmüştür.

Bu çalışma, Türkiye'nin en büyük sanayi kentlerinden olan Bursa'da yürütülmüştür. Bu şehirde tekstil, otomotiv, makine-metal imalatı, tarıma dayalı sanayi ve gıda, mobilya gibi sektörler ön plana çıkmaktadır. Yapılan literatür araştırmasına göre, daha önce Bursa şehrinde PCDD/F'ler ile ilgili aktif örnekleme çalışmasının gerçekleştirilmediği belirlenmiştir.

Çalışmanın başlıca amaçları, (i) üç farklı bölgede PCDD/F'lerin atmosferik konsantrasyonlarını belirlemek ve bunları diğer çalışmalar ile karşılaştırmak, (ii) konsantrasyonların zamana bağlı değişimlerini incelemek, (iii) G/P dağılım oranlarını tespit etmek, kullanılan farklı modellerin performansını değerlendirmek ve dağılımda baskın mekanizmayı belirlemek, (iv) temel bileşen analizi (TBA) kullanarak potansiyel kaynakları belirlemek ve (v) solunum yolu ile alınan kirletici miktarını belirleyip buna bağlı kanser ve kanser dışı riski hesaplamaktır.

2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. PCDD/F'lerin Genel Özellikleri

Poliklorlu dibenzo-p-dioksinler (PCDD'ler) ve poliklorlu dibenzofuranlar (PCDF'ler), Stokholm Sözleşmesi kapsamında listelenen kalıcı organik kirleticiler (KOK'lar) sınıfına girmektedirler (Hsu ve diğ., 2023). PCDD/F'ler yüksek derecede kararlı olma, kimyasal ve biyolojik bozunmaya karşı direnç gösterme ve çevrede uzun süre kalabilme gibi özelliklere sahiplerdir. Yarı uçucu özellik göstermelerine bağlı olarak PCDD/F'ler, atmosfer yoluyla difüzyon, çökelme ve uzun mesafeli taşınıma uğrarlar (Lei ve diğ., 2020). Bu atmosferik iletim ile PCDD/F'ler; toprak, su, sedimentler, bitkiler ve hayvanlar gibi çeşitli ortam ve canlılara ulaşırlar. Atmosferdeki kirletici düzeylerinin araştırılması, hem yerel hem de küresel olarak PCDD/F'lerin kaynakları, değişim ve taşınımının anlaşılması açısından oldukça önemlidir.

75 PCDD ve 135 PCDF olmak üzere toplam 210 adet PCDD/F türü bulunmaktadır (Gundtorp ve diğ., 2023). Bu PCDD/F türleri içerisinden, ortak özellikleri 2,3,7,8 konumlarında klor atomu bağlı olan 17 tanesi yüksek toksik etkileri ile ön plana çıkmaktadır. Çevresel analizlerde, genellikle bu 17 tür kullanılmaktadır (Dreyer ve Minkos, 2023). PCDD ve PCDF karışımlarının toksisitesinin değerlendirilmesini kolaylaştırmak ve risk değerlendirmelerinin yapılmasına olanak sağlamak için toksik eşdeğerlik faktörü (TEF) kavramı oluşturulmuştur. TEF değeri, en toksik tür (2,3,7,8-TCDD) 1 olarak atanır ve diğer türler için buna göre bir ağırlıklandırma faktörü atanır. Bireysel toksik eşdeğerlik miktarı (TEQ), daha sonra spesifik PCDD/PCDF bileşiğinin toksik eşdeğerlik faktörü ile çarpılmasıyla belirlenir. TEF değerleri, 17 PCDD/F türü için atanmıştır. Bu 17 türün TEF değerleri Çizelge 2.1'de gösterilmiştir (Van den Berg ve diğ., 2006). Kalan 193 tür çok düşük toksisite gösterir; bu nedenle, katkıları ihmal edilebilir olarak kabul edilir ve TEF = 0 olarak verilir (Zain ve diğ., 2021). En yaygın kullanılan TEF'ler, Kuzey Atlantik Antlaşması Örgütü (NATO) tarafından Uluslararası Toksisite Eşdeğerlik Faktörleri (I-TEF) ve Dünya Sağlık Örgütü (WHO) olarak belirlenmiştir (Zain ve diğ., 2021).

Ek olarak, PCDD/F ve benzeri bileşiklerin TEQ'ları, karşılıklı aromatik reseptör (AHR) aktivitelerine dayalı olarak biyotahlil yoluyla da belirlenebilir (Li ve diğ., 2023).

Çizelge 2.1. PCDD/F bileşiklerinin I-TEF ve WHO-TEF değerleri (Van den Berg ve diğ., 2006)

PCDD/F'ler	I-TEF	WHO-TEF
2,3,7,8 TCDD	1	1
1,2,3,7,8-PeCDD	1	1
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,1	0,1
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0,1	0,1
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.1	0,1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0,01	0,01
OCDD	0,0001	0,0003
2,3,7,8-TCDF	0,1	0,1
1,2,3,7,8-PeCDF	0,05	0,03
2,3,4,7,8-PeCDF	0,5	0,3
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0,1	0,1
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0,1	0,1
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,1	0,1
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0,1	0,1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0,01	0,01
1,2,3,6,7,8,9-HpCDF	0,01	0,01
OCDF	0,0001	0,0003

2.2. PCDD/F'lerin Oluşum Mekanizmaları ve Kaynakları

Yanma prosesleri ile PCDD/F'lerin oluşumu üç ana mekanizma ile gerçekleşir (Trinh ve Chang, 2018). İlk olarak, PCDD/F'ler besleme materyalinde zaten mevcuttur ve yanma sürecinde varlığını sürdürür. İkinci olarak, polihalojenik fenoller, ortohalojenik fenoller ve klorlu aromatik bileşikler dahil olmak üzere öncü maddeler, termal olarak yok edilir ve PCDD/F'leri oluşturmak üzere yeniden düzenlenir. Üçüncüsü, PCDD/F'ler yanmadan sonra de novo proses yoluyla sentezlenir. De novo prosesi, metal katalizörün katılımıyla karbon, hidrojen, oksijen ve klor içeren uçucu kül üzerinde heterojen reaksiyon yoluyla PCDD/F'lerin oluşturulduğu bir yol olarak tanımlanır (Trinh ve Chang, 2018). PCDD/F'lerin de novo oluşumu için kritik sıcaklık penceresi 250 °C ile 500 °C arasındadır (Ooi ve Lu, 2011).

PCDD/F'ler, orman yangınları ve volkanik patlamalar gibi çeşitli doğal yollar ile oluşabilmelerine rağmen çoğunlukla antropojenik kaynaklıdırlar (Vernez ve diğ., 2023). Atık yakma, metalurjik prosesler ve ağaç işleme gibi belirli endüstriyel termal işlemlerden kaynaklanan emisyonlar, rafineriler ve aktif klor kullanan kimyasal ağartma endüstrileri en önemli PCDD/F kaynaklarını oluşturmaktadır. Taşıt emisyonları ve evsel kömür/odun yakma gibi faaliyetler sonucu oluştukları da bilinmektedir (Santa-Marina ve diğ., 2023). PCDD/F kaynaklarının belirlenmesi, çevre ve insan sağlığına karşı oluşacak olumsuz etkilerin önüne geçilmesi açısından oldukça önemlidir. PCDD/F'lerin olası kaynaklarının belirlenmesi için temel bileşen analizi (TBA) yaklaşımı sıklıkla kullanılmaktadır. TBA kullanılarak yapılan faktör analizinin amacı, ortak faktörlerin sayısını ve faktör yüklerini belirlemektir. TBA tarafından oluşturulan faktörler içindeki her bir bileşen için elde edilen faktör puanları bir tür korelasyon katsayısıdır ve bu nedenle daha yüksek değerler daha büyük anlamlılıkla ilişkilendirilir. TBA ile birlikte kümeleme analizi (KA), kimyasal kütle dengesi (KKD) modeli ve pozitif matris faktörizasyonu (PMF) gibi model yaklaşımları da daha önce çeşitli araştırmacılar tarafından kullanılmıştır (Jang ve diğ., 2020; Ngo ve diğ., 2020; Zhang ve diğ., 2023).

2.3. PCDD/F'lerin Sağlık Etkileri

PCCD/F'ler en çok solunum yolu ile canlılara etki eder (Knutsen ve diğ., 2018). Vücut içinde emilimi takiben, PCDD/F'ler sırasıyla hepatik enzimlere bağlanmaları ve yüksek lipofiliklikleri nedeniyle esas olarak karaciğerde ve yağ dokusunda birikir (Vernez ve diğ., 2023). Bilinen insan sağlığı etkileri geçici karaciğer hasarı, periferik sinir hasarı, üreme ve gelişimsel toksisite ve kanseri içerir (Birnbaum, 2017). Tüm bu sağlık etkileri, PCDD/F'lerin aril hidrokarbon reseptörünün (AhR) kalıcı aktivasyonuna ve bunun sonucunda ortaya çıkan homeostaz dengesizliğine bağlı olabilir (Vernez ve diğ., 2023).

Solunum ile alınan kronik günlük alım değeri hesaplanırken aşağıdaki formül kullanılmaktadır (ABD EPA, 2004, 2011).

$$\mathrm{CDI} = \frac{\mathrm{C} \times \mathrm{HR} \times \mathrm{ED} \times \mathrm{EF} \times \mathrm{ET}}{\mathrm{AT} \times \mathrm{BW}} \qquad (2.1)$$

Burada CDI pg TEQ / (kg×gün) cinsinden kronik günlük alım değerini, C (WHO TEQ pg m^{-3}) konsantrasyonu, HR solunum oranını (yetişkinler için 0,83 m^3/saat, ilkokul ve kreş çocukları için 0,316 m^3/saat), ED maruziyet oranını (yetişkinler için 30 yıl, ilkokul çocukları için 6 yıl, kreş çocukları için 3 yıl), EF cinsinden maruziyet sıklığını (yetişkinler için 350 gün/yıl, ilkokul çocukları için 190 gün/yıl, kreş çocukları için 230 gün/yıl), ET maruziyet zamanını (24 saat/gün), AT ortalama zamanı (25550 gün), BW ise vücut ağırlığını (yetişkinler için 70 kg, ilkokul çocukları için 35 kg, kreş çocukları için 18 kg) ifade etmektedir (Li ve diğ., 2018; Yu ve diğ., 2023).

Kanser riski, aşağıdaki formül ile hesaplanmaktadır (ABD EPA, 2004, 2011).

$$\mathrm{KR} = \mathrm{CDI} \times \mathrm{CSF} \qquad (2.2)$$

Burada KR, birimsiz olup kanser riskini, CSF ise $(1{,}5 \times 10^5$ mg TEQ / [kg ×gün]$)^{-1}$ kanser eğim faktörünü ifade etmektedir (Li ve diğ., 2018; Yu ve diğ., 2023).

2.4. PCDD/F'lerin Gaz/Partikül Dağılım Modelleri

Ölçülen partikül faz fraksiyonu, aşağıdaki formül ile elde edilmektedir.

$$\phi = C_p / (C_g + C_p) \quad (2.3)$$

Burada partikül faz fraksiyonu (ϕ) birimsizdir. C_p ölçülen partikül fazı konsantrasyonunu (fg/m^3), C_g ise ölçülen gaz fazı konsantrasyonunu (fg/m^3) ifade etmektedir.

Gaz partikül dağılım katsayısı (K_p, $m^3/\mu g$), gaz partikül dağılımını açıklamak için kullanılır. Ölçülen K_p, aşağıdaki formül ile ifade edilmektedir (Pankow, 1987; Yamasaki ve diğ., 1982; Yin ve diğ., 2022):

$$K_p = (C_p / TSP) / C_g \quad (2.4)$$

Burada, TSP toplam askıda partikülü ($\mu g/m^3$) ifade etmektedir.

2.4.1. $\log K_p$-$\log P_L^0$ modeli

Pankow (1994), YUOB'lar için, yarı soğutulmuş sıvı buhar basıncı (P_L^0) ile, gaz partikül dağılım katsayısı (K_p) arasında doğrusal bir ilişki olduğunu öne sürmüştür.

Bu ilişki, aşağıdaki denklem ile ifade edilmektedir.

$$\log K_p = m \log P_L^0 + b \quad (2.5)$$

Bu denklemde P_L^0, her bir PCDD/F türünün belirli bir sıcaklıkta aşırı soğutulmuş sıvı buhar basıncını temsil etmektedir.

Hung ve diğ. (2002) her bir PCDD/F türü için P_L^0 değerinin aşağıdaki denklem kullanılarak hesaplanabileceğini belirtmiştir:

$$\log P_L^0 = \frac{-1.34\,(RTI)}{T} + 1.67 \times 10^{-3}\,(RTI) - \frac{1320}{T} + 8.807 \qquad (2.6)$$

Burada T (K) örnekleme dönemi sırasındaki ortam sıcaklığını, RTI her bir tür için gaz kromatografik alıkonma indeksini ifade etmektedir. RTI değerleri Çizelge 2.2'de gösterilmiştir (Donnelly ve diğ., 1987; Hale ve diğ., 1985; Harner ve diğ., 2000).

Çizelge 2.2. P_L^0 ve K_{OA} hesabı için kullanılan parametreler (Donnelly ve diğ., 1987; Hale ve diğ., 1985)

PCDD/F	Grup	RTI
2,3,7,8-TCDF	2	2338
1,2,3,7,8-PeCDF	2	2507
2,3,4,7,8-PeCDF	2	2551
1,2,3,4,7,8-HxCDF	2	2708
1,2,3,6,7,8-HxCDF	2	2714
1,2,3,7,8,9-HxCDF	2	2772
2,3,4,6,7,8-HxCDF	2	2748
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	1	2898
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	1	2986
OCDF	1	3147
2,3,7,8-TCDD	2	2386
1,2,3,7,8-PeCDD	2	2587
1,2,3,4,7,8-HxCDD	2	2781
1,2,3,6,7,8-HxCDD	2	2788
1,2,3,7,8,9-HxCDD	2	2802
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	1	2994
OCDD	1	3197

2.4.2. $\log K_p$-$\log K_{OA}$ modeli

Finizio ve diğ. (1997) oktanol hava dağılım katsayısı (K_{OA}) ile gaz partkül dağılım katsayısı (K_p) arasında doğrusal bir ilişki olduğunu rapor etmiştir. Bu ilişki, aşağıdaki denklem ile ifade edilmektedir.

$$\log K_p = m \log K_{OA} + b \qquad (2.7)$$

Regresyon katsayılarından m, eğimi, b ise kesme noktasını temsil etmektedir. Bu değerler, K_p ile P_L^0 ve K_{OA}'nın lineer regresyonu sonucunda elde edilmektedir ve partiküller üzerindeki baskın sorpsiyon mekanizmasının belirlenmesinde önemli rol oynamaktadır.

PCDD/F'ler için K_{OA} değeri, log K_{OA} = a' + (b' × RTI) denklemi kullanılarak hesaplanabilir (Harner ve diğ., 2000). Burada RTI alıkonma süresi indeksini ifade etmektedir. Harner ve diğ. (2000); sıcaklığa bağlı a' ve b' değerlerini hesaplamak için aşağıdaki formülleri geliştirmiştir.

grup 1 için: $a' = 1672/T - 2{,}98$ and $b' = 0{,}857/T + 7E\text{-}5$ (2.8)

grup 2 için: $a' = 986/T + 0{,}55$ and $b' = 1{,}714/T - 0{,}0032$ (2.9)

1,2,3,4,6,7,8-HpCDD, OCDD, 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF, 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF ve OCDF türleri grup 1 içinde değerlendirilirken, diğer türler grup 2 içinde değerlendirilmiştir.

2.4.3. Harner-Bidleman (H-B) Modeli

Finizio ve diğ. (1997), uçucu organik bileşiklerin gaz partikül dağılımlarının oktanol-hava dağılım katsayısı (K_{OA}) ile baskın dağılım mekanizmasının absorpsiyon olduğu varsayılarak açıklanabileceğini, aşağıdaki formül ile göstermiştir.

$$K_p = f_{OM} \frac{\gamma_{OCT} MW_{OCT}}{\gamma_{OCT} \rho_{OCT} MW_{OCT}\ 10^{12}} K_{OA} \qquad (2.10)$$

Burada f_{OM}, gaz halindeki YUOB'leri absorbe edebilen partiküldeki organik maddenin kütle fraksiyonudur, γ_{OCT} ve γ_{OM} ise sırasıyla oktanoldeki soğurucu bileşiğin ve örneklenen partikülle ilişkili organik maddenin aktivite katsayılarıdır. MW_{OCT} ve MW_{OM}, oktanolün (130 g/mol) ve organik maddenin moleküler ağırlıklarıdır ve ρ_{OCT}, oktanolün yoğunluğudur (0,820 kg/L). Harner ve Bidleman (1998) tarafından $MW_{OCT} / MW_{OM} = 1$ ve $\gamma_{OCT} / \gamma_{OM} = 1$ alınarak denklem aşağıdaki şekilde basitleştirilmiştir.

$$\log K_p = \log K_{OA} + \log f_{OM} - 11{,}91 \qquad (2.11)$$

Gaz/partikül dağılım katsayısı (K_p) ile partikül fraksiyonu (ϕ) arasındaki geçiş aşağıdaki formülle yapılabilir (Yin ve diğ., 2022).

$$\phi = K_p\,TSP / (1 + K_p\,TSP) \qquad (2.12)$$

Burada ϕ partikül fraksiyonunu (birimsiz), K_p gaz/partikül dağılım katsayısını, TSP ise toplam askıda partikülü temsil etmektedir.

2.4.4. Junge-Pankow (J-P) Modeli

Junge-Pankow modeli, gaz/partikül dağılımını, YUOB'ların partikül yüzeyinde tamamen adsorbe oldukları varsayımına dayalı olarak açıklamaktadır (Pankow, 1987). Model, ilk olarak Junge tarafından oluşturulmuş ve daha sonra Pankow tarafından revize edilmiştir.

J-P modelindeki partikül faz fraksiyonu (ϕ) aşağıdaki formülle hesaplanmaktadır.

$$\phi = \frac{c\,\theta}{P_L^0 + c\,\theta} \qquad (2.13)$$

Burada, ϕ, partikül faz fraksiyonunu birimsiz olarak ifade etmekte olup, c (Pa cm) ise, partikül yüzeyindeki desorpsiyon ısısına, bileşiğin buharlaşma ısısına ve aerosol üzerindeki adsorpsiyon bölgelerinin mol sayısına dayanan ve tipik olarak 17,2 Pa cm olarak kullanılan bir katsayıdır. θ (cm^2/cm^3), partikül yüzey alanını temsil etmektedir ve Bidleman (1988) tarafından kentsel alanlar için $1{,}1\times10^{-5}$, kırsal alanlar için $1{,}5\times10^{-6}$, arka plan alanlar için $4{,}2\times10^{-7}$ ve arka plan + noktasal kaynaklar için $3{,}5\times10^{-6}$ olarak bildirilmiştir. $P_L{}^0$ (torr), sıcaklığa bağlı yarı soğutulmuş sıvı buhar basıncını ifade etmektedir.

2.4.5. Dachs-Eisenreich (D-E) Modeli

Dachs-Eisenreich modeli, Harner-Bidleman modeline adsorpsiyon mekanizması ekleyerek oluşturulmuştur. Hem absorpsiyon hem de adsorpsiyon mekanizmaları dikkate alınarak geliştirilmiştir. Elementel karbonun kurum fazı için bir şahit olduğu varsayılarak, hem organik maddeyi hem de kurum fazını açıklayan genel G/P dağılım katsayısı, aşağıdaki formülle gösterilmektedir (Dachs ve Eisenreich, 2000).

$$K_p = f_{OM} \frac{\gamma_{OCT} MW_{OCT}}{\gamma_{OCT} \rho_{OCT} MW_{OCT}\, 10^{12}} K_{OA} + f_{EC} \frac{a_{EC}}{a_{AC} 10^{12}} K_{SA} \qquad (2.14)$$

Burada f_{EC}, aerosoldeki elementel karbonun fraksiyonunu, a_{AC}, aktif karbonun yüzey alanını ve a_{EC} elemental karbonun spesifik yüzey alanını ifade etmektedir. K_{SA}, kurum-hava dağılım katsayısıdır. MW_{OCT} / MW_{OM} = 1, γ_{OCT} / γ_{OM} = 1, a_{EC}/a_{AC} = 1 alınarak denklem aşağıdaki şekilde basitleştirilmiştir.

$$\log K_p = \log K_{OA} + \log f_{OM} - 11{,}91 + f_{EC} K_{SA}\, 10^{-12} \qquad (2.15)$$

Van Noort (2003) soğutulmuş sıvı buhar basıncının (P_L^0) ve elementel karbona özgü yüzey alanının bir fonksiyonu olarak K_{SA} değerlerinin tahmin etmek için aşağıdaki termodinamiğe dayalı modelin kullanılabileceğini öne sürmüştür.

$$\log K_{SA} = -0{,}85 \log P_L^0 + 8{,}94 \log(998 / a_{EC}) \qquad (2.16)$$

Bu denklemde a_{EC} değeri 18,21 m^2 /g olarak alınmıştır (Ma ve diğ., 2020; Qiao ve diğ., 2020).

2.4.6. Li-Ma-Yang (L-M-Y) Modeli

Li ve diğ. (2015) PBDE'lerin gaz partikül dağılım davranışının araştırılması için bir kararlı hal modeli geliştirmiştir. Model, partiküllerin kuru ve ıslak çökelmelerinin gaz partikül dağılımı üzerindeki etkileri düşünülerek geliştirilmiştir. Partiküllerin kuru ve ıslak çökelmelerinin neden olduğu denge dışı bir parametre olan log α, absorpsiyon

mekanizmaları üzerine kurulu denge durumu modeline (Harner Bidleman) eklenerek model son halini almıştır.

$$\log K_p = \log K_{OA} + \log f_{OM} - 11{,}91 + \log \alpha \qquad (2.17)$$

logα değeri ise aşağıdaki eşitlik ile bulunur.

$$\log \alpha = - \log (1 + 4{,}18 \times 10^{-11} f_{OM} K_{OA}) \qquad (2.18)$$

Partiküllerin ıslak ve kuru çökelmelerinin göz ardı edilebildiği durumlarda logα değerinin sıfır kabul edildiği özel durum meydana gelip, denge durumu modeli (denklem 2.11) oluşur (Qiao ve diğ., 2020).

2.4.7. pp-LFER Modeli

Abraham (1993) herhangi bir çözünen madde için, su (w) ile başka bir yoğunlaştırılmış faz (j) arasındaki dağılım denge sabitinin aşağıdaki denklem ile başarılı bir şekilde tanımlanabileceğini göstermişlerdir.

$$\log K_{ijw} = e_{jw}E_i + s_{jw}S_i + a_{jw}A_i + b_{jw}B_i + v_{jw}V_i + c_{jw} \qquad (2.19)$$

Hava (a) ile herhangi bir yoğunlaştırılmış faz (j) arasındaki dağılım denge sabitini aşağıdaki denklem ile tanımlamışlardır.

$$\log K_{ija} = e_{ja}E_i + s_{ja}S_i + a_{ja}A_i + b_{ja}B_i + l_{ja}L_i + c_{ja} \qquad (2.20)$$

Goss, (2005) bu iki denklemden yola çıkarak organik bir bileşiğin hava ile herhangi bir yoğunlaştırılmış faz arasındaki dağılımının, aşağıdaki denklem ile tanımlanabileceğini göstermiştir.

$$\log K_p = sS_i + aA_i + bB_i + lL_i + vV_i + c \qquad (2.21)$$

S_i, A_i, B_i, L_i ve V_i bileşiğe özgü Abraham tanımlayıcılarıdır. S_i polarize/ dipolarize edilebilirlik, A_i hidrojen bağı asitliği (verici), B_i hidrojen bağı bazlığı (alıcı), L_i logaritmik hekzadekan/ hava dağılım katsayısı ve V_i McGowan hacmini ifade etmektedir. S_i, A_i ve B_i tanımlayıcıları belirli etkileşimleri karakterize eder. L_i ve V_i tanımlayıcıları, boşluk oluşturma enerjisi ve dağıtıcı van der Waals etkileşiminden gelen enerji gibi spesifik olmayan etkileşimi tanımlamak için kullanılır (Endo ve Goss, 2014).

Bu çalışmada kullanılan parametreler Çizelge 2.3'te verilmiştir.

Çizelge 2.3. pp-LFER modeli için gerekli parametreler (Ulrich ve diğ., 2017)

PCDD/F	S	A	B	V	L
2,3,7,8-TCDF	2,03	0	-0,06	1,7639	9,674
1,2,3,7,8-PeCDF	2,11	0	-0,07	1,8863	10,544
2,3,4,7,8-PeCDF	2,11	0	-0,07	1,8863	10,544
1,2,3,4,7,8-HxCDF	2,19	0	-0,08	2,0087	11,415
1,2,3,6,7,8-HxCDF	2,19	0	-0,08	2,0087	11,415
1,2,3,7,8,9-HxCDF	2,19	0	-0,08	2,0087	11,415
2,3,4,6,7,8-HxCDF	2,19	0	-0,08	2,0087	11,415
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	2,27	0	-0,1	2,1311	12,285
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	2,27	0	-0,1	2,1311	12,285
OCDF	2,35	0	-0,11	2,2535	13,155
2,3,7,8-TCDD	1,69	0	0	1,8226	9,755
1,2,3,7,8-PeCDD	1,39	0	0,08	1,945	10,533
1,2,3,4,7,8-HxCDD	1,59	0	0,21	2,0674	11,324
1,2,3,6,7,8-HxCDD	1,34	0	0,15	2,0674	11,324
1,2,3,7,8,9-HxCDD	1,34	0	0,15	2,0674	11,324
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	1,55	0	0,28	2,1898	12,116
OCDD	1,75	0	0,4	2,3122	12,907

Sorbente özgü parametreler s, a, b, l ve v tamamlayıcı emici özellikleri tanımlar (Çizelge 2.4). Karşılık gelen küçük harfler, sistem parametreleri olarak bilinir ve K_p'ye yapılan matrise özgü çözünen maddeden bağımsız enerji katkısını yansıtır.

Çizelge 2.4. pp-LFER modeli için kullanılan sistem parametreleri (Arp ve diğ., 2008)

Birim	s	a	b	v	l	c	T(K)
m^3/g	1,19	3,37	0,03	0,73	0,66	-7,08	288,15

Pek çok bileşik için S_i, A_i ve B_i, Ulrich ve diğ. (2017) tarafından geliştirilen veri tabanından temin edilebilir. Bilinmeyen tanımlayıcılara sahip bileşikler için S, A, B ve L için Nicel Yapı Özellik İlişkileri (QSPR'ler) geliştirilmiştir. QSPR'ler ile, SMILES (basitleştirilmiş moleküler giriş hattı sistemi) dizileri olarak sağlanan yapılara dayalı olarak kimyasallar için bu tanımlayıcıları tahmin edilebilmektedir (Salthammer ve Goss, 2019).

2.4.8. mp-pp-LFER Modeli

Adsorpsiyon işleminde adsorban olarak karbon, $(NH_4)_2SO_4$, NH_4Cl elementi, absorbsiyon işleminde ise absorban olarak organik madde ve organik polimerler dikkate alınarak G/P dağılım katsayısı, ($\mu g/m^3$) aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanmıştır (Shahpoury ve diğ., 2016).

$$K_p = (K_{EC} \times a_{EC} \times f_{EC} + K(NH_4)_2SO_4 \times a(NH_4)_2SO_4 \times f(NH_4)_2SO_4 + KNH_4Cl \times aNH_4Cl \times fNH_4Cl + K_{DMSO}/\rho_{DMSO} \times f_{OM,1} + K_{PU} \times f_{OM,2}) \times 10^{-6} \quad (2.22)$$

Bu formülde kullanılan parametreler Çizelge 2.5'te verilmiştir.

Çizelge 2.5. mp-pp-LFER modeli için kullanılan parametreler (Shahpoury ve diğ., 2016)

Parametre	aEC	$a(NH_4)_2SO_4$	aNH_4Cl	ρ_{DMSO}
Birim	m^2/g	m^2/g	m^2/g	g/m^3
Değer	18,21	0,13	0,083	1100000
Parametre	$f(NH_4)_2SO_4$	fNH_4Cl	$f_{OM,A}=0.6*f_{OM}$	$f_{OM,B}=0.4*f_{OM}$
Değer	0,15	0,002	0,12	0,08

2.4.9. QSPR Modeli

QSPR modeli, moleküler mekanizma ve sıcaklığın PBDE'lerin G/P dağılımı üzerindeki etkisi dikkate alınarak oluşturulmuş bir modeldir. Model 10 ile 30 °C arasındaki sıcaklıklar için tasarlanmış olup, aşağıdaki formül ile hesaplanmaktadır (Wei ve diğ., 2017).

$$\log K_p = (0{,}026)V' + (-0{,}030)T + (-0{,}858)qC^- + (3{,}864)qH^+ + (0{,}002) \quad (2.23)$$

Burada, V' moleküler hacmi, T ortam sıcaklığını (K), qC^- bir karbon atomu üzerindeki en negatif yükü, qH^+ ise bir hidrojen atomu üzerindeki en pozitif yükü ifade etmektedir (Qiao ve diğ., 2020; Wei ve diğ., 2017). Bu çalışmada kullanılan parametreler Çizelge 2.6'da verlmiştir.

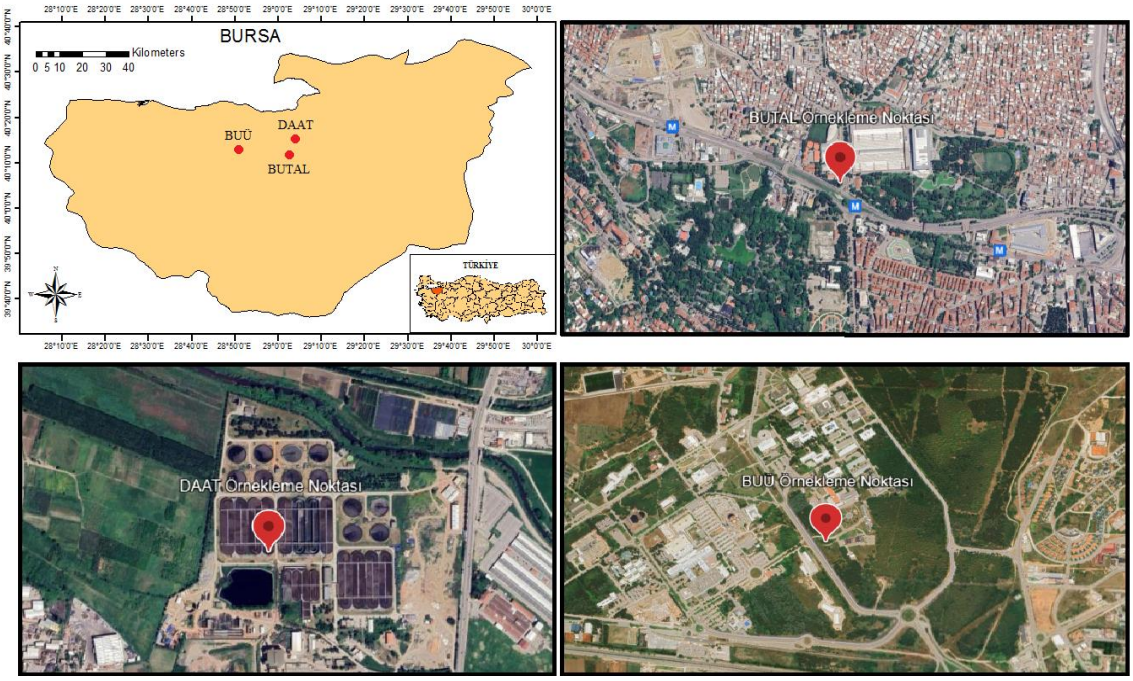
Çizelge 2.6. QSPR modeli için kullanılan sistem parametreleri

PCDD/F	V	qH+	qC-	**Kaynak**
2,3,7,8-TCDD	196	0,138	-0,136	(Jiao ve Li, 2010; Kim ve diğ., 2016)
1,2,3,7,8-PeCDD	207,9	0,139	-0,151	(Chen ve diğ., 2001; Kim ve diğ., 2016)
1,2,3,4,7,8-HxCDD	219,9	0,139	-0,14	(Jiao ve Li, 2010; Kim ve diğ., 2016)
1,2,3,6,7,8-HxCDD	219,9	0,14	-0,151	(Chen ve diğ., 2001; Kim ve diğ., 2016)
1,2,3,7,8,9-HxCDD	219,9	0,14	-0,152	(Chen ve diğ., 2001; Kim ve diğ., 2016)
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	231,8	0,14	-0,151	(Jiao ve Li, 2010; Kim ve diğ., 2016)
OCDD	243,8	0	-0,14	(Jiao ve Li, 2010; Kim ve diğ., 2016)

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Örnekleme Prosedürü

Turizmin yanında dinamik bir sanayi (Çimento, tekstil, otomotiv, metal, gıda, deri gibi), ticaret, ulaşım ve tarım sektörüne sahip Bursa, Türkiye'nin en kalabalık 4. şehridir. Dış ortam havası örnekleri Bursa şehrinin üç farklı noktasından alınmıştır (Şekil 3.1). İlk örnekleme noktası Bursa'nın şehir merkezi ve yoğun trafik bölgesinde yer alan İzmir-Ankara kara yolunun güzergahı üzerinde yer almaktadır. Örnekleme K 40°11'54", D 29°02'55" koordinatlı TÜBİTAK BUTAL (Bursa Test ve Analiz Laboratuvarı, BTL) Müdürlüğü bahçesinde yer seviyesinin ~2,5 m yüksekliğindeki bir platform üzerinde yapılmıştır . İkinci örnekleme noktası Bursa'nın şehir merkezine yaklaşık 15 km mesafede bulunan Bursa Uludağ Üniversitesi (BUÜ) kampüsünde bulunmaktadır. BUÜ, yaklaşık 75000 öğrenciyi ve çok sayıda fakülte, enstitü ve yüksekokulu bünyesinde bulundurmaktadır. Örnek alma kampüs alanında K 40°13'19.6", D 28°52'33.4" koordinatlarında bulunan bir konteynerin üzerinde, yer seviyesinin ~3,5 m yüksekliğinde yapılmıştır. Bölge yarı-kentsel özellikte bir bölge olmasına rağmen yakınlarında yerleşim alanları ve sanayi bölgeleri yer almaktadır. Ayrıca yoğun trafik akışının bulunduğu İzmir yoluna ~550 m uzaklıktadır. Üçüncü örnekleme noktası ise Bursa şehrinin en büyük atıksu arıtma tesis olan Doğu Atıksu Arıtma Tesisi'nde (DAAT) bulunmaktadır. DAAT'nde günde ortalama 240000 m^3'lük su arıtılmaktadır. Tesis 5 aşamalı (Phoredox) Bardenfo prosesine uygun olarak inşa edilmiştir. Ayrıca tesis içerisinde arıtma çamuru yakma tesisi de bulunmaktadır. Örnek alma K 40°13'57", D 29°04'59" koordinatlarında bulunan ~5 m yüksekliğindeki bir platform üzerinde yapılmıştır. Örnekleme noktası şehir merkezine ~5 km mesafede bulunmaktadır.



Şekil 3.1. Örnekleme noktalarının harita gösterimi

Örnekleme periyodu Haziran 2022- Haziran 2023 arasında dört mevsimi kapsayacak şekilde gerçekleşmiştir. PCDD/F'lerin gaz ve partikül konsantrasyonlarının belirlemesi için yüksek hacimli hava örnekleyicisi (YHHÖ) (GPS11 Thermo Andersen, ABD) kullanılmıştır (Şekil 3.2). Partikül fazındaki PCDD/F'lerin örneklenmesi için cam elyaflı filtre (Whatman-90 mm ∅) kullanılmış, gaz fazındaki PCDD/F'lerin örneklenmesi için iki adet Poliüretan köpük (PÜK) (TISCH-ENV; H-50,8 mm; ∅-55 mm) bir cam kartuş içine konmuştur (Şekil 3.3). YHHÖ'nün örnekleme süresi BTL ve DAAT bölgelerinden alınan her bir örnek için yaklaşık 48, BUÜ bölgesinden alınan her bir örnek için ise 72 saat olarak ayarlanmıştır. BTL bölgesi için örnekleyicinin debisi 0,277±0,020 m^3/dk ve ortalama çekilen ortalama hava hacmi 692,68±188,30 m^3'tür. Ortalama toplam askıda partikül (TSP) değeri ise 78,87±18,20 µg/m^3 olarak saptanmıştır. BUÜ bölgesi için örnekleyicinin debisi 0,348±0,048 m^3/dk ve ortalama çekilen ortalama hava hacmi 1026,23±260,94 m^3'tür. Ortalama TSP değerinin ise 37,57±8,32 µg/m^3 olarak hesaplanmıştır. DAAT bölgesi için örnekleyicinin debisi 0,288±0,022 m^3/dk ve ortalama çekilen ortalama hava hacmi 764,5±175,61 m^3'tür. Ortalama TSP değeri ise 71,92±22,7 µg/m^3 olarak hesaplanmıştır.

Örnekleme noktalarının sıcaklığı (°C), rüzgar hızı (m/s), rüzgar yönü ve basınç (mbar) gibi meteorolojik parametrelerin değerleri Meteoroloji Genel Müdürlüğü'nden alınmıştır (Çizelge 3.1, Çizelge 3.2, Çizelge 3.3).



Şekil 3.2. Yüksek hacimli hava örnekleyicisi



Şekil 3.3. Örneklemede kullanılan filtre ve PUF'lar

Çizelge 3.1. BTL bölgesi örnekleme periyodu meteorolojik verileri

Örnekleme Tarihi	Örnekleme Süresi (dak)	TSP (µg/m^3)	Sıcaklık (°C)	Rüzgar hızı (m/s)	Rüzgar yönü	Bağıl Nem (%)
24-26.06.22	2237	57,04	22,96	3,21	KD	58,38
20-22.07.22	2901	64,76	24,26	4,36	KD	56,01
28-29.08.22	1575	87,47	28,04	4,11	D	56,38
15-17.09.22	2995	85,09	22,09	4,29	G	45,35
21-23.10.22	2970	55,29	14,55	4,09	KD	50,01
02-04.11.22	3000	89,74	15,58	3,26	GGD	55,83
20-22.12.22	2850	94,75	8,42	4,21	GGD	72,10
16-18.01.23	2873	75,66	13,16	5,83	GGB	77,03
13-15.03.23	2880	66,71	7,99	17,66	GGD	73,98
13-15.04.23	2830	112,18	15,61	9,87	G	61,92
08-10.05.23	2742	65,1	12,59	4,32	KD	77,15
13-15.06.23	2778	60,01	18,65	2,73	KKD	73,58

Çizelge 3.2. BUÜ bölgesi örnekleme periyodu meteorolojik verileri

Örnekleme Tarihi	Örnekleme Süresi (dak)	TSP (µg/m^3)	Sıcaklık (°C)	Rüzgar hızı (m/s)	Rüzgar yönü	Bağıl Nem (%)
22-23.06.22	1707	35,73	25,59	3,21	KB	52,42
20-22.07.22	2910	32,36	24,25	4,55	KD	56,35
22-24.08.22	3030	38,25	28,09	5,47	KKD	65,84
15-17.09.22	2960	55,12	24,72	2,96	G	32,43
21-23.10.22	2880	35,55	14,47	4,02	GD	49,94
20-22.12.22	3180	42,86	8,58	4,62	KD	70,11
16-18.01.23	3240	37,73	13,01	5,64	GGB	74,33
16-18.02.23	3120	40,41	8,56	5,12	GGB	65,49
13-15.03.23	3120	26,96	8,24	5,13	KKD	71,49
13-15.04.23	3075	47,53	15,52	2,88	G	60,72
13-15.05.23	3054	30,48	15,06	2,61	K	61,06
13-15.06.23	4380	25,39	20,14	2,65	KKD	69,02

Çizelge 3.3. DAAT bölgesi örnekleme periyodu meteorolojik verileri

Örnekleme Tarihi	Örnekleme Süresi (dak)	TSP (µg/m^3)	Sıcaklık (°C)	Rüzgar hızı (m/s)	Rüzgar yönü	Bağıl Nem (%)
22-23.06.22	1609	84,4	21,63	3,67	KB	56,22
20-22.07.22	2830	59,74	18,71	3,94	KKD	61,36
22-24.08.22	2950	69,6	24,92	2,19	K	65,05
16-18.09.22	2934	113,2	24,24	3,38	GGB	34,36
26-28.11.22	2926	37,46	3,95	2,70	DKD	79,63
20-22.12.22	2870	91,17	0,61	2,73	GGD	73,77
16-18.01.23	2947	112,53	6,16	7,32	GGB	79,93
16-18.02.23	2940	90,37	-2,29	3,02	GB	80,34
13-15.03.23	2850	50,23	3,23	3,71	KKD	79,22
13-15.04.23	2868	68,89	10,50	4,18	G	66,59
08-10.05.23	2864	54,75	10,68	3,36	KD	78,93

3.2. Analiz İşlemleri

Çalışmada sürecinde aseton (ACE), benzen, diklorometan (DCM), etil asetat (EtAc), petrol eteri (PE), n-hekzan (HEX) ve Toluen solventleri kullanılmış olup bunların hepsi Merck (Almanya) marka ve GC kalitesindedir. Örnekleme işlemlerinde kullanılan PÜK ve filtrelerde bulunması muhtemel organik kirleticilerin giderimi için ön temizleme işlemi uygulanmıştır. Bu bağlamda, PÜK'ler sırasıyla 24 saat boyunca boyunca ACE/HEX (%50:%50) ve yine 24 saat boyunca DCM/PE (%50:%50) karışımları ile Sokslet Ekstraksiyonuna tabi tutulmuştur. Filtrelerin ön temizleme işlemi ise 450 °C'deki bir fırında 2 saat boyunca bekletilerek gerçekleştirilmiştir. İşlemler tamamlandıktan sonra PÜK ve filtreler alüminyum folyoya sarılmış, derin dondurucuda örnekleme işlemi başlayana kadar bekletilmiştir.

Ekstraksiyon işlemine başlamadan çalışma veriminin belirlenmesi amacıyla örneklere 2,3,7,8-TCDD ($^{13}C_{12}$, 99%), 1,2,3,7,8-PeCDD ($^{13}C_{12}$, 99%), 1,2,3,4,7,8-HxCDD ($^{13}C_{12}$, 99%), 1,2,3,6,7,8-HxCDD ($^{13}C_{12}$, 99%), 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD ($^{13}C_{12}$, 99%), OCDD ($^{13}C_{12}$, 99%), 2,3,7,8-TCDF ($^{13}C_{12}$, 99%), 2,3,4,7,8-PeCDF ($^{13}C_{12}$, 99%), 1,2,3,4,7,8-HxCDF ($^{13}C_{12}$, 99%), 1,2,3,6,7,8-HxCDF ($^{13}C_{12}$, 99%), 2,3,4,6,7,8-HxCDF ($^{13}C_{12}$, 99%), 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF ($^{13}C_{12}$, 99%) ve OCDF ($^{13}C_{12}$, 99%) bileşiklerini içeren 100 µL'lik verim standardı eklenmiştir. Aşağıda

verilen analizler ve GC-HRMS okumaları akredite bir laboratuvar olan Çevre Referans Laboratuvarında (ÇRL) gerçekleştirilmiştir. Bu laboratuvar, Çevre, Şehircilik ve İklim Değişikliği Bakanlığı'na ait olup Ankara'dadır.

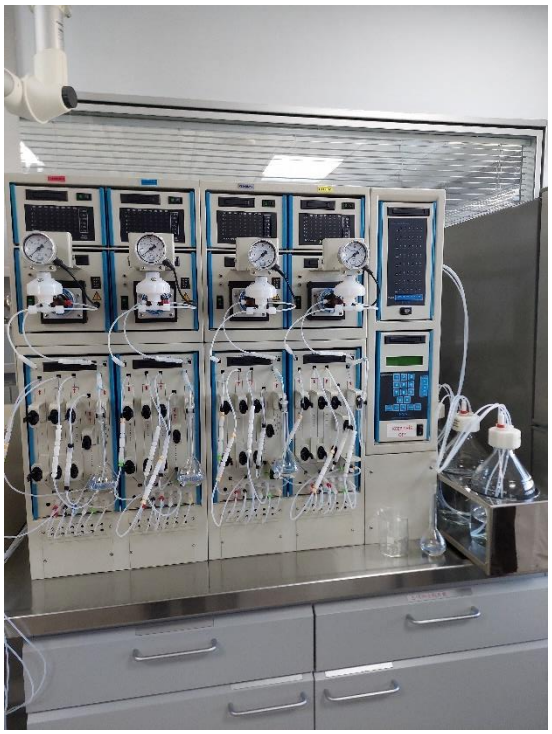
Örneklerin ekstraksiyonu Basınçlı Sıvı Ekstraktör (PLE) sistemi (Fluid Management Systems, Inc) kullanılarak gerçekleştirilmiş, solvent olarak %50 DCM, %50 HEX karışımı kullanılmıştır. PLE, çalışma mekanizması bakımından Sokslet ekstraksiyonu yöntemine benzemekle birlikte daha az solvent kullanılarak (80 mL) daha yüksek ekstraksiyon verimleri göstermektedir. Basınçlı Sıvı Ekstraktör (PLE) sisteminin görseli Şekil 3.4'te gösterilmiştir.



Şekil 3.4. Basınçlı sıvı ekstraktörü

Ekstraksiyon işlemi tamamlandıktan sonra örnek hacimleri azot gazı kullanılarak 0,5 mL'ye kadar buharlaştırılmış, 5 mL'lik HEX 3 tekrarlı olacak şekilde kullanılarak yıkama işlemi gerçekleştirildikten sonra örnek hacmi tekrar 0,5 mL'ye düşürülmüştür. Bir sonraki analiz adımı olan temizleme işlemi, PLE Cleanup cihazı kullanılarak yapılmıştır. PLE Cleanup cihazının görseli Şekil 3.5'te verilmiştir. Bu işlemden önce örnekler, 1 mL'lik HEX kullanılarak 3 tekrar ile ultrasonik yıkamaya tabi tutulmuş, son hacim 12 mL olacak şekilde işlem yapılmıştır. PLE Cleanup cihazı kullanılarak yapılan temizleme işlemi 5 farklı solvent karışım hattı (%100 HEX, %2 DCM ve %98 HEX, %50 DCM ve %50 HEX, %50 EtAc ve %50 Benzen, %100 Toluen)

kullanılarak gerçekleştirilmiştir. İşlem sırasında örnekler sırasıyla Silika jel AP-145 (Fluid Managemet Systems, Inc.), alümina LP-121 (Fluid Managemet Systems, Inc.) ve karbon CP-120 (Fluid Managemet Systems, Inc.) kitlerinden geçirilmiştir. Karbon ile tutulumu gerçekleştirilen PCDD/F'ler solventler vasıtasıyla başka bir şişeye aktarılmıştır. Daha sonra 5 mL'lik HEX ile yıkama işlemi (3 tekrarlı) gerçekleştirilmiş, azot gazı ile kuruluğa kadar uçurma yapılmıştır. Böylelikle örnekler GC-HRMS cihazında okutulmaya hazır hale getirilmiştir.



Şekil 3.5. PLE Cleanup Cihazı

3.3. GC-HRMS Analizi

Analize başlamadan önce örneklere 30 µL'lik hacim düzeltme standardı eklenmiştir. Bu standardın içeriğini $^{13}C_{12}$-1,2,3,4-TCDD ve $^{13}C_{12}$-1,2,3,7,8,9-HxCDD bileşikleri oluşturmaktadır. PCDD/F okumaları, yüksek çözünürlüklü kütle spektrometresi ile birleştirilmiş gaz kromatografisi kullanılarak gerçekleştirilmiştir (GC-HRMS). Bu amaç doğrultusunda, programlanabilir sıcaklık buharlaştırma (PTV) girişi ile donatılmış bir Agilent 7890B gaz kromatografı ve maksimum 80000 çözünürlüğe sahip bir Micromass Autospec Ultima-NT kütle spektrometresi (Waters, İngiltere) kullanılmıştır. Doğrusallığı elde edebilmek amacıyla 0,5, 2, 10, 40, 200 pg/mL şeklinde beş farklı konsantrasyon düzeyine dayalı bir kalibrasyon eğrisi oluşturulmuştur. Her bileşen için, kalibrasyon eğrisinin R^2 değeri 0,99'dan büyük olarak tespit

edilmiştir. Her numune okuması için, orta seviyeli kalibrasyon standardı örneklerle birlikte okutulmuş, böylece cihazın performansının kontrolü sağlanmıştır. Her bir numuneden GC-HRMS'e 1 µL'lik enjekte yapılmıştır. Hedef bileşiklerin ayrıştırılması, sıcaklık programlamalı bir Agilent DB5-MS kapiler kolon (60 m x 0,25 mm x 0,25 µm) kullanılarak yapılmıştır.

Helyum gazı, (%99,999 saflıkta, 25 PSI sabit basınçta) taşıyıcı gaz olarak kullanılmıştır. Temizleme işlemi (Purge), enjektörün splitless modunda 2 dakika boyunca 280 °C'de çalıştırılması ile gerçekleştirilmiştir. Fırın ilk olarak 110 °C sıcaklıkla başlatılmış, daha sonra sıcaklık 220 °C'ye yükseltilmiş (15 °C/dakika hızla) ve 10,67 dakikaya kadar sabit tutulmuştur. Daha sonra sıcaklık 240 °C'ye yükseltilmiş (1,5 °C/dk hızında) ve 2 dakika sabit tutulmuştur. Son olarak sıcaklık 4 °C/dk hızında 310 °C'ye yükseltilmiştir. Çıkış süreleri, hedef ve niteleyici iyonlara göre hedef PCDD/F'lerin tanımlanması gerçekleştirilmiştir. PCDD/F bileşiklerinin ölçüm değerlerinin elde edilmesinde verim standart kalibrasyonu kullanılmıştır.

3.4. Kalite Kontrolü / Kalite Güvencesi

Numune alma sürecinde meydana gelebilecek kirlenmelerin mevcudiyetini belirleyebilmek amacıyla şahit numuneler alınmıştır. Şahit PÜK ve filtreler alüminyum folyoya sarılmış ve kapalı bir şişeye konulmuş, bu halde örnekleme noktasına getirilmiş ve cihaza takılmıştır. 5 dakika kadar bekletildikten sonra tekrar alüminyum folyoya sarılmış ve kapalı bir şişe içine konulup laboratuvara getirilmiştir. 5 PÜK şahidi ve 5 filtre şahidi alınmıştır. Bu örneklere de gerçek örneklere uygulanan analiz prosesleri uygulanmıştır.

En düşük standart kalibrasyon eğrisinde sinyal/gürültü oranının 3 olduğu bir tepe noktası alanı kullanılmış ve böylelikle Cihaz belirleme limiti (IDL: Instrument Detection Limit) belirlenmiştir. 1 µL enjeksiyon için elde edilen PCDD/F bileşenlerinin ortalama IDL değeri yaklaşık 0,35 pg olarak bulunmuştur. Çalışma kapsamında sadece IDL seviyesinin üstünde yer alan değerler rapor edilmiştir. Tespit limiti (LOD: Limit of Detection), her bir PCDD/F bileşeni için belirlenmiştir. LOD değerleri, ortalama şahit kütlesi artı üç standart sapma ilavesi yapılarak hesaplanmıştır. Numunelerde LOD'u aşan PCDD/F miktarları dikkate alınmıştır. Numunelerdeki miktarlardan ortalama şahit miktarları çıkarılarak şahit düzeltmesi yapılmıştır. LOD değerleri PÜK örnekleri için 0,2 ile 5,42 arasında, filtre örnekleri için ise 0,19 ile 1,19 arasında değişim göstermiştir. PCDD/F türleri için elde edilen LOD değerleri Çizelge 3.4'te verilmiştir. ^{13}C etiketli PCDD/F'ler için bulunan geri kazanım oranları %50 ile %130 arasında değişerek standart yöntemin kriterlerini karşılamıştır.

Çizelge 3.4. Partikül ve gaz fazları için LOD değerleri

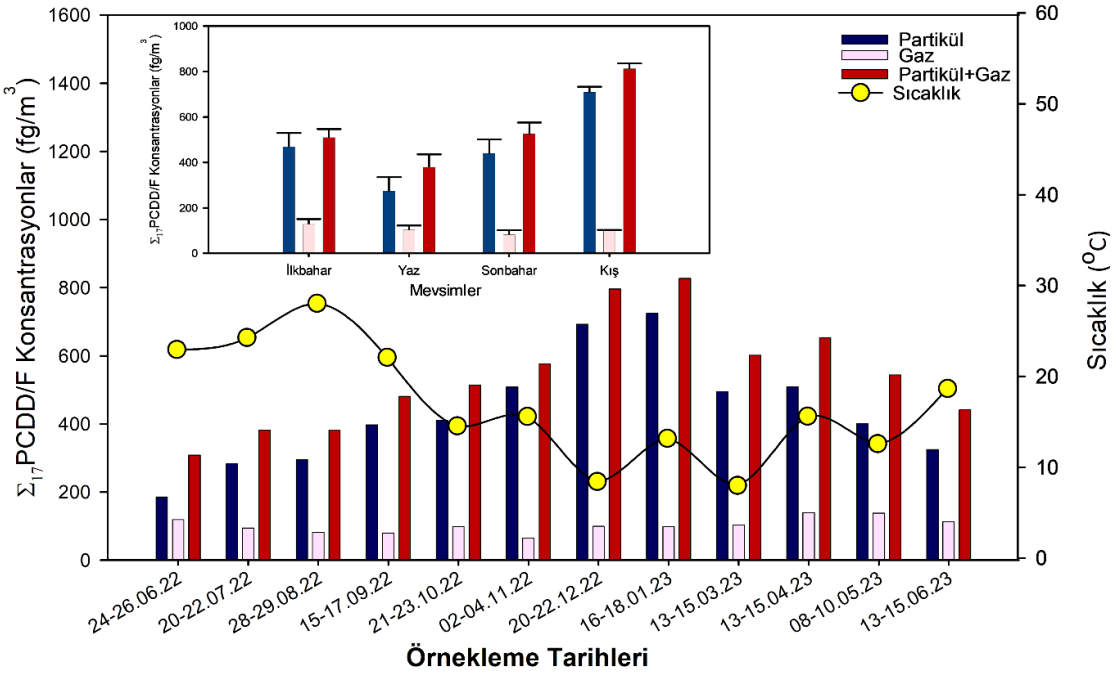
PCDD/F	Partikül	Gaz
2,3,7,8-TCDF	0,437	5,423
1,2,3,7,8-PeCDF	0,623	0,649
2,3,4,7,8-PeCDF	0,756	2,223
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0,707	2,810
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0,676	1,586
1,2,3,7,8,9-HxCDF	1,187	2,014
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0,719	0,750
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0,777	1,515
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0,574	0,339
OCDF	0,403	0,212
2,3,7,8-TCDD	0,192	0,749
1,2,3,7,8-PeCDD	0,494	0,997
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,454	0,839
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0,917	1,935
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,615	2,413
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0,479	0,461
OCDD	0,433	0,196

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1. PCDD/F'lerin Atmosferik Konsantrasyonları

Türkiye'de sınırlı sayıda dış ortam havasında PCDD/F ölçümleri rapor edilmiştir. Bu ölçümler İstanbul ve Kocaeli illerinden alınmıştır (Bakoglu ve diğ., 2005; Ercan ve Dinçer, 2016; Gunes ve Saral, 2014; Güzel ve diğ., 2020). Dolayısıyla bu araştırma kapsamında sunulacak veriler Türkiye için önemli bir boşluğu kapatacak ve literatüre önemli ve güncel bir veri girdisi sağlamış olacaktır.

Bu çalışmada, BTL bölgesi için dört mevsim boyunca alınan örneklerde en düşük ve en yüksek aylık toplam PCCD/F ($\sum_{17}$PCDD/F) konsantrasyon değerleri sırasıyla 312,23 (Haziran) ve 829,80 fg/m^3 (Ocak) olarak ölçülmüş, ortalama aylık değer ise 522,47±155,61 fg/m^3 olarak belirlenmiştir (Şekil 4.1). PCDD/F seviyelerinin mevsimsel olarak değişimi ise bu çalışmada açık bir şekilde gözlenmiş olup Mevsimsel Değişim bölümünde detaylandırılmıştır.



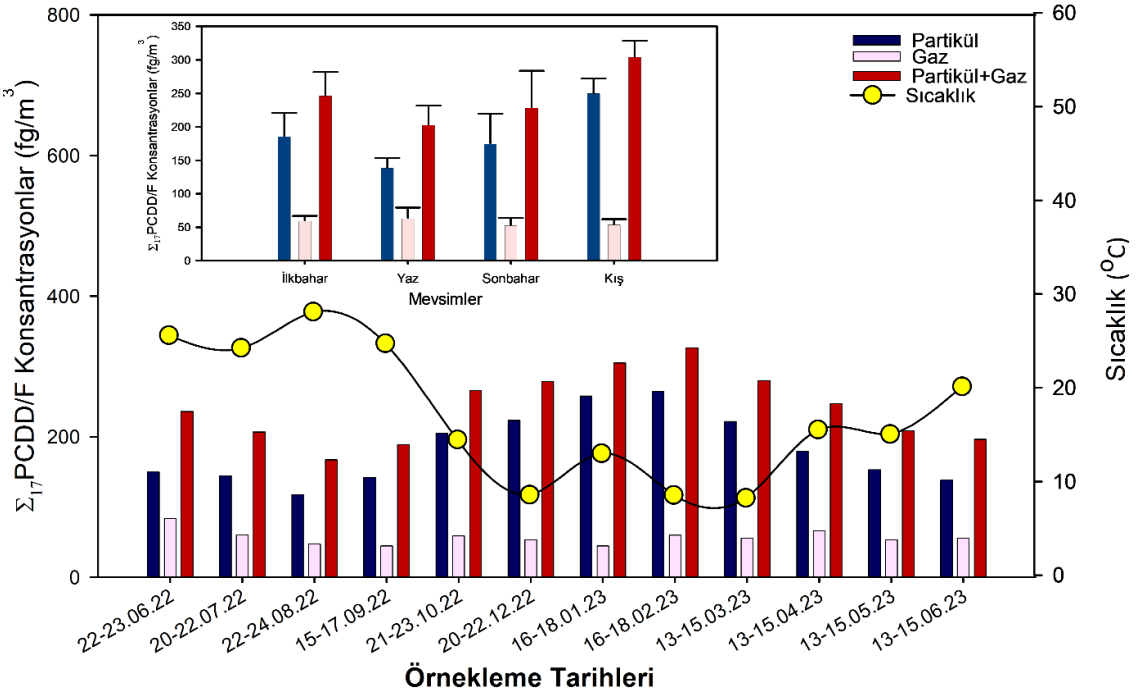
Şekil 4.1. BTL bölgesi için PCDD/F'lerin aylık gaz ve partikül faz konsantrasyonları

WHO-TEF (Dünya Sağlık Örgütü, Toksisite Eşdeğerlik Faktörü) (Van den Berg ve diğ., 2006) kullanılarak belirlenen en düşük ve en yüksek aylık konsantrasyonların Ağustos ve Haziran aylarında sırasıyla 30,04 ve 59,50 fg WHO TEQ/m^3 (ortalama: 43,3±8,09 fg WHO TEQ/m^3) olarak hesaplandığı görülmektedir. Ayrıca, dünya çapında yürütülen diğer çalışmalar ile daha tutarlı bir karşılaştırma yapabilmek adına konsantrasyonlar fg I-TEQ/m^3 cinsinden de hesaplanmıştır. Buna göre konsantrasyonlar, 28,36 fg I-TEQ/m^3 (Ağustos) ile 52,91 fg I-TEQ/m^3 (Haziran) arasında (ortalama: 39,18±7,31 fg I-TEQ/m^3) değişim göstermiştir.

Meteorolojik faktörler $\sum_{17}$PCDD/F konsantrasyonları üzerinde önemli bir etkiye sahip olabilmektedir. Bunu incelemek için, bu faktörler ve konsantrasyonlar arasındaki korelasyonlar analiz edilmiştir. Buna göre, BTL bölgesi için en yüksek negatif korelasyonlar ($r = -0.81$, $p < 0.01$) $\sum_{17}$PCDD/F konsantrasyonları ve sıcaklık arasında gözlenmiştir. Bu durum, düşük sıcaklıkların olduğu aylarda yüksek $\sum_{17}$PCDD/F konsantrasyonları ve yüksek sıcaklıkların olduğu aylarda düşük $\sum_{17}$PCDD/F konsantrasyonları ile karakterize edilmiştir. Bu durumun nedenleri daha sonraki bölümlerde ayrıntılı olarak tartışılmıştır. En yüksek pozitif korelasyon bağıl nem ile $\sum_{17}$PCDD/F konsantrasyonları arasında gözlenmiştir ($r = 0.7$, $p < 0.05$). Bu durum, yüksek konsantrasyonların ölçüldüğü soğuk aylardaki yüksek bağıl nem değerlerine bağlanmıştır. Rüzgar hızının, kirleticilerin dağılımında önemli bir rol oynaması nedeniyle ölçülen $\sum_{17}$PCDD/F konsantrasyonları üzerinde önemli bir etkiye sahip olması beklenmektedir ancak düşük bir korelasyon görülmüştür ($r = 0.21$, $p > 0.1$). Ölçülen $\sum_{17}$PCDD/F konsantrasyonları ile TSP konsantrasyonları arasında güçlü bir korelasyon ($r = 0.45$, $p > 0.1$) bulunmamıştır. Bu durum farklı kaynaklardan gelen hava kütlelerinden kaynaklanmış olabilir. Ayrıca BTL bölgesinin etrafında çok sayıda bitkiyi bünyesinde bulunduran park alanları mevcuttur. Bu alanlardan yayılan polenlerin zaman zaman ölçülen TSP miktarını etkilediği düşünülmektedir.

BUÜ bölgesi için ölçülen $\sum_{17}$PCDD/F konsantrasyonlarının 168,77 fg/m^3 ile 327,58 fg/m^3 arasında değiştiği görülmüştür. Ortalama konsantrasyonun 243,67±49,72 fg/m^3 olduğu belirlenmiştir. Konsantrasyon değerleri TEQ cinsinden hesaplandığında ise ortalamanın 23,13±3,27 fg WHO TEQ/m^3 olduğu ve en düşük konsantrasyon değerinin,

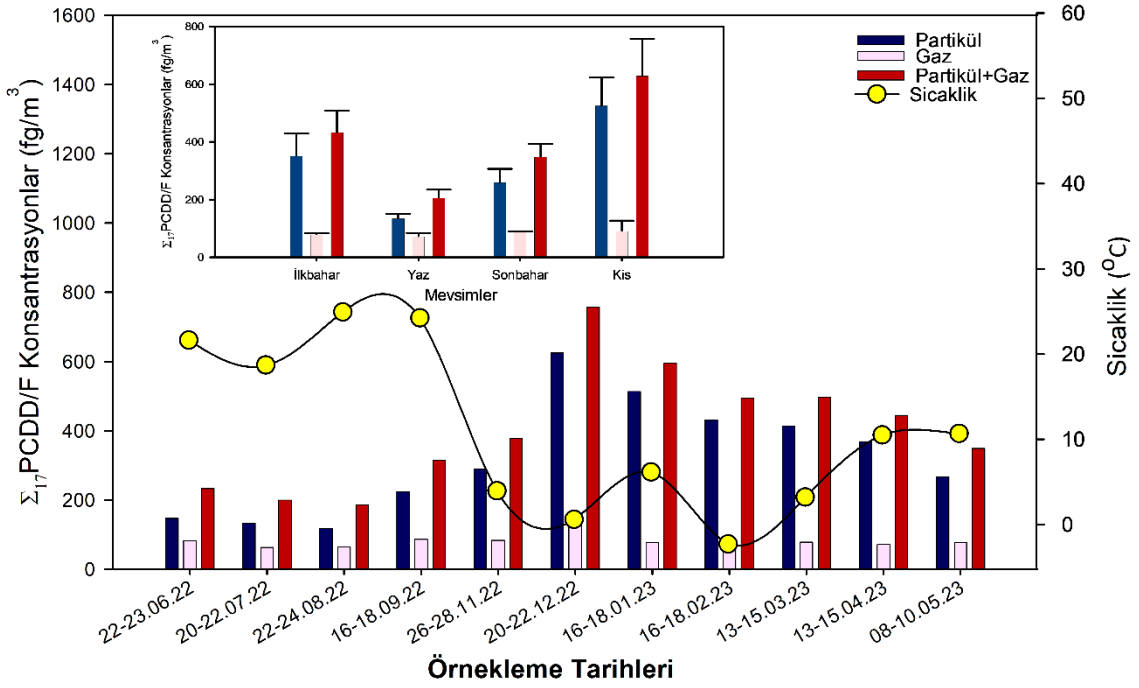
en yüksek sıcaklık değerinin ölçüldüğü Ağustos ayında (18,54 fg WHO TEQ/m^3), en yüksek konsantrasyon değerinin ise en düşük sıcaklık değerinin ölçüldüğü Mart ayında (27,21 fg WHO TEQ/m^3) görüldüğü belirlenmiştir. Dünya çapında yürütülen diğer çalışmalar ile karşılaştırma yapabilmek adına, konsantrasyonlar I-TEQ cinsinden de hesaplanmıştır. Buna göre ortalama konsantrasyon değeri 22,62±3,21 fg I-TEQ/m^3 olarak bulunmuştur. $\sum_{17}$PCDD/F konsantrasyonları ile meteorolojik veriler arasında en güçlü korelasyon sıcaklık ile ($r = -0,84$; $p < 0,001$) görülmüştür. Diğer meteorolojik veriler (bağıl nem, rüzgar hızı) ile istatistiksel açıdan anlamlı korelasyon değerleri elde edilememiştir. BUÜ bölgesi için ölçülen aylık konsatrasyonlar Şekil 4.2'de gösterilmiştir.



Şekil 4.2. BUÜ bölgesi için PCDD/F'lerin aylık gaz ve partikül faz konsantrasyonları

DAAT bölgesi için en düşük ve en yüksek $\sum_{17}$PCDD/F konsantrasyon değerleri Ağustos ile Aralık aylarında sırasıyla 184,14 ve 759,0 fg/m^3 olarak ölçülmüştür (Şekil 4.3). Ortalama konsantrasyon değerinin 410,07±179,83 fg/m^3 olduğu belirlenmiştir. Konsantrasyon değerleri WHO-TEQ cinsinden değerlendirildiğinde ise aylık ortalama konsantrasyonun 30,83±4,85 fg WHO TEQ/m^3 olduğu belirlenmiştir. Konsantrasyonlar 22,56 ile 37,29 fg WHO TEQ/m^3 arasında değişim göstermiştir. I-TEQ cinsinden ise ortalama konsantrasyonun 31,6 fg I-TEQ/m^3 olduğu saptanmıştır. Bu değerin BTL

bölgesinde ölçülen konsantrasyon değerinden düşük, BUÜ bölgesinde ölçülen konsantrasyon değerinden ise yüksek olduğu görülmektedir. Bu beklenen bir durumdur. Örnekleme bölgesi BUÜ bölgesi gibi yarı-kentsel özellikte bir bölge olmasına rağmen BUÜ bölgesine kıyasla daha fazla PCDD/F emisyon salınım potansiyeline sahip kaynaklar içermektedir. DAAT örnekleme bölgesi Bursa şehrinin en büyük atıksu arıtma tesisi içerisinde yer almaktadır. Bu arıtma tesisine gün içinde çok sayıda araç giriş yapmaktadır. Ayrıca arıtma tesisi içerisinde çamur yakma tesis de bulunmaktadır. Bu açıdan bölgenin kaynak çeşitliliğinin BUÜ bölgesine oranla fazla olduğu söylenebilir. Ancak yine de bölge, BTL bölgesinde olduğu kadar yoğun bir şekilde direkt olarak araç emisyonlarına maruz kalmamaktadır. Aylık konsantrasyon değerlerinin meteorolojik veriler ile ilişkisi incelendiğinde sıcaklığın en yüksek korelasyon değerinin ($r = - 0,81$; $p < 0.01$) görüldüğü parametre olduğu belirlenmiştir. Soğuk aylarda artan $\sum_{17}$PCDD/F konsantrasyon değerleri sıcaklık ile negatif yönlü bir korelasyonun görülmesine yol açmıştır. Konsantrasyonlar ile bağıl nem arasında orta dereceli bir korelasyon ($r = 0,5$; $p > 0,1$) görülmüş olup, rüzgar hızı ve TSP arasında nispeten düşük dereceli ($r = 0,32$; $p > 0,1$) bir korelasyon görülmüştür. Daha önceden belirtildiği üzere TSP ile PCDD/F konsantrasyonu önemli derecede birbirini etkileyebilmektedir. Ancak bu çalışmada böyle bir etki söz konusu değildir. Bunun çeşitli sebepleri olabilir. Başlıca sebebin arıtma tesisi içerisinde düzenli olarak dolaşan kamyonlar olduğu düşünülmektedir. Bu kamyonlar yüksek miktarda tozun yol üzerinden havalanmasına sebep olmaktadır. Örnekleme günleri içerisinde çok sayıda kamyonun örnekleme alanı yakınlarında hareket halinde olduğu görülmüştür. Bu durumun yüksek yüksek TSP değerlerinin ölçülmesine yol açması oldukça olası bir durumdur.



Şekil 4.3. DAAT bölgesi için PCDD/F'lerin aylık gaz ve partikül faz konsantrasyonları

4.1.1. Mevsimsel Değişim

Bu çalışmada mevsimsel etkinin $\sum_{17}$PCDD/F konsantrasyonları üzerindeki etkisi açıkça gözlemlenmiştir. BTL bölgesi için en düşük ortalama aylık $\sum_{17}$PCDD/F konsantrasyonun yaz mevsiminde ölçüldüğü (381,65±54,25 fg/m^3) görülmüştür. İlkbahar ve sonbahar mevsimlerinde ise ortalama aylık konsantrasyon değerleri sırasıyla 511,38±35,92 ve 526,88±48,64 fg/m^3 olmakla birlikte en yüksek konsantrasyon değerinin kış mevsiminde ölçüldüğü (814,12±22,18 fg /m^3) saptanmıştır. İlkbahar mevsiminde ölçülen sıcaklık değerinin oldukça düşük olması, bu mevsimde ölçülen konsantrasyon değerlerinin evsel ısınmanın etkisi ile yüksek olmasına yol açmış olabilir. Bu çalışmaya benzer şekilde, çeşitli araştırmacılar kış aylarında diğer aylara kıyasla yüksek konsantrasyon değerleri bildirilmiştir (Barbas ve diğ., 2018; Mila ve diğ., 2022). Soğuk aylarda yüksek konsantrasyonlar görülmesinin çeşitli sebepleri olabilir. BTL örnekleme bölgesi, Bursa'nın en kalabalık ilçesi olan Osmangazi'de ve şehir merkezinde bulunmaktadır. Soğuk aylarda evsel ısınma kaynaklı yüksek kirletici salınımı gerçekleşmektedir. Ayrıca,

örnekleme bölgesinin hemen yanından trafik akışının oldukça yoğun olduğu bir yol geçmektedir. Bölge sürekli araç emisyonlarının etkisi altındadır. Yaz ayları, okulların kapalı olmasından ve bazı Bursa sakinlerinin yaz tatili dolayısı ile şehri terk etmesinden dolayı bölgeden geçen araç sayısında düşüşe neden olmaktadır. Zhang ve diğ. (2019) fotoliz prosesinin ortamdaki PCDD/F'lere müdahale edeceğini ve yaz aylarında güneş ışığının kuvvetli olmasından OH gruplarının konsantrasyonun yüksek olacağını, bunun da havadaki dioksinin bu gruplarla reaksiyona girmesini ve konsantrasyonun düşmesine neden olacağını bildirmiştir. Ayrıca kış aylarındaki karışım yüksekliklerinin azalması sebebiyle kirleticilerin seyrelmelerinin sınırlı kalacağı ve konsantrasyonlarda artış olacağı rapor edilmiştir (Şanlı ve diğ., 2023). Correa ve diğ. (2004) PCDD/F'lerin zamana bağlı değişikliklerinin, yerel emisyon kaynakları, meteorolojik koşullar (sıcaklık, bağlı nem, rüzgar hızı, yağış oranı) hava paketinin hareketi, mevsimsel etkiler, hava koşulları faktörlerindeki (örneğin, oksitleyici türlerle kimyasal reaktivite, fotoliz, ıslak/kuru biriktirme, bitki örtüsüyle süpürme) farklılıklar nedeniyle olabileceğini belirtmiştir. Daha önce belirtildiği gibi, bölge yoğun bir biçimde araç emisyonlarına maruz kalmaktadır. Taşıt motorlarında PCDD/F oluşumunun hem eksik yanmayı hem de klor varlığını gerektirdiği bilinmektedir (Brož ve diğ., 2000; Olie ve diğ., 1998). Araçların egzozundaki yüksek karbon monoksit (CO) ve hidrokarbon (HC) konsantrasyonları, eksik yanmanın göstergesidir, dolayısıyla taşıt motorlarında PCDD/F oluşumuyla pozitif yönde ilişkilidir. Giderek artan kanıtlar, giriş havasının sıcaklığının araçlardan kaynaklanan normal hava kirletici emisyonları üzerinde etkili olduğunu göstermektedir. Araç egzozundan kaynaklanan HC ve CO emisyonlarının atmosfer sıcaklığının azalmasıyla birlikte giderek arttığı bildirilmiştir (Deng ve diğ., 2011). Kışın daha yüksek CO ve HC konsantrasyonları, kış aylarında araç-kilometre başına CO emisyonlarını artıran daha düşük sıcaklıklara bağlanabilir. Yukarıdaki tüm kanıtlar, araç motorlarında gerçekleşen eksik yanmanın kışın daha ciddi olduğunu ve bunun da araçlardan yayılan PCDD/F konsantrasyonlarını artırabileceğini göstermektedir. Taşıt motorunda ve egzoz sistemlerinde PCDDF oluşumunun detaylı mekanizmaları bilinmemekle birlikte, egzoz gazının 200-800 ^{o}C sıcaklık aralığında kalış süresinin, mevcut klor miktarının ve katalizör görevi gören uçucu kül ve metallerin (özellikle Cu) varlığı, araç motorunda ve egzoz sistemlerinde PCDD/F oluşumunu da etkilemektedir (Brož ve diğ., 2000; Deng ve diğ., 2011). Aerosol numunelerindeki, özellikle de küçük boyutlu partiküllerdeki daha yüksek

klor konsantrasyonları, PCDD/F'lerin oluşumunu arttırabilir (Deng ve diğ., 2011). Bu, kışın PCDD/F'lerin araç emisyonlarının artmasına neden olan çok önemli bir faktör olabilir.

BUÜ bölgesi için de en düşük konsantrasyon değerleri yaz aylarında (mevsimsel ortalama: 203,17±28,4 fg/m^3), en yüksek konsantrasyon değerleri ise kış aylarında (mevsimsel ortalama: 304,61±23,86 fg/m^3) ölçülmüştür. Bu bölgede soğuk aylarda yüksek konsantrasyon seviyelerinin görülmesinin çeşitli sebepleri olabilir. Örnekleme bölgesi, kampüs alanı içerisindedir. Yaz aylarında diğer aylara göre kampüs içerisinde daha az öğrenci ve personel bulunmaktadır. Bu da daha az araç emisyonu salınımına sebep olmaktadır. Örnekleme bölgesinin çevresinde yerleşim birimleri bulunmakla birlikte, kampüs içerisinde birçok fakülte, enstitü ve yüksekokul bulunmaktadır. Bu, soğuk aylarda evsel ısınma kaynaklı kirletici salınımını arttırmaktadır. Ayrıca, kış aylarında, düşük karışım tabakası yüksekliğinin ortam hava kirliliği seviyelerini daha da arttırdığı bildirilmiştir (Tang ve diğ., 2016). Yüksek yağış oranı gibi meteorolojik faktörler, fotobozunma ve oksidasyon oranları, hava kütlesi hareketleri ve baskın rüzgarlardaki değişim de hava kirletici dağılımında mevsimsel olarak değişikliklerin gözlemlenmesine yol açmaktadır (Chi ve diğ., 2014; Lei ve diğ., 2020; van Drooge ve diğ., 2021).

DAAT bölgesinde ortalama mevsimsel $\sum_{17}$PCDD/F konsantrasyon değerlerine göre mevsimler kış (629,38±128,21), ilkbahar (433,54 ±74,99), sonbahar (348,93±44,97) ve yaz (208,06±26,62) şeklinde sıralanmıştır. Diğer bölgelerde olduğu gibi en yüksek ortalama mevsimsel konsantrasyon değerlerinin kış mevsiminde ölçüldüğü görülmüştür. Kış mevsiminde artan PCDD/F konsantrasyonlarının başlıca nedenlerinin daha önceki bölgeler içinde geçerli olan, sıcak dönemlere kıyasla araç motorlarında eksik yanma vakalarının artması, yakıtların konut ve endüstriyel ısınma amacıyla yakılması, düşük sıcaklıklarda OH radikalleri ile fotokimyasal bozunmanın azalması ve kış aylarında tam karışım ve dağılımın az olması olduğu düşünülmektedir.

Partikül fraksiyon (ϕ) değerleri incelendiğinde ise, üç nölge için de $\sum$PCDD/F'lerin, kış mevsiminde sıcak aylara göre daha çok partikül fazında dağılım gösterdiği görülmüştür.

Daha önce çeşitli araştırmacılar tarafından da benzer sonuçlar bildirilmiştir (Die ve diğ., 2015; Tang ve diğ. 2017).

4.1.2. Diğer Çalışmalar ile Karşılaştırma

Türkiye'de yapılan diğer çalışmalar incelendiğinde ise Bakoglu ve diğ. (2005) tarafından Kocaeli'de kentsel bir alanda yapılan çalışmada konsantrasyonların 23,3 ile 563 fg I-TEQ /m^3 arasında değiştiği, Güneş ve diğ. (2014) tarafından Yıldız, İstanbul'da trafik bölgesinde yapılan çalışmada ise konsantrasyonların 0,0 ie 383 fg I-TEQ/m^3 arasında değiştiği (ortalama 87 fg I-TEQ/m^3) belirtilerek bu çalışmadaki üç bölgeden de yüksek konsantrasyon değerlerinin rapor edildiği görülmüştür. İstanbul, Türkiye'nin nüfus olarak en kalabalık şehridir ve buna bağlı olarak Bursa'ya kıyasla daha yoğun bir trafiğe sahiptir. Örnek alınan noktalar bu durumu destekler nitelikte olup yüksek konsantrasyon değerlerinin bildirilmesi beklenen bir durumdur. Ercan ve Dinçer (2016), İstanbul'da bir çimento fabrikası çevresinde üç farklı örnekleme noktasında yaptıkları çalışmada konsantrasyonların 0,5±0,2 ile 27,9±8,4 fg I-TEQ/m^3 arasında değiştiğini ifade etmiş, BTL ve DAAT bölgelerinden düşük bir değer aralığı bildirmişlerdir. Güzel ve diğ. (2020) Kocaeli'de bir atık yakma tesis (AYT) çevresinde, PCDD/F ve dioksin benzeri PCB (dl-PCB) ölçümü yapmış, sonuçların 8,4 ile 59 fg WHO TEQ/m^3 arasında değiştiğini bildirmiştir. Bu sonuçlara göre AYT kaynaklı bir PCDD/F kirliliğinin söz konusu olmadığı belirtilmekle birlikte, bildirilen konsantrasyon aralığının bu çalışmada ölçülen değerlere benzer olduğu görülmektedir.

BTL bölgesine benzer olarak trafik etkisinde olan alanlarda yapılan çalışmalar incelendiğinde ise Parera ve diğ. (2018) tarafından Katalonya'da 2005-2015 arası yapılan çalışmada 3-126 fg I-TEQ/m^3, Ho ve diğ. (2016) tarafından Taipei, Tayvan'da 2003 ile 2009 yılları arasında yürütülen çalışmada 23-104 fg WHO TEQ/m^3, Li ve diğ. (2014) tarafından Guangzhou, Çin'de iki farklı bölgede yürütülen çalışmada ilk bölgede 66 – 301 (166 fg I-TEQ/m^3), ikinci bölgede ise 167 – 656 (370 fg I-TEQ /m^3) değer aralıkları ile bu çalışmadan yüksek değerlerin bildirildiği görülmektedir. Ancak BTL ve DAAT için elde edilen sonuçlara kıyasla düşük değer bildiren çalışmalar da mevcuttur. Van Drooge ve diğ. (2021) tarafından Barselona, İspanya'da trafik bölgesinde konsantrasyon

değerlerinin 3,7 ile 19 fg WHO TEQ/m^3 arasında değiştiği (ortalama: 8,2 fg WHO TEQ/m^3) rapor edilerek bu çalışmada ölçülen sonuçlardan düşük bir değer bildirilmiştir. Bu farklılıklar, bölgeden geçen araç sayısı, motor cinsi, kullanılan yakıt tipi gibi parametrelerden kaynaklanmış olabilir. Ayrıca, meteorolojik şartlar da konsantrasyon seviyelerinde etkili olmuş olabilir. Araç emisyonlarının PCDD/F konsantrasyonlarına etkisini belirleyebilmek amacıyla tünel havasında çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Buna göre, Rahman ve diğ. (2014) Seul, Güney Kore'de ∑PCDD/F konsantrasyonların 14,4 ile 161 fg I-TEQ/m^3 aralığında, Deng ve diğ. (2011) ise Guangzhou, Çin'de yaz-ilkbahar mevsimleri için 207-390 fg I-TEQ/m^3 aralığında değişen değerleri rapor ederek bu çalışmadan yüksek sonuçlar bildirmişlerdir. Bu iki çalışma tünel ortamında yapıldığı için, havanın seyrelme oranının düşük olması beklenilmektedir. Bu açıdan bildirilen değerlerin bu çalışmada ölçülen değerlerden yüksek olması beklenen bir durumdur.

Kentsel alanda yapılan çalışmalarda ise Menichini ve diğ. (2007) Roma, İtalya'da 65,4 fg I-TEQ/m^3 değerini, Correa ve diğ. (2004) Houston, ABD'de 40 ile 55 fg I-TEQ/m^3 arasında değişen ∑PCDD/F konsantrasyon aralığını, Chi ve diğ. (2008) Taipei, Tayvan'da kentsel bir alanda 52,5 fg I-TEQ/m^3 değerini rapor ederek bu çalışmaya yakın sonuçlar bildirmişlerdir. Zhang ve diğ. (2015) Pekin, Çin'de ve Bogdal ve diğ. (2014) Zürih, İsviçre'de kentsel bir bölgede yapılan çalışmada bu çalışmadan yüksek konsantrasyon değerleri raporlamışlardır. Rahman ve diğ. (2014) Seul, Güney Kore'de, de Assunção ve diğ. (2005) Sao Paulo, Brezilya'da ve Coutinho ve diğ. (2015) Porto, Portekiz'de kentsel alanlarda yürüttükleri çalışmalarda bu çalışmaya kıyasla oldukça yüksek konsantrasyon değerleri bildirmişlerdir. Ancak kentsel alanlarda, bu çalışmadan düşük değer bildiren araştırmacılar da mevcuttur. López ve diğ. (2021) Valensiya, İspanya'da 9,26 ile 13,71 fg WHO TEQ/m^3, Mosca ve diğ. (2012) Trieste, İtalya'da şehir merkezinde yürüttükleri çalışmada 5,04 ile 33,12 fg WHO TEQ/m^3 arasında değişen değerler ile bu çalışmaya kıyasla kısmen düşük bir sonuçlar bildirmişlerdir.

Endüstriyel alanlarda yapılan çalışmalar incelendiğinde, Die ve diğ. (2015) ve Hu ve diğ. (2019) tarafından Çin'de yürütülen araştırmalarda bu çalışmadan oldukça yüksek sonuçların bildirildiği görülmektedir. Bu çalışmada örnekleme yapılan bölge sanayi bölgelerine yakın olmasına rağmen, bahsedilen çalışmalar kadar yoğun bir endüstriyel

etki söz konusu değildir. Brescia, İtalya'da yine bu çalışmadan yüksek konsantrasyon değerleri (1-190 fg I-TEQ/m^3) rapor edilmiştir (Colombo ve diğ., 2013). Santa-Marina ve diğ. (2023) Gipuzkoa, İspanya'da bu çalışmadan düşük bir konsantrasyon aralığı (1,33–43,12 fg WHO TEQ/m^3) bildirmişledir. Atık yakma tesisi (AYT) çevresinde yapılan çalışmaların (Ben ve diğ., 2017; Zhang ve diğ., 2019) ise bu çalışmaya kıyasla yüksek değerler işaret ettiği görülmektedir. AYT'lerin önemli PCDD/F kaynakları oldukları bilinmektedir. Bu durumda AYT çevresinde yapılan ölçümlerin, bu çalışmaya kıyasla oldukça yüksek değerler bildirmeleri beklenen bir durumdur. DAAT örnekleme bölgesinin bulunduğu tesis içerisinde bir çamur yakma tesisi bulunmaktadır. Ancak tesisin, örnekleme bölgesinde ölçülen konsantrasyon değerlerini bahsedilen diğer çalışmalardaki AYT'ler kadar etkilemediği açıktır. Bu durumda, DAAT'ndeki çamur yakma tesisinde düzenli bir şekilde PCDD/F emisyon kontrol önlemlerinin uygulandığı anlaşılmaktadır.

BUÜ bölgesi için ölçülen $\sum_{17}$PCDD/F konsantrasyon değerlerinin, dünya çapında yarı-kentsel bölgelerde yürütülmüş diğer çalışmalar ile yakın değerlerde seyrettiği görülmüştür (Çizelge 4.1). Oka ve diğ. (2006) Japonya'nın yarı-kentsel bir bölgesi için 9,1 ile 36 fg I-TEQ/m^3 arasında, Coutinho ve diğ. (2007) Portekiz'in yarı-kentsel bir bölgesinde 3,2 ile 55 fg I-TEQ/m^3 arasında (ortalama: 34 fg I-TEQ/m^3), Lohmann ve diğ. (2003) ABD'nin yarı-kentsel bir bölgesinde 3,2-55 fg I-TEQ/m^3 arasında (otalama: 3,2-55 fg I-TEQ/m^3) değişen konsantrasyonlar ile bu çalışmaya yakın değerler bildirmişlerdir. Ancak yarı-kentsel bölgede yürütülmüş olmasına rağmen bu çalışmadan yüksek konsantrasyon değerleri bildiren çalışmalar da mevcuttur. Zhang ve diğ. (2015), Çin'in yarı-kentsel bir bölgesinde ölçülen ortalama konsantrasyon değerini 144,5 fg I-TEQ/m^3 olarak bildirmiştir. Ayrıca BUÜ bölgesinde ölçülen konsantrasyon değerlerinin, kırsal ve arkaplan bölgeler için bildirilen sonuçlar ile de paralellik gösterdiği görülmektedir. Ölçülen otalama $\sum_{17}$PCDD/F konsantrasyon değeri, Lohmann ve Jones (1998) tarafından kırsal alanlar için bildirilen konsantrasyon aralığı (20 – 50 fg I-TEQ/m^3) içindedir. Benzer şekilde Fiedler (1996) tarafından kırsal alanlar için bildirilen konsantrasyon aralığına da (25 – 70 fg I-TEQ/m^3) yakın bir ortalama değer elde edilmiştir. Hovmand ve diğ. (2007) Danimarka'da kırsal bir alan için yıllık ortalama konsantrasyon değerini 27 fg WHO TEQ/m^3 olarak rapor etmiş, bu çalışmaya oldukça

yakın bir değer vermiştir. Ngo ve diğ. (2017) Son La, Vietnam'da kırsal bir alan için ortalama konsantrasyon değerini 21,3±13 fg I-TEQ/m^3 olarak bildirmiştir. Yine Vietnam'da, Ho Chi Minh şehrinin kırsal bir bölgesinde yapılan çalışmada, konsantrasyon değerlerinin bu çalışmaya benzer bir şekilde 22 ile 38 fg WHO TEQ/m^3 arasında değiştiği rapor edilmiştir (Trinh ve diğ., 2018). Bu çalışmaya kıyasla kısmen düşük ve kısmen yüksek sonuç bildiren çalışmalarda mevcuttur. Cleverly ve diğ. (2007) ABD'de kırsal alanlar için konsantrasyonların 10,40-11,39 fg TEQ/m^3 arasında değiştiğini bildirerek bu çalışmaya kıyasla kısmen düşük sonuçları rapor etmişlerdir. Degrendele ve diğ. (2020) Çek Cumhuriyeti'nin arkaplan bir bölgesinde 0,2 ile 61,1 fg WHO TEQ/m^3 arasında, Kim ve diğ. (2021) Güney Kore'de arkaplan bir alan için 14 ile 51 fg I-TEQ/m^3 arasında değişen konsantrasyon değerlerini rapor etmiş, bu çalışmadan kısmen yüksek aralıklar bildirmişlerdir.

Japonya ve Güney Kore tarafından bildirilen konsantrasyon sınır (600 fg I-TEQ/m^3) ile kıyaslandığında ise üç bölge için de bütün aylar için ölçülen sonuçların bu değerin altında kaldığı görülmektedir (Bi ve diğ., 2020).

Çizelge 4.1. Farklı bölgeler için bildirilen PCDD/F konsantrasyonları

Bölge	Bölge	Yıl	ΣPCDD/F	Kaynak
Polonya (U. Silesia)	Kentsel	2013	19,83 – 375,89[b]	Dziubanek ve diğ. (2016)
Portekiz (Porto)	Kentsel	2001-2014	8,2-904,4[a]	Coutinho ve diğ. (2015)
Güney Kore (Seul)	Kentsel	2009	271 – 2600[a]	Rahman ve diğ. (2014)
İspanya (Valensiya)	Kentsel	2019	9,26 – 13,71[a]	López ve diğ. (2021)
İsviçre (Zürih)	Kentsel	2010-2011	32-190[a]	Bogdal ve diğ. (2014)
Türkiye (İstanbul)	Kentsel	2011-2012	0,1-383[b]	Gunes ve diğ. (2014)
ABD (Houston)	Kentsel	2000-2001	40-55[b]	Correa ve diğ. (2004)
Vietnam (Ho Chi Minh)	Kentsel	2015	45,9-291 (139)[b]	Ngo ve diğ. (2017)
Japonya (Kazanawa)	Yarı-kentsel	2003	9,1-36[b]	Oka ve diğ. (2006)
Portekiz (Lizbon)	Yarı-kentsel	1999-2004	19-39 (34)[b]	Coutinho ve diğ. (2007)
ABD (New Brunswick)	Yarı-kentsel	1998	3,2-55 (16)[b]	Lohmann ve diğ. (2003)
Çin (Guangzhou)	Trafik	2006	66-301 (166)[b]	Li ve diğ. (2014)
İspanya (Barselona)	Trafik	2018-2019	3,7-19 (8,2)[a]	van Drooge ve diğ. (2021)
İspanya (Katalonya)	Trafik	2005-2015	3-126[b]	Parera ve diğ. (2018)
Tayvan (Taipei)	Trafik	2003-2009	23-104[b]	Ho ve diğ. (2016)
Çin (Guangzhou)	Tünel	2006	207-390 (297)[b]	Deng ve diğ. (2011)
Güney Kore (Seul)	Tünel	2010	14,4-161[b]	Rahman ve diğ. (2014)
Çin (Şangay)	Endüstriyel	2013	9,28 – 473[a]	Die ve diğ. (2015)
Çin (Tibet)	Endüstriyel	2015	113 – 242(166)[a]	Hu ve diğ. (2019)
İtalya (Brescia)	Endüstriyel	2012	1-190[a]	Colombo ve diğ. (2013)
İspanya (Gipuzkoa)	Endüstriyel	2017-2020	1,33–43,12(12,29)[a]	Santa-Marina ve diğ. (2023)
Türkiye (Istanbul)	Endüstriyel	2011-2012	0,5-27,9[b]	Ercan ve Dinçer (2016)
Çin	AYT	2012-2013	360-640	Li ve diğ. (2021)
Çin	AYT	2016-2017	17-270[b]	Zhang ve diğ. (2019)
Çin (Shenzhen)	AYT	2013-2014	400	Ben ve diğ. (2017)
Türkiye (Kocaeli)	AYT/Kentsel	2002	23,3-563[b]	Bakoglu ve diğ. (2005)
Türkiye (Kocaeli)	AYT	2018	8,4-59[a]	Guzel ve diğ. (2020)
Çin (Harbin)	AYT	2012	51,2-61,9[b]	Meng ve diğ. (2016)
İtalya	AYT	2003-2005	20-160[b]	Colombo ve diğ. (2009)
Çin (Pearl River)	AYT	2016-2018	70-600[b]	Fan ve diğ. (2024)
Vietnam (Ho Chi Minh)	Kırsal	2015	6,07 – 59,5 (21,3)[b]	Ngo ve diğ. (2017)
Vietnam (Ho Chi Minh)	Kırsal	2016-2017	22-38[a]	Trinh ve diğ. (2018)
Güney Kore (Yangpyeong)	Kırsal	2012	14-66(34)	Heo ve diğ. (2015)
Almanya (Waldhof)	Arka plan	2018-2019	0,9-13,9[a]	Dreyer ve Minkos (2023)
Güney Kore	Arkaplan	2008-2017	14-51[b]	Kim ve diğ. (2021)
İtalya (Roma)	Arka plan	2000-2001	3[a]	Menichini ve diğ. (2007)
Türkiye (Bursa)	Kentsel/Trafik	2022-2023	30,34-59,50 (43,3)[a]	Bu çalışma
Türkiye (Bursa)	Yarı-kentsel	2022-2023	18,54-27,21 (23,13)[a]	Bu çalışma
Türkiye (Bursa)	AYT-DAAT	2022-2023	22,56-37,29 (30,83)[a]	Bu çalışma

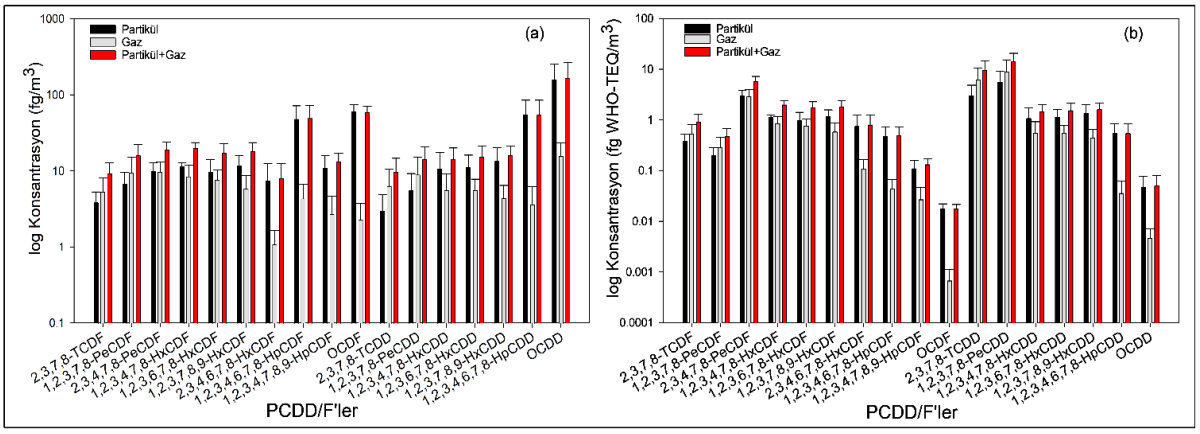
Not: Parantez içindeki verileri ortalama konsantrasyonu ifade etmektedir [a]: fg WHO TEQ/m^3, [b]: fg I-TEQ /m^3

4.2. PCDD/F Tür Profili

BTL bölgesi için aylık ortalama toplam (gaz+partikül) konsantrasyonlar dikkate alındığında tür konsantrasyonlarının 7,48±2,72 fg/m^3 (2,3,7,8-TCDD) ile 167,99±100,47 fg/m^3 (OCDD) arasında değiştiği belirlenmiştir (Şekil 4.4). Diğer en yüksek ortalama konsantrasyon değerine sahip türler ise OCDF (59,24±12,06 fg/m^3); 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD (54,6±30,1 fg/m^3) ve 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF (49,41±22,68 fg/m^3) şeklinde sıralanmıştır. Ortalama konsantrasyonlar incelendiğinde, OCDD'nin $\sum_{17}$PCDD/F konsantrasyonunun % 32,15'lik kısmını oluşturarak toplam konsantrasyona en çok katkı yapan tür olduğu saptanmıştır. Bu tür, yakma tesislerinden ve araçlardan kaynaklanan indikatör tür olarak bilinmektedir (Kim ve diğ., 2021). Homolog profiller incelendiğinde ise PCDF homolog gruplarında artan klor sayısı ile birlikte toplam konsantrasyon değerine katkı açısından net bir artış veya azalış eğilimi görülmemekle birlikte PCDD homolog gruplarında artış gözlemlenmiştir. Trafik etkisinde yürütülen başka çalışmalar incelendiğinde ise genel olarak bu çalışmaya benzer tür profillerin bildirildiği görülmektedir. Van Drooge ve diğ. (2021) Barselona, İspanya'da yoğun trafik etkisinin görüldüğü kentsel bir bölgede, Li ve diğ. (2014) Guangzhou, Çin'de üç farklı araç park alanında yaptıkları ölçümlerde ve Chuang ve diğ. (2010) üç farklı araç tipi için egzoz gazı toplayarak yaptıkları çalışmada oldukça benzer tür profilleri bildirmişlerdir.

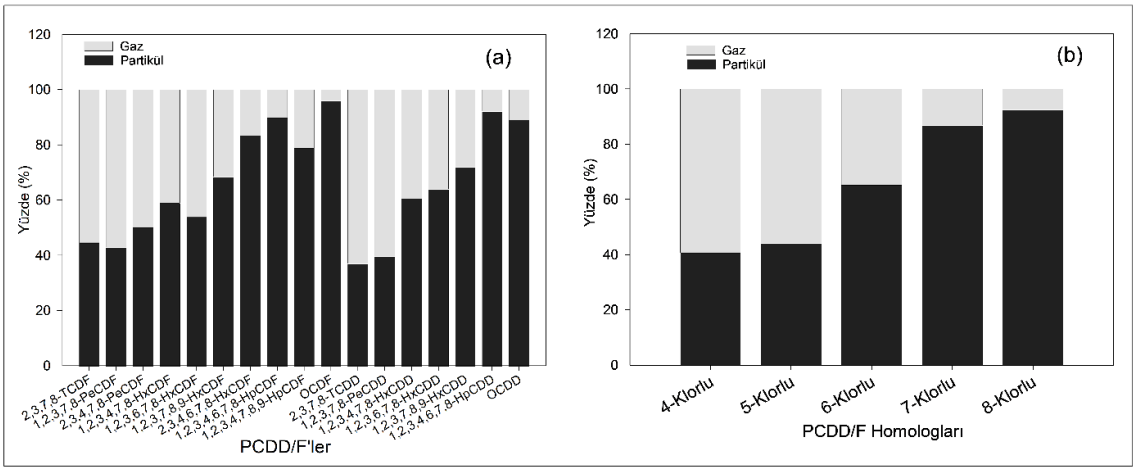
Aylık fg WHO TEQ/m^3 konsantrasyonları incelendiğinde ise 1,2,3,7,8-PeCDD'nin %33,11 ile toplam toksisiteye en yüksek oranda etki eden tür olduğu saptanmıştır. İkinci katkıyı yapan tür 2,3,7,8-TCDD (%22,21) ve üçüncü en yüksek katkıyı yapan tür ise 2,3,4,7,8-PeCDF'dir (%13,26). Toplam fg WHO TEQ/m^3 konsantrasyonunda en düşük paya sahip olan türler ise 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF; OCDF ve OCDD türleridir (Bireysel olarak % 1'den az katkı sağlayarak). Ding ve diğ. (2012) 2,3,4,7,8-PeCDF ve 1,2,3,7,8-PeCDD'nin kömür veya odun yanmasından kaynaklandığını bildirilmiştir. Santa-Marina ve diğ. (2023) Gipuzkoa, İspanya'da endüstriyel bir bölgede yaptıkları çalışamada 1,2,3,7,8-PeCDD (% 20), 2,3,4,7,8-PeCDF (% 20) ve 2,3,7,8-TCDD (%11-14) türlerinin, Cleverly ve diğ. (2007) ABD'de kırsal alanlar için 1,2,3,7,8-PeCDD (∼28%) ve 2,3,4,7,8-PeCDF (∼17%) türlerinin, Venier ve diğ. (2009) ABD'de kentsel ve kırsal alanlar için 2,3,4,7,8-PeCDF (%18 – 27) ve 1,2,3,7,8-PeCDD (%24-28) türlerinin toplam TEQ'ya en

yüksek katkı yapan türler olduğunu bildirmiştir. Zhang ve diğ. (2023) İspanya'da AYT çevresinden bulunan evlerden yiyecek, toz ve hava örneği almış, toplam TEQ'ya en çok katkı yapan türlerin 1,2,3,7,8-PeCDD ve 2,3,4,7,8-PeCDF olduğunu bildirmişlerdir. Dört endüstriyel, iki kentsel ve bir ıssız bölge için 2019 yılında Valensiya'da yürütülen bir çalışmada 1,2,3,7,8-PeCDD ve 2,3,4,7,8-PeCDF'nin toplam TEQ'ya en yüksek katkı yapan türler olduğu bildirilmiştir (López ve diğ., 2021).



Şekil 4.4. (a) BTL bölgesi için PCDD/F türlerinin fg/m^3 cinsinden ortalama konsantrasyonları (b) BTL bölgesi için PCDD/F türlerinin fg WHO TEQ/m^3 cinsinden ortalama konsantrasyonları

Trinh ve Chang (2018), çoğu çalışmada, düşük buhar basıncına sahip yüksek klorlu türlerin partikül fazında dağılma olasılığının daha yüksek olduğunu ve PCDD/F'lerin partikül fazındaki fraksiyonunun türlerin moleküler ağırlığının artmasıyla birlikte arttığını bildirmiştir. Bu çalışmada da BTL bölgesinde klor sayılarına göre PDCD/F'ler gruplandırılmış ve gaz/partikül fazlarında bulunma oranlarına göre değerlendirilmişlerdir (Şekil 4.5). Buna göre 4-klor içeren türlerin (2,3,7,8-TCDD ve 2,3,7,8-TCDF) aylık ortalama ϕ değeri %40,75±19,41 olarak bulunmuş, diğer homolog gruplara göre daha çok gaz fazında dağılım gösterdikleri gözlemlenmiştir. 5-klor içeren türlerin (1,2,3,7,8-PeCDD/F; 2,3,4,7,8-PeCDF) %44,22±17,1 oranında, 6-klor içeren türlerin (1,2,3,4,7,8-HxCDD/F; 1,2,3,6,7,8-HxCDD/F ve 1,2,3,7,8,9-HxCDD/F; 2,3,4,6,7,8-HxCDF) %65,32±14,33 oranında, 7-klor içeren türlerin (1,2,3,4,6,7,8-HpCDD/F; 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF) %86,9±10,3 oranında ve 8-klor içeren türlerin (OCDD/F) ise ortalama % 92,51±4,83 oranında partikül fazında dağılım gösterdikleri belirlenmiştir.



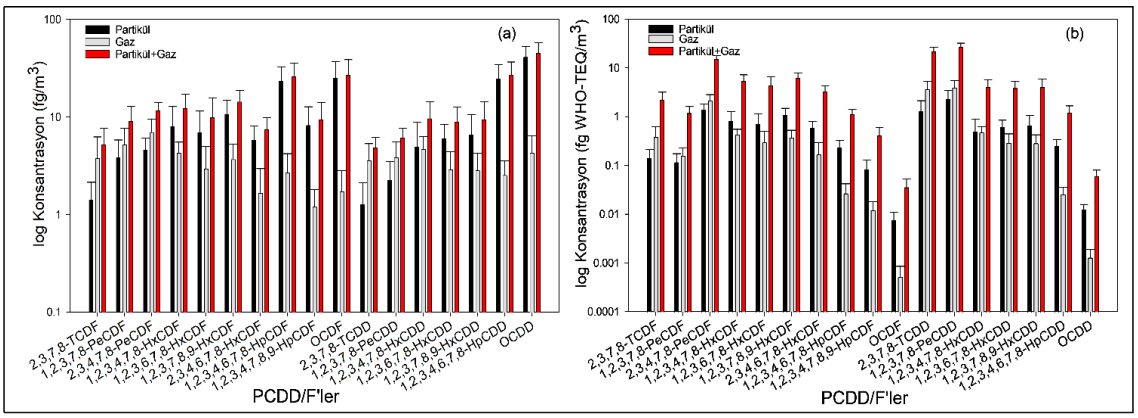
Şekil 4.5. (a) BTL bölgesi için PCDD/F türlerinin gaz ve partikül fraksiyonları (b) BTL bölgesi için PCDD/F homologlarının gaz ve partikül fraksiyonları

Bu çalışmadan elde edilen sonuçlar, BTL bölgesi için PCDD/F'lerin daha çok partikül fazında dağılım gösterdiğini (aylık ortalama: %77,84±8,09) ortaya koymuştur. Gaz fazındaki ortalama ∑PCDD/F konsantrasyonun 49,65±1,2 fg/m^3 olduğu saptanırken, partikül fazındaki ortalama ∑PCDD/F konsantrasyonu 416,07±15,98 fg/m^3 olarak belirlenmiştir. Bununla beraber, yüksek klor sayısına sahip türlerin partikül fazda bulunma oranlarının arttığı teoriye uygun olarak gözlenmiştir. Ayrıca PCDD türlerinin PCDF türlerine göre daha fazla partikül fazında dağılım gösterdikleri görülmüştür. Li ve diğ. (2008) bu durumun PCDD'lerin PCDF'lara kıyasla daha düşük buhar basıncına sahip olmalarından kaynaklandığını ileri sürmüştür.

BUÜ bölgesi için ortalama PCDD/F tür konsantrasyonları incelenmiş, konsantrasyonların 4,88±1,35 fg/m^3 (2,3,7,8-TCDD) ile 45,3±12,64 fg/m^3 (OCDD) arasında değişim gösterdiği saptanmıştır. PCDD/F türlerinin ortalama konsantrasyonları Şekil 4.6'da gösterilmiştir. Toplam konsantrasyona en yüksek katkı yapan türlerin sırasıyla OCDD (%18,6±2,86), 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD (%11,08±2,88), OCDF (10,95±3,29) ve 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF (%10,59±2,61) olduğu görülmüştür. Bu tür profilinin kamyonlarda kurşunsuz benzin ve dizel yakıt yakılmasından kaynaklanan araç emisyonları ile ilişkili olduğu bildirilmiştir (Cortés ve diğ., 2014). Francisco ve diğ. (2017) Sao Paolo, Brezilya'da kentsel, endüstriyel ve kırsal bölgeler için de oldukça benzer bir profil

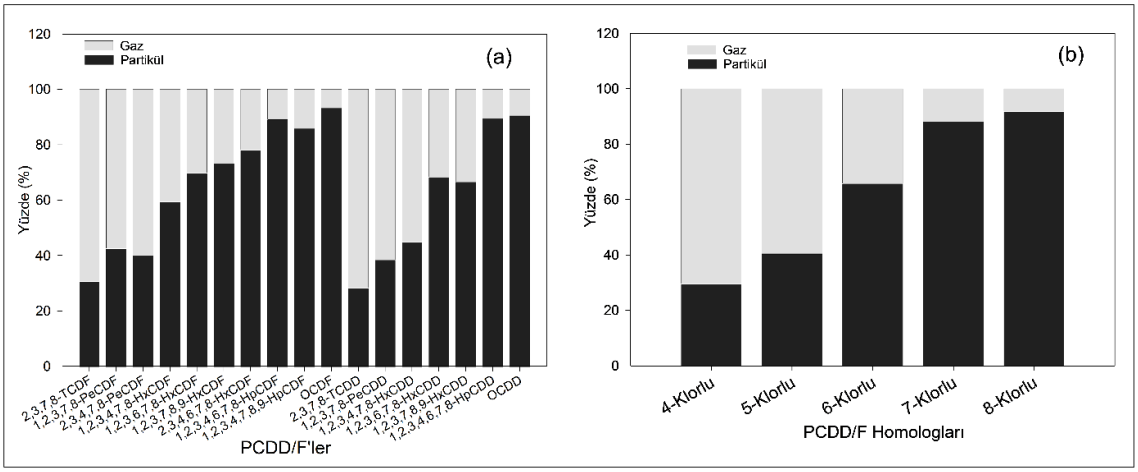
bildirmişlerdir. Zhang ve diğ. (2014), Çin'de AYT çevresinde yürüttüğü çalışmada yine bu türlerin baskınlığını bildirmiştir. Ragazzi ve diğ. (2014) İtalya'da arkaplan bir bölgede yine benzer bir baskın tür profili bildirmiştir. Farklı özelliklere sahip bölgelerden yapılan çalışmalarda toplam konsantrasyona en çok katkı yapan türlerin benzer oldukları görülmektedir. Bu açıdan bölgedeki olası PCDD/F kaynaklarının bu türler üzerinden belirlenmesi zor olup detaylı bir kaynak analizine ihtiyaç duyulmaktadır. Toplam TEQ konsantrasyonuna en çok katkı yapan türler ise 2,3,4,7,8-PeCDF (%25,72±4,19), 2,3,7,8-TCDD (%21,65±5,44) ve 1,2,3,7,8-PeCDD (13,64±3,4) olarak sıralanmıştır. Bu türler en yüksek TEF değerlerine sahip türler olduğundan birçok çalışmada benzer bir profilin bildirildiği görülmüştür. Bi ve diğ. (2020) Çin'de endüstriyel bir bölge, Zhou ve diğ. (2014) Çin'de kentsel bir bölge ve Mosca ve diğ. (2012) İtalya'da kentsel, endüstriyel ve arkaplan bölgeler için toplam TEQ'ya en çok katkı yapan türün bu çalışmaya benzer olarak 2,3,4,7,8-PeCDF olduğunu bildirmişlerdir.

BUÜ bölgesinin homolog PCDD/F profilleri incelendiğinde ise PCDF homolog gruplarında artan klor sayısı ile birlikte toplam konsantrasyon değerine katkı açısından net bir artış veya azalış eğilimi görülmemekle birlikte PCDD homolog gruplarında artış gözlemlenmiştir. Güneş ve Saral (2014) yaptıkları çalışmada klor sayısı arttıkça PCDD/PCDF homologlarının toplam konsantrasyona katkı yüzdelerinin de arttığını bildirmiştir. Ancak OCDF homolog konsantrasyonunun, HpCDF homologundan daha düşük olduğu da belirtilmiştir. Zhang ve diğ. (2015) PCDD/F konsantrasyonlarının, artan klor sayısı ile birlikte arttığını bildirmiştir. Lohmann ve Jones (1998), yerel kaynaklara yakın yapılan örneklemeler dışında artan klor sayısıyla birlikte PCDF homologlarının konsantrasyonlarının azalması ve artan klor seviyesiyle birlikte PCDD konsantrasyonlarının artması olarak tanımladığı bir tutarlı hava modeli bildirmiştir. Colombo ve diğ. (2013) buna benzer bir sonuç bildirmiştir. Ancak farklı sonuçlar bildiren araştırmacılar da mevcuttur. Cao ve diğ. (2018) klor sayısının artması ile PCDD ve PCDF homolog oranlarının azaldığını bildirmişlerdir. Xu ve diğ. (2009) ise benzer bir şekilde PCDD ve PCDF homolog grup oranlarında, klor sayısının artması ile bir düşüş meydana geldiğini (OCDD hariç) bildirmiştir.



Şekil 4.6. (a) BUÜ bölgesi için PCDD/F türlerinin fg/m^3 cinsinden ortalama konsantrasyonları (b) BUÜ bölgesi için PCDD/F türlerinin fg WHO TEQ/m^3 cinsinden ortalama konsantrasyonları

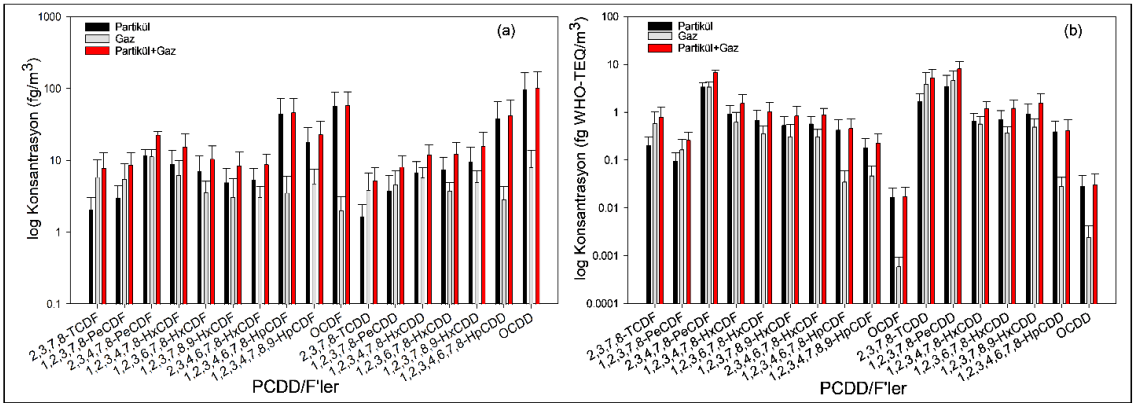
BUÜ bölgesi için PCDD/F homolog gruplarının G/P dağılımı incelendiğinde, en düşük ve en yüksek partikül fraksiyon değerlerinin sırasıyla 4-klorlu (%29,58±18,57) ve 8-klorlu (%91,82±4,13) homolog gruplarında görüldüğü belirlenmiştir (Şekil 4.7). 5-,6- ve 7-klorlu homolog grupların sırasıyla %40,42±13,96; %65,8±17,22 ve %88,1±6,62 oranlarında partikül fazında dağılım gösterdikleri gözlemlenmiş, buna bağlı olarak artan klor sayısı ile birlikte partikül fraksiyon değerinin de arttığı tespit edilmiştir. Az klorlu türlerde gaz fazı baskınken, partikül fazda yüksek klorlu türlerin öne çıkması durumu daha önce birçok araştırmacı tarafından gözlemlenmiştir (Die ve diğ., 2015; Trinh ve diğ., 2018). Gaz fazındaki ortalama ∑PCDD/F konsantrasyonu 58,88±10,71 fg/m^3 olarak hesaplanırken, partikül fazındaki ortalama ∑PCDD/F konsantrasyonun 184,78±49,68 fg/m^3 olduğu saptanmıştır. ∑PCDD/F'lerin ortalama olarak %75,05±5,85 oranında partikül fazında dağılım gösterdikleri belirlenmiştir. Ayrıca ∑PCDD/F'lerin kış aylarında diğer aylara göre daha yüksek oranlarda partikül fazda dağıldığı görülmüştür. Benzer sonuçlar Wang ve diğ. (2011) ve Amani Room ve diğ. (2024) tarafından da bildirilmiştir. Bu durum, OCDD/F ve 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD/F gibi yüksek oranlarda partikül fazında bulunan türlerin kış aylarındaki konsantrasyonlarının artmasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.7. (a) BUÜ bölgesi için PCDD/F türlerinin gaz ve partikül fraksiyonları (b) BUÜ bölgesi için PCDD/F homologlarının gaz ve partikül fraksiyonları

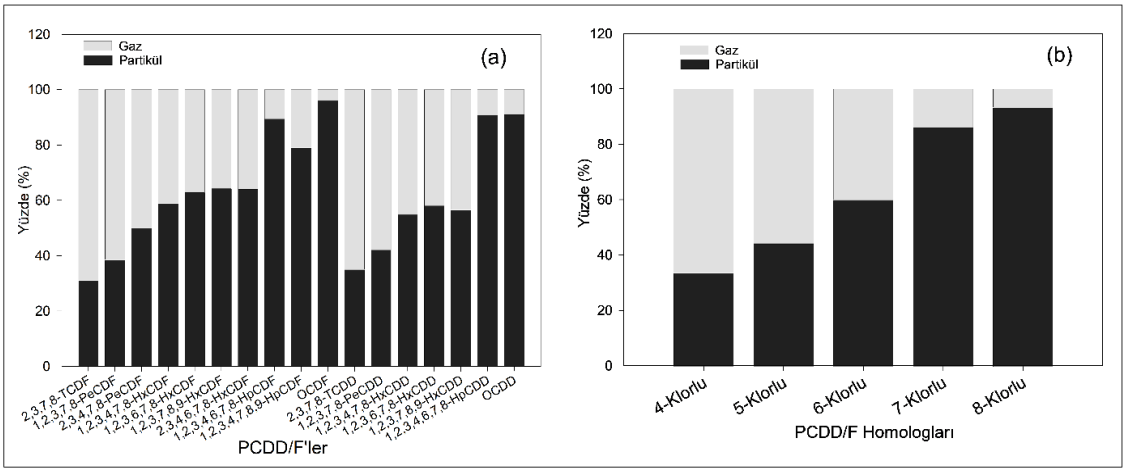
DAAT bölgesinin PCDD/F tür dağılımı incelendiğinde yüksek klorlu türlerin ön plana çıktığı görülmüştür. En yüksek ortalama konsantrasyona sahip türler OCDD (102,79±70,37 fg/m^3), OCDF (59,06±31,25 fg/m^3), 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF (46,38±27,01 fg/m^3) ve 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD (42,4±27,06 fg/m^3) olarak sıralanmıştır (Şekil 4.8). Bu türler toplam konsantrasyonun sırasıyla %25,07; %14,4; %11,31 ve %10,34'lük kısmını oluşturmuşlardır. En düşük ortalama konsantrasyon değerine (5,27±2,59 fg/m^3) sahip tür ise toplam konsantrasyonun %1,29'lik kısmını oluşturarak 2,3,7,8-TCDD olmuştur. Arıtma çamuru üzerine yapılan çalışmalar incelendiğinde de bu çalışmaya benzer olarak yüksek klorlu türlerin baskın olduğu belirlenmiştir (Caserini ve diğ., 2004; Dai ve diğ., 2007; Zhang ve diğ., 2014). Bu açıdan ölçülen ∑PCDD/F konsantrasyon değerlerinin arıtma çamurları ile bir ilgisi olabilir. Ancak daha önce belirtildiği gibi bu yüksek klorlu türler araç emisyonlarında da yoğun olarak bulunmaktadır. Bu açıdan ana kirletici kaynağının belirlenmesi için ilerleyen bölümlerde kaynak analizi yapılmıştır. Homolog profillerde ise PCDD ve PCDF homolog gruplarının artan klor sayısı ile birlikte toplam konsantrasyona katkı yüzdelerinin arasında bir ilişiye rastlanmamıştır.

TEQ cinsinden toplam konsantrasyona katkı yüzdeleri analiz edildiğinde, 1,2,3,7,8-PeCDD (%26,49); 2,3,7,8-TCDD (%21,08) ve 2,3,4,7,8-PeCDF (%15,06) türlerinin ön plana çıktığı görülmüştür. Bu türler üç bölge için de toplam TEQ'ya en fazla katkı yapan türler olmuşlardır. Bu durum, bu türlerin diğer türlere kıyasla yüksek TEF değerlerine sahip olmalarından dolayı beklenen bir durumdur.



Şekil 4.8. (a) DAAT bölgesi için PCDD/F türlerinin fg/m^3 cinsinden ortalama konsantrasyonları (b) DAAT bölgesi için PCDD/F türlerinin fg WHO TEQ/m^3 cinsinden ortalama konsantrasyonları

DAAT bölgesi için ortalama aylık gaz fazındaki ∑PCDD/F konsantrasyonunun 89,19±18,2 fg/m^3 olduğu belirlenirken, ortalama partikül fazındaki ∑PCDD/F konsantrasyonun 324,4±165,01 olduğu saptanmıştır. Bu bölgede de diğer bölgelere benzer olarak PCDD/F'ler partikül fazında baskın olarak (ortalama: %76,63±8,87) dağılım göstermişlerdir. Tür bazında incelendiğinde ise en düşük ortalama partikül fraksiyon değerinin 2,3,7,8-TCDF türünde (%31,24±13,48) görülürken, en yüksek partikül fraksiyon değeri OCDD türünde (%91,06±3,76) görülmüştür. Ayrıca yine diğer iki bölgeye benzer şekilde artan klor sayısı ile birlikte homolog grupları partikül fraksiyon değerleri de artış göstermiştir. Buna göre; 4-klorlu homolog grupların %33,62±13,45 oranında, 5-klorlu holog grupların %44,13±17,15 oranında, 6-klorlu homolog grupların %59,88±12,43 oranında, 7-klorlu homolog grupların %86,11±8,15 oranıda ve 8-klorlu homolog grupların ise %93,15±4,09 oranunda partikül fazında dağılım gösterdiği görülmüştür. DAAT bölgesi için PCDD/F tür ve homolog gruplarının gaz ve partikül fazında dağılım yüzdeleri Şekil 4.9'da gösterilmiştir.

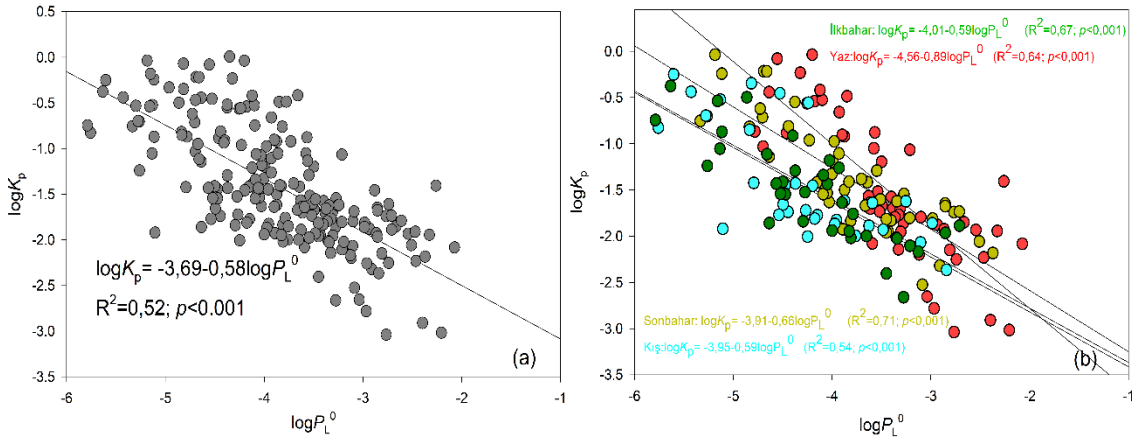


Şekil 4.9. (a) DAAT bölgesi için PCDD/F türlerinin gaz ve partikül fraksiyonları (b) DAAT bölgesi için PCDD/F homologlarının gaz ve partikül fraksiyonları

4.3. $logK_p$ - log P_L^0 ve $logK_p$ - log K_{OA}'nın Karşılaştırılması

$logK_p$-$logP_L^0$ Modeli'nde m değeri, bu türlerin G/P dağılımında adsorpsiyon veya absorpsiyonun baskın mekanizma olup olmadığını gösterebilirken, b değeri esas olarak aerosol özelliklerine bağlıdır. Teorik olarak, deneysel hata ve girişimin olmadığı denge koşullarında m değerleri -1'e yakın olmalıdır (Pankow, 1994). Eğer m değeri -1'den büyükse adsorpsiyonun, -0,6'dan küçükse absorpsiyonun baskın olduğu ve -1 ile -0,6 arasındaysa hem adsorpsiyon hem de absorpsiyon mekanizmalarının etkili olduğunu bildirilmiştir (Goss ve Schwarzenbach, 1998; Yin ve diğ., 2022). $logK_p$ ile $logP_L^0$ arasındaki ilişkinin belirlenebilmesi amacıyla tüm aylardan ölçümle elde edilen log K_p değerleri ile log P_L^0 değerleri karşılaştırılmıştır (Şekil 4.10). BTL bölgesi için veriler arasındaki ilişki incelendiğinde m değerinin -0,58 olduğu, b değerinin -3,69 ve R^2'nin ise 0,52 olarak hesaplandığı görülmektedir. Ayrıca, p değeri 0,001'den daha küçük bulunarak bu ilişkinin istatistiksel olarak anlamlı olduğunu göstermiştir. Aylık değerlere göre m değerleri -0,91 ile -0,44 arasında değişim göstermiştir. Sonuç olarak, absorpsiyon mekanizmalarının geçişlerde baskın bir şekilde etkili olduğu anlaşılmakla birlikte, m değerinin -0,6'ya oldukça yakın olması, adsorpsiyon mekanizmalarının da devreye girebileceğini göstermiştir. Bununla beraber eğimin -1'den farklı olması denge durumunun söz konusu olmadığını da göstermiştir. Örnekleme yapılan nokta, trafiğin yoğun olduğu bir bölge olduğundan gaz/partikül geçişlerinin dengeye gelmesi mümkün değildir. Li ve diğ. (2014) bu çalışmaya benzer olarak trafik etkisi altındaki bir alanda

yürütükleri çalışmada m değerinin -0,97 ile -0,66 arasından değiştiğini bildirmişlerdir. Die ve diğ. (2015) Şangay, Çin'de kentsel bir bölgede PCDD/F'ler üzerine yaptıkları çalışmada m değerinin −0,69 ile -0,26 arasında değiştiğini belirtmişlerdir. Trinh ve diğ. (2018) Ho Chi Minh kenti, Vietnam'da PCDD/F'ler üzerinde yaptıkları çalışmada m değerinin −0,42 ie -0,88 arasında değiştiğini ve gaz partikül dağılımında denge durumuna ulaşılamadığını bildirmişlerdir. Zhang ve diğ. (2015) Pekin, Çin'de kentsel bir bölgede yaptıkları çalışmada ise ortalama m değerini –1,08 olarak bildirip, adsorpsiyon mekanizmasının baskın olduğunu belirtmişlerdir. Bu çalışmada mevsimsel olarak en yüksek eğim değeri yaz mevsiminde gözlemlenmiştir (m = -0,89). Bu açıdan denge durumuna en çok yaz mevsiminde yaklaşıldığı söylenebilir. Yaz aylarında atmosferdeki gaz fazındaki PCDD/F'lerin bolluğu nedeniyle denge durumuna daha kolay ulaştığı bulunmuştur (Trinh ve diğ., 2018). $\log K_p$-$\log P_L^0$ Modeli'nden hesaplanan b değerleri -4,73 ile -3,37 arasında değişmiştir. Lu ve diğ. (2023) b değerinin, adsorpsiyon merkezinin yüzey konsantrasyonu, partiküllerin spesifik yüzey alanı ve desorpsiyon entalpisi tarafından belirlendiğini ve daha yüksek b değerinin, daha güçlü bir adsorpsiyon kapasitesini gösterdiği bildirirmiştir.

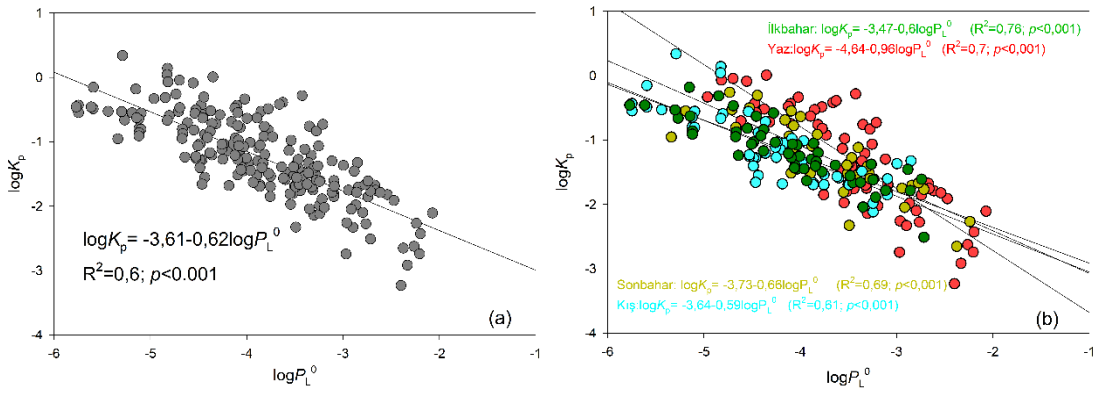


Şekil 4.10. BTL bölgesi için $\log K_p$-log P_L^0 karşılaştırılması

Pankow (1994), organiklerin oktanol-hava değerlerinin G/P dağılımında etkili olduğunu ortaya koymuştur. Bu kapsamda, $\log K_p$-$\log K_{OA}$ Modeli için, gaz fazındaki ve partikül fazındaki kimyasallar dengeye ulaştığında teorik olarak m değerinin 1'e eşit olması gerektiğini belirtmiştir. Aylara göre $\log K_p$-$\log K_{OA}$ arasındaki ilişki için m değerleri 0,53 ile 1,002 arasında değişmiştir. Tüm veriler değerlendirildiğinde ise m değerinin 0,61 olduğu belirlenmiştir. Bu çalışmada, $\log K_p$-$\log K_{OA}$ modeli için G/P dağılımında denge durumuna ulaşılamadığı görülmekle birlikte, $\log K_p$-$\log P_L^0$ modelinde görüldüğü gibi yaz aylarında denge durumuna oldukça yakın m değerleri hesaplanmıştır. Yukarıda da belirtildiği gibi örnekleme noktası, yoğun trafiğin dolayısıyla yeni oluşan PCDD/F'lerin ortama salındığı bir noktadır. Bu yönüyle de G/P dağılımında dengeye ulaşılması beklenmemektedir. Bütün veriler için b değerinin -8,35 olduğu belirlenmiş, bu değerlerin aylık olarak -12,52 ile -7,73 arasında değiştiği görülmüştür. R^2 değerleri ise 0,42 ($p< 0,01$) ile 0,71 ($p<0,001$) arasında arasında değişim göstermiştir. Ma ve diğ. (2020) Çin'de 11 şehirde PAH'lar üzerinde yaptıkları çalışmada, bu çalışmaya benzer olarak m değerlerinin 0,47 ile 0,76 arasında değişmekte olduğunu (ortalama = 0,65), b değerinin ise -9,74 ila -6,85 arasında değiştiğini (ortalama = -8,57) bildirmişlerdir. Park ve Kim (2002) Kore'de kentsel bir bölgede PCDD/F'ler üzerine yaptıkları çalışmada, bu çalışmaya benzer olarak m değerlerinin 0,62 ile 0,9 arasında değişmekte olduğunu, b değerlerinin ise -7,63 ile -10,59 arasında değiştiğini bildirmişlerdir. Lee ve diğ. (2007) Pohang, Kore'de PCDD/F'ler üzerinde bir çalışma yürütmüş, m değerinin 0,48 ile 1,32 arasında, b değerinin ise -6,73 ile –16,4 arasında değişim gösterdiğini rapor etmişlerdir.

BUÜ bölgesinde PCDD/F'lerin G/P dağılımındaki denge durumunun araştırılması ve baskın mekanizmanın tespit edilebilmesi için $\log K_p$ ile $\log P_L^0$'ın regresyonu incelenmiştir. Buna göre m değeri -0,61, b değeri -3,61 ve R^2 değeri 0,6 ($p<0,001$) olarak belirlenmiş, istatistiksel açıdan anlamlı bir ilişkinin varlığı tespit edilmiştir (Şekil 4.11). Aylık olarak incelendiğinde m değerlerinin -1,26 ile -0,48 arasında, b değerinin ise -5,71 ile -3,1 arasında değişim gösterdiği görülmüştür. Elde edilen m değerine göre G/P dağılımında denge durumuna ulaşılamadığı ve absorpsiyon ile adsorpsiyonun birlikte baskın geçiş mekanizmalarını oluşturduğu saptanmıştır. Mevsimsel bir değerlendirme yapıldığında denge durumuna en yakın m değeri yaz mevsimi için -0,96 olarak hesaplanmıştır. Yaz aylarında denge durumuna yaklaşılması, PCDD/F'lerin sıcak aylarda

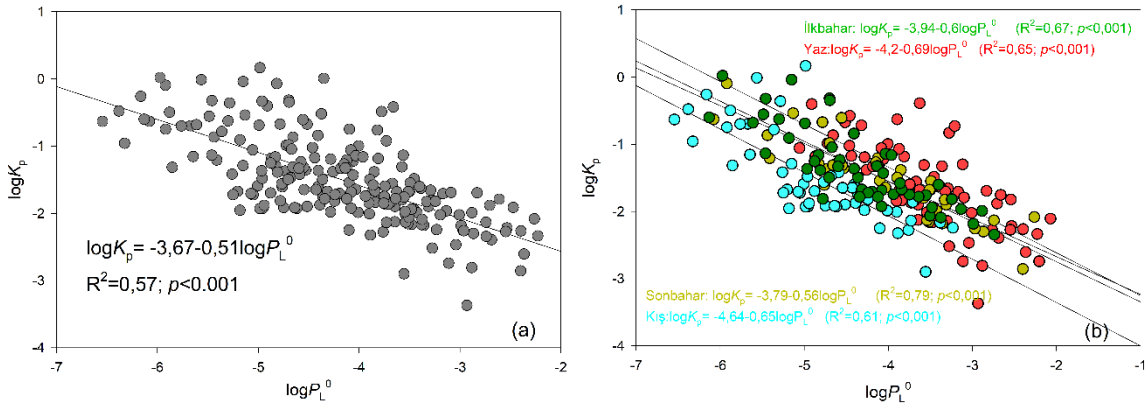
soğuk aylara göre daha çok gaz fazında dağılım gösterme eğiliminde olmalarından ve örnekleme bölgesinin kış aylarında üniversitede çok sayıda araç olması ve buna bağlı olarak daha yüksek oranlarda araç emisyonlarına maruz kalması gibi sebeplerden ötürü olağan bir durumdur. Zhang ve diğ. (2015) Pekin, Çin'de yarı-kentsel bir bölge için denge durumuna yaklaşıldığını ancak ulaşılamadığını bildirmiştir (m = -1,08). Zhang ve diğ. (2016) tarafından yarı-kentsel bir bölge için, yine denge durumuna yaklaşıldığı ancak ulaşılamadığı rapor edilmiştir. Denge durumu $\log K_{OA}$ parametresi üzerinden de incelenmiştir. Buna göre m ve b değerleri sırasıyla 0,67 ve -8,76 olarak hesaplanmıştır (R^2 = 0,55; p<0,001).



Şekil 4.11. BUÜ bölgesi için $\log K_p$-log P_L^0 karşılaştırılması

DAAT bölgesi için denge durumunun değerlendirilmesi amacıyla, bütün $\log K_p$ ve $\log P_L^0$ değerlerinin ilişkisi incelenmiştir (Şekil 4.12). Buna göre m ve b değerlerinin sırasıyla -0,51 ve -3,67 olduğu belirlenmiştir (R^2=0,57; p< 0,001). Buna göre denge durumunun söz konusu olmadığı, baskın G/P dağılım mekanizmasının ise absorpsiyon olduğu söylenebilir. Ancak değerin -0,6'ya oldukça yakın olmasından adsorpsiyon mekanizmalarının da bu dağılım içinde etkisinin olabileceğini göstermektedir. Aylık veriler incelendiğinde m değerlerinin -0,8 ile -0,5 arasında, b değerlerinin ise -5,01 ile -3,8 arasında değişim gösterdiği görülmüştür. Mevsimsel bir değerlendirme yapıldığında ise m değerinin -1'e en yakın olduğu mevsimini yaz (m= -0,69) mevsimi olduğu görülmüştür. Bu durum diğer iki örnekleme bölgesi ile paralellik göstermektedir. Denge durumunun incelenmesi için bir diğer yöntem olan $\log K_p$ ve $\log K_{OA}$'nın da ilişkisi incelenmiştir.

Buna göre m ve b değerlerinin sırasıyla 0,51 ve -7,49 olduğu belirlenmiştir (R^2=0,45; p <0,001). Bu yöntem ile elde edilen sonuçlarda bölgede denge durumuna ulaşılamadığı görüşünü desteklemiştir



Şekil 4.12. DAAT bölgesi için $logK_p$-log P_L^0 karşılaştırılması

4.4. Gaz/Partikül Dağılım Modelleri ile Tahmin Edilen K_p Değerlerinin Karşılaştırılması

Daha önce belirtildiği üzere G/P dağılımını açıklamak için G/P dağılım katsayısı (K_p, $m^3/\mu g$) kullanılmaktadır. Ölçümle bulunan K_p ile modellenen K_p arasındaki ilişkinin belirlenebilmesi için 7 farklı model kullanılmıştır. Ayrıca, model başarısının belirlenmesi için, modellenen $logK_p \pm 1$ şeklinde bir kabul edilebilir sapma aralığı (KSA) oluşturulmuş, ölçülen $logK_p$ değerlerinin KSA içine girip girmediği incelenmiştir. Buna göre modellenen $logK_p$ – ölçülen $logK_p$ değerini ifade eden $\Delta logK_p$ değeri elde edilmiştir. $-1 \leq \Delta logK_p \leq 1$ şeklinde bir KSA oluşturulmuş ve bu koşulu sağlayan $\Delta logK_p$ değerleri başarılı kabul edilmiştir. İlgili alan için KSA içinde bulunan verilerin, o alanda bulunan tüm verilere oranı yüzde şeklinde verilmiştir. Bununla birlikte, modeller ile hesaplanan K_p verilerinin Kök Ortalama Kare Hatası (RMSE) değerleri incelenmiş, en küçük RMSE değerlerine sahip modeller daha başarılı kabul edilmiştir (Iakovides ve diğ., 2022).

RMSE, aşağıdaki formül ile hesaplanmıştır (Ma ve diğ., 2020).

$$\text{RMSE} = \sqrt{\frac{1}{n}\sum_{i}^{n}(logKp_{modellenen} - logKp_{\text{ölçülen}})^2} \qquad (4.1)$$

Li ve diğ. (2015), L-M-Y modeli ile birlikte $\log K_{OA}$ değerlerinin, iki eşik değeri ile üç farklı alana bölündüğü bir yaklaşım geliştirmişlerdir. Buna göre veriler, $\log K_{OA} \leq 11{,}4$ ise denge (EQ) alanı; $11{,}4 < \log K_{OA} < 12{,}5$ ise denge dışı (NE) alan ve $\log K_{OA} \geq 12{,}5$ ise maksimum dağılım (MP) alanı içerisinde değerlendirilmiştir. Iakovides ve diğ. (2022) tarafından poliklorlu bifeniller (PCB'ler) ve organoklorlu pestisitler (OCP'ler), Ma ve diğ. (2020) tarafından polihalkalı aromatik hidrokarbonlar (PAH'lar) ve Qiao ve diğ. (2020) tarafından PBDE'ler için daha önce G/P dağılım modellerinin bu alanlar içindeki performansı değerlendirilmiş olsa da bildiğimiz kadarıyla PCDD/F'ler için herhangi bir inceleme yapılmamıştır. Bu çalışmada BTL bölgesi için EQ alanı içerisinde 78, NE alanı içerisinde 77 ve MP alanı içerisinde 8 adet ölçüm verisi bulunmakla birlikte, her modelin bu alanlardaki performansının değerlendirilmesi ile literatüre önemli bir katkının yapılacağı düşünülmektedir.

BTL bölgesi için ölçülen $\log K_p$ ile modellenen $\log K_p$ değerlerinin regresyonu, bütün veriler kullanılarak karşılaştırıldığında, beş modelin yakın derecede korelasyon gösterdiği söylenebilir. Bu modeller R^2, m (eğim) ve b (kesişim noktası) değerlerine göre, QSPR (R^2=0,59; m=0,39; b= -1,83); J-P (R^2=0,52; m=0,9; b=-0,41); H-B (R^2=0,45; m=0,73; b =-0,18); D-E (R^2=0,45; m=0,73; b=-0,18) ve pp-LFER (R^2=0,48; m=1,06; b=-0,38)'dir. Diğer modeller ise L-M-Y (R^2=0,32; m=0,3; b=-1,34) ve mp-pp-LFER (R^2=0,29; m=1,18; b=2,38) şeklinde sıralanmaktadır. BUÜ bölgesi için de modeller arasında benzer bir sıralama oluşmuştur. Buna göre modeller QSPR (R^2=0,57; m=0,38; b= -1,81); J-P (R^2=0,54; m=0,93; b=-0,38); H-B (R^2=0,47; m=0,75; b =-0,19); D-E (R^2=0,47; m=0,75; b=-0,19), pp-LFER (R^2=0,49; m=1,09; b=-0,4), L-M-Y (R^2=0,34; m=0,32; b=-1,36) ve mp-pp-LFER (R^2=0,28; m=1,16; b=2,32) şeklinde sıralanmaktadır. DAAT bölgesi için ise model sıralaması: QSPR (R^2=0,58; m=0,37; b= -1,84); J-P (R^2=0,53; m=0,89; b=-0,43); H-B (R^2=0,44; m=0,72; b =-0,19); D-E (R^2=0,44; m=0,72; b=-0,19) ve pp-LFER (R^2=0,47; m=1,03; b=-0,4), L-M-Y (R^2=0,33; m=0,32; b=-1,36) ve mp-pp-LFER

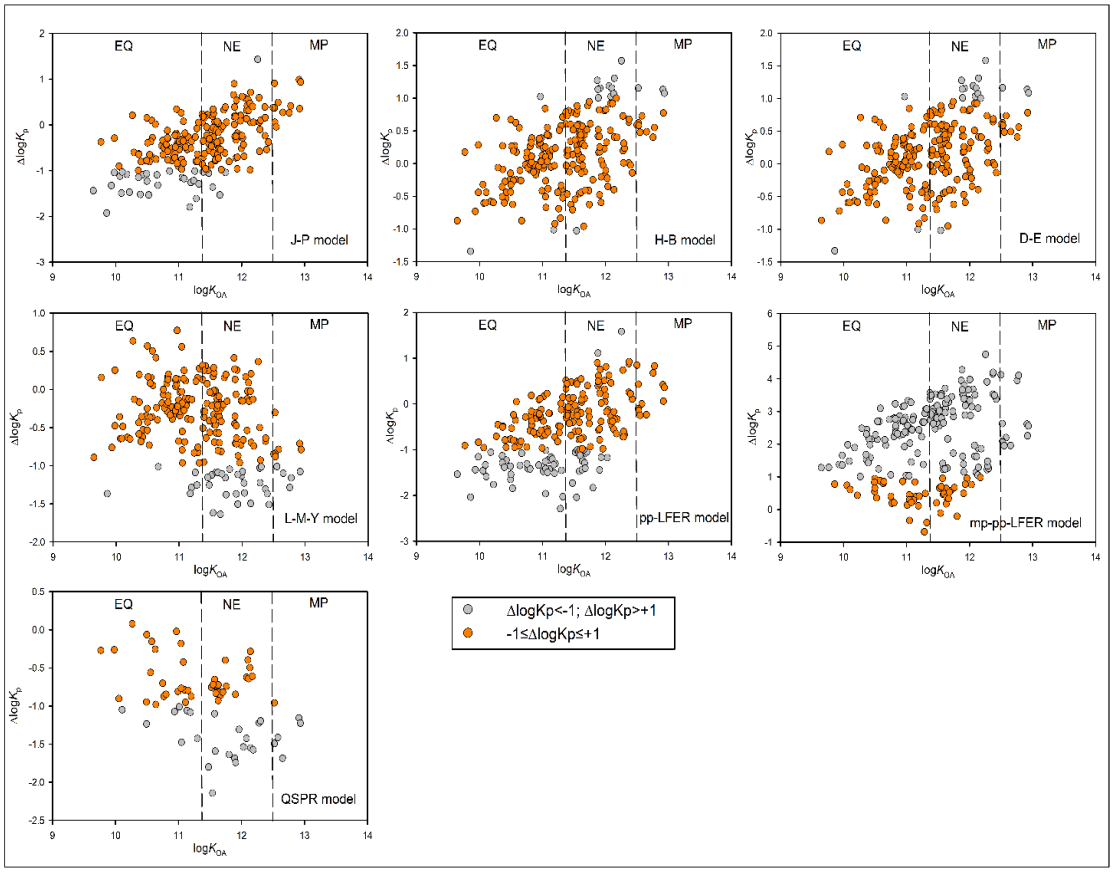
(R^2=0,27; m=1,1; b=2,29) şekindedir. Ayrıca bütün modellerin istatistiksel açıdan anlamlı sonuç verdiği ($p<0,001$) görülmektedir. QSPR modeli için en yüksek korelasyon değerlerii bulunmuş olsa da bu sonuç model için az veri kullanıldığından yanıltıcı olabilir. Çeşitli araştırmacılar tarafından, benzer istatistiksel verilerin bildirildiği görülmüştür. Xu ve diğ. (2009) Hangzhou, Çin'de kentsel bir alanda PCDD/F'ler için yaptıkları çalışmada H-B modelini kullanmış, ortalama m değerinin 0,85±0,03 ve ortalama b değerinin -0,16±0,06 olduğunu bildirmişlerdir. Kim ve diğ. (2011) Güney Kore'de kentsel bir alanda dioksin benzeri PCB'ler (dl-PCB) üzerine yaptıkları çalışmada J-P modelini kullanmış, m değerini 1,01 ve b değerini -0,52 olarak bildirmişlerdir. Lee ve diğ. (2007) Pohang, Kore'de PCDD/F'ler üzerine yürüttükleri çalışmada m değerinin J-P ve H-B modeli için sırasıyla -0,64 ve 0,76 olduğunu bildirmişlerdir. Birgul ve Tasdemir (2015) bu çalışma ile aynı örnekleme bölgesinde (BTL) PAH'lar için yürüttükleri çalışmada H-B modeli için ortalama m değerinin 0,88 ve b değerinin -0,59 olduğunu, D-E modeli için ise m değerinin 0,27 ve b değerinin ise -1,44 olduğunu rapor etmişlerdir. Gaga ve Arı (2019) Eskişehir, Türkiye'de kentsel bir alanda PAH'lar için yaptıkları çalışmada H-B ve D-E modelleri için m değerlerini sırasıyla 1,71 ve 1,61 olarak, b değerlerini ise 1,64 ve 1,69 olarak rapor etmiştir. Cindoruk ve Tasdemir (2008) PCB'ler için yürüttükleri çalışmada m değerini 3,23; b değerini ise 0,29 olarak bildirmişlerdir. Cao ve diğ. (2018), Pekin, Çin'de yaptıkları çalışmada L-M-Y modelinin PCDD/F homologlarının ($p<0,01$; R^2= 0,41) ve PBDE homologlarının ($p< 0,01$; R^2= 0,65) G/P dağılımını iyi tahmin edebildiğini göstermiştir. Yaman ve diğ. (2020) İzmir, Türkiye'de kentsel bir alanda Organofosfat Ester'leri (OPE'ler) üzerine yaptıkları çalışmada L-M-Y ve pp-LFER modellerini kullanmış, m değerlerini sırasıyla 1,69 ±0.07 ve 1,9±0,1; b değerlerini ise -0.11±0.16 ve 0,03±0,22 olarak bildirmişlerdir.

Bu çalışmada BTL bölgesi için ölçülen $\log K_p$ değerlerinin -3,04 ile -0,04 arasında değişim gösterdiği görülmüştür. Modeller, bütün veriler kullanılarak incelendiğinde, KSA içinde bulunan veri yüzdeleri ve RMSE değerlerine göre en başarılıdan başarısıza doğru H-B (%90,42; RMSE: 0,58), D-E (%89,82; RMSE: 0,59), J-P (%88,63; RMSE: 0,61), L-M-Y (%84,43; RMSE: 0,63), pp-LFER (%75,45; RMSE: 0,84), QSPR (%60,87; RMSE:1,04), ve mp-pp-LFER (%23,95; RMSE: 2,42) şeklinde sıralanmıştır. H-B; D-E; J-P ve L-M-Y modelleri farklı mekanizmaları temel alarak oluşturulmalarına rağmen G/P

dağılımının belirlenmesinde oldukça başarılı bir performans sergilemişlerdir. Bu modellerden H-B modeli logK_p değelerini -2,96 ile 0,33 arasında; D-E modeli ise -2,95 ile 0,34 arasında tahmin etmiş, ölçülen logK_p değerlerine göre kısmen yüksek bir tahmin profili sunmuşlardır. D-E modeli ile, H-B modeline eklenen adsorpsiyon mekanizması, kaçınılmaz olarak olarak bu modelin de ölçüm verilerilerine göre kısmen yüksek bir tahmin profili ortaya koymasına sebep olmuştur. Yine de, eklenen adsorpsiyon mekanizmasının katkısı oldukça az olmuş, bu durum modelin H-B modeli ile benzer sayıda veriyi KSA içinde bulundurmasıyla sonuçlanmıştır. Lohmann ve diğ. (2007) tarafından da PCDD/F'ler üzerinde yapılan çalışmada, D-E modeli ile eklenen adsorpsiyon mekanizmasının öneminin absorpsiyon mekanizmasına göre daha önemsiz olduğu bildirilmiştir. YUOB'lerin G/P dağılımının hem siyah karbon (kurum), NH_4SO_4, NH_4Cl ile bir adsorpsiyon prosesini hem de çözünebilir organik madde ve organik polimerler gibi organik madde ile bir absorbsiyon prosesini içerdiği kabul edilerek oluşturulan mp-pp-LFER modeli ise logK_p değerlerini -2,04 ile 3,72 arasında tahmin etmiş, ölçülen değerlere kıyasla oldukça yüksek bir tahmin aralığında bulunmuştur. Modelin, K_p değerlerini ölçülenden yüksek tahmin etmesine, adsorpsiyon prosesinin katkısını olduğundan fazla kabul etmesinin sebep olduğu düşünülmektedir. PCDD/F'lerin G/P dağılımının belirlenmesinde kullanımı oldukça yaygın olan J-P adsorpsiyon modelinin -3,52 ile 0,19 arasında değişen aralık ile logK_p değerlerini ölçülenden kısmen düşük şekilde tahmin ettiği görülmektedir. PCDD/F'ler için daha önce performansı oldukça nadir olarak değerlendirilen L-M-Y modeli ise logK_p değerini -2,98 ile -1,54 arasında tahmin etmiştir. Absorpsiyonun moleküler mekanizması üzerinden YUOB'ların G/P dağılımını belirlemek amacıyla oluşturulmuş pp-LFER modelinde ise logK_p tahmin aralığının -3,93 ile 0,45 arasında değiştiği saptanmıştır. PBDE'ler için oluşturulmuş bir model olan QSPR modelinin, bildiğimiz kadarıyla daha önce PCDD/F'ler üzerindeki performansı değerlendirilmemiştir. Bu çalışmada model ilk kez PCDD/F'ler için değerlendirilmiş olup, parametre eksikliğinden dolayı yalnızca PCDD türleri üzerinden bir değerlendirme yapılmıştır. Bundan ötürü, diğer modellere kıyasla daha az veri kullanılmıştır. Model, log K_p değerlerini -3,29 ile -1,74 arasında tahmin ederek, ölçülen logK_p aralığına kıyasla oldukça düşük bir tahmin aralığı sunmuştur.

EQ alanında ise D-E (%97,56; RMSE: 0,45); H-B (%95,12; RMSE: 0,46) ve L-M-Y (%95,12; RMSE: 0,48) modellerinin oldukça başarılı oldukları görülmektedir. Bu üç modelin performansları göz önüne alındığında, alanda absorptif bir dağılımın baskınlığından söz edilebilir. Bu alanda diğer modeller; J-P (%81,71; RMSE: 0,71), QSPR (%73,33; RMSE: 0,83), pp-LFER (%65,85; RMSE: 0,93), ve mp-pp-LFER (%26,83; RMSE: 2,1) şeklinde sıralanmıştır. NE alanında J-P (%96,10; RMSE: 0,50); H-B (%85,71, RMSE: 0,67), D-E (%83,12; RMSE: 0,67), pp-LFER (%83,12; RMSE: 0,76), L-M-Y (%65,26; RMSE: 0,72), QSPR (%43,5; RMSE: 1,15) ve mp-pp-LFER (%23,38, RMSE: 2,67) şeklinde bir sıralamanın oluştuğu görülmektedir. J-P modelinin önemli miktarda veriyi KSA içinde bulundurmasıyla, bu alanda adsorpsiyon mekanizmalarının G/P dağılmını domine ettiği belirlenmiştir. MP alanında ise pp-LFER (%100, RMSE: 0,46) ve J-P (%100, RMSE:0,65) modelleri üstün bir başarı göstermiştir. Bu sonuç, alanda hem adsorpsiyon, hem de absorpsiyon mekanizmalarının G/P dağılımının açıklanmasında kullanılabileceğini göstermiştir. Diğer modellerde ise H-B (%62,5, RMSE: 0,82), D-E (%62,5; RMSE: 0,83), L-M-Y (%62,5, RMSE: 0,92) ve QSPR (%16,67, RMSE: 1,34) şeklinde bir sıralama oluşmuştur. Bu alanda mp-pp-LFER modeli KSA içinde herhangi bir veri bulunduramamıştır. Qiao ve diğ. (2022) PCB'ler için yaptıkları çalışmada KSA içinde en çok veri bulunduran modelin L-M-Y olduğunu (%86±10; RMSE: 0,67±0,18); en az veri barındıran modelin ise bu çalışmaya benzer olarak mp-pp-LFER olduğunu (%27±30; RMSE: 2,11±1,11) bildirmişlerdir. Qiao ve diğ. (2020) tarafından PBDE'ler için ve Qiao ve diğ. (2019) tarafından OCP'ler için de en başarılı modelin L-M-Y olduğu bildirilmekle birlikte, bu üç çalışmada da L-M-Y modelnin MP alanında en geçerli tahminleri yapan model olduğu bildirilmiştir. Bu çalışmada da L-M-Y modeli MP alanında başarılı bir performans sergilese de pp-LFER ve J-P modellerinin gerisinde kaldığı görülmüştür. Performansı PCDD/F'ler için ilk defa değerlendirilen pp-LFER modeli, özellikle artan $\log K_{OA}$ değerlerinde oldukça iyi bir performans sergilemiş ve polarize edilebilirlik/dipolarize edilebilirlik, hidrojen bağı asitliği, hidrojen bağı bazlığı, logaritmik hekzadekan/hava dağılım katsayısı ve McGowan hacminin özellikle yüksek $\log K_{OA}$ değerine sahip PCDD/F'lerin G/P dağılımınlarının belirlenmesinde iyi birer tanımlayıcı olarak kullanılabilecekleri görülmüştür. Ancak, bu çalışmada MP alanında yalnızca 8 ölçüm verisi üzerinden değerlendirme yapıldığı unutulmamalıdır. PCDD/F'ler için ilk defa kullanılan bir diğer

model olan mp-pp-LFER modeli ise daha önce açıklandığı gibi adsorpsiyon mekanizmasının katkısını olduğundan fazla tahmin etmiş, buna bağlı olarak KSA içinde az veri bulundurabilmiştir. PBDE'ler için oluşturulan QSPR modeli de bu çalışmada ilk kez PCDD/F'ler için denenmiş, sonuçları yukarıda verilmiştir. Bütün modellerin üç alan için KSA içinde bulundurdukları veriler Şekil 4.13'te gösterilmiştir.



Şekil 4.13. BTL bölgesi için modeller ile tahmin edilen $logK_p$ vs $logK_{OA}$

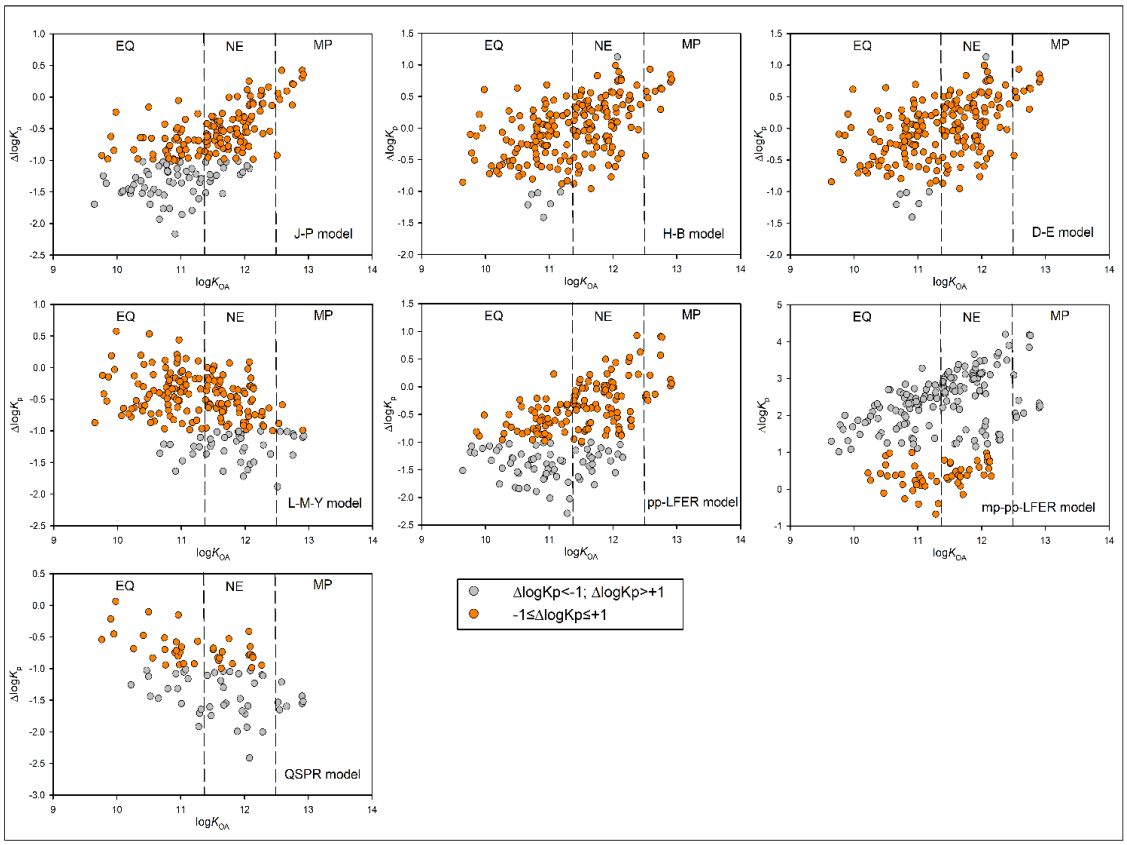
BUÜ bölgesinde modellerin KSA içinde bulunan veri yüzdelerine ve RMSE değerlerine göre başarıları şu şekilde sıralanmıştır: H-B (%97,05, RMSE: 0,49) ≈ D-E (%96,57, RMSE: 0,49) > L-M-Y (%79,41, RMSE: 0,76) > J-P (%68,63, RMSE: 0,93) ≈ pp-LFER (%67,16, RMSE: 0,92) > QSPR (%46,43, RMSE: 1,18) > mp-pp-LFER (%25,49, RMSE: 2,18). H-B modeli, 7 farklı model içinden en başarılı performansı göstererek absorpsiyon mekanizmasının PCDD/F'lerin G/P dağılımında oldukça önemli olduğunu ortaya koymuştur. D-E modeli de H-B modeline oldukça yakın bir performans göstermiş, başarılı bir tahmin profili ortaya koymuştur. Bu model, H-B modeline adsorpsiyon

mekanizma katkısı eklenerek oluşturmuştur. Ancak bu mekanizmanın katkısı ihmal edilebilecek derecede az olmuş, bu durum da modelin H-B modeli ile neredeyse aynı performansı göstermesine sebep olmuştur. L-M-Y kararlı hal modeli ise H-B modeline atmosferik çökelme parametresi eklenerek oluşturulmuştur. Model, KSA içinde H-B ve D-E modeline göre daha az sayıda $\log K_p$ verisi bulundurmuştur. Bu durumun modelin eklenen çökelme parametresi ile $\log K_p$ değerlerini ölçülen değerlere göre düşük tahmin etmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Ancak yine de modelin J-P, pp-LFER, mp-pp-LFER ve QSPR modellerini geride bırakarak iyi bir performans gösterdiği söylenebilir. Model özellikle düşük ve orta klorlu türlerin büyük çoğunluğunu KSA içinde bulundurmasıyla dikkat çekmiştir. J-P modeli yalnızca adsorpsiyon mekanizması baz alınarak oluşturulmuştur. Model absorpsiyon bazlı modellerin gerisinde bir performans göstermiştir. Bu durumun çeşitli sebepleri olabilir. Örneğin partikül yüzey alanı parametresi (θ) için Bidleman (1988) tarafından yerel kaynaklı arkaplan alanlar için önerilen 3.5×10^{-6} cm^2/cm^3 değeri kullanılmıştır. Örnekleme bölgesi yarı kentsel özellikte bir bölgedir ancak bu özellikteki bölgeler için literatürde kesin bir değer raporlanmadığından yukarıda bahsedilen değer kullanılmıştır. Ayrıca P_L^0 değeri farklı yöntemler ile hesaplanabilmekte, buna bağlı olarak J-P modelinin performansı da değişiklik gösterebilmektedir. Bu modele oldukça yakın bir performans gösteren pp-LFER modeli de verilerin önemli bir kısmını KSA içinde bulundurmayı başarmıştır. Ölçülen K_p değerlerine göre daha düşük bir logKp tahmin profili göstermiştir. Model genel olarak yüksek klorlu türlerde düşük klorlu türlere göre daha iyi bir performans göstermiştir. QSPR modeli ise Polibromlu difenil eter'lerin (PBDE'ler) moleküler özellikleri göz önüne alınarak oluşturulmuş bir modeldir. Buna rağmen bu çalışmadaki ölçüm verilerinin yaklaşık yarısını KSA içinde bulundurmayı başarmıştır. Ancak modelin performans değerlendirmesi, PCDF'ler için bazı parametrelerinin eksik olmasından dolayı yalnızca PCDD'ler üzerinden yapılmıştır. Bu açıdan modelin PCDD/F'ler için daha kapsamlı bir değerlendirilmesinin yapılabilmesi için daha çok çalışmaya ihtiyaç duyulmaktadır. Hem organik madde emiliminin hem de elementel karbon ve tuzlar üzerine adsorpsiyonun gerçekleştiği varsayımıyla geliştirilen mp-pp-LFER modeli diğer modellerden daha az sayıda veriyi KSA içinde bulundurmuştur. Bu durumun modelin hem adsorpsiyon hem de absorpsiyon katkısını oldukça yüksek tahmin etmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Buna bağlı olarak model $\log K_p$ değerlerini ölçülen değerlere kıyasla oldukça yüksek tahmin etmiştir. Ayrıca modelin hiçbir PCDF $\log K_p$ değerini KSA içinde bulunduramaması da dikkat çekici bir durumdur.

BUÜ bölgesi için alansal bir değerlendirme yapıldığında ise EQ alanında H-B, D-E ve L-M-Y modelleri verilerin sırasıyla %93,94, %93,94 ve %89,9'luk kısmını KSA içinde bulundurarak başarılı bir performans göstermişlerdir. Bu açıdan alan içinde absortif bir dağılımın baskınlığından söz edilebilir. Diğer modeller ise performans başarılarına göre QSPR (%57,89) > pp-LFER (%53,54) > J-P (%47,47) > mp-pp-LFER (%27,27) şeklinde sıralanmışlardır. NE alanında ise modeller başarılarına göre H-B (%100) > D-E (%98,94) > J-P (%86,17) > pp-LFER (%78,5) > QSPR (%42,5) > mp-pp-LFER (%26,6) şeklinde sıralanmışlardır. Artan $\log K_{OA}$ değerlerine rağmen H-B ve D-E modellerinin yüksek performanslarını koruması dikkat çekmiştir. L-M-Y modeli EQ alanında gösterdiği performansa kıyasla kısmen düşük bir performans göstermiş, J-P ve pp-LFER modelleri ise performansını en çok arttıran modeller olmuşlardır. MP alanında ise J-P, H-B, D-E ve pp-LFER modelleri verilerin %100'ünü KSA içinde bulundurmayı başararak üstün bir başarı göstermişlerdir. J-P modeli adsorpsiyon, H-B modeli adsorpsiyon, D-E modeli absorpsiyon ve adsorpsiyon pp-LFER modeli ise absorpsiyonun moleküler mekanizması yoluyla oluşturulmuş modeller olmalarına rağmen MP alanında PCDD/F'lerin G/P dağılım davranışını açıklamada başarılı olmuşlardır. QSPR ve mp-pp-LFER modelleri ise bu alanda hiçbir veriyi KSA içinde bulunduramamışlardır. Ayrıca bu iki modelin de alanlara göre başarıları EQ > NE > MP şeklindedir. Bu açıdan bu iki modelin düşük $\log K_{OA}$ değerine sahip PCDD/F'ler için daha başarılı oldukları söylenebilir. Daha önce belirtildiği gibi L-M-Y modelinin MP alanındaki performansı çeşitli güncel araştırmalara konu olmuştur. OCP'ler, PAH'lar, PBDE'ler ve PCB'ler için L-M-Y modelinin MP en başarılı performansı gösterdiği bildirilmiştir. Ancak bu çalışmada L-M-Y modeli MP alanında verilerin yalnızca %27,27'sini bulundurabilmiştir. L-M-Y modeli ile H-B modeline eklenen atmosferik çökelme parametresinin, özellikle yüksek $\log K_{OA}$ değerine sahip PCDD/F'ler için çökelme katkısını olduğundan fazla kabul etmesinin düşük $\log K_p$ değerlerinin tahmin edilmesine ve modelin MP alanında az sayıda veri bulundurmasına yol açtığı düşünülmektedir. Ancak bu çalışmada MP alanında EQ ve NE alanına kıyasla oldukça az sayıda veri bulunmaktadır.

Bu açıdan modellerin MP alanındaki performansları hakkında daha sağlıklı yorum yapabilmek adına farklı ortam sıcaklığına sahip alanlarda daha çok çalışmanın yürütülmesine ihtiyaç duyulmaktadır. BUÜ bölgesi için modellerin KSA içinde bulundurabildikleri veriler Şekil 4.14'te gösterilmiştir.



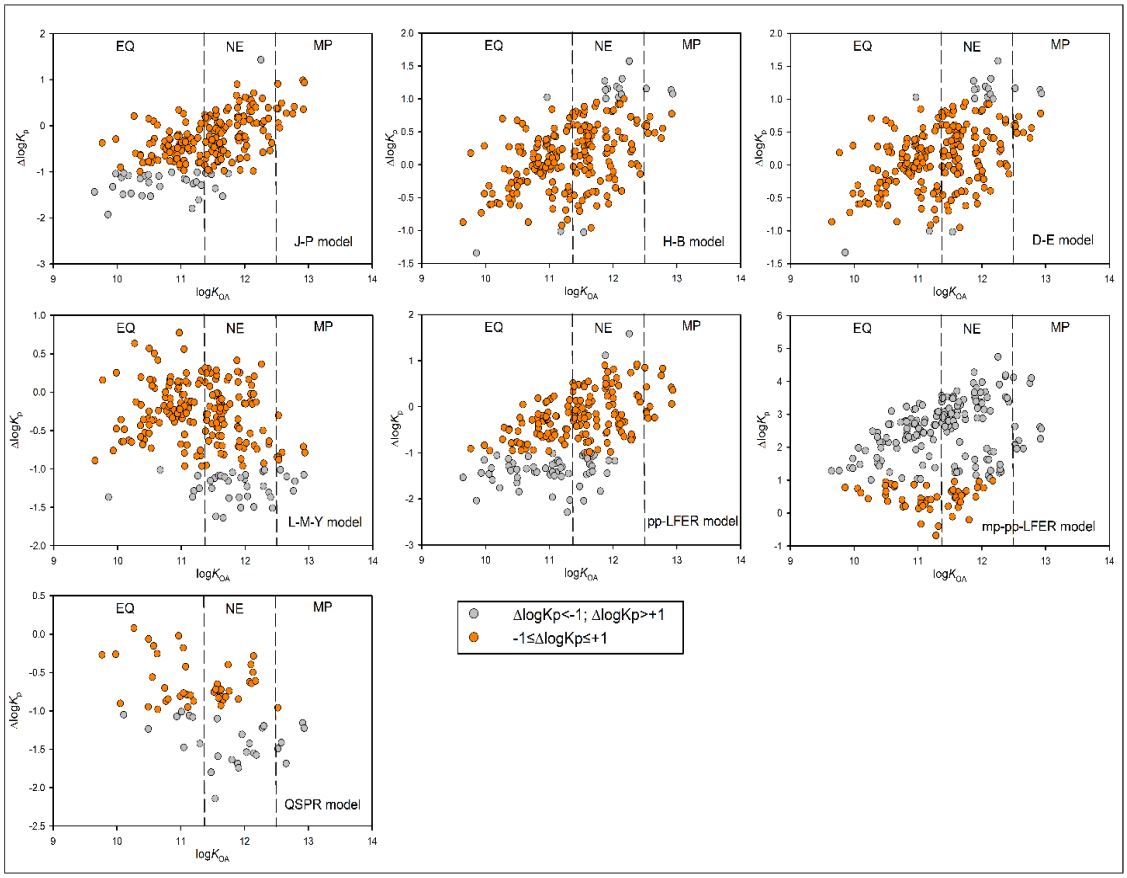
Şekil **4.14.** BUÜ bölgesi için modeller ile tahmin edilen $logK_p$ vs $logK_{OA}$

DAAT bölgesi ölçüm sonuçlarına göre EQ alanında 67, NE alanında 85 ve MP alanında 35 adet $logK_p$ ölçüm verisinin bulunduğu belirlenmiştir. Bu bölgede diğer örnekleme verilerine kıyasla MP alanında daha çok veri bulunmasının modellerin bölge performanslarını değerlendirme açısından önemli olacağı düşünülmektedir. Modeller KSA içinde veri bulundurma yüzdesi ve RMSE değerlerine göre en başarılıdan başarısız doğru L-M-Y (%91,44; RMSE: 0,54), pp-LFER (%87,7; RMSE: 0,7), J-P (%83,42; RMSE: 0,7), QSPR (%76,63; RMSE: 0,79), H-B (%70,05; RMSE: 0,9) ≈ D-E (%70,05; RMSE: 0,9) ve mp-pp-LFER (%11,77; RMSE: 2,78) şeklinde sıralanmışlardır.

PCDD/F'ler üzerindeki performansları daha önce değerlendirilmeyen L-M-Y ve pp-LFER modellerinin oldukça başarılı performanslar göstermeleri dikkat çekmiştir. L-M-Y modeli en başarılı model olmuştur. Böylelikle, DAAT bölgesindeki atmosferik PCDD/F'lerin G/P dağılımının açıklanmasında absorpsiyon ve atmosferik çökelme mekanizmalarının etkin bir rol oynadığını göstermiştir. H-B ve D-E modelleri diğer iki bölgede olduğu gibi birbirlerine oldukça yakın bir performans göstermişlerdir. Çok sayıda mekanizmanın katkısı değerlendirilerek oluşturulan mp-pp-LFER modeli ise yine diğer iki bölgede olduğu gibi KSA içinde en az sayıda veriyi bulundurabilmiş, en başarısız performansı gösteren model olmuştur.

DAAT bölgesinde düşük $\log K_{OA}$ değerlerine sahip $\log K_p$ ölçüm verileri üzerindeki model performansını değerlendirebilmek için oluşturulan EQ alanında ise QSPR (%100, RMSE: 0,62), L-M-Y (%98,51; RMSE: 0,36), H-B (%97,01; RMSE: 0,47) ve D-E (%97,01; RMSE: 0,47) modelleri yüksek bir performans göstermişlerdir. Diğer bölgelerin aksine QSPR modeli bütün verileri KSA içinde bulundurmayı başarmıştır. Ancak daha önce bahsedildiği üzere bu modelin performansı yalnızca PCDD türleri üzerinden değerlendirildiği için daha sağlıklı bir değerlendirme için daha çok sayıda veriye ihtiyaç duyulmaktadır. Yine de PBDE'lerin moleküler mekanizmaları göz önüne alınarak geliştirilen bu modelin gösterdiği performans oldukça ilgi çekicidir. L-M-Y; H-B ve D-E modelleri de başarılı tahmin performansları göstererek adsorpsiyon mekanizmasının EQ alanında PCDD/F'lerin G/P dağılımında baskın olan mekanizma olduğunu göstermiştir. Diğer modeller ise performans başarılarına göre şu şekilde sıralanmışlardır: pp-LFER (%73,13; RMSE: 0,74), J-P (%64,18; RMSE: 0,91) ve mp-pp-LFER (%19,4; RMSE: 2,22). NE alanında J-P (%95,29; RMSE: 0,4), pp-LFER (%94,12; RMSE: 0,55) ve L-M-Y (%90,59; RMSE: 0,44) modellerinin en başarılı performansı gösteren modeller oldukları belirlenmiştir. Bu üç model birbirlerinden farklı mekanizmaları baz alarak oluşturulmuş olmalarına rağmen bu alanın G/P dağılımını başarılı bir şekilde tahmin etmeyi başarabilmişlerdir. J-P modeli diğer iki bölgenin de NE alanında G/P dağılımını tahmin etme konusunda başarılı olarak bu modelin özellikle orta dereceli $\log K_{OA}$ değerleri için genel olarak başarılı bir profil sunduğunu göstermiştir. Diğer modeller ise H-B (%62,35; RMSE: 0,9) > QSPR (%66,67; RMSE: 0,6) > D-E (%60; RMSE: 0,9) ve mp-pp-LFER (%8,24; RMSE: 2,63) şeklinde sıralanmışlardır.

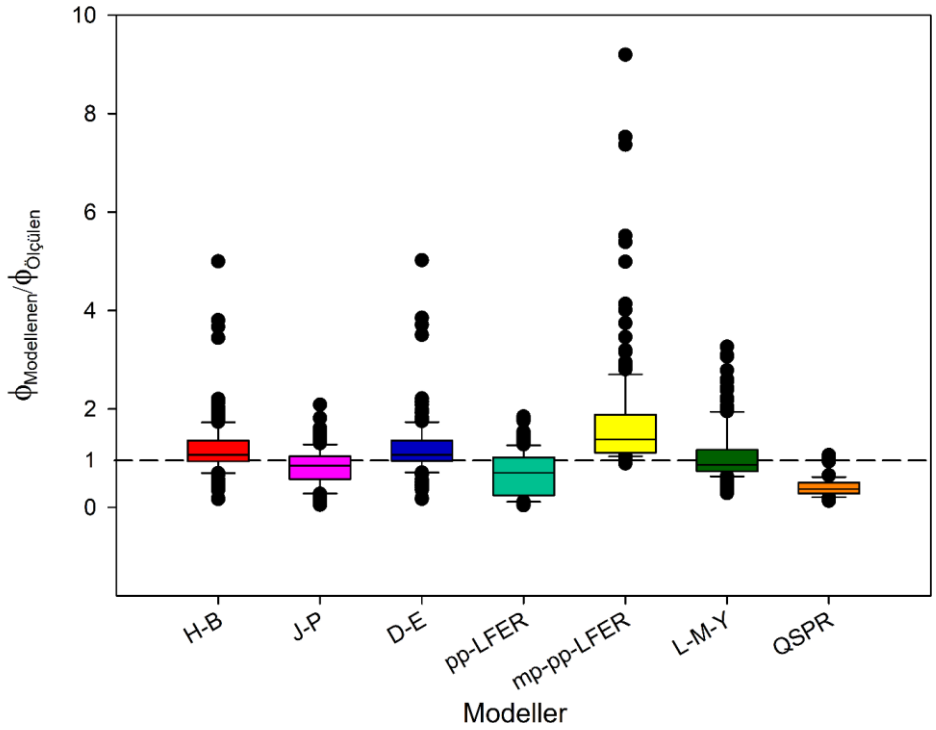
Yüksek $logK_{OA}$ değerlerine sahip $logK_p$ ölçüm verilerinin değerlendirildiği MP alanında ise yeni modellerden olan pp-LFER (%100; RMSE: 0,84), bütün verileri KSA içerisinde bulundurmayı başararak üstün bir başarı göstermiştir. Model üç bölge içinde MP alanında en başarılı model olarak, yüksek $logK_{OA}$ değerlerine sahip PCDD/F'lerin G/P dağılımını açıklamada başarılı olduğunu kanıtlanmıştır. Diğer modeller J-P (%88,57; RMSE: 1,17) > L-M-Y (%71,43; RMSE: 0,82) > H-B (%37,14; RMSE: 1,37) ≈ D-E (%37,14; RMSE: 1,37) ve QSPR (%61,11; RMSE: 0,87) şeklinde sıralanmış olup, mp-pp-LFER modelinin bu alanda hiçbir veriyi KSA içinde bulunduramadığı görülmüştür. Yalnızca pp-LFER modelinin performansı artan $logK_{OA}$ değerleri ile birlikte artış göstermiş olup, H-B, D-E, mp-pp-LFER ve L-M-Y modellerinin performansları artan $logK_{OA}$ değerleri ile birlikte düşüş göstermiştir. J-P ve QSPR modelleri ise artan $logK_{OA}$ değerlerinde daha dalgalı bir performans profili sunmuşlardır. Modelleri KSA içinde bulundurabildikleri veriler Şekil 4.15'te gösterilmiştir.



Şekil 4.15. DAAT bölgesi için modeller ile tahmin edilen $logK_p$ vs $logK_{OA}$

4.5. Modellenen/Ölçülen Partikül Fraksiyonlarının (ϕ) Karşılaştırılması

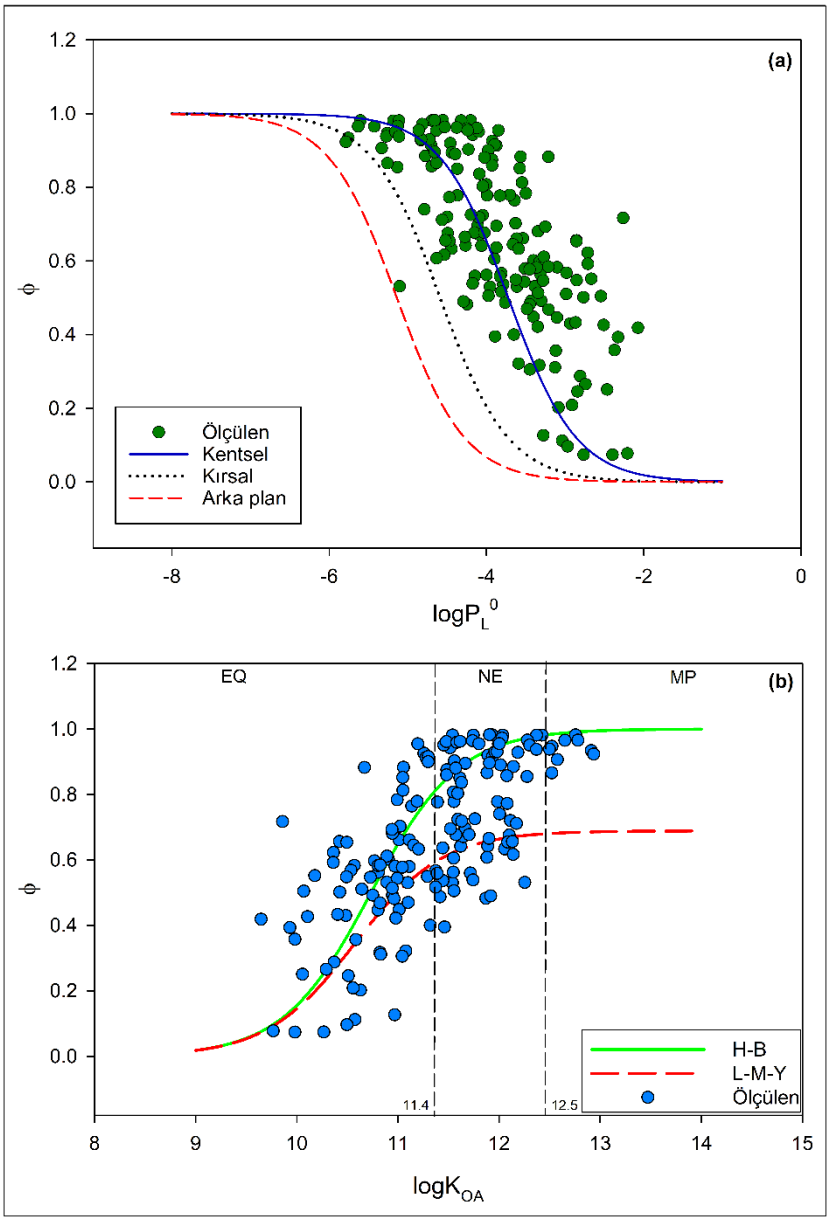
G/P dağılım modellerinin tahmin performansını karşılaştırmak için modeller ile elde edilen partikül fraksiyon değerleri, ölçüm ile elde edilen partikül fraksiyon değerlerine bölünmüştür ($\phi_M/\phi_{Ö}$). Model başarısı, bu değerin 1'e yakınlığı ile belirlenmiştir. BTL bölgesi modellerin bizim verilerimizin tahminindeki başarıları şu şekilde sıralanabilir: L-M-Y (0,90±0,12) > H-B (1,19±0,16) ≈ J-P (0,82±0,21) ≈ D-E (1,198±0,19) > pp-LFER (0,68±0,17) > QSPR (0,42±0,08) > mp-pp-LFER (1,74±0,33). Modellerin $\phi_M/\phi_{Ö}$ oranları Şekil 4.16'da verilmiştir.



Şekil 4.16. BTL bölgesi için modellenen / ölçülen partikül fraksiyonları

J-P modeli yalnızca adsorpsiyon, H-B modeli yalnızca absorpsiyon, D-E modeli ise bu iki mekanizmayı birlikte değelendirmesine rağmen üç modelin de ϕ tahmininde oldukça yakın bir performans sergilemesi dikkat çekicidir. J-P modelinin ϕ değerini ölçülen değerlere kıyasla kısmen düşük tahmin ettiği saptanmıştır (Şekil 4.10). Benzer sonuçlar Li ve diğ. (2008) ve Meng ve diğ. (2007) tarafından da bildirilmiştir. Ancak, modelin ϕ değerini ölçülen değerlerden fazla tahmin ettiğini bildiren çalışmalar da mevcuttur (Kadowaki ve Naitoh, 2005; Oh ve diğ., 2001).

Lohmann ve diğ. (2000) bu durumun, kullanılan farklı P_L^0 değerlerinden kaynaklanabileceğini bildirmiştir. Ayrıca, kentsel, kırsal ve arkaplan bölgeler için model kullanılarak oluşturulan tahmin eğrileri içinde ölçüm değerleri ile en yakın sonuçları kentsel eğrinin gösterdiği görülmüştür. Örnekleme bölgesi kentsel özellikte bir bölge olduğundan, modelin başarısı çalışma boyunca bu eğri üzerinden değerlendirilmiştir. Ayrıca modelin özellikle en düşük klor sayısına sahip ($\log P_L^0 > -3$) türler için ϕ değerini ölçülen değerlerden oldukça düşük tahmin ettiği görülmüştür. Benzer sonuçlar Die ve diğ. (2015) ve Qin ve diğ. (2012) tarafından da bildirilmiştir. Bu çalışmada BTL bölgesi için yedi model ile elde edilen ϕ değerleri, ölçülen ϕ değerleri ile karşılaştırıldığında L-M-Y modelinin, genel anlamda en başarılı performansı gösteren model olduğu belirlenmiştir. Bu model ile H-B modeline eklenen kararlı hal parametresi (α), partiküllerin ıslak ve kuru çökelmelerini dikkate alarak oluşturulmuş bir parametredir. H-B modelinin bizim verilerimize göre ϕ değerini yüksek tahmin ettiği saptanmıştır. Ancak bu model ile eklenen α parametresi ile L-M-Y modelinin bizim sonuçlarımıza yakın sonuçlar vererek oldukça başarılı bir performans sergilediği görülmektedir. Böylelikle "α" değerinin, PCDD/F'lerin G/P dağılımında oldukça önemli bir yere sahip olduğu, ıslak ve kuru çökelme mekanizmalarının ihmal edilmemesi gerektiği sonucuna varılmıştır. Absorpsiyon mekanizması üzerine kurulu H-B ve ve L-M-Y modellerinin tahmin eğrileri ile ölçülen değerlerin karşılaştırılması Şekil 4.17'de gösterilmiştir. Şekilden görüldüğü üzere, EQ alanında iki modelin tahmin eğrileri birbirlerine oldukça yakın seyretmiştir. Modellerin tahmin eğrileri arasındaki fark NE alanında daha belirgin hale gelmiş, MP alanında ise en üst seviyeye ulaşmıştır. Bu durum L-M-Y modeli ile tahmin edilen ϕ değerinin belirli bir değere ulaştıktan sonra sabitlenmesinden kaynaklanmaktadır (Li ve diğ., 2015). İki modelin tahmin eğrileri arasındaki farkın en yüksek seviyeye çıktığı MP alanında konumlanan ölçüm verilerinin H-B tahmin eğrisinin altında, L-M-Y tahmin eğrsinin ise üzerinde dağılım gösterdikleri görülmüştür.

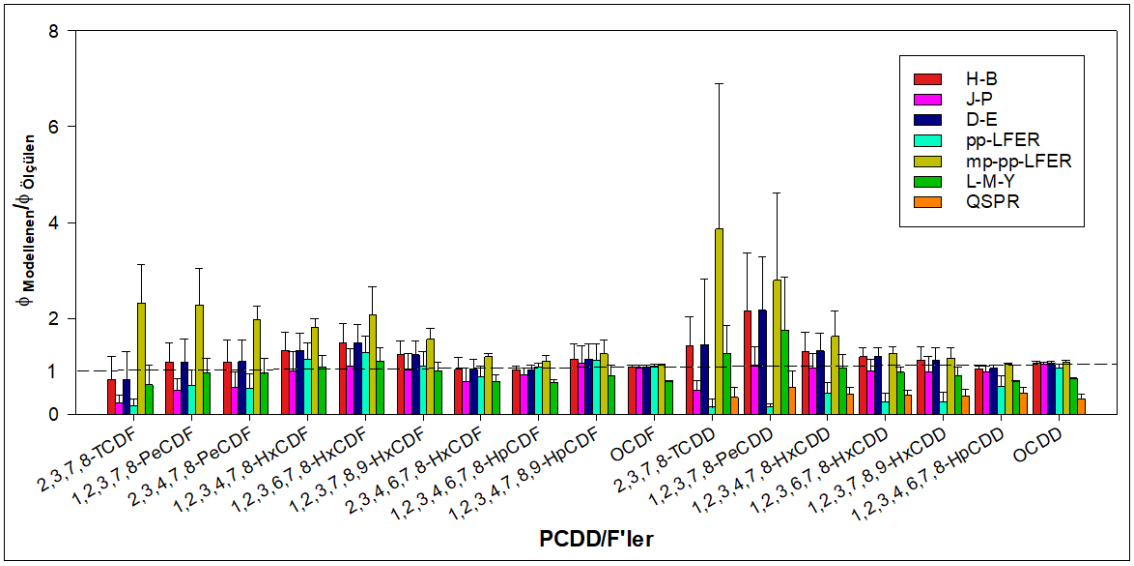


Şekil 4.17. BTL bölgesi için H-B ve L-M-Y modelleri ile tahmin edilen partikül fraksiyonunun ölçülen partikül fraksiyonu ile karşılaştırılması

Yalnızca H-B, D-E ve mp-pp-LFER modelleri, ϕ değerini ölçülen değerden daha yüksek tahmin etmiştir. Diğer modeller bu değeri ölçülenden düşük tahmin etmekle birlikte, mp-pp-LFER modeli en yüksek tahminleri yapan modeldir. Bu modelin düşük klorlu türler için ϕ değerini görece yüksek bir şekilde tahmin ettiği, yüksek klorlu türlerde ise daha tutarlı bir tahmin profili çizdiği görülmüştür.

Partikül fraksiyonlarını en yüksek tahmin eden modelden en düşük tahmin edene doğru modeller; mp-pp-LFER, D-E, H-B, L-M-Y, J-P, pp-LFER ve QSPR şeklinde sıralanmaktadır. Yalnızca mp-pp-LFER modeli PCDD türlerinin ϕ değerlerini PCDF'lere kıyasla daha doğru tahmin etmiştir.

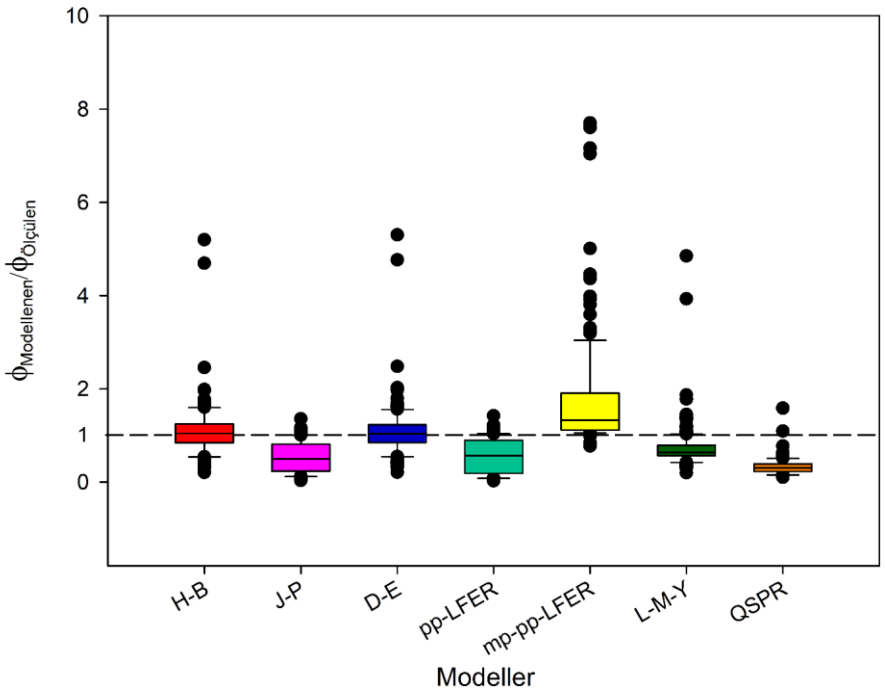
EQ alanı incelendiğinde modeller, L-M-Y (0,94±0,63); H-B (1,17±0,76); D-E (1,18±0,76); J-P (0,61±0,36); pp-LFER (0,48±0,37); QSPR (0,38±0,25); mp-pp-LFER (2,13±1,46) şeklinde sıralanmıştır. NE alanı incelendiğinde ise J-P (1,05±0,22); pp-LFER (0,91±0,41); L-M-Y (0,88±0,21); H-B (1,24±0,29); D-E (1,25±0,29); mp-pp-LFER (1,34±0,34) ve QSPR (0,47±0,1) şeklinde bir sıralama oluşmuştur. MP alanında, pp-LFER (1,02±0,03); J-P (1,05±0,04); H-B (1,06±0,04); D-E (1,06±0,04); mp-pp-LFER (1,07±0,04); L-M-Y (0,73±0,03); QSPR (0,4±0,06) olarak sıralanmıştır. H-B ve D-E modellerinin üç alan için de neredeyse aynı performansı göstermesi, D-E modeli ile H-B modeline eklenen adsorpsiyon mekanizmasının G/P dağılımını değiştirecek seviyede olmadığına işarettir. Bu iki model de özellikle yüksek klorlu türlerin ϕ tahmininde iyi bir performans göstermiştir. Tür bazında $\phi_M/\phi_Ö$ oranları Şekil 4.18'de gösterilmiştir. Qiao ve diğ. (2022) PCB'ler üzerinde yaptıkları çalışmada, QSPR hariç bütün modelleri karşılaştırmış, bu çalışmaya benzer olarak L-M-Y modelinin ϕ tahmininde en başarılı performansı gösterdiğini bildirmişlerdir. Iakovides ve diğ. (2022) Güney Kıbrıs'ta kentsel bir alanda yaptıkları çalışmada H-B; J-P ve L-M-Y modellerini karşılaştırmış ve L-M-Y modelinin genel olarak çoğu PCB ve OCP için daha iyi ϕ tahminleri verdiğini ancak J-P modeli ile yapılan tahminlerin çoğu PAH üyesi için H-B ve L-M-Y modellerinden daha iyi tahminler yaptığını, bunun da adsorptif dağılımı işaret ettiğini belirtmiştir. PBDE bileşikleri için yapılan bir çalışmada ise MP alanı için J-P, H-B, D-E, pp-LFER, mp-pp-LFER, L-M-Y ve QSPR modellerinden elde edilen ϕ değerlerini, ölçülen ϕ değerleri ile oranlanmış, değerlerin sırasıyla 2,08±1,6; 2,06±1,6; 2,06±1,6; 2,0±1,5; 2,08±1,6; 1,28 ± 0,93 ve 1,46 ± 1,1 olduğu belirtilip en yakın tahmini L-M-Y modelinin yaptığı bildirilmiştir (Qiao ve diğ., 2020).



Şekil 4.18. BTL bölgesinde PCDD/F türleri için tahmin edilen / ölçülen partikül fraksiyonları

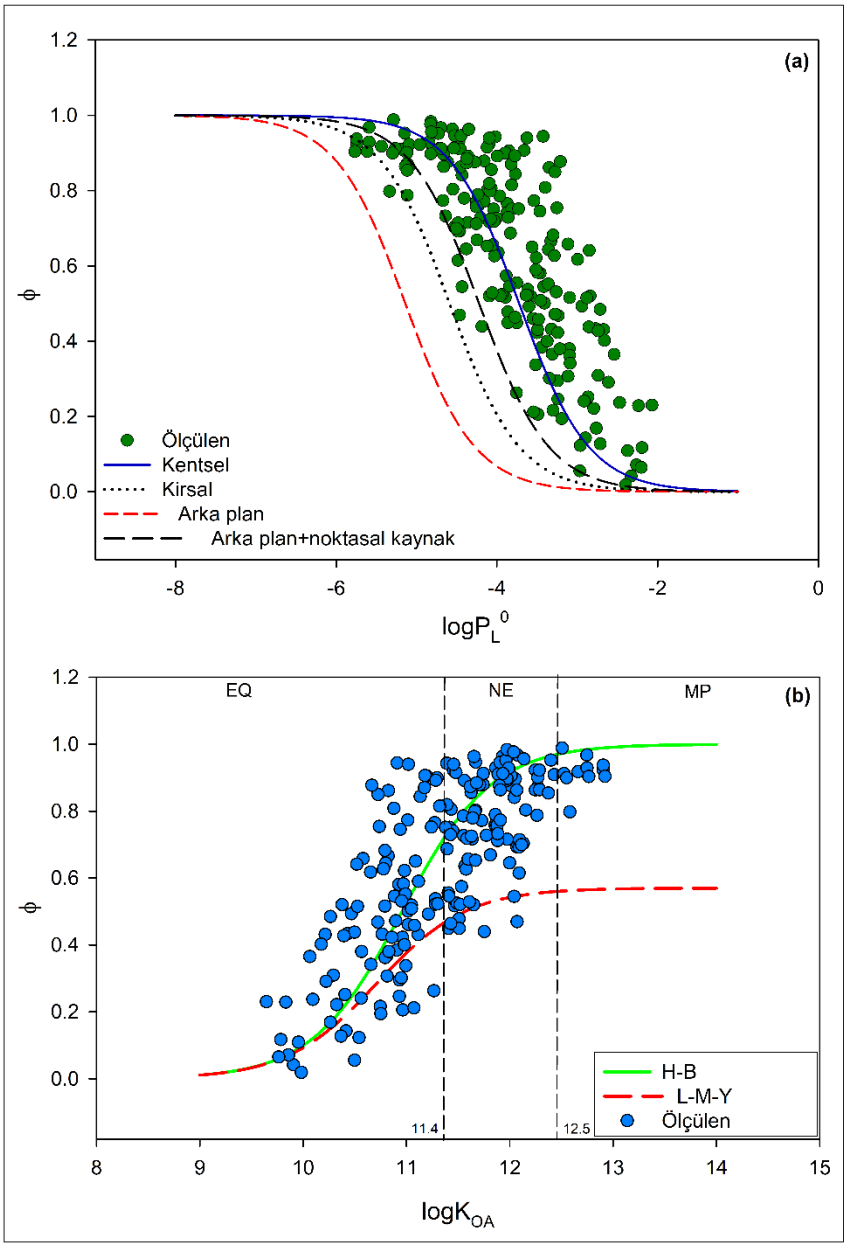
BUÜ bölgesi için modeller, ortalama $\phi_M/\phi_{Ö}$ oranını 1'e yakın tahmin edebilme konusunda şu şekilde sıralanmışlardır: D-E (1,1±0,19) ≈ H-B (1,1±0,2) > L-M-Y (0,68±0,24) > pp-LFER (0,57±0,15) > J-P (0,53±0,18) > QSPR (0,34±0,08) > mp-pp-LFER (2,04±0,84). Modellerin $\phi_M/\phi_{Ö}$ oranları Şekil 4.19'da verilmiştir

.



Şekil 4.19. BUÜ bölgesi için modellenen / ölçülen partikül fraksiyonları

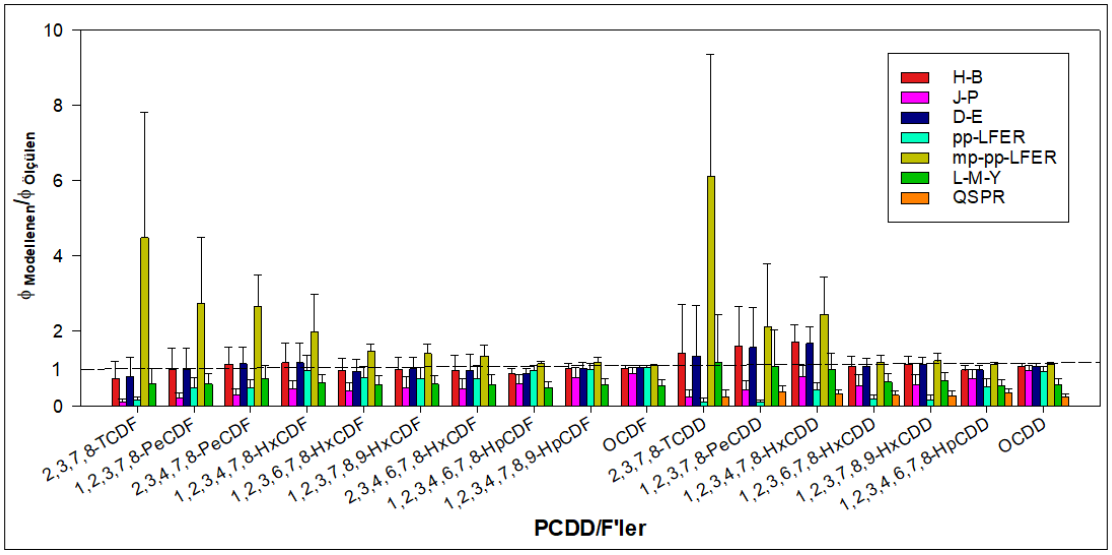
Bu bölgede, BTL'nin aksine D-E ve H-B modellerinin en başarılı performansı veren modeller oldukları görülmüştür. Bu iki model ϕ değerini, $\phi_M/\phi_{ö}$ oranının 1'e oldukça yakın olacak şekilde tahmin etmişlerdir. Diğer modeller ise (mp-pp-LFER hariç) ϕ değerini ölçülen değerlere kıyasla düşük bir şekilde tahmin etmişlerdir. L-M-Y modeli ile H-B modeline eklenen çökelme mekanizması, modelin ϕ değerini ölçülenden düşük bir şekilde tahmin etmesine yol açmıştır. L-M-Y modelinin BTL bölgesinde BUÜ bölgesine kıyasla yüksek bir performans göstermesinin sebebinin model hesabında kullanılan TSP değeri ile ilgili olduğu düşünülmektedir. J-P modeli de BTL bölgesine kıyasla BUÜ bölgesinde daha başarısız bir performans göstermiştir. Bu durumun daha önce bahsedildiği üzere kullanılan θ değerinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Kentsel alanlar için bildirilen θ değeri kullanıldığından modelin daha başarılı bir performans gösterdiği görülmüştür (Şekil 4.20).



Şekil 4.20. BUÜ bölgesi için H-B ve L-M-Y modelleri ile tahmin edilen partikül fraksiyonunun ölçülen partikül fraksiyonu ile karşılaştırılması

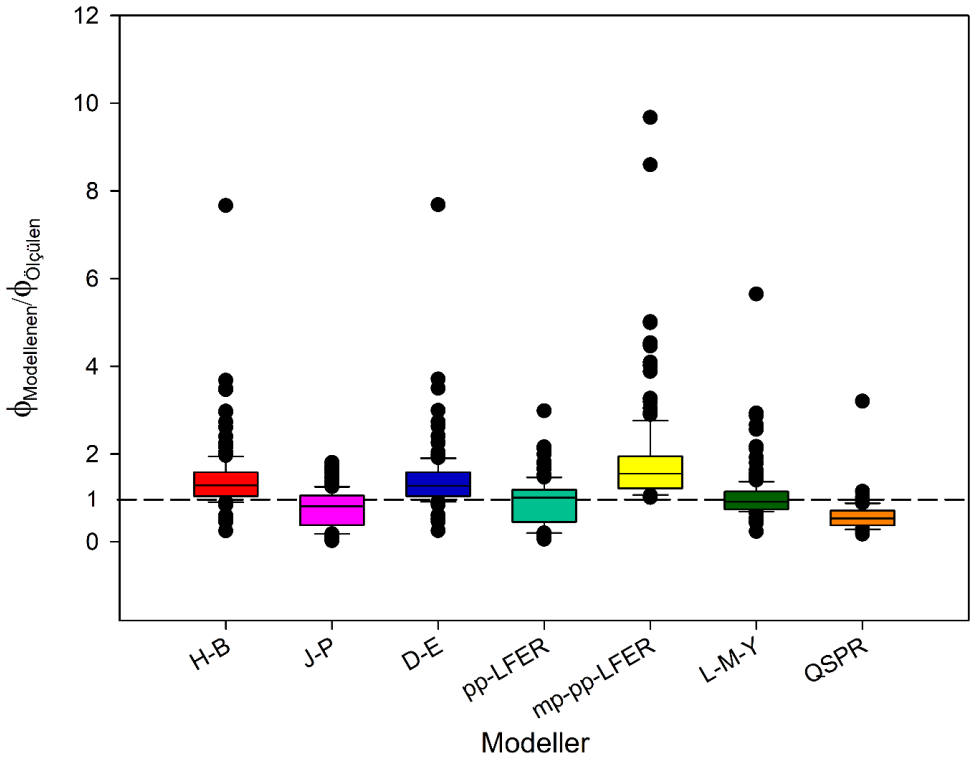
Modellerin PCDD/F türleri bazında ϕ tahmin performansı en çok mp-pp-LFER modelinde değişim göstermiştir. Model özellikle 2,3,7,8-TCDD (ortalama $\phi_M/\phi_{Ö}$: 6,11±8,23) ve 2,3,7,8-TCDF (ortalama $\phi_M/\phi_{Ö}$: 4,49±3,33) türleri için oldukça yüksek tahminlerde bulunmuş, bu da modelin başarısız olmasına sebep olmuştur. Diğer modeller için de tür bazında ϕ değerinin tahmininde bazı dalgalanmalar olsa da bu durum daha çok mp-pp-LFER modelinde gözlenmiştir (Şekil 4.21). Modeller EQ alanında en başarılıdan

en başarısıza doğru şu şekilde sıralanmıştır: D-E (1,04±0,75) ≈ H-B (1,04±0,76) > L-M-Y (0,68±0,66) > pp-LFER (0,35±0,32) > QSPR (0,33±0,29).> J-P (0,27±0,18) mp-pp-LFER (2,83±3,5). En başarılı modeller incelendiğinde, EQ alanında absorpsiyon mekanizmasının baskınlığından bahsedilebilir. NE alanında ise EQ alanında olduğu gibi yine en başarılı modellerin D-E (1,15±0,23) ve H-B (1,16±0,24) modelleri olduğu görülmüştür. Diğer modeller ise pp-LFER (0,76±0,33) > J-P (0,74±0,19) > L-M-Y (0,68±0,2) ≈ mp-pp-LFER (1,32±0,3) > QSPR (0,34±0,11) şeklinde sıralanmıştır. Özellikle pp-LFER modelinin artan bu alanda performansını EQ alanına kıyasla büyük oranda arttırması dikkat çekmiştir. MP alanında ise model başarı sıralaması diğer iki bölgeye kıyasla büyük değişiklik göstermiştir. Buna göre modellerin bu alandaki sıralaması pp-LFER (1,03±0,05) > J-P (1,04±0,06) > H-B (1,07±0,06) > D-E (1,09±0,06) ≈ mp-pp-LFER (1,09±0,06) > L-M-Y (0,62±0,03) > QSPR (0,3±0,05) şeklinde oluşmuştur. J-P ve pp-LFER modelleri EQ ve NE alanlarında zayıf performanslar göstermelerine rağmen artan $\log K_{OA}$ değerleri ile birlikte performanslarını önemli ölçüde arttırmışlar ve MP alanında en başarılı performans göstermeyi başaran modeller olmuşlardır. Ayrıca mp-pp-LFER modeli de bu alanda performansını arttırmış ve başarılı bir performans sergilemiştir.



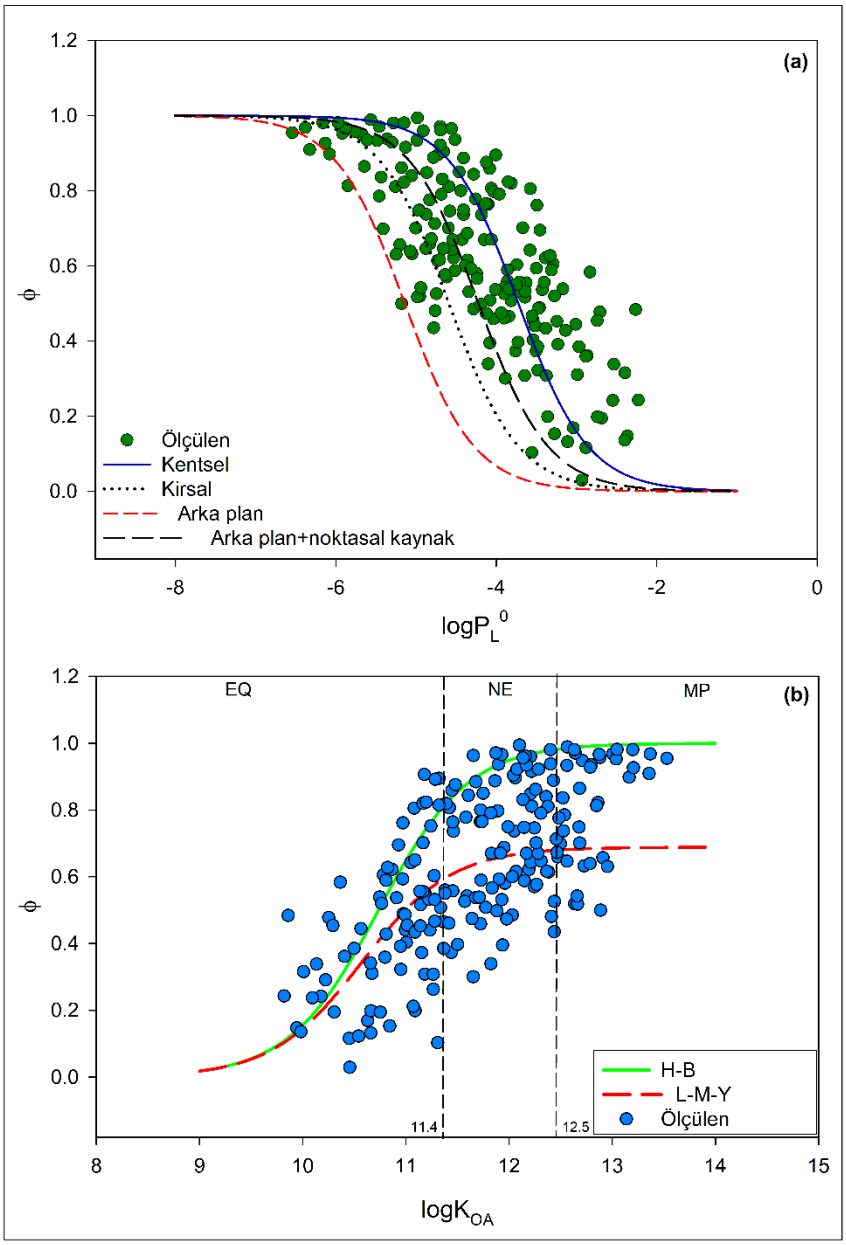
Şekil 4.21. BUÜ bölgesinde PCDD/F türleri için tahmin edilen / ölçülen partikül fraksiyonları

DAAT bölgesinde modellerin G/P dağılımını tahmin etme performansını daha kapsamlı bir şekilde değerlendirebilmek amacıyla $\phi_M/\phi_{ö}$ oranlarının 1'e yakınlığı incelenmiştir. Buna göre modeller $\phi_M/\phi_{ö}$ oranının 1'e yakınlığına göre L-M-Y (1,09±0,17) ≈ pp-LFER (0,9±0,26) > J-P (0,74±0,31) > H-B (1,48±0,23) ≈ D-E (1,48±0,23) > QSPR (0,58±0,16) > mp-pp-LFER (1,93±0,4) şeklinde sıralanmıştır (Şekil 4.22).



Şekil 4.22. DAAT bölgesi için modellenen / ölçülen partikül fraksiyonları

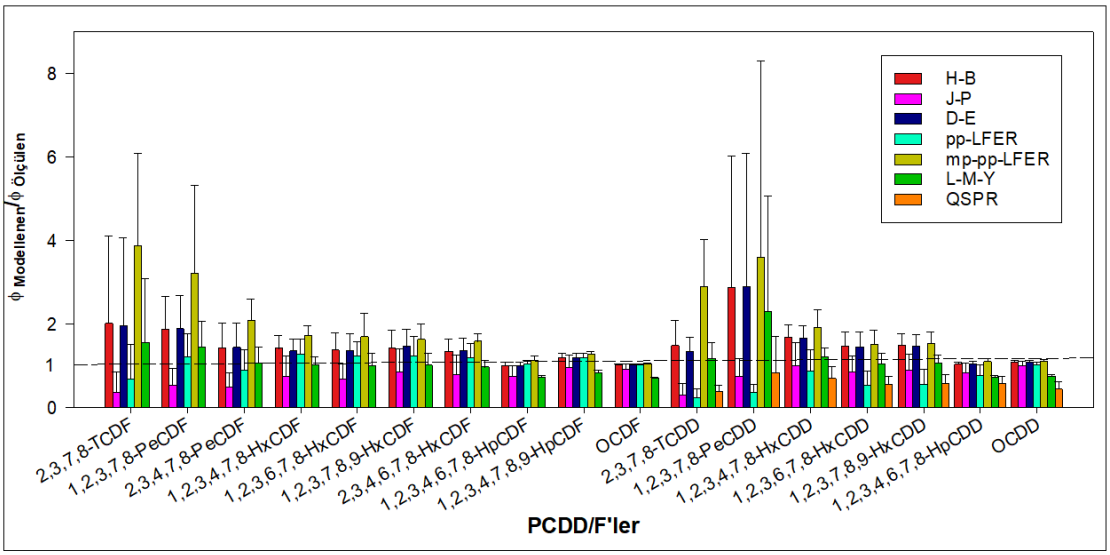
J-P ve QSPR modelleri ölçülen ϕ değerlerine kıyasla düşük bir tahmin profili sunmuşlardır. J-P modelinde kullanılan θ parametresi için arka plan + noktasal kaynaklar için bildirilen değer seçilmiştir. Çünkü DAAT örnekleme bölgesi yarı-kentsel özellikte bir bölgedir ve yarı-kentsel özellikteki bölgeler için herhangi bir θ değeri bildirilmemiştir. Modelin, θ parametresi için kentsel alanlar için bildirilen değer kullanıldığında daha başarılı bir performans gösterdiği görülmektedir (Şekil 4.23).



Şekil 4.23. DAAT bölgesi için H-B ve L-M-Y modelleri ile tahmin edilen partikül fraksiyonunun ölçülen partikül fraksiyonu ile karşılaştırılması

BTL ve BUÜ bölgeleri için de yüksek bir tahmin profili gösteren mp-pp-LFER modeli, DAAT bölgesi için ortalama ϕ değerini ölçülen ϕ değerinden yaklaşık 2 kat fazla tahmin ederek başarısız bir performans göstermiştir. Modelin ϕ değerini ölçülen değere kıyasla bu kadar yüksek tahmin etmesinin en önemli sebebi düşük klorlu türlerin (2,3,7,8-TCDD/F; 1,2,3,7,8-PeCDD/F) ϕ değerini etme konusundaki başarısızlığıdır (Şekil 4.24). Model ile elde edilen sonuçlar, bu türler için ortalama $\phi_M/\phi_Ö$ oranının 3,39±2,79 olduğunu

göstermektedir. Bu model dışında H-B ve D-E modelleri ϕ değerini ölçülen değere kıyasla yüksek tahmin etmişlerdir. L-M-Y modeli ise BTL bölgesinden sonra DAAT bölgesi için de en başarılı model olarak, PCDD/F'lerin G/P geçişlerinde absorpsiyon, kuru ve ıslak çökelme mekanizmalarının ne kadar önemli bir rol oynadığını ortaya koymuştur. Ancak model BUÜ bölgesinde ϕ değerini tahmin etme konusunda diğer iki bölge kadar başarılı olamamıştır. Bunun, model hesaplamasında kullanılan TSP değerinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Üç bölge için ϕ değerini hesaplarken, ölçülen ortalama TSP değerleri kullanılmıştır. BUÜ bölgesi için ölçülen ortalama TSP değeri BTL ve DAAT bölgelerine göre daha düşüktür. Bu da L-M-Y modelinin BUÜ bölgesinde BTL ve DAAT bölgelerine göre ϕ değerini daha düşük bir şekilde tahmin etmesine yol açmıştır. H-B ve D-E modelleri ise ϕ değerini tahmin etmede BUÜ bölgesinde oldukça başarılı bir performans gösterirken, BTL ve DAAT bölgelerinde BUÜ bölgesinde olduğu kadar başarılı olamamışlardır. Bu durum da kullanılan ortalama TSP değerleri ile doğrudan ilgilidir. H-B ve D-E modellerinin, düşük TSP değerleri kullanıldığında daha başarılı bir tahmin profili sundukları görülmüştür. Modellerin başarısı $\log K_{OA}$ değerlerine göre oluşturulmuş EQ, DE ve MP alanları içinde incelenmiştir. Buna göre modeller EQ alanında $\phi_M/\phi_Ö$ oranını tahmin etme başarısına göre şu şekilde sıralanmıştır: L-M-Y (1,3±1,38) > QSPR (0,6±0,64) > pp-LFER (0,58±0,53) > H-B (1,64±1,67) ≈ D-E (1,65±1,68) > J-P (0,33±0,3) > mp-pp-LFER (2,8±2,43). Buna göre EQ alanında absorpsiyon ve çökelme mekanizmalarının hakimiyetinden söz edilebilir. NE alanında ise modeller L-M-Y (1,02±0,29) > pp-LFER (1,04±0,4) > J-P (0,89±0,27) > QSPR (0,58±0,22) > H-B (1,43±0,41) ≈ D-E (1,44±0,37) > mp-pp-LFER (1,54±0,45) şeklinde sıralanmışlardır. EQ alanında olduğu gibi L-M-Y modeli yine en başarılı model olmuştur. J-P ve pp-LFER modelleri ise bu alanda performanslarını EQ alanına kıyasla önemli ölçüde arttırmışlardır. MP alanında ise modeller L-M-Y (0,87±0,21) > pp-LFER (1,15±0,24) > J-P (1,17±0,22) > H-B (1,25±0,3) ≈ D-E (1,26±0,27) ≈ mp-pp-LFER (1,27±0,3) > QSPR (0,67±0,15) olarak sıralanmışlardır. L-M-Y modeli bu alanda da üstün performansını sürdürmüştür. H-B, D-E ve mp-pp-LFER modellerinin oldukça yakın bir performans göstermesi dikkat çekmiştir. Ayrıca mp-pp-LFER modelinin üç alan içindeki en iyi performansını bu alanda göstermiştir.



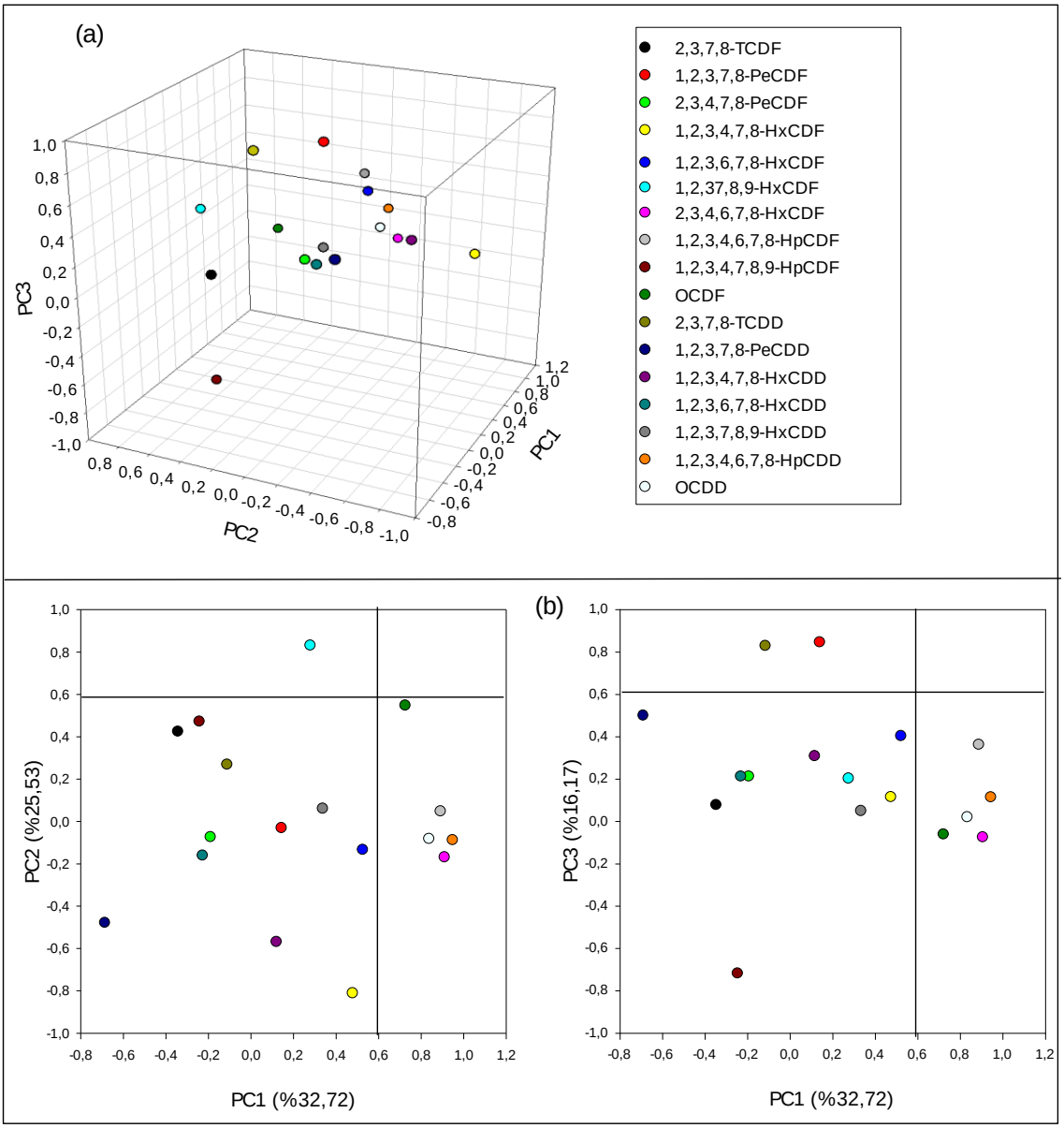
Şekil 4.24. DAAT bölgesinde PCDD/F türleri için tahmin edilen / ölçülen partikül fraksiyonları

4.6. Kaynak analizi

PCDD/F kaynaklarını tespit edebilmek amacıyla Temel Bileşen Analizi (TBA) yapılmıştır. Bu amaç doğrultusunda SPSS Statistics 28.0 programı kullanılmıştır. Analizde Başlangıç Özdeğerleri 1'in üzerinde olanlar dikkate alınmış ve buna göre bileşen sayısı belirlenmiştir. Bileşenler, % 60'ın üzerinde olan ve bileşeni oluşturduğu kabul edilen türlere dayanmaktadır. Döndürme yöntemi olarak Kaiser Normalizasyonu ile Varimaks yöntemi seçilmiştir (Çalışkan ve diğ., 2020). Yapılan analiz sonucunda BTL bölgesi için beş bileşen bulunmuştur. Bu bileşenler varyansın önemli bir bölümünü temsil etmektedir (%89,82). Bileşenlerin karşılaştırılması Şekil 4.25'de gösterilmiştir. İlk bileşen (PC1) toplam varyansın % 32,72'sini, ikinci bileşen (PC2) %25,53'ünü, üçüncü bileşen (PC3) % 16,17'sini, dördüncü bileşen (PC4) % 9,12'sini, beşinci bileşen (PC5) ise %6,27'sini temsil etmektedir. PC1 bileşeninde, en yüksek katkı yapan türler sırasıyla 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD, 1,2,3,7,8,9-HxCDF, 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF, OCDD ve OCDF'dir. Jang ve diğ. (2020), tünel havasında önemli derecede OCDD bulunduğunu ve dizel içten yanmalı motorların emisyon faktörlerinin benzinli araçlardan daha büyük olduğunu belirtmiştir. 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD türünün, OCDD ile birlikte tünel havasında en çok bulunan tür olduğu bildirilmiştir (Jang ve diğ., 2020; Ngo ve diğ., 2020). 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF türünün, araç emisyonlarında yoğun olarak bulunduğu bildirilmiştir (Jang ve

diğ., 2020; Ngo ve diğ., 2020). Kurşunsuz benzin kullanan araçlar için, OCDD ve OCDF türlerinin, mazot yakıtlı araçlar için ise 1,2,3,7,8,9-HxCDD; 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD ve OCDD'nin belirteç türler oldukları bildirilmiştir (Lee ve diğ., 2004). Bu faktör araç emisyonları ile ilişkilendirilmiştir. Daha önceden belirtildiği gibi, örnekleme bölgesinin hemen yanından trafiğin yoğun olduğu bir yol geçmektedir. Bölge, sürekli bir şekilde araç emisyonlarının etkisi altındadır. PC2 bileşeninde ise yalnızca 2,3,4,6,7,8-HxCDF türünün faktör yükünün 0,6'dan yüksek olduğu saptanmıştır. Faktörün oluşmasında tek bir tür etkili olduğundan bu faktör için net bir kaynak analizi yapmak zordur. 2,3,4,6,7,8-HxCDF, çeşitli kaynaklar vasıtasıyla havaya salınabilir. Bock ve diğ. (2021) odun yakma, atık yakma ve metal eritme işlemleri ile 2,3,4,6,7,8-HxCDF türü salınımı gerçekleşebileceğini bildirmiştir. Bu faktör, evsel ısınma kaynaklı olabilir. Örnekleme bölgesi şehir merkezindedir. Bu açıdan evsel ısınma kaynaklı kirletici salınımından etkilenmesi oldukça muhtemeldir. Ayrıca, örnekleme bölgesine 1,5 km uzaklıkta, odun ve kütük yakımı gerçekleştirilen bir açık alan bulunmaktadır. Bu işlem çok sık yapılmasa da, bölgeyi etkilemiş olabilir. PC3 bileşeninde sırasıyla 1,2,3,7,8-PeCDF ve 2,3,7,8-TCDD türleri en yüksek katkıları yapan türler olarak belirlenmiştir. Bock ve diğ. (2021) 1,2,3,7,8-PeCDF ve 2,3,7,8-TCDD türlerinin odun yakma ve metal eritme işlemleri ile birlikte atmosfere salınabileceğini bildirmiştir. Örnekleme bölgesinin ~4 km çevresinde, demir-çelik ile işlem yapan irili ufaklı birçok işletme bulunmaktadır. Bu faktör, bu işletmelerden salınan emisyonlar ile ilişkilendirilmiştir. Ayrıca, civarda ısınma amacı ile kısmen de olsa odun yakılması sözkonusudur. PC4 bileşeninde faktör yükü 0,6'dan büyük üç tür saptanmıştır. Bunlar, 2,3,4,7,8-PeCDF, 2,3,7,8-TCDF ve 1,2,3,6,7,8-HxCDF'dir. 2,3,4,7,8-PeCDF ve 1,2,3,6,7,8-HxCDF türlerinin birlikte salınımı, araç emisyonları ile ilişkilendirilmiştir (Ngo ve diğ., 2020). Ayrıca, trafik bölgelerinde yürütülen bazı çalışmalarda 2,3,7,8-TCDF türününbaskın türlerden biri olduğu bildirilmiştir (Chang ve diğ., 2004; Deng ve diğ., 2011). Bu faktör de bölgenin araç emisyonlarına maruziyet durumu ile ilişkilendirilmiştir. PC5 bileşeninde 1,2,3,7,8,9-HxCDD ve 1,2,3,6,7,8-HxCDD bileşikleri dışında faktör yükü 0,6'dan büyük bir tür saptanmamıştır. Kaynak belirteçleri açısından, hexa CDD'lere ilişkin bildirilen bilgiler sınırlıdır (Jang ve diğ., 2020). Bock ve diğ. (2021) 1,2,3,6,7,8-HxCDD türünün atık yakma ve metal geri dönüşümü işlemlerinden kaynaklanabileceiğini bildirmiştir. Örnekleme bölgesinin çevresinde birçok metal geri dönüşüm işletmesi bulunmaktadır. Daha önce bahsedilen

çamur yakma işlemi de bu kirletici profilinin oluşmasından rol oynamış olabilse de bu faktörün metal geri dönüşüm işletmelerine bağlı olarak şekillendiği düşünülmektedir.

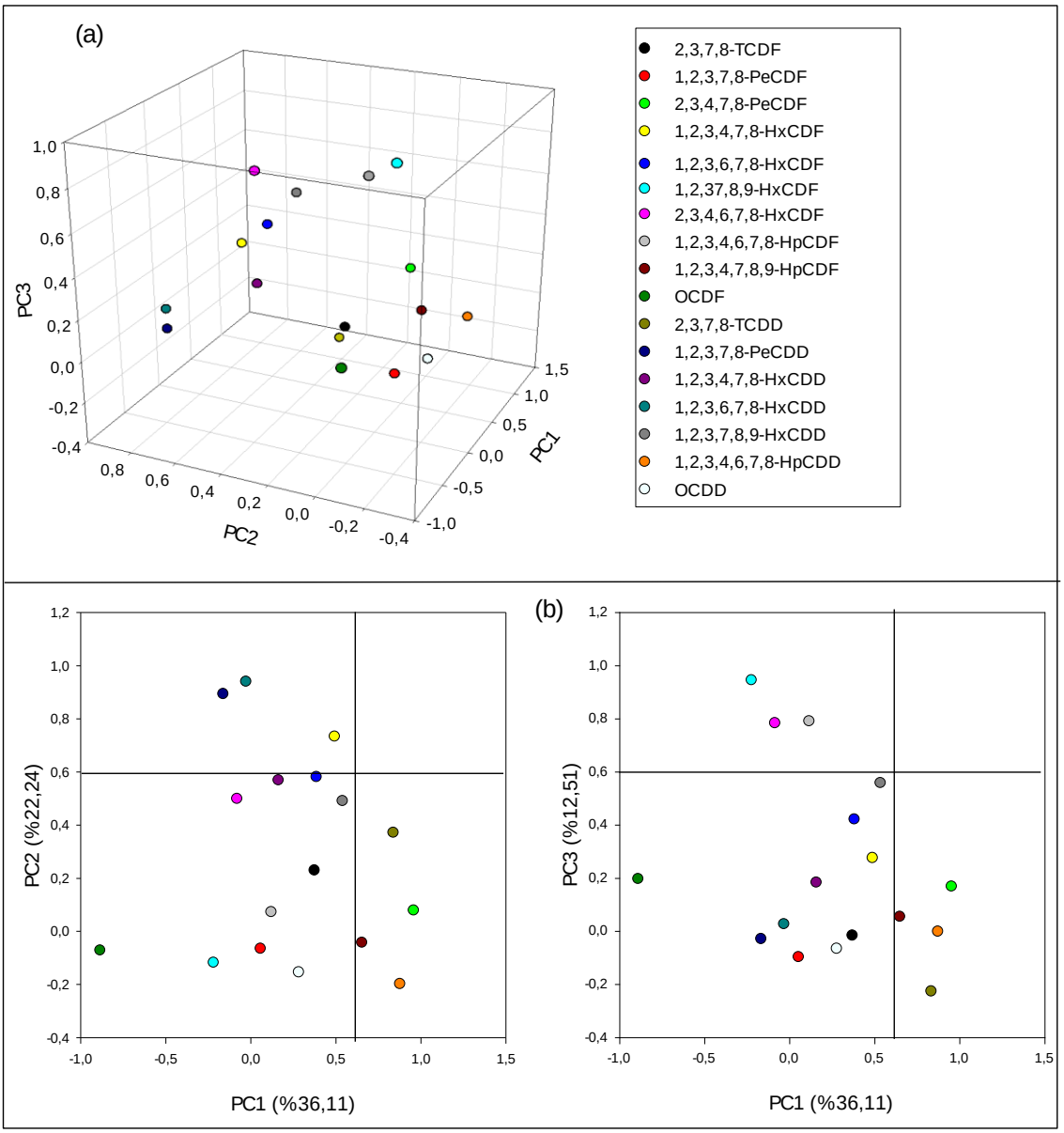


Şekil 4.25. BTL bölgesi için temel bileşen analizi a) Döndürülmüş uzayda bileşen grafiği b) İki boyutlu faktör karşılaştırması

BUÜ bölgesi için yapılan TBA analizi sonucunda, başlangıç özdeğerleri 1'in üzerinde olan beş bileşen saptanmıştır. Bu bileşenler varyansın %89,63'lük kısmını temsil etmektedir. İlk bileşen (PC1) toplam varyansın %36,11'lik, PC2 bileşeni %22,24'lük,

PC3 bileşeni %12,51'lik, PC4 ve PC5 bileşenleri ise sırasıyla %10,04 ve %8,73'lük kısmını oluşturmaktadır. PC1 bileşeninde en yüksek faktör yüküne sahip türler 2,3,4,7,8-PeCDF; 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD; 2,3,7,8-TCDD ve 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF şeklinde sıralanmıştır (Şekil 4.26). 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF türünün, araç emisyonları için gösterge türlerden biri olabileceği bildirilmiştir (Bock ve diğ., 2021). ABD EPA (2006) tarafından 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD türünün ise özellikle tünel havasında en çok bulunan türlerden biri olduğu bildirilmiştir. Yüksek TCDD oranı ise, farklı yakma proseslerinden kaynaklanmış olabilir (Ngo ve diğ., 2020). ATSDR (1998) tarafından 2,3,7,8-TCDD'nin fosil yakıtların yanması sırasında (motorlu taşıtlar dahil), ahşap ve yakma işlemleri sırasında da çevreye salınabileceği belirtilmiştir. Ngo ve diğ. 2020) 2,3,4,7,8-PeCDF türü ile kömür yakma faaliyetleri arasında yüksek bir korelasyon bildirmiştir. Bütün bunlar göz önüne alındığında, faktörün şekillenmesinde birincil kaynağın araç emisyonları olduğu, ancak evsel ısınma faaliyetlerinin de bu tür profiline katkı sağlamasının muhtemel olduğu görülmüştür. Örnekleme bölgesi, yarı-kentsel özellikte olmasına rağmen İzmir karayoluna ~550 m uzaklıktadır. Ayrıca, örnekleme bölgesine ~60 m uzaklıkta kampüs giriş yolu bulunmaktadır. PC2 bileşeninde faktör yükü 0,6'dan büyük olan türler 1,2,3,6,7,8-HxCDD; 1,2,3,7,8-PeCDD ve 1,2,3,4,7,8-HxCDF'dir. Pan ve diğ. (2021) 1,2,3,4,7,8-HxCDF türünün, kömür yakıtlı fırın kaynaklı oluşan türlerden biri olduğu bildirmişlerdir. Bock ve diğ. (2021) 1,2,3,6,7,8-HxCDD türünün atık yakma ve metal geri dönüşümünden, 1,2,3,7,8-PeCDD türünün ise araç emisyonlarından oluşabileceğini bildirmişlerdir. Bu faktör, dağınık bir tür profili göstermiştir. Evsel ısınıma, araç emisyonları ve metal geri dönüşüm tesisleri faktörün şekillenmesinde rol oynamıştır. PC3 bileşeninde ise 2,3,4,6,7,8-HxCDF; 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF ve 1,2,3,7,8,9-HxCDF türlerinin en yüksek katkıyı yapan türler olduğu belirlenmiştir. Birkaç çalışma, çelik endüstrisindeki sinterleme emisyonlarının HxCDF'lerin büyük bir kısmını oluşturduğunu göstermiştir (Jang ve diğ., 2020). Yüksek PCDF/PCDD oranı, çelik üretimi ve ilgili emisyonlarla uğraşan yakındaki bir sanayi sahasına yakınlık ile ilişkilendirilmiştir (Jang ve diğ., 2020). Bursa şehri, Türkiye'nin en büyük sanayi şehridir. Şehirde toplam 17 adet organize sanayi bölgesi bulunmaktadır. Örnekleme bölgesi, yarı-kentsel bir bölgede olsa da bu sanayi bölgelerinin etkisi altındadır. Örnekleme bölgesine ~4 km uzaklıkta Bursa'nın en büyük organize sanayi bölgelerinden biri bulunmaktadır. Burada, demir-çelik ile ilgili işlemler yürüten çeşitli tesisler bulunmaktadır. Faktörün şekillenmesinde

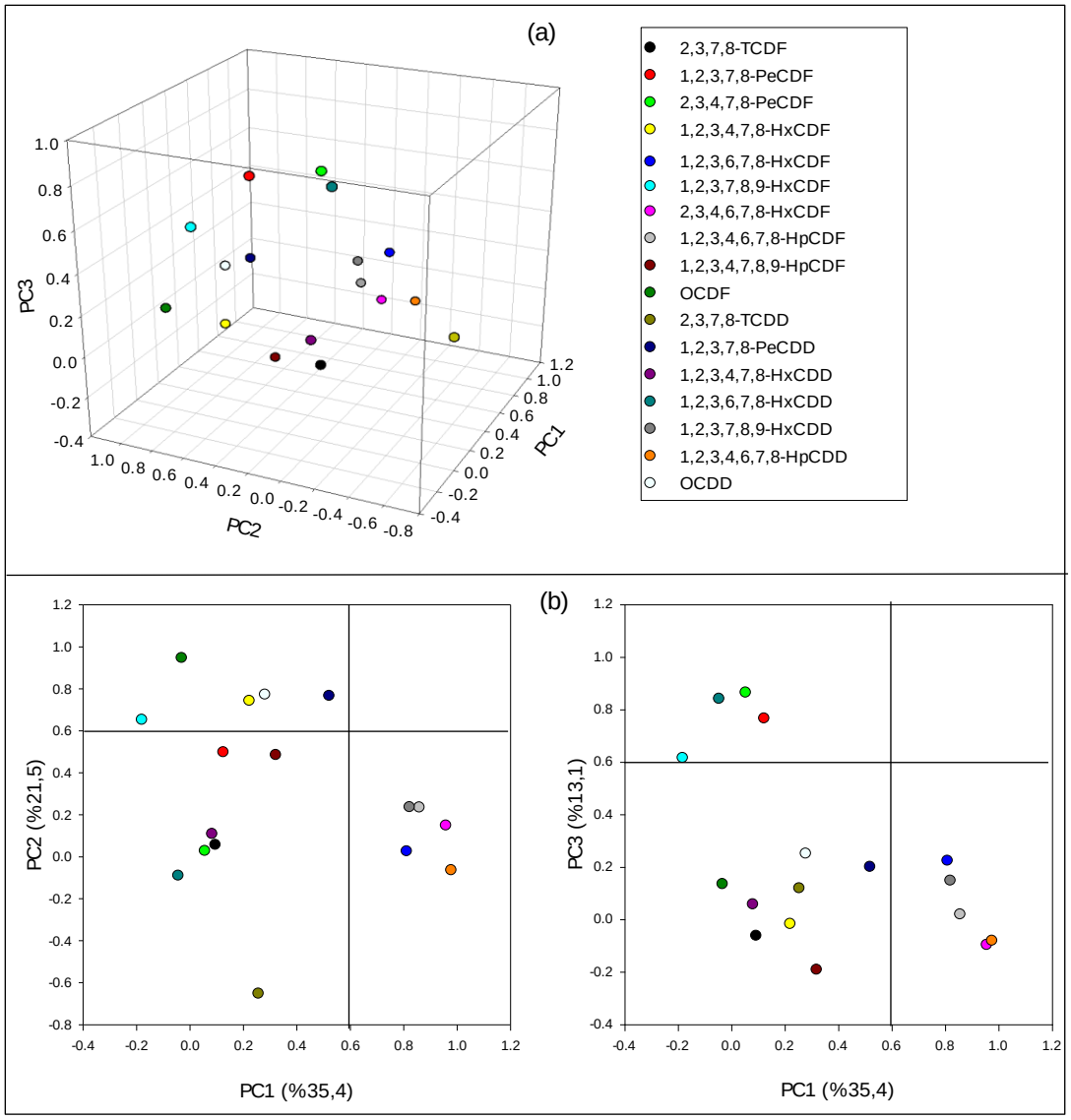
bu tesislerin etkili olması muhtemeldir. PC4 ve PC5 bileşenlerinde faktör yükü 0,6'dan yüksek yalnızca iki tür olduğu belirlenmiştir. Bunlar PC4 bileşeni için OCDD ve 2,3,7,8-TCDF; PC5 bileşeni için ise 1,2,3,7,8-PeCDF ve 1,2,3,4,7,8-HxCDD'dir. Buna bağlı olarak PC4 bileşeni, faktörü oluşturan türler göz önüne alınarak araç emisyonları ile ilişkilendirilmiştir. PeCDF'lerin ise ana kaynaklarının atık yakma tesisleri, metal eritme, arıtma, işleme ve kimyasal üretim olduğu bildirilmiştir (Zain ve diğ., 2021). 1,2,3,4,7,8-HxCDD türü ise araç emisyonları ve metal geri dönüşüm tesisleri ve atık yakma ile ilişkilendirilmiştir (Bock ve diğ., 2021). Bu bileşikler farklı prosesler sonucu oluşabildiğinden bu faktörün şekillenmesinde çeşitli etkenler rol oynamış olabilir. Ancak, örnekleme bölgesinin çevresindeki sanayi bölgeleri ve araç emisyonlarının faktörün bu şekilde oluşmasına sebep olan en önemli kaynaklar olduğu fikri ağırlık kazanmaktadır.



Şekil 4.26. BUÜ bölgesi için temel bileşen analizi a) Döndürülmüş uzayda bileşen grafiği b) İki boyutlu faktör karşılaştırması

DAAT bölgesi için yapılan TBA analizi sonucunda beş bileşene rastlanmıştır. Bunlarda ilk bileşen olan PC1, toplam varyansın %35,4'ünü oluşturmaktadır. Bu bileşende faktör yükü 0,6'dan büyük beş PCDD/F türüne rastlanmıştır. Bunlar 1,2,3,6,7,8-HxCDF; 1,2,3,7,8,9-HxCDF; 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF; 1,2,3,7,8,9-HxCDD ve 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD'dir. Daha önce belirtildiği üzere 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF ve 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD türleri araç emisyonlarında yoğun olarak bulunmaktadır (Jang ve diğ., 2020; Ngo ve diğ., 2020). Ayrıca bu yüksek klorlu türlerin farklı arıtma çamurları örneklerinde de önemli miktarlarda bulunduğu bildirilmiştir (Caserini ve diğ., 2004; Dai ve diğ., 2007; Zhang ve diğ., 2014). 1,2,3,7,8,9-HxCDD'nin de kurşunsuz benzin kullanan araç emisyonlarında yoğun olarak bulunduğu bildirilmiştir (Lee ve diğ., 2004). HxCDF'ler ise demir-çelik endüstrisi ile ilişkilendirilmiştir (Jang ve diğ., 2020). Bu açıdan bu faktörün oluşmasında üretilen çamur ve arıtma tesisi içinde yapılan demir-çelik işlemlerinin veya çevreden taşınan demir-çelik işletmelerinin etkili olabileceği düşünülse de asıl kaynağın araç emisyonları olduğu düşünülmektedir. Arıtma tesisi içerisine gün içerisinde çok sayıda araç giriş yapmaktadır. Ayrıca örnekleme noktasına ~500 m mesafede düzenli olarak oto pazarı kurulmaktadır. Bu durum da ortam havasındaki araç emisyon miktarını arttırmaktadır. PC2 bileşeninin ise toplam varyansın %21,5'ini oluşturduğu görülmüştür. Bu bileşende 1,2,3,4,7,8-HxCDF; 2,3,4,6,7,8-HxCDF; OCDF; 1,2,3,7,8-PeCDD ve OCDD türleri en yüksek faktör yüküne sahip türleri oluşturmuştur. 1,2,3,4,7,8-HxCDF türünün, kömür yakıtlı fırın kaynaklı oluşan türlerden biri olduğu bildirilmiştir (Pan ve diğ. 2021). Odun yakma, atık yakma ve metal eritme işlemleri ile 2,3,4,6,7,8-HxCDF türü salınımı gerçekleşebileceğini bildirmiştir (Bock ve diğ., 2021). OCDD, OCDF ve 1,2,3,7,8-PeCDD türlerinin ise araç emisyonlarından oluşabileceği bildirilmiştir (Bock ve diğ., 2021). Bütün bunlar faktörün bu şekilde oluşmasına sebep olmuş olabilir. PC3 bileşeni ise toplam varyansın %13,1'ini temsil etmektedir. Bu bileşende 1,2,3,7,8-PeCDF; 2,3,4,7,8-PeCDF; 2,3,4,6,7,8-HxCDF ve 1,2,3,6,7,8-HxCDD türlerinin faktör yüklerinin 0,6'dan büyük olduğu saptanmıştır. Bu faktörde PCDF baskınlığı dikkat çekmektedir (Jang ve diğ., 2020). Bu açıdan faktörün yakma faaliyetleri sonucunda oluşmuş olma olasılığı fazladır. Örneklemenin yapıldığı arıtma tesisinde çamur yakma tesis bulunmaktadır. Ancak, yakma tesisinden yasal limitin altında (0,1 ng/m^3) PCDD/F salınımı yapılmakta ve bu sürekli izlenmektedir. DAAT örnekleme bölgesi yoğun kentleşmenin bulunduğu şehir merkezine yaklaşık 5 km uzaklıkta bulunmaktadır. Bu

açıdan özellikle evsel ısınma kaynaklı yakma faaliyetlerinin bu faktörü etkilemiş olma ihtimali vardır. PC4 ve PC5 bileşenleri ise toplam varyansın sırasıyla %10,41 ve %7,63'ünü oluşturmuştur. PC4 bileşenin de yalnızca 2,3,7,8-TCDF'nin, PC5 bileşenin de ise yalnızca 1,2,3,4,7,8-HxCDD'nin faktör yükünü 0,6'dan büyük olduğu görülmüştür. 2,3,7,8-TCDF türü genel olarak araç emisyonları ile ilişkilendirilmekle birlikte tek bir tür üzerinden kaynak analizi yapmak zordur (Chang ve diğ., 2004; Deng ve diğ., 2011). 1,2,3,4,7,8-HxCDD türü ise araç emisyonları, metal geri dönüşüm tesisleri ve atık yakma faaliyetleri ile ilişkilendirilmiştir (Bock ve diğ., 2021). Analiz sonuçları Şekil 4.27'de gösterilmiştir.



Şekil 4.27. DAAT bölgesi için temel bileşen analizi a) Döndürülmüş uzayda bileşen grafiği b) İki boyutlu faktör karşılaştırması

4.7. Kanser Risk Değerlendirmesi

BTL bölgesi için yetişkinlerde toplam PCDD/F aylık KR değerleri incelendiğinde, yetişkinler, ilkokul çocuklar ve kreş çocukları için ortalama aylık KR değeri ise sırasıyla $7{,}09\times10^{-7} \pm 1{,}5\times10^{-7}$; $5{,}86\times10^{-8} \pm 1{,}24\times10^{-8}$ ve $6{,}9\times10^{-8} \pm 1{,}46\times10^{-8}$ olarak belirlenmiştir. Yaş grupları için PCDD/F'lerin ortalama KR değerlerinin yetişkinler > kreş çocukları > ilkokul çocukları şeklinde sıralandığı görülmektedir. Aylık kanser riskleri Şekil 4.28'de gösterilmiştir. Domingo ve diğ. (2017) Barselona, İspanya'da entegre atık yönetim tesisi

yakınlarında yaptıkları çalışmada, López ve diğ. (2021) Valensiya, İspanya'da iki farklı kentsel alanda yaptıkları çalışmada bu çalışmadan yüksek sonuç bildirmişlerdir.
Entegre atık yönetim tesisi yakınında yapılan çalışmada, bu çalışmadan yüksek risk değerlerinin bildirilmesi beklenen bir sonuçtur çünkü bölgede atık yakma ve çeşitli biyolojik prosesler mevcuttur. Öte yandan, H. Li ve diğ. (2014) Çin'de araçların yoğun olarak bulunduğu bir park bölgesi, Ho ve diğ. (2016) Taipei, Tayvan'da AYT ve trafik etkisi altındaki bölge için de bu çalışmadan yüksek değerler bildirmişlerdir. Degrendele ve diğ. (2014) Brno, Çek Cumhuriyeti'nde kırsal ve kentsel alanlarda yürüttükleri çalışmada ise KR değerinin bu çalışmaya benzer olarak $1{,}0\times10^{-6}$'dan küçük olduğunu hesaplamışlardır.

Bu bölgede üç yaş grubu içinde toplam KR değerine en çok katkı yapan türlerin 2,3,7,8-TCDD ve 2,3,4,7,8-PeCDF olduğu belirlenmiştir. Bu iki tür yetişkinler için $3{,}59\times10^{-7} \pm 5{,}4\times10^{-8}$ ve $2{,}8\times10^{-7} \pm 1{,}03\times10^{-7}$, ilkokul çocukları için $2{,}97\times10^{-8} \pm 4{,}47\times10^{-9}$ ve $2{,}32\times10^{-8} \pm 8{,}55\times10^{-9}$, kreş çocukları için ise $3{,}49\times10^{-8} \pm 5{,}26\times10^{-9}$ ve $2{,}73\times10^{-8} \pm 5{,}26\times10^{-9}$ değerlerinde ortalama kanser riski oluşturmuştur.

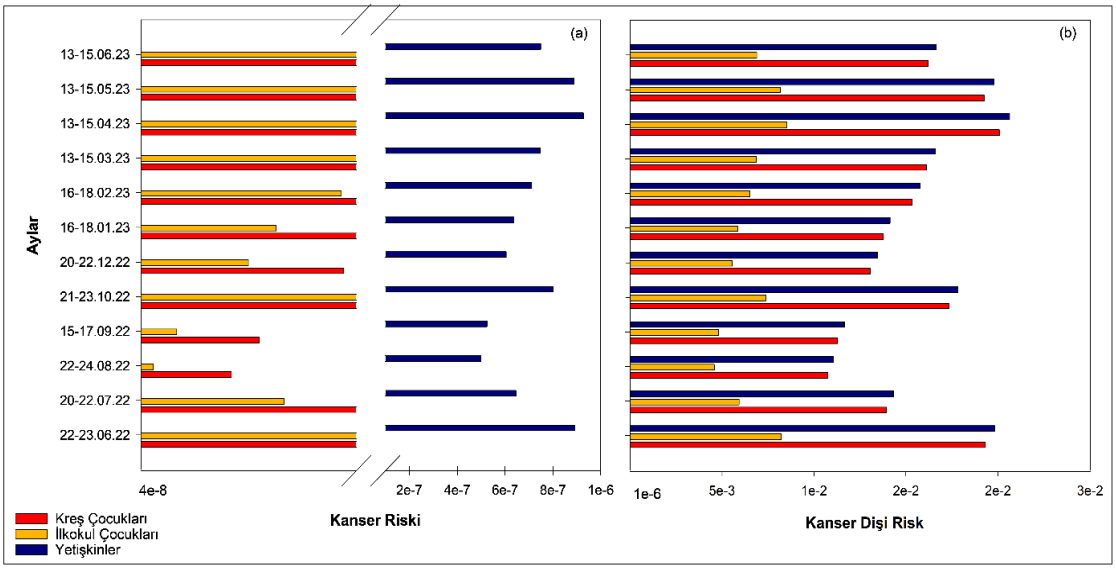
Üç yaş grubu arasında yetişkinler için KR değeri, daha uzun maruz kalma süreleri ve daha yüksek solunum oranları nedeniyle beklenildiği üzere en yüksektir. ABD EPA'nın önerisine göre, 10^{-6}'dan küçük KR değerleri ihmal edilebilir bir kanserojen riski, 10^{-6} ile 10^{-5} arasındaki KR değerleri kabul edilebilir aralıkta düşük bir kanserojen riski, 10^{-5}'ten büyük KR değerleri ise yüksek ve kabul edilemez bir kanserojen riski gösterir (Yu ve diğ., 2023). Bu çalışmada BTL bölgesi için yetişkinler, kreş çocukları ve ilkokul çocukları için bulunan risk değerleri $1{,}00 \times 10^{-6}$'dan küçük olup ihmal edilebilir kanserojen risk grubunda, değerlendirilmiştir.

Kanser dışı risk (KDR) ise aşağıdaki formül ile hesaplanmaktadır (Bo ve diğ., 2022).

$$\mathrm{KDR} = \frac{\mathrm{C} \times \mathrm{HR} \times \mathrm{ED} \times \mathrm{EF} \times \mathrm{ET}}{\mathrm{AT} \times \mathrm{BW} \times \mathrm{R}f\mathrm{d}} \qquad (4.2)$$

Burada R*f*d (7,0 × 10^{-10} mg/kg/gün) referans doz konsantrasyonunu ifade etmektedir. AT değeri ise ED'nin 365 ile çarpılması sonucu elde edilmiştir (Bo ve diğ., 2022). Yu ve diğ. (2023), KDR değerlerinin 1'den küçük olması halinde önemli bir sağlık riski teşkil etmeyeceğini belirtmiştir.

Bu çalışmada BTL bölgesinde yetişkinler için hesaplanan KDR değeri $1,6\times10^{-2} \pm 3,2\times10^{-3}$, ilkokul çocukları için hesaplanan KDR değeri $6,6\times10^{-3} \pm 1,31\times10^{-3}$ ve kreş çocukları için hesaplanan KDR değeri ise $1,55\times10^{-2} \pm 3,1\times10^{-3}$ olarak bulunmuştur. Bütün yaş grupları için hesaplanan KDR değerlerinin 1'den küçük olduğu görülmüştür.



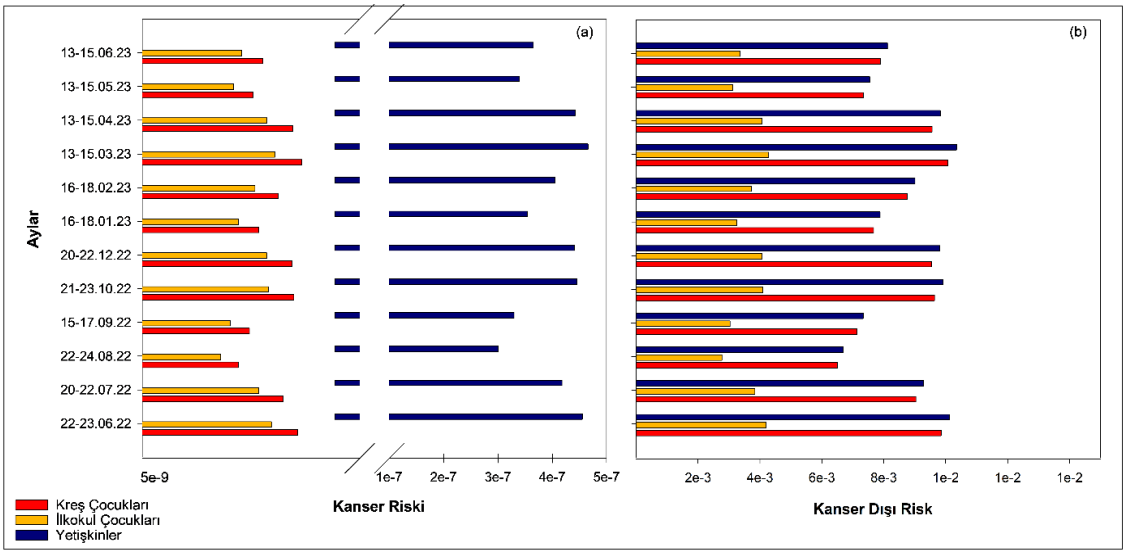
Şekil 4.28. BTL bölgesi için aylara göre yetişkinler, ilkokul çocukları ve kreş çocukları için (a) Kanser riski (b) Kanser dışı risk karşılaştırması

BUÜ bölgesinde hesaplanan KR değerlerine göre yaş grupları şu şekilde sıralanmıştır: Yetişkinler (ortalama: $3,97\times10^{-7} \pm 5,63\times10^{-8}$) > kreş çocukları (ortalama: $3,86\times10^{-8} \pm 5,48\times10^{-9}$) > ilkokul çocukları (ortalama: $3,28\times10^{-8} \pm 4,65\times10^{-9}$). Aylık olarak hesaplanan KR değerleri Şekil 4.29'da gösterilmiştir. Daha önce belirtildiği üzere KR değeri 10^{-6}'dan düşük olduğunda kanser riskinin olmadığı, 10^{-6}-10^{-4} aralığında olduğunda, potansiyel kanser riskinin söz konusu olduğu ve 10^{-6}'dan yüksek olduğunda ise mutlak bir kanser riskinin olduğu bildirilmiştir (Sun ve diğ., 2020). Buna göre, üç yaş grubu için hesaplanan

ortalama değerler 10^{-6}'dan düşük olarak bulunmuş, ortam havasında PCDD/F'lere bağlı bir kanser riskinin oluşmadığı görülmüştür.

2,3,4,7,8-PeCDF ve 1,2,3,7,8-PeCDD'nin bireysel olarak en yüksek risk yaratan türler olduğu görülmüştür. Bu türlere bağlı olarak oluşan ortalama risk değerleri yetişkinler için sırasıyla $1{,}02\times10^{-7} \pm 2{,}23\times10^{-8}$ ve $8{,}55\times10^{-8} \pm 2{,}37\times10^{-8}$, ilkokul çocukları için $8{,}42\times10^{-7} \pm 1{,}85\times10^{-9}$ ve $7{,}07\times10^{-9} \pm 1{,}96\times10^{-9}$; kreş çocukları için ise $9{,}91\times10^{-9} \pm 2{,}17\times10^{-9}$ ve $8{,}32\times10^{-9} \pm 2{,}3\times10^{-9}$ olarak hesaplanmıştır (Şekil 6b). Üç yaş grubu için de en düşük risk yaratan türlerin OCDD ve OCDF olduğu tespit edilmiştir.

BUÜ bölgesi için hesaplanan KDR değerleri ise yetişkinler için $8{,}82\times10^{-3} \pm 1{,}3\times10^{-3}$; ilkokul çocukları için $3{,}65\times10^{-3} \pm 5{,}2\times10^{-4}$; kreş çocukları için ise $8{,}85\times10^{-3} \pm 1{,}2\times10^{-3}$ olarak belirlenmiştir. Bu değerlerin 1'den küçük olmasından yola çıkılarak BUÜ bölgesinde KDR'ye bağlı bir sağlık riskinni söz konusu olmadığı söylenebilir.



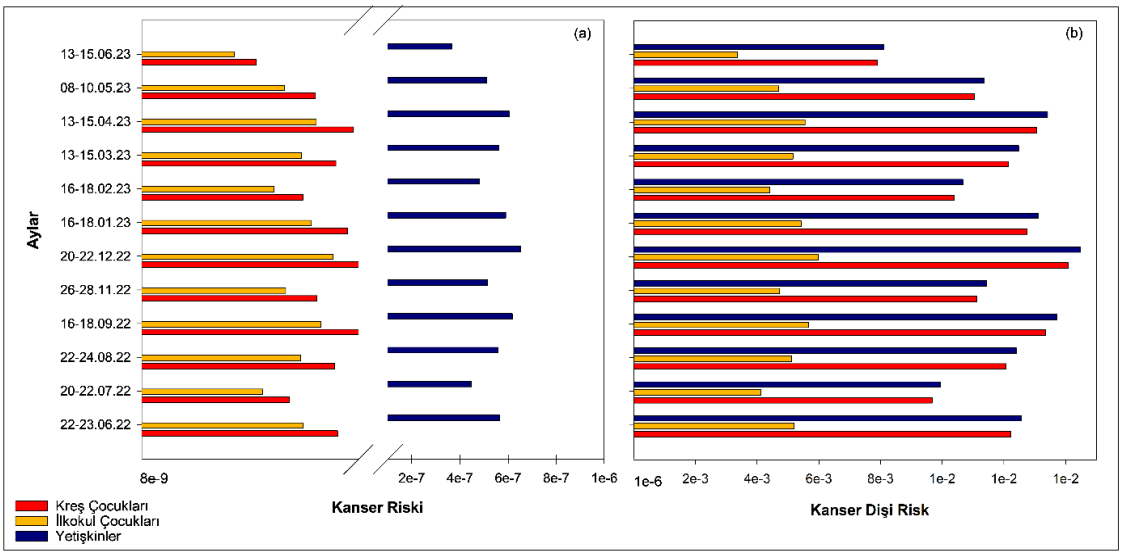
Şekil 4.29. BUÜ bölgesi için aylara göre yetişkinler, ilkokul çocukları ve kreş çocukları için (a) Kanser riski (b) Kanser dışı risk karşılaştırması

DAAT bölgesinde yetişkinler, ilkokul çocukları ve kreş çocukları için hesaplanan ortalama KR değerleri sırasıyla $5{,}54\times10^{-7}\pm6{,}15\times10^{-8}$; $4{,}58\times10^{-8}\pm5{,}08\times10^{-9}$ ve $5{,}39\times10^{-8}\pm5{,}98\times10^{-9}$'dur. Diğer iki bölgede de olduğu gibi yetişkinler > kreş çocukları > ilkokul çocukları şeklinde bir yaş grubu sıralaması oluşmuştur. Ayrıca bütün yaş grupları için

hesaplana KR değerlerini 10^{-6}'dan küçük olduğu görülmektedir. Bu açıdan bölgede PCDD/F konsantrasyonlarına bağlı bir KR'nin olmadığı söylenebilir.

Tür bazında bir inceleme yapıldığında ise en çok risk oluşturan türlerin 2,3,4,7,8-PeCDF ve 2,3,7,8-TCDD olduğu saptanmıştır. Bu türlerin yetişkinler için sırasıyla $2,35\times10^{-7}\pm1,8\times10^{-7}$ ve $1,9\times10^{-7}\pm3\times10^{-8}$, ilkokul çocukları için $1,94\times10^{-8}\pm1,49\times10^{-8}$ ve $1,57\times10^{-8}\pm2,48\times10^{-9}$, kreş çocukları için ise $2,28\times10^{-8}\pm1,75\times10^{-8}$ ve $1,85\times10^{-8}\pm2,91\times10^{-9}$ ve risk değerlerine sahip oldukları belirlenmiştir.

DAAT bölgesi için KDR değerlendirmesi yapıldığında yetişkinler için $1,23\times10^{-2}\pm1,4\times10^{-3}$, ilkokul çocukları için $5,09\times10^{-3}\pm5,6\times10^{-4}$ ve kreş çocukları için $1,2\times10^{-2}\pm1,3\times10^{-3}$ değerlerinin oluştuğu görülmüştür. Diğer iki bölgede olduğu gibi DAAT bölgesinde de KDR değerleri 1'den düşük çıkmış, ortam havasında bulunan PCDD/F'lerin herhangi bir sağlık riski teşkil etmediği saptanmıştır. DAAT bölgesi için hesaplanan aylık KR ve KDR değerleri Şekil 4.30'da gösterilmiştir.



Şekil 4.30. DAAT bölgesi için aylara göre yetişkinler, ilkokul çocukları ve kreş çocukları için (a) Kanser riski (b) Kanser dışı risk karşılaştırması

5. SONUÇ

Bu çalışmada, Türkiye'nin en büyük şehirlerinden olan Bursa'nın üç farklı bölgesinde (BTL, DAAT, BUÜ) dört mevsim boyunca PCDD/F ölçümü yapılmıştır. Türkiye'de oldukça az sayıda PCDD/F ölçüm verisi bildirilmiş olup bu çalışma Bursa şehrinde yapılan ilk PCDD/F çalışması olma özelliğine sahiptir. Buna göre bölgeler ölçülen ortalama konsantrasyon değerlerine göre büyükten küçüğe BTL (522,47±155,61 fg/m^3) > DAAT (410,07±179,83 fg/m^3) > BUÜ (243,67±49,72 fg/m^3) şeklinde sıralanmıştır. BTL bölgesi kentsel, DAAT ve BUÜ bölgeleri yarı-kentsel özellikte bölgeler olmalarından dolayı bu beklenen bir durumdur. BTL bölgesi oldukça işlek bir otoyolun yanında bulunmasından dolayı araç emisyonlarından yoğun bir şekilde etkilenmektedir. Ayrıca bölge yoğun kentleşmenin bulunduğu şehir merkezine oldukça yakındır. Çevresinde çeşitli emisyon salınımına sebep olabilecek sanayi kuruluşları bulunmaktadır. Bütün bunlar ölçüm sonuçlarına yansımış ve BTL ölçüm noktası üç bölge içinden en yüksek konsantrasyonların ölçüldüğü bölge olmuştur. DAAT noktası da BTL bölgesi kadar olmasa da araç emisyonlarından etkilenmektedir. Ayrıca DAAT ölçüm noktasının bulunduğu atıksu arıtma tesisi bir çamur yakma tesisini de bünyesinde bulundurmaktadır. Çamur yakma tesisleri PCDD/F emisyonu salınımına sebep olabilmektedirler. Ancak bu çalışmada DAAT bölgesi için ölçülen düşük PCDD/F konsantrasyon değerleri çamur yakma tesisinin hava kirliliği kontrol yöntemlerini doğru bir şekilde uygulandığını göstermiştir. BUÜ örnekleme noktası ise diğer iki bölge kadar bariz PCDD/F kaynakları içermemektedir. Temel bileşen analizi sonucu üç bölge için de birincil kirletici kaynağının araç emisyonları olduğu saptanmıştır. BUÜ bölgesinin çevredeki organize sanayi bölgeleri ve yerleşim bölgelerinden taşınan hava kütlelerinden etkilendiğini ortaya koymuştur. Diğer bölgelerde de böyle bir etkilenme söz konusu olsa da tür profilleri temel kaynak olarak araç emisyonlarını işaret etmiştir. Üç bölgenin PCDD/F konsantrasyonları analiz edildiğinde, tür prolifinden meteorolojik parametreler ile ilişkilere kadar birçok benzer bulguya rastlanmıştır. Bütün bölgelerde yüksek klorlu türlerin (1,2,3,4,6,7,8-HpCDD/F; OCDD/F) baskınlığı söz konusudur. Yüksek klor içerikleri ve yüksek moleküler ağırlığa sahip olmaları dolayısıyla, PCDD/F'ler daha çok partikül fazında bulunurlar. Bu çalışmada da PCDD/F'ler üç bölge için de benzer oranlarda partikül fazında dağılım göstermişlerdir (BTL: %77,84±8,09; BUÜ: %75,05±5,85; DAAT:

%76,63±8,87). G/P dağılımı incelendiğinde, PCDD/F türlerinde, artan klor sayısı ile birlikte ϕ değerinin de arttığı gözlemlenmiş, 4 klor içeren türlerin diğer türlere göre daha çok gaz fazında bulundukları saptanmıştır. Ölçülen $\log K_p$ değerleri, sıcaklık düzeltmesi yapılmış $\log P_L^0$ ve $\log K_{OA}$ değerlerine karşı çizilmiş ve buna göre G/P dağılımında denge durumuna ulaşılamadığı, absorpsiyon ve absorpsiyon mekanizmalarının her ikisinin de geçişlerde rol oynadığı belirlenmiştir. Dengeye ulaşılmamasının da örnekleme bölgelerindeki kaynak çeşitliliğinin etkili olduğu tahmin edilmektedir. Denge durumuna en yakın sonuçlar ise yaz aylarında görülmüştür. G/P dağılımının belirlenmesinde farklı modeller kullanılmış (J-P, H-B, D-E, L-M-Y, pp-LFER, mp-pp-LFER, QSPR), model başarısının ölçülmesi verilerin KSA ($\log K_p \pm 1$) içinde olup olmama durumları ile kontrol edilmiştir. QSPR, pp-LFER ve mp-pp-LFER modellerinin performansı PCDD/F'ler için ilk defa değerlendirilmiştir. Sonuç olarak, J-P, H-B, D-E, L-M-Y ve pp-LFER modellerinin genel olarak başarılı tahminler yaptığı görülmüştür. PCDD/F'ler için performansı nadir olarak değerlendirilen L-M-Y modelinin BTL ve DAAT bölgeleri için partikül fraksiyon değerinin tahmininde en başarılı performansı gösteren model olması dikkat çekmiş, G/P dağılımının belirlenmesinde absorpsiyon mekanizmasının yanı sıra, çökelme faktörünün de oldukça önemli olduğu saptanmıştır. Ancak L-M-Y modeli BUÜ bölgesinde H-B ve D-E modellerinin gerisinde kalmıştır. Bu açıdan modelin özellikle yüksek TSP değerlerinin ölçüldüğü bölgelerde daha başarılı bir performans gösterdiği söylenebilir. QSPR modeli ise tahmin performansı açısından dalgalı bir perfromans göstermiştir. Bu sebeple molar hacim, bir karbon atomu üzerindeki en negatif yük ve bir hidrojen atomu üzerindeki en pozitif yük parametrelerinin PCDD/F'lerin G/P dağılmını belirlemek adına ne kadar tutarlı olduğunu anlamak için yeni çalışmalara ihtiyaç duyulmaktadır. Ayrıca bu çalışmada veri yetersizliği sebebiyle QSPR modeli yalnızca PCDD türleri üzerinden değerlendirilmiştir. Bu açıdan sonuçlar yanıltıcı olabilir. Bir diğer model olan mp-pp-LFER ise adsorpsiyon katkısını yüksek tahmin ettiğinden düşük bir performans göstermiştir. Bu model özelikle 2,3,7,8-TCDD/F gibi düşük klorlu türlerin ϕ değerini ölçülen değerlere kıyasla oldukça yüksek tahmin etmiştir. Model yüksek klorlu türlerde daha başarılı olsa da düşük klorlu türlerdeki başarısızlığı model performansının düşmesine sebep olmuştur. Yeni modellerden pp-LFER modeli de özellikle MP alanında ($\log K_{OA} \geq 12,5$) üstün bir başarı sergilemiş, Abraham parametrelerinin yüksek $\log K_{OA}$ değerlerine sahip PCDD/F'lerin G/P dağılımının belirlenmesinde tanımlayıcı olarak

kullanılabileceklerini göstermiştir. Sevindirici bir şekilde, üç yaş grubu için ihmal edilebilir derecede düşük kanser riski sonuçlarına ulaşılmıştır. En yüksek ∑PCDD/F konsantrasyonlarının kış mevsiminde görülmesi ile sıcaklık ve diğer mevsimsel koşulların ∑PCDD/F konsantrasyonları üzerinde önemli bir etkisinin olduğu anlaşılmıştır. Ayrıca çeşitli çalışmaların soğuk aylarda araçlar tarafından salınan PCDD/F emisyonlarında sıcak aylara oranla artış olduğunu bildirmesi ve örnekleme bölgelerindeki temel kirletici kaynağının araç emisyonları olması durumunun da mevsimler arası konsantrasyon değişimlerine yol açtığı düşünülmektedir. Çalışma sonucu şehirde sanayi bölgeleri, evsel ısınma ve özellikle trafik emisyonlarının ∑PCDD/F konsantrasyonlarına katkı sağlamalarına rağmen, bunun sağlık riski oluşturacak kadar ciddi boyutlara ulaşmadığı görülmüştür. Ancak yine de gelecekte daha çevre dostu araç emisyon teknolojilerinin geliştirilmesi ve uygulanmasının, ortam havasına salınan PCDD/F miktarının azalmasına önemli bir katkı yapacağı düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

Abraham, M.H., 1993. Scales of solute hydrogen-bonding: their construction and application to physicochemical and biochemical processes. Chem Soc Rev 22, 73. https://doi.org/10.1039/cs9932200073

Amani Room, S., Huang, K.T., Pan, S.Y., Chen, P.J., Hsu, Y.-C., Chi, K.H., 2024. Health assessment of emerging persistent organic pollutants (POPs) in PM2.5 in northern and central Taiwan. Chemosphere 353, 141573. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2024.141573

Arp, H.P.H., Schwarzenbach, R.P., Goss, K.-U., 2008. Ambient Gas/Particle Partitioning. 2: The Influence of Particle Source and Temperature on Sorption to Dry Terrestrial Aerosols. Environ Sci Technol 42, 5951–5957. https://doi.org/10.1021/es703096p

Bakoglu, M., Karademir, A., Durmusoglu, E., 2005. Evaluation of PCDD/F levels in ambient air and soils and estimation of deposition rates in Kocaeli, Turkey. Chemosphere 59, 1373–1385. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.12.029

Barbas, B., de la Torre, A., Sanz, P., Navarro, I., Artíñano, B., Martínez, M.A., 2018. Gas/particle partitioning and particle size distribution of PCDD/Fs and PCBs in urban ambient air. Science of The Total Environment 624, 170–179. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.12.114

Ben, Y., Li, T., Wan, Y., Dong, Z., Hu, J., 2017. Exposure assessment of PCDD/Fs for the population living in the vicinity of municipal waste incinerator: Additional exposure via local vegetable consumption. Environmental Pollution 224, 532–540. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.02.036

Bi, C., Chen, Y., Zhao, Z., Li, Q., Zhou, Q., Ye, Z., Ge, X., 2020. Characteristics, sources and health risks of toxic species (PCDD/Fs, PAHs and heavy metals) in PM2.5 during fall and winter in an industrial area. Chemosphere 238, 124620. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.124620

Bidleman, T.F., 1988. Atmospheric processes. Environ Sci Technol 22, 361–367. https://doi.org/10.1021/es00169a002

Birgul, A., Tasdemir, Y., 2015. Concentrations, Gas-Particle Partitioning, and Seasonal Variations of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons at Four Sites in Turkey. Arch Environ Contam Toxicol 68, 46–63. https://doi.org/10.1007/s00244-014-0105-8

Birnbaum, L.S., 2017. Dioxin and the AH receptor: Synergy of discovery. Curr Opin Toxicol 2, 120–123. https://doi.org/10.1016/j.cotox.2017.01.009

Bo, X., Guo, J., Wan, R., Jia, Y., Yang, Z., Lu, Y., Wei, M., 2022. Characteristics, correlations and health risks of PCDD/Fs and heavy metals in surface soil near municipal solid waste incineration plants in Southwest China. Environmental Pollution 298, 118816. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2022.118816

Bock, M.J., Brown, L.E., Wenning, R.J., Bell, J.L., 2021. Sources of 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo- *p* -dioxin and Other Dioxins in Lower Passaic River, New Jersey, Sediments. Environ Toxicol Chem 40, 1499–1519. https://doi.org/10.1002/etc.4974

Bogdal, C., Müller, C.E., Buser, A.M., Wang, Z., Scheringer, M., Gerecke, A.C., Schmid, P., Zennegg, M., MacLeod, M., Hungerbühler, K., 2014. Emissions of Polychlorinated Biphenyls, Polychlorinated Dibenzo- *p* -dioxins, and Polychlorinated Dibenzofurans during 2010 and 2011 in Zurich, Switzerland. Environ Sci Technol 48, 482–490. https://doi.org/10.1021/es4044352

Brož, J., Grabic, R., Kilián, J., Lojkásek, M., Marklund, S., Ocelka, T., Pekárek, V., Přibyl, J., Tydlitát, V., Výška, J., 2000. The effect of oils on PAH, PCDD, PCDF, and PCB emissions from a spark engine fueled with leaded gasoline. Chemosphere 41, 1905–1911. https://doi.org/10.1016/S0045-6535(00)00053-9

Caliskan, B., Kücük, A., Tasdemir, Y., Cindoruk, S.S., 2020. PAH levels in a furniture-manufacturing city atmosphere. Chemosphere 240, 124757. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.124757

Cao, R., Zhang, H., Zhao, L., Zhang, Y., Geng, N., Teng, M., Zou, L., Gao, Y., Ni, Y., Fu, Q., Chen, J., 2018. Hazy Weather-Induced Variation in Environmental Behavior of PCDD/Fs and PBDEs in Winter Atmosphere of A North China Megacity. Environ Sci Technol 52, 8173–8182. https://doi.org/10.1021/acs.est.8b02148

Caserini, S., Cernuschi, S., Giugliano, M., Grosso, M., Lonati, G., Mattaini, P., 2004. Air and soil dioxin levels at three sites in Italy in proximity to MSW incineration plants. Chemosphere 54, 1279–1287. https://doi.org/10.1016/S0045-6535(03)00250-9

CHANG, M., CHANG, S., CHEN, Y., HSU, H., 2004. Dioxin emission factors for automobiles from tunnel air sampling in Northern Taiwan. Science of The Total Environment 325, 129–138. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2003.11.013

Chao, M.-R., Hu, C.-W., Chen, Y.-L., Chang-Chien, G.-P., Lee, W.-J., Chang, L.W., Lee, W.-S., Wu, K.-Y., 2004. Approaching gas–particle partitioning equilibrium of atmospheric PCDD/Fs with increasing distance from an incinerator: measurements and observations on modeling. Atmos Environ 38, 1501–1510. https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2003.11.034

Chen, J., Quan, X., Schramm, K.-W., Kettrup, A., Yang, F., 2001. Quantitative structure–property relationships (QSPRs) on direct photolysis of PCDDs. Chemosphere 45, 151–159. https://doi.org/10.1016/S0045-6535(00)00554-3

Chi, K.H., Chou, C.C.K., Peng, C.-M., Chang, M.B., Lin, C.-Y., Li, C.-T., 2014. Increase of Ambient PCDD/F Concentrations in Northern Taiwan during Asian Dust Storm and Winter Monsoon Episodes. Aerosol Air Qual Res 14, 1279–1291. https://doi.org/10.4209/aaqr.2013.03.0097

Chi, K.H., Hsu, S.C., Wang, S.H., Chang, M.B., 2008. Increases in ambient PCDD/F and PCB concentrations in Northern Taiwan during an Asian dust storm episode. Science of The Total Environment 401, 100–108. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.03.041

Chi, K.H., Huang, Y.-T., Nguyen, H.M., Tran, T.T.-H., Chantara, S., Ngo, T.H., 2022. Characteristics and health impacts of PM2.5-bound PCDD/Fs in three Asian countries. Environ Int 167, 107441. https://doi.org/10.1016/j.envint.2022.107441

Chuang, S.-C., Chen, S.-J., Huang, K.-L., Wu, E.M.-Y., Chang-Chien, G.-P., Wang, L.-C., 2010. Gas/Particle Partitioning of Dioxins in Exhaust Gases from Automobiles. Aerosol Air Qual Res 10, 489–496. https://doi.org/10.4209/aaqr.2010.04.0028

Cindoruk, S.S., Tasdemir, Y., 2008. Atmospheric Gas and Particle Phase Concentrations of Polychlorinated Biphenyls (PCBs) in a Suburban Site of Bursa, Turkey. Environ Forensics 9, 153–165. https://doi.org/10.1080/15275920801888442

Cleverly, D., Ferrario, J., Byrne, C., Riggs, K., Joseph, D., Hartford, P., 2007. A General Indication of the Contemporary Background Levels of PCDDs, PCDFs, and Coplanar PCBs in the Ambient Air over Rural and Remote Areas of the United States. Environ Sci Technol 41, 1537–1544. https://doi.org/10.1021/es0616736

Colombo, A., Benfenati, E., Bugatti, S.G., Lodi, M., Mariani, A., Musmeci, L., Rotella, G., Senese, V., Ziemacki, G., Fanelli, R., 2013. PCDD/Fs and PCBs in ambient air in a highly industrialized city in Northern Italy. Chemosphere 90, 2352–2357. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.10.025

Colombo, A., Benfenati, E., Mariani, G., Lodi, M., Marras, R., Rotella, G., Senese, V., Fattore, E., Fanelli, R., 2009. PCDD/Fs in ambient air in north-east Italy: The role of a MSWI inside an industrial area. Chemosphere 77, 1224–1229. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.09.009

Correa, O., Rifai, H., Raun, L., Suarez, M., Koenig, L., 2004. Concentrations and vapor–particle partitioning of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in ambient air of Houston, TX. Atmos Environ 38, 6687–6699. https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2004.09.005

Cortés, J., González, C.M., Morales, L., Abalos, M., Abad, E., Aristizábal, B.H., 2014. PCDD/PCDF and dl-PCB in the ambient air of a tropical Andean city: Passive and active sampling measurements near industrial and vehicular pollution sources. Science of The Total Environment 491–492, 67–74. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.01.113

Coutinho, M., Albuquerque, M., Silva, A.P., Rodrigues, J., Borrego, C., 2015. Long-time monitoring of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans over a decade in the ambient air of Porto, Portugal. Chemosphere 137, 207–213. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.07.052

Coutinho, M., Pereira, M., Borrego, C., 2007. Monitoring of ambient air PCDD/F levels in Portugal. Chemosphere 67, 1715–1721. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.05.084

Dachs, J., Eisenreich, S.J., 2000. Adsorption onto aerosol soot carbon dominates gas-particle partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons. Environ. Sci. Technol. 34, 3690–3697.

Dai, J., Xu, M., Chen, J., Yang, X., Ke, Z., 2007. PCDD/F, PAH and heavy metals in the sewage sludge from six wastewater treatment plants in Beijing, China. Chemosphere 66, 353–361. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.04.072

de Assunção, J. V., Pesquero, C.R., Bruns, R.E., Carvalho, L.R.F., 2005. Dioxins and furans in the atmosphere of São Paulo City, Brazil. Chemosphere 58, 1391–1398. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.10.003

Degrendele, C., Fiedler, H., Kočan, A., Kukučka, P., Přibylová, P., Prokeš, R., Klánová, J., Lammel, G., 2020. Multiyear levels of PCDD/Fs, dl-PCBs and PAHs in background air in central Europe and implications for deposition. Chemosphere 240, 124852. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.124852

Degrendele, C., Okonski, K., Melymuk, L., Landlová, L., Kukučka, P., Čupr, P., Klánová, J., 2014. Size specific distribution of the atmospheric particulate PCDD/Fs, dl-PCBs and PAHs on a seasonal scale: Implications for cancer risks from inhalation. Atmos Environ 98, 410–416. https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.09.001

Deng, Y., Peng, P., Ren, M., Song, J., Huang, W., 2011. The winter effect on formation of PCDD/Fs in Guangzhou by vehicles: A tunnel study. Atmos Environ 45, 2541–2548. https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2011.02.022

Die, Q., Nie, Z., Liu, F., Tian, Y., Fang, Y., Gao, H., Tian, S., He, J., Huang, Q., 2015. Seasonal variations in atmospheric concentrations and gas–particle partitioning of

PCDD/Fs and dioxin-like PCBs around industrial sites in Shanghai, China. Atmos Environ 119, 220–227. https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2015.08.022

Ding, L., Li, Y., Wang, P., Li, X., Zhao, Z., Zhang, Q., Tuan, T., Jiang, G., 2012. Seasonal trend of ambient PCDD/Fs in Tianjin City, northern China using active sampling strategy. Journal of Environmental Sciences 24, 1966–1971. https://doi.org/10.1016/S1001-0742(11)61058-9

Domingo, J.L., Rovira, J., Nadal, M., Schuhmacher, M., 2017. High cancer risks by exposure to PCDD/Fs in the neighborhood of an Integrated Waste Management Facility. Science of The Total Environment 607–608, 63–68. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.06.272

Donnelly, J.R., Munslow, W.D., Mitchum, R.K., Sovocool, G.W., 1987. Correlation of structure with retention index for chlorinated dibenzo-p-dioxins. J Chromatogr A 392, 51–63. https://doi.org/10.1016/S0021-9673(01)94253-0

Dreyer, A., Minkos, A., 2023. Polychlorinated biphenyls (PCB) and polychlorinated dibenzo-para-dioxins and dibenzofurans (PCDD/F) in ambient air and deposition in the German background. Environmental Pollution 316, 120511. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2022.120511

Dziubanek, G., Marchwińska, E., Hajok, I., Piekut, A., 2016. Inhalation Exposure to Dioxins and dl-PCBs Depending on the Season in Upper Silesia, Poland: A Pilot Study. Cent Eur J Public Health 24, 115–119. https://doi.org/10.21101/cejph.a4286

Endo, S., Goss, K.-U., 2014. Applications of Polyparameter Linear Free Energy Relationships in Environmental Chemistry. Environ Sci Technol 48, 12477–12491. https://doi.org/10.1021/es503369t

Ercan, Ö., Dinçer, F., 2016. Atmospheric concentrations of PCDD/Fs, PAHs, and metals in the vicinity of a cement plant in Istanbul. Air Qual Atmos Health 9, 159–172. https://doi.org/10.1007/s11869-015-0314-y

Fan, Q., Liu, L., Liu, F., Zhang, Z., Xie, Y., Wei, C., Liu, B., Gao, Z., Lin, B., Chen, X., 2024. Probabilistic human health risk assessment of PCDD/Fs near municipal solid-waste incinerator using Monte Carlo analysis coupled with triangular fuzzy numbers. Ecotoxicol Environ Saf 274, 116203. https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2024.116203

Fiedler, H., 1996. Sources of PCDD/PCDF and impact on the environment. Chemosphere 32, 55–64. https://doi.org/10.1016/0045-6535(95)00228-6

Finizio, A., Mackay, D., Bidleman, T., Harner, T., 1997. Octanol-air partition coefficient as a predictor of partitioning of semi-volatile organic chemicals to aerosols. Atmos Environ 31, 2289–2296. https://doi.org/10.1016/S1352-2310(97)00013-7

Francisco, A.P., Nardocci, A.C., Tominaga, M.Y., da Silva, C.R., de Assunção, J.V., 2017. Spatial and seasonal trends of polychlorinated dioxins, furans and dioxin-like polychlorinated biphenyls in air using passive and active samplers and inhalation risk assessment. Atmos Pollut Res 8, 979–987. https://doi.org/10.1016/j.apr.2017.03.007

Gaga, E.O., Arı, A., 2019. Gas-particle partitioning and health risk estimation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) at urban, suburban and tunnel atmospheres: Use of measured EC and OC in model calculations. Atmos Pollut Res 10, 1–11. https://doi.org/10.1016/j.apr.2018.05.004

Goss, K.-U., 2005. Predicting the equilibrium partitioning of organic compounds using just one linear solvation energy relationship (LSER). Fluid Phase Equilib 233, 19–22. https://doi.org/10.1016/j.fluid.2005.04.006

Goss, K.-U., Schwarzenbach, R.P., 1998. Gas/Solid and Gas/Liquid Partitioning of Organic Compounds: Critical Evaluation of the Interpretation of Equilibrium Constants. Environ Sci Technol 32, 2025–2032. https://doi.org/10.1021/es9710518

Götz, C.W., Scheringer, M., MacLeod, M., Roth, C.M., Hungerbühler, K., 2007. Alternative Approaches for Modeling Gas−Particle Partitioning of Semivolatile Organic Chemicals: Model Development and Comparison. Environ Sci Technol 41, 1272–1278. https://doi.org/10.1021/es060583y

Gundtorp, W., Torp, T.K., Jensen, A.D., 2023. A review and comparison of the reaction kinetics of the catalytic oxidation of PCDD/Fs and model compounds. J Environ Chem Eng 11, 110223. https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.110223

Gunes, G., Saral, A., 2014. Seasonal variation of PCDD/Fs in the metropolis of Istanbul, Turkey. Environmental Science and Pollution Research 21, 8718–8729. https://doi.org/10.1007/s11356-014-2798-7

Gunes, G., Saral, A., Celikten, H., Kuzu, S.L., Demir, S., Uygur, N., 2014. Investigation of temporal and spatial variations in atmospheric concentrations of PCDDs and PCDFs in Istanbul. Science of The Total Environment 488–489, 469–474. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.10.094

Güzel, B., Canli, O., Dede, Ş., Karademir, A., 2020. Assessment of PCDD/F and dioxin-like PCB levels in environmental and food samples in the vicinity of IZAYDAS waste incinerator plant (WIP): from past to present. Environmental Science and Pollution Research 27, 13902–13914. https://doi.org/10.1007/s11356-020-07995-y

Hale, M.D., Hileman, F.D., Mazer, Thomas., Shell, T.L., Noble, R.W., Brooks, J.J., 1985. Mathematical modeling of temperature programmed capillary gas chromatographic retention indexes for polychlorinated dibenzofurans. Anal Chem 57, 640–648. https://doi.org/10.1021/ac00280a017

Harner, T., Bidleman, T.F., 1998. Octanol−Air Partition Coefficient for Describing Particle/Gas Partitioning of Aromatic Compounds in Urban Air. Environ Sci Technol 32, 1494–1502. https://doi.org/10.1021/es970890r

Harner, T., Green, N.J.L., Jones, K.C., 2000. Measurements of Octanol−Air Partition Coefficients for PCDD/Fs: A Tool in Assessing Air−Soil Equilibrium Status. Environ Sci Technol 34, 3109–3114. https://doi.org/10.1021/es000970m

Heo, J.-W., Min, Y.-K., Kim, D.-G., Choi, I.-W., Kim, J.-S., Song, I.-S., Lee, G., 2015. Atmospheric Distribution of PCDD/F Concentrations in Gyeonggi-do, South Korea. Journal of Korean Society for Atmospheric Environment 31, 548–561. https://doi.org/10.5572/KOSAE.2015.31.6.548

Ho, C.-C., Chan, C.-C., Chio, C.-P., Lai, Y.-C., Chang-Chien, G.-P., Chow, J.C., Watson, J.G., Chen, L.-W.A., Chen, P.-C., Wu, C.-F., 2016a. Source apportionment of mass concentration and inhalation risk with long-term ambient PCDD/Fs measurements in an urban area. J Hazard Mater 317, 180–187. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.05.059

Ho, C.-C., Chan, C.-C., Chio, C.-P., Lai, Y.-C., Chang-Chien, G.-P., Chow, J.C., Watson, J.G., Chen, L.-W.A., Chen, P.-C., Wu, C.-F., 2016b. Source apportionment of mass concentration and inhalation risk with long-term ambient PCDD/Fs measurements

in an urban area. J Hazard Mater 317, 180–187. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.05.059
HOVMAND, M., VIKELSOE, J., ANDERSEN, H., 2007. Atmospheric bulk deposition of dioxin and furans to Danish background areas. Atmos Environ 41, 2400–2411. https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2006.10.036
Hsu, C.-Y., Lin, T.-W., Babaan, J.B., Asri, A.K., Wong, P.-Y., Chi, K.-H., Ngo, T.H., Yang, Y.-H., Pan, W.-C., Wu, C.-D., 2023. Estimating the daily average concentration variations of PCDD/Fs in Taiwan using a novel Geo-AI based ensemble mixed spatial model. J Hazard Mater 458, 131859. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2023.131859
Hu, J., Wu, J., Xu, C., Zha, X., Hua, Y., Yang, L., Jin, J., 2019. Preliminary investigation of polychlorinated dibenzo-p-dioxin and dibenzofuran, polychlorinated naphthalene, and dioxin-like polychlorinated biphenyl concentrations in ambient air in an industrial park at the northeastern edge of the Tibet–Qinghai Plateau, China. Science of The Total Environment 648, 935–942. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.08.241
Hung, H., Blanchard, P., Poole, G., Thibert, B., Chiu, C.H., 2002. Measurement of particle-bound polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs) in Arctic air at Alert, Nunavut, Canada. Atmos Environ 36, 1041–1050. https://doi.org/10.1016/S1352-2310(01)00498-8
Iakovides, M., Oikonomou, K., Sciare, J., Mihalopoulos, N., 2022. Evidence of stockpile contamination for legacy polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in the urban environment of Cyprus (Eastern Mediterranean): Influence of meteorology on air level variability and gas/particle partitioning based on equilibrium and steady-state models. J Hazard Mater 439, 129544. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.129544
Jang, E., Jeong, T., Yoon, N., Jeong, S., 2020. Source apportionment of airborne PCDD/F at industrial and urban sites in Busan, South Korea. Chemosphere 239, 124717. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.124717
Jiao, L., Li, H., 2010. QSPR studies on the aqueous solubility of PCDD/Fs by using artificial neural network combined with stepwise regression. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems 103, 90–95. https://doi.org/10.1016/j.chemolab.2010.05.019
Kadowaki, S., Naitoh, H., 2005. Gas–particle partitioning of PCDD/Fs in Nagoya urban air, Japan. Chemosphere 59, 1439–1453. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.12.056
Kim, D., Choi, K., Lee, D., 2011. Gas-particle partitioning and behavior of dioxin-like PCBs in the urban atmosphere of Gyeonggi-do, South Korea. Atmos Res 101, 386–395. https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2011.03.010
Kim, H.-J., Jeon, J.-W., Hwang, S.-M., Chu, K.-I., Cha, Y.-H., Kwak, Y.-D., Kim, Y.-H., Choi, S.-D., Aslam, M., Kim, C.-G., 2021. Long-term nationwide assessment of polychlorinated dibenzo-p-dioxins/dibenzofurans and dioxin-like polychlorinated biphenyls ambient air concentrations for ten years in South Korea. Chemosphere 263, 127903. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127903
Kim, M., Li, L.Y., Grace, J.R., 2016. Predictability of physicochemical properties of polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDDs) based on single-molecular descriptor

models. Environmental Pollution 213, 99–111. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.02.007

Knutsen, H.K., Alexander, J., Barregård, L., Bignami, M., Brüschweiler, B., Ceccatelli, S., Cottrill, B., Dinovi, M., Edler, L., Grasl-Kraupp, B., Hogstrand, C., Nebbia, C.S., Oswald, I.P., Petersen, A., Rose, M., Roudot, A., Schwerdtle, T., Vleminckx, C., Vollmer, G., Wallace, H., Fürst, P., Håkansson, H., Halldorsson, T., Lundebye, A., Pohjanvirta, R., Rylander, L., Smith, A., van Loveren, H., Waalkens-Berendsen, I., Zeilmaker, M., Binaglia, M., Gómez Ruiz, J.Á., Horváth, Z., Christoph, E., Ciccolallo, L., Ramos Bordajandi, L., Steinkellner, H., Hoogenboom, L. (Ron), 2018. Risk for animal and human health related to the presence of dioxins and dioxin-like PCBs in feed and food. EFSA Journal 16. https://doi.org/10.2903/j.efsa.2018.5333

Lee, S.-J., Ale, D., Chang, Y.-S., Oh, J.-E., Shin, S.K., 2008. Seasonal and particle size-dependent variations in gas/particle partitioning of PCDD/Fs. Environmental Pollution 153, 215–222. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2007.07.026

Lee, S.-J., Park, H., Choi, S.-D., Lee, J.-M., Chang, Y.-S., 2007. Assessment of variations in atmospheric PCDD/Fs by Asian dust in Southeastern Korea. Atmos Environ 41, 5876–5886. https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.03.025

Lee, W.-S., Chang-Chien, G.-P., Wang, L.-C., Lee, W.-J., Tsai, P.-J., Wu, K.-Y., Lin, C., 2004. Source Identification of PCDD/Fs for Various Atmospheric Environments in a Highly Industrialized City. Environ Sci Technol 38, 4937–4944. https://doi.org/10.1021/es0499795

Lei, R., Liu, W., He, Y., Jia, T., Li, C., Su, W., Xing, Y., 2024. Spatial distributions, behaviors, and sources of PCDD/Fs in surface water and sediment from the Yangtze River Delta. Environ Res 118540. https://doi.org/10.1016/j.envres.2024.118540

Lei, R., Liu, W., Wu, X., Ni, T., Jia, T., 2020. A review of levels and profiles of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in different environmental media from China. Chemosphere 239, 124685. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.124685

Li, H., Zhou, L., Ren, M., Sheng, G., Fu, J., Peng, P., 2014. Levels, profiles and gas–particle distribution of atmospheric PCDD/Fs in vehicle parking lots of a South China metropolitan area. Chemosphere 94, 128–134. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.09.061

Li, H.-R., Liu, M.-Y., Hu, J.-J., Song, A.-M., Peng, P.-A., Ying, G.-G., Yan, B., Chen, T., 2023. Occurrence and carcinogenic potential of airborne PBDD/Fs and PCDD/Fs around a large-scale municipal solid waste incinerator: A long-term passive air sampling study. Environ Int 178, 108104. https://doi.org/10.1016/j.envint.2023.108104

Li, J., Zhang, Y., Sun, T., Hao, H., Wu, H., Wang, L., Chen, Y., Xing, L., Niu, Z., 2018. The health risk levels of different age groups of residents living in the vicinity of municipal solid waste incinerator posed by PCDD/Fs in atmosphere and soil. Science of The Total Environment 631–632, 81–91. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.03.009

Li, M., Zhou, Y., Wang, G., Zhu, G., Zhou, X., Gong, H., Sun, J., Wang, L., Jinsong Liu, 2021. Evaluation of atmospheric sources of PCDD/Fs, PCBs and PBDEs around an MSWI plant using active and passive air samplers. Chemosphere 274, 129685. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.129685

Li, Yingming, Jiang, G., Wang, Y., Cai, Z., Zhang, Q., 2008. Concentrations, profiles and gas–particle partitioning of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in the ambient air of Beijing, China. Atmos Environ 42, 2037–2047. https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.12.005

Li, YingMing, Jiang, G., Wang, Y., Wang, P., Zhang, Q., 2008. Concentrations, profiles and gas-particle partitioning of PCDD/Fs, PCBs and PBDEs in the ambient air of an E-waste dismantling area, southeast China. Chinese Science Bulletin 53, 521–528. https://doi.org/10.1007/s11434-008-0125-8

Li, Y.-F., Ma, W.-L., Yang, M., 2015. Prediction of gas/particle partitioning of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in global air: A theoretical study. Atmos Chem Phys 15, 1669–1681. https://doi.org/10.5194/acp-15-1669-2015

Liu, X., Ye, M., Wang, X., Liu, W., Zhu, T., 2017. Gas-phase and particle-phase PCDD/F congener distributions in the flue gas from an iron ore sintering plant. Journal of Environmental Sciences 54, 239–245. https://doi.org/10.1016/j.jes.2016.01.023

Lohmann, R., Brunciak, P.A., Dachs, J., Gigliotti, C.L., Nelson, E., Ry, D. Van, Glenn, T., Eisenreich, S.J., Jones, J.L., Jones, K.C., 2003. Processes controlling diurnal variations of PCDD/Fs in the New Jersey coastal atmosphere. Atmos Environ 37, 959–969. https://doi.org/10.1016/S1352-2310(02)00971-8

Lohmann, R., Gioia, R., Eisenreich, S.J., Jones, K.C., 2007. Assessing the importance of ab- and adsorption to the gas-particle partitioning of PCDD/Fs. Atmos Environ 41, 7767–7777. https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.06.010

Lohmann, R., Jones, K.C., 1998. Dioxins and furans in air and deposition: A review of levels, behaviour and processes. Science of The Total Environment 219, 53–81. https://doi.org/10.1016/S0048-9697(98)00237-X

Lohmann, R., Lee, R.G.M., Green, N.J.L., Jones, K.C., 2000. Gas-particle partitioning of PCDD/Fs in daily air samples. Atmos Environ 34, 2529–2537. https://doi.org/10.1016/S1352-2310(99)00515-4

López, A., Coscollà, C., Hernández, C.S., Pardo, O., Yusà, V., 2021. Dioxins and dioxin-like PCBs in the ambient air of the Valencian Region (Spain): Levels, human exposure, and risk assessment. Chemosphere 267, 128902. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128902

Lu, H., Chen, D., Zhu, Z., Yang, L., Huang, L., Xu, C., Lu, Y., 2023. Atmospheric phthalate esters in a multi-function area of Hangzhou: Temporal variation, gas/particle phase distribution, and population exposure risk. Science of The Total Environment 894, 163987. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.163987

Ma, W.-L., Zhu, F.-J., Hu, P.-T., Qiao, L.-N., Li, Y.-F., 2020. Gas/particle partitioning of PAHs based on equilibrium-state model and steady-state model. Science of The Total Environment 706, 136029. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.136029

Meng, B., Ma, W.-L., Liu, L.-Y., Zhu, N.-Z., Song, W.-W., Lo, C.Y., Li, J., Kannan, K., Li, Y.-F., 2016. PCDD/Fs in soil and air and their possible sources in the vicinity of municipal solid waste incinerators in northeastern China. Atmos Pollut Res 7, 355–362. https://doi.org/10.1016/j.apr.2015.10.014

Meng, F., Zhang, B., Gbor, P., Wen, D., Yang, F., Shi, C., Aronson, J., Sloan, J., 2007. Models for gas/particle partitioning, transformation and air/water surface exchange of PCBs and PCDD/Fs in CMAQ. Atmos Environ 41, 9111–9127. https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.08.009

Menichini, E., Iacovella, N., Monfredini, F., Turrio-Baldassarri, L., 2007. Atmospheric pollution by PAHs, PCDD/Fs and PCBs simultaneously collected at a regional background site in central Italy and at an urban site in Rome. Chemosphere 69, 422–434. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.04.078

Mila, A., Cao, R., Geng, N., Zhu, X., Chen, J., 2022. Characteristics of PAHs, PCDD/Fs, PCBs and PCNs in atmospheric fine particulate matter in Dalian, China. Chemosphere 288, 132488. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132488

Mosca, S., Torelli, G.N., Tramontana, G., Guerriero, E., Rotatori, M., Bianchini, M., 2012. Concentration of organic micropollutants in the atmosphere of Trieste, Italy. Environmental Science and Pollution Research 19, 1927–1935. https://doi.org/10.1007/s11356-011-0696-9

Ngo, T.H., Hien, T.T., Thuan, N.T., Minh, N.H., Chi, K.H., 2017. Atmospheric PCDD/F concentration and source apportionment in typical rural, Agent Orange hotspots, and industrial areas in Vietnam. Chemosphere 182, 647–655. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.05.050

Ngo, T.H., Yang, Y.-H., Chen, Y.-C., Pan, W.C., Chi, K.H., 2020. Continuous nationwide atmospheric PCDD/F monitoring network in Taiwan (2006–2016): Variation in concentrations and apportionment of emission sources. Chemosphere 255, 126979. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126979

Oh, J.-E., Choi, J.-S., Chang, Y.-S., 2001. Gas/particle partitioning of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in atmosphere; evaluation of predicting models. Atmos Environ 35, 4125–4134. https://doi.org/10.1016/S1352-2310(01)00201-1

Oka, H., Kakimoto, H., Miyata, Y., Yonezawa, Y., Niikawa, A., Kyudoh, H., Tang, N., Toriba, A., Kizu, R., Hayakawa, K., 2006. Seasonal Change of Gas/Particle Partitioning of Atmospheric Dioxins. Journal of Health Science 52, 50–57. https://doi.org/10.1248/jhs.52.50

Olie, K., Addink, R., Schoonenboom, M., 1998. Metals as Catalysts during the Formation and Decomposition of Chlorinated Dioxins and Furans in Incineration Processes. J Air Waste Manage Assoc 48, 101–105. https://doi.org/10.1080/10473289.1998.10463656

Ooi, T.C., Lu, L., 2011. Formation and mitigation of PCDD/Fs in iron ore sintering. Chemosphere 85, 291–299. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.08.020

Pan, S.Y., Liou, Y.T., Chang, M.B., Chou, C.C.-K., Ngo, T.H., Chi, K.H., 2021. Characteristics of PCDD/Fs in PM2.5 from emission stacks and the nearby ambient air in Taiwan. Sci Rep 11, 8093. https://doi.org/10.1038/s41598-021-87468-5

Pankow, J.F., 1994. An absorption model of gas/particle partitioning of organic compounds in the atmosphere. Atmos Environ 28, 185–188. https://doi.org/10.1016/1352-2310(94)90093-0

Pankow, J.F., 1987. Review and comparative analysis of the theories on partitioning between the gas and aerosol particulate phases in the atmosphere. Atmospheric Environment (1967) 21, 2275–2283. https://doi.org/10.1016/0004-6981(87)90363-5

Parera, J., Aristizabal, B.H., Martrat, M.G., Adrados, M.A., Sauló, J., Ábalos, M., Abad, E., 2018. Long-term monitoring programme of polychlorinated dioxins and polychlorinated furans in ambient air of Catalonia, Spain (1994–2015). Science of

The Total Environment 633, 738–744. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.03.183
Park, J.-S., Kim, J.-G., 2002. Regional measurements of PCDD/PCDF concentrations in Korean atmosphere and comparison with gas–particle partitioning models. Chemosphere 49, 755–764. https://doi.org/10.1016/S0045-6535(02)00375-2
Qiao, L., Zhang, Z., Liu, L., Song, W., Ma, W., Zhu, N., Li, Y., 2019. Measurement and modeling the gas/particle partitioning of organochlorine pesticides (OCPs) in atmosphere at low temperatures. Science of The Total Environment 667, 318–324. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.02.347
Qiao, L.-N., Hu, P.-T., Macdonald, R., Kannan, K., Nikolaev, A., Li, Y.-F., 2020. Modeling gas/particle partitioning of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in the atmosphere: A review. Science of The Total Environment 729, 138962. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.138962
Qiao, L.-N., Ma, W.-L., Liu, L.-Y., Zhang, Z.-F., Song, W.-W., Jia, H.-L., Nikolaev, A.N., Macdonald, R.W., Li, Y.-F., 2022. Particle/gas partitioning behavior of polychlorinated biphenyls (PCBs) in global atmosphere: Equilibrium or steady state? Atmos Environ 270, 118926. https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2021.118926
Qin, S., Zhu, X., Wang, W., Chen, J., Ni, Y., Li, X., Mu, J., Xu, Q., Schramm, K.-W., 2012. Concentrations and gas-particle partitioning of PCDD/Fs in the urban air of Dalian, China. Chinese Science Bulletin 57, 3442–3451. https://doi.org/10.1007/s11434-012-5320-y
Ragazzi, M., Rada, E.C., Marconi, M., Chistè, A., Fedrizzi, S., Segatta, G., Schiavon, M., Ionescu, G., 2014. Characterization of the PCDD/F in the Province of Trento. Energy Procedia 50, 945–952. https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.06.113
Rahman, Md.M., Shon, Z.-H., Ma, C.-J., Brown, R.J.C., Pandey, S.K., Park, C.G., Bae, I.S., Sohn, J.R., Yoon, H.-O., Kim, K.-H., 2014. Partitioning of dioxins (PCDDs/Fs) in ambient air at urban residential locations. International Journal of Environmental Science and Technology 11, 1897–1910. https://doi.org/10.1007/s13762-013-0389-7
Rahman, M.M., Kim, K.-H., Brown, R.J.C., Bae, I.S., Park, C.G., 2014. PCDD and PCDF concentrations in a traffic tunnel environment. Science of The Total Environment 493, 773–780. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.06.073
Salthammer, T., Goss, K.-U., 2019. Predicting the Gas/Particle Distribution of SVOCs in the Indoor Environment Using Poly Parameter Linear Free Energy Relationships. Environ Sci Technol 53, 2491–2499. https://doi.org/10.1021/acs.est.8b06585
Sanli, G., Celik, S., Joubi, V., Tasdemir, Y., 2023. Concentrations, phase exchanges and source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) In Bursa-Turkey. Environ Res 232, 116344. https://doi.org/10.1016/j.envres.2023.116344
Santa-Marina, L., Barroeta, Z., Irizar, A., Alvarez, J.I., Abad, E., Muñoz-Arnanz, J., Jiménez, B., Ibarluzea, J., Urbieta, N., Jimeno-Romero, A., Zubero, M.B., Lertxundi, A., 2023. Characterization of PCDD/F and dl-PCB levels in air in Gipuzkoa (Basque Country, Spain). Environ Res 228, 115901. https://doi.org/10.1016/j.envres.2023.115901
Saral, A., Gunes, G., Karadeniz, A., Goncaloglu, B.I., 2015. Gas/particle partitioning of PCDD/F compounds in the atmosphere of Istanbul. Chemosphere 118, 246–252. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.09.039

Shahpoury, P., Lammel, G., Albinet, A., Sofuoğlu, A., Dumanoğlu, Y., Sofuoğlu, S.C., Wagner, Z., Zdimal, V., 2016. Evaluation of a Conceptual Model for Gas-Particle Partitioning of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Using Polyparameter Linear Free Energy Relationships. Environ Sci Technol 50, 12312–12319. https://doi.org/10.1021/acs.est.6b02158

Son, J.-Y., Khuman, S.N., Park, M.-K., Lee, H.-Y., Kim, C., Lee, I.-S., Choi, S.-D., 2024. Distributions of PCDD/Fs, PCBs, and PCNs in coastal sediments collected from major industrial bays in South Korea. Mar Pollut Bull 200, 116160. https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2024.116160

Sun, H., Chen, H., Yao, L., Chen, Jiping, Zhu, Z., Wei, Y., Ding, X., Chen, Jianmin, 2020. Sources and health risks of PM2.5-bound polychlorinated biphenyls (PCBs) and organochlorine pesticides (OCPs) in a North China rural area. Journal of Environmental Sciences 95, 240–247. https://doi.org/10.1016/j.jes.2020.03.051

Tang, G., Zhang, Jinqiang, Zhu, X., Song, T., Münkel, C., Hu, B., Schäfer, K., Liu, Z., Zhang, Junke, Wang, L., Xin, J., Suppan, P., Wang, Y., 2016. Mixing layer height and its implications for air pollution over Beijing, China. Atmos Chem Phys 16, 2459–2475. https://doi.org/10.5194/acp-16-2459-2016

Trinh, M.M., Chang, M.B., 2018. Review on occurrence and behavior of PCDD/Fs and dl-PCBs in atmosphere of East Asia. Atmos Environ 180, 23–36. https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2018.02.037

Trinh, M.M., Tsai, C.L., Hien, T.T., Thuan, N.T., Chi, K.H., Lien, C.G., Chang, M.B., 2018a. Atmospheric concentrations and gas-particle partitioning of PCDD/Fs and dioxin-like PCBs around Hochiminh city. Chemosphere 202, 246–254. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.03.087

Trinh, M.M., Tsai, C.L., Hien, T.T., Thuan, N.T., Chi, K.H., Lien, C.G., Chang, M.B., 2018b. Atmospheric concentrations and gas-particle partitioning of PCDD/Fs and dioxin-like PCBs around Hochiminh city. Chemosphere 202, 246–254. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.03.087

US EPA, 2011. Exposure Factors Handbook: 2011 Edition. https://doi.org/EPA/600/R-090/052F/ (assessed 20 March 2019).

US EPA, 2004. Risk assessment guidance for superfund (RAGS). https://doi.org/EPA/540/1-89/002/ (assessed 20 March 2019).

Van den Berg, M., Birnbaum, L.S., Denison, M., De Vito, M., Farland, W., Feeley, M., Fiedler, H., Hakansson, H., Hanberg, A., Haws, L., Rose, M., Safe, S., Schrenk, D., Tohyama, C., Tritscher, A., Tuomisto, J., Tysklind, M., Walker, N., Peterson, R.E., 2006. The 2005 World Health Organization Reevaluation of Human and Mammalian Toxic Equivalency Factors for Dioxins and Dioxin-Like Compounds. Toxicological Sciences 93, 223–241. https://doi.org/10.1093/toxsci/kfl055

van Drooge, B.L., Abalos, M., Abad, E., Adrados, M.A., Gomez, A., Gallés, P., Grimalt, J.O., 2021a. Qualitative and quantitative changes in traffic and waste incineration PCDD/Fs in urban air and soils under different seasonal conditions (Metropolitan Area of Barcelona). Science of The Total Environment 753, 142149. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142149

van Drooge, B.L., Abalos, M., Abad, E., Adrados, M.A., Gomez, A., Gallés, P., Grimalt, J.O., 2021b. Qualitative and quantitative changes in traffic and waste incineration PCDD/Fs in urban air and soils under different seasonal conditions (Metropolitan

Area of Barcelona). Science of The Total Environment 753, 142149. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142149
van Noort, P.C.M., 2003. A thermodynamics-based estimation model for adsorption of organic compounds by carbonaceous materials in environmental sorbents. Environ Toxicol Chem 22, 1179–1188. https://doi.org/10.1002/etc.5620220601
Venier, M., Ferrario, J., Hites, R.A., 2009. Polychlorinated Dibenzo- *p* -dioxins and Dibenzofurans in the Atmosphere Around the Great Lakes. Environ Sci Technol 43, 1036–1041. https://doi.org/10.1021/es802644w
Vernez, D., Oltramare, C., Sauvaget, B., Demougeot-Renard, H., Aicher, L., Roth, N., Rossi, I., Radaelli, A., Lerch, S., Marolf, V., Berthet, A., 2023. Polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDDs) and dibenzofurans (PCDFs) soil contamination in Lausanne, Switzerland: Combining pollution mapping and human exposure assessment for targeted risk management. Environmental Pollution 316, 120441. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2022.120441
Wang, W., Qin, S., Song, Y., Xu, Q., Ni, Y., Chen, J., Zhang, X., Mu, J., Zhu, X., 2011. Pollution level and distribution of PCDD/PCDF congeners between vapor phase and particulate phase in winter air of Dalian, China. Journal of Environmental Sciences 23, S36–S39. https://doi.org/10.1016/S1001-0742(11)61073-5
Wei, X., Yuan, Q., Serge, B., Xu, T., Ma, G., Yu, H., 2017. In silico investigation of gas/particle partitioning equilibrium of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs). Chemosphere 188, 110–118. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.08.146
Wu, Y.-L., Li, H.-W., Chien, C.-H., Lai, Y.-C., Wang, L.-C., 2010. Monitoring and Identification of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans in the Ambient Central Taiwan. Aerosol Air Qual Res 10, 463–471. https://doi.org/10.4209/aaqr.2010.03.0020
Xu, M., Yan, J., Lu, S., Li, X., Chen, T., Ni, M., Dai, H., Wang, F., Cen, K., 2009a. Concentrations, Profiles, and Sources of Atmospheric PCDD/Fs near a Municipal Solid Waste Incinerator in Eastern China. Environ Sci Technol 43, 1023–1029. https://doi.org/10.1021/es802183b
Xu, M., Yan, J., Lu, S., Li, X., Chen, T., Ni, M., Dai, H., Wang, F., Cen, K., 2009b. Gas/particle partitioning of atmospheric PCDD/Fs in a satellite town in Eastern China. Chemosphere 76, 1540–1549. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.05.038
Yaman, B., Dumanoglu, Y., Odabasi, M., 2020. Measurement and Modeling the Phase Partitioning of Organophosphate Esters Using Their Temperature-Dependent Octanol–Air Partition Coefficients and Vapor Pressures. Environ Sci Technol 54, 8133–8143. https://doi.org/10.1021/acs.est.0c02823
Yamasaki, Hiroyasu., Kuwata, Kazuhiro., Miyamoto, Hiroko., 1982. Effects of ambient temperature on aspects of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons. Environ Sci Technol 16, 189–194. https://doi.org/10.1021/es00098a003
Yin, F., He, Z., Song, Z., Zhang, W., Li, X., Qin, B., Zhang, L., Su, P., Zhang, J., Kitazawa, D., 2022. Gas-particle partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons from oil combustion involving condensate, diesel and heavy oil. Ecotoxicol Environ Saf 242, 113866. https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2022.113866
Yu, J., Chen, C., Wang, C., Liu, L., Chen, H., Li, H., Liu, Y., Kuang, X., 2024. Serum PCDD/F levels in metropolitan populations living near a municipal solid waste

incinerator in Eastern China. Chemosphere 346, 140549. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.140549

Yu, J., Li, H., Liu, Y., Wang, C., 2023. PCDD/Fs in indoor environments of residential communities around a municipal solid waste incineration plant in East China: Occurrence, sources, and cancer risks. Environ Int 174, 107902. https://doi.org/10.1016/j.envint.2023.107902

Zain, S.M.S.M., Latif, M.T., Baharudin, N.H., Anual, Z.F., Mohd Hanif, N., Khan, M.F., 2021. Atmospheric PCDDs/PCDFs levels and occurrences in Southeast Asia: A review. Science of The Total Environment 783, 146929. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.146929

Zhang, B., Guo, M., Liang, M., Gu, J., Ding, G., Xu, J., Shi, L., Gu, A., Ji, G., 2023. PCDD/F and DL-PCB exposure among residents upwind and downwind of municipal solid waste incinerators and source identification. Environmental Pollution 331, 121840. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2023.121840

Zhang, B., Meng, F., Shi, C., Yang, F., Wen, D., Aronsson, J., Gbor, P.K., Sloan, J.J., 2009. Modeling the atmospheric transport and deposition of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in North America. Atmos Environ 43, 2204–2212. https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.01.004

Zhang, C., Li, X., Zhou, Z., 2019. Spatial and temporal variation, source profile of PCDD/Fs in the atmosphere of a municipal waste incinerator in China. Ecotoxicol Environ Saf 184, 109615. https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.109615

Zhang, M., Zhang, S., Zhang, Z., Xu, Z., Feng, G., Ren, M., 2014. Influence of a municipal solid waste incinerator on ambient air PCDD/F levels: A comparison of running and non-running periods. Science of The Total Environment 491–492, 34–41. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.03.100

Zhang, X., Zheng, M., Liang, Y., Liu, G., Zhu, Q., Gao, L., Liu, W., Xiao, K., Sun, X., 2016. Particle size distributions and gas–particle partitioning of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in ambient air during haze days and normal days. Science of The Total Environment 573, 876–882. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.08.198

Zhang, X., Zhu, Q.-Q., Dong, S.-J., Zhang, H.-X., Wang, X.-K., Wang, M., Gao, L.-R., Zheng, M.-H., 2015. Particle Size Distributions of PCDD/Fs and PBDD/Fs in Ambient Air in a Suburban Area in Beijing, China. Aerosol Air Qual Res 15, 1933–1943. https://doi.org/10.4209/aaqr.2015.06.0421

Zhou, Z.-G., Zhao, B., Qi, L., Xu, P.-J., Ren, Y., Li, N., Zheng, S., Zhao, H., Fan, S., Zhang, T., Liu, A.-M., Huang, Y.-R., Shen, L., 2014. Distribution of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans in the Atmosphere of Beijing, China. Aerosol Air Qual Res 14, 1269–1278. https://doi.org/10.4209/aaqr.2013.01.0032

Zhu, F.-J., Ma, W.-L., Liu, L.-Y., Zhang, Z.-F., Song, W.-W., Hu, P.-T., Li, W.-L., Qiao, L.-N., Fan, H.-Z., 2021. Temporal trends of atmospheric PAHs: Implications for the gas-particle partition. Atmos Environ 261, 118595. https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2021.118595

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Berke GÜLEĞEN
Doğum Yeri ve Tarihi : Bursa/ 07.07.1997
Yabancı Dil : İngilizce

Eğitim Durumu
Lise : Bursa Atatürk Anadolu Lisesi
Lisans : Bursa Uludağ Üniversitesi/ Çevre Mühendisliği
Yüksek Lisans : Bursa Uludağ Üniversitesi/ Çevre Mühendisliği

Çalıştığı Kurum/Kurumlar : -

İletişim (e-posta) : 502104008@ogr.uludag.edu.tr

Yayınları :

1. Gülegen, B., Noori, A.A., Tasdemir, Y., 2024. Urban air PCDD/Fs: Atmospheric concentrations, temporal changes, gas/particle partitioning, possible sources and cancer risks. Science of The Total Environment 934, 173231. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2024.173231 (Q1 Sınıfı Dergi).

2. Gülegen, B., Noori, A.A., Tasdemir, Y., 2024. Gas/particle partitioning of PCDD/Fs: Distributions and implications for available models. Science of The Total Environment 949, 175220. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2024.175220 (Q1 Sınıfı Dergi).

3. Noori, A.A., Gülegen, B., Tasdemir, Y., 2024. Urban air PCDD/Fs: Dry deposition fluxes and mass transfer coefficients determined using a water surface sampler. Chemosphere 363, 142810. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2024.142810 (Q1 Sınıfı Dergi).

4. Noori, A.A., Gülegen, B., Tasdemir, Y., 2025. Direct measurements and comparisons of dry deposition fluxes and velocities of PCDD/Fs with two samplers. Environmental Pollution 365, 125395. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2024.125395 (Q1 Sınıfı Dergi).